

## 폴리비닐알코올모노티올의 표면장력과 유변학적 특성 V.

이서용

대구기능대학 환경화학과  
(1998년 10월 31일 접수)

### Surface Tension and Rheological Properties of Poly(vinyl alcohol) Mono Thiol V.

Seo Yong Lee

Department of Environmental and Chemical Technology, Taegu Polytechnic College, Taegu 703-721, Korea

†e-mail : sylee@tgpc.ac.kr

(Received October 31, 1998)

**요약:** 수용성 고분자인 폴리비닐알코올 (poly(vinyl alcohol; PVA)과 폴리비닐알코올모노티올 (poly(vinyl alcohol) mono thiol; PVALT) 수용액의 표면장력에 대한 비교연구를 행하였다. 수용액에서의 표면장력은 PVA가 PVALT 보다도 컸으며, PVALT의 검화도에 따른 표면장력은 검화도가 낮을수록 저하됨을 알 수 있었다. 아울러 PVALT 수용액의 점도와 동적 점탄성 특성을 회전점도계와 ARES rheometer로서 각각 측정하였다. PVALT (DP : 98)는 일정 전단속도 범위에서는 비뉴턴성 유변특성을 가졌으며, 수평균중합도가 증가함에 따라 유사소성 유변특성을 보였다. 또한 PVALT (DP : 98) 수용액의 농도가 15.0 wt% 이상으로 증가함에 따라 유사소성 유변특성을 보였다. PVALT (DP : 98) 수용액의 저장탄성률 ( $G'$ )은 손실탄성률 ( $G''$ )보다 작았다. 이러한 결과들은 에멀전에 대한 PVALT의 보다 세밀한 응용연구에 도움이 될 수 있을 것으로 생각된다.

**ABSTRACT:** Comparative studies have been made on the surface tension of aqueous solution of poly(vinyl alcohol)(PVA) and poly(vinyl alcohol) mono thiol (PVALT). The surface tension of the PVA in aqueous solution was larger than that of the PVALT. The surface tension of the PVALT decreased with decreasing the degree of saponification of the PVALT. In addition, the viscosities and dynamic mechanical properties of aqueous solution of PVALT were measured by using a rotational type viscometer and a ARES rheometer, respectively. The PVALT (DP : 98) had a near non-Newtonian flow behavior at a certain shear rate range. However, by increasing number average degree of polymerization (DP), the aqueous solution of PVALT showed a typical pseudoplasticity flow behavior. The PVALT (DP : 98) aqueous solution revealed that the pseudoplasticity flow behaviors took place at the PVALT composition of 15.0 wt%. Dynamic storage modulus ( $G'$ ) of PVALT (DP : 98) was smaller than dynamic loss modulus ( $G''$ ) at the 15.0 wt% aqueous solution state. These results are expected to be useful in the study of emulsion properties in detail.

**Keywords:** surface tension, rheological properties, poly(vinyl alcohol), poly(vinyl alcohol) mono thiol.

## 서 론

폴리비닐알코올 (poly(vinyl alcohol) : PVA)은 우수한 기계적 성능과 계면특성 및 내약품성 등을 가지고 있어 제지, 섬유, 접착제 그리고 에멀전 등에 광범위하게 사용된다.<sup>1</sup> 최근에는 PVA의 제조시에 PVA backbone에 반응성 및 관능기를 도입하는 방법이 주목을 받고 있다. Lee 등은<sup>2,3</sup> PVA에 관능기인 티올 (-SH)의 도입에 의한 poly(vinyl alcohol) mono thiol (PVALT)를 합성하고, 에멀전중합에 응용함으로써 PVALT의 고성능화와 고기능화를 확인하였다.<sup>4,5</sup> 한편 PVA의 단량체인 비닐알코올은 불안정하여 존재하지 않기 때문에 PVA는 비닐알코올로부터는 제조할 수 없고 폴리초산비닐 (poly(vinyl acetate) ; PVAc)을 메탄올 용액 중에서 알카리 또는 산을 촉매로 하여 에스테르 교환반응으로 제조한다. PVA나 PVALT는 분자량 (중합도)과 가수분해도 (검화도)에 따라서 물성이 크게 좌우되므로 이에 따른 수용액의 표면장력 (계면장력; 단위면적당의 자유에너지)과 유변학적 특성을 종합적으로 검토할 필요가 제기되고 있다.

즉 고분자 수용액의 표면장력과 유변학적 물성은 그 성질을 좌우하는 가장 큰 인자이다. 특히 PVA나 PVALT를 유화중합에서 보호콜로이드, 섬유가공제, 종이의 지력증강제, 사진감광제 그리고 도료 등에 응용할 경우 표면장력은 작업성에 큰 영향을 미친다. 도료의 경우 표면장력이 낮을수록 피도체와의 밀착성이 우수하며, 도장공정에서 cissing (곰보), fish eye 및 cratering (분화구) 등과 같은 도막결함 요인이 감소한다.

아울러 고분자 물질은 점성과 탄성을 지니고 있다. 즉 물질이나 재료의 변형과 흐름을 대상으로 하는 유변학은 물질이나 재료의 작업공정이나 제품의 성능평가에 영향을 준다. 그러므로 고분자의 물성 평가는 점도관리 측면의 개념에서 유변학적 성질을 활용하는 개념으로 전환되는 추세이다. 도료의 경우 외형상 침강성, 분리성, 흐름성, 유동성 그리고 후막도장성 등의 측면에서 유변학적인 해석이 요구되며, 이를 위해서 고분자 용액의 점탄성, 고분자 용액의 점탄성, 분산계의 점탄성, 안료의 분산 및 흡착에 의한 점탄성, 증점제 그리고 계면활성제 등과 같은 첨가제에

의한 점탄성 변화 등이 종합적으로 고려되어야 한다.<sup>6</sup>

그러므로 본 실험에서는 전보에서<sup>2,3</sup> 제조한 PVA와 PVALT의 중합도와 검화도에 따른 표면장력과 유변학적 거동을 검토하였다.

## 실 험

**PVA와 PVALT의 합성.** Methyl alcohol (MeOH)을 용매로 하고 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN)을 개시제로 하여 vinyl acetate (VAc)와 thiolacetic acid (TAA)를 사용하여 말단기변성법으로 전보와<sup>2,3</sup> 같이 합성하였다.

**PVA와 PVALT 수용액의 표면장력 측정.** 농도에 따른 표면장력은 시료인 PVALT (중합도 142, 검화도 81%)와 PVA (중합도 180, 검화도 76%)의 농도를 0~0.30 wt%가 되도록 조제한 후 25 °C에서 24시간 정치한 다음, dynamic contact angle (Model : CAHN-DCA ; U.S.A.)을 사용하여 25 °C에서 Wilhelmy plate 방법에 의하여 측정하였다. 즉 미세 저울에 연결된 백금 plate를 시료 수용액의 표면으로부터 끌어 당겼을 때 접촉된 시료 수용액이 끊어져 떨어질 때의 힘에 의하여 측정되어진다. 이때 접촉각을 0이라고 가정하면 측정된 표면장력의 오차는 약 0.1% 정도이다. 일반적으로 시료 수용액과 plate의 접촉점에서 접촉각이 0이 아니므로 측정시 주의하여야 한다. 오차를 최소화하기 위해 실험을 각각 5회 이상 실시하여 평균치를 취하였다. 중합도와 검화도에 따른 표면장력은 시료인 PVALT (중합도 60~142, 검화도 60~98%)의 농도를 1.0 wt%로 조제하여 농도에 따른 표면장력 측정방법과 동일하게 행하였다. 실험에 사용된 물은 고도정수처리 장치 (Elgastat; Model UHQ-PS, U.S.A.)에 통과시켜 탈이온수 (deionized water; DIW)로 정제하여 사용하였다.

**PVALT 수용액의 점도 측정.** 온도변화에 따른 점도측정은 PVALT (중합도 98, 검화도 81%)의 농도를 10.0 wt%로 조제하여 온도 25~55 °C에서 측정하였다. 온도변화에 따른 점도측정은 PVALT (중합도 98, 검화도 81%)의 농도를 5.0~20.0 wt%로 조제하여 30 °C에서 측정하였다. 그리고 중합도에 따른 점도측정은 PVALT (중합도 98, 116, 142, 검화

도 78~81%)를 15.0 wt%로 조제하여 30 °C에서 행하였다. 이때 공히 수용액 조제 후 30 °C에서 24 시간 정치한 다음 Haake 회전점도계 (Rotovisco RV-II; U.S.A.)를 사용하여 측정하였다. 오차를 최소화하기 위해 실험을 각각 5회 이상 실시하여 평균치를 취하였다.

**PVALT 수용액의 동적 점탄성 측정.** 온도변화에 따른 저장탄성률 ( $G'$ )과 손실탄성률 ( $G''$ )은 PVALT (중합도 98, 검화도 81%)의 농도를 15.0 wt%로 조제하여 ARES rheometer (Rheometric Scientific Co.; U.S.A.)를 사용하여 측정하였다. 측정 조건은 couette geometry의 내경과 외경을 각각 32 mm와 34 mm로 하고, 질소기류 하에서 변형을 10.0%, 온도 50~90 °C 그리고 주파수 0.3~30.0 rad/s 범위에서 측정하였다.

### 결과 및 고찰

#### PVA와 PVALT 수용액의 농도에 따른 표면장력.

PVA와 PVALT 수용액의 농도와 표면장력과의 관계를 Fig. 1에 나타내었다. 이 그림에서 PVALT는 PVA보다도 표면장력의 저하능이 높은 것을 알 수 있었다. 이 사실은 고분자의 말단기를 변화시키면 표면장력을 제어할 수 있음을 의미한다. PVALT의 표면장력 저하능은 비교적 낮으나 PVA에 thiol기를 도입함으로써 표면장력을 저하해서 계면활성제로서의 성격이 강하게 된다.

그러므로 PVALT를 유화중합에 응용할 때 에멀전 입자의 표면에 흡착하여 계면에너지를 저하시킨다는 점에서 광의로 계면활성제에 포함시킬 수 있는 것으로 사료된다.

#### PVALT 수용액의 중합도에 따른 표면장력.

PVALT 수용액의 중합도와 표면장력과의 관계를 Fig. 2에 나타내었다. 이 그림에서 중합도가 증가할수록 표면장력의 저하 효과가 현저함을 알 수 있었다. 일반적으로 알킬기와 같은 구조의 소수성기를 갖는 계면활성제는 친수성 (즉 친수기의 수화력)이 적은 것일수록 그 수용액의 표면장력이 낮다. 따라서 알킬기의 탄소수가 같으면 표면장력을 저하시키는 능력은 비이온성 > 음이온성 > 양이온성 계면활성제의 순으로 저하한다. 아울러 탄화수소 사슬끼리의 응집

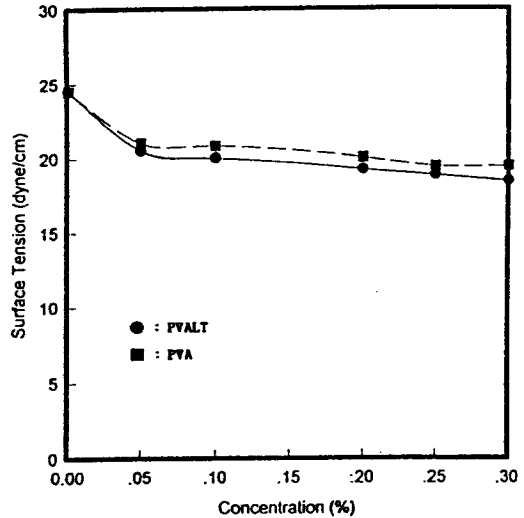


Figure 1. Surface tension of PVA(DP=180, DS=76%) and PVALT (DP=142, DS=81%) solution as a function of concentration (Reference temperature; 25 °C).

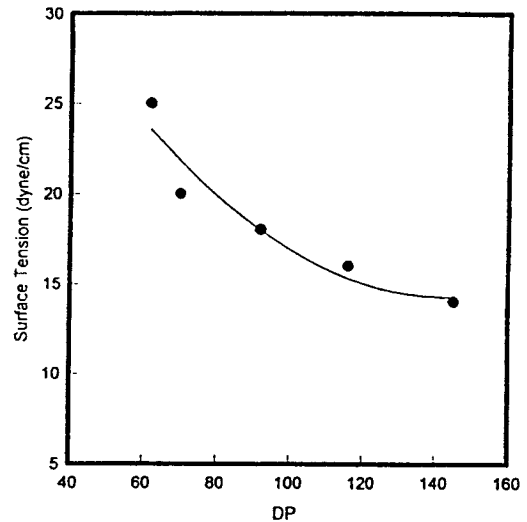


Figure 2. Surface tension of 1.0 wt% PVALT(DS=60~98%) solution as a function of degrees of polymerization (Reference temperature; 25 °C).

력은 대략 사슬길이에 비례하므로 소수성기인 탄화수소 부분이 너무 짧으면 친수성 (hydrophilic)의 효과가 우월하기 때문인 것으로 사료된다. 이것은 계면활성제가 표면활성의 관점에서 보면 더욱 긴 탄화수소 사슬을 가질수록 유리함을 의미한다.

이러한 현상은 Al-Madfai와 Frisch,<sup>7</sup> Fukawa 등<sup>8</sup> 그리고 Matsuzawa 등이<sup>9</sup> PVA를 비롯한 여러 가지 고분자 물질에 대한 표면장력을 검토한 결과와 동일한 경향을 보이고 있다.

에멀전에서 표면장력은 계면활성제의 종류, 계면활성제의 혼합비, 온도 그리고 염기의 존재 여부에 따라서 달라진다.<sup>10</sup> 그러므로 전보의<sup>4</sup> potassium persulfate (KPS)-sodium bisulfite (SBS)계 래독스 개시체에 의한 초산비닐의 무유화제 유화중합에서와 같이 에멀전 중합시 완충제로써  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 를 첨가할 경우  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 가 친수성이 강한 carboxylate (-COONa)를 형성하므로 소수성기의 탄화수소 사슬이 상당히 길 경우에도 친수성쪽이 우세하므로 물에 녹는다.

PVALT 수용액의 검화도에 따른 표면장력. PVALT 수용액의 검화도와 표면장력과의 관계를 Fig. 3에 나타내었다. 이 그림에서 표면장력은 검화도가 낮아질수록, 즉 초산기의 양이 많아지면 크게 저하됨을 알 수 있었다. 그러므로 PVA의 표면 성질은 검화도 및 초산기의 분자사슬 중에서의 배열상태에 의해 크게 영향을 받는다. 분자 구조적인 측면에서 자유부피를 증가시킬 수 있는 치환기는 표면장력을 감소시키는 방향으로 작용한다. 즉 초산기 대신에 하이드록실기가 치환되면 분자의 유연성이 증가되므로 표면장력이 낮은 그룹이 표면에 농축되는 것을 방해하여 표면장력을 증가시킨다. 특히 에스테르류, 알코올류 그리고 산류는 탄화수소류에 비하여 친수성이 있고 따라서 표면장력이 낮으나, 탄소수가 많고 적음, 불포화결합의 존재여부, 그리고 하이드록실기의 유무 등에 따라서 표면장력이 영향을 받는다. 같은 탄화수소류도 탄소수가 적어질수록, 불포화 결합을 가질수록 물과의 친화력이 생겨서 그 자신의 표면장력이 낮다. 아울러 표면장력은 분자간의 인력에도 기인한다.

PVALT 수용액의 온도에 따른 점도거동. PVALT 수용액의 온도에 따른 전단속도와 점도와의 관계를 Fig. 4에 나타내었다. 이 그림에서 PVALT 수용액은 측정된 전단속도 범위 내에서는 shear thinning의 정도가 크지는 않으나 다소의 shear thinning 현상이 있는 비뉴턴성 유체에 가까운 유변특성을 보이고 있다. 이 사실은 Kim 등이나<sup>11</sup> Lem과 Han이<sup>12</sup> PVA에 대하여 탄성이 없는 뉴턴성 유체에 가까운

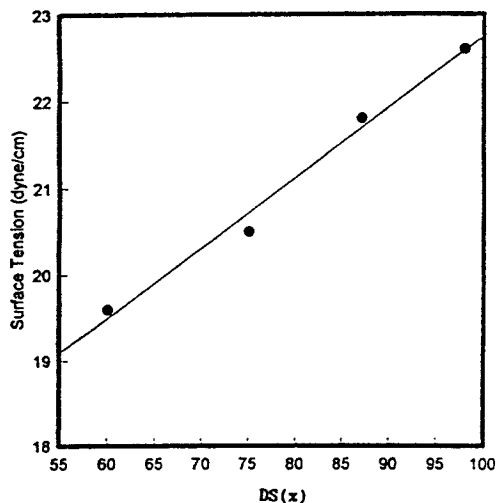


Figure 3. Surface tension of 1.0 wt% PVALT (DP=60~142) solution as a function of degrees of saponification(Reference temperature; 25 °C).

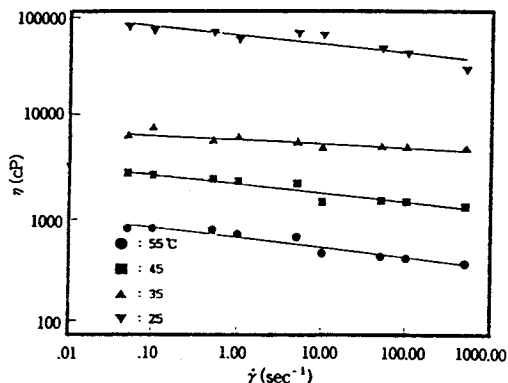


Figure 4. Viscosity of 10.0 wt% PVALT (DP=98, DS=81%) solution with shear rate at various temperatures.

유변특성이라는 보고와는 대조적이다. Fig. 4의 경향은 일반적으로 고분자 수용액의 점도는 전단속도의 증가에 따라 점차 감소하는 유사소성 유변특성을 갖는다는 Torrest의<sup>13</sup> 보고와 비교적 잘 일치한다.

일반적으로 지수법칙 (power law)은 다음과 같이 표현된다.

$$\eta = m \dot{\gamma}^{n-1} \quad (1)$$

여기서  $\eta$ 는 점도,  $\dot{\gamma}$ 는 전단속도,  $m$ 과  $n$ 은 지수법칙 인자이다.

$n=1$ 이면 뉴턴성 유체이고  $n<1$ 이면 전단속도가 증가함에 따라 점도가 감소하는 유체인 유사소성 유체 (shear thinning; 전단박화), 그리고  $n>1$ 이면 전단속도가 증가하면 점도도 같이 증가하는 유체인 dilatant flow (shear thickening; 전단후화)이다.

식 (1)에서 지수  $n$ 이 1에 가까운 경우는 전단속도가 일정하면 점도의 온도의존성이 낮을 것으로 예상되나 Fig. 4의 경향에서 보는 바와 같이 온도의존성이 비교적 높은 것으로 나타났다.

점도의 거동에서 온도는 유변학적 성질을 좌우하는 주요한 인자로서 그 온도 의존성은 Crowson과 Folkes에<sup>14</sup> 의하면 Arrhenius type에 의해 다음과 같이 표현된다.

$$\eta = A \exp(E_a \dot{\gamma} / RT) \quad (2)$$

여기서  $\eta$ 는 점도,  $A$ 는 빈도인자,  $E_a$ 는 활성화에너지,  $\dot{\gamma}$ 는 전단속도,  $R$ 은 이상기체상수 그리고  $T$ 는 절대온도이다. 즉 온도가 상승하면 모든 종류의 분자사슬간의 회합은 감소하고, 점도는 이에 대응하여 감소한다. 따라서 고분자 가리의 회합이 강하면 온도상승에 의한 점도 저하도 크게 된다.<sup>15</sup> 즉 온도가 상승하면 액체의 자유부피가 증가하여 고분자사슬의 이동이 쉽게 되므로 점도는 감소한다.

**PVALT 수용액의 농도에 따른 점도거동.** PVALT 수용액의 농도에 따른 전단속도와 점도와의 관계를 Fig. 5에 나타내었다. PVALT 수용액의 농도가 증가함에 따라 점도는 크게 증가하였고, 측정된 전단속도 범위내에서는 뉴턴성에 가깝던 점도 거동이 농도의 증가로 점점 뉴턴성에서 벗어나서 15.0 wt% 이상에서는 뚜렷한 유사소성 유변특성을 보이고 있다.

Toussaint와 Szigetvari는<sup>16</sup> 농도가 진한 합성수지들의 점도를 자유부피 개념을 이용하여 예측하는 방안을 제시하였다. 즉 고분자와 용매 사이에 수소결합과 같은 상호 작용이 존재하는 경우 점도 측정을 기초로 자유부피 변화를 보정하여 사용하였다.

고분자 용액에서 용액의 농도가 묽을 때에는 분자사슬이 점유하는 자유부피가 커지므로 분자사슬 segment가 어떤 위치로부터 다른 위치로 이동하는 빈

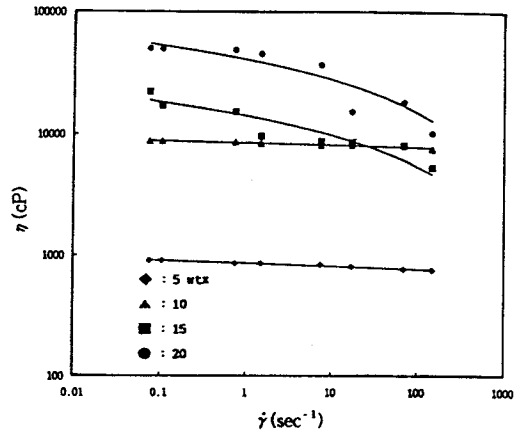


Figure 5. Viscosity of PVALT (DP=98, DS=81%) solution with shear rate at various concentrations (Reference temperature; 30 °C).

도수도 커지며, 동시에 고밀도의 밀집상태에 있는 분자사슬간에 형성하는 3차원적 고차구조인 "엹킴" (entanglement) 현상도 적어져서, 분자사슬 segment 운동의 용이성은 작아진다. 따라서 점도는 농도가 묽어짐에 따라 저하된다. 즉 엹킴의 점점에는 강한 분자력에 의한 접촉을 하며 엹킴실과 같은 상태로 생각할 수 있다.<sup>17</sup>

**PVALT 수용액의 중합도에 따른 점도거동.** PVALT 수용액의 중합도에 따른 전단속도와 점도와의 관계를 Fig. 6에 나타내었다. 이 그림으로부터 PVALT 수용액의 유변특성은 중합도가 증가함에 따라 뉴턴성에서 벗어나서 전단속도의 증가에 따라 점도는 점차 감소하는 가소특성인 유사소성 유변특성을 갖게 되며, 아울러 전단속도가 높은 영역에서도 유사소성 유변특성을 나타냄을 알 수 있었다. 이러한 사실들은 Kuprienko 등이<sup>18</sup> 보고한 PVA 수용액의 유변특성과 일치한다.

따라서 전보인<sup>5</sup> 폴리초산비닐 라텍스의 안정성에 미치는 PVALT의 영향에서와 같이 PVALT에 의한 계면활성제나 보호콜로이드 등의 유화안정제의 효과는 화학구조에서 이루어진 계면화학적 작용과 유변학적 특성의 양면에서 이루어진다고 생각할 수 있다. 즉 PVALT와 같은 수용성 고분자는 emulsification과 suspension 등의 분산계에 이용되어 계의 안정성을 향상시키는 보호콜로이드 작용을 한다. 이것은 소

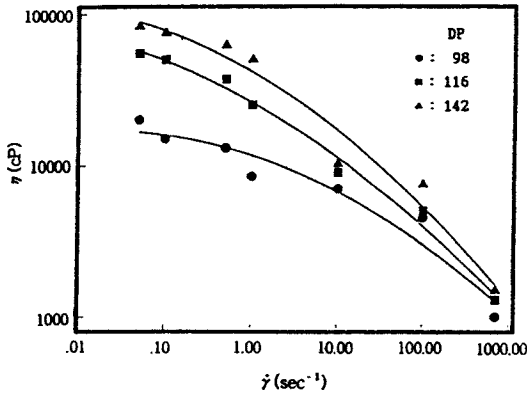


Figure 6. Viscosity of 15.0 wt% PVALT (DS=78~81%) solution with shear rate at various degrees of polymerization (Reference temperature; 30 °C).

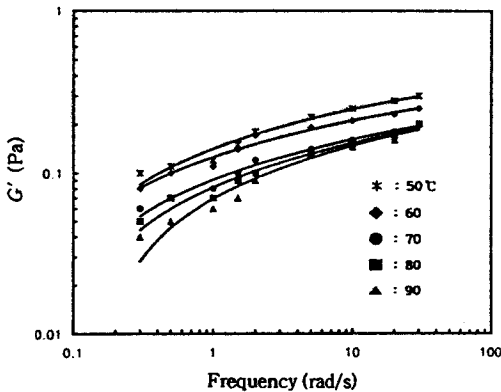


Figure 7. Storage modulus of 15.0 wt% PVALT (DP=98, DS=81%) solution with frequency at various temperatures.

수콜로이드 입자를 친수콜로이드가 쌓아 보호하는 작용에 의한 것과 PVALT의 증점이 항복치의 생성에 따라 안정화 작용을 한다.

아울러 PVA는 수소결합에 의한 용매화에 의해서 물에 용해된다. 그러나 poly(vinyl acetate) mono thiol (PVAcT)의 가수분해시 검화도가 낮아서 초산기를 많이 가지고 있는 PVALT일 경우에는 용매화에 관여하지 않고, 분산력에 의해 수소회합을 형성하고, 농도의 증가에 따라서 점도가 높아진다.

PVALT 수용액의 동적 점탄성. 15.0 wt% PVALT 수용액의 온도에 따른 저장탄성률( $G'$ )과 손실탄성률( $G''$ )을 Fig. 7과 8에 각각 나타내었다.

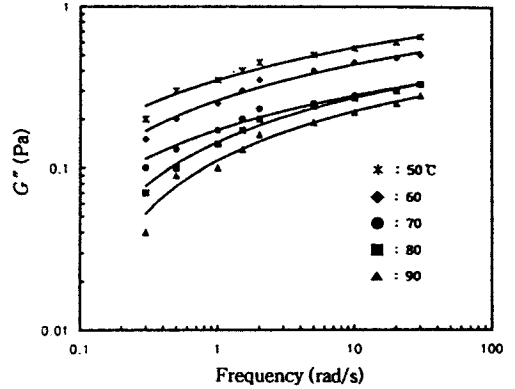


Figure 8. Loss modulus of 15.0 wt% PVALT (DP=98, DS=81%) solution with frequency at various temperatures.

이 그림에서 온도가 상승함에 따라  $G'$ 와  $G''$ 는 감소함을 알 수 있었다. 온도가 70 °C로 상승하면 용액의 자유부피가 발달되어  $G'$ 와  $G''$ 의 감소폭은 더욱 증가하였으며, 이에 따라 비뉴턴성 유체 거동이 심화되고 있음을 알 수 있었다.

한편 PVALT 수용액의  $G'$ 는  $G''$ 보다도 작았다. 아울러  $G'$ 와  $G''$  곡선 거동은 지수법칙과 일치함을 알 수 있었다. 이러한 현상은 Choi 등의<sup>19</sup> PVA에 대한 보고와 동일한 경향을 보이고 있다.

### 결론

무유화제 유화중합, 수용성 고분자 그리고 기능성 제지 제조 등의 다양한 산업분야에 응용하므로써 이들의 고성능화와 고기능화가 가능한 새로운 반응성 보호콜로이드인 poly(vinyl alcohol) mono thiol (PVALT)를 methyl alcohol (MeOH)을 용매로 하고 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN)을 개시제로 하여 vinyl acetate (VAc)와 thiolacetic acid (TAA)를 사용하여 말단기변성법으로 합성하였으며, 이것의 수용액에 대한 표면장력과 유변학적 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. PVALT는 PVA보다도 표면장력의 저하능이 약간 높은 것을 알 수 있었다.

2. PVALT의 중합도에 따른 표면장력은 중합도가 증가할수록 저하하였으며, 또한 PVALT의 검화도에 따른 표면장력은 검화도가 낮을수록 저하됨을 알 수

있었다.

3. 수평균중합도가 98인 PVALT 수용액은 측정 한 전단속도 범위에서는 비뉴턴성 유체에 가까운 유 변특성을 가졌으며, PVALT의 농도가 15.0 wt% 이 상에서는 유사소성 유변특성을 보였다. 아울러 수평 균중합도가 증가함에 따라 유사소성 유변특성을 보였 다.

4. PVALT 수용액의 저장탄성률 ( $G'$ )과 손실탄 성률 ( $G''$ )은 온도가 상승함에 따라 감소하였으며,  $G'$ 은  $G''$ 보다 작았다.

### 참 고 문 헌

1. H. Warson, "The Applications of Synthetic Resin Emulsions", p. 295, Ernest Benn Ltd., London, 1978.
2. S. Y. Lee, H. S. Sim, and Y. J. Shin, *Polymer(Korea)*, **19**, 883 (1995).
3. S. Y. Lee and Y. J. Shin, *Polymer(Korea)*, **20**, 233 (1996).
4. S. Y. Lee and Y. J. Shin, *Polymer(Korea)*, **21**, 885 (1997).
5. S. Y. Lee and Y. J. Shin, *Polymer(Korea)*, to appear.
6. Y. H. Cho, *Korean J. Rheology*, **3**, 1 (1991).
7. S. Al-Madfai and H. L. Frisch, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 5613 (1958).
8. K. Fukawa, T. Asakura, and H. Daimon, *Kobunshi Kagaku*, **18**, 596 (1961).
9. S. Matsuzawa, K. Yamaura, Y. Umeda, Y. Inoue, H. Kitamura, and S. Y. Park, *Makromol. Chem.*, **180**, 2009 (1979).
10. E. Ruckenstein and J. S. Park, *Polymer*, **33**, 405 (1992).
11. K. U. Kim, K. S. Kim, and Y. S. Kim, *Polymer(Korea)*, **11**, 58 (1987).
12. K. W. Lem and C. D. Han, *J. Rheology*, **27**, 263 (1983).
13. R. S. Torrest, *J. Rheology*, **26**, 143 (1982).
14. R. J. Crowson and M. J. Folkes, *J. Polym. Sci.*, **20**, 925 (1980).
15. O. Fuchs, *Angew. Macromol. Chem.*, **13**, 139 (1970).
16. A. Toussaint and I. Szigetvari, *J. Coat. Tech.*, **59**, 49 (1987).
17. W. T. Kim, "Basic Polymer Science", p. 94, Tamgudang, Seoul, 1994.
18. P. I. Kuprienko, T. V. Slovikovskii, and V. K. Mankovskii, *Ukr. Khim. Zh.*, **43**, 434 (1977).
19. J. H. Choi, W. S. Lyoo, and S. W. Ko, *Proceedings of The 4th Asian Textile Conference*, 53 (1997).