

분자간 에스테르 교환반응에 의한 폴리에틸렌테레프탈레이트 고리 올리고머 생성과정의 몬테카를로 모사

조준식 · 육지호 · 류동일^{†*} · 고석원 · 하완식

서울대학교 섬유고분자공학과, *전남대학교 섬유공학과

(1997년 7월 16일 접수)

Monte Carlo Simulation on the Formation of Cyclic Oligomer by Ester Interchange Reaction in Poly(ethylene terephthalate)

Jun Shik Cho, Ji Ho Youk, Dong Il Yoo^{†*}, Sohk Won Ko, and Wan Shik Ha

Department of Fiber & Polymer Sci., Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

[†]Department of Textile Engineering, Chonnam National University, Kwangju 550-757, Korea

[†]e-mail : diyoo@orion.chonnam.ac.kr

(Received July 16, 1997)

요약: 분자간 에스테르 교환 반응에 의한 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)의 고리 올리고머의 생성 과정에 대해 회전 이성 상태(rotational isomeric state, RIS) 모델을 이용 몬테카를로 모사를 시행하였다. Flory의 통계 하중치인 σ_x 와 σ_y 를 각각 0.5, 1.5로 하여 반복단위가 100인 PET 사슬을 3차원의 공간에 발생시킨 후 각 고리 올리고머의 생성을 위한 두 개의 사슬 세그먼트를 선택하여 말단 거리를 비교하는 방법으로 각 고리 올리고머의 생성 확률을 결정하였다. 분자간 에스테르 교환반응에 의한 고리 올리고머 생성과정을 모사하여 얻은 결과는 짝수량체의 고리 올리고머가 우세하였으며 특히 고리 사량체가 주로 생성되었다. 그러나 고리 올리고머의 생성과정에서 통계 하중치 σ_x , σ_y 의 영향은 크지 않았다. 이 사실과 기존 고리 올리고머 성분 조성을 바탕으로 용융상태의 고리화는 사슬 말단에서 주로 일어나는 과정으로 판단되었다.

ABSTRACT: The formation of cyclic oligomers via ester interchange reaction in PET was simulated by Monte Carlo method on the basis of rotational isomeric state(RIS) model. A PET chain having 100 repeat units was generated in real space by using the statistical weight parameters of $\sigma_x(0.5)$ and $\sigma_y(1.5)$ determined by Flory, and then the generation probability of each cyclic oligomer was calculated by comparing the end-to-end distance of corresponding linear oligomeric segments to be reacted. In ester interchange reaction, even numbered cyclic oligomers, especially cyclic tetramer, were generated predominantly. But the change of statistical weight parameters slightly affected the formation of cyclic oligomers. It is concluded from this finding and the well known result of cyclic oligomer components that cyclization occurs mainly at hydroxyl chain end in the melt state.

Keywords: poly(ethylene terephthalate) (PET), cyclic oligomer, ester interchange reaction, rotational isomeric state (RIS), Monte Carlo simulation.

서 론

폴리에틸렌테레프탈레이트 (PET)의 고리 올리고머(cyclic oligomer)는 축합중합 과정의 평형 생성

물로서 1~2 wt%를 차지하고 있으며, 열수에 의해서 쉽게 추출되는 나일론 6, 나일론 66 및 폴리부틸렌테레프탈레이트 (PBT)의 고리 올리고머와는 달리 제거에 어려움을 지닌다.¹ 특히 PET 고리 올리고머

의 대부분을 차지하는 고리 삼량체는 섬유상 방사나 염색 공정 중에 표면으로 확산되어 방사구를 막거나 염색의 불균형을 일으키며, 자기기록 매체로 사용되는 경우 고리 올리고머의 표면 확산에 의해 정보 저장 상태가 나빠지는 등 여러 가지 문제를 야기한다. Goodman과 Nesbitt가² 선형 올리고머의 고리화, 분자간·분자내 에스테르 교환반응에 의한 고리화, 말단 수산기에 의한 고리화 등 세 가지 PET 고리 올리고머 생성기구를 제안한 이후, Peebles 등은³ 말단 수산기에 의한 고리화를 주된 고리화 과정으로 지적하였고 Ha와 Choun은⁴ 말단 수산기의 농도에 따른 초기 고리화 속도의 변화로부터 이를 검증하였다. 이처럼 PET의 고리화는 말단 수산기에서 주로 일어나는 것으로 결론지어지고 있으나 분자간 에스테르 교환반응에 의한 고리 올리고머 생성 과정의 기여에 대해서는 아직 두드러진 이론 또는 실험 연구가 이루어진 바 없다.

축중합 과정에서 일어나는 고리 올리고머의 생성 과정에 대한 이론적인 접근 방법으로는 Stockmayer 등에^{5,6} 의한 연구가 잘 알려져 있는데, 그들은 축중합 과정에서 발생하는 선형 x량체의 사슬 배향이 가우스 분포에 따른다고 가정하고 반복단위의 변화에 따라 사슬 말단이 근접할 확률로부터 고리 올리고머의 평형 생성량을 얻는 관계식을 유도하였다. 이 개념에 입체적인 사슬 구조를 표현하는 RIS (rotational isomeric state) 모델을⁷ 적용하면 선형 x량체의 말단 분포를 구하여 각종 선형 고분자와 고리 올리고머의 평형을 계산할 수 있으며, 역으로 고분자의 평형 고리 올리고머의 분포로부터 고분자 사슬의 입체 형태 (conformation)의 해석이 가능하다. 고리 올리고머 평형량은 측정 방법에 따라 약간의 오차가 있는데, 고리 올리고머 성분만을 용매에 의해 추출하거나 고분자의 용매에 먼저 용해시킨 후 비용매를 첨가하여 선형 고분자를 침전시켜 분리하여 얻어진 고리 올리고머 성분을 고속액체크로마토그래피에 의해 조성 분석을 하는 방식이 일반적이다.¹

PET 고리 올리고머의 생성 기구 중 분자간 에스테르 교환반응에 대한 실험적인 검토가 이루어진 바 없음을 주목하여 본 연구에서는 분자간 에스테르 교환반응에 의한 고리화 확률을 RIS 모델과 몬테카를로 (Monte Carlo) 모사에 의해 얻었으며, 이 결과를

실제의 고리 올리고머 성분 조성과 비교하여 고리화 생성 과정을 검토하였다.

고리화 과정의 통계적 접근과 모사

PET 사슬 말단 거리의 통계적 해석. 본 연구 결과의 타당성을 확인하기 위하여 몬테카를로 모사에서 생성된 PET 사슬의 비섭동 크기 (unperturbed dimension)를 구하고 Flory에^{8,9} 의한 결과와 비교하였다. 비섭동 크기는 $\langle r^2 \rangle_0 / M$ (mean square dimension ratio)에 의하였으며, 계산치와 실험치를 비교하는 방식으로 PET 사슬의 반복단위 내의 각 결합의 회전 이성 상태의 통계 하중치 (statistical weight parameter)를 결정하였다. 모사에 적용할 트랜스 상태의 반복단위와 반복단위 내의 결합각과 결합길이는 각각 Fig. 1과 Table 1에 정의되었거나 주어진 값을 사용하였다. 이때 PET 분자내의 에스테르 결합은 부분적 이중결합의 특성을 가지고 있어 트랜스 상태를 유지한다는 Flory의 개념을 수용하여 아래와 같은 6개의 통계 하중 행렬 (statistical weight matrix)의 반복에 의해 PET의 사슬 말단 거리를 계산하였다.

$$U_1 = 1 \tag{1}$$

$$U_2 = [1 \ \gamma] \tag{2}$$

$$U_3 = \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix} \tag{3}$$

$$U_4 = [1 \ \sigma_\kappa \ \sigma_\kappa] \tag{4}$$

$$U_5 = \begin{bmatrix} 1 & \sigma_\eta & \sigma_\eta \\ 1 & \sigma_\eta & \sigma_\eta \omega_{\eta\kappa} \\ 1 & \sigma_\eta \omega_{\eta\kappa} & \sigma_\eta \end{bmatrix} \tag{5}$$

$$U_6 = \begin{bmatrix} 1 & \sigma_\kappa & \sigma_\kappa \\ 1 & \sigma_\kappa & \sigma_\kappa \omega_{\eta\kappa} \\ 1 & \sigma_\kappa \omega_{\eta\kappa} & \sigma_\kappa \end{bmatrix} \tag{6}$$

여기에서 적용한 통계 하중치인 $\gamma, \sigma_\kappa, \sigma_\eta, \omega_{\eta\kappa}$ 이 각각 1, 0.5, 1.5, 그리고 0.1이었으며, 통계 하중 행렬과 잘 알려진 결합 구조에 대한 정보를 바탕으로 $\langle r^2 \rangle_0 / M$ 을 구하였다.^{8,9}

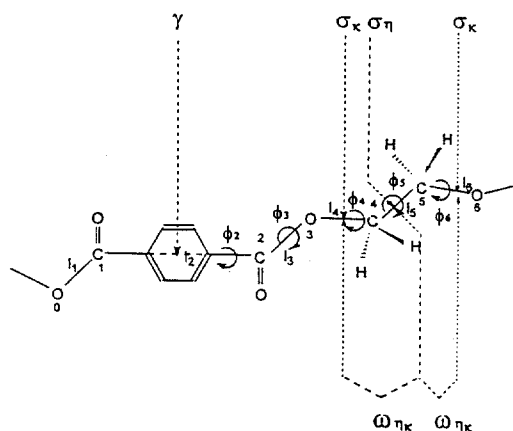


Figure 1. Section of PET chain in all-trans conformation.

Table 1. Structural Data of PET

bond length (Å)	bond angle
$l_{c-c} = 1.53$	$\theta_1 = \theta_2 = 66^\circ$
$l_{o-c} = 1.44$	$\theta_3 = \theta_6 = 67^\circ$
$l_{o-c^*} = 1.34$	$\theta_4 = \theta_5 = 70^\circ$
$l_{c^*o-c^*} = 5.74$	

C*: Denotes the carbonyl carbon.

RIS 모형에 의한 고리 올리고머 생성의 몬테카를로 모사. RIS 모형에 의한 고리 올리고머의 생성이 가능하기 위하여 분자간 에스테르 교환반응에 의한 고리 올리고머가 생성되기 위해서 반응해야 할 두 사슬 세그먼트 사이의 거리가 반응 가능한 거리보다 작아야 하는 조건을 주어 모사를 시행하였다. 모사의 과정에 PET 사슬에서 특정 반복단위를 선택하여 말단 거리를 비교하였는데 한 점에서 일정 거리내에 들고 나머지 말단의 길이와 방향이 일치하는 상태를 고리화가 일어나는 것으로 하였다. 또한 분자간 교환반응에 의한 고리 올리고머 생성은 두 사슬간에 교환반응만이 아니라 세 사슬간의 반응도 고려할 수 있으나 동시에 세 곳의 에스테르에서 교환반응이 일어나 고리 올리고머가 생성되는 확률은 매우 작을 것으로 보아, 본 연구에서는 두 점에서 동시에 교환반응이 일어나 고리 올리고머가 생성되는 경우만을 고려하였다. 우선 PET 사슬의 반복 단위 100개 즉, 600개 결합의 에너지 상태를 통계적 가중 행렬을 기초로 난수를 발생시켜 결정한 후 각 결합 길이에 맞게 600

개의 벡터를 생성시켰다. 이 600개의 결합 벡터들은 각각 다른 좌표축을 갖고 있으므로 하나의 3차원 직교 좌표계로 이동시키기 위하여 아래와 같은 사슬의 구조적 인자를 포함하는 변환 행렬(transform matrix)을 이용하여 연속적인 변환을 시행하였다.

$$T_i = \begin{bmatrix} \cos \theta_i & \sin \theta_i & 0 \\ \sin \theta_i \cos \phi_i & -\cos \theta_i \cos \phi_i & \sin \phi_i \\ \sin \theta_i \sin \phi_i & -\cos \theta_i \sin \phi_i & \cos \phi_i \end{bmatrix} \quad (7)$$

이 과정에서 한 좌표계로 변환된 벡터들이 순서대로 연결됨으로써 실 공간에 PET 사슬이 생성된다. 각 고리 올리고머 성분이 생성되는데 있어서 반응에 참여하는 사슬 세그먼트는 고리 삼량체의 경우 반복단위의 수가 1과 2이며, 고리 사량체의 경우 1과 3 그리고 2와 2, 고리 오량체의 경우 1과 4, 2와 3, 고리 육량체의 경우 3과 3, 4와 2, 그리고 5와 1, 고리 칠량체의 경우 6과 1, 5와 2, 그리고 4와 3, 고리 팔량체의 경우 4와 4, 7과 1, 6과 2, 그리고 5와 3이다. 고리 올리고머의 생성 과정에서 올리고머 크기에 따른 별도의 하중치를 부여하지 않았으며 일단 생성된 고리 올리고머는 분해되지 않는다고 가정하였다. 또한 모든 고리 올리고머 성분의 생성과정에서 에스테르 교환반응 활성화 에너지와 반응 가능한 거리 내에서 고리 올리고머 성분의 발생 확률은 동일하게 적용하였다. 반응 가능한 두 개의 사슬을 중복 없이 선택하여 분자간 에스테르화 반응을 1×10^6 회 실행한 후 생성된 각 고리 올리고머의 수를 실행수 1×10^6 으로 나누어 각 고리 올리고머 발생 확률로 나타내었다.

결과 및 고찰

컴퓨터 모사에 의해서 생성된 PET 사슬의 $\langle r^2 \rangle_0 / M$ 을 계산하고 Flory의 통계적 방법에 의하여 얻어진 비섭동 크기와 비교하여 모사의 정확성을 확인하였다. Fig. 2는 통계 하중치를 바꾸어가면서 Flory의 방법과 난수 발생에 의해 생성된 중합도 100인 PET 사슬의 $\langle r^2 \rangle_0 / M$ 이다. 중합도 100 이상 사슬은 고리화 과정에 큰 차이를 보이지 않아 본 연구를 수행하는데 충분한 길이임을 예비 모사를 통하여 확인하였다. Fig. 2에서 보는 바와 같이, 두 가지 방법에 의

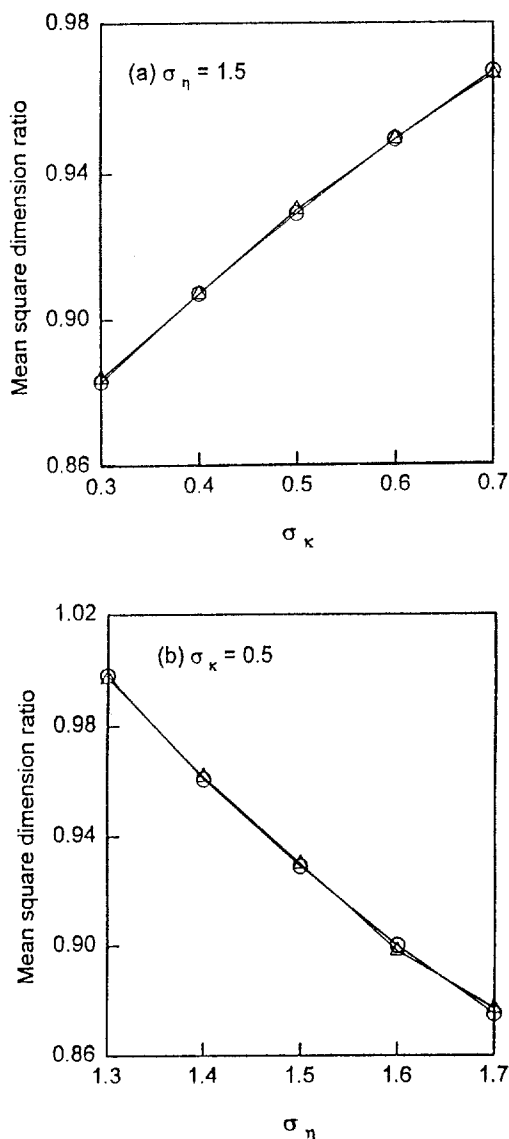


Figure 2. Variation of mean square dimension ratio as a function of statistical weight parameter (a) σ_κ and (b) σ_η ; (○) simulated, (△) calculated.

해 얻어진 PET 사슬의 $\langle r^2 \rangle_0 / M$ 은 서로 잘 일치하고 있다. 이로부터 고리 올리고머의 생성을 위하여 발생시킨 PET 사슬은 각각의 통계 하중치에 맞는 입체형태를 가지고 있음을 확인하였다. PET 사슬의 평균 말단 거리는 Flory의 결과와 같이 통계적 가중치 σ_κ 의 증가와 함께 증가하였으며, 통계 하중치 σ_η

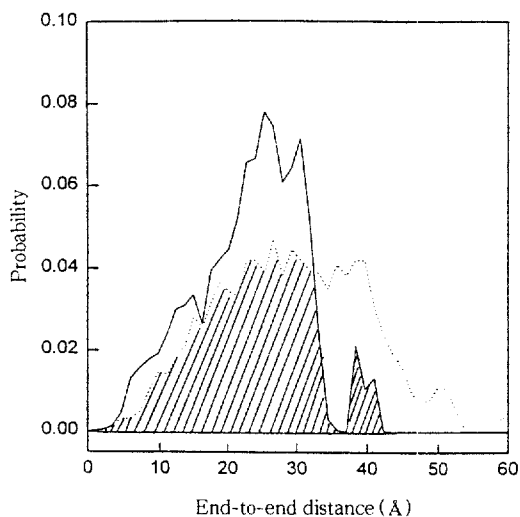


Figure 3. Distribution of the end-to-end distance of linear PET oligomers; (—) tetramer, (·····) hexamer.

의 증가에 따라 감소하였다. 본 연구에 적용한 Flory의 결과는 θ -상태에서 결정한 값으로 배제 부피 효과(excluded volume effect)가 없는 상태이며 이미 점유된 공간에 다른 세그먼트가 들어올 확률은 무시할 수 있다.

Fig. 3은 σ_κ 와 σ_η 이 각각 0.5, 1.5인 경우 반복단위 4와 6인 사슬 세그먼트를 선택하여 그 말단 거리의 분포를 컴퓨터 모사로 얻은 결과이다. 여기에서 한 개의 PET 사슬 중간에서 사슬 세그먼트를 임의로 선택하는 것이 두 개의 사슬간의 에스테르화 반응과 같은 결과를 보일 것으로 판단하였다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 반복단위 6인 경우가 더 큰 평균 말단 거리와 더 넓은 분포를 보이고 있다. RIS 모델은 각 분자 또는 결합이 여러 개의 불연속 회전 상태를 가지고 있다는 가정에서 출발하며 포텐셜 에너지의 최소 상태에 해당하는 0° , $+120^\circ$, -120° 의 세 개의 회전 이성 상태를 고려한다. RIS 모델에 따르면, 짧은 사슬의 경우 말단 거리의 분포는 이상적인 가우스 분포에서 멀어지게 되는데 Aoki의^{10,11} 연구에서도 이와 유사한 결과가 보고된 바 있다. 이때 PET 사슬의 페닐기와 페닐기 사이의 상호작용을 고려하여 모사를 하면, 사슬의 말단 거리 분포는 보다 더 정규분포에 가깝게 된다. Fig. 3의 빗금친 부분은 두 사슬 세그

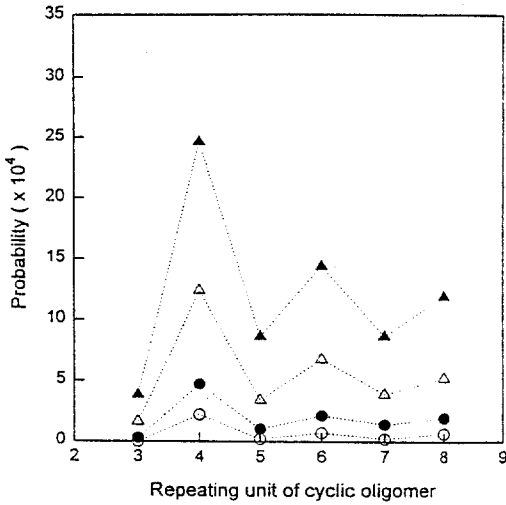


Figure 4. Generation probabilities of respective cyclic oligomer components as a function of the end-to-end distance of two linear oligomeric segments to be ester interchanged; (○) 0.5 Å, (●) 1 Å, (△) 1.5 Å, (▲) 2 Å.

먼트가 말단 거리가 같은 영역으로 본 연구에서는 용융 상태에서 이 두 개의 사슬 세그먼트 사이에 동시에 분자간 에스테르 교환반응이 일어나고 고리 올리고머가 생성될 가능성을 지니는 것으로 설정하였다. 즉 고리 올리고머 생성은 이같이 사슬 세그먼트의 양단이 일치하는 경우에 해당되나 그와 같은 확률은 매우 적었기 때문에 일정 거리내에 들어오면 반응이 일어나는 것으로 모사하였으며 그 거리는 0.5 Å이었다. Fig. 4에 사슬 세그먼트의 말단 간격이 주어진 오차 (0.5 Å) 안에 있을 때 고리 올리고머가 생성된다고 가정하고 이렇게 생성된 각 고리 올리고머의 수를 실행수 (1×10^6)로 나누어 구한 각 고리 올리고머의 생성 가능 확률로 나타내었다. 1×10^6 회 이상 실행하였을 때 고리 올리고머의 생성 확률은 큰 변동이 없었기 때문에 본 연구에서는 이 값으로 실행수를 고정시켰다. 또한 시행오차의 범위를 크게 하면 고리 올리고머 생성량이 증가하였으나 어느 오차 범위에서든지 생성되는 고리 올리고머의 분포는 짝수량체가 우세하였으며, 특히 사량체가 주로 생성되었다. 이때 에스테르화 과정에 일정 거리내에서 교환반응이 가능한 결합 방향이 존재하지만 상대적인 비교를 위해 본 모사에서는 결합방향의 고려는 하지 않았다.

분자간 반응에 의한 고리 올리고머의 분포와 그 생

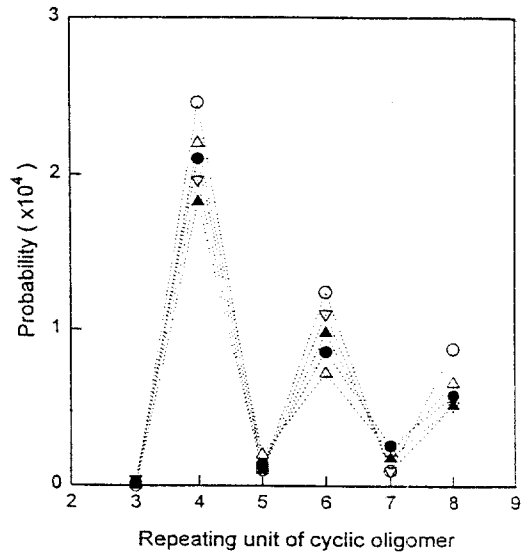


Figure 5. Generation probabilities of respective cyclic oligomer components as a function of statistical weight parameter σ_x at $\sigma_y=1.5$; (○) $\sigma_x=0.3$, (●) $\sigma_x=0.4$, (△) $\sigma_x=0.5$, (▲) $\sigma_x=0.6$, (▽) $\sigma_x=0.7$.

성량의 변화를 PET 사슬의 입체형태의 변화에 따라 고찰하기 위하여 통계 하중치 σ_x 와 σ_y 를 변화시키면서 생성되는 고리 올리고머의 발생 확률을 모사하였다. Fig. 5는 σ_y 를 1.5로 유지시키고 σ_x 를 변화시켰으며, Fig. 6은 σ_x 를 0.5로 유지시키고 σ_y 를 변화시키면서 모사한 결과이다. Fig. 2에서 PET 사슬의 평균 말단 거리는 통계 하중치에 의해 변화하였으나 Fig. 5와 6으로부터 고리 올리고머의 생성 확률은 통계 하중치에 의해 거의 영향을 받지 않았다.

말단 반응기에 의한 해중합으로 생성되는 고리 올리고머는 사슬의 평균 말단 거리와 직접 관련이 되어 있어 통계 하중치 σ_x 와 σ_y 의 변화에 따라서 고리 올리고머의 분포와 생성량이 달라진다. Stockmayer 등에^{4,5} 의하면 충분히 길고 유연한 사슬로부터 고리 올리고머가 생성될 때 몰 고리화 평형 정수 K_x (mole/L)는 다음과 같다.

$$K_x = \left(\frac{3}{2\pi \langle r_x^2 \rangle} \right)^{3/2} \cdot \left(\frac{1}{N_A \sigma_{Rx}} \right) \quad (8)$$

이 때 고리를 이루는 사슬 분포는 가우스 분포를 따

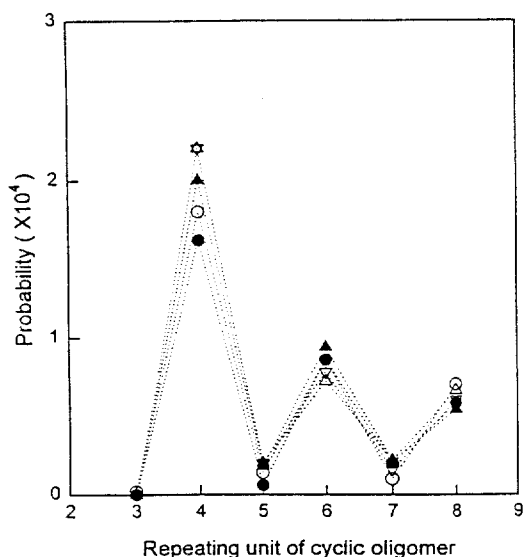


Figure 6. Generation probabilities of respective cyclic oligomer components as a function of statistical weight parameter σ_7 at $\sigma_4=0.5$: (○) $\sigma_7=1.3$, (●) $\sigma_7=1.4$, (△) $\sigma_7=1.5$, (▲) $\sigma_7=1.6$, (▽) $\sigma_7=1.7$.

른다고 가정하였으며 $\langle r_x^2 \rangle$ 는 선형 x량체의 제곱 평균 말단 거리이며 N_A 는 아보가드로 정수 그리고 σ_{R_x} 는 대칭수 (symmetry number)로서 보통 x 또는 2x이다. 식 (8)에서 보는 바와 같이 K_x 는 선형 x량체의 제곱 평균 말단 거리에 의존하며 그 값이 커질수록 K_x 는 급격하게 감소한다. 따라서 말단기에서 해중합으로 생성되는 고리 올리고머는 사슬의 평균 말단 거리에 의해서 그 생성량이 변하게 된다. Semlyen과 Cooper는¹² PET의 x량체가 가우스 분포를 취한다고 가정하고, 통계 하중치인 γ , σ_x , σ_7 를 각각 1, 0.7, 1.2, 그리고 ω_{7x} 로서 1/3과 2/7을 이용하여 $\langle r_x^2 \rangle$ 를 계산한 후 식 (8)에 대입하여 K_x 를 구하였다. 그러나 다른 많은 유연쇄 고분자들에서 얻어진 결과와는 달리 PET의 경우는 계산치와 실험치가 서로 큰 차이를 보이는데, 이는 짧은 크기를 갖는 PET x량체가 가우스 분포에 따르지 않기 때문으로 보인다. Wick와 Zeitler는¹³ 여러 폴리에스테르의 고리 올리고머를 추출하여 분석한 결과 사슬의 평균 말단 거리가 큰 고분자는 고리 올리고머의 생성량이 감소하는 것을 발견하였으며 고리 올리고머의 생성량과 분포는 그 고분자의 입체배열 (configuration)에 의

해 변화한다고 결론지은 바 있다. 그러나 실험적으로 PET 고리 올리고머 평형량을 정밀하게 결정하는 것은 아직도 극복하여야 할 과제가 많으며 이론적인 고찰에 따른 실제계와의 비교는 신중을 요한다. 이러한 점은 일반적으로 PET 고리 올리고머 중 짝수량체는 홀수량체보다 용점은 높고 용해성은 떨어진다는 사실과¹⁴ 최근에 Bryant와 Semlyen에¹⁵ 의해 1-methyl naphthalene을 용매로 이용하여 PET의 농도와 촉매를 바꾸어가면서 PET 고리 올리고머를 생성시킨 결과, 초산아연을 촉매로 사용하고 PET의 농도를 낮출수록 고리 삼량체가 감소하고 고리 오량체가 증가하는 고리 올리고머의 분포의 변화가 관찰된 점 등을 지적할 수 있다.

본 연구에서 얻은 바와 같이 몬테카를로 모사에 의해 분자간 에스테르화를 시행하였을 때 짝수개 반복 단위를 갖는 고리 올리고머 생성량이 크게 나타나는 현상은 일반적인 PET 고리 올리고머의 HPLC 분석 결과와는¹² 크게 벗어난다. 이같은 결과는 용융상태의 고리화 과정이 분자간 에스테르 교환반응에 의해서 보다는 사슬 말단에서 주로 발생하는 과정으로 여겨지며, 고리화 과정의 분석 과정에서 RIS 모델을 대체할 수 있는 새로운 접근 방법이 요청된다.

결론

PET의 고리 올리고머 생성에 대한 분자간 에스테르 교환반응의 비중을 조사하기 위하여 RIS 모델을 이용 몬테카를로 모사를 시행하였다. Flory의 통계 하중치를 이용하여 반복단위 100의 PET 사슬을 실공간에 생성시킨 후 PET 사슬 중에서 임의로 선택한 두 사슬 세그먼트의 말단 거리로부터 각 고리 올리고머의 생성 확률을 결정하였다. 몬테카를로 모사에 의한 분자간 에스테르 교환반응에 의한 고리 올리고머의 생성은 짝수량체의 고리 올리고머가 우세하였으며, 특히 고리 사량체가 주로 생성되었다. PET 사슬의 평균 말단 거리는 통계 하중치에 따라서 변화하나 분자간 에스테르 교환반응에 의한 고리 올리고머의 생성 확률은 통계 하중치의 영향을 거의 받지 않았다. 고리화 과정의 모사와 이미 알려진 고리 올리고머 성분 분석 결과를 비교할 때, 용융상태의 고리화 과정은 사슬 말단에서 주로 일어나는 과정으로 판

단된다.

참 고 문 헌

1. J. A. Semlyen, *Advances in Polymer Science*, **21**, 41 (1976).
2. I. Goodman and B. F. Nesbitt, *J. Polym. Sci.*, **48**, 423 (1960).
3. L. H. Peebles, M. W. Huffman, and C. T. Ablett, *J. Polym. Sci., Part A-1*, **7**, 479 (1969).
4. W. S. Ha and Y. K. Choun, *J. Polym. Sci.; Polym. Chem. Ed.*, **17**, 2103 (1979).
5. H. Jacobson and W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.*, **18**, 1600 (1950).
6. H. Jacobson, C. O. Beckmann, and W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.*, **18**, 1607 (1950).
7. P. J. Flory and R. L. Jernigan, *J. Chem. Phys.*, **42**, 3509 (1965).
8. P. J. Flory, "Statistical Mechanics of Chain Molecules", Wiley, New York, 1969.
9. P. J. Flory and A. D. Williams, *J. Polym. Sci., Part A-2*, **5**, 417 (1967).
10. A. Aoki, *Kobunshi Ronbunshu*, **51**, 275 (1994).
11. A. Aoki, *Kobunshi Ronbunshu*, **51**, 283 (1994).
12. D. R. Cooper and J. A. Semlyen, *Polymer*, **14**, 185 (1973).
13. G. Wick and H. Zeitler, *Angew. Makromol. Chem.*, **112**, 59 (1983).
14. H. Zeitler, *Melliand Textilber*, **66**, 132 (1985).
15. J. J. L. Bryant and J. A. Semlyen, *Polymer*, **38**, 2475 (1997).