

Polyurethane – Poly(butylene terephthalate) Multiblock 공중합체의 합성과 열적 성질

안 태 완 · 윤 영 주* · 정 한 모**

서울대학교 공과대학 공업화학과 · *국방과학 연구소 · **울산대학교 자연과학대학 화학과
(1988년 8월 27일 접수)

Synthesis and Thermal Properties of Polyurethane – Poly (butylene terephthalate) Multiblock Copolymers

Tae Oan Ahn, Young Joo Youn*, and Han Mo Jeong**

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

**Agency for Defense Development P. O. Box 35, Daejeon, 300-600, Korea*

***Dept. of Chemistry, University of Ulsan, 680-749, Korea*

(Received August 27, 1988)

요 약 : Poly(butylene terephthalate)(PBT) oligoester, 1,4-butanediol, 그리고 methylene-bis-(4-phenylisocyanate)를 반응시켜 polyurethane (PU)-PBT multiblock 공중합체 (BC)를 합성하고, BC중 PBT block의 함량과 분자량의 변화에 따른 열적 성질의 변화를 관찰하였다. 용융 후 급냉시킨 BC에서 한개의 유리전이온도 (T_g)를 관찰할 수 있었으며, 이는 각 block의 길이가 짧아 충분한 상분리가 일어나지 못함을 보여준다. 녹는점 (T_m)과 결정화 온도(T_{mc})는 PU domain의 함량이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였다. 한편 PBT block의 함량이 일정한 경우, PBT block의 분자량이 클수록 PBT domain과 PU domain의 상분리가 큼을 T_g , T_m 으로 부터 관찰할 수 있었다.

Abstract : Polyurethane(PU)-poly(butylene terephthalate)(PBT) multiblock copolymers (BC'S) were synthesized from PBT oligoester, 1,4-butandiol, and methylene-bis-(4-phenylisocyanate). The change of thermal properties due to the change of the content or the molecular weight of PBT block in BC was studied. BC's, quenched after melting, have a single glass transition temperature(T_g), which shows that the length of the blocks in BC is not long enough to occur sufficient phase separation. Melting temperature(T_m) and crystallization temperature(T_{mc}) were increased with the content of the PU block in BC. From the thermal properties, such as T_g or T_m , better separation of phase was observed in the BC synthesized from PBT oligoester of larger molecular weight.

서 론

최근 polymeric alloy 등과 같은 다성분 고분자재의 구조와 성질에 관한 연구가 많이 보고되고 있는데,¹ 블록 공중합체는 two-phase계의 모델 화합물로 학문적 응용 가치가 클 뿐 아니라,² 상용성이 좋지 못한 두 고분자의 상용성을 증대시키는 emulsifying effect를 가지므로³ 공업적 응용 가치도 커서 블록 공중합체에 관한 관심은 점차 증대되고 있다.⁴ 이러한 블록 공중합체에 관한 연구는 주로 스티렌-부타디엔 등의 glassy-rubber diblock 혹은 triblock 공중합체에 관한 논문이 주종을 이루고 있으며,⁵ (AB)_n형의 multiblock 공중합체에 관한 연구는 aramide-polybutadiene,⁶ polycarbonate-poly(oxyethylene)⁷ 등 몇가지 multiblock 공중합체를 제외하고는 대부분 hard segment와 soft segment가 multiblock으로 연결된 polyurethane(PU) elastomer의 구조와 성질의 규명에 집중되어 있다.^{8,9}

PU elastomer의 경우 soft segment를 poly-(ϵ -caprolactone)⁸등의 aliphatic polyester나 poly(tetramethylene glycol)⁹등의 polyol류를 주로 사용하고 있는데, 본 연구에서는 이러한 soft segment 대신 poly(butylene terephthalate) (PBT)를 사용한 (AB)_n형 multiblock 공중합체를 제조하여 PBT block의 함량과 분자량에 따른 공중합체의 열적 성질의 변화를 관찰하였다.

실 험

시 약

Methylene-bis-(4-phenylisocyanate) (MDI)와 1,4-butanediol(BD)은 동경화성제 특급시약을 그대로 사용하였고, dimethyl terephthalate(DMT)는 일본 Mitsui Petrochemical사의 제품을 메탄올에 재결정하여 사용하였다. 용매인 1,1,2,2-tetrachloroethane (TCE)과 tetrahydrofuran (THF)은 Merck사제 특급시약을 사용하였고, 비

용매인 메탄올은 공업용을 증류하여 사용하였고, 아세톤은 1급시약을 상압 증류한 후 나트륨에 일주일간 담귀 두었다 재 증류하여 사용하였다. 촉매로 사용한 (CH₃COO)₂ Ca·H₂O, CH₃COONa·3H₂O, Sb₂O₃들은 일본 Wako Chemical사의 1급시약을 그대로 BD에 녹여 사용하였다.

PBT Oligoester (OE)의 합성

OE는 용융축합 방법으로 합성하였다.¹⁰ 에스테르 교환 반응은 Vigrex column과 교반기가 부착된 4구 분리 반응조에 DMT 1mol, BD 2.8mol, 촉매로(CH₃COO)₂ Ca·H₂O 0.122g, CH₃COONa·3H₂O 0.216g, Sb₂O₃ 0.080g을 BD에 녹여 넣고 교반시키면서 215℃에서 반응시켰으며, 용융축합 반응은 에스테르 교환반응에서 합성된 올리고머를 중합용 3구 플라스크에 넣고 질소 치환을 한 다음 중합온도 250℃에서 20분간 서서히 2.0torr 이하로 감압시키면서 과량의 BD를 받아내고, 이후 1.5torr 이하로 감압된 상태에서 중합시켰다.

NCO- 말단기를 갖는 OE(NTOE)의 합성

OE 1mol을 TCE 300ml에 녹인 다음 Liebig 냉각기와 교반기가 부착된 4구 분리 반응조에 넣고 80℃로 가열하였다. 그 후 MDI 2.9mol을 100ml의 TCE에 용해시켜 10분간에 걸쳐 천천히 적하시키면서 질소 기류하에 반응시켰다. 적하가 끝난 후 침전된 반응물은 흡입 여과시켜 아세톤으로 수차례 세척한 후, 상온, 10mmHg에서 72시간 동안 진공 건조하였다.¹¹

BC의 합성

NTOE 합성에서와 동일한 반응 장치로 NTOE 1mol을 TCE 400ml에 용해시킨 다음, 4구 반응조에 넣고 80℃로 가열하였다. 그 후 MDI와 BD를 각각 전체량의 절반을 반응조에 투입하여 2시간 동안 질소 기류하에서 교반시키면서 반응시킨 후, 나머지 MDI와 BC를 넣고 4시간 더 반응시켰다. 반응 후 반응물은 과량의 메탄올에 침전시키고, 침전된 반응물은 여과 후 메탄올로 수차례 세척한 뒤 60℃, 10mmHg에서 48시간 동안 진공 건조하였다.¹²

PU-PBT Multiblock 공중합체(BC)의 합성

PU-PBT multiblock 공중합체의 합성은 3단계의 반응으로 진행하였다. 우선 DMT와 과량의 BD를 축합 중합시켜 OH 말단기를 갖는 OE를 합성하고, 이를 MDI와 반응시켜 NCO-말단기를 갖는 NTOE를 합성한 후, 제조된 NTOE를 BD, MDI와 반응시켜서 공중합체를 제조하였다.

반응물의 분석

핵자기 공명 분석은 Jeol사의 JNM-MH-100 NMR Spectrometer를 사용하여, 시료를 0.1g/ml의 농도로 trifluoroacetic acid에 녹여 상온에서 핵자기공명 스펙트럼과 적분 곡선을 함께 얻었다.

고분자의 열적 성질은 시료 3.00±0.01mg을 알루미늄 팬에 넣고 용융시킨 후 액체질소에 급냉시킨 다음 20°C/min의 속도로 승온시키면서 유리전이온도(T_g), 저온결정화온도(T_{cc}), 녹는점(T_m)을 구하였으며, 결정화온도(T_{mc})는 시료를 각 시료의 녹는점 보다 20°C 높은 온도에서 5분간 녹인 후 20°C/min의 속도로 강온시키면서 구하였다. 측정은 Perkin-Elmer사의 DSC-4를 사용하였다.

원소분석은 Yanaco사의 MT-2 CHN-Corder를 사용하였고, 적외선 분광분석은 KBr pellet을 만들어 Jasco사의 DS-701G를 사용하여 분석하였다.

OE, BC의 수평균분자량(\bar{M}_n), 중량평균분자량(\bar{M}_w), polydispersity(\bar{M}_w / \bar{M}_n)는 용매로 o-chlorophenol을 사용하여 25°C에서 Waters사

의 LC-240 겔투과크로마토그래피(GPC)를 사용하여 분석하였다.

결과 및 고찰

PBT Oligoester(OE)의 합성

일반적인 용융 축합 방법¹⁰으로 DMT와 BD로부터 합성한 OE의 분자량과 열적 성질을 Table 1에 나타내었는데, 용융 축합 반응의 시간에 따라 진공도가 높아지면서 분자량이 커짐을 볼 수 있으며, 분자량이 클수록 T_m 과 T_{mc} 가 높아지는 일반적인 경향을 보이고 있다.¹³

NCO-말단기를 갖는 OE(NTOE)의 합성

NTOE는 OE와 MDI를 식 (1)과 같이 반응시켜 얻었으며,¹¹ 미 반응의 MDI는 반응 후 아세톤으로 세척하여 제거하였다. 반응물의 구조를 정성적으로 확인하기 위하여 적외선 분광분석을 행하였으며 분석결과를 Fig. 1에 도시하였다.

Fig. 1(A)에서 보면 3400cm⁻¹에서의 N-H stretching band와 2250cm⁻¹에서의 -N=C=O stretching band가 나타남을 볼 수 있으며, 이는 OE의 말단기인 OH기와 MDI가 반응하였음을 정성적으로 보여준다. 위 반응을 정량적으로 확인하기 위하여 원소분석을 행하여 그 결과를 Table 2에 나타내었는데, 질소의 함량으로부터 계산한 수율은 95-98%의 수율로 2-5% 정도의 말단기 미 반응 상태로 남아 있음을 알 수 있다. 한편 Table 2에서 분자량이 작을수록 반응 수율이 큰

Table 1. PBT Oligoesters

Polymer Sample No.	Polycondensation Reaction Temp. (°C)	Polycondensation Reaction Time (min)	Final Vacuum (Torr)	Number Average Molecular Weight (\bar{M}_n) by GPC	Melting Temperature (°C)	Crystallization Temperature (°C)
OE 1	250	10	1.50	1,000	187	154
OE 2	250	25	0.91	2,100	199	169
OE 3	250	40	0.52	2,500	202	170
OE 4	250	55	0.42	3,000	205	173
OE 5	250	80	0.38	4,300	211	182
OE 6	250	110	0.29	5,000	213	184

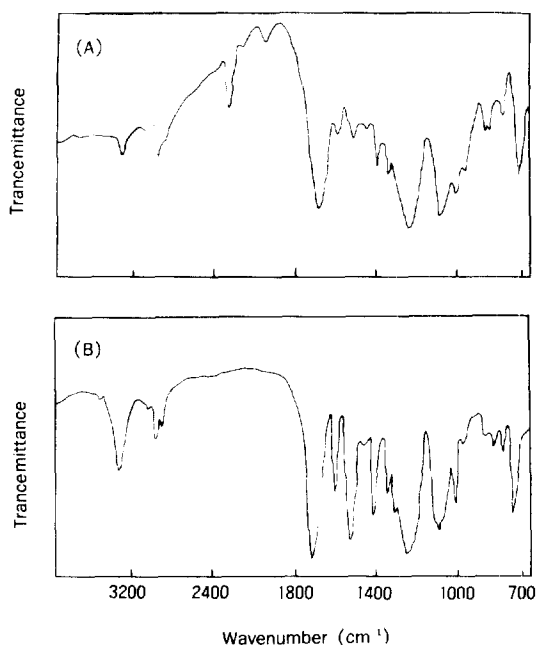


Fig. 1. Infrared spectra of (A) NTOE-4 and (B) BC-50.

것은 OE의 분자량이 작을수록 말단 OH기의 반응성이 큼에 기인하는 것으로 생각된다.

PU-PBT Multiblock 공중합체(BC)의 합성

BC는 NTOE를 TCE에 녹인 후 MDI와 BD를 넣고 질소를 통과시키면서 80°C에서 6시간 동안 식(2)와 같이 반응시켜 얻었다.¹² 반응물의 feed중 NCO기와 OH기의 몰비는 Table

Table 2. Nitrogen Content in NCO-Terminated Oligoesters

Polymer Sample No.	Nitrogen Content in NTOE(wt %)		Yield (%)
	Calculated	Experimental	
NTOE-1	2.77	2.73	98
NTOE-2	1.82	1.76	96
NTOE-3	1.73	1.69	97
NTOE-4	1.50	1.44	96
NTOE-5	1.20	1.15	95
NTOE-6	1.04	0.99	95

3에 표시한 바와 같이 1.02:1로 하였으며, BC내의 PU block의 무게는 MDI unit와 BD unit의 무게를 합한 값으로 10-90wt% 범위에서 변화시켰다. 반응 생성물 중 MDI와 BC로만 구성된 소량의 PU 단일 중합체는 THF로 추출하여 제거하였으며, BC는 96-98wt%의 수율로 얻을 수 있었다.

합성된 BC의 구조와 조성은 적외선 분광 분석과 핵자기 공명 분석으로 조사하였다. Fig. 1의 (B)에 BC-50의 적외선 분광 스펙트럼을 도시하였는데, Fig. 1의 (A)와 (B)를 비교해 보면 (B)에서는 (A)에서 볼 수 있는 2250cm⁻¹에서의 NCO 말단기의 특성피크가 없어지고, 3380cm⁻¹에서 수소 결합된 N-H stretching band와 1530cm⁻¹에서의 in plane N-H bending와 C-N stretching band가 크게 증가됨을 볼 수 있으며, 이는 NTOE의

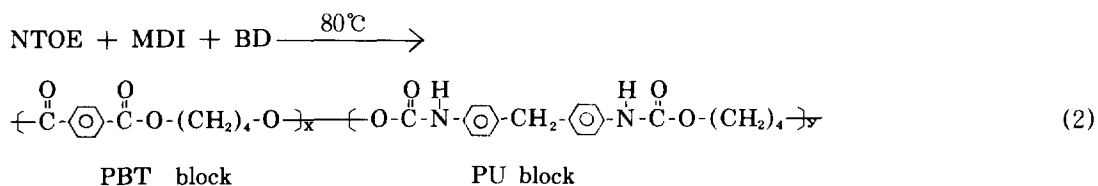
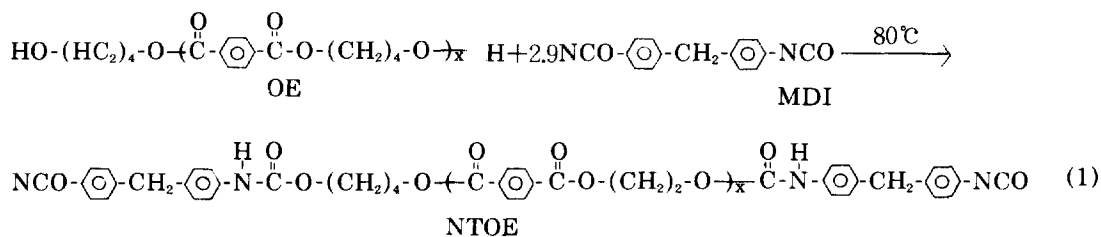


Table 3. PU-PBT Multiblock Copolymers

Polymer Sample No.	Number Average Molecular Weight (\bar{M}_n) of Oligoester	Mole Ratio of Coreactants OE / MDI / BD	PU Block wt% of Feed	PU Block wt% in BC
BC - 1000	1000	1.00 / 3.26 / 2.20	50	48
BC - 3000	3000	1.00 / 9.18 / 8.00	50	47
BC - 5000	5000	1.00 / 15.30 / 14.00	50	47
BC - 10	3000	1.00 / 2.06 / 1.00	10	9
BC - 25	3000	1.00 / 3.02 / 2.00	25	24
BC - 50	3000	1.00 / 9.18 / 8.00	50	47
BC - 75	3000	1.00 / 27.54 / 26.00	75	73
BC - 90	3000	1.00 / 73.40 / 72.00	90	87

NCO 말단기와 MDI가 BD와 반응하여 우레탄

결합, $\begin{matrix} \text{H} & \text{O} \\ | & || \\ -\text{N} & -\text{C}-\text{O} \end{matrix}$ 을 갖는 BC로 전이되었음을 보여 준다. 한편 N-H stretching band와 C=O stretching band는 각각 수소결합한 경우의 위치인 3340cm^{-1} 와 1730cm^{-1} 에서 크게 나타나고, 수소결합하지 않은 경우의 위치인 3480cm^{-1} 와 1780cm^{-1} 에서는 그 피크의 크기가 작은 것으로 부터 BC내에 강한 수소결합이 존재함을 알 수 있다.¹⁴ 한편 BC내의 각 block의 조성은 핵자기 공명 분석으로 정량하였다. 즉 BC의 화학 구조식은 다음 식(3)과 같이 나타낼 수 있는데, Fig. 2의 BC-50의 핵자기공명 스펙트럼에서 PBT block의 (a), (b), (c) 세 종류 proton의 피크가 각각 7.9, 4.6, 1.9ppm에서 나타나고, PU block의 (d), (e), (f), (g), (h) 다섯 종류의 proton 피크가 각각 6.9, 3.7, 4.4, 1.7, 8.9ppm에서 나타남을 볼 수 있다. 본 실험에서 합성한 BC중의 PU block과 PBT block의 조성은 각각 6.9ppm과 7.9ppm에서 나타나는 aromatic proton의 피크 면적으로부터 정량하였으며¹⁵ 그 값을 Table 3에 나타내었다. 한편 Table

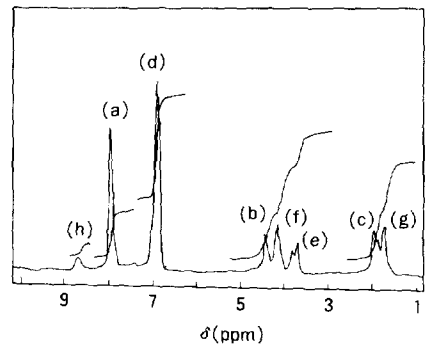


Fig. 2. NMR spectrum of BC-50.

3에서 BC중에 함유된 PU block의 조성이 처음 feed양 보다 적은 것은 일부 PU 단일 중합체가 생성되어 THF로 추출됨에 의한 것으로 생각된다.

합성한 BC의 분자량과 분자량 분포를 GPC로 분석하여 Table 4에 나타내었는데, 중량 평균 분자량이 40,000-90,000 범위에 있어 제반 물성의 측정에 충분한 분자량으로 생각되며, 분자량 분포가 2-3의 범위에 있어 분자량 분포의 차이에 의한 물성 변화도 거의 배제할 수 있는 것으로

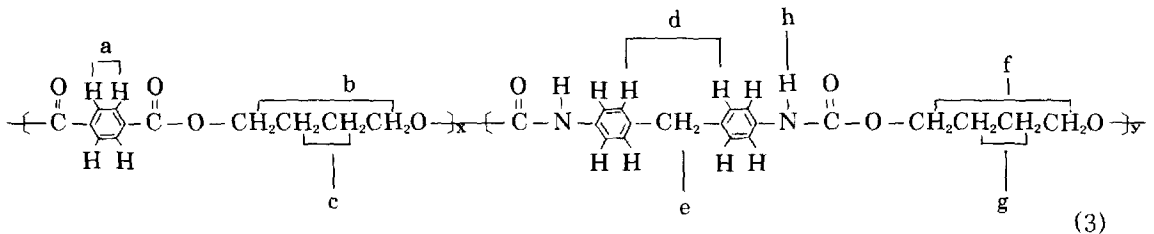


Table 4. Molecular Weight and Polydispersity of BC by GPC

Polymer Sample No.	Number Molecular Weight (\bar{M}_n)	Average Molecular Weight (\bar{M}_w)	Polydispersity (\bar{M}_w / \bar{M}_n)
BC-1000	18000	47000	2.61
BC-3000	25000	61000	2.44
BC-5000	31000	68000	2.19
BC- 10	15000	40000	2.66
BC- 25	17000	43000	2.53
BC- 50	25000	61000	2.44
BC- 75	36000	78000	2.16
BC- 90	43000	89000	2.07

생각된다.¹⁶ 한편 BC의 분자량이 PU block의 함량이 많을수록 증가하는 것은 feed중 디올인 OE와 BD중 분자량이 작아 반응성이 큰 BD의 상대적 양이 증가함에 의한 것으로 생각된다.

BC의 열적 성질

BC 중 PU 혹은 PBT block의 함량 변화에 따른 열적 성질의 변화를 DSC로 측정하였다. Fig. 3에 PBT block으로 OE 4를 사용한 BC중의 PU block의 함량에 따른 T_g 변화를 도시하였는데 전 조성 범위에서 BC는 한개의 T_g 를 가지며, PU block의 함량이 증가함에 따라 T_g 가 증가하는 양상을 보이고 있다. Block 공중합체는 각 block 분자량, 두 block 사이의 상용성의 정도 등에 따라 한개 혹은 두개의 유리전이온도를 가지는데,^{17,18} 본 논문의 BC가 한개의 T_g 를 가지는 것은 BC를 구성하는 각 block의 길이가 그다지 길지 못해 충분한 상분리가 일어나지 못하기 때문으로 생각된다. 즉, PU elastomer의 경우 soft segment의 길이가 150Å, hard segment의 길이가 25Å 수준으로 보고 되었는데,¹⁹ 본 논문의 BC도 각 block의 길이가 이 정도 수준으로 용융 후 액체 질소속에서 급냉시킨 경우 충분한 상분리가 일어나지 못할 것으로 생각된다.²⁰ Fig. 3에 공중합체의 T_g 변화를 설명하는 Pochan의 식(식(4))으로²¹ 계산된 값을 점선으로 나타내었는데, 실험값과 거의 일치하는 경향을 보여준다.

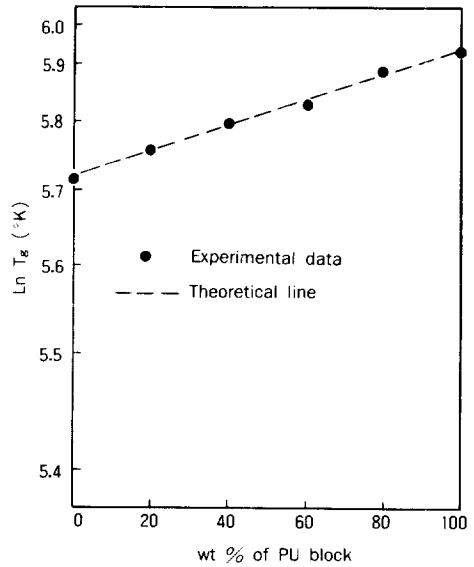


Fig. 3. $\ln T_g$ vs. wt% of PU block of BC.

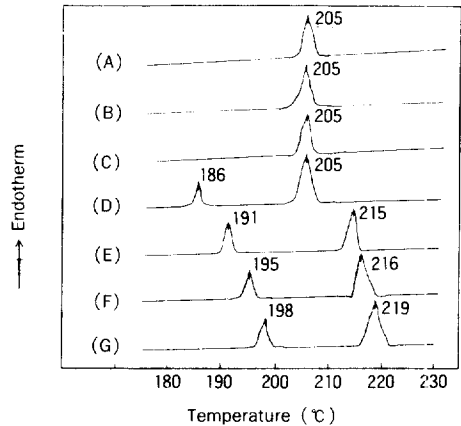


Fig. 4. Melting endothermic peaks of BC containing (A) 0, (B) 10, (C) 25, (D) 50, (E) 75, (F) 90, and (G) 100 wt% PU block.

$$\ln T_g = W_a \ln T_{ga} + W_b \ln T_{gb} \quad (4)$$

여기서 W_a, W_b 는 각 성분의 중량분율, T_{ga}, T_{gb}, T_g 는 각 단일중합체, 공중합체의 유리전이 온도이다.

Fig. 4에는 PBT block으로 OE4를 사용한 BC 중 PU block의 함량에 따른 DSC에서 관찰된

melting endotherm의 변화를 도시하였다. 일반적으로 MDI와 BD로 합성된 PU의 경우 두개의 T_m 이 관찰되며,²² 이러한 현상을 segment의 길이의 차이, domain 크기의 차이 등^{20,23}으로 설명한다. Fig. 4에서 보면 PBT block의 함량이 많은 경우 OE 4의 T_m 부근에 한개의 T_m 이 관찰되고, PU block의 함량이 많은 경우 PU 고유의 두개의 T_m 을 관찰할 수 있으며 PU block의 함량이 증가할수록 T_m 이 증가하는 경향을 보이고 있는데, 이는 PU block의 함량이 증가함에 따라 PU domain이 잘 형성되기 때문으로 생각된다.^{24,25}

PBT block으로 OE4를 사용한 BC를 DSC에서 용융 후 20°C/min 속도로 강온시킬때 결정화가 일어나는 T_{mc} 피크는 한개로 관찰되었으며, 그 온도는 Fig. 5에 도시한 바와 같이 PU block의 양이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였다. 고분자를 T_m 부근에서 결정화시킬 경우 결정화 속도는 T_m 과 결정화하는 온도의 차이, 즉 과냉각 정도에 크게 의존하므로,²⁶ Fig. 5의 이러한 경향은 PBT block의 양이 증가할수록 T_m 이 감소하므로 충분한 과냉각 정도를 갖기 위해 더 낮은 온도에서 결정화 하는 것으로 설명할 수 있다.

Table 5에는 PU block의 함량을 47-48wt%로 고정시키고 PBT block의 \bar{M}_n 값을 1000, 3000, 5000으로 변화시키면서 합성한 BC의 열적 성질을 나타내었다. T_g 와 T_{cc} 값은 PBT block의 \bar{M}_n 이 증가할수록 감소하는 경향을 보이고 있는데, T_g 가 감소하는 것은 PBT block의 분자량의 클수록 PBT domain이 잘 형성되기 때문으로 생각되며, T_{cc} 가 감소하는 것은 T_g 부근에서의 고분자의 결정화 속도는 결정화하는 온도와 T_g 의 차이

가 클수록 크므로²⁶ T_g 의 감소가 중요 원인으로 생각된다. 한편 T_m 은 PBT block의 T_m 이 PU block의 높은 온도에서 나타나는 T_m 과 비슷한 BC-3000과 BC-5000에서는 두개가, PBT block의 T_m 이 비교적 낮은 BC-1000에서는 세개가 관찰되었다. 또 PBT block의 분자량이 클수록 T_m 이 증가하는 경향을 보이고 있는데 이는 분자량이 클수록 PBT domain과 PU domain의 분리가 커져²⁷ PU 고유의 T_m 으로 근접하는 것으로 생각된다. 그리고 BC-3000의 T_{mc} 가 BC-5000보다 낮은 것은 앞 Fig. 5에서와 같이 T_m 의 감소로 설명할 수 있다.

결 론

DMT와 과량의 BD를 반응시켜 분자량이 서로 다른 여러 종류의 OE를 합성하고, 합성된 OE,

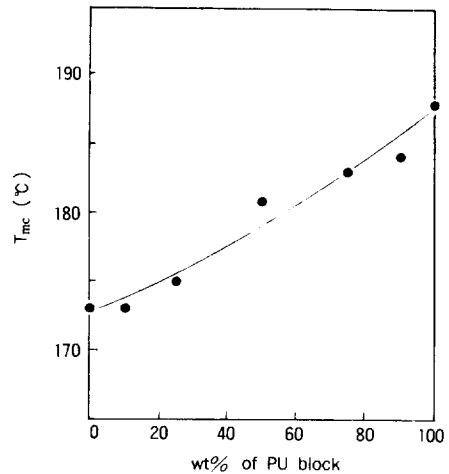


Fig. 5. T_{mc} vs. wt% PU block of BC.

Table 5. The Effect \bar{M}_n of PBT Block on the Thermal Properties of BC

Polymer Sample No.	Molecular Weight of PBT Block (\bar{M}_n)	Melting Temperature (°C)	Glass Transition Temp. (°C)	Crystallization Temp. (°C)	Cold Crystallization Temp. (°C)
BC - 1000	1000	175, 187, 196	70	not observed	116
BC - 3000	3000	186, 205	66	182	111
BC - 5000	5000	188, 212	64	191	104

MDI, 그리고 BD를 반응시켜 PU block의 함량이 10wt%-90wt% 범위의 BC를 합성하였으며, BC의 열적 성질을 조사한 결과:

1) BC는 PU block의 함량에 따라 증가하는 한개의 T_g 를 가졌으며 이로부터 PBT block과 PU block의 상분리가 크지 않음을 알 수 있었다.

2) BC 중의 PU block의 함량이 증가함에 따라 PU block의 성질이 크게 나타나 T_m 과 T_{mc} 가 증가하고, PU 고유의 두개의 T_m 을 갖는 경향을 보였다.

3) BC 중의 PBT block의 분자량이 클수록 PBT block과 PU block의 상분리가 큼을 T_g 와 T_m 의 변화로부터 관찰할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. D. R. Paul and J. W. Barlow, *Polymer*, **25**, 487(1984).
2. D. Rigby and R. J. Roe, *Macromolecules*, **17**, 1778(1984).
3. R. Fayt, R. Jeorome, and Ph. Teyssie, *J. Polym. Sci., Polym. Lett.*, **24**, 25(1986).
4. S. Bywater, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 104(1984).
5. S. Krause, Z. Lu, and M. Iskandar, *Macromolecules*, **15**, 1076(1982).
6. A. Tanioka, S. Tazaki, S. Ogatta, M. Kakimoto, and Y. Imai, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **6**, 585(1985).
7. T. Suzuki and T. Kotaka, *Polym. J.*, **15**, 15 (1983).
8. A. Balas, G. Patka, J. Foks, and H. Janik, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 2261(1984).
9. M. Shibayama, T. Kawauchi, T. Kotani, So. Nomura, and T. Matsuda, *Polym. J.*, **18**, 719 (1986).
10. T. O. Ahn, K. W. Cho, and S. W. Lee, *Polymer (Korea)*, **8**, 415(1984).
11. R. J. Ambrose and W. L. Hargenrother, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **60**, 15(1977).
12. N. S. Schneider and R. W. Matton, *Polym. Eng. Sci.*, **19**, 1122(1979).
13. P. C. Vilanova, S. M. Ribas, and G. M. Guzman, *Polymer*, **26**, 423(1985).
14. C. M. Bruentte and W. J. Macknight, *Macromolecules*, **15**, 71(1982).
15. A. E. Willard, "Instrumental Methods of Analysis", D. Van Nostrand, New York, 1981, P347.
16. R. F. Fedors, *Polymer*, **20**, 1055(1979).
17. S. Krause and A. M. Biswas, *Macromolecules*, **10**, 786(1977).
18. J. E. McGrath and A. J. Wunk, *Poly. Eng. Sci.*, **17**, 647(1977).
19. R. Bonart, *J. Macromol. Sci.*, **B2**, 115(1968).
20. L. M. Leung and J. T. Koberstein, *Macromolecules*, **19**, 706(1986).
21. P. R. Couchman, *Macromolecules.*, **11**, 1156 (1978).
22. L. Zabski and D. Weleda, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 2659(1980).
23. S. L. Samuels and G. L. Wilkes, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **11**, 807(1973).
24. L. L. Harrel, *Macromolecules.*, **2**, 607(1969).
25. J. Blackwell and C. D. Lee, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **21**, 2169(1983).
26. T. O. Ahn, T. W. Hwang, J. H. Kim, and H. M. Jeong, *Polymer (Korea)*, **11**, (1987).
27. U. Gaur and B. Wunderlich, *Macromolecules*, **13**, 1618(1980).