

에스테르 Unit를 함유한 변성 나일론-6의 열적 성질

안 태 완 · 윤 영 주 · 조 희 재

서울대학교 공과대학 공업화학과
(1988년 3월 29일 접수)

Thermal Properties of Modified Nylon-6 Containing Ester Unit

Tae Oan Ahn, Young Joo Youn, and Hee Jai Cho

Dept. of Chemical Technology, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea.

(Received March 29, 1988)

요 약 : Diol로 triethyleneglycol(TEG)을 사용하고 diacid로 terephthalic acid(TPA) 혹은 adipic acid(AA)를 사용하여 에스테르 unit를 포함하는 변성 나일론-6을 합성하고 합성된 고분자는 적외선 분광 분석과 핵자기 공명분석으로 확인하였다. 변성 나일론-6의 열적 성질은 differential scanning calorimeter로 측정하였는데, 에스테르 unit의 함량이 증가할수록 고분자쇄의 유연성이 증가하여 유리전이온도가 감소하였고, 유리전이온도 부근에서의 결정화속도가 증가함을 관찰할 수 있었는데, 이러한 경향은 유연한 지방족 diacid인 AA를 사용한 경우 더 크게 나타났다. 또 에스테르 unit의 함량이 증가할수록 녹는점과 강온 결정화온도가 감소하였는데, 이러한 경향은 강직한 구조의 방향족 diacid인 TPA를 사용한 경우 더 크게 나타났다.

Abstract : Modified nylon-6 containing ester unit was synthesized using triethylene glycol (TEG) as a diol with terephthalic acid(TPA) or adipic acid (AA) as a diacid, and the polymers were analyzed by infrared spectrophotometer and NMR spectrometer. The thermal properties of the modified nylon-6 were analyzed by differential scanning calorimeter. The glass transition temperature was decreased and the crystallization rate near glass transition temperature was increased with the increase in content of flexible ester unit, and these trends were more pronounced when the diacid was AA, flexible aliphatic diacid. The melting and the melt crystallization temperatures were decreased with the increase in content of ester unit, and these trends were more pronounced when the diacid was TPA, rigid aromatic diacid.

서 론

나일론은 높은 인장강도와 내구성 등 우수한 물리적 성질을 가진 엔지니어링 플라스틱으로 섬유,

플라스틱 등에 널리 이용되고 있으며, 나일론의 물리적, 화학적 거동에 관한 많은 연구가 보고되고 있다.¹ 나일론 분자내에는 불균등화 반응에 의한 이온이 존재하여 강한 전기적 성질을 가지

므로 직조 등의 가공 공정과 사용시 여러가지 문제점이 야기되므로 이의 개선을 위해서 poly(ethylene glycol) (PEG) unit를 분자내에 도입하여 제전성을 향상시킬 필요가 있다.² 또 나일론에 PEG unit를 도입하여 내부 가소효과에 의해 내충격성의 향상을 기하는 방법도 보고되고 있다.³ Poly(ethylene terephthalate) (PET)를 PEG로 개질하는 경우 PEG unit가 PET의 열적성질, 결정화 거동에 미치는 영향은 전번 논문^{4, 5}에서 자세히 보고한 바 있으나, 이 경우와는 달리 나일론-6에 PEG unit를 도입하는 경우에는 가해진 diol몰수만큼 diacid를 주입하여 관능기의 당량을 맞추어 분자량의 저하를 방지할 필요가 있다.⁶

본 논문에서는 triethylene glycol (TEG)을 diol unit로 사용하고 diacid unit로 방향족 diacid인 terephthalic acid(TPA) 혹은 지방족 diacid인 adipic acid(AA)을 사용하여 나일론-6를 개질하는 경우 도입된 에스테르 unit의 양과 diacid의 종류가 나일론-6의 열적성질에 미치는 영향을 조사하였다.

실 험

변성 나일론-6의 합성

합성반응에 사용한 ϵ -카프로락탐(한국카프로락탐사 제품)은 감압하에서 건조하여 사용하였으며, TEG(Kanto Chemical Co., 일급시약)는 나트륨으로 수분을 제거한 후 진공 증류하여 사용하였다. TPA(동경화성사 일급시약)는 뜨거운 에탄올에 용해한 후 물로 재침전시킨 다음 감압건조하여 사용하였고, AA(Shimakuyis Pure Chemical Co., 일급시약)는 뜨거운 물과 아세톤으로 각각 재침전시킨 후 건조하여 사용하였으며, 촉매 및 용매는 일급시약을 그대로 사용하였다. TPA-TEA-카프로락탐계 변성 나일론-6(나일론-6T)와 AA-TEG-카프로락탐계 변성 나일론(나일론-6A)은 다음과 같이 합성하였다. 즉 ϵ -카프로락탐 1.00mol과 에스테르 반응을 촉진시키기 위한 촉매인 sodium acetate($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 0.216g, calcium acetate

($\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) 0.122g, antimony trioxide(Sb_2O_3) 0.080g을 각각 TEG 2.15mol에 녹여 만든 촉매를 0.5ml씩 중합관에 넣은 후, TEG와 TPA 혹은 AA를 diol과 diacid 몰수가 동일하도록 하여 20mol까지 변화시키면서 첨가하였다. 중합반응은 중합관에 계속 질소를 불어 넣으면서 250℃에서 16시간 동안 교반하면서 행하였으며, 중합이 끝난 내용물은 포름산에 녹인 후 15배의 메탄올에 부어 침전시켜 저분자량의 올리고머를 제거한 후 진공건조하여 합성하였다.

변성 나일론-6의 분석

합성된 변성 나일론-6의 점성도는 95% 황산에 고분자를 녹여 1%(W/V) 용액을 만든 후 25.00 $\pm$ 0.05℃에서 오스발트 점성도계를 사용하여 상대 점성도를 측정하였으며, 적외선 분광스펙트럼은 KBr로 pellet를 만든후 Jasco사의 DS-701G 적외선 분광분석기를 사용하여 얻었다. 합성된 변성 나일론-6중 에스테르 unit의 함량은 핵자기 공명(NMR) 분석을 이용하여 구하였다.^{7, 8} 즉 시료를 0.5g/ml 농도를 trifluoroacetic acid에 녹여 60℃에서 NMR 스펙트럼과 적분곡선을 얻었으며, 기기는 Jeol사의 JNM-MH-100 NMR Spectrometer를 사용하였다. 열적성질은 시료 5.00 $\pm$ 0.01mg을 취하여 알루미늄 팬에 넣고 240℃에서 2분간 녹인 후 액체질소 속에서 급냉시켜 비결정성 시료를 만든 후 -30℃에서 부터 10℃/min의 속도로 승온시키면서 유리전이온도(T_g), 저온결정화 온도(T_{cc}), 그리고 녹는점(T_m)을 구하였고, 강온결정화 온도(T_{mc})는 각 시료의 녹는점 보다 20℃ 높은 온도에서 5분간 녹인 후 10℃/min속도로 강온시키면서 구하였다. 기기는 Perkin-Elmer사의 DSC-4를 사용하였다.

결과 및 고찰

변성 나일론-6의 분석

적외선 분광 분석: 변성 나일론-6 중의 에스테르 unit의 유무를 확인하기 위하여 적외선 분광

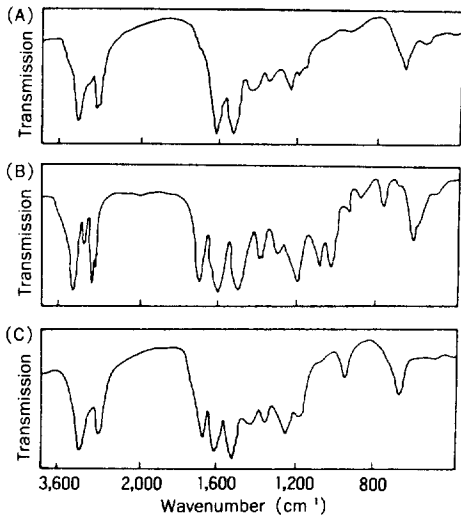


Fig. 1. Infrared spectrum of (A) nylon-6, (B) nylon-6T (12.2 mol% ester unit), and (C) nylon-6A (11.1 mol% ester unit).

분석을 행하여 나일론-6, 나일론-6T, 나일론-6A의 적외선 스펙트럼을 각각 Fig 1(A), Fig 1(B), Fig 1(C)에 도시하였다. 세가지 스펙트럼 모두에서 3300cm^{-1} 의 N-H stretching, 2900cm^{-1} 의 aliphatic C-H stretching, 1650cm^{-1} 의 amide $\text{C}=\text{O}$ stretching, 1550cm^{-1} amide C-N stretching, 690cm^{-1} 의 N-H out of plane deformation등의 나일론-6의 특성 band가 공통으로 나타남을 볼 수 있다.⁹ 그러나 Fig 1(B)에서는 Fig 1(A)에 없는 3120cm^{-1} 의 phenyl기의 C-H stretching, 770cm^{-1} 의 phenyl기의 C-H out of plane deformation band와 1530cm^{-1} 의 phenyl기 $\text{C}=\text{C}$ stretching, 1730cm^{-1} 의 $\text{C}-\text{O}$ ester stretching, 1110cm^{-1} 와 1170cm^{-1} 의 C-O-C ether stretching band가 나타남을 볼 수 있으며, Fig. 1(C)에서는 1730cm^{-1} 의 $\text{C}-\text{O}$ ester stretching, 939cm^{-1} 의 C-O-C ether stretching band가 나타남을 볼 수 있으며, 이상의 적외선 스펙트럼에서 관찰된 결과는 변성 나일론-6중에 에스테르 unit가 포함되어 있음을 정성적으로 보여준다.

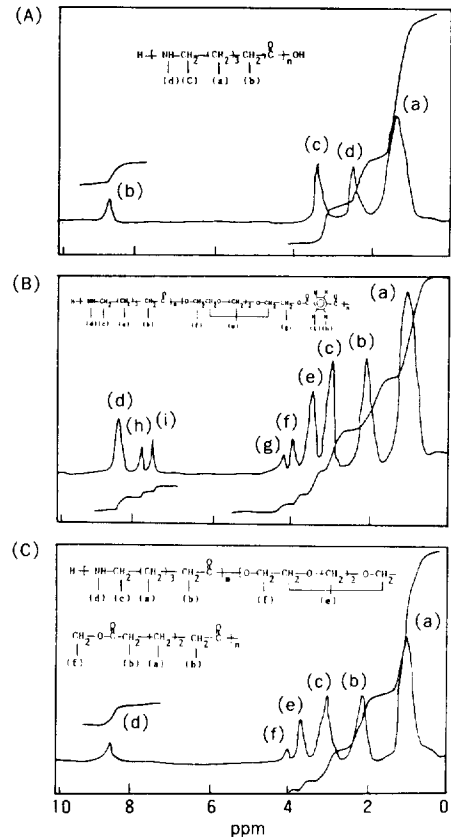


Fig. 2. NMR spectrum of (A) nylon-6, (B) nylon-6T (12.2 mol% ester unit), and (C) nylon-6A (7.1 mol% ester unit).

핵자기 공명(NMR) 분석 : 변성 나일론-6중의 에스테르 unit의 함량은 NMR 분석으로 정량하였다. Fig. 2의 (A), (B), (C)에 각각 나일론-6, 나일론-6T, 나일론-6A의 NMR 스펙트럼을 도시하고, 단순화하여 나타난 고분자 구조에 해당 proton을 표시하였는데, 8.6ppm의 N-H proton 피크(d)와 3.7ppm의 $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$ methylene proton 피크(e)로부터 변성 나일론-6중 에스테르 unit의 함량을 정량할 수 있음을 알 수 있다. 즉 Fig. 2의 (B)와 (C)에 도시한 분자 구조중 m, n 값과 3.7 ppm과 8.6ppm에서의 피크면적 $A_{3.7}$ $A_{8.6}$ 사이에는 다음식 (1)이 성립함을 알 수 있다.

Table 1과 Table 2에 중합 반응시

$$\frac{A_{3.7}}{A_{8.6}} = \frac{8n}{m} \quad (1)$$

주입한 조성과 함께 NMR분석결과를 나타내었는데, diacid를 TPA를 사용한 경우는 변성 나일론-6중 에스테르 unit의 함량이 주입한 조성보다 작게, AA를 사용한 경우는 크게 나타남을 볼 수 있는데, 이는 TPA의 승화성과 TPA의 친핵성 치환 반응에 대한 반응성이 AA 보다 작음에 기인하는 것으로 생각된다.

점 성 도 : 합성된 변성 나일론-6의 분자량은 95% 황산에 고분자를 녹여 1%(W/V)용액을 만들어 상대점성도를 측정한 후 나일론-6에 적용되는 다음식 (2)¹⁰와 식(3)¹¹을 사용하여 점성도 평균 분자량을 추정하여 Table 1과 Table 2에 나타내었다.

$$[\eta] = \frac{\eta_r - 1 + 3 \ln \eta_r}{4C} \quad (2)$$

$$[\eta] = K \bar{M}_v^a \quad (3)$$

여기서 $[\eta]$ 는 고유점성도, η_r 은 상대점성도, C

는 g/dl로 표시된 고분자의 농도, K와 a는 각각 $2.9 \times 10^{-4} \text{ dl/g}$, 0.78을 사용하였다. 변성 나일론-6의 경우 식(2)와 식(3)의 적용이 정확하지는 않으나 계산결과로부터 에스테르 unit의 함량이 증가할수록 얻어진 변성 나일론-6의 분자량이 감소함을 추정할 수 있다.

변성 나일론-6의 열적성질

유리 전이온도(Tg) : 변성 나일론-6중 포함된 에스테르 unit의 함량 변화에 따른 변성 나일론-6의 Tg 변화를 Fig. 3에 도시하였는데, 나일론-6T와 나일론-6A 모두 에스테르 unit의 함량이 증가함에 따라 Tg가 감소하며, 이러한 감소 경향은 나일론-6A에서 더 크게 나타남을 볼 수 있다. 이는 PEG로 변성시킨 PET에서도 관찰된 결과로⁴ 유연한 TEG unit가 주쇄에 포함되어 유연성을 증대시킨 결과로 생각되며, diacid로 유연한 지방족체인 AA가 사용된 경우 강직한 방향족 diacid인 TPA가 사용된 경우 보다 Tg 감소가 더 큰 것은 예측할 수 있는 결과이다.

저온 결정화 온도(Tcc) : Fig. 4에는 용융 후 액체질소 속에서 급냉시켜 비결정 상태로 만든 변성 나일론-6를 승온시킬때 결정화가 일어나는 Tcc의 에스테르 unit의 함량에 따른 변화를 도시하였

Table 1. Nylon-6T Polymers.

Polymer sample number	Monomer feed (mol%)			Ester unit in Nylon-6T (mol%)	Relative viscosity (dl/g)	$\bar{M}_v$
	Caprolactam	TEG	TPA			
1	100	0	0	0.0	2.000	24500
2	97	3	3	2.6	1.792	19200
3	95	5	5	4.2	1.760	18400
4	90	10	10	7.3	1.721	17300
5	85	15	15	12.2	1.689	17000
6	80	20	20	16.7	1.664	15900

Table 2. Nylon-6A Polymers.

Polymer sample number	Monomer feed (mol%)			Ester unit in Nylon-6A (mol%)	Relative viscosity (dl/g)	$\bar{M}_v$
	Caprolactam	TEG	AA			
7	97	3	3	3.8	1.733	17700
8	95	5	5	5.6	1.685	16400
9	93	7	7	7.1	1.656	15700
10	90	10	10	11.1	1.634	15100
11	85	15	15	15.8	1.612	14500

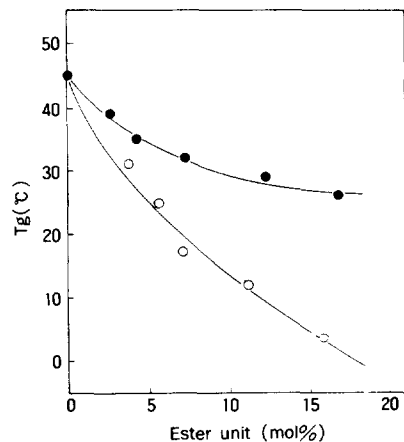


Fig. 3. The effect ester unit on the glass transition temperature of nylon-6T (●) and nylon-6A (○).

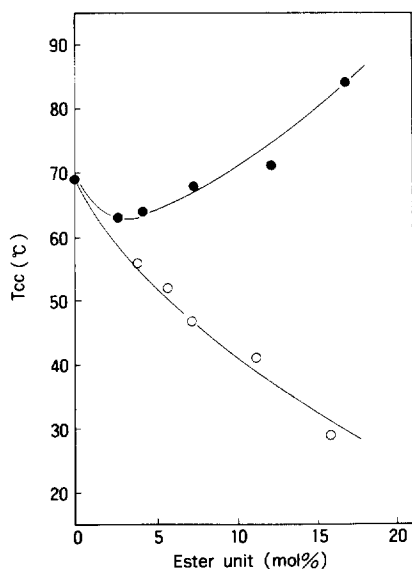


Fig. 4. The effect of ester unit on the cold crystallization temperature of nylon-6T (●) and nylon-6A (○).

는데, 나일론-6A의 경우는 에스테르 unit의 함량이 증가함에 따라 Tcc가 감소하고 있으나 나일론-6T의 경우는 감소하다가 증가하는 경향을 보이고 있다. Tcc의 이러한 복잡한 변화 양상은 가해진 에스테르 unit가 쇠의 유연성을 증대시켜 결정화 속도를 증대시키는 효과와 결정화 할 수 없는 부분으로 작용하여 결정화를 방해하는 두가지 효과를 복합적으로 나타냄에 의한 것으로 생각된다.

고분자 결정화에 관한 동역학 이론으로 부터 결정의 성장속도 v 는 다음식 (4)로 표현할 수 있는데, 여기서 $\Delta G\eta$ 는 고분자 쇠가 성장하고 있는 결정 표면으로 확산이동하는데 필요한 활성화 에너지이고, ΔG^* 는 임계크기의 결정이 형성되는데 소요되는 활성화 에너지이고, Tc는 결정화 온도이다. 또 R은 기체상수, v_0 는 고분자의 종류에 의해 결정되는 상수로 보통 온도와 무관한 것으로 생각한다.¹²

$$\ln v = \ln v_0 - \Delta G\eta / (RT_c) - \Delta G^* / (RT_c) \quad (4)$$

이 중 $\Delta G\eta$ 는 WLF time-temperature superposition

principle로 부터 다음식(5)로 표현할 수 있고,¹³ ΔG^* 는 다음식(6)으로 표현할 수 있다.¹⁴

$$\Delta G\eta = \frac{4120 T_c}{51.6 + T_c - T_g} \quad (5)$$

$$\Delta G^* = \frac{4b_0 \sigma_n \sigma_e T_m}{\Delta H (T_m - T_c)} \quad (6)$$

여기서 σ_n 과 σ_e 는 각각 쇠와 평행, 수직 방향의 결정표면의 단위면적 당 자유 에너지이고, b_0 는 두 fold plane 사이의 거리이며, ΔH 는 결정성분의 단위부피당 녹음열이다.

식(4), (5), (6)으로 부터 Tg 부근에서 결정화하는 경우 $T_m - T_c$, 즉 과냉각 정도가 커 결정핵 형성을 위한 활성화에너지 ΔG^* 는 결정화 속도에 큰 인자가 되지 못하는 반면 $T_c - T_g$ 가 작으므로 확산이동의 활성화 에너지 $\Delta G\eta$ 가 결정화 속도에 큰 영향을 줄 것임을 알 수 있다. 따라서 Fig. 4에서 나일론-6A의 경우 에스테르 unit의 함량이 증가함에 따라 Tcc가 감소하는 것은 앞 Fig.3에서 보는 바와 같이 에스테르 unit의 함량에 따라 Tg가 감소하여 Tc가 낮은 경우도 $T_c - T_g$ 가 그다지 크지 않아, $\Delta G\eta$ 가 그다지 크게 증가하지 않고 쇠가 쉽게 확산이동 하여 결정화 할 수 있기 때문으로 설명할 수 있다. 한편 나일론-6T의 경우는 강직한 방향족 diacid가 포함되어 Tg 감소가 나일론-6A에 비해 그다지 크지 못하므로 에스테르 unit의 결정화 할 수 없는 성분으로의 효과가 더 크게 나타나, 에스테르 unit가 다량 포함된 경우 Tcc가 증가, 즉 일정온도에서의 결정화 속도가 감소하는 것으로 생각된다. 한편, Fig.5에 Tg의 감소에 의한 $\Delta G\eta$ 의 감소효과를 최소로 하고 주쇄의 구조변화에 따른 결정화 속도의 변화를 보기 위해 $T_{cc} - T_g$ 값을 에스테르 unit의 함량에 따라 도시하였는데, 이에 의하면 나일론-6T, 나일론-6A 모두 $T_{cc} - T_g$ 값이 나일론-6보다 증가하고 있는데 이는 $\Delta G\eta$ 의 감소효과를 제외하고는 에스테르 unit가 결정화에 부정적인 요소로 작용하고 있음을 보여준다.

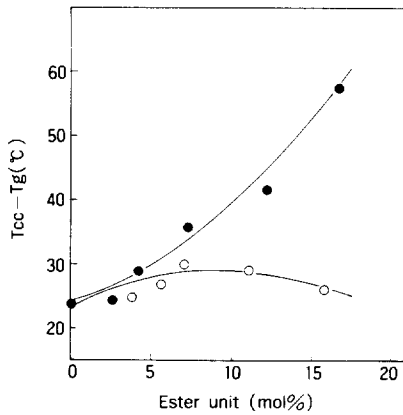


Fig. 5. The effect of ester unit on the T_{cc}-T_g value of nylon-6T (●) and nylon-6A (○).

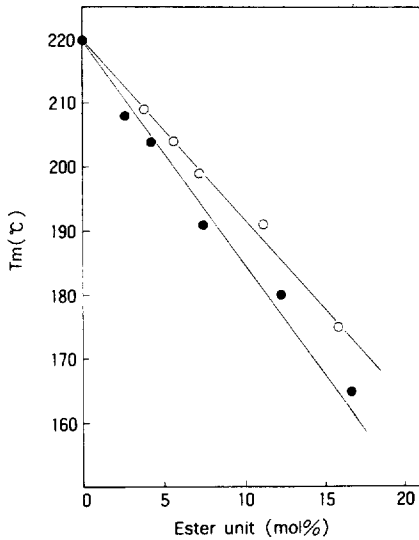


Fig. 6. The effect of ester unit on the melting temperature of nylon-6T (●) and nylon-6A (○).

녹는점(T_m) : 비결정 상태로 만든 변성 나일론-6을 10°C/min로 승온시키면 결정화 한 후 다시 녹게 되는데 이 녹는점, T_m의 에스테르 unit의 함량에 따른 변화를 Fig. 6에 도시하였다. 에스테르 unit의 함량이 증가함에 따라 T_m이 감소하며, 나일론-6T의 경우 T_m의 감소가 나일론-6A보다 더 크게 나타남을 볼 수 있는데, 공중합체의 녹는

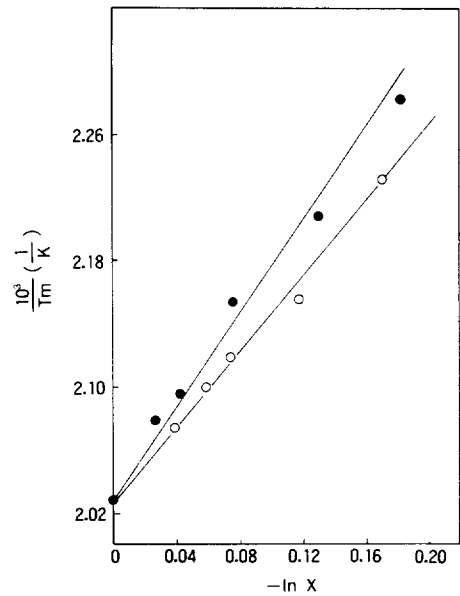


Fig. 7. The relation of melting temperature with the content of ester unit in nylon-6T (●) and nylon-6A (○).

점 내림 현상은 일반적으로 Flory의 다음식(7)로 나타낼 수 있다.¹⁵

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = \frac{R}{\Delta H_u} \ln x \quad (7)$$

여기서 ΔH_u 는 반복 단위당 녹음열, T_m과 T_m⁰는 공중합체와 단일중합체의 녹는점이고, x는 공중합체 중 결정화 하는 부분의 몰분율이다. 식(7)로 부터 T_m의 감소는 에스테르 unit의 종류에 무관하게 함량에만 의존함을 알 수 있는데, Fig. 6에서와 같이 두 변성 나일론-6의 T_m이 다른 것은 T_m을 승온 시키면서 측정하였기 때문에 충분한 결정화가 일어나지 못하고 결정화에 kinetic factor가 작용하여 결정화 속도가 빠른 나일론-6A가 나일론-6T보다 더 완벽한 결정을 형성하였기 때문으로 생각된다. Fig.7에 1/T_m을 -lnx에 대해 도시하였는데 좋은 직선성을 가짐을 볼 수 있으며, 기울기로 부터 ΔH_u 를 구하면 나일론-6T의 경우 1300 cal/mol, 나일론-6A의 경우 1600 cal/mol

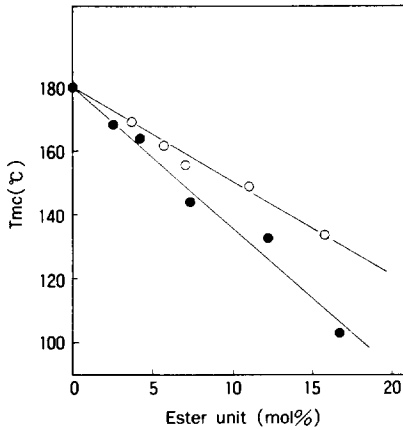


Fig. 8. The effect of ester unit on the melt crystallization temperature of nylon-6T (●) and nylon-6A (○).

을 얻을 수 있는데 이는 완벽한 나일론-6 결정에 대해 보고된^{16, 17} 4800 cal/mol보다 작은 값이다. 이러한 차이는 앞에서 설명한 바와 같이 T_m의 측정에 kinetic factor가 작용하여 타성분인 에스테르 unit에 의한 T_m의 감소가 평형값 보다 크게 나타난 결과로 생각되며 이러한 결과는 PEG unit로 변성한 PET에서도 관찰되었다.^{18, 19}

강온 결정화 온도(T_{mc}): Fig.8에 T_m이상에서 충분히 용융시킨 변성 나일론-6를 10°C/min 속도로 강온시킬때 결정화가 일어나는 강온 결정화 온도 T_{mc}의 변화를 도시하였는데, 에스테르 unit의 함량이 증가함에 따라 T_{mc}가 감소함을 볼 수 있다. 식(4)와 식(6)에서 T_m부근에서 결정화 하는 경우 T_m-T_c, 즉 과냉각 정도가 작으므로 결정핵 형성에 필요한 활성화에너지 ΔG^* 가 결정화 속도에 중요한 인자로 작용함을 알 수 있다. 따라서 Fig.8의 결과는 앞 Fig.6에서와 같이 T_m이 감소한 경우 충분한 과냉각 상태가 되어 ΔG^* 가 감소하기 위해서는 T_{mc}가 감소하여야 함에 의한 것임을 알 수 있으며, T_m의 감소가 큰 나일론-6T의 T_{mc}의 감소가 나일론-6A보다 크게 나타남을 볼 수 있다. Fig.9에 T_m의 감소에 의한 ΔG^* 의 증가효과를 최소로 하고 주쇄의 구조 변

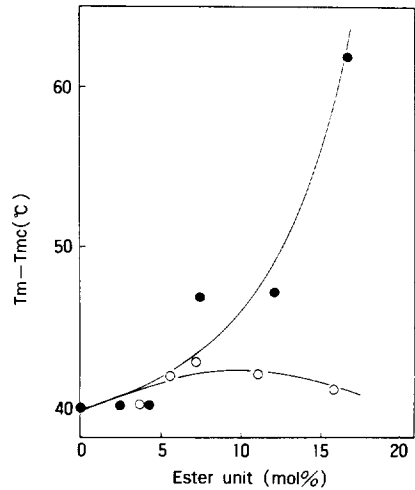


Fig. 9. The effect of ester unit on the T_m-T_{mc} value of nylon-6T (●) and nylon-6A (○).

화에 따른 결정화 속도의 변화를 보기 위하여 T_m-T_{mc}값의 에스테르 unit 함량에 따른 변화를 도시하였는데, T_m-T_{mc}값이 순수한 나일론-6에 비해 증가함을 볼 수 있다. 이 결과는 과냉각 효과를 제외한 경우도 타성분인 에스테르 unit가 결정화에 부정적인 요소로 작용하고 있음을 보여 주며, diacid가 강직한 구조의 TPA인 경우 그 저해 효과가 AA보다 더 크게 나타남을 보여 준다.

참 고 문 헌

1. W. J. Macknight and R. W. Lenz, *Polym. Eng. Sci.*, **25**, 1124(1985).
2. Y. Imai, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **22**, 1981(1984).
3. E. Bornschlegel, G. Goldbach, and K. Meyer, *Progr. Coll. Polym. Sci.*, **71**, 119(1985).
4. T. O. Ahn, K. W. Cho, and S. W. Lee, *Polymer (Korea)*, **8**, 415(1984).
5. T. O. Ahn, O. Y. Kim, and H. M. Jeong, *Polymer (Korea)*, **11**, 540(1987).
6. P. C. Hiemenz, "Polymer Chemistry", p310,

- Marcel Dekker, New York, 1984.
7. T. O. Ahn, K. W. Cho, and S. W. Lee, *Polymer (Korea)*, **6**, 205(1982).
 8. W. Marrs, R. H. Peters, and R. H. Still, *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 1063(1979).
 9. G. M. Venkatesh, R. D. Gilbert, and R. E. Fornes, *Polymer*, **26**, 45(1985).
 10. S. M. Aharoni, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 1323 (1977).
 11. J. R. Schaefgen and P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2709(1948).
 12. E. Martuscelli, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 563(1984).
 13. M. L. Williams, R.F. Landel, and J. D. Ferry, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3701(1955).
 14. N. A. Peppas and P. J. Hansen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 4787(1982).
 15. P. J. Flory, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 848(1955).
 16. A. Siegmman and Z. Baraam, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 1137(1980).
 17. V. P. Privalka, T. Kawai, and Yu. S. Lipatov, *Polym. J.*, **11**, 699(1979).
 18. N. Ueda, *Kobunshi Kagaku*, **22**, 679(1965).
 19. K. H. Illers, *Coll. Polym. Sci.*, **258**, 117(1980).