

Polyester의 개질에 관한 연구 IV. Butanediol Unit가 Polyethylene Terephthalate의 물성에 미치는 영향

안 태 완 · 이 동 호* · 박 현 목 · 박 병 식**

서울대학교 공과대학 공업화학과
*경북대학교 공과대학 고분자공학과
**제일합섬연구소
(1987년 5월 20일 접수)

Copolyester Studies IV. The Effects of Butanediol Units on the Properties of Polyethylene Terephthalate

Tae-Oan Ahn, Dong-Ho Lee*, Hyun-Mok Park, and Byung-Sik Park**

Department of Chemical Technology, Engineering College, Seoul National University

**Department of Polymer Science, Engineering College, Kyungpook National University*

***Research Institute, Cheil Synthetic Textiles Co., Ltd.,*

(Received May 20, 1987)

요 약 : PET의 개질을 위하여 DMT와 EG 이외에 제3성분으로서 부탄디올(BD), 1,2-BD, 1,3-BD 및 1,4-BD를 사용하여 용융축중합 방법에 의해 copolyester를 제조하였다. 핵자기 공명 분석에 의해 copolyester의 구조와 조성을 확인하였으며, DSC 분석에 의해 열적성질을 조사하여 구조적 차이, 특히 조성과 사슬의 유연성에 따른 영향에 대해 고찰하였다. copolyester의 용점은 BD 단위의 함량이 증가함에 따라 감소하였으며, 이 경향은 Flory 식에 잘 부합되었다. BD 단위의 함량이 증가함에 따라 copolyester의 유리전이온도와 결정화온도는 감소하였으나 BD 단위의 함량이 copolyester의 저온결정화온도에 미치는 영향은 BD의 구조에 따라 서로 다른 경향을 보였다. 1,3-BD를 포함한 copolyester에 있어서, 결정화도는 1,3-BD 단위의 함량 증가에 따라 감소하였으며 이 결과 흡습성은 증가하였다.

Abstract : For the modification of polyethylene terephthalate(PET) the butanediol(BD) isomers, 1,2-BD, 1,3-BD or 1,4-BD were introduced as third components. Copolyester was prepared from dimethyl terephthalate(DMT), ethylene glycol(EG) and BD by melt polycondensation method with varying the amounts of EG and BD. The chemical structure of the copolyester was confirmed and the composition of the copolyester was determined by nuclear magnetic resonance spectroscopy(NMR). Thermal properties obtained with differential scanning calorimetry (DSC) were discussed in terms of structural differences, particularly the effects of composition and chain flexibility. The melting temperature(T_m) of the copolyester was decreased with

increasing mole % of BD units and correlated with Flory's equation. The glass transition temperature(T_g) and the crystallization temperature(T_c) of the copolyester were decreased with increasing mole % of BD unit. The effects of BD units on the cold crystallization temperature(T_{cc}) were dependent on the structure of BD. The degree of crystallinity measured by density was decreased with increasing mole % 1,3-BD unit, while moisture regaining of the copolyester was increased with increasing mole % of 1,3-BD unit.

서 론

Polyethylene terephthalate(PET)는 고결정성 고분자로서 물리적, 기계적 성질이 우수하여 섬유, 필름 및 기타 성형 재료로 널리 사용되고 있으나 일반적으로 흡습성, 염색성, 제전성, 난연성 등이 좋지 않으며 또 결정화 속도가 늦어 수축 변형이 일어나서 성형 가공시 공업적인 어려움이 많다. 이러한 단점들을 보완하기 위해 PET의 주사슬에 제3의 단량체를 공중합시켜 사슬의 유연성을 증가시킴으로써 물성개선을 꾀하려는 연구들이 많이 진행되어 왔다.¹ Charch,² Coleman³ 등에 의하면 제3의 단량체로서 분자량이 큰 디올을 사용하면 물리적 성질의 심한 손실이 없이 PET의 몇가지 단점을 보강할 수 있다고 한다. 선형의 디올에 대해서는 많이 연구되어 있으나 가지를 가진 디올이 공중합 되었을 경우 copolyester의 구조와 물성과의 관계에 대해 체계적으로 밝혀진 바가 없으며 propanediol의 이성질체에 대한 연구가 최근에 행하여 졌다.⁴ 그리고 본 실험에서는 디올로서 1,2-butanediol (1,2-BD), 1,3-butanediol (1,3-BD) 또는 1,4-butanediol (1,4-BD) 등의 BD 이성질체를 제3의 단량체로 사용하여 copolyester를 제조하고 1,2- 또는 1,3-BD 단위가 copolyester의 여러가지 열적성질에 미치는 영향을 조사하고 1,4-BD의 경우와 비교하여 이들 상호간의 관계를 고찰해 보았다. 또 1,3-BD을 사용한 경우의 결정화도와 흡습성도 조사하였다.

실 험

시 약

Dimethyl terephthalate(DMT)는 일본 Mitsui Petrochemical사 제품을 메탄올에 재결정하여 사용하였으며 ethylene glycol(EG)은 일본 Kanto Chemical사의 1급 시약을 나트륨금속을 EG 100ml 당 1g의 비율로 넣고 1시간 동안 질소 기류하에서 환류하여 수분을 제거한 후 증류하여 사용하였다. 1,2-BD는 일본 Tokyo Kasei사 1급 시약을, 1,3-BD는 독일 Merck사 특급 시약을, 1,4-BD는 일본 Tokyo Kasei사 특급 시약을 그대로 사용하였다. 촉매로 사용된 아세트산나트륨($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), 아세트산칼슘($\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 삼산화안티몬(Sb_2O_3) 등은 일본 Wako Chemicals사 1급 시약을 그대로 EG에 녹여 사용하였고 titanium tetra-*n*-butoxide(TTB)는 일본 Mitsubishi사의 것을 톨루엔에 묽혀⁵ 사용하였다. 용매로 사용한 페놀, 1, 1, 2, 2-사염화에탄 및 삼플루오르화아세트산(TFA)은 특급 시약을 그대로 사용하였으며 비용매로 사용한 메탄올은 공업용을 증류하여 사용하였다.

공 중 합

Copolyester의 합성은 일반적인 용융 축중합 방법으로 행하였다.⁶ 그리고 TTB를 촉매로 사용한 경우에는 3.7% 톨루엔 용액으로 DMT에 대해 0.2wt%를 넣었다.

분 석

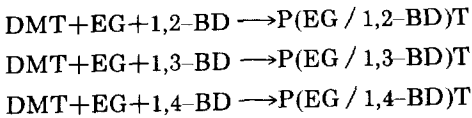
점도 측정은 전보와 같이 행하였으며⁶ 구한 환원 점도는 0.55-0.63의 값을 가졌는데 이는 제반 물성 측정에 충분한 점도라고 볼 수 있었다. 핵자기공명 분석도 전보에 보고한 바와 같은 방법

으로 시행하였다.⁷ 열적 성질은 DSC를 사용하여 측정하였으며 밀도를 측정하여 결정화도를 구하였다.⁶ 그리고 copolyester 분말을 직경 0.06인치의 모세관을 사용한 미국 Instron사의 Model 3211 Capillary Rheometer로 방사한 다음 서서히 냉각시켜 결정성 monofilament를 제조하여 진공 건조기에서 24시간 건조시킨 후 상온, 상압에서 일주일동안 방치하였다. 이렇게 하여 습기를 함유한 시료의 흡습량을 미국 Thomas사 적외선 습도 천칭으로 측정하여 무게 분율로 구하였다.

결과 및 고찰

Copolyester의 합성

DMT와 EG 외에 제3의 단량체로 1,2-BD, 1,3-BD 또는 1,4-BD를 사용하여 copolyester를 얻었고, 디올 단량체의 반응성을 고려하여 안티몬화합물 등을 촉매로 사용할 경우에는 BD의 DMT에 대한 반응성이 보다 작으므로⁵ 먼저 BD와 DMT를 1시간 정도 반응시켜 메탄올이 유출된 후 EG를 더하여 반응시켰으며, 티탄화합물을 촉매로 한 경우에는 EG와 BD를 함께 넣어 반응시켰다. 이때 반응 종료점을 메탄올이 더 이상 유출되지 않는 점으로 정하였다. 이렇게 하여 얻은 oligomer를 260-280°C, 0.1-0.3torr의 진공에서 1-3시간 반응시켜 아래의 copolyester를 구하였다.



Copolyester의 분석

핵자기공명 분석 : Copolyester 내에 결합된 단량체인 1,2-BD의 존재를 확인하기 위하여 homopolyester인 PET, poly(1,2-butylene terephthalate) (PBT-1,2)와 copolyester인 P(EG / 1,2-BD)T의 핵자기공명 스펙트럼을 얻어 Fig.1에 나타내었다.

이 그림에서 copolyester에 1,2-BD가 함유되어

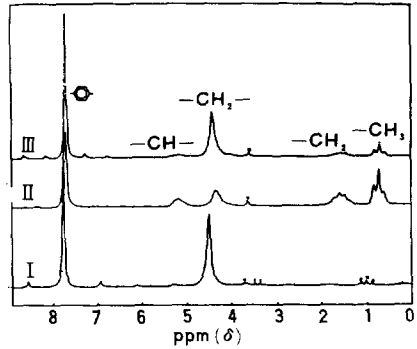


Fig. 1. NMR spectra of PET (I), PBT-1,2(II) and P(EG / 1,2-BD)T (70mole % / 30mole %) (III).

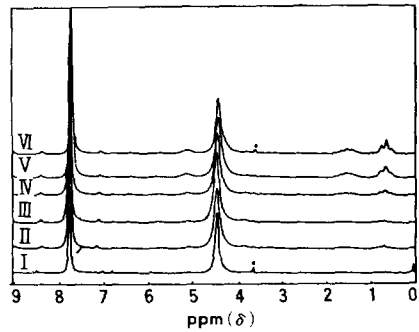


Fig. 2. NMR spectra of P(EG / 1,2-BD)T with different compositions of diols. EG / 1,2-BD(mole % / mole %) : (I), 96 / 4 ; (II), 92 / 8 ; (III), 95 / 5 ; (IV), 85 / 15 ; (V), 77 / 23 ; (VI), 70 / 30.

PBT-1,2와 마찬가지로 0.7, 1.5 및 5.2ppm에서 피이크가 나타남을 알 수 있었으며 PBT-1,2의 경우에 4.3ppm에서 나타나는 -CH₂-의 수소피이크와 PET의 4.5ppm에서 볼 수 있는 -CH₂-수소 피이크가 겹쳐서 나타났다. 그리고 1,2-BD의 양이 증가함에 따라 1,2-BD에 기인하는 0.7, 1.5, 5.2ppm의 피이크가 커지는 경향을 Fig.2에서 알 수 있었다.

P(EG / 1,3-BD)T의 경우에는 1,3-BD가 함유됨에 따라 PBT-1,3의 특성피이크인 1.1, 1.8 및 5.1ppm의 수소피이크가 생겨나며 4.2ppm의 -CH₂-피이크는 PET의 4.5ppm의 -CH₂-피이크와 겹

쳐서 넓게 나타났다. 이와같은 방법에 의해 copolyester 에 BD가 포함되어 있음을 알 수 있었다.

BD단량체의 함량: 핵자기공명 스펙트럼의 피이크 면적을 비교하여 어떤 성분을 정량하는 법은 copolyester의 경우에도 널리 이용되고 있다.⁷ CH₃-피이크의 적분치가 가장 커서 정량하기에 편리하므로 P(EG/1,2-BD)T의 경우에는 0.7ppm의 CH₃-피이크와 7.8ppm에서 나타나는 DMT의 페닐렌 피이크와의 관계에 의하여 copolyester 내의 1,2-BD의 함량을 정량하였고 P(EG/1,3-BD)T의 경우에도 마찬가지로 1.1ppm의 CH₃-피이크와 7.8ppm의 페닐렌 피이크를 이용하여 1,3-BD의 함량을 측정하였다. 위의 방법으로 각 copolyester에 들어 있는 BD 단량체의 함량을 구하여 Fig.3에 주었다.

여기에서 알 수 있듯이 안티산화합물등을 촉매로 사용한 경우에는 공단량체의 조성보다 약간 적은 조성의 BD가 공중합되나 촉매가 티탄화합물인 경우에는 보다 많은 조성의 BD가 copolyester에 포함되어 있으며 BD 이성체의 구조에 따른 조성의 변화는 거의 볼 수 없었다. 즉 copolyester에 포함된 BD의 함량은 그 구조에는 거의 영향

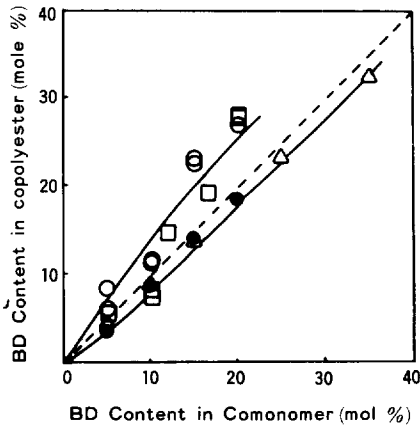


Fig. 3. Relation of BD content in comonomer and copolyester. (□), P(EG/1,2-BD)T by Ti catalyst; (○), P(EG/1,3-BD)T by Ti catalyst; (●), P(EG/1,3-BD)T by Sb catalyst; (△), P(EG/1,4-BD)T by Sb catalyst.

을 받지 않으나 사용된 촉매의 종류에 따라 변하는 것을⁸ 알았다.

Copolyester의 열적 성질

Copolyester 사슬의 구조변화에 따른 열적성질의 변화를 알아보기 위하여 DSC로 열분석을 행하였으며 이때 얻은 승온 및 강온 열곡선을 Fig. 4에 주었다.

이러한 곡선으로 유리 전이온도(T_g), 저온 결정화온도(T_{cc}), 녹는점(T_m) 및 결정화온도(T_c) 등과 BD 함량과의 관계를 구하였다.

유리 전이온도(T_g): Copolyester의 1,2-BD, 1,3-BD 또는 1,4-BD의 함량 변화에 따른 T_g를 구하여 Fig.5에 나타내었다.

이 그림에서 보면 1,2-BD의 함량이 증가함에 따라 T_g가 감소하나 그 정도가 미미한 것을 알 수 있는데 이러한 결과는 1,2-propanediol이 첨가될 때에 30mole%의 함유량까지 T_g가 거의 변화

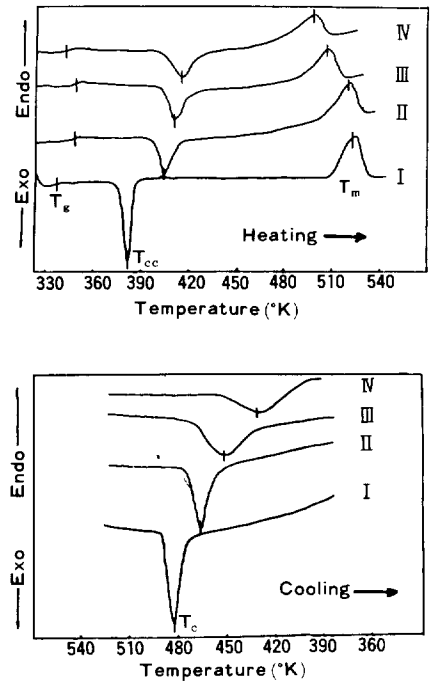


Fig. 4. DSC diagram of P(EG/1,2-BD)T. EG/1,2-BD(mole%/mole%); (I), 100/0; (II), 96/4; (III), 92/8; (IV), 81/19.

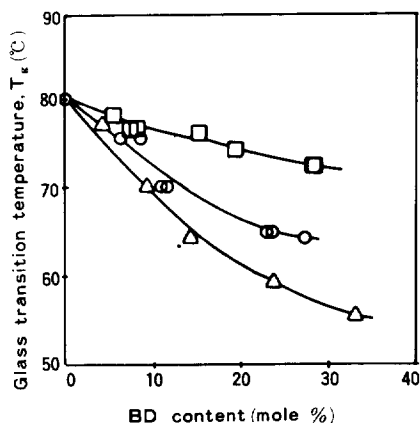


Fig. 5. Effect of BD content on the glass transition temperature of copolyester. (□), P(EG / 1, 2-BD)T; (○), P(EG / 1,3-BD)T; (△), P(EG / 1,4-BD)T.

가 없는 것과⁴ 유사한 현상이었다. 그러나 1,3-BD의 함량이 증가할수록 Tg가 점차 감소하였는데 이러한 현상은 copolyester의 경우에 가장 많이 볼 수 있는 현상으로^{9,10} copolyester 사슬내에 1,3-BD가 들어감에 따라 사슬의 유연성이 증가되어 Tg가 감소 되는 것으로 생각되었다.

이러한 결과를 직선구조의 1,4-BD가 공중합되었을 경우와 비교해 보면 1,2-BD나 1,3-BD가 함유된 copolyester의 Tg가 감소하는 정도가 1,4-BD가 함유된 경우보다 적음을 볼 수 있는데, 이는 copolyester 사슬에 결합되어 있는 -C₂H₅이나 -CH₃기가 존재함에 따라 conformation 사이의 에너지 장벽이 커져 사슬의 유연성이 감소하기⁵ 때문이라고 생각되었다.

저온 결정화 온도(Tcc): 비결정상태의 중합체에 열을 가할때에 Tm 이하에서 결정화가 일어날 수 있으며 이러한 저온 결정화가 PET의 승온과정에서도 일어난다고 보고되어 있다. 비결정이지만 결정화할 수 있는 중합체의 결정화능(crystallizability)을 Tcc로 나타낼 수 있으며 결정화 속도가 늦어 결정화가 어려울수록 보다 높은 Tcc를 나타내게 된다. 그리고 저온결정화에는 Tg의 변화가 결정화속도에 보다 큰 인자가 된다.⁴

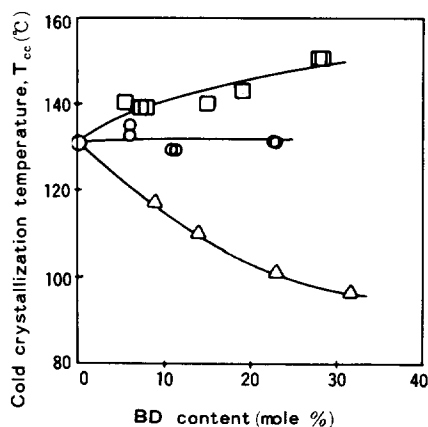


Fig. 6. Effect of BD content on the cold crystallization temperature of copolyester. (□), P(EG / 1, 2-BD)T; (○), P(EG / 1,3-BD)T; (△), P(EG / 1,4-BD)T.

비결정상태인 copolyester를 승온할때 결정화가 되는 Tcc의 변화를 BD 함량에 따라 구하여 Fig. 6에 나타내었다.

그림에서 보면 1,4-BD의 함량이 증가함에 따라 Tcc의 감소 즉 결정화속도의 증가를 알 수 있으며 1,2-BD의 경우에는 반대로 함량에 따라 결정화속도가 감소하였다. 그리고 1,3-BD의 경우에는 Tcc의 변화를 거의 볼 수 없었다.

이러한 현상은 1,4-BD의 첨가에 따라 Tg가 감소하여 확산이동이 쉬워진 효과와 사슬의 유연성이 증가하여 결정격자로의 배열이 용이해진 결과로 볼 수 있었다. 1,2-BD의 경우에는 Tg가 소량 감소하는 것을 고려해 볼때 가지로 있는 에틸기의 수가 증가함에 따라 사슬의 유연성이 감소하여 배열이 어려워지기 때문이라고 생각되었다. 그리고 1,3-BD의 경우에는 Tg의 감소에 의한 확산이동의 효과와 메틸기가 존재함에 따른 사슬의 유연성 감소가 서로 상쇄되어 결정화속도의 변화가 거의 없다고 생각되었다.

Tg의 감소에 따른 효과를 제외한 사슬의 구조 변화에 따른 결정화속도를 보기 위하여 (Tcc-Tg)를 구하여¹⁰ 함량에 따른 변화를 Fig.7에 나타내었다.

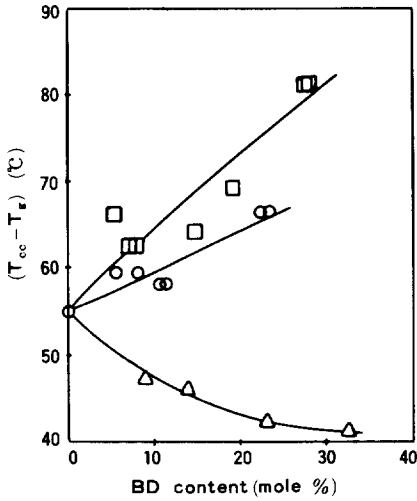


Fig. 7. Effect of BD content on the $(T_{cc}-T_g)$ value of copolyester. (□), P(EG / 1,2-BD)T; (○), P(EG / 1,3-BD)T; (△), P(EG / 1,4-BD)T.

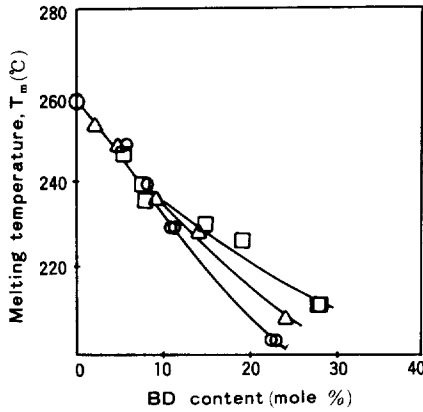


Fig. 8. Effect of BD content on the melting temperature of copolyester. (□), P(EG / 1,2-BD)T; (○), P(EG / 1,3-BD)T; (△), P(EG / 1,4-BD)T.

여기에서 알 수 있듯이 1,4-BD의 경우에는 사슬의 유연성이 증가하여 배열이 용이함에 따라 결정화가 쉬우나 1,3-BD의 경우에는 그 함량에 따라 $(T_{cc}-T_g)$ 가 증가하였는데, 그 이유는 메틸기의 존재에 따라 사슬의 유연성이 감소하여 결정화가 어렵기 때문이며 1,2-BD는 보다 큰 에틸기를 가져 결정화를 더욱 어렵게 만든다고 볼 수 있었다.

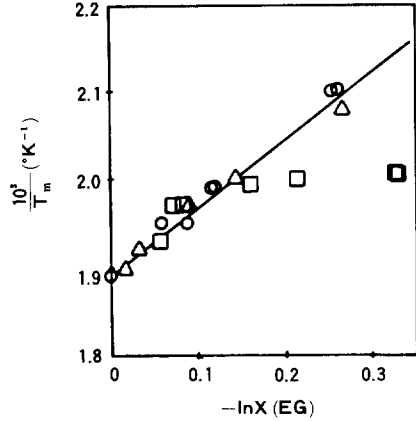


Fig. 9. Relation of melting point with copolyester composition. (□), P(EG / 1,2-BD)T; (○), P(EG / 1,3-BD)T; (△), P(EG / 1,4-BD)T.

녹는점(T_m): BD의 함량에 따른 copolyester의 T_m 의 변화를 얻어 Fig.8에 나타내었다.

여기에서 알 수 있듯이 BD의 함량 몰%가 증가함에 따라 BD의 종류에 무관하게 T_m 이 감소하나 10몰%이상의 BD 함량에서는 1,2-BD < 1,4-BD < 1,3-BD의 순으로 감소폭이 증가하였다. 이러한 현상은 두 디올단량체의 결정격자가 같지 않음에 따른 결정성의 감소에 의한 것이라고 생각되며¹² 그 정도가 서로 다르다는 것을 나타내고 있었다.

공중합체의 조성과 T_m 과의 관계를 나타낸 Flory 식¹³을 이용하여 $1/T_m$ 을 $-\ln X$ 에 대해 도시하면 직선이 되고 (Fig.9 참조) 이 직선의 기울기에서 구한 반복단위당 녹음열, ΔH_u 값은 2500cal / mole이었다. 그러나 Fig.9에서 알 수 있듯이 1,2-BD가 15몰% 이상으로 많이 함유된 copolyester의 경우에는 그 녹는점이 Flory식을 벗어났는데 이러한 현상은 1,2-BD가 결정화에 참여할 수도 있다는 것을 암시하였다.

결정화 온도(T_c): 중합체의 결정화가 어려우면, 즉 결정화속도가 감소하면 결정화온도는 낮아지게 된다. 따라서 BD의 함량에 따른 T_c 를 측정하여 Fig. 10에 표시하였으며 BD의 몰%가 증가함에 따라 T_c 가 감소한다는 것을 알았다.

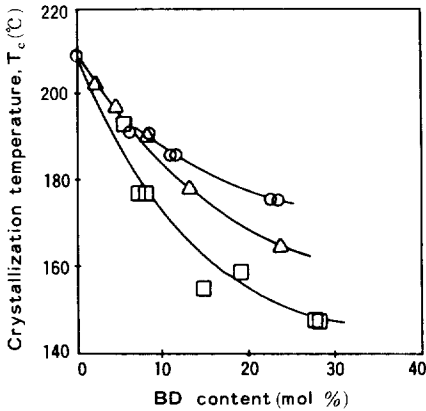


Fig. 10. Effect of BD content on the crystallization temperature of copolyester. (□), P(EG/1,2-BD)T; (○), P(EG/1,3-BD)T; (△), P(EG/1,4-BD)T.

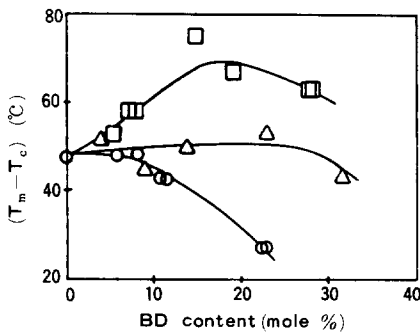


Fig. 11. Effect of BD content on the $(T_m - T_c)$ value of copolyester. (□), P(EG/1,2-BD)T; (○), P(EG/1,3-BD)T; (△), P(EG/1,4-BD)T.

이러한 결과는 T_m 이 감소하게 됨에 따라 기핵형성이 어려워지는 효과와 결정화에 참여하기 어려운 BD의 함량이 증가함에 따른 결정화의 어려움이 함께 나타난 것으로 설명될 수 있었다. 따라서 Fig. 8의 T_m 이 감소한 정도는 1,2-BD < 1,4-BD < 1,3-BD인 반면에 T_c 의 감소 정도가 1,3-BD < 1,4-BD < 1,2-BD의 순으로 커지게 되었다.

T_m 의 감소에 의한 효과를 제외한 사슬의 구조 변화에 따른 결정화속도를 관찰하기 위해 BD의 함량에 따른 $(T_m - T_c)$ 의 변화를 구하여 Fig. 11에 주었다.

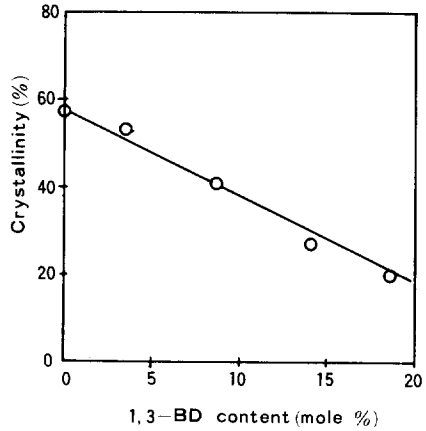


Fig. 12. Effect of 1,3-BD content on the crystallinity of P(EG/1,3-BD)T.

이 그림에서 1,3-BD나 1,4-BD의 경우에는 함량에 따라 결정화속도가 거의 변화가 없으나 10몰%이상의 1,3-BD 또는 30몰%이상의 1,4-BD는 결정화속도를 증가시키는 것을 알 수 있었다. 그리고 1,2-BD의 경우에는 에틸기 때문에 결정화가 방해되나 15몰% 이상의 함량에서는 마찬가지로 결정화가 촉진되었다.

결정화도 및 흡습성

1,3-BD의 함량 증가에 따른 결정성의 변화를 보기 위하여 밀도측정에 의한 결정화도를 구하였으며 또 결정화도가 흡습성에 미치는 영향을 살펴보았다.

Fig. 12에서 1,3-BD의 함량이 증가할수록 결정화도가 감소함을 볼 수 있는데 이는 다음의 2가지 원인으로 생각될 수 있었다. 첫째는 PET보다 상대적으로 밀도가 낮은 1,3-BD가 결합되어 결정화도가 감소되는 것으로 생각되고 둘째로는 copolyester가 용융상태에서 결정화할때 1,3-BD가 사슬의 결정화를 방해하여 결정성장이 저해되는데 기인된다고 생각되었다. 그리고 Fig. 13에는 1,3-BD 함량에 따른 흡습량의 변화를 나타내었다.

여기에서 1,3-BD의 함량이 증가함에 따라 흡습량은 증가함을 볼 수 있는데 이는 수분의 흡착이 비결정영역에서 일어난다는 사실을 고려할 때 쉽게 이해될 수 있었다.

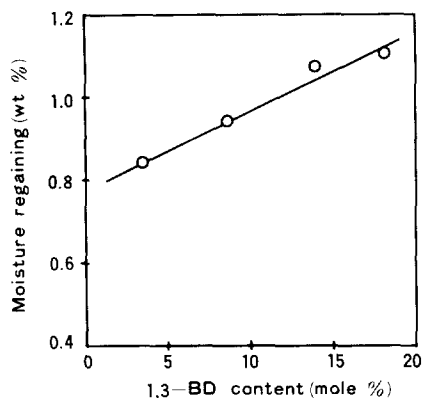


Fig. 13. Effect of 1,3-BD content on the moisture regaining of P(EG / 1,3-BD)T.

결 론

PET의 물성 변화를 기하기 위하여 PET의 합성시 1,2-BD, 1,3-BD 또는 1,4-BD 등의 BD 이성체를 제3의 단량체로 사용하여 copolyester를 합성하였다. 핵자기공명 분석에 의하여 생성된 copolyester에 함유된 BD의 함량을 정량하였으며 그 결과 사용한 촉매에 따라 함량이 다르다는 것을 알았다.

Copolyester의 구조와 열적 성질간의 상호관계를 살펴보기 위하여 DSC 분석을 행하였으며 그 결과 Tg, Tm 및 Tc는 BD의 종류에 관계없이 BD함량의 증가에 따라 감소하였다. 또 1,4-BD의 함량에 따라 Tcc도 감소하였다. 그러나 치환기를 가진 1,2-BD나 1,3-BD를 포함한 copolyester의 Tcc는 감소하지 않았으며 더구나 1,2-BD의 경우에는 Tcc가 증가하는 경향을 나타내었다. 1,3-BD를 포함한 copolyester에 있어서 밀도 측정

으로부터 구한 결정화도는 1,3-BD 함량의 증가에 따라 감소하였으며 그 결과 흡습성은 증가하였다.

참 고 문 헌

1. L. Szego, *Adv. Polym. Sci.*, **31**, 89(1979).
2. W. H. Charch and J. C. Shivers, *Text. Res. J.*, **29**, 536(1959).
3. D. Coleman, *J. Polym. Sci.*, **14**, 15(1954).
4. T. O. Ahn, T. W. Hwang, J. H. Kim, and H. M. Chung, *Polymer(Korea)*, submitted.
5. Z. Florjanzyk, B. Deopura, R. S. Stein, and O. Vogl, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **20**, 1051(1982).
6. T. O. Ahn, G. W. Cho, and S. W. Lee, *Polymer (Korea)*, **8**, 415(1984).
7. T. O. Ahn, G. W. Cho, and S. W. Lee, *Polymer (Korea)*, **7**, 205(1982).
8. T. Yu, H. Bu, J. Chem, J. Mei, and J. Hu, *Makromol Chem.*, **187**, 2697(1986).
9. W. Marra, R. H. Peters, and R. H. Still, *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 1063(1979).
10. J. G. Campa, J. Guzman, J. Ahajo, and E. Riando, *Makromol. Chem.*, **181**, 3163(1981).
11. E. A. Turi, (ed.), "Thermal Analysis in Polymer Characterization", p. 68, Heyden & Son Inc., Philadelphia, 1981.
12. F. R. Diaz, R. R. Larrain, A. Fresno, and R. S. Ramirez, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **19**, 729(1981).
13. P. J. Flory, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 848(1955).