

음이온성 폴리우레탄 분산체의 제조와 우레탄 물성에 대한 폴리올의 혼합 효과

안 재 범 · 조 항 규 · 정 창 남* · 노 시 태

한양대학교 공학대학 화학공학과, *순천대학교 공과대학 고분자공학과
(1996년 10월 23일 접수, 1997년 2월 26일 접수)

Preparation of Anionomeric Polyurethane Dispersions and Effects of Mixed Polyol on the Properties of Polyurethane

Jae-Beom Ahn, Hang-Kyu Cho, Chang-Nam Jeong*, and Si-Tae Noh,

Dept. of Chem. Eng., Hanyang Univ., Ansan 425-791, Korea

*Dept. of Polym. Eng., Suncheon Univ., Suncheon 540-742, Korea

(Received October 23, 1996, Accepted February 26, 1997)

요 약 : Isophorone diisocyanate(IPDI), 각각 에스터와 에테르 타입의 폴리올인 poly[butyl/ethylene adipate] glycol(PBEAG), poly[oxytetramethylene] glycol(PTMG)과 잠재적 음이온기인 dimethylol propionic acid(DMPA)로 부터 음이온성 폴리우레탄 분산체(PUD)를 제조하였다. 폴리올의 종류 및 조성이 PUD의 유화 입경과 건조 필름의 기계적, 열적 성질에 미치는 영향 등을 검토하였다. 혼합된 폴리올의 조성 변화 시, PTMG 함량이 증가할수록 PUD의 유화 입경은 점근적으로 증가하는 경향을 보였고, 인장 강도는 완만한 감소를 나타내다가 증가하였다. 이는 두 폴리올간의 상용성이 적기 때문에 나타나는 결과로 해석되며, 이러한 비상용성은 DSC분석을 통하여 유리전이온도(T_g) 측정으로부터 확인할 수 있었다.

Abstract : Polyurethane dispersions(PUD) were prepared from IPDI, PBEAG and PTMG as respectively ester type and ether type polyols and DMPA as anionic site. The effect of composition and type of polyols on the particle size of PUD and mechanical, thermal properties of PUD cast film were investigated. As the PTMG contents in mixed polyols increased, the particle size asymptotically increased and tensile strength showed a mild drop followed by a mild increase. This results from the incompatibility of two polyols, which was possibly identified by DSC analysis.

1. 서 론

폴리우레탄 분산체(PUD)는 제조시 사용되는 폴리올, 디이소시아네이트, 잠재적 이온기 및 쇄연장제의 함량과 구조에 따라 다양한 물성을 나타낼 수 있다[1-3]. 특히 폴리우레탄 수지를 구성하고 있는 성분 중 폴리올은 소프트 세그먼트(SS)로 작용하여 폴리우레탄의 저온 특성을 발현하며, 그 함량과 구조에 따라서 물성이 매우 민감하게 제어된다. 그 중 분자구조가 에테르형인 폴리올로서는 poly[oxyethylene] glycol (PEG), poly[oxypropylene]

glycol (PPG), poly[oxytetramethylene] glycol (PTMG) 등이 많이 사용되고 있으며, 이들 폴리올들은 내 가수분해성은 매우 우수하나 UV, 산화에 대한 저항성이 매우 취약하다는 공통점이 있다. 그러나 같은 에테르기일지라도 각각 친수성과 결정화도가 달라서 도입되는 물성이 매우 다르게 나타난다[4, 5]. 반면 에스테르형의 폴리올은 poly [caprolactone] glycol과, 다양한 디올을 도입하여 제조된 adipate계 폴리올 등이 있으며, 이들 에스테르형 폴리올은 열안정성, 오일/용매/산화에 대한 저항성이 우수하지만, 가수분해에 대한 저항성이 매우 낮다는

특징이 있다. 또한 이들 폴리올은 에테르형과 달리 반복 단위의 적절한 조합으로서 결정화도를 용이하게 조절할 수 있다. 이러한 에스테르와 에테르계 폴리올들은 각각의 요구되는 물성과 응용 목적에 따라 선택되어지나, 각각 상이한 단점이 존재하고 있어 응용에 제한이 있다. 따라서 장점과 단점이 서로 반대인 두 폴리올을 혼합하여 우레탄 제조에 도입하여 봄으로서 각각의 폴리올의 보강 효과를 얻기 위한 연구의 보고가 있었다[6, 7]. PPG와 PBAG의 혼합 폴리올을 사용한 연구로서, 두 폴리올간의 조성에 따라 소프트 세그먼트의 유리 전이온도(T_g)가 Fox식에 의해서 예측되는 T_g 와 일치하며, 기계적 성질은 PPG의 함량이 증가함에 따라서 강도 및 초기 모듈러스가 감소한다고 보고하였다[7]. 그러나 아직까지 화학구조가 서로 다른 폴리올을 혼합 사용하였을 때 PUD의 제반 물성 또는 우레탄 필름의 제반 물성에 대한 연구는 미비한 실정이다.

본 논문은 화학적 구조의 차이 외에도 결정성 차이를 실험 인자로 선정하기 위하여 결정성이 비교적 적은 에스테르형 폴리올인 poly [butyl/ethylene adipate] glycol (PBEAG)과 결정성이 좋은 에테르형 폴리올 poly [oxytetramethylene] glycol (PTMG)을 여러 조성비로 변화시켜 PUD제조에 도입하여, 이온기 함량에 따른 PUD의 유화입경 및 건조된 필름의 기계적, 열적 성질을 고찰하여 보았다.

2. 실험

2.1. 시약 및 정제

PUD 제조시 사용된 폴리올로는 에스테르형인 PBEAG (Mw=2,000, 송원산업)과 에테르형인 PTMG(Mw=2,000, 한국 폴리올)을 각각 1mmHg, 70°C에서 5시간 동안 탈수한 후 사용하였다. 디이소시아네이트로 사용된 IPDI (Aldrich.Co., 1급시약)와 이온기 도입을 위해 사용된 DMPA(Aldrich. Co., 1급 시약)와 촉매인 dibutyltin dilaurate(DBTDL, 공업용)는 추가 정제 없이 사용하였다. 중화제로 사용된 triethyl amine (TEA, Junsei chemical Co., 1급 시약), 쇠연장제로 사용된 ethylene diamine (EDA, Junsei chemical Co., 1급 시약)과 용매로 사용된 n-methylpyrrolidone (NMP, Junsei chemical Co., 1급 시약)은 4Å-분자체에 1주일간 담구어 탈수한 후 사용하였다. 음이온화된 PU 프리폴리머의 분산시 사용된 물은 distilled deionized water(DDI water)로 1시간 동안 질소를 불어넣어 용존되어 있는 산소를 질소로 치환한 후 사용하였다.

2.2. 폴리우레탄 수분산체(PUD)의 제조

폴리올, DMPA, 디이소시아네이트를 반응시키고 중화시킨 다음 분산시켜 NCO-프리폴리머 분산체(NCO-PPD)를 만든 후 분산된 상태에서 쇠연장 시키는 방법인 프리폴리머 분산 공정법으로 PUD를 제조하였다[8].

교반기, 환류냉각기, 질소 주입구, 분액 깔때기가 장착된 1,500ml 4구 반응기에 폴리올(PTMG or PBEAG or 혼합된 폴리올)을 칭량하여 투입하고 NMP(고형분의 10wt%)에 녹인 DMPA를 투입하여 질소를 통과시키면서 90°C에서 1시간 동안 균일하게 혼합하였다. 혼합물이 투명해지면 온도를 낮추고 IPDI와 촉매인 DBTDL을 투입한 다음 70°C에서 3시간동안 반응시켜 카르복실산기를 가진 NCO 말단 프리폴리머를 얻었다. 반응기의 온도를 40°C로 낮추고 계산된 량의 TEA를 NMP (고형분의 2wt%)에 녹여 투입하고 20분간 중화반응을 시켜 이온화된 NCO 말단 프리폴리머를 얻었다. 여기에 반응 온도를 50°C로 하고 300 rpm으로 교반을 하면서 DDI water를 일정한 속도로 투입하여 수분산된 NCO 말단 프리폴리머를 얻었고 계산된 량의 EDA를 잔여량의 물에 녹여 반응기에 투입하고 3시간 동안 반응시켜 최종 쇠연장된 PUD를 합성하였다. 이 때 고형분의 함량은 30wt%로 하였다.

본 논문에서 합성된 모든 PUD는 프리폴리머의 합성시 이소시아네이트(NCO)기와 수산기(OH)의 몰비율을 1.5:1로 고정하였다. 과량의 디이소시아네이트의 몰수만큼 EDA를 넣어 쇠연장을 하였다. Table 1에서와 같이 PBEAG와 PTMG의 조성비는 0:100, 20:80, 60:40, 80:20, 100:0으로 변화시켰으며, DMPA의 함량은 전체 고형분의 2, 4, 6wt%로 달리하여 PUD를 제조하였다.

2.3. 측정 및 분석

PUD의 평균 입자 크기와 분산도는 Otsuka Electronics사의 Dynamic Light Scattering(LPA-3000, 3100)을 사용하였고, 열적 성질은 Shimadzu사의 DSC (DSC-50)를 사용하였다. 시료 10.0±1.5mg을 알루미늄팬에 넣고 -100°C까지 급냉시킨 후, -100°C에서 300°C까지 10°C/min로 질소분위기하에서 승온시키면서 소프트 세그먼트(SS)의 T_g 등을 측정하였다. 기계적 물성은 universal testing machine(UTM, Instron Co., Model M-130)를 이용하였으며, gauge length는 20 mm, cross-head speed는 50 mm/min으로 하고, 시료의 두께는 0.2 mm ±0.02 mm이고, 폭은 3 mm로 하였다.

Table 1. Recipe for Polyurethane Dispersion

SAMPLE Name	PTMG/PBE AG wt ratio	DMPA* (wt%)	Diisocyanate	Hard Segment Content**(wt%)
ID2 Series				
ID2-0	0/100	2	IPDI	23.0%
ID2-20	20/80			
ID2-40	40/60			
ID2-60	60/40			
ID2-80	80/20			
ID2-100	100/0			
ID4 Series				
ID4-0	0/100	4	IPDI	30.2%
ID4-20	20/80			
ID4-40	40/60			
ID4-60	60/40			
ID4-80	80/20			
ID4-100	100/0			
ID6 Series				
ID6-0	0/100	6	IPDI	37.2%
ID6-20	20/80			
ID6-40	40/60			
ID6-60	60/40			
ID6-80	80/20			
ID6-100	100/0			

* : PUD 전체 고형분중의 DMPA의 무게분율

** : PUD 전체 고형분중의 IPDI, DMPA 및 EDA의 무게분율

3. 결과 및 고찰

3.1. 유화입경

Fig. 1은 에스터형 폴리올을 사용하여 PUD제조시 DMPA의 함량에 따른 PUD의 유화입경 분포를 나타낸 것이다. 전체적으로 DMPA의 함량에 관계없이 PUD의 입경분산도가 매우 단분산 형태로 형성되는 것을 알 수 있으며, Fig. 1(c)와 Fig. 1(d)에서와 같이 쇄연장전후의 유화입경분포의 경향이 거의 변화가 없음을 알 수 있다.

Fig. 2는 에스터형 폴리올을 사용하여 PUD제조시 이온화가 된 NCO 말단 프리폴리머에 물을 투입하여 분산 시 유화입경과 이를 EDA로 쇄연장한 PUD의 유화입경을 비교한 것이다. NCO 말단 프리폴리머의 유화입경과 PUD의 유화입경을 비교하여 볼 때, 그리 크게 증가하지 않음을 알 수 있으며, 이는 NCO 말단 프리폴리머에 도입되는 DMPA의 양이 증가하여도 마찬가지 결과를 얻

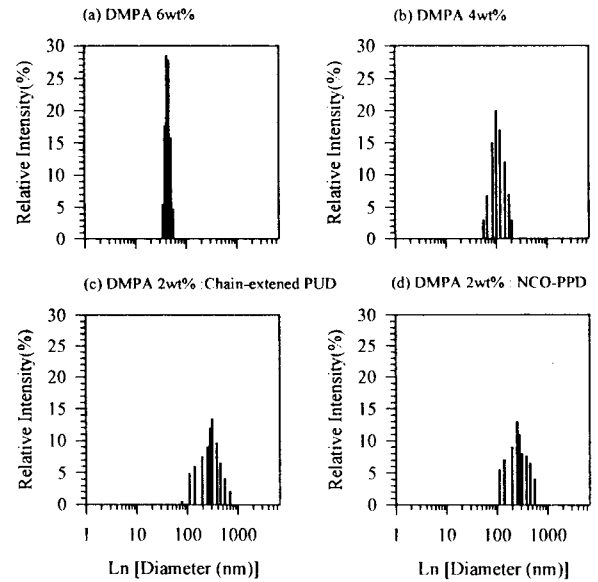


Fig. 1. Particle size distributions of PUD and NCO-PPD with DMPA contents.

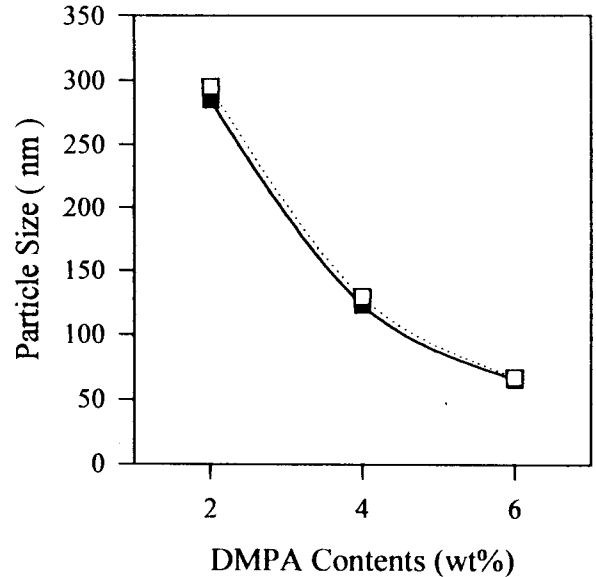


Fig. 2. Comparison of particle size of NCO-PPD with its chain extended PUD.

■ : NCO-PPD □ : Chain Extended PUD

었다. 즉, 이온화된 NCO-PP를 분산시킬 때 이온기는 친수성이므로 물쪽으로 배향하게 되며 상대적으로 소수성인 프리폴리머의 말단 NCO기와 폴리올은 형성되는 분산체 입자 안쪽의 오일상(NMP)에 배향을 한다. 따라서 프리폴리머의 말단의 NCO기는 물과의 반응이 억제되며 반응이 더 이상 진행되지 않으면서 안정한 분산체를 유지할 수 있을 것으로 생각된다[1].

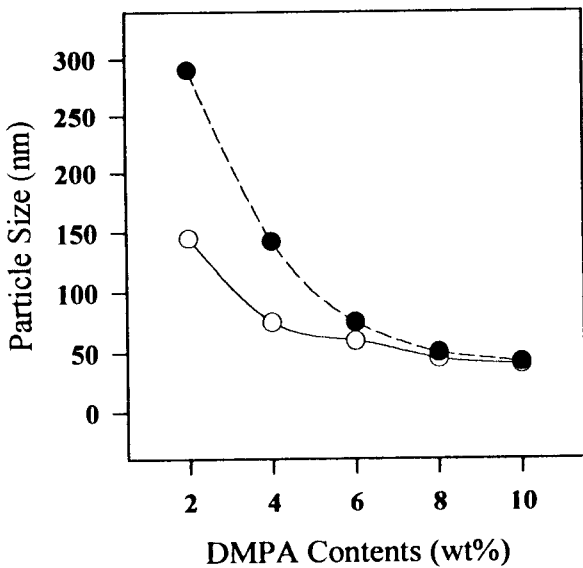


Fig. 3. Particle size variance with different polyols.

○ : Polyester type PUD

● : Polyether type PUD

Fig. 3은 PTMG, PBEAG 각각의 폴리올로 합성한 PUD의 입자 크기 변화를 DMPA 함량에 따라 도시한 것이다. 폴리올의 반복 단위 구조에 상관없이 이온기의 함량이 증가됨에 따라 유화 입경이 감소하는 일반적인 경향을 볼 수 있었으나, DMPA의 함량이 2wt%에서 6wt%까지는 급격히 유화 입경이 작아지는 것을 관찰할 수 있었고[9, 10], 6wt%에서 10wt%까지는 작아지는 폭이 그리 크지 않았다. 이것은 반응에 도입되는 DMPA의 녹는 온도가 150°C 이상이며, NMP에 잘 용해되지 않으므로 프리폴리머 중 DMPA의 일정량(6wt%) 이상은 중합시 반응의 불균일성 및 분산시 물의 투입으로 상전이가 일어날 때 점도의 급격한 증가로 인해서 이온기가 너무 많으면 상전이를 억제하기 때문으로 생각되어 진다. 따라서 완전한 이온기의 배향이 이루어지지 않으며 카르복실 음이온과 그 반대 이온의 cluster가 현저히 증가됨에 따라서 상대적인 이온기의 배향의 정도는 DMPA의 함량이 6wt%정도가 한계치일 것으로 예상할 수 있다.

폴리올의 화학적 구조차이면에서는, 에테르형 폴리올을 사용한 경우가 에스터형 폴리올을 사용했을 때보다 이온기 함량이 2wt%에서 6wt%까지는 유화 입경의 차이가 현저하게 나타났다. 이는 프리폴리머내에 도입되는 이온기의 양이 적을 때는 폴리올 구조가 유화 입경에 대한 영향력이 상대적으로 커질 것이며, 이때에 PTMG의 oxytetramethylene 구조가 PBEAG의 butylene/ethylene adipate 구조보다 훨씬 규칙적인 분자 배열을

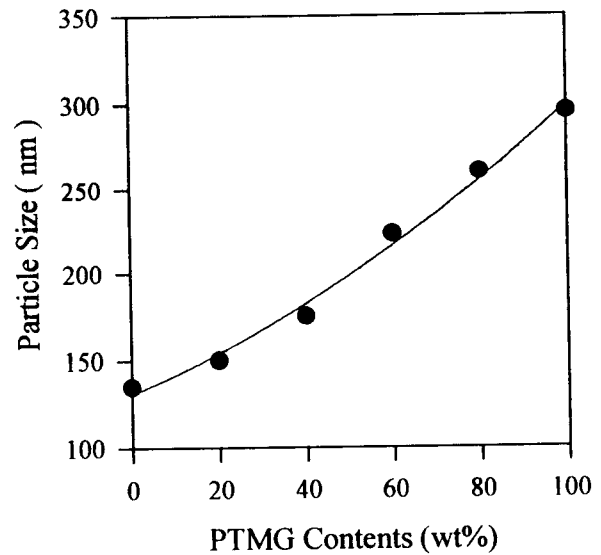


Fig. 4. Particle size of PUD with PTMG contents at 2wt% DMPA content.

하고 있어 프리폴리머의 상전이시 에테르형 폴리올을 사용하였을 때가 보다 더 용이 하지 못하며, 이로 인해서 유화 입경이 크게 나타난 것으로 생각된다.

Fig. 4는 DMPA의 함량을 2wt%로 고정한 후 PTMG와 PBEAG의 조성비를 변화시켜 제조한 PUD의 유화 입경을 나타낸 것이다. PBEAG 단독인 경우 130 nm 정도의 유화 입경을 나타냈고, PTMG의 조성이 증가됨에 따라서 유화 입경이 증가하는 경향을 보였다. 또한 이온기의 함량이 많은 6wt% 일때의 결과도 Fig. 5에서와 같이 PTMG의 함량이 증가할수록 유화입경이 증가하였으나, 그 폭은 그리 크지 않았다. 이것은 PBEAG와 PTMG의 단독 사용시 나타나는 상대적인 친수성 차이의 경향에 따른 것으로 파악된다.

3.2. 기계적 성질

Fig. 6은 DMPA의 함량 변화와 폴리올간의 조성 변화에 따른 PUD를 캐스팅한 필름의 인장 강도와 신률의 변화를 나타낸 것이다. DMPA의 함량이 증가함에 따라서 PUD 필름의 인장 강도는 증가하였다. 이는 일반적인 세그먼트드 폴리우레탄 수지의 필름 물성에 있어 저분자량의 디올의 함량이 많아짐에 따라 우레탄 그룹의 분포가 조밀해지는 부분의 형성이 많아지기 때문이다. 이러한 부분을 하드 세그먼트라 하는데, 하드 세그먼트의 함량 증가는 우레탄 그룹내 수소와 카르보닐기의 산소와의 수소 결합으로 인해서 물리적 가교를 형성하게 되어 물리적인 강도가 증가하며, 분자의 유동성은 제한을 받게 됨에 따라 신률에 있어서는 감소가 나타나는 것으

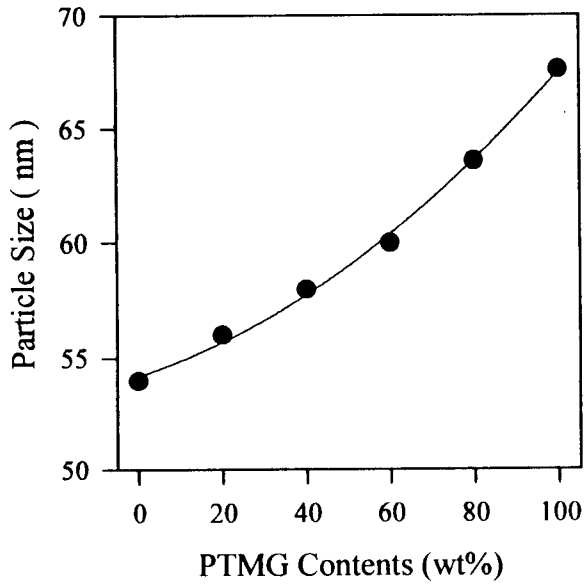


Fig. 5. Particle size of PUD with PTMG contents at 6wt% DMPA content.

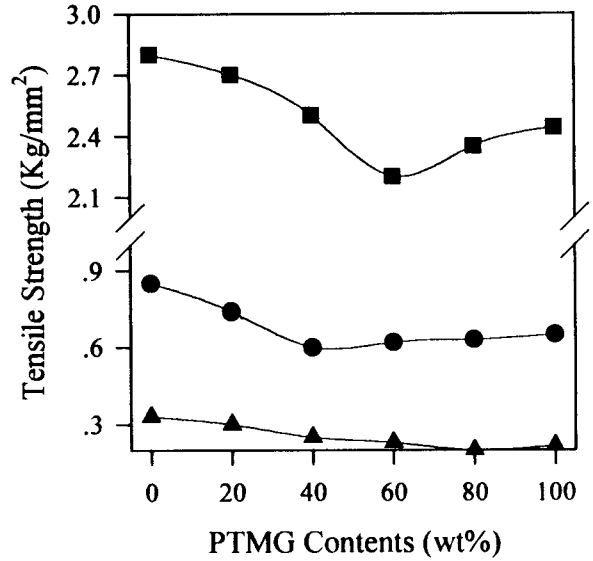


Fig. 7. Tensile strength of PUD film with the composition of PTMG in polyol.

▲ : DMPA 2wt% ● : DMPA 4wt%
 ■ : DMPA 6wt%

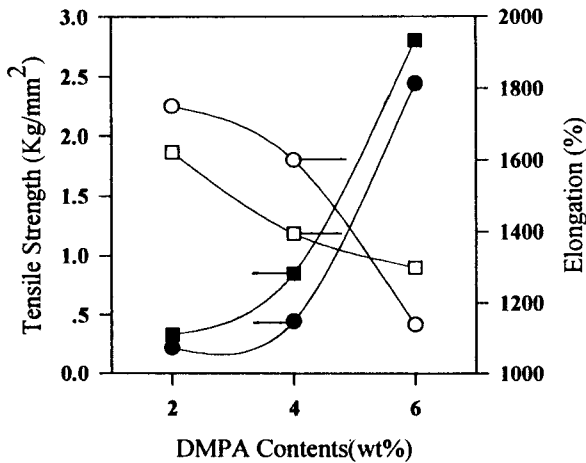


Fig. 6. Mechanical properties of PUD film in different polyols with DMPA contents.

■ : Polyester type PU ● : Polyether type PU
 □ : " ○ : "

로 해석할 수 있다[11]. 특히 이온기가 도입되는 폴리우레탄 필름은 강도에 있어서 현저한 증가를 확인한 보고가 많이 있는데[4, 9, 10], 이는 우레탄기의 수소 결합뿐만 아니라 이온기의 응집으로 해석할 수 있다.

폴리올의 구조에 따른 비교에서는 에스터형 폴리올을 사용하였을 경우가 에테르형 폴리올을 사용했을 때보다 약간 강도가 높게 나타났으나, 그 차이는 그리 크지 않았다.

Fig. 7은 DMPA를 고정시킨 후 PTMG와 PBEAG의 조성을 변화시켰을 때의 인장 강도의 변화를 나타낸 것이다. PTMG와 PBEAG 단독으로 사용하였을 때가 전체적으로 인장 강도가 높게 나타났으며, PTMG와 PBEAG가 40:60, 60:40일 때가 비교적 낮게 나타났다. 이것은 도입되는 두 폴리올간의 낮은 상용성으로 인한 SS내의 상분리가 이루어져 인장 강도의 저하를 야기시키는 것으로 생각이 되며, 특히 DMPA 6wt%일 때, 즉 이온기의 함량이 많을 때 인장 강도의 저하가 심하게 나타났다. 이는 상대적으로 PU 필름에서 차지하는 소프트 세그먼트의 함량이 적음에 따라서 소프트 세그먼트의 상분리 효과가 더 심하게 기계적 물성에 영향을 미치는 것으로 생각된다.

3.3. 열적 성질

Fig. 8은 에테르형 폴리올을 사용한 PUD 필름의 DMPA함량에 따른 DSC thermogram을 나타낸 것이다. 일반적으로 소프트 세그먼트로 작용하는 폴리올내 하드 세그먼트가 용해되어 있는 양이 많으면 순수한 폴리올의 T_g보다 높게 나타난다고 보고 되고 있으며[10], 본 실험에서도 그러한 경향을 얻을 수 있었다. 중량 평균 분자량이 2,000인 PTMG의 T_g가 -85°C로 보고된 것[12]과 비교하여 볼 때, DMPA 2wt%일 때의 T_g가 -83°C에서 나타났으며, DMPA 4wt%에서는 -81.9°C정도로

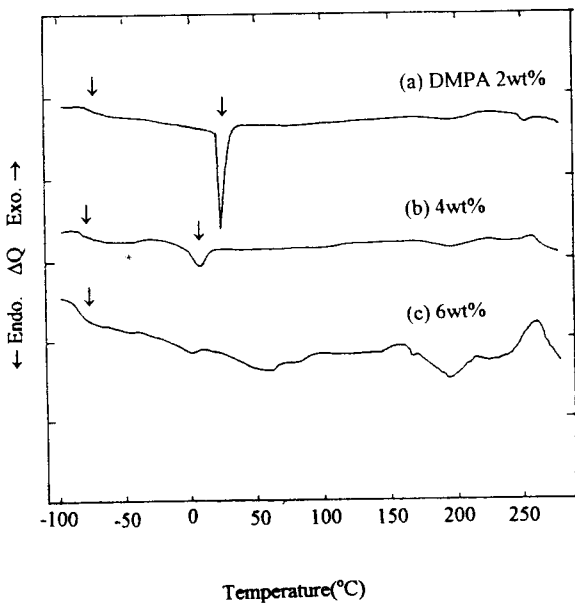


Fig. 8. DSC thermograms of ether type PUD film with DMPA contents.

나타나 약 1°C 정도 상승하였으며, DMPA 6wt%에서는 4wt%보다 2.5°C 상승한 -79.5°C로 나타나 DMPA의 함량이 증가할수록 필름의 물성이 강인해지며, 이는 기계적 성질의 경향과 같은 이유에서라고 생각이 된다. 또한 폴리올이 상온이하에서는 분자구조의 규칙성으로 인한 결정성이 나타나지만, 30°C 이상에서는 녹아있는 상태로 되는 것으로 볼 때 폴리올의 녹는 온도(T_m) 약 30°C 부근일 것으로 생각되며, 이것은 DSC로 측정된 결과 일치하였다. 따라서 Fig. 8의 DMPA의 함량이 2wt%의 DSC thermogram에서 상온 부근에서의 흡열 피크는 소프트 세그먼트인 폴리올의 물성이 지배적으로 나타나고 있음을 알 수 있으며, DMPA의 함량이 증가됨에 따라서 상온 부근의 흡열 피크는 감소하고 200°C 부근의 흡열 피크가 커지는 것으로 보았을 때 하드 세그먼트의 함량 증가로 인한 하드 세그먼트의 T_m 일 것으로 생각된다. DMPA의 함량이 변하므로 폴리올의 T_g , T_m 및 하드 세그먼트의 T_m 의 경향으로 나타나는 결과는 DMPA는 하드 세그먼트를 형성하여 하드 세그먼트의 함량이 증가됨에 따라서 소프트 세그먼트로 녹아져 들어가는 양이 많아져 폴리올의 T_g 를 상승시키며, 폴리올의 T_m 은 사라지게 된다. 반면에 하드 세그먼트의 T_m 은 그 자체의 함량이 증가함으로써 얻어지는 결과이다. Fig. 9은 DMPA의 함량을 2wt%로 고정 한 후, PTMG와 PBEAG의 조성 변화에 따른 DSC 분석을 통한 thermogram들을 나타낸 것이다. Thermogram (a)은 PBEAG 단독으

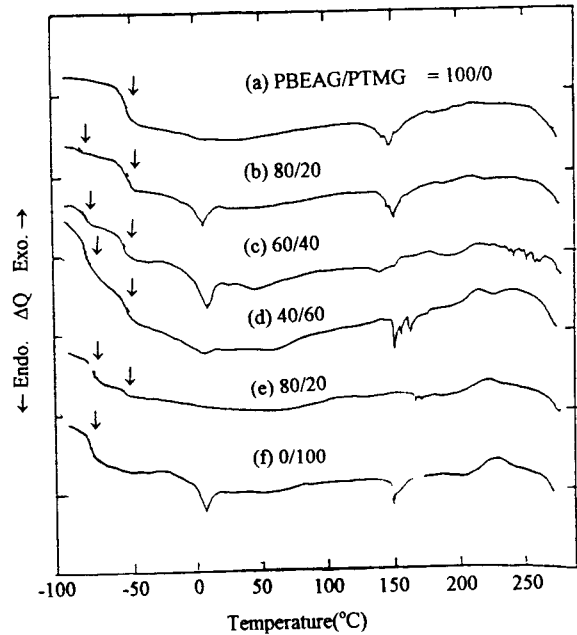


Fig. 9. DSC thermograms of PUD film with PTMG contents at 2wt% DMPA contents.

로 사용한 것으로 T_g 가 -50°C에서, PTMG만을 사용한 경우는 -80°C에서 T_g 가 나타났다. PTMG와 PBEAG를 혼합한 경우 각각 단독으로 하드 세그먼트로 작용한 경우의 T_g 가 그대로 나타나고 있다. 이러한 결과는 에스터 타입의 폴리올로 poly[butylene adipate] glycol(PBAG)와 에테르 타입의 폴리올을 PPG로 선정하여 dynamic mechanical thermal analysis(DMTA)로 T_g 를 측정 한 연구 내용과 매우 상이한 것이다[7]. PBAG/PPG 혼합계의 경우 단일 T_g 를 표시하며, 두 폴리올의 조성의 변화시 PBAG의 함량이 증가됨에 따라 폴리올의 T_g 가 상승하는 것으로 나타나 PBAG와 PPG가 우레탄 분자내에서 상용성을 나타내고 있음을 알 수 있다. 그러나 본 논문에서는 인장강도와 DSC 분석결과로 볼 때, PBEAG/PTMG 혼합계의 경우 두 폴리올의 낮은 상용성으로 인해서 소프트 세그먼트내에서 각각 PTMG와 PBEAG가 상분리되어 각각의 domain이 형성되는 것으로 생각되었다.

4. 결 론

PTMG, PBEAG, 혼합된 폴리올과 IPDI를 사용하여 음이온형 폴리우레탄 수분산체를 제조하였다. DMPA의 함량이 증가함에 따라 입자 크기는 줄어들었으며 쇄연장전후의 입자크기를 비교하여 보았을 때 쇄연장후의 입자크기가 그리 크게 증가하지 않음으로 보아 EDA가

분산된 PU입자내로 확산되어 들어가 쇄연장이 일어나는 것을 알 수 있었다. 폴리올 종류를 달리하여 합성한 PUD의 경우 PBEAG를 사용하여 합성한 PUD의 입자크기가 작았는데 이것은 폴리올의 구조에 따른 분산시 상전이 차이에 기인한 것으로 생각된다. 또 혼합된 폴리올을 사용하여 제조한 PUD의 입자 크기 결과에서도 같은 결과를 얻을 수 있었다. 두 폴리올의 혼합사용하여 제조한 PUD 필름의 인장강도가 저하되었으며, T_g 가 각각 독립적으로 나타나 두 폴리올간의 상용성이 낮은 것을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. D. Dieterich, *Progress in Organic Coatings*, **9**, 281(1981).
2. T. O. Ahn, S. U. Jung, H. M. Jeong, S. W. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 43(1994).
3. G. Oertel, Ed., *Polyurethane Handbook*, Hanser, New York(1985).
4. B. K. Kim, Y. M. Lee, *J. M. S-Pure. Appl. Chem.*, **A29**, 1207(1992).
5. E. J. W. Verwey and J. Th. G. Overbeek, *Theory of Stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier, Amsterdam, 1952.
6. I. M. Krieger in *Polymer Colloid* (R. Buscall, T. Corner, and I. F. Stageman, eds.), Elsevier, New York, 1985.
7. T. K. Kim, S. J. Kim, and B. K. Kim, *Polymer (Korea)*, **16**, 604(1992).
8. D. Dieterich, W. Webele, H. Witt, *Angew. Chem. Internat. Edit.*, **9**(1970).
9. J. P. Santerre, J. L. Brash, *J. Appl. Polym. Sci.*, **52**, 515(1994).
10. C. B. Wang, S. L. Cooper, *Macromolecules.*, **16**, 775(1983).
11. A. W. McLennaghan, R. A. Petherick, *Eur. Polym. J.*, **24**, 1063(1988).
12. K. K. S. Hwang, C. Z. Yang, S. L. Cooper, *Polym. Eng. Sci.*, **21**, 1027(1981).