

Polyester 의 개질에 관한 연구

Ⅲ. Propane Diol Unit 가 Poly(ethylene terephthalate)의 물성에 미치는 영향

안 태 완 · 황 태 원 · 김 정 호 · 정 한 모*

서울대학교 공과대학 공업화학과 · *울산대학교 자연과학대학 화학과
(1987년 4월 15일 접수)

Copolyester Studies

Ⅲ. The Effect of Propane Diol Unit on the Physical Properties of Poly(ethylene terephthalate)

Tae Oan Ahn, Tae Won Hwang, Jung Ho Kim, and Han Mo Jeong*

Dept. of Chemical Technology, Seoul National University, Seoul 151, Korea

**Dept. of Chemistry, University of Ulsan, Ulsan 690, Korea*

(Received April 15, 1987)

요 약 : PET에 제3의 단량체로 1,2-PD 혹은 1,3-PD를 도입한 copolyester를 합성하여 조성을 핵자기 공명 분석으로 확인하고 조성에 따른 열적 성질과 결정화도의 변화를 조사하였다. 1,3-PD의 함량이 증가함에 따라 copolyester의 T_g , T_m , 결정화도는 감소하는 경향을 보였으며 결정화 속도는 T_m 부근에서는 지연되었으나 T_g 부근에서는 오히려 증가되는 경향을 보였다. 한편 1,2-PD의 경우는 그 함량이 증가함에 따라 T_g 는 조금 증가하는 경향을 보였고, T_m , 결정화도는 1,3-PD의 경우 보다 크게 감소 하였으며 결정화 속도는 T_g , T_m 부근에서 모두 크게 지연되는 경향을 보였다. 이러한 결과는 1,2-PD, 1,3-PD 모두 결정화할 수 없는 부분으로 작용하나 1,2-PD는 주쇄의 유연성을 감소시키는데 비해 1,3-PD는 주쇄의 유연성을 오히려 증가시킴을 보여준다.

Abstract : The thermal properties or crystallinity of poly(ethylene terephthalate)(PET) modified by 1,2-propane diol(1,2-PD) unit or 1,3-propane diol(1,3-PD) unit were studied. Glass transition temperature (T_g), melting temperature(T_m), crystallinity, and crystallization rate near T_m were decreased by the added 1,3-PD unit, but the crystallization rate near T_g was increased by the added 1,3-PD unit. In the case of PET modified by 1,2-PD unit, T_g was slightly increased, T_m or crystallinity was decreased more than that by 1,3-PD unit, and crystallization rate was decreased at all temperature range by the added 1,2-PD unit. Above results show that the 1,3-PD unit which does not crystallize improves the flexibility of main chain, but the 1,2-PD unit which also does not crystallize reduces the flexibility of main chain.

서 론

고결정성 고분자인 poly(ethylene terephthalate)(PET)는 물리적, 기계적 성질이 우수하여 섬유, 성형재료로 널리 사용되고 있으나, 흡습성, 난연성, 제전성, 염색성, 결정화 속도 등에 결점이 있어 새로운 섬유영역이나 다른 용도로 그 사용 영역을 확장하기 위해서는 물성의 개질이 요구된다.^{1,2,16} 이러한 PET의 개질에 관한 연구로 주쇄에 여러 종류의 선형 디올을 도입하여 합성된 copolyester의 물성을 조사한 결과들이 많이 보고되고 있으며,^{3,4} 특히 poly(ethylene glycol)(PEG)을 디올로 사용한 경우 PEG unit가 copolyester의 녹는점, 유리전이온도 등 열적성질과 결정화도에 미치는 영향은 전번 보고서에서 상세히 고찰하였다.⁵

그러나 이와 같은 선형 디올의 도입에 의한 PET의 개질에 관한 연구에 비해 측쇄를 가진 디올이 도입된 copolyester의 구조와 물성과의 관계, 특히 열적 성질, 결정화 거동 등에 관해서는 체계적으로 밝혀진 바가 없다. 따라서 본 실험에서는 methyl기가 측쇄로 붙은 1,2-프로판디올(1,2-PD)이 PET의 주쇄에 도입된 copolyester를 제조하여 1,2-PD unit가 copolyester의 열적 성질, 결정성에 미치는 영향을 선형으로 측쇄가 없는 1,3-프로판디올(1,3-PD)이 도입된 경우와 비교 조사하였다.

실 험

Copolyester의 합성

Dimethyl terephthalate(DMT)은 메탄올에 재결정하여 사용하였으며, 에틸렌 글리콜(EG), 1,2-프로판디올(1,2-PD), 1,3-프로판디올(1,3-PD) 등은 황산나트륨으로 수분을 제거한 후 진공 증류하여 사용하였고, 촉매 및 용매는 1급 시약을 그대로 사용하였다. 공중합 반응은 전번 보고서와 동일한 방법으로 하였으며,⁵ 반응물 중 디올인 EG와 PD의 조성은 Table 1과 Table 2에 나타내었다.

Table 1. PET/(1,2-PD)T Copolyesters

Sample Number	Diol Feed		Polymer Composition*		Reduced Viscosity η_{sp}/c (dl/g)
	EG (mol %)	1,2-PD (mol %)	EG unit (mol %)	1,2-PD unit (mol %)	
1	100.0	0.0	100.0	0.0	0.625
2	97.0	3.0	98.9	1.1	0.624
3	94.0	6.0	97.9	2.1	0.633
4	90.0	10.0	97.0	3.0	0.622
5	85.0	15.0	93.6	6.4	0.626
6	80.0	20.0	92.8	7.2	0.630
7	70.0	30.0	88.5	11.5	0.616
8	60.0	40.0	77.8	22.2	0.589
9	40.0	60.0	59.0	41.0	0.557

*from NMR spectrum

Table 2. PET/(1,3-PD)T Copolyesters

Sample Number	Diol Feed		Polymer Composition*		Reduced Viscosity η_{sp}/c (dl/g)
	EG (mol %)	1,3-PD (mol %)	EG unit (mol %)	1,3-PD unit (mol %)	
10	95.0	5.0	96.2	3.8	0.607
11	85.0	15.0	86.8	13.2	0.607
12	75.0	25.0	78.0	22.0	0.587
13	65.0	35.0	68.6	31.4	0.580

*from NMR spectrum

Copolyester의 분석

합성된 copolyester의 점성도는 용매로서 페놀과 1,1,2,2-tetrachloroethane을 6:4의 무게비로 혼합한 용액을 사용하여 0.4g/dl 농도로 시료를 제조하여 30±0.05℃ 조건에서 오스트발트 점성도계를 사용하여 환원 점성도를 측정하였다. 합성된 copolyester중 PD unit의 함량은 핵자기 공명을 이용하여 확인하였다.^{6,7} 즉 copolyester 시료를 0.1g/ml의 농도로 trifluoroacetic acid에 녹여 상온에서 핵자기 공명 스펙트럼과 적분곡선을 함께 얻었다. 기기는 일본 Jeol사 JNM-MH-100NMR Spectrometer를 사용하였다.

Copolyester의 열적성질은 시료 3.00±0.01mg을 알루미늄 팬에 넣고 용융시킨 후 액체질소에 급냉시켜 비결정성 시료를 만든 후 10℃/min의 속

도로 승온시키면서 유리전이온도(T_g), 저온결정화온도(T_{cc}), 녹는점(T_m)을 구하였으며, 강온 결정화온도(T_{mc})는 시료를 각각의 녹는점보다 20℃ 높은 온도에서 5분간 녹인 후 10℃/min의 속도로 강온시키면서 구하였다.⁵ 측정은 Perkin-Elmer사의 DSC-4를 사용하였다. 밀도는 CCl_4 /Xylene 밀도 구배관에 중합이 끝난 후 서서히 식힌 copolyester 조각을 담구어 $23 \pm 0.1^\circ C$ 에서 측정하였다.

결과 및 고찰

Copolyester 의 분석

Copolyester 중의 1,2-PD unit 혹은 1,3-PD unit의 함량은 핵자기 공명분석으로 정량하였다.^{6,7} Fig. 1의 (A), (B)에 PET와 PET를 1,2-PD unit로 개질한 copolyester(PET/(1,2-PD)T)의 핵자기 공명 스펙트럼을 나타내었는데 PET의 경우 7.6 ppm의 aromatic proton(a) 피크와 4.5 ppm에서의 EG unit의 methylene proton(b) 피크를 갖는데 반해 PET/(1,2-PD)T의 경우는 aromatic proton(a) 피크와 EG unit의 methylene proton(b) 피크는 모두 PET와 동일한 위치에서 나타나고 이 외에 1,2-PD unit의 methylene proton(c) 피크는 4.2 ppm에서, methine proton(d) 피크는 5.2 ppm에서, 그리고 methyl proton(e) 피크는 1.0-1.1 ppm에서 각각 나타남을 볼 수 있다.

Fig. 1에 나타난 aromatic proton(a)와 1,2-PD unit의 methyl proton(e)의 proton수와, 핵자기 공명 스펙트럼에서 나타나는 각 피크의 적분값 사이에는 다음 식(1)이 성립되므로 식(1)로부터 copolyester 중의 1,2-PD unit의 몰분율을 구하여 Table 1에 나타내었다.

$$\frac{A_a}{A_e} = \frac{4(\alpha + \beta)}{3\beta} = \frac{4}{3\beta} \quad (1)$$

여기서 A_a , A_e 는 각각 (a), (e) proton 피크의

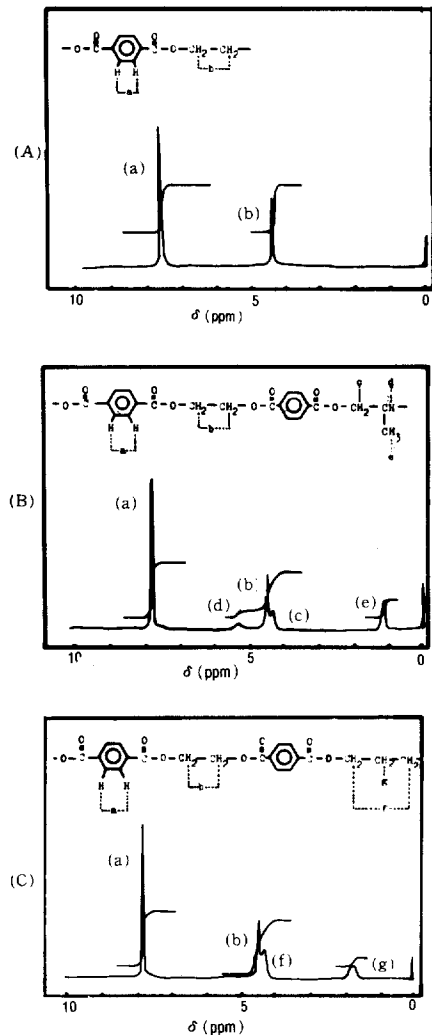


Fig. 1. Proton NMR spectrum of (A)PET, (B) PET/(1,2-PD)T, (C)PET/(1,3-PD)T in trifluoroacetic acid (0.1 g/ml) at room temperature.

면적이고 α 는 copolyester를 구성하는 디올 중 EG unit의 몰분율, β 는 1,2-PD unit의 몰분율이다.

한편 Fig. 1의 (c)에는 PET를 1,3-PD unit로 개질한 copolyester(PET/(1,3-PD)T)의 핵자기 공명 스펙트럼을 나타내었는데 4.2 ppm과 1.8 ppm에서 1,3-PD unit의 methylene proton(f), (g) 피크가 나타남을 볼 수 있다. 이 경우도 aro-

matic proton(a) 피크와 1,3-PD unit의 methylene proton(g) 피크의 면적으로부터 copolyester 중의 1,3-PD unit의 물분율을 구할 수 있으며 그 결과를 Table 2에 나타내었다. Table 1과 Table 2에서 feed양에 대한 copolyester 중 PD unit의 함량을 보면 1,3-PD unit의 경우가 1,2-PD unit 보다 그 값이 큼을 볼 수 있는데 이것은 1,3-PD가 1,2-PD에 비해 끓는점이 높고 반응성이 크기 때문으로 생각된다.

Copolyester의 열적 성질

Copolyester중에 포함된 PD unit의 함량 변화에 따른 열적 성질의 변화를 DSC로 조사하였다. 이때 전번 보고서에서와 같이 T_g 는 승온 시 열용량 변화의 중간 지점을, T_{cc} 는 승온 시 발열 피크의 최소점을, T_m 은 승온 시 흡열 피크의 최대점을, 그리고 T_{mc} 는 강온 시 발열 피크의 최소점으로 하였다.⁵

유리전이온도(T_g)

PD unit의 함량 변화에 따른 copolyester의 T_g 의 변화를 Fig.2에 도시하였다. Fig.2에 의하면 1,2-PD의 함량이 증가함에 따라 copolyester의 T_g 는 조금 증가하였다가 감소하는 경향을 보이는데 그 변화 폭이 크지 않음을 볼 수 있다. 1,2-PD의 함량이 적은 경우 T_g 가 증가하는 것은 copolyester중에 1,2-PD의 함량이 증가하면 EG의 수소 대신 methyl기가 치환되는 것과 같은 효과를 가져와 주쇄의 conformation 사이의 에너지 장벽이 커져 주쇄의 유연성이 감소함에 의한 것으로 생

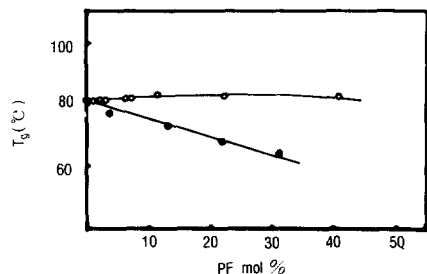


Fig. 2. Effect of PD unit on the glass transition temperature of copolyester: (○)PET/(1,2-PD)T, (●)PET/(1,3-PD)T.

각되며, 1,2-PD가 다량 함유되면 비극성인 측쇄의 양이 많아짐에 따라 분자 전체의 극성이 감소하여 오히려 T_g 가 조금 감소하는 것으로 생각된다.⁸

한편 1,3-PD의 경우는 그 함량이 증가함에 따라 copolyester의 T_g 가 크게 감소함을 Fig. 2에서 볼 수 있는데 이것은 1,3-PD의 주쇄에 기여하는 탄소수가 EG보다 많아 측쇄의 유연성이 증가함에 의한 것으로 생각되며 이와 같은 현상은 EG대신 diethylene glycol이 치환된 경우,⁹ terephthalic acid 대신 aliphatic diacid가 치환된 경우⁷ 등에서 보고 되었다. 이상의 T_g 변화 양상은 1,2-PD의 경우는 그 함량이 증가됨에 따라 copolyester의 주쇄의 유연성을 약간 감소시키고, 1,3-PD의 경우는 주쇄의 유연성을 크게 증가시킴을 보여준다.

저온 결정화 온도(T_{cc})

용융 후 액체질소에 급냉시켜 비결정성 상태로 만든 copolyester를 승온할 때 결정화가 일어나는 저온 결정화 온도(T_{cc})의 PD unit의 함량 변화에 따른 변화 양상을 Fig.3에 도시하였다. Fig.3에서 1,2-PD unit의 경우는 그 함량이 증가함에 따라 T_{cc} 가 증가하고, 1,3-PD unit의 경우는 그 함량이 증가함에 따라 T_{cc} 가 감소했다가 증가함을 볼 수 있는데, 이는 T_{cc} 부근의 일정온도에서

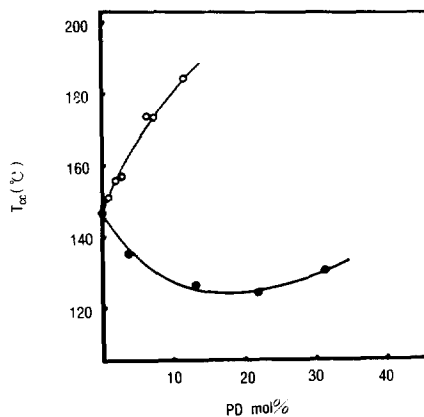


Fig. 3. Effect of PD unit on the cold crystallization temperature of copolyester: (○)PET/(1,2-PD)T, (●)PET/(1,3-PD)T.

copolyester의 결정화 속도가 1,2-PD unit의 함량에 따라 감소, 1,3-PD unit의 함량에 따라서는 증가하였다 감소함을 보여준다.

고분자 결정화에 관한 동역학 이론으로 부터 결정의 성장속도 G 는 다음 식(2)와 같이 나타낼 수 있다.^{10,11}

$$G = G_0 \exp\left(-\frac{\Delta F^*}{RT_c}\right) \exp\left(-\frac{\Delta \phi^*}{RT_c}\right) \quad (2)$$

여기서 ΔF^* 는 고분자 쇄가 성장하고 있는 결정 표면으로 확산 이동하는데 필요한 활성화 에너지 이고, $\Delta \phi^*$ 는 임계크기의 결정이 형성되는데 소요되는 활성화 에너지 이고, T_c 는 결정화 온도이다. 또 R 은 기체상수, G_0 는 copolyester의 종류에 의해 결정되는 온도와 무관한 상수이다. 이중 ΔF^* 는 WLF time-temperature superposition principle로 부터 다음 식(3)으로 표현할 수 있고,¹²

$$\Delta F^* = \frac{4120 T_c}{51.6 + T_c - T_g} \quad (3)$$

$\Delta \phi^*$ 는 다음 식(4)로 표현할 수 있다.¹³

$$\Delta \phi^* = \frac{4b_0 \sigma_n \sigma_e T_m}{\Delta H(T_m - T_c)} \quad (4)$$

여기서 σ_n 과 σ_e 는 각각 쇄와 평행, 수직 방향의 결정표면의 단위 면적 당 자유에너지 이고, b_0 는 두 fold plane 사이의 거리이며, ΔH 와 T_m 은 각각 결정성분의 단위부피 당 녹음열, 녹는점 이다.

식(2),(3),(4)로 부터 T_m 가 감소하거나 T_c 가 증가할수록 $T_m - T_c$ 가 감소하여 $\Delta \phi^*$ 가 증가하여 결정핵이 형성되기 어렵고, $T_c - T_g$ 가 감소할수록 ΔF^* 가 증가하여 고분자 쇄의 확산 이동이 어려워 결정화 속도가 늦어질 것임을 알 수 있다. 그런데 T_m 부근에서 결정화 할 경우는 고분자 쇄가 확산 이동할 수 있는 충분한 에너지를 갖고 있는데 반해 과냉각 정도가 작아 결정핵의 형성이 어려우나, T_g 부근에서는 과냉각 정도가 크기 때문에 결정핵의 형성은 용이한데 비해 확

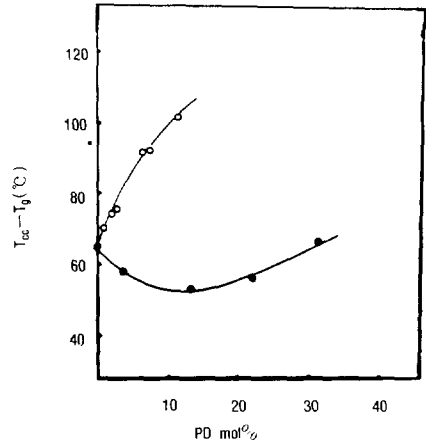


Fig. 4. Effect of PD unit on the $T_{cc} - T_g$ value of copolyester : (○)PET/(1,2-PD)T, (●)PET/(1,3-PD)T.

산 이동이 어렵다. 따라서 T_m 부근에서 결정화 할 경우는 $\Delta \phi^*$ 의 변화가 전체 결정화 속도에 큰 영향을 주는데 반해 T_g 부근에서 결정화 할 경우는 ΔF^* 의 변화가 전체 결정화 속도에 큰 영향을 미치며 식(3)으로부터 Fig. 3의 T_g 부근에서의 저온 결정화에는 T_g 의 변화가 결정화 속도에 큰 인자가 됨을 알 수 있다.

따라서 Fig.3에서 소량의 1,3-PD의 함량이 첨가됨에 따라 copolyester의 결정화 속도가 증가하는 것은 T_g 가 감소하여 ΔF^* 가 감소하고 확산 이동이 쉬워진 효과와 1,3-PD의 첨가에 의해 주쇄의 유연성이 증가하여 확산 이동한 고분자 쇄가 결정격자로의 배열이 용이해진 결과로 생각되며, 과량의 1,3-PD가 첨가된 경우는 결정화에 참여할 수 없는 주쇄의 부분이 늘어남에 따라 결정화 속도가 늦어지는 것으로 생각된다. Fig. 4에 T_g 의 감소에 의한 ΔF^* 의 감소 효과를 최소로 하고 주쇄의 구조 변화에 따른 결정화 속도의 변화를 보기 위해 $T_{cc} - T_g$ 의 PD함량에 따른 변화를 도시하였는데 과량의 1,3-PD에 의한 결정화 속도의 지연효과가 10 mol% 정도에서 나타남을 볼 수 있다.

한편 1,2-PD의 경우는 그 함량이 증가함에 따라 copolyester의 결정화 속도가 크게 지연됨을

볼 수 있는데 이는 앞 Fig.2에서 PET/(1,2-PD) T의 T_g 가 1,2-PD의 함량이 증가함에 따라 조금 밖에 증가하지 않은 점을 고려해 볼 때 ΔF^* 가 증가한 영향보다는 측쇄인 methyl 기가 증가함에 따라 주쇄의 유연성이 감소하여 확산 이동한 고분자 쇠가 결정격자로서 배열이 어려워지고 결정에 참여할 수 없는 주쇄의 부분이 늘어남에 따른 결과로 생각 되며 이러한 1,2-PD unit의 결정화 방해 작용으로 1,2-PD unit가 20몰% 이상 첨가된 copolyester에서는 뚜렷한 T_{cc} 와 T_m 을 관찰할 수 없었다.

녹는점(T_m)

Fig.5에 PD함량에 따른 copolyester의 T_m 을 도시하였는데 PD의 함량이 증가함에 따라 T_m 이 감소하고 이 T_m 의 감소 정도가 1,2-PD가 포함된 경우 1,3-PD 경우보다 크게 나타남을 볼 수 있다. 공중합체의 녹는점 내림 현상은 일반적으로 Flory의 다음 식(5)로 표시할 수 있다.¹⁴

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = -\frac{R}{\Delta H_u} \ln X \quad (5)$$

여기서 ΔH_u 는 반복단위 당 녹음열, T_m 과 T_m^0

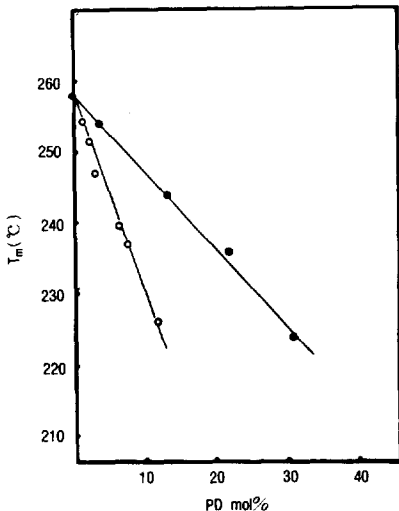


Fig. 5. Effect of PD unit on the melting temperature of copolyester : (○)PET/(1,2-PD) T, (●)PET/(1,3-PD)T.

는 공중합체와 단일 중합체의 녹는점이고 X 는 고분자 중 결정화 할 수 있는 분율이다. Fig. 6에 $\frac{1}{T_m}$ 을 $\ln X$ 에 도시하였는데 좋은 직선성을 가짐을 볼 수 있으며 '그 기울기로 부터 ΔH_u 를 구하면 1,2-PD의 경우는 그 값이 2500cal/mol로 poly (ethylene glycol)을 제3의 단량체로 하여 얻어진 2100cal/mol,⁵ 2800cal/mol¹⁵ 등과 비슷한 값이나 1,3-PD의 경우는 그 값이 7100cal/mol로 이보다 큰 값을 갖는데 이는 1,3-PD는 그 구조가 EG와 비슷하여 copolyester에 첨가된 조성 전부가 결정화 할 수 없는 부분으로 작용하지 못함을 보여준다.

강온 결정화 온도(T_{mc})

Fig. 7에 녹는점 이상에서 충분히 용융시킨 copolyester를 강온 시킬 때 결정화가 일어나는 강온 결정화 온도(T_{mc})의 PD unit의 함량에 따른 변화를 도시 하였다. T_m 부근에서 결정화 할 경우는 확산 이동할 충분한 에너지를 갖고 있으므로 앞의 식(2),(3),(4)에서 보면 ΔF^* 보다 Δf^* 가 전체 결정화 속도에 큰 영향을 주므로 Fig.7에서 PD함량이 증가함에 따라 T_{mc} 가 감소, 즉

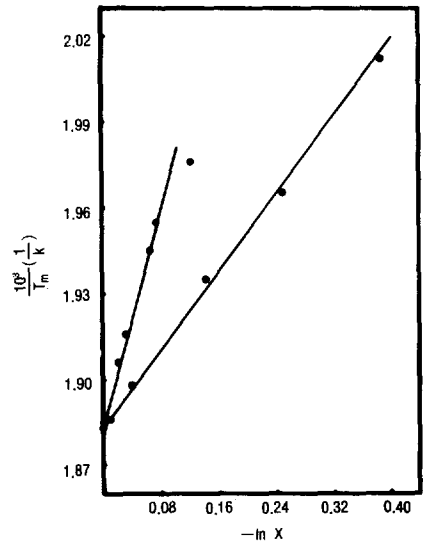


Fig. 6. Relation of melting point with copolyester composition : (○)PET/(1,2-PD) T, (●)PET/(1,3-PD)T.

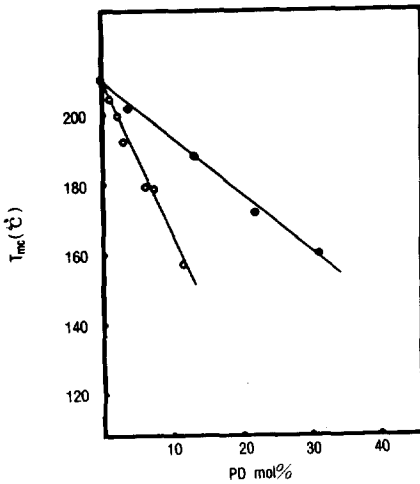


Fig. 7. Effect of PD unit on the melt crystallization temperature of copolyester : (○)PET/(1,2-PD)T, (●)PET/(1,3-PD)T.

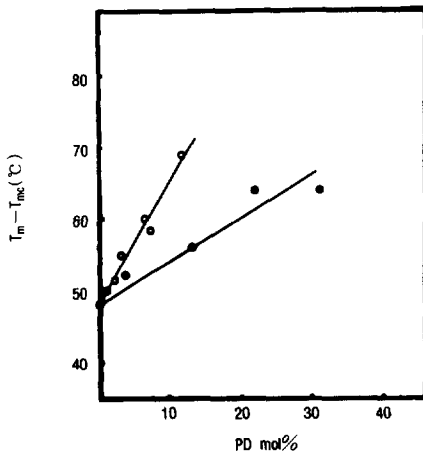


Fig. 8. Effect of PD unit on the $T_m - T_{mc}$ value of copolyester : (○)PET/(1,2-PD)T, (●)PET/(1,3-PD)T.

결정화 속도가 감소하는 것은 T_m 이 감소하여 $\Delta\phi^*$ 가 증가하여 기핵형성이 어려워진 효과와 결정이 참여 할 수 없는 PD unit의 함량이 늘어나 결정화가 어려워진 효과가 함께 나타난 것으로 생각된다. Fig.8에 T_m 의 감소에 의한 $\Delta\phi^*$ 의 증가 효과를 최소로 하고 주쇄의 구조 변화에 따른 결정화 속도의 변화를 보기 위해 $T_m - T_{mc}$ 의 PD함량에 따른 변화를 도시하였는데 PD함량이 증가

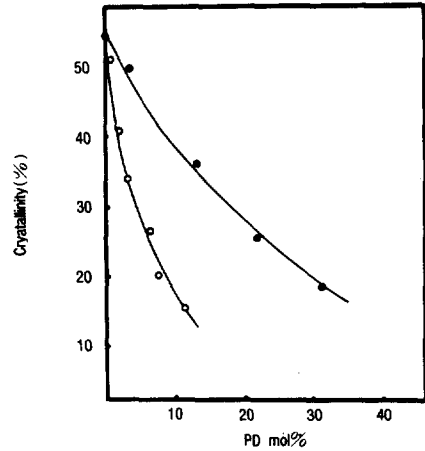


Fig. 9. Effect of PD unit on the crystallinity of copolyester : (○)PET/(1,2-PD)T, (●)PET/(1,3-PD)T.

함에 따라 $T_m - T_{mc}$ 가 증가, 즉 결정화 속도가 감소함을 볼 수 있다. 이때 1,2-PD가 첨가된 경우 1,3-PD가 첨가된 경우보다 결정화 속도의 감소효과가 크게 나타나는 것은 앞 T_m 측정 결과에서와 같이 결정화 할 수 없는 부분의 기여가 1,2-PD가 1,3-PD보다 효과적임을 보여준다. 또 1,3-PD가 첨가된 경우 T_{cc} 측정에서와 같이 결정화 속도의 증가를 관찰할 수 없는 것은 T_m 부근에서의 결정화에서는 쇠의 이동 및 재배치에 필요한 충분한 에너지를 갖고 있으므로 쇠의 유연성이 증가하여 결정화 속도가 증가하는 효과는 그다지 크게 나타나지 않고 결정화 할 수 없는 부분에 의한 결정화 속도의 지연효과가 크게 나타난 결과로 생각된다.

결정화도

PD 함량에 따른 copolyester의 결정화도(X_c)의 변화를 다음 식(6)을 사용하여 밀도값(ρ)으로부터 계산하여 Fig.9에 도시하였다.

$$X_c = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \quad (6)$$

여기서 ρ_c 는 결정영역의 밀도 (1.455 g/cm³)이며, ρ_a 는 비결정 영역의 밀도 (1.335 g/cm³)이다.

Fig.9에서 PD 함량의 증가에 따른 결정화도의

감소는 PD unit가 결정저해 요인으로 작용하여 결정화도가 감소한 것과 copolyester의 구조에서 밀도가 작은 aliphatic chain 의 분율이 증가한 두가지 원인으로 설명할 수 있는데, 1,2-PD의 경우, 1,3-PD 보다 결정화도가 크게 감소한 결과에 앞 T_m , T_{mc} 등의 결과와 함께 PD unit의 결정저해요인이 결정화도의 감소의 주요 원인임을 보여 준다.

참 고 문 헌

1. T. Kashima and K. Etoh, *Kobunshi Ronbunshu*, **38**, 85(1981).
2. D. N. Khanna, P. Bajaj, and A. K. Gupta, *Polymer*, **24**, 596(1983).
3. W. H. Charch and J. C. Shivers, *Text. Res. J.*, **29**, 536(1959).
4. A. Misra and S. N. Garg, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **24**, 983(1986).
5. T. O. Ahn, K. W. Cho, and S. W. Lee, *Polymer(Korea)*, **8**, 415(1984).
6. T. O. Ahn, K. W. Cho, and S. W. Lee, *Polymer(Korea)*, **6**, 205(1982).
7. W. Marrs, R. H. Peters, and R. H. Still, *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 1063(1979).
8. Z. Florjanczyk, B. Deopura, R. S. Stein, and O. Vogl, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **20**, 1051(1982).
9. J. G. Campa, J. Guzman, J. Ahajo, and E. Riando, *Makromol. Chem.*, **182**, 3163(1981).
10. D. Turnbull and J. C. Fisher, *J. Chem. Phys.*, **17**, 71(1949).
11. E. Martuscelli, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 563(1984).
12. M. L. Williams, R. F. Landel, and J. D. Ferry, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 3701(1955).
13. N. A. Peppas and P. J. Hansen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 4787(1982).
14. P. J. Flory, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 848(1955).
15. N. Ueda, *Kobunshi Kagaku*, **22**, 679(1965).
16. L. Szegö, *Adv. Polym. Sci.*, **31**, 89(1979).