

생분해성을 가지는 고분자 합금의 제조 : 3

최 용 석 · 김 성 구 · 장 원 석 · 서 관 호 · 김 우 식[†]

경북대학교 고분자공학과

(1994년 3월 4일 접수)

Preparation of Biodegradable Polymer Alloys : 3

Yeung-Suk Choi, Sung-Goo Kim, Won-Suk Chang, Kwan-Ho Seo, and Woo-Sik Kim[†]

Dept. of Polymer Science, Kyungpook National Univ., Taegu 702-701, Korea

(Received March 4, 1994)

요 약 : 소수성전분유도체로서 트리에틸실릴전분(TESS)은 전분과 chlorotriethylsilane을 피리딘 존재하에서 반응시켜 합성하였고, 트리메틸실릴전분아세테이트(TMSSA)는 부분아세틸화전분과 chlorotrimethylsilane을 역시 피리딘 존재하에 반응시켜 합성하였다. TESS 및 TMSSA의 실릴화도는 각각 2.6과 2.5 정도였다. TESS와 TMSSA는 여러가지 유기용매에 우수한 용해도를 나타내었다. TESS/poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate)[P(HB-co-HV)] 블랜드 및 TMSSA/P[(HB-co-HV)] 블랜드는 유리전이온도와 전자현미경 사진에 의하면 부분적인 상용성을 나타내었다. 또한 이들 블랜드는 pH 3 및 pH 9의 완충용액에서 분해성을 나타내는 것이 관측되었다.

Abstract : Triethylsilylstarch(TESS) as a hydrophobic starch derivative was synthesized by reacting starch with chlorotriethylsilane in the presence of pyridine. Also trimethylsilylstarch acetate(TMSSA) as another hydrophobic starch derivative was synthesized by reacting partially acetylated starch with chlorotrimethylsilane under the above conditions. The degrees of silylation of TESS and TMSSA were about 2.6 and 2.5, respectively. TESS and TMSSA showed good solubilities in various organic solvents. The respective TESS/poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate)[P(HB-co-HV)] and TMSSA/P(HB-co-HV) blends were observed to be partially miscible by differential scanning calorimetry and scanning electron microscopy. These blends were degraded in the buffer solutions of pH 3 and pH 9.

서 론

최근 선진국에서는 플라스틱 공해를 해결하기 위한 하나의 방법으로 생분해성 고분자필름을 농업용필름, 포장용필름 등으로 이용하려고 하는 연구가 활발하게 진행되고 있다. 그 중에서도 전분을 포함하는 분해성블랜드 또는 분해성복합물에 관한 연구가 많다.^{1~7} 이것은 전분이 천연적으로 대량 생산되고 생분해성이 우수하지만 전분 단독으로는 강도를 가지는 고분자 필름이 되지 않기 때문일 것이다.

최근에 생분해성 고분자로서 미생물에 의해 만들

어지는 poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate)는 생분해성이 우수할 뿐만아니라 poly(hydroxybutyrate)보다 유연성이 우수하다.

본 연구의 전 연구에서는 전분을 아세틸화하여 starch acetate를 만들고 이 전분유도체와 몇가지 고분자와의 상용성과 분해성을 조사하였고,⁸ 또한 coupling agent로 많이 사용되는 silane화합물중에서 chlorotrimethylsilane과 전분을 반응시켜 소수성이 큰 trimethylsilylstarch를 합성하고 이와 poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) 블랜드의 상용성과 분해성을 조사하였다.⁹

본 연구에서는 새로운 분해성 고분자블렌드를 제조하기 위하여 소수성이 starch acetate보다는 크고 trimethylsilylstarch 보다는 작은 trimethylsilylstarch acetate (TMSSA), 그리고 소수성이 trimethylsilylstarch 보다 큰 triethylsilylstarch (TESS)를 각각 합성하고 이들 전분유도체와 poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate)[P(HB-co-HV)]와의 블렌드의 상용성과 분해성을 조사하였다.

실 험

시 약. 전분은 옥수수전분(Junsei Chem. Co., 화학용)을 사용하였고, 피리딘은 수산화칼륨으로 전처리한 후 나트륨 wire를 넣고 환류한 후 단순증류하여 사용하였다. N,N-디메틸아세트아미드(DMAc)는 시약용을 산화바륨으로 전처리한 후 감압증류하여 사용하였다. 초산나트륨(약리화학공업), 염화리튬(Showa Chemicals), chlorotrimethylsilane(Aldrich), 및 chlorotriethylsilane(Aldrich)는 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 아세트산무수물(덱산)은 소량의 quinoline을 넣고 감압증류하여 사용하였다. 이 외의 화합물은 시약급을 정제하지 않고 그대로 사용하였다. P(HB-co-HV)는 ICI사제로서 용점 157°C, 중량평균분자량 358,000, HV가 5 몰% 함유된 것을 사용하였다.

TESS의 합성. TESS는 triethylsilylcellulose의 합성법¹⁰을 참조하여 다음과 같이 합성하였다. 전분 10 g(0.062몰 : 반복단위)을 메탄올로 세척하고 이어서 DMAc로 다시 세척하였다. 세척한 전분을 DMAc 400 ml에 LiCl 35 g(0.826몰)을 녹인 용액에 넣고 투명한 용액이 될 때까지 교반하였다. 이 전분 용액 100 ml를 취하여 냉각기, 교반기, 적하깔대기가 설치된 500 ml 플라스크에 넣고 외부온도 140°C에서 2시간 동안 가열한 후 외부온도를 100°C로 낮춘 뒤 이 온도에서 acid acceptor로서 피리딘 20 ml를 넣고 교반하면서 chlorotriethylsilane 9 g(0.06몰)을 30분간 걸쳐서 떨어뜨렸다. 그 후 100°C에서 3시간 동안 교반을 계속하였다. 온도를 실온으로 낮춘 후

반응시킨 용액을 0.5 g의 초산나트륨을 녹인 1 L의 메탄올에 떨어뜨렸다. 형성된 침전물을 클로로포름에 녹인 뒤 이 용액을 다시 메탄올에 재침전시켰다. 침전물을 걸러서 감압건조하였다.

TMSSA의 합성. TMSSA는 starch acetate의 합성법¹¹과 trimethylsilylcellulose의 합성법¹⁰을 참조하여 다음과 같이 합성하였다. 옥수수전분 15 g(0.093몰 : 반복단위)을 피리딘 100 ml와 함께 교반기와 냉각기가 장치된 500 ml 삼구플라스크에 넣고 115°C에서 1시간 동안 교반시키면서 전분을 전처리한 후 100°C에서 아세트산무수물 4 g(0.004몰)을 적하깔대기를 통해 30분간 적하한 후 3시간 동안 교반하였다. 반응시킨 혼합물을 메탄올에 침전시키고 침전물을 여과하여 감압건조하였다.

위에서 합성한 부분아세틸화 전분 2 g을 DMAc 100 ml(LiCl 8 g 함유)에 넣어서 120°C에서 용해시키고 외부온도를 80°C로 냉각시켰다. 그 다음 acid acceptor로서 피리딘 20 ml를 넣고 교반하면서 chlorotrimethylsilane 13 g(0.0873몰)을 30분간 걸쳐 적하한 후 3시간 동안 교반하였다. 반응시킨 혼합물을 초산나트륨 0.5 g을 녹인 메탄올 1 L에 침전시킨 뒤 침전물을 걸러서 감압건조하였다.

전분유도체의 분석. 전분의 히드록실기의 수소가 아세틸기로 치환된 부분아세틸화 전분의 아세틸화도는 알칼리 가수분해방법^{12,13}으로 측정하였다. TESS의 NMR스펙트럼은 용매로 CDCl₃를, 그리고 TMSSA의 NMR스펙트럼은 용매로 trifluoroacetic acid를 사용하여 Varian EM 360 Model spectrometer로 측정하였다. TESS의 원소분석은 Perkin-Elmer Model 240 원소분석기로 측정하였다. TESS의 inherent viscosity는 용매로 벤젠을 그리고 TMSSA의 inherent viscosity는 용매로 N-메틸피롤리돈(NMP)를 사용하여 25°C에서 Ubbelohde 점도계로 측정하였다.

전분유도체/P(HB-co-HV) 블렌드 제조. TESS와 P(HB-co-HV)를 합친 1 g을 클로로포름 20 ml에 넣고 48시간 교반하였다. TESS/P(HB-co-HV)의 무게비는 100/0, 80/20, 60/40, 40/60 및 0/100로 하

였다. 녹인 각각의 용액을 알루미늄 접시에 casting 하여 24시간 동안 실온에서 통풍시킨후 감압건조하였다.

TMSSA/P(HB-co-HV)계 블랜드의 제조도 TESS/P(HB-co-HV)계의 블랜드 제조와 동일한 방법으로 제조하였다. TMSSA/P(HB-co-HV)의 무게비는 100/0, 60/40, 40/60, 20/80 및 0/100로 하였다.

블랜드의 유리전이온도. 블랜드의 상용성을 조사하기 위하여 만든 블랜드의 유리전이온도(Tg)는 질소분위기하에서 20°C/min의 승온속도로 DSC V4. 0B Dupont 2000을 사용하여 측정하였다.

블랜드의 분해성 실험. 블랜드의 분해성을 알아보기 위해 블랜드 필름을 KH₂PO₄와 NaN₃로 만든 pH 3과 KH₂PO₄, NaN₃ 및 NaOH로 만든 pH 9의 완충용액 각각에 30일간 실온에서 담구어 둔 뒤 이 필름을 건조하여 필름표면을 JEOL사 JSMT-330A의 전자현미경으로 관찰하였다. 완충용액에 담구지 않았던 동일한 필름표면도 동일한 전자현미경으로 관찰하였다.

결과 및 고찰

TESS와 TMSSA의 합성. TESS(3)는 triethylsilylcellulose의 합성법¹⁰을 참조하여 피리딘존재하 전 분(1)에 chlorotriethylsilane(2)을 반응시켜 합성하였다. 이 합성에서 정제된 TESS에 피리딘염산염이 조금이라도 함유되어 있으면 TESS를 건조할 때 이 염산염이 silyl기를 분해시키기 때문에 이 염산염을 철저히 제거하여야 하였다. 이것은 피리딘존재하 부분 아세틸화 전분(4)에 chlorotrimethylsilane(5)을 반응시켜 TMSSA(6)를 합성할 때도 마찬가지였다.

Fig. 1에 합성한 TESS의 수소핵자기공명스펙트럼

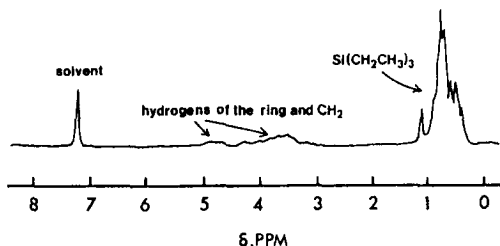
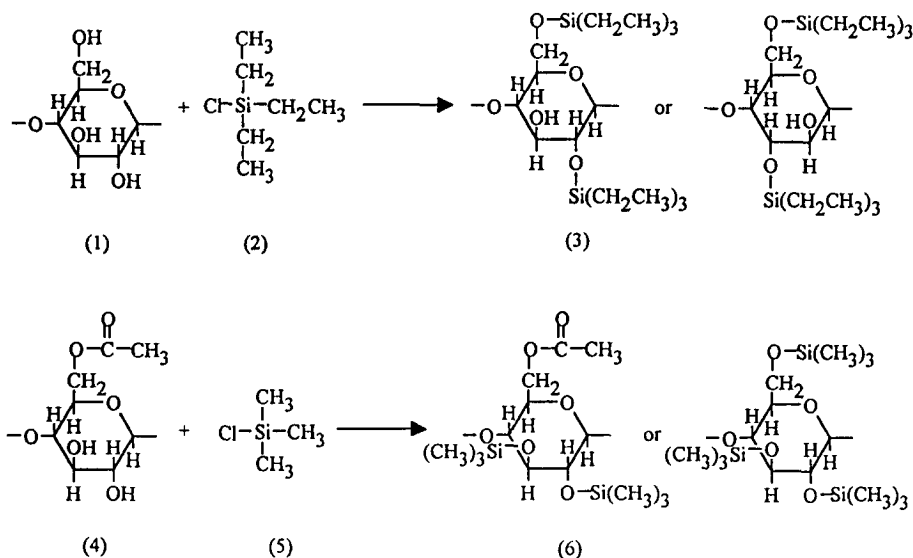


Fig. 1. ¹H-NMR spectrum of TESS in CDCl₃ without TMS.



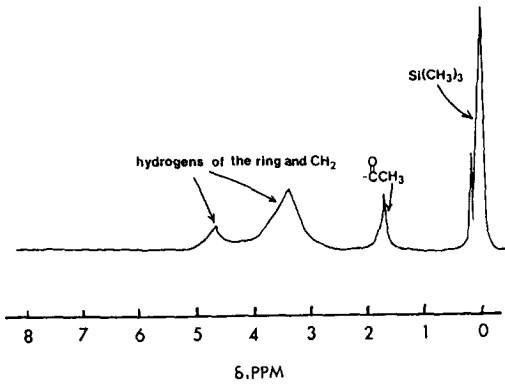


Fig. 2. ¹H-NMR spectrum of TMSSA in trifluoroacetic acid without TMS.

를 나타내었다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 0.55 ppm 부근에서 triethylsilyl기의 수소에 기인하는 피이크가 나타났고, 3~5 ppm에서 전분단위에 포함된 수소에 기인하는 broad한 피이크가 나타났다.¹⁴ 7.2 ppm의 피이크는 용매 클로로포름의 피이크이다. 3~5 ppm 피이크의 면적과 0.55 ppm 피이크의 면적으로 부터 다음식으로 TESS의 silyl화도를 구할 수 있었다.

$$X = \frac{\text{triethylsilyl기의 메틸기 수소에 기인한 피이크의 면적}}{\alpha\text{-D-glucose단위의 수소에 기인한 피이크의 면적}} \times \frac{7}{15}$$

여기서 X는 triethylsilyl화도를 나타내고 7은 α-D-glucose단위내의 탄소에 결합된 수소 수이고 15는 triethylsilyl기의 수소 수이다. 위의 식으로 부터 구한 TESS의 silyl화도는 2.6이었다. 원소분석하여 측정된 TESS의 탄소는 55.66%였고 수소는 9.77%였으며, 이 값으로 구한 TESS의 silyl화도는 2.3이었다.

TMSSA의 수소핵자기공명스펙트럼을 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 0.1 ppm부근에서 trimethylsilyl기에 있는 수소에 기인하는 피이크를 나타내었고 1.9 ppm에서 아세틸기에 존재하는 수소에 기인하는 피이크가 나타났으며 3.5~5.5

ppm에서 전분단위내에 존재하는 수소에 기인하는 폭넓은 피이크가 나타났다.¹⁵

부분아세틸화 전분의 에스테르화도는 Fig. 2에 나타난 TMSSA의 수소핵자기공명스펙트럼으로 측정할 수가 있었다. 1.9 ppm부근의 아세틸기의 수소 피이크 면적과 3.5~5.5 ppm의 전분단위의 탄소에 결합된 수소의 피이크 면적으로 부터 starch acetate의 아세틸화도를 다음과 같은 식으로 계산하였다.

$$X = \frac{\text{acetyl기의 메틸기 수소에 기인한 피이크의 면적}}{\alpha\text{-D-glucose단위의 수소에 기인한 피이크의 면적}} \times \frac{7}{3}$$

X는 아세틸화도를 나타내고 7은 α-D-glucose단위내의 수소 수이고 3은 아세틸기 내의 수소 수이다. 위의 식으로 구한 아세틸화도는 0.3였다. 합성한 부분아세틸화 전분의 에스테르화도 즉 아세틸화도는 KOH수용액으로 그 에스테르기를 분해시킨 뒤 과량의 KOH를 염산으로 적정하여 측정된 결과는 0.4이었다.

합성한 TMSSA의 trimethylsilyl화도는 Fig. 2의 수소핵자기공명스펙트럼에서 0.1 ppm부근의 trimethylsilyl기의 피이크면적과 3.5~5.5 ppm부근의 전분단위의 수소피이크면적으로 부터 다음의 식으로 계산하였다.

$$X = \frac{\text{trimethylsilyl기의 메틸기 수소에 기인한 피이크의 면적}}{\alpha\text{-D-glucose단위의 수소에 기인한 피이크의 면적}} \times \frac{7}{9}$$

여기서 X는 trimethylsilyl화도를 나타내고 7은 α-D-glucose단위내의 탄소에 결합된 수소 수이고 9는 trimethylsilyl기의 수소 수이다. 그 값은 2.5이었다.

TESS와 TMSSA의 용해도 및 점도. 합성된 silyl-starch의 용해성을 조사한 결과를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 보는 바와 같이 TESS는 비극성 용매나 염소를 함유하는 용매에 용해하였으나 극성

Table 1. Solubility Test of Trialkylsilylstarches^a

| Solvent | TMSSA | TESS |
|-------------------|-------|------|
| CHCl ₃ | S | O |
| Tetrahydrofuran | S | O |
| Benzene | S | O |
| DMF | O | X |
| Cyclohexane | X | O |
| DMSO | S | X |
| NMP | O | X |
| n-Hexane | X | O |
| Xylene | S | O |

^a Measured at room temperature.
O : soluble, S : swollen, X : insoluble

이 큰 디메틸포름아미드(DMF)와 디메틸설폭사이드(DMSO)와 같은 용매에서는 용해되지 않았다. 전분은 극성이 큰 용매속에서 가열하였을 때 이외는 용해하지 않으나 triethylsilyl기가 결합된 전분이 비극성용매 내지 극성이 크지 않은 염소를 함유하는 용매에 잘 용해한다는 것은 TESS의 소수성이 커졌다는 것을 의미한다. 한편 TMSSA는 DMF와 NMP에 큰용해성을 나타내었다. 벤젠을 용매로 하여 25°C에서 측정된 TESS의 inherent viscosity는 0.15 dl/g였다. NMP를 용매로 하여 25°C에서 측정된 TMSSA의 inherent viscosity는 0.22 dl/g였다.

전분유도체/P(HB-co-HV)블랜드의 상용성. 고분자-고분자블랜드의 상용성을 조사하는 방법중에 하나는 블랜드의 Tg를 관찰하는 방법이다.¹⁵ 일반적으로 상용성이 좋은 고분자블랜드는 한개의 예리한 Tg를 나타내고 부분적인 상용성을 나타내는 고분자블랜드는 상대편 Tg쪽으로 이동된 2개의 Tg를 나타낸다.

TESS/P(HB-co-HV)계의 DSC thermogram을 Fig. 3에 나타내었다. 이 그림에서 보는 바와 같이 순수한 P(HB-co-HV)와 TESS의 Tg는 각각 -8°C와 105°C였다. TESS/P(HB-co-HV) 무게비가 80/20의 경우 P(HB-co-HV)쪽의 Tg가 3°C로 이동하고 TESS의 Tg는 88°C에서 나타났다. 그 비가 60/40일 때 P(HB-co-HV)의 Tg는 8°C에서 나타났고 TESS의 Tg는 90°C에서 나타났다. 40/60일 때 P(HB-co-HV)

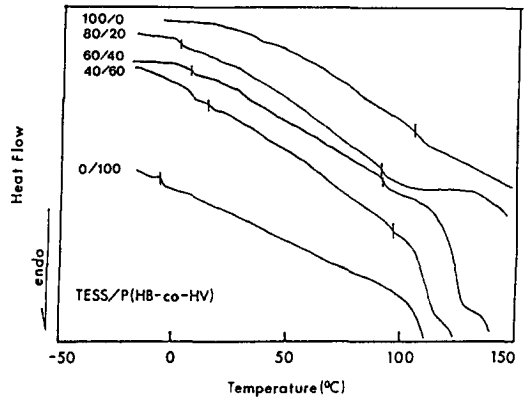


Fig. 3. DSC thermograms of TESS/P(HB-co-HV) blends prepared by casting from chloroform solutions.

의 Tg가 14°C에서 나타났고 TESS의 Tg는 95°C에서 나타났다. 이들 블랜드의 TESS의 Tg는 P(HB-co-HV)의 Tg쪽으로 이동하였고 P(HB-co-HV)의 Tg는 TESS의 Tg쪽으로 이동하였으므로 이 결과는 TESS와 P(HB-co-HV)사이 에 부분적인 상용성을 가진다는 것을 의미한다.

TMSSA/P(HB-co-HV)계의 DSC thermogram을 Fig. 4에 나타내었다. 이 그림에서 보는 바와 같이 순수한 TMSSA와 P(HB-co-HV)의 Tg는 각각 114°C와 -6°C였다. TMSSA/P(HB-co-HV) 무게비 60/

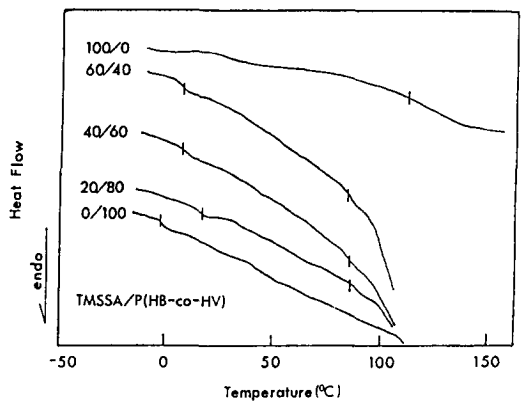


Fig. 4. DSC thermograms of TMSSA/P(HB-co-HV) blends prepared by casting from chloroform solutions.

40의 경우 P(HB-co-HV)쪽의 Tg가 8°C로 이동하였고 TMSSA의 Tg는 83°C에서 나타났다. 그 비가 40/60일때 P(HB-co-HV)쪽의 Tg가 8°C에서 나타났고 TMSSA의 Tg는 85°C에서 나타났다. 그 비가 20/80일때 P(HB-co-HV)의 Tg는 18°C에서 나타났고 TMSSA의 Tg는 85°C에서 나타났다. TMSSA/P(HB-co-HV)계도 TESS/P(HB-co-HV)계처럼 그 성분의 Tg가 상대편 Tg쪽으로 조금씩 이동하였다. 이 결과는 TMSSA와 P(HB-co-HV)는 부분적인 상용성이 있다는 것을 뜻한다.

전분유도체/P(HB-co-HV) 블렌드의 분해성.
TESS/P(HB-co-HV) 블렌드필름(40/60 wt%)의 분해성을 살펴 보기 위해서 실온에서 30일간 pH 3 및 pH 9의 완충용액에 담구어 두었던 필름 표면의 전

자현미경사진(B)와 (C) 그리고 완충용액에 담구어 두지 않았던 필름표면의 전자현미경사진(A)를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 사진 (A)의 표면은 매끈하지만 사진(B)와 (C)의 표면은 침식된 부분이 고르게 많이 분포된 것을 볼 수 있다. 이 결과는 TESS/P(HB-co-HV)사이에 상용성이 있다는 것을 뜻할 뿐만아니라 이 블렌드가 pH 3 과 pH 9에서 분해성을 가진다는 것을 뜻한다.

TMSSA/P(HB-co-HV)블렌드의 분해성에 미치는 pH의 영향 및 조성의 영향을 살펴보기 위해 이 계의 60/40 wt% 블렌드필름의 표면사진(A), (B) 및 (C)와 40/60 wt% 블렌드필름의 표면사진(D), (E) 및 (F)를 Fig. 6에 나타내었다. (A)와 (D)는 완충용액에 담구어 두지 않았던 필름의 사진이고 (B)와

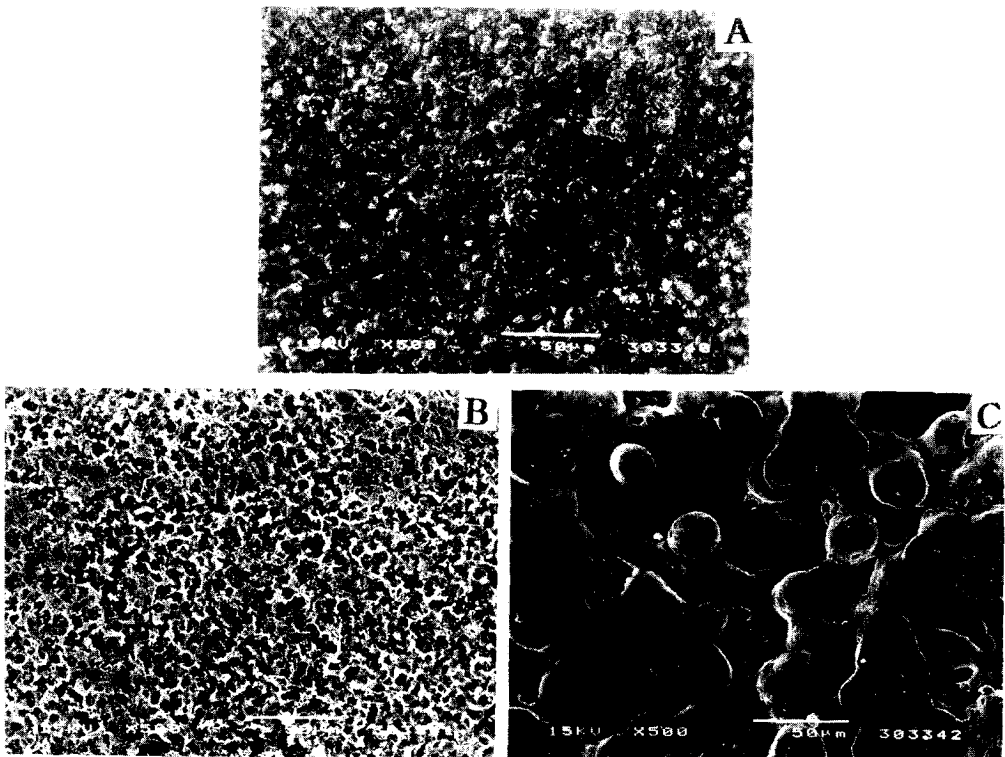


Fig. 5. Scanning electron micrographs of TESS/P(HB-co-HV)(60/40 wt%) blends before(A) and after soaking in the buffer solutions of pH 3(B) and pH 9(C) for 30 days.

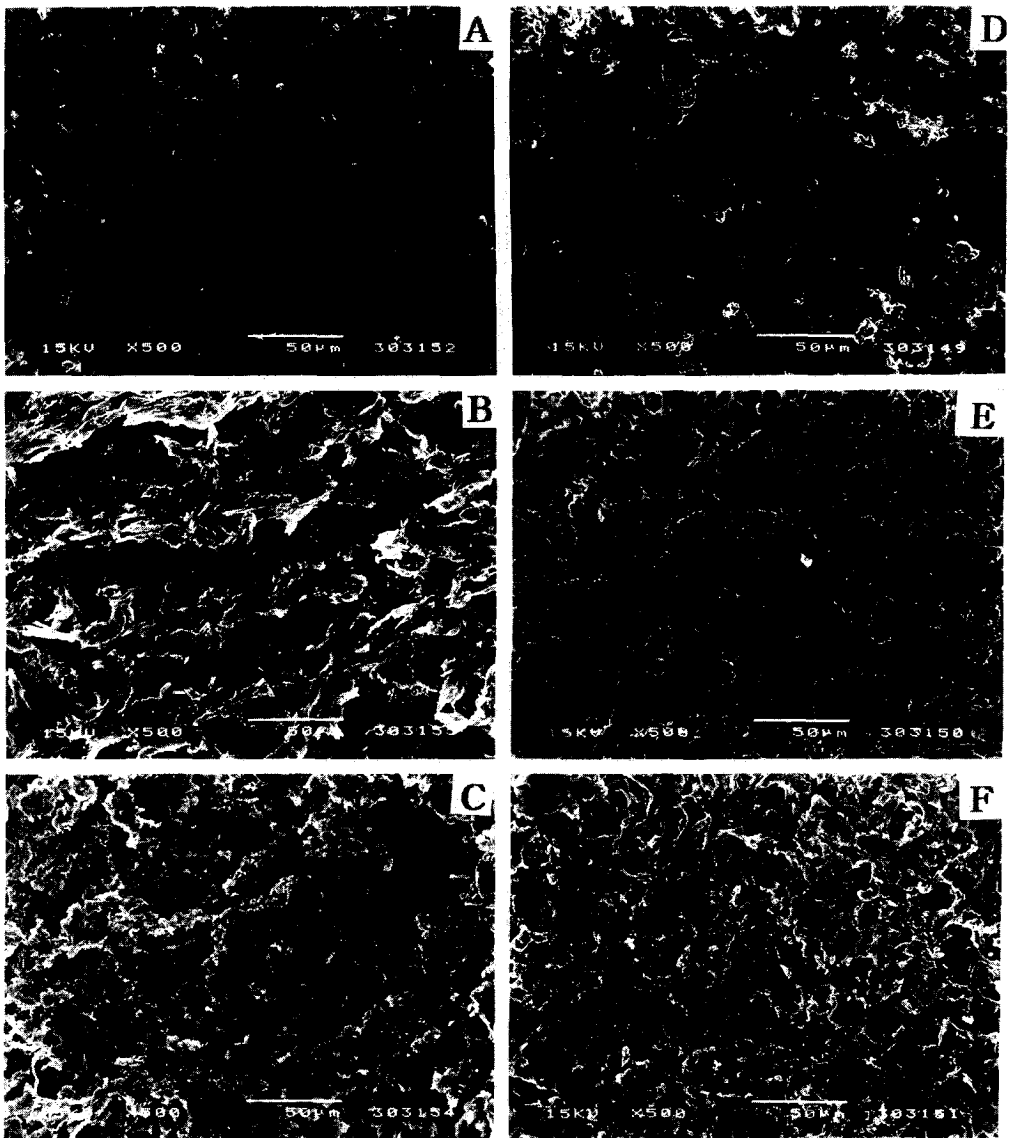


Fig. 6. Scanning electron micrographs of TMSSA/P(HB-co-HV) (60/40 wt%) blends [before(A) and after soaking in the buffer solutions of pH 3(B) and pH 9(C) for 30 days] and those of TMSSA/P(HB-co-HV) (40/60 wt%) blends [before(D) and after soaking in the buffer solutions of pH 3(E) and pH 9(F) for 30 days].

(E)는 실온에서 pH 3의 완충용액에 30일간 담구어 두었던 필름의 사진이며 (C)와 (F)는 pH 9의 완충용액에서 pH 3에서와 마찬가지로 조건에 두었던 필름의 사진이다. 우선 사진(A), (B) 및 (C)를 살펴

면 사진(A)는 필름표면이 매끈하나 사진(B)와 (C)는 필름표면이 많이 부식되었으므로 이것은 이들 블렌드도 TESS/P(HB-co-HV) 블렌드처럼 산성과 알칼리성 영역의 수용액에서 분해되는 것을 뜻한다. 이

결과는 사진 (D), (E) 및 (F)에서도 마찬가지였다. 또 사진(B)와 (C)를 비교해 보고 그리고 사진(E)와 (F)를 비교해 보면 (B)보다 (C)가 그리고 (E)보다 (F)가 더 부식된 것을 볼 수 있다. 이것으로부터 이들 블렌드는 pH 3에서 보다 pH 9에서 쉽게 분해된다는 것을 알 수 있다. 사진(B) 및 (C)를 사진(E) 및 (F)와 비교해 보면 분명하지는 않지만 (B)와 (C)가 (E)와 (F)보다 더 많이 침식된 것같이 보인다. 즉 TESS/P(HB-co-HV)(60/40 wt%)계가 TESS/P(HB-co-HV)(40/60 wt%)계보다 더 많이 분해된 것같이 보인다. 여기서 한가지 덧붙인다면 사진(B), (C), (D) 및 (F) 중 어느것이나 부식된 구멍이나 부식된 부분이 균일하게 분포된 것을 볼 수 있다. 이것은 바로 TMSSA/P(HB-co-HV)블렌드가 상용성이 있다는 것을 시사하는 것이다.

결 론

클로로트리에틸실란과 전분을 반응시켜 피리딘존재하에서 silyl화도 2.6정도의 TESS를 합성하였다. 또 아세틸화도 0.4의 starch acetate와 클로로트리메틸실란을 피리딘 존재하에서 반응시켜 silyl화도 2.5정도의 TMSSA를 합성하였다. TESS의 inherent viscosity는 0.15 dl/g였고, TMSSA의 inherent viscosity는 0.22 dl/g였다. TESS는 비극성용매 내지 극성이 약한 용매에 대단히 좋은 용해성을 나타내었고 TMSSA는 극성의 용매에 좋은 용해성을 나타내었다. TESS와 TMSSA는 P(HB-co-HV)와 부분적인 상용성을 가진다는 것이 Tg에 의해 확인되었고 또한 전자현미경사진에 의해서도 확인되었다. TESS/P(HB-co-HV)블렌드와 TMSSA/P(HB-co-HV)블렌드는 산성과 알칼리성 영역의 수용액에서 분해성을 나타내었고 전자영역에서 보다 후사영역에서 큰 분해성을 나타내었다.

이 연구는 1992년도 교육부 학술진흥재단 신소재 분야 연구비에 의해 연구되었으며 이에 심심한 사의를 표합니다.

참 고 문 헌

1. R. P. Westhott, F. H. Otey, C. L. Mehlretter, and C. R. Russell, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.*, **13**, 123 (1974).
2. USP 4,021,388 (1977).
3. USP 4,133,784 (1979).
4. USP 4,337,181 (1982).
5. F. H. Otey, A. M. Mark, C. L. Mehlretter, and C. R. Russell, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.*, **13**, 90 (1974).
6. N. Stacy, Z. J. Lu, Z. X. Chem, and R. Narayan, *Soc. Plast. Eng. Ann. Tech. Conf.* 47th, 1362(1989).
7. S. M. Goheen and R. P. Wool, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 2691 (1991).
8. I. H. Ji, Y. S. Choi, S. K. Lee, K. E. Min, and W. S. Kim, *Polymer(Korea)*, **16**, 320 (1992).
9. Y. S. Choi, K. H. Yeo, S. K. Lee, H. S. Lim, and W. S. Kim, *Polymer(Korea)*, **17**, 674 (1993).
10. W. P. Pawlowski, S. S. Sankar, and R. D. Gilbert, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **25**, 3355 (1987).
11. R. Lohmar and C. E. Rist, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4298 (1950).
12. I. A. Wolff, D. W. Olds, and G. E. Hilbert, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 346(1951).
13. J. W. Muller and E. Pacsu, *Ind. Eng. Chem.*, **34**, 1209(1942).
14. C. M. Buchanan, J. A. Hyatt, and W. Lowman, *Macromolecules*, **20**, 2750 (1987).
15. O. Olabish, L. M. Robeson, and M. T. Shaw, "Polymer-Polymer Miscibility". Academic Press, New York, 1979, P120.