

방향족 폴리에스테르 중합물의 합성과 물성 ;
IV. Poly(ethylene-co-butylene 2,6-naphthalate)(PEBN)
공중합물의 합성 및 열적거동

박 상 순 · 김 인 기 · 임 승 순[†]
한양대학교 공과대학 섬유공학과
(1994년 1월 28일 접수)

Synthesis and Characterization of Aromatic Polyesters ;
IV. Synthesis and Thermal Behavior of Poly(ethylene-co-butylene
2,6-naphthalate)(PEBN) Copolyesters

Sang Soon Park, In Ki Kim, Seung Soon Im[†]
Dept. of Textile Eng., College of Eng., Hanyang University
(Received January 28, 1994)

요 약 : 주쇄내 ethylene unit와 butylene unit를 포함하는 poly(ethylene-co-butylene 2,6-naphthalate) (PEBN) 공중합물을 합성하여 ¹H-NMR, FT-IR, 그리고 원소분석법에 의해 조성관계를 살펴보았다. PEBN 공중합물의 주쇄내 butylene unit의 mol%가 증가할수록 고유점도(IV), 유리전이온도(Tg), 결정화온도(Tcc), 용점(Tm), 초기분해온도(Td)는 감소하였다. PEBN공중합물의 열안정성을 측정 한 결과, 상대적인 잔존부재는 butylene unit가 증가시 감소했다.

Abstract : Poly(ethylene-co-butylene 2,6-naphthalate) copolyesters containing ethylene unit and butylene unit in polyester backbone were prepared by melt polymerization and characterized by ¹H-NMR spectroscopy, FT-IR spectroscopy and element analysis. Intrinsic viscosity, glass transition temperature(Tg), crystallization temperature(Tcc), melting temperature(Tm) and decomposition temperature (Td) of PEBN copolyesters decreased with increase in the butylene unit mol% in the polyester backbone. For the relative thermal stability of PEBN copolyesters, an increase in butylene unit mol% resulted in a decrease of weight residue.

서 론

일반적으로 방향족 폴리에스테르중합물들은 제삼의 물질을 첨가시켜 구조변화를 주게 되면 성형 및 가공이 용이하게 된다고 알려져 있다.^{1~3} 특히 강직한 분자사슬로 인하여 가공이 어려운 것으로 알려진 poly(ethylene 2,6-naphthalate)^{4~11}은 탄소수가 긴 diol(i.e. 1,4-butanediol, 1,6-hexanediol etc.)등을 도입하여 공중합시키면 성형 및 가공에서 매우

효과적일 것이라고 예측할 수 있다. 이와 같이 성형 및 가공특성이 변화하는 것은 화학구조변화에 따라 용점, 결정화등의 특성이 달라지기 때문이다. 예로서 poly(ethylene terephthalate)(PET)는 출발물질(i.e. acid 또는 diol)들의 조성변화에 따라 결정화 거동이 크게 의존함이 보고되었다.^{12~15}

Negi 등¹²은 poly(ethylene-co-hexamethylene terephthalate)(PEHT)의 연구에서 1,6-hexanediol (HD)의 함량증가에 따라 에스테르그룹간의 유연성

이 증가하여 용점(T_m)이 감소함을 보고하였다.

Varma 등¹³은 poly(ethylene-co-octamethylene terephthalate)(PEOT)의 연구에서 1,8-octanediol (OD)의 함량증가에 따라 결정화온도(T_{cc}) 및 용점(T_m)이 감소하였고, 비밀도(specific density ; ρ_s)와 결정화도(X_c)값은 증가한다고 보고하였다.

Izard¹⁴는 terephthalic acid, sebacic acid와 ethylene glycol로부터 얻어진 poly(ethylene terephthalate-co-sebacate)공중합물에서 ethylene unit와 sebacate unit의 incorporation으로 결정화속도를 논의하였으며, 또한 Ishibashi 등¹⁵은 poly(ether-ester)공중합물의 용점이 조성에 따라 eutectic형태의 거동을 보임을 발표한 바 있었다.

따라서 본 연구에서는 dimethyl 2,6-naphthalate (DMN), ethylene glycol, 1,4-butanediol로 random copolyester인 poly(ethylene-co-butylene 2,6-naphthalate)(PEBN)공중합물을 합성^{16~19}하여 ¹H-NMR과 원소분석을 행하여 조성변화를 확인하였고, 조성별 고유점도, 밀도측정, 열적특성 및 열안정성 등을 살펴 보았다.^{20,21}

실 험

합 성. batch식 에스테르반응장치⁹를 이용하여 dimethyl 2,6-naphthalate(1.56 mol), ethylene glycol(E ; 2.15 mol), 1,4-butanediol(B ; 1.44 mol)를 취한 후, zinc acetate(1.5×10⁻⁴mol./mol, DMN)을 넣고 210°C에서 2시간 반응시켜 di(2-hydroxyethyl) 2,6-naphthalate/di-(4-hydroxybutyl) 2,6-naphthalate co-oligoester(E : B=60 : 40)를 합성하였다.

얻어진 co-oligoester 200 g을 antimony trioxide (1.5×10⁻⁶mol/g co-oligoester) 및 trimethyl phosphate(1.0×10⁻⁶mol/g co-oligoester)을 투입하여 285°C에서 감압(>0.2 mmHg)하 3시간동안 중축합 반응¹¹시켜 poly(ethylene-co-butylene 2,6-naphthalate)(PEBN ; E : B=60 : 40) 공중합물을 얻었으며, 상기조건으로 조성비를 달리하면서 여러가지

PEBN 공중합물을 합성하였다.

분 석. PEBN 공중합물의 고유점도는 o-chlorophenol을 사용하여 25±0.1°C에서 Ubbelohde 점도계로 측정하였고, 밀도는 밀도구배관을 이용하여 측정하였다. 공중합물의 투입조성과 실제조성을 비교하기 위하여 Nicolet 5-DX FT-IR spectrometer, Bruker AMX-300 ¹H-NMR spectrometer(용매 : TFA/CDCl₃(70/30))과 원소분석등을 행하였다.

시차주사열량분석기(Seikosha SSC/560 DSC)와 열중량분석법(Dupont 2100 TGA)을 이용하여 대기와 질소분위기에서 열적특성과 열안정성을 살펴보았다. PEBN 공중합물의 분해물을 살펴보기 위하여 combined pyrolyzer(JHP-3S, Japan Analytical Industry Co. Ltd.)를 이용하여 590°C에서 10초간 pyrolysis한 후, 생성된 분해물들을 GC/MS(TRIO-1000, V.G.)에 통과시켰다. 이때 GC 컬럼은 bonded dimethyl polysiloxane을 이동상으로 사용한 CBP-1(두께 ; 0.25 mm, 길이 ; 25 m, 내경 ; 0.22 mm)이었고, 컬럼온도는 50°C에서 15분간 유지하고 5°C/min로 250°C까지 올린 후, 250°C에서 20분간 유지하였다.

결과 및 고찰

Co-oligoesters의 반응성 평가. Fig. 1(a)는 di(2-hydroxyethyl) 2,6-naphthalate/di(4-hydroxybutyl) 2,6-naphthalate co-oligoesters 합성시 dimethyl 2,6-naphthalate(DMN), ethylene glycol(E), 1,4-butanediol(B)의 함량을 변화시켜 210°C에서 에스테르교환반응시켰을 때의 반응도(degree of reaction)를 나타낸 것이다. 반응물 50%를 기준으로 반응시간을 살펴보면, bis(2-hydroxyethyl 2,6-naphthalate)(BHEN) 30분, co-oligoester(E : B=95 : 5) 31분, co-oligoester(E : B=90 : 10) 39분, co-oligoester(E : B=80 : 20) 59분, co-oligoester(E : B=60 : 40) 92분, co-oligoester(E : B=40 : 60) 134분, co-oligoester(E : B=20 : 80) 157분, bis(4-hydroxybutyl 2,6-naphthalate)(BHBN) 162분으로

BD함량이 증가할수록 반응속도는 감소함을 알았으며, BHEN의 반응속도는 BHBN보다 5배정도 빠르게 나타났다. 그렇지만 1,4-butanediol 함량이 증가할수록 지속적인 반응이 진행되어 전체적인 전환률(conversion)은 BHEN보다 더욱 높게 나타났다.

이때 co-oligoesters의 반응속도를 수식적으로 평가하기 위하여 반응물의 부피감소를 고려한 속도식(1)^{8,16,17}을 이용하여 반응속도를 계산하였다.

$$KC_{A,0}C_{C,0}t = \left[\frac{\epsilon_A^2 X_A}{2} + \frac{(1+\epsilon_A)^2}{2-M} \ln(1-X_A) + \frac{(1+\epsilon_A \frac{M}{2})^2}{M-2} \ln \frac{(M-2X_A)}{M} \right] = Y \quad (1)$$

여기서,

$C_{A,0}$, $C_{C,0}$: 반응하기전 반응물(DMN)과 촉매의 몰농도(mol/L)

A: 반응물(DMN)의 부피변화률($(V_{100}-V_0)/V_0$)

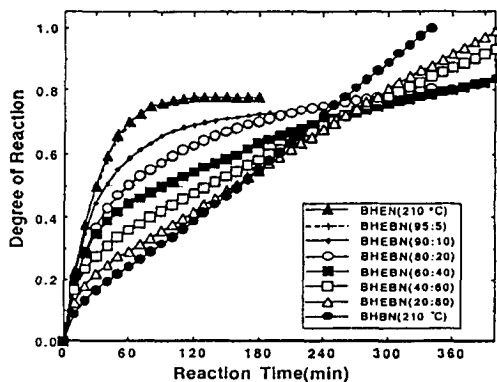
X_A : 반응물(DMN)의 전환률(conversion)

M: 몰비(EG mol./DMN mol.)

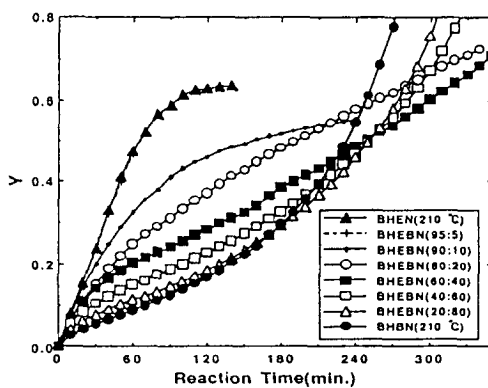
t: 반응시간

Fig. 1(b)는 속도식(1)을 이용하여 계산된 Y값을 반응시간에 대하여 plot한 결과이다. 주쇄가 ethylene unit로 이루어진 BHEN의 경우는 선형성이 성립되어 반응속도식이 잘 일치함을 알 수 있으나, 1,4-butanediol함량이 증가할수록 점차 선형성에서 벗어남을 보였다. 또한 반응시간 240분이상에서는 1,4-butanediol 함량이 증가할수록 반응속도가 반전되었으나, BHEN과 1,4-butanediol 함량 10 mol%에서는 반응이 240분 이전에 완료되었다. 이러한 이유에서 반응속도의 선형성이 잘 성립하는 반응시간 60분까지의 반응속도를 계산하여 Table 1에 나타냈다. 이 결과로부터 주쇄내 butylene unit의 증가에 따라 속도상수(k)값이 작아짐을 알았다.

PEBN 공중합물의 조성분석. PEBN 공중합물내에 결합된 ethylene glycol과 1,4-butanediol의 함량을 확인하기 위하여 homopolymer인 PEN, PBN, 공중합물인 PEBN의 ¹H-NMR스펙트럼 결과를 Fig.



(a)



(b)

Fig. 1. Effect of 1,4-butanediol contents(mol%) on the transesterification of dimethyl 2,6-naphthalate and ethylene glycol at 210°C in the presence of zinc acetate(1.5×10^{-4} mol/mol DMN); (a) relationship between time and degree of reaction, (b) Application of rate equation(1) for various 1,4-butanediol contents.

2에 나타냈다. 이 결과에서 ethylene(A; 4.90 ppm), butylene(B; 2.14 ppm, C; 4.62 ppm), 그리고 naphthalene(8.20~8.75 ppm)의 proton peak를 확인하였으며, BD 함량이 증가할수록 ethylene peak A는 감소하고 butylene peak B와 C는 증가함을 알았다. 이때 식(2)와 (3)에 의해 피크면적을 계산하여 Table 2에 나타냈으며, 표에서 보듯이 투입 조성과 NMR에 의한 분석조성이 잘 일치함을 알 수 있었다. 또한 원소분석법에 의하여 CHO의 함량을 정량한 결과 이론값과 측정값이 잘 일치함을 알았다.

Table 1. Comparison to Rate Constants(k) in the Formation of di(2-hydroxyethyl) 2,6-naphthalate/di(4-hydroxybutyl) 2,6-naphthalate co-oligoesters

Type	Feed composition		Rate constant ($k \times 10^{-3} \text{ mol}^{-2} \text{ min}^{-1}$)
	(mol %)		
	EG	BD	
BHEN	100	0	8.031
EB(1)	95	5	7.773
EB(2)	90	10	5.351
EB(3)	80	20	4.035
EB(4)	60	40	3.210
EB(5)	40	60	2.317
EB(6)	20	80	1.780
BHBN	0	100	1.421

Table 2. Relationship between Feed Composition and ¹H-NMR Composition for PEBN Copolyesters

Polymer	Feed composition		NMR composition	
	(mol %)		(mol %)	
	EG	BD	EG	BD
PEN	100	0	100	0
EB1	95	5	94.9	5.1
EB2	90	10	90.0	10.0
EB3	80	20	79.0	21.0
EB4	60	40	63.1	36.9
EB5	40	60	39.2	60.8
EB6	20	80	20.0	80.0
PBN	0	100	0	100

Table 3. Thermal Properties for PEBN Copolyesters

Sample	BD unit (mol %)	Thermal properties(°C)			
		Tg	Tcc	Tm	Td
PEN	0.0	124	208	270	431.1
EB1	5.1	118	197	263	428.6
EB2	10.0	112	188	254	425.2
EB3	21.0	102	173	238	422.4
EB4	36.9	92	156	210	402.7
EB5	60.8	—	86	187	394.6
EB6	80.0	—	—	208	395.9
PBN	100.0	—	—	228	390.7

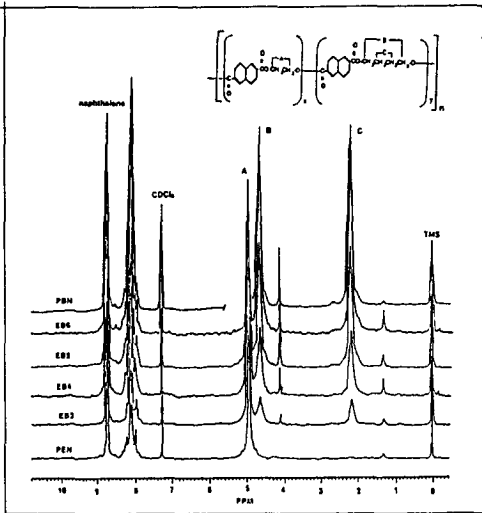


Fig. 2. ¹H-NMR spectra of poly(ethylene-co-butylene 2,6-naphthalate) copolyesters.

$$\text{PEN(mol \%)} = \left[\frac{A}{A+D} \right] \times 100 \quad (2)$$

$$\text{PBN(mol \%)} = \left[\frac{D}{A+D} \right] \times 100 \quad (3)$$

여기서, $D = \left[\frac{B+C}{2} \right]$

PEBN 공중합물의 열적 특성. 1,4-butanediol 첨가에 따른 공중합물주쇄의 구조변화에 따른 열적특

성을 살펴보기 위하여 열분석을 행한 결과를 Table 3에 나타냈다. 얻어진 유리전이온도(Tg), 결정화온도(Tcc), 용점(Tm), 초기분해온도(Td)와 1,4-butanediol 함량과의 관계를 살펴보았다.

유리전이온도(Tg)와 결정화온도(Tcc) : PEBN 공중합물의 1,4-butanediol 함량 변화에 따른 유리전이온도와(Tg)와 결정화온도(Tcc)를 구하여 Fig. 3에 나타냈다. 1,4-butanediol 함량이 증가할수록 Tg가 점차 감소하는데 이러한 현상은 주쇄내 사슬의 유연성이 증가하여 Tg가 감소하는 것으로 생각되었다.

또한 1,4-butanediol 함량이 증가할수록 Tcc가 감소되는데, 이러한 현상은 주쇄내 사슬의 유연성이 증가되면서 결정격자의 배열이 용이해져 결정화속도가 증가되기 때문이라고 생각되었다. 이때 Tg감소에

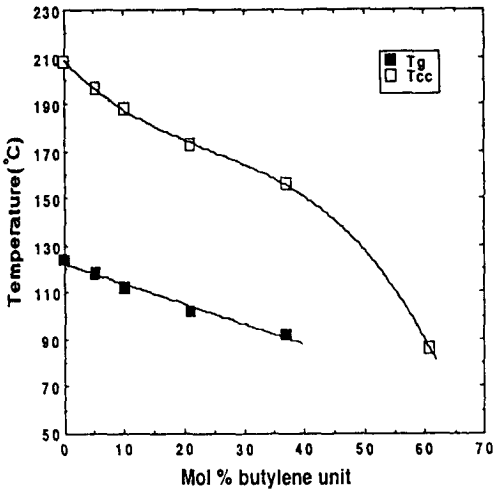


Fig. 3. Effect of 1,4-butanediol content on the glass transition(Tg) and the crystallization(Tcc) temperature of PEBN copolyesters.

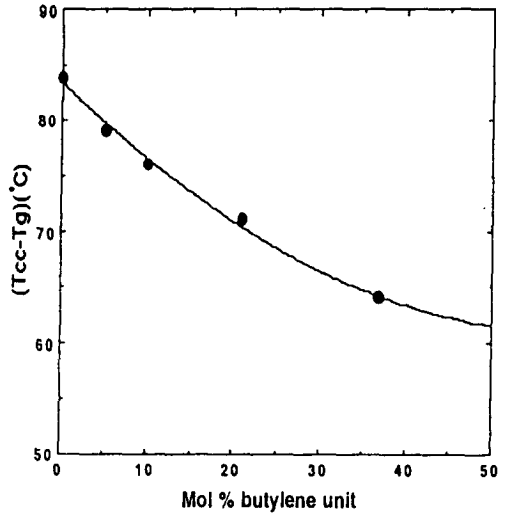


Fig. 4. Effect of 1,4-butanediol content on the(Tcc-Tg) value of PEBN copolyesters.

다른 인자를 제외한 주쇄의 구조변화에 따른 결정화 속도를 살펴본 결과가 Fig. 4이다. 얻어진 그림에서 1,4-butanediol 함량이 증가할수록 주쇄의 배열이 용이해져 결정화가 쉽게 일어남을 확인 할 수 있었다.

융점(Tm) : PEBN 공중합물의 1,4-butanediol 함량에 따른 융점(Tm)변화를 Fig. 5에 나타냈다. 1,4-butanediol 함량이 증가하여 PEN의 ethylene unit가 butylene unit로 대체되면 최저융점을 가지는 eutectic point가 60.8 mol%에서 존재하였다.

이러한 Tm과 PEBN 공중합물의 조성관계는 Flory식 (4)²¹를 이용하여 융해열(heat of fusion, ΔH_f)을 계산하여 보았다.

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = - \frac{R}{\Delta H_f} \ln X \quad (4)$$

여기서,

T_m⁰, T_m : homopolymer와 PEBN 공중합물의 융점(K)

R : 기체상수(8.314 J·mol⁻¹K⁻¹)

X : diol unit의 몰분율

1/T_m vs. -lnX plot의 기울기(Fig. 6)에서 R/ΔH_f값을 계산하였으며, 얻어진 곡선의 초기기울기

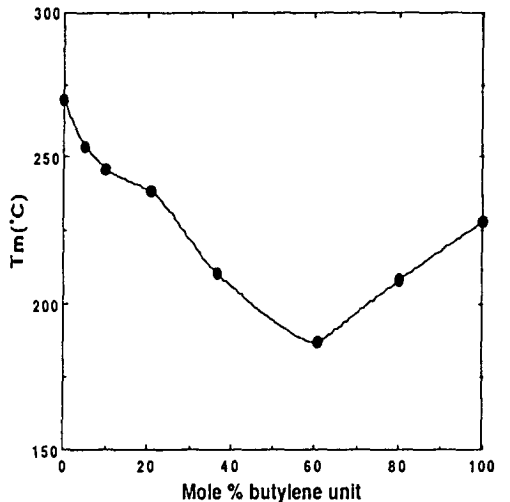


Fig. 5. Effect of 1,4-butanediol content on the melting temperature(Tm) of PEBN copolyesters.

에서 구한 ΔH_f는 PEN 7.25 KJ/mol, PBN 23.19 KJ/mol으로 이는 Negi 등¹²이 계산한 PET 23.01 KJ/mol, PBT 35.25 KJ/mol의 ΔH_f보다 작게 나타났다.

초기분해온도(Td)³ : PEN, PBN, PEBN 공중합물을 대기중에서 10°C/min로 승온시켜 700°C까지 얻은 thermogravimetric trace의 결과를 Fig. 7에 나

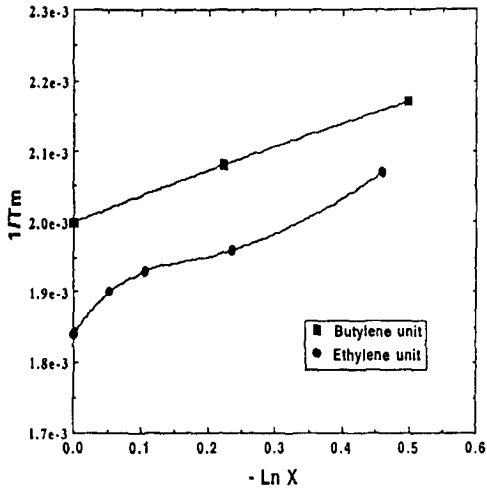


Fig. 6. Plot of $1/T_m$ vs. $-\ln X$ for PEBN copolyesters.

타냈다. 이 그림에서 1,4-butanediol 함량이 증가함에 따라 T_d 가 점차 감소됨을 알 수 있는데 이러한 현상은 주쇄내에 열에 약한 지방족사슬의 증가에 따라 초기분해온도(T_d)가 감소되었다고 생각되었다. 또한 T_m 의 감소에 따른 효과를 제외한 열안정성을 살펴보기 위하여 ($T_d - T_m$)를 구하여 1,4-butanediol 함량에 따른 변화를 나타낸 것이 Fig. 8이다. 이 결과에서 알 수 있듯이 ($T_d - T_m$)는 homopolymer의 경우에는 PEN 161.1°C, PBN 162.7°C로 차이가 없지만, 1,4-butanediol 함량이 증가하면 ($T_d - T_m$)가 증가되어 1,4-butanediol 함량이 60.8 mol%에서 207.6°C으로 최대값을 나타냈다. 이는 1,4-butanediol 함량의 증가시 T_m 은 현저하게 감소되나 T_d 는 T_m 보다는 점진적으로 감소되기 때문이며 공중합물의 성형과 가공시 열분해에 따른 물성변화를 억제하는데 효과적이라고 생각된다.

열안정성평가. PEBN 공중합물의 열안정성을 살펴보기 위하여 대기중에서 310°C로 120분동안 열분해한 결과를 Fig. 9에 나타냈다.⁸ 대기조건에서 열분해한 결과, 무게잔존율은 PEN 63.0 wt%, PBN 47.1 wt%로 PEN이 열에 안정함을 알 수 있었고, 1,4-butanediol 함량이 증가할수록 상대적인 무게잔존율이 감소됨을 알았다. 또한 질소분위기로 310°C에서 120분간 열분해시의 무게감소율은 1 wt% 미만의

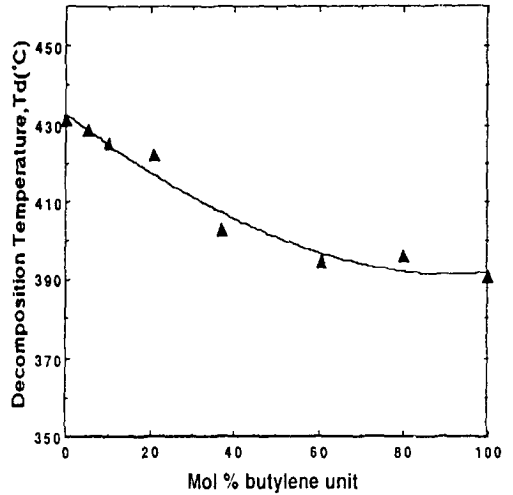


Fig. 7. Effect of 1,4-butanediol content on the decomposition temperature (T_d) of PEBN copolyesters.

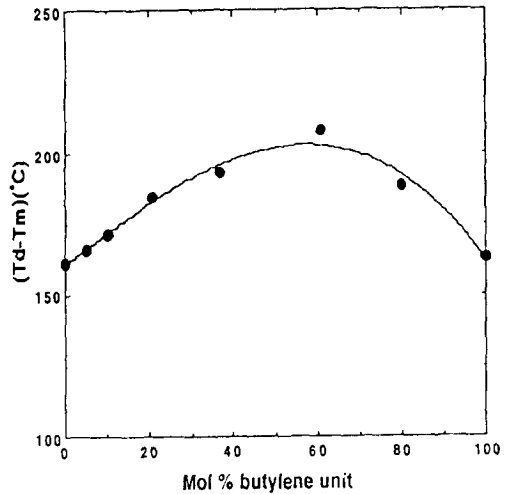


Fig. 8. Effect of 1,4-butanediol content on the ($T_d - T_m$) value of PEBN copolyesters.

로 매우 적었지만 1,4-butanediol 함량의 증가에 따라 무게잔존율이 약간씩 떨어졌다(Table 4).

결정화도 측정. PEBN 공중합물의 조성비에 따른 결정성의 변화를 살펴보기 위하여 밀도측정법에 의해 얻어진 결과를 Table 5에 나타냈다. 1,4-butanediol 함량이 증가할수록 고융점도(IV)가 감소되는 경향을 나타내는 공중합물의 실험밀도값(ρ_{exp})을 측정 후, 식(5)을 이용하여 결정화도(degree of cry-

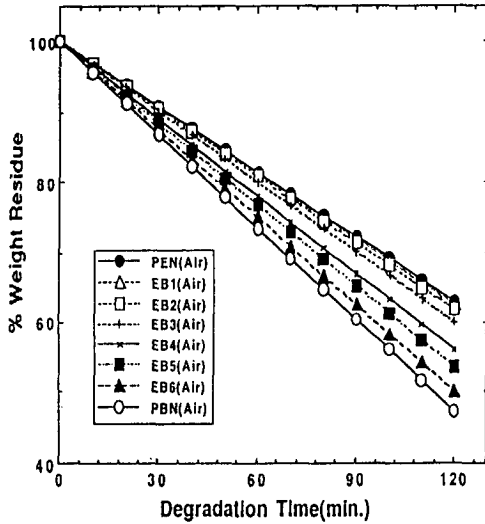


Fig. 9. Weight residue of PEBN copolyesters by isothermal degradation at 310°C in air atmosphere.

Table 4. Weight Residues for PEBN Copolyesters in Air and under Nitrogen

Sample	BD unit (mol%)	Weight residue(310°C, 2hrs)	
		Air(wt%)	Nitrogen(wt%)
PEN	0.0	63.0	99.8
EB1	5.1	52.5	99.7
EB2	10.0	61.8	99.7
EB3	21.0	60.1	99.6
EB4	36.9	56.0	99.6
EB5	60.8	53.5	99.6
EB6	80.0	50.0	99.5
PBN	100.0	47.1	99.4

stallinity ; X_c)를 계산하여 나타낸 것이 Fig. 10이다.

$$X_c = \frac{\rho_{exp.} - \rho_{amor.}}{\rho_{cryst.} - \rho_{amor.}} \quad (5)$$

여기서,

$\rho_{exp.}$: 밀도법에 의한 측정밀도

$\rho_{cryst.}$: 결정 고분자의 이론밀도

$\rho_{amor.}$: 비정형 고분자의 이론밀도

Fig. 10에서 1,4-butanediol 함량이 증가할수록 결정화도(X_c)가 증가됨을 볼 수 있는데 이는 공중합

Table 5. Intrinsic Viscosity(IV) and Density Measurement for PEBN Copolyesters

Sample	Intrinsic viscosity, IV(dl/g)	Density(g/cm ³)		
		$\rho_{exp.}$	Theory	
			$\rho_{amor.}$	$\rho_{cryst.}$
PEN	0.58	1.330	1.270	1.405
EB1	0.61	1.318	1.267	1.402
EB2	0.54	1.321	1.264	1.399
EB3	0.36	1.320	1.257	1.391
EB4	0.28	1.315	1.247	1.381
EB5	0.19	1.305	1.233	1.365
EB6	0.19	1.334	1.221	1.353
PBN	0.16	1.339	1.209	1.340

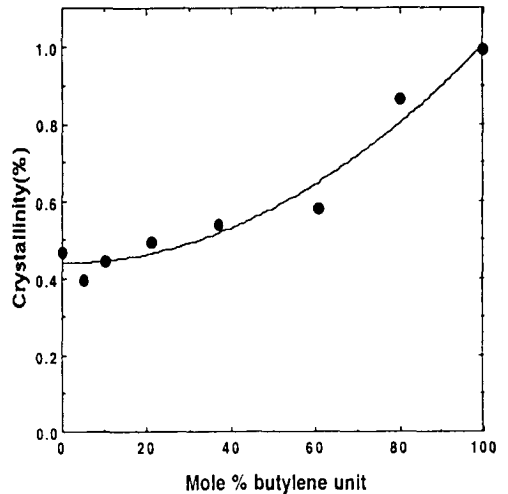


Fig. 10. Effect of 1,4-butanediol content on the crystallinity of PEBN copolyesters.

물이 용융상태에서 결정화할 때 butylene segment의 유연성으로 결정화를 쉽게 일으켜 결정성장이 촉진되기 때문이라고 생각되었다.

Py-GC/MS¹ 분석. PEBN 공중합물을 분해(pyrolysis)하여 머무름시간(t_r)에 따른 분해물별 relative abundance(i.e. %FS)를 Fig. 11에 나타냈다. 각기 retention time에 대한 mass 측정 결과, $t_r=0.92$ 는 아세트알데히드와 일산화탄소, 이산화탄소 등이며, tetrahydrofuran($t_r=1.30$), naphthalene($t_r=22.30$), vinyl naphthonate($t_r=37.29$), naphthoic acid

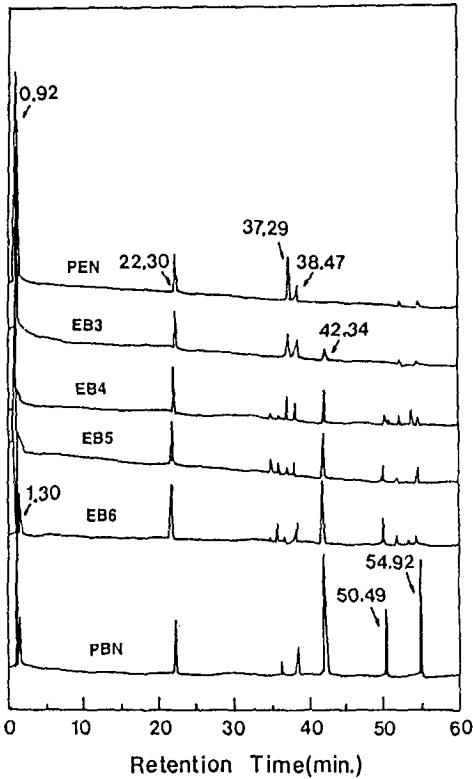


Fig. 11. Gas chromatograms of decomposed PEBN copolyesters.

($t_r=38.47$), 1-butenyl naphthoate($t_r=42.34$), 1-butenyl, methyl 2,6-naphthalate($t_r=50.49$), di(1-butenyl) 2,6-naphthalate($t_r=54.92$)이었다.

이러한 PEBN 분해물의 결과로 부터 1,4-buthanediol 함량이 증가함에 따라 naphthalene과 naphthoic acid량은 크게 변하지 않았으나, ethylene unit를 포함하는 vinyl naphthoate량은 감소되었고 1-butenyl naphthoate, 1-butenyl, methyl 2,6-naphthalate, di(1-butenyl) 2,6-naphthalate량들은 뚜렷하게 증가함을 알 수 있었다.

결 론

Poly(ethylene-co-butylene 2,6-naphthalate) 공중합물을 합성하여 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. Di(2-hydroxyethyl) 2,6-naphthalate/di(4-hydroxybutyl) 2,6-naphthalate co-oligoesters의 합성시 반응속도를 살펴본 결과 1,4-butanediol 함량이 증가할수록 초기반응속도는 현저하게 감소됨을 알았다.

2. PEBN 공중합물의 용점(T_m)은 ethylene unit가 butylene unit로 대체되면서 eutectic point가 존재하였고, 분해온도(T_d)는 떨어졌지만 열안정역인(T_d-T_m)은 증가하였다. 또한 1,4-butanediol 함량이 증가할수록 결정화도값(X_c)이 증가되는데 이는 butylene segment가 결정화속도를 지배하기 때문이라고 생각되었다.

3. PEBN 공중합물의 분해물을 측정된 결과, 1,4-butanediol 함량이 증가할수록 ethylene unit를 포함하는 vinyl naphthoate의 피크는 감소되었으나, 1-butenyl naphthoate, 1-butenyl, methyl 2,6-naphthalate, di(1-butenyl) 2,6-naphthalate등의 피크는 증가하였다.

감사의 글 : 본 연구는 93년 교내연구비의 지원으로 이루어진 연구결과입니다.

참 고 문 헌

1. T. Nagaya, Y. Sugimura and S. Tsuge, *Macromolecules*, **13**, 353 (1980).
2. C. M. Boussias, R. H. Still, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 869 (1980).
3. J. D. Cooney, M. Day and D. Wiles, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 2887 (1983).
4. E. Ito and Y. Kobayashi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 2145 (1980).
5. N. S. Allen and J. F. Mckellar, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 2085 (1978).
6. R. R. Richards and R. S. Rogowski, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **12**, 8(1974).
7. R. S. Rogowski and G. F. Pezdirts, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **9**, 2111 (1971).
8. S. S. Park, S. S. Im, D. K. Kim, H. N. Cho and J. Y. Kim, *J. Korean Fiber Soc.*, **29**, 42 (1992).
9. S. S. Park, S. S. Im, D. K. Kim, *Polymer(Korea)*, **17**,

- 212 (1993).
10. S. S. Park, S. S. Im, D. K. Kim, *Polymer(Korea)*, **17**, 324 (1993).
 11. S. S. Park, S. S. Im, D. K. Kim, J. R. Huh, *Polymer(Korea)*, **17**, 588 (1993).
 12. V. S. Negi, V. Choudhary, I. K. Varma and D. S. Varma, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 2291 (1983).
 13. D. S. Varma, R. Agarwal and I. K. Varma, *Polym. Communications*, **26**, 346 (1985).
 14. M. Ishbashi, *J. Polym. Sci. ; Part A*, **2**, 4361 (1964).
 15. E. F. Izard, *J. Polym. Sci.*, **8**, 503(1952).
 16. K. Tomita and H. Ida, *Polymer*, **14**, 55 (1973).
 17. K. Tomita and H. Ida, *Polymer*, **16**, 185 (1975).
 18. K. Tomita, *Polymer*, **17**, 221 (1976).
 19. K. Tomita, *Polymer*, **18**, 295 (1977).
 20. D. W. Van Krevelen, "Properties of Polymers ; Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contribution", 3rd Ed, Chapt. 4, p. 71, Elsevier, Amsterdam, 1990.
 21. F. W. Billmeyer, Jr., "Textbook of Polymer Science", 3rd Ed., Chapt. 12, p. 330, John Wiley & Sons, New York, 1984.