

방향족 폴리아미드 열가소성 탄성체의 합성과 지방족 폴리아미드의 내열성, 내충격성 향상에의 이용 : 1. Hard Segment와 지방족 폴리아미드의 상용성

안 태 완[†] · 문 순 원 · 정 한 모^{*}

서울대학교 공업화학과, *울산대학교 화학과

(1995년 4월 20일 접수)

Aromatic Polyamide Thermoplastic Elastomer : Synthesis and Its Use for the Improvement of Thermal Resistance and Impact Strength of Aliphatic Polyamide : 1. Miscibility of Hard Segment with Aliphatic Polyamide

Tae Oan Ahn[†], Soon Won Moon, and Han Mo Jeong^{*}

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

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

(Received April 20, 1995)

요 약 : 4,4'-Diphenylmethane diisocyanate와 여러 종류의 dicarboxylic acid를 촉매인 3-methyl-1-phenylphospholene oxide의 존재하에서 용액중합하여 주사슬에 방향족 고리를 갖는 여러 종류의 폴리아미드를 합성하였다. 합성한 폴리아미드의 열적성질을 조사하고, 이들의 나일론 66와의 상용거동을 조사하였다. 한 종류의 dicarboxylic acid를 사용하여 합성한 폴리아미드는 전형적인 결정성 고분자의 열적성질을 가졌으나, 여러 종류의 dicarboxylic acid를 혼합 사용하여 합성한 폴리아미드는 쉽게 결정화하지 못하였다. 합성한 폴리아미드와 나일론 66의 상용거동을 binary interaction model에 의한 이론치와 비교해 본 결과 블렌딩 시, 분자간 수소결합 정도가 감소함을 알 수 있었다.

Abstract : The polyamides with aromatic rings in the main chain were synthesized by the solution polymerization of 4,4'-diphenylmethane diisocyanate and dicarboxylic acid in the presence of catalyst, 3-methyl-1-phenylphospholene oxide. The thermal properties and the miscibility behaviors of these polyamides with Nylon 66 were studied. The polyamides synthesized with one kind of dicarboxylic acid had typical thermal properties of crystalline polymers, whereas those synthesized with the mixtures of dicarboxylic acids were not easily crystallized. When the miscibility behaviors of these polyamides with Nylon 66 were compared with those anticipated by binary interaction model, the reduction in intermolecular hydrogen bond between constituent polymers through blending could be estimated.

Keywords : polyamide, Nylon 66, polymer blend, binary interaction model.

방향족 폴리아미드 열가소성 탄성체의 합성과 지방족 폴리아미드의 내열성, 내충격성 향상에의 이용 : 1.

서 론

지방족 폴리아미드 사슬중의 일부를 방향족 사슬로 바꾸는 경우 사슬의 강직성이 증가하여 열변형 온도가 증가할 것으로 예측할 수 있으며, 이러한 폴리아미드는 구조(I)와 같이 지방족 dicarboxylic acid와 4,4'-diphenylmethane diisocyanate(MDI)와 같은 diisocyanate를 촉매인 3-methyl-1-phenylphospholene oxide의 존재하에서 반응시켜 합성할 수 있다.¹

또 dicarboxylic acid 성분으로 양 말단이 carboxylic acid인 aliphatic polyester 혹은 polyether를 혼합 사용하면 구조(II)와 같은, hard segment가 방향족 고리를 갖는 폴리아미드 성분이고 soft segment가 aliphatic polyester 혹은 polyether 성분인 열가소성 폴리아미드 탄성체를 얻을 수 있다.^{2, 3}

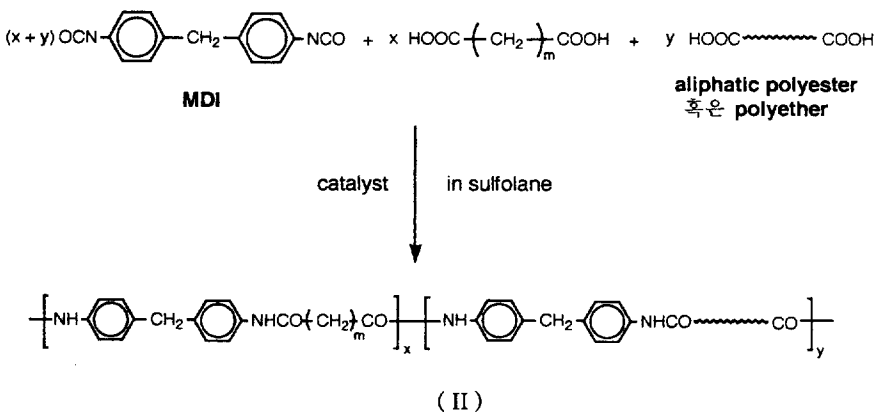
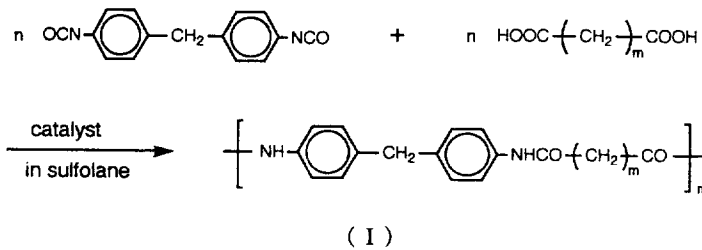
이와 같은 열가소성 폴리아미드 탄성체는 hard

segment가 폴리아미드 탄성체 내에서 일종의 물리적 가교를 형성하여 우수한 탄성을 나타낼 뿐 아니라 soft segment의 유리전이 온도가 매우 낮기 때문에(-30~-80℃) 저온에서도 우수한 탄성을 나타낼 것으로 예측된다. 따라서 이와 같은 열가소성 폴리아미드 탄성체를 지방족 폴리아미드와 블렌드하는 경우 열변형 온도의 큰 강하없이 충격강도를 향상시킬 수 있을 것으로 예측된다.

본 논문에서는 지방족 폴리아미드/열가소성 폴리아미드 탄성체 블렌드물에 관한 연구를 위한 전 단계로 여러 종류의 dicarboxylic acid를 MDI와 반응시켜 합성한 폴리아미드 (I)의 열적 성질과 이들의 나일론 66와의 상용거동을 조사하였다.

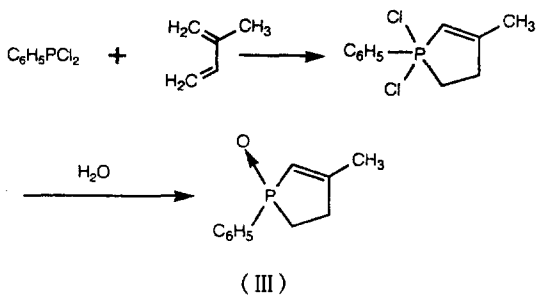
실 험

단량체, 용매 및 고분자. 4,4'-Diphenylmethane diisocyanate (東京化成, 특급)는 50℃ 오븐에서



완전히 용융시킨 후 하부에 침전된 이량체등 불순물을 제외한 상층부의 맑은 액만을 사용하였다. Adipic acid(昭和, 1급), pimelic acid(Janssen), suberic acid(Janssen), azelaic acid(Aldrich), sebacic acid(Junsei, EP), 1,10-decanedicarboxylic acid(Aldrich), tridecanedioic acid(東京化成, EP), 1,14-tetradecanedioic acid(東京化成, EP) 등은 특별한 정제 과정 없이 그대로 사용하였다. Sulfolane(Aldrich)은 50°C 오븐에서 보관하였고 4Å의 molecular sieve에 1주일 이상 담그어 건조한 후 사용하였다. 칩 상태의 나일론 66는 *m*-cresol에 녹인 뒤 메탄올에 부어 침전시키고 여과한 후, 진공 오븐에서 충분히 건조하여 사용하였다.

3-Methyl-1-Phenylphospholene Oxide의 합성. 폴리아미드 중합에 사용하는 촉매인 3-methyl-1-phenylphospholene oxide(MPPO) 구조(III)은 다음과 같은 반응으로 합성하여 사용하였다.⁴



즉, 삼각 플라스크에 30 mL의 isoprene을 넣고 산화 방지제인 2,6-*tert*-butyl-*p*-cresol(Ionol®) 0.2 g을 넣어 균일한 용액을 만든 후 13.6 mL의 dichlorophenyl phosphine을 넣어 반응시켰다. 이때 플라스크 내부는 건조된 질소를 수분간 흘려 수분 및 산소를 제거하였다. 균일한 혼합을 위해 30분 이상 흔들여 준 뒤 상온, 질소 분위기에서 1주일간 그대로 방치하였다. 1주일 뒤 플라스크에 petroleum ether를 붓고, 생성된 고체 덩어리를 잘게 부순 후 glass filter로 여과하였다. 걸러진 물질은

얼음 bath내에서 0°C로 유지된 100 mL의 증류수에 교반하면서 부었다. 이 용액은 pH 1 정도의 강산성이었다. NaOH 수용액을 가하여 pH 3-4 정도로 조절한 뒤, NaHCO₃ 완충 수용액을 가하여 pH 6.5로 조절하였다. NaCl을 과량 가하여 포화시킨 뒤 CHCl₃로 3회 반복 추출하고 추출한 용액은 CaSO₄(anhydrous)로 수분을 제거한 후, 고온에서 진공 증류하여 증류된 하얀 고체 상태의 MPPO를 얻었다. MPPO는 수분에 매우 민감하므로 밀폐 용기에 보관하여 사용하였다.

폴리아미드의 합성. Dicarboxylic acid와 소량의 MPPO를 60°C sulfolane에 교반하면서 용해시켰다. 이 용액에 sulfolane에 녹인 당량의 MDI를 5분에 걸쳐 방울 방울 떨어뜨렸다. 이어서 반응조를 200°C로 가열하고 4시간 동안 교반하면서 반응시켰다.¹ 반응중 계속 건조된 질소 가스를 흘렸으며, 반응기 전체를 보온하여 반응물이 벽면에 석출되지 않도록 하였다. 중합이 끝난 후 약 15%(w/v)의 고분자 용액을 과량의 메탄올에 부어 침전시킨 후 여과, 건조하였다. 이는 다시 *N,N'*-dimethylacetamide에 녹인 후 메탄올로 재침전을 잡아 진공 오븐에서 건조하였다. 약 70-80% 정도의 수율을 얻을 수 있었다.

블렌딩. 합성한 폴리아미드와 나일론 66는 *m*-cresol에 녹인 후 메탄올에 침전시키는 방법으로 블렌딩하였다. 용매 10 mL 당 전체 고분자 무게가 0.2 g이 되도록 하였고, 합성한 폴리아미드와 나일론 66의 무게비가 각각 10/90, 30/70, 50/50, 70/30, 90/10인 5가지 조성으로 블렌딩 하였다. 고분자의 용해도가 작기 때문에 60°C 정도로 가열하여 고분자를 완전히 용해시켰으며, 침전시킨 후 여과한 블렌드물은 진공 오븐에서 충분히 건조하여 사용하였다.

기기 분석. 점도 측정에는 *m*-cresol을 용매로 사용하였고 Ubbelohde 점도계를 이용하였다. 모든 시료에 대하여 0.5 g/dL, 0.36 g/dL, 0.28 g/dL, 0.23 g/dL의 농도로 각각 점도를 측정하여 외삽법으로 고유점도를 구하였다. 점도 측정치는 3회 측정치의

방향족 폴리아미드 열가소성 탄성체의 합성과 지방족 폴리아미드의 내열성, 내충격성 향상에의 이용 : 1.

평균값을 취하였고, 온도는 25.1℃로 고정하였다.

폴리아미드의 구조분석을 위해 Perkin-Elmer사의 FT-IR Spectrophotometer 1725X를 사용하여 적외선 분광 분석을 실시하였다. 폴리아미드를 *m*-cresol에 녹인 1.0 wt% 농도의 용액을 NaCl window에 떨어뜨린 뒤 80℃의 진공 오븐에서 이틀 이상 진공 건조한 뒤 측정하였다.

폴리아미드의 구조 및 조성분석을 위해 Varian사의 VRX-200S를 이용하여 핵자기 공명 분석을 실시하였다. 시료는 DMSO-*d*₆에 녹였으며 내부 표준 시약으로는 tetramethylsilane(TMS)를 사용하였다.

시료의 열적 성질은 Perkin Elmer사의 시차 열분석기 DSC-4를 사용하여 측정하였다. 시스템 1의 폴리아미드/나일론 66 블렌드물의 경우, 먼저 280℃에서 1분간 열처리 한 뒤 폴리아미드의 녹는점(T_m)보다 10℃ 높은 온도에서 다시 10초간 열처리 한 후 곧바로 액체질소에 급냉시키거나, 150℃/min로 냉각시킨 후 20℃/min로 승온시키면서 열적 성질을 관찰하였다. 시스템 2의 폴리아미드/나일론 66 블렌드물의 경우, 280℃에서 1분간 어닐링 한 뒤 곧바로 액체질소에 급냉시키거나, 150℃/min로 냉각시킨 후 20℃/min로 승온시키면서 열적 성질을 관찰하였다.

결과 및 고찰

폴리아미드의 합성. 폴리아미드는 앞에서 기술한 바와 같이 MDI와 여러 종류의 dicarboxylic acid를 1:1 몰비로 반응시켜 합성하였으며, 상세한 recipe는 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 시스템 1은 한 종류의 dicarboxylic acid를 사용하여 합성한 폴리아미드이고, 시스템 2는 여러 종류의 dicarboxylic acid를 혼합 사용하여 합성한 폴리아미드이다. 즉 시스템 1에서 H1(6)는 메틸렌 반복단위가 여섯개인 dicarboxylic acid를 MDI와 반응시킨 폴리아미드이고, H1(8), H1(10)은 각각 메틸렌 반복단위가 여덟개인 dicarboxylic acid, 열개인 dicarboxylic acid를 MDI와 반응시켜 합성한 폴리아미드이다. 이와는 달리 시스템 2의 H2(6)는 여러 종류의 dicarboxylic acid를 혼합 사용하여 dicarboxylic acid중의 메틸렌 반복단위의 평균 갯수가 6이 되도록 합성한 폴리아미드이고, H2(8), H2(10)은 각각 dicarboxylic acid중 메틸렌 반복단위의 평균 갯수가 8, 10이 되도록 여러가지 dicarboxylic acid를 혼합 사용하여 합성한 폴리아미드이다.

Table 1. Feed Ratios and Characteristics of Polyamides

Designation	System 1			System 2		
	H1(6)	H1(8)	H1(10)	H2(6)	H2(8)	H2(10)
Feed(mole) :						
4,4'-Diphenylmethane diisocyanate	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Adipic acid	—	—	—	0.20	—	—
Pimeric acid	—	—	—	0.20	—	—
Suberic acid	1.00	—	—	0.20	0.25	—
Azelaic acid	—	—	—	0.20	0.20	0.10
Sebacic acid	—	1.00	—	0.20	0.25	0.20
1,10-Decanedicarboxylic acid	—	—	1.00	—	0.20	0.25
Tridecanedioic acid	—	—	—	—	0.10	0.20
1,14-Tetradecanedioic acid	—	—	—	—	—	0.25
m Value Analyzed						
by NMR	—	—	—	6.4	8.7	10.5
by Elemental Analysis	—	—	—	6.8	8.1	12.5
Intrinsic Viscosity(dL/g)	0.32	0.32	0.22	0.74	0.42	0.92
Heat of Fusion(J/g)	14.05	27.55	29.33	—	—	—

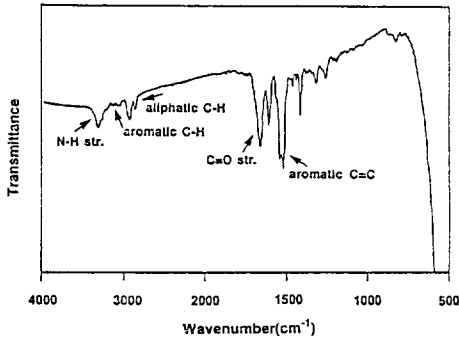


Fig. 1. IR spectrum of polyamide(H2(6)).

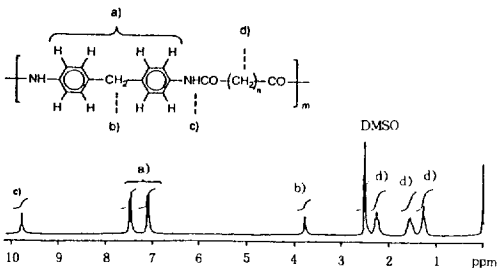


Fig. 2. NMR spectrum of polyamide(H2(6)).

한편, 점도측정 결과 시스템 1의 폴리아미드는 시스템 2의 폴리아미드에 비해 낮은 분자량임을 확인할 수 있었는데, 이는 시스템 1의 폴리아미드가 결정성 고분자이기 때문에 중합 도중 용해도가 감소하기 때문으로 생각된다.

합성한 H2(6)의 적외선 스펙트럼을 Fig. 1에 나타내었는데, 3300 cm⁻¹의 N-H 신축 피이크, 3000 cm⁻¹의 방향족 C-H 신축 피이크, 2800-3000 cm⁻¹의 지방족 C-H 신축 피이크, 1650 cm⁻¹의 carbonyl 신축 피이크를 관찰할 수 있다.

H2(6)의 ¹H-NMR 스펙트럼을 Fig. 2에 나타내었는데, 9.8 ppm에서 N-H의 수소 피이크, 7.0-7.5 ppm에서 벤젠의 수소 피이크, 3.8 ppm에서 MDI 중 메틸렌기의 수소 피이크, 1.0-2.5 ppm에서 dicarboxylic acid 중 메틸렌기의 수소 피이크를 관찰할 수 있다.⁵ 방향족 고리의 수소 피이크와 dicarboxylic acid 중 메틸렌기의 수소 피이크의 면적을 비교하여, dicarboxylic acid 중 메틸렌 반복단위의 평균갯수

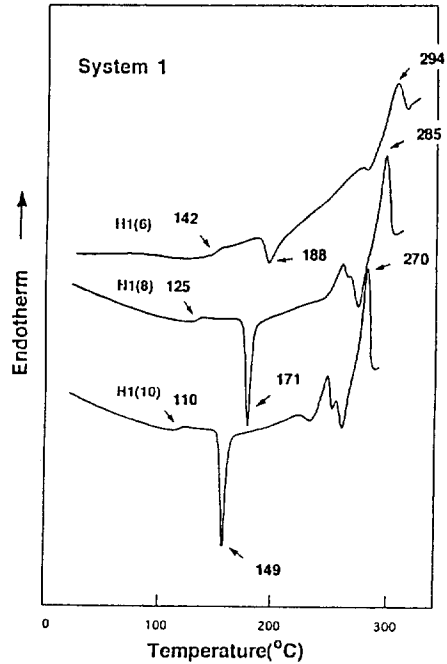


Fig. 3. DSC thermograms obtained on heating for polyamides of system 1.

(m value)를 구할 수 있으며, 이를 원소 분석에 의한 결과와 함께 Table 1에 나타내었다. 전반적으로 feed로부터 예측된 것 보다 큰 값을 가짐을 볼 수 있다.

폴리아미드의 열적 성질. 합성한 시스템 1의 폴리아미드를 녹는점 (T_m)보다 10°C 높은 온도에서 10초간 어닐링한 후 액체질소에 담궈 급냉한 뒤 20°C/min의 속도로 승온하면서 얻은 DSC thermogram을 Fig. 3에 나타내었다. 세가지 고분자 모두에서 열용량의 변화가 나타나는 유리전이 온도 (T_g), 비결정 영역이 결정화하는 저온 결정화 피이크 (T_c), 결정영역이 녹는 용융 피이크 (T_m)를 관찰할 수 있다. 이는 한 종류의 dicarboxylic acid를 사용한 경우, 합성된 폴리아미드의 사슬구조가 규칙적이므로 결정구조로 쉽게 배열할 수 있음을 보여 준다. 한편, dicarboxylic acid의 메틸렌 반복단위의 갯수(m)가 증가할수록 T_g , T_m 모두가 감소함을 볼 수 있는데, 이는 폴리아미드 사슬의 유연성이 증가함에 기인하는 것으로 생각된다. H1(8)과 H1(10)은 승온시 작은 흡열 피이크를 가진 후,

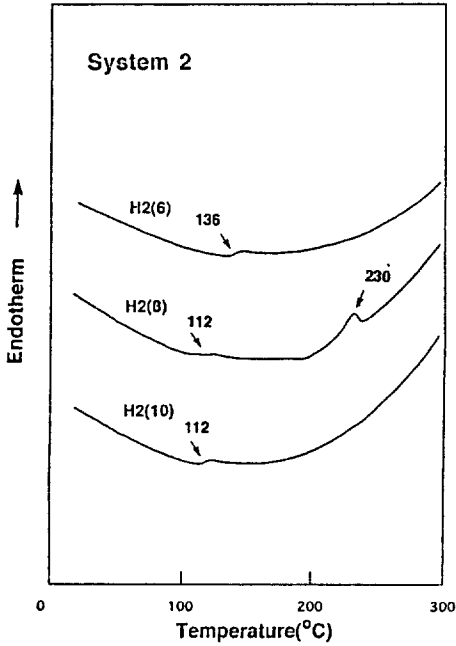


Fig. 4. DSC thermograms obtained on heating for polyamides of system 2.

이어서 작은 발열 피이크와 큰 흡열 피이크를 갖는 이중 녹음 거동을 보인다. 이는 저온에서 형성된 일부 불완전한 결정들이 승온시 녹은 후 다시 결정화한 후 녹는 거동을 보이는 것으로 생각된다.⁶ 또, 녹는점에서의 녹음열(ΔH_f) 값은 m가 증가할수록 커짐을 Table 1에서 볼 수 있는데, 이는 m가 큰 경우 폴리아미드 사슬의 유연성이 증가하여 동역학적으로 결정화가 용이함을 보여준다.

시스템 2의 폴리아미드를 280°C에서 어닐링한 후 액체질소에 담귀 급냉한 뒤 20°C/min로 승온하면서 얻은 DSC thermogram을 Fig. 4에 나타내었다. H2(8)을 제외하고는 뚜렷한 결정의 녹음거동을 관찰할 수 없으며, H2(8)도 H1(8)에 비해 녹음 피이크의 크기와 피이크 온도가 크게 감소하여 나타남을 볼 수 있다. 이는 여러가지 dicarboxylic acid를 혼합 사용하여 합성한 폴리아미드는 사슬구조가 불규칙적이므로 결정화가 용이하지 않음을 보여준다.

나일론 66와의 상용성. 합성한 폴리아미드들의 나일론 66와의 상용거동을 조사하기 위하여 블렌

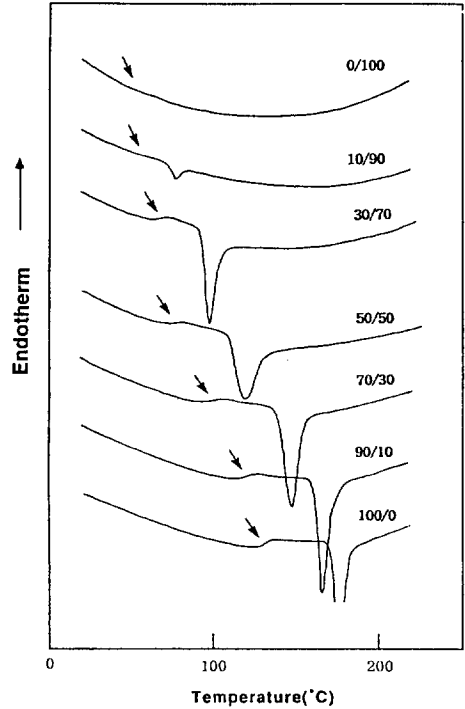


Fig. 5. DSC thermograms obtained on heating for H1(8)/nylon 66 blends.

드물의 열적성질을 조사하였다. Fig. 5에 용융 후 액체질소에 담귀 급냉한 H1(8)/나일론 66 블렌드물의 DSC thermogram을 나타내었는데, 조성에 따라 순차적으로 변화하는 하나의 T_g 가 관찰됨을 볼 수 있다. 이에 반해 Fig. 6에 나타낸 H2(8)/나일론 66 블렌드물의 경우는 T_g 가 일관된 변화거동을 보이지 않음을 알 수 있다. Fig. 7과 Fig. 8에 블렌드물의 T_g 거동을 요약하여 나타내었는데 H1(6) 혹은 H2(6)의 나일론 66와의 블렌드물은 H1(8)/나일론 66 블렌드물과 같이 일관된 T_g 변화거동을 나타내고 있으며, H1(10), H2(10)의 나일론 66와의 블렌드물의 경우 H2(8)/나일론 66 블렌드물과 같이 일관되지 않은 T_g 변화거동을 나타냄을 알 수 있다. 일관된 T_g 변화거동을 나타내지 않는 블렌드물의 경우 T_{cc} 피이크중에 또 하나의 T_g 가 숨어 있을 가능성이 있으므로, 각 블렌드물을 용융 후 150°C/min로 냉각하면서 결정화시켜 승온시 T_{cc}

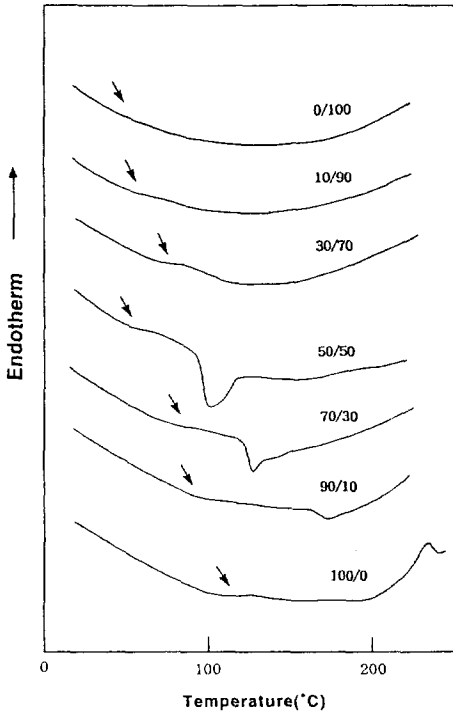


Fig. 6. DSC thermograms obtained on heating for H2(8)/nylon 66 blends.

피크가 나타나지 않도록 하여 유리전이 온도를 측정 한 결과를 Table 2에 요약하여 나타내었다. H1(6), H1(8), H2(6)의 나일론 66와의 블렌드물은 한개의 T_g 를 갖는 상용성을, H1(10), H2(8), H2(10)의 나일론 66와의 블렌드물은 두개의 T_g 를 갖는 상분리 거동을 보임을 볼 수 있다.

T. S. Ellis는 수소결합이 존재하는 폴리아미드 블렌드계에 binary interaction model을 적용하는 경우 비교적 실험 결과와 일치하는 상용거동을 예측할 수 있음을 보고하였다.^{7,8} 이는 두 성분 모두가 수소결합을 할 수 있기 때문에 블렌딩 전후에 전체 수소결합의 양이 크게 변하지 않기 때문으로 설명하였다. 본 연구의 폴리아미드 블렌드계에 대해서도 binary interaction model로 상용성 여부를 예측하여 보았다. 즉, 나일론 66와 합성한 폴리아미드를 메틸렌(A), 아미드(B), 페닐렌(C) 반복단위로 구성된 랜덤 공중합체로 가정하면, 나일론 66는

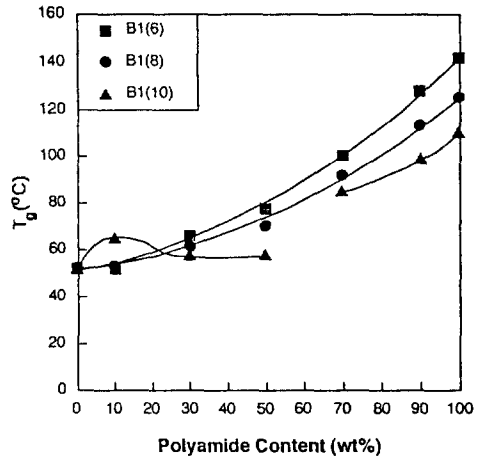


Fig. 7. Glass transition temperature for system 1 polyamide/nylon 66 blends.

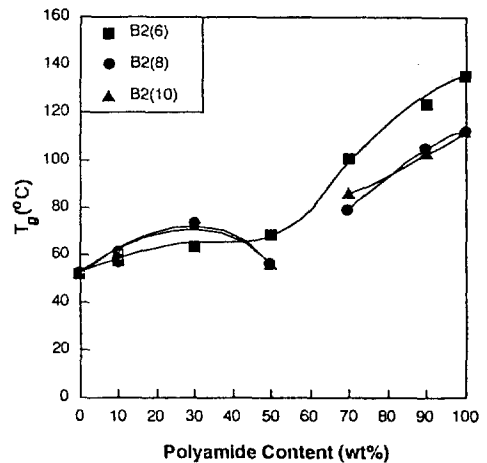


Fig. 8. Glass transition temperature for system 2 polyamide/nylon 66 blends.

A_xB_{1-x} , 합성한 폴리아미드는 $A_yB_zC_{1-y-z}$ 로 표현할 수 있다. 이때 x, y, z 는 각 반복단위의 반복분율이다. 이 경우 두 고분자간의 interaction parameter, χ_{blend} 는 다음 식(1)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\chi_{blend} = [(1-x)(y-x) + z(x-y)] \chi_{AB} + (1-y-z)(1-x-z) \chi_{BC} + (1-y-z)(x-y) \chi_{AC} \quad (1)$$

방향족 폴리아미드 열가소성 탄성체의 합성과 지방족 폴리아미드의 내열성, 내충격성 향상에의 이용 : 1.

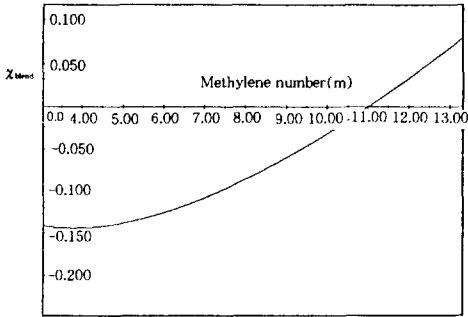


Fig. 9. χ_{blend} versus methylene number of dicarboxylic acid unit in polyamides.

Table 2. T_g of the Synthesized Polyamide/Nylon 66(50/50 by Weight) Blends

Blends	T_g (°C)	
Nylon 66 Blends with :		
B1(6)	87	
B1(8)	85	
B1(10)	70	131
B2(6)	84	
B3(8)	70	142
B2(10)	71	133

그런데 T. S. Ellis에 의해 $\chi_{AB}=7.984$, $\chi_{BC}=7.460$, $\chi_{AC}=-0.288$ 로 보고된 바 있고, x, y, z는 group contribution method로 계산이 가능하므로,⁹ χ_{blend} 값을 계산할 수 있다. 계산된 dicarboxylic acid 중의 메틸렌 반복단위의 갯수(m)의 변화에 따른 χ_{blend} 값의 변화를 Fig. 9에 요약하여 나타내었는데, m이 11보다 작은 경우 두 고분자간 상용성이 있을 것임을 예측할 수 있다. 본 실험의 결과 시스템 1의 폴리아미드의 경우는 m이 8과 10사이에서, 시스템 2의 폴리아미드의 경우는 m이 6과 8 사이에서 상용경계가 있는 것으로 관찰되었으므로, T. S. Ellis의 예측과는 달리 본 실험의 블렌드계에서는 블렌딩에 의해 수소결합의 감소가 수반되며, 그 정도는 결정성 폴리아미드보다 비결정성 폴리아미드에서 더 크게 나타남을 알 수 있다.

한편 Table 1에서 사용한 고분자 중 일부의 고유점도 값이 0.46 dL/g 미만으로, 분자량이 작아¹⁰

상용성이 증가할 가능성도 있다. 그러나 전반적으로 T. S. Ellis의 예측보다 상용성이 떨어지는 결과를 관찰할 수 있었음은 분자량의 영향이 그다지 크지 않음을 간접적으로 추측케 한다.

결 론

축매인 3-methyl-1-phenylphospholene oxide의 존재하에서 MDI와 dicarboxylic acid를 반응시켜 주사슬에 방향족 고리를 갖는 폴리아미드를 합성할 수 있었다. 한 종류의 dicarboxylic acid를 사용하여 합성한 폴리아미드는 결정성이었으며, 여러 종류의 dicarboxylic acid를 혼합 사용하여 합성한 폴리아미드는 쉽게 결정화하지 못하였다.

Binary interaction model로 부터 dicarboxylic acid중 메틸렌 반복단위(m)가 11보다 작은 경우, 합성한 폴리아미드는 나일론 66와 상용성을 가질 것으로 예측되었으나, 실험결과 이보다 작은 m 값에서 상용경계를 가졌다. 이러한 결과는 블렌딩에 따른 수소결합의 감소에 기인하는 것으로 생각된다.

감사의 글 : 본 연구는 1994년도 신소재 분야 학술연구 조성비 지원에 의한 결과임.

참 고 문 헌

1. T. Otsuki, M. Kakimoto, and Y. Imai, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **26**, 2263 (1988).
2. T. Otsuki, M. Kakimoto, and Y. Imai, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **8**, 637 (1987).
3. T. Otsuki, M. Kakimoto, and Y. Imai, *Polymer*, **31**, 2214 (1990).
4. W. B. McCormack, "Organic Synthesis", Vol. 5, John Wiley Interscience, New York, 1973.
5. K. B. Lee and Y. K. Kim, *Polymer(Korea)*, **18**, 552 (1994).
6. J. T. Koberstein and A. F. Galambos, *Macromolecules*, **25**, 5618 (1992).
7. T. S. Ellis, *Macromolecules*, **22**, 742 (1989).
8. T. S. Ellis, *Macromolecules*, **24**, 3845 (1991).

9. D. W. Van Krevelen, "Properties of Polymers",
Elsevier, New York, 1990.

10. A. W. McLennaghan and R. A. Pethrick, *Eur.*
Polym. J., **24**, 1063 (1988).