

〈研究論文(學術)〉

분산염료에 의한 Poly(trimethylene terephthalate) 섬유의 염색거동의 해석

¹윤석한 · 김태경 · 임용진* · 조규민**

한국염색기술연구소

* 경북대학교 공과대학 염색공학과

** 영남이공대학 텍스타일시스템 계열

(2001년 7월 11일 접수)

The Interpretation of Dyeing Behavior of Poly(trimethylene terephthalate) Fiber with a Disperse Dye

¹Seok-Han Yoon, Tae-Kyung Kim, Yong-Jin Lim*, and Kyu-Min Cho**

Korea Dyeing Technology Center

**Department of Dyeing and Finishing, College of Engineering,*

Kyungpook National University, Taegu, Korea

***Division of Textile System, Yeungnam College of Science & Technology, Taegu, Korea*

(Received July 11, 2001)

Abstract—To interpret the dyeing behavior of PTT fiber with C. I. Disperse Violet 1, the thermodynamic parameters of dyeing, such as standard affinity, heat of dyeing(enthalpy change), entropy change, diffusion coefficient, and activation energy of diffusion, were obtained from isotherms and dyeing rates at various temperatures and compared with those of PET fiber.

The heat of dyeing(enthalpy change) and the entropy change of PTT fiber showed smaller negative values than those of PET fiber. This means that the dye molecules in the PTT fiber are combined more loosely than in the PET fiber and that is due to the flexibility of polymer chains of PTT fiber.

The diffusion coefficients of C. I. Disperse Violet 1 into the PTT fiber were larger than those for PET fiber, and the activation energy of diffusion on PTT fiber was smaller than that on PET fiber.

1. 서 론

방향족 폴리에스테르계 섬유인 PTT(poly(trimethylene terephthalate))섬유는 1,3-프로판디올과 테레프탈산의 축합체로서, 지그재그형태의 결정구조로 인해 스판덱스 섬유를 혼용한 직물에

비금갈 정도의 높은 신축성을 나타내며 변형에 대한 회복성이 매우 우수하다. 또한 알칼리 감량 공정을 거치지 않아도 우수한 유연성을 나타내며 상압에서도 농색의 염색물을 얻을 수 있어 에너지 절감과 다른 섬유와의 혼용시 취화가 일어나지 않는다는 특징을 가진다. 또한 PTT 섬유는 우수한 방오성과 내화학성을 가지며 정전기도 잘 생기지 않고 자외선, 오존 등에 대한 내후성도 우수하여 의류용 및 카펫용으로 기대되고 있다. 그러나 이러

¹Corresponding author. Tel. : Tel. : +82-53-350-3823 ; Fax : +82-53-350-3888 ; E-mai : seokhan@hanmail.net

한 PTT의 우수한 소재 특성에도 불구하고 상업화가 지연된 이유는 주원료인 1,3-프로판디올의 가격이 매우 높았기 때문이었으며, 90년대 초 미국의 Shell사가 저가의 1,3-프로판디올의 개발에 성공함으로써 본격적인 상업화가 진행되고 있다¹⁻²⁾.

Yang³⁾등은 여러 가지 분산염료를 이용하여 pH, 온도, 염색시간에 따른 염색성을 PET와 비교한 결과 분산염료로 염색했을 때 100°C에서도 염색이 충분히 이루어진다고 보고하였으며, 藤田⁴⁾은 화학구조적으로 유사한 PTT, PET, 그리고 PBT 섬유 염색성을 비교한 결과 PTT 섬유는 PET와 PBT 섬유의 중간 정도의 염색특성을 가지며, 최적염색온도는 110~120°C이고 60~70°C에서 염색이 시작된다고 보고하였다.

본 연구에서는 분산염료를 이용한 PTT 섬유와 PET 섬유와의 염색성을 열역학적으로 비교하기 위해 여러 온도에서의 흡착등온선을 구하여 이로부터 표준친화력(standard affinity, $-\Delta\mu^0$), 염색열(heat of dyeing or enthalpy change, ΔH^0), 그리고 엔트로피 변화량(entropy change, ΔS^0)을 계산하였다. 또한 온도에 따른 염색속도로부터 각 온도별 확산계수(diffusion coefficient, D_T)를 구하고, 이로부터 염료의 확산활성화에너지(activation energy of diffusion, E_D)를 계산하였다.

2. 실험

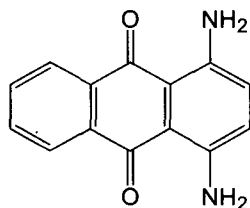
2.1 시료 및 시약

2.1.1 시료

시료로는 정련을 거친 PTT(150den./48fil.)와 PET(50den./36fil.) DTY사를 사용하였다.

2.1.2 염료 및 시약

염료는 시약용 분산염료인 C. I. Disperse Violet 1(1,4-diaminoanthraquinone)을 사용하였으며, 그 구조와 최대흡수파장은 아래와 같다. 그 외의 시약은 시약1급을 그대로 사용하였다.



M.W. : 238.25g/mole
 λ_{max} : 593.2nm(in DMF)

2.2 실험방법

2.2.1 흡착등온선

0.005, 0.010, 0.015g/l 농도의 염료용액을 사용하여 욕비 10,000:1의 무한염욕의 조건으로 90°C, 110°C, 130°C의 온도에서 PTT 및 PET 각 0.01g을 평형에 도달할 때까지 염색하여 흡착등온선을 얻고, 이로부터 분배계수와 표준친화력 그리고 염색열과 엔트로피 변화량을 계산하였다.

2.2.1.1 분배계수와 표준친화력

$$-\Delta\mu^0 = -(\mu_f^0 - \mu_s^0) = RT \ln \frac{[D]_f}{[D]_s} = RT \ln K \dots\dots\dots (1)$$

- $-\Delta\mu^0$: 표준친화력
- μ_f^0 : 표준상태에서 섬유내의 염료의 화학포텐셜
- μ_s^0 : 표준상태에서 염욕내의 염료의 화학포텐셜
- R : 기체상수(1.9872cal/mole·K)
- T : 절대온도(K)
- $[D]_f$: 섬유내 염료농도(mole/kg)
- $[D]_s$: 염욕내 염료농도(mole/L)
- K : 분배계수

2.2.1.2 엔탈피 변화량(염색열)

$$\Delta H^0 = \frac{\delta(\Delta\mu^0/T)}{\delta(1/T)}$$

$$\frac{\Delta H^0}{T} = \frac{\Delta\mu^0}{T} + C \dots\dots\dots (2)$$

- ΔH^0 : 염색열(cal/mole)
- $-\Delta\mu^0$: 표준친화력(cal/mole)
- T : 절대온도(K)
- C : 적분상수

2.2.1.3 엔트로피 변화량

$$\Delta\mu^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \dots\dots\dots (3)$$

- $-\Delta\mu^0$: 표준친화력(cal/mole)
- ΔH^0 : 염색열(cal/mole)
- ΔS^0 : 엔트로피 변화량(cal/mole·K)
- T : 절대온도(K)

2.2.2 염색속도

0.01g의 PTT 및 PET를 염료 0.01g을 사용하여 욕비 10,000:1의 무한염욕 조건으로 각각 90°C, 110°C, 130°C에서 염색속도를 구하고, 이로부터 염료의 확산계수와 확산활성화에너지를 계산하였다. 이 때 PTT와 PET 필라멘트의 반지름은 편광현미경(Axiolab Pol, Zeiss, Germany)을 200배 배율로 조정 한 후 화상에 나타난 필라멘트의 지름을 화상처리 소프트웨어인 inspector로 측정하여 이

를 50회 평균하였다.

2.2.2.1 확산계수

$$\frac{C_t}{C_{eq}} = 4\sqrt{\frac{Dt}{\pi r^2}} \dots\dots\dots (4)$$

- C_t : 시간 t에서의 염착량(mole/kg)
- C_{eq} : 평형에서의 염착량(mole/kg)
- D : 확산계수(cm²/min)
- r : 섬유의 반지름(cm, PTT : 9.38 μ m, PET : 5.88 μ m)

2.2.2.2 확산활성화에너지

$$\ln D_T = \ln D_0 - \frac{E}{RT} \dots\dots\dots (5)$$

- D_T : 온도 T에서의 확산계수(cm²/min)
- D_0 : 상수
- E : 확산활성화에너지(cal/mole)
- R : 기체상수(1.9872cal/mole·K)
- T : 절대온도(K)

2.2.3 염착량 측정

염색이 끝난 시료를 아세톤으로 3회 세척하여 미고착염료를 제거하고 진공 건조한 후 100% N,N-디메틸포름아미드(DMAc)로 90℃에서 완전히 추출하고, 분광광도계(UV-Vis. Spectrophotometer, UV-2100, Shimadzu)를 사용하여 추출액의 흡광도를 측정하여 염착량을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

염색의 열역학적 파라미터 중에서 가장 기본적인 것은 표준친화력(- $\Delta\mu^0$)으로서 이는 표준상태에서 섬유내의 염료의 화학포텐셜(μ_t^0)과 염색액의 염료의 화학포텐셜(μ_s^0)의 차이로 정의되며, 표준상태에서 염료가 염색액에서 섬유로 이동하려는 경향의 척도로서 사용된다⁵⁻⁷⁾.

PTT 섬유와 PET 섬유에 대한 C. I. Disperse Violet 1의 표준친화력을 계산하기 위해 각각 90℃, 110℃, 130℃에서의 흡착등온선을 얻었다. Fig. 1은 각 온도에서의 PTT 섬유와 PET 섬유에 대한 C. I. Disperse Violet 1의 흡착등온선으로 모든 경우에 있어서 좋은 직선관계가 얻어짐으로써 Henry형의 염착메카니즘 자체에는 변화가 없음을 확인할 수 있다. 흡착등온선의 직선의 기울기가 염색액과 섬유에 대한 염료의 분배계수(K)이므로, 이 분배계수를 구하여 식(1)로부터 표준친화력을 계산하고 그 값을 Table 1에 나타내었다.

Table 1에서 PTT와 PET 섬유 모두 온도가 낮을수록 더 큰 표준친화력을 나타내는 것을 알 수 있다. 즉 온도가 낮을수록 염료가 염색액에서 섬유

상으로 이동하려는 경향이 증가한다는 것을 의미한다. 이는 온도가 높아짐에 따라 염색액에 가해지는 열이 염료의 섬유내 염착에 불리하게 작용하여 분배계수와 표준친화력이 감소하게 되는 것으로서 일반적으로 염색현상이 발열과정이라는 알려진 현상과 잘 일치한다⁷⁾. PTT와 PET 섬유간의 표준친화력의 차이에 있어서는 90℃에서는 PET 섬유에 대한 염료의 표준친화력이 다소 크게 나타났으나 110℃와 130℃에서는 거의 동일한 값을 보이고 있다.

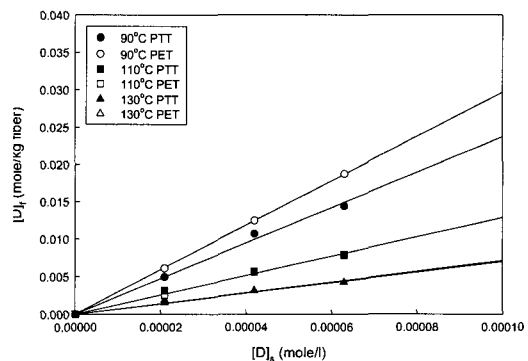


Fig. 1. Adsorption isotherms of C. I. Disperse Violet 1 on PTT and PET fibers at various temperatures.

Table 1. Partition coefficient(K) and standard affinity(- $\Delta\mu^0$) of C. I. Disperse Violet 1 on PTT and PET at various temperatures

Fiber	PTT			PET		
Temp.(°C)	90	110	130	90	110	130
K	236.722	128.794	71.106	296.747	128.661	69.720
$-\Delta\mu^0$ (kcal/mol)	3.945	3.699	3.416	4.108	3.698	3.400

전술한 바와 같이 염료의 섬유내 염착과정은 일반적으로 발열반응이다. 그러나 발열량(염색열)은 섬유나 염료, 염색매체 등과 같은 여러 조건에 따라 다르며, 염색의 엔트로피와 함께 염료분자가 섬유상에 얼마나 견고하게 결합되어 있는가를 나타내주는 척도로 해석될 수도 있다. 본 연구에서는 C. I. Disperse Violet 1을 이용하여 PTT와 PET 섬유를 염색할 때의 염색열과 엔트로피 변화량을 비교조사하였다.

염색에 있어서 엔탈피 변화 즉 염색열(ΔH^0)은 앞의 식(2)로 표현된다⁵⁻⁷⁾. 식(2)로부터도 알 수

있는 바와 같이 $\Delta\mu^0/T$ 를 $1/T$ 에 대해 나타내면 직선관계를 얻을 수 있고 그때의 직선의 기울기가 염색열이 된다. Table 1에서 얻은 표준진화력값을 $\Delta\mu^0/T$ 와 $1/T$ 에 대해 나타낸 것이 Fig. 2이다. Fig. 2에서도 알 수 있듯이 PTT와 PET 섬유 모두 좋은 직선관계를 얻을 수 있으며 이 직선의 기울기값을 구하여 Table 2에 나타내었다. 두 가지 섬유 모두 음(-)의 엔탈피 변화를 나타내는 것으로 보아 이 경우에도 염색은 발열반응이라는 일반적인 사실과 잘 일치하고 있다.

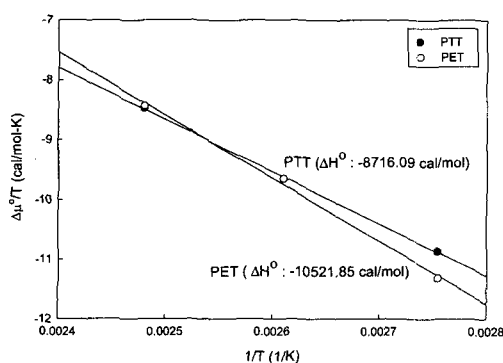


Fig. 2. Relationship between $\Delta\mu^0/T$ and $1/T$ in dyeing of PTT and PET fibers with C. I. Disperse Violet 1.

Table 2. Heat of dyeing (ΔH^0) in dyeing of PTT and PET fibers with C. I. Disperse Violet 1

Fiber	PTT	PET
ΔH^0 (kcal/mol)	-8.716	-10.522

염색열의 크기는 염료분자가 섬유고분자상에 얼마나 강하게 결합해 있는가를 나타내는 척도로 해석될 수 있다. 염색열은 염료분자가 섬유고분자와 결합할 때 열의 형태로 방출하는 에너지로서 많은 양의 열을 방출한다는 것은 그만큼 강한 결합을 형성하는 것으로 생각할 수 있다. PET 섬유가 PTT 섬유에 비해 염색 시 더 큰 발열을 하고 있는 것은 염색 열역학적 측면에서 볼 때 PTT 섬유에 비해 PET 섬유에 대해 염료가 더 강하게 결합되어 있다는 것을 의미한다. 이것은 전보⁸⁾에서도 살펴본 바와 같이 PTT 섬유는 PET 섬유에 비해 분자구조내에 메틸렌기가 하나 더 존재하므로 비결정영역내의 분자쇄의 유연성이 더 커지는데 기인한 것으로 생각된다. 즉 PTT 섬유는 PET 섬유에 비해 분자구조가 유연하여 염착된 염료분자

가 PET 섬유에서만만큼 강하게 결합되어 있지 않다는 것을 의미하는 것으로 생각된다.

이러한 염색열과 함께 염료의 염착상태를 예측할 수 있는 또 다른 열역학적 파라미터로는 염색에 의한 엔트로피의 변화량(ΔS^0)이 있다⁵⁻⁷⁾. 엔트로피의 변화량은 식(3)을 기초로 $\Delta\mu^0$ 를 T 에 대해 플롯(Fig. 3)하여 얻은 직선의 기울기값이다. Fig. 3에서 PTT와 PET 섬유 모두 직선관계가 얻어짐을 확인할 수 있으며, 이들 직선의 기울기인 엔트로피 변화량을 Table 3에 나타내었다.

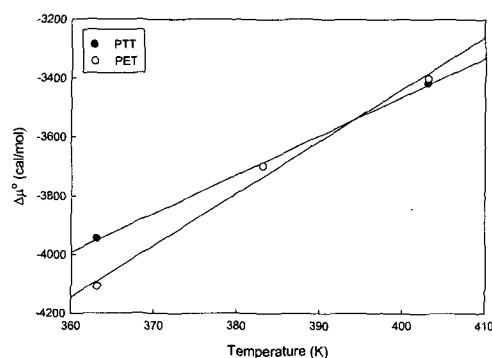


Fig. 3. Relationship between $\Delta\mu^0$ and T in dyeing of PTT and PET fibers with C. I. Disperse Violet 1.

Table 3. Entropy change (ΔS^0) in dyeing of PTT and PET fibers with C. I. Disperse Violet 1

Fiber	PTT	PET
ΔS^0 (cal/K · mol)	-13.224	-17.694

PTT와 PET 섬유 모두 엔트로피의 변화량이 음(-)의 값을 가짐을 알 수 있다. 이는 자유로운 용액상태 내에서 존재하던 염료분자가 섬유고분자속으로 염착되어 들어감으로써 염료분자의 운동이 구속되기 때문인 것으로 알려져 있다⁷⁾. 그러나 엔트로피 변화량의 크기에 있어서는 절대값이 보다 큰 값을 가질수록 염색 전에 비해 염색후의 염료분자의 자유도가 더욱 크게 감소함을 의미한다. Table 3에서도 알 수 있는 바와 같이 PET 섬유에 비해 PTT 섬유의 엔트로피 변화량이 더 작은 절대값을 가지고 있어 PTT 섬유내에 염착된 염료분자가 PET 섬유내에 염착된 염료분자에 비해 적게 구속되어 있는 것으로 보여진다. 이러한 사실은 염색열의 경우와 유사한 것으로 PTT 섬유에

는 PET 섬유에 비해 메틸렌기가 하나 더 존재하므로 비결정영역내의 분자쇄의 유연성이 더 커지기 때문에 PTT 섬유에 염착된 염료분자가 PET 섬유에 염착된 염료분자에 비해 덜 구속되어 있는 상태에 있으며, 이는 PTT 섬유의 분자쇄가 PET에 비해 유연함을 염색 열역학적으로 보여주는 결과이다.

PTT와 PET 섬유의 서로 다른 물성에서 기인하는 염색성의 차이로서 염색속도를 들 수 있다. 염료가 섬유에 염착되는 과정은 먼저 염색중의 염료분자가 섬유표면으로 이동하여 흡착하는 첫 번째 단계와 표면에 흡착된 염료분자가 섬유내부로 확산되어 들어가는 두 번째 단계, 그리고 마지막으로 내부로 확산되어 들어간 염료분자가 섬유에 완전히 염착되는 세 번째 단계로 나눌 수 있다. 그러나 이 중에서 염료가 내부로 확산되어 들어가는 두 번째 단계가 속도결정 단계로써 염색속도에 있어서 가장 중요한 단계라고 할 수 있다. 염료분자가 섬유내부로 확산되어 들어가기 위해서는 섬유 고분자쇄들의 열적운동에 의하여 일시적으로 자유부피(free volume)가 형성되어야 하며 이 자유부피가 연속적으로 내부로 형성될 때 염료가 섬유속으로 확산되어 들어간다⁹⁻¹²⁾. 이 때 섬유고분자의 열적운동은 동일한 온도 조건이라면 섬유고분자쇄의 강직성에 직접적으로 관련이 있다. 즉 섬유고분자쇄가 강직하면 섬유고분자쇄의 움직임이 작아서 염료가 확산되어 들어가기 어려우나 섬유고분자쇄가 유연하면 그만큼 열적운동이 용이해져서 염료의 확산이 빨라진다. PTT 섬유는 PET 섬유에 비해 분자구조가 더 유연하므로 염색속도가 크게 빠를 것으로 예상된다. 이를 조사하기 위해 PTT와 PET 섬유의 온도에 따른 염색속도를 조사하여 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에 의하면 평

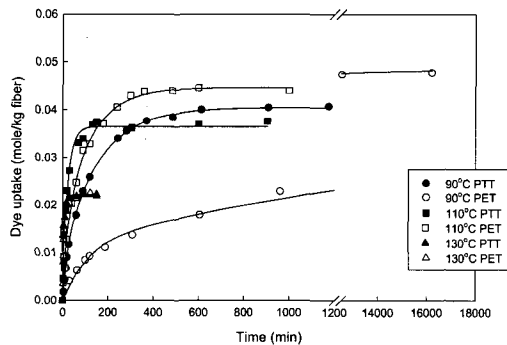


Fig. 4. The dyeing rate of C. I. Disperse Violet 1 on PTT and PET fibers at various temperatures.

형염착량에 있어서는 PTT에 비해 PET 섬유가 더 높은 값을 가지지만 염색속도에 있어서는 PTT의 경우가 PET 섬유에 비해 빠름을 알 수 있다. 이러한 차이는 온도가 낮을수록 더욱 커져서 90°C에서 PTT의 경우에는 약 600분 정도에서 거의 평형에 도달하였으나 PET의 경우는 훨씬 더 긴 시간이 소요되었으며, 110°C에서는 PTT는 약 100분, PET는 400분 정도에서 평형에 도달하였다. 130°C의 고온에서는 PTT와 PET 섬유 모두 염색속도가 너무 빨라서 Fig. 4에서는 그 차이가 크지 않은 것으로 나타났다.

염색속도로부터 식(4)를 이용하여 초기 염색속도에 대한 C_t/C_{∞} 를 $t^{1/2}$ 에 대해 플롯하여(Fig. 5) 이때 얻어지는 직선의 기울기로부터 염료의 섬유내 확산속도를 구할 수 있다¹⁰⁾. Table 4는 PTT와 PET의 온도별 확산계수를 나타낸 것이다. 온도가 높을수록 염료의 확산계수가 증가하는 것은 일반

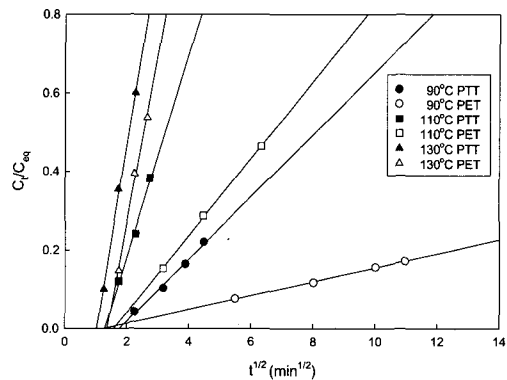


Fig. 5. Relationship between C_t/C_{∞} and $t^{1/2}$ in dyeing rate of C. I. Disperse Violet 1 on PTT and PET fibers at various temperatures.

Table 4. Diffusion coefficients(D_T) of C. I. Disperse Violet 1 into PTT and PET at various temperatures

Fiber	Temp. (°C)	D_T (cm^2/min)
PTT	90	1.089×10^{-9}
	110	1.166×10^{-8}
	130	3.568×10^{-8}
PET	90	2.140×10^{-11}
	110	7.178×10^{-10}
	130	1.252×10^{-8}

반적인 현상과 잘 일치하며, 전체적으로 PTT의 경우가 PET의 경우에 비해 더 높게 나타난다. 이는 앞에서도 설명한 바와 같이 PTT 섬유는 경우 PET 섬유에 비해 보다 유연한 구조의 비결정영역을 가지므로 염료의 섬유내부로 확산이 용이해진 결과이다. 염료의 섬유내부로의 확산성을 평가할 수 있는 파라미터인 확산활성화에너지는 앞의 Arrhenius식(5)에 의해 $\ln D_T$ 를 $1/T$ 에 대해 플롯(Fig. 6)하여 얻은 직선의 기울기로부터 구할 수 있다^{7,10)}.

Fig. 6에서 얻은 직선의 기울기로부터 확산활성화 에너지를 계산하여 Table 5에 나타내었다. Table 5에서 보면 PTT 섬유의 경우가 PET 섬유에 비해 훨씬 낮은 확산활성화 에너지를 가짐을 알 수 있다. 확산활성화 에너지는 염료분자가 섬유내부로 확산되기 위해 넘어야 하는 에너지 장벽을 의미하는 것으로 그 값이 크면 에너지 장벽이 크다는 것을 나타내고, 반대로 그 값이 작으면 에너지 장벽이 작으므로 쉽게 확산이 이루어진다는 것을 나타낸다. Table 5에 의하면 PTT 섬유의 경우가 PET 섬유에 비해 확산활성화 에너지가 낮으므로 염료분자는 PET 섬유보다 PTT 섬유의 경우에 보다 저온에서 염료의 확산이 가능함을 의미한다.

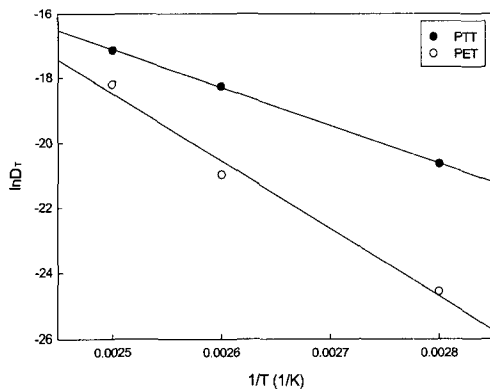


Fig. 6. Relationship between $\ln D_T$ and $1/T$ in dyeing rate of PTT and PET fibers with C. I. Disperse Violet 1.

Table 5. Activation energy of diffusion(E_D) of C. I. Disperse Violet 1 on PTT and PET fibers

Fiber	PTT	PET
E_D (kcal/mol)	23.175	41.278

4. 결 론

PTT 섬유의 기본 물성과 염색성을 조사한 전보의 연구에 이어 본 실험에서는 염색의 열역학적 파라미터를 통하여 PET 섬유와의 염색거동의 차이를 해석하였다. 흡착등온선으로부터 표준친화력, 염색열 및 엔트로피 변화량을 구하였으며, 온도별 염색속도로부터 확산계수와 확산활성화 에너지를 구하였다.

90°C에서는 PET 섬유에 대한 염료의 표준친화력이 PTT보다 다소 컸으나 110°C와 130°C에서는 거의 동일한 값을 나타내었다.

PTT 섬유가 PET 섬유에 비해 염색 시 더 적은 발열량을 나타내고, 또 엔트로피 변화량이 더 작은 절대값을 가지는 것으로 보아 염색 열역학적 측면에서 PTT 섬유내에 염착된 염료분자가 PET 섬유내에 염착된 염료분자보다 약하게 그리고 적게 구속되어 있음을 알 수 있었다.

확산계수는 PTT의 경우가 PET 섬유의 경우에 비해 크게 나타났으며, 확산활성화 에너지는 PTT 섬유의 경우가 PET 섬유에 비해 낮은 것으로 나타나 보다 낮은 온도에서 염색이 이루어짐을 알았다.

참고문헌

- H. H. Chuah, *Chem. Fiber Ins.*, **46**(6), 424 (1996).
- H. S. Brown and H. H. Chuah, *Chem. Fiber Ins.*, **47**(1), 72(1997).
- Y. Yang, S. Li, *Textile Chemist and Colorist & American Dyestuff Reporter*, **1**(3), 50 (1999).
- 藤田 隆, *加工技術*, **35**(5), 310(2000).
- A. Johnson, "The theory of coloration of textiles, 2nd Ed.", Society of Dyers and Colourists, Bradford, p.269~284(1989).
- T. Vickerstaff, "The Physical Chemistry of Dyeing, 2nd Ed.", Oliver and Boyd, London, p.102~121(1954).
- E. R. Trotman, "Dyeing and Chemical Technology of Textile Fibres, 6th Ed.", Griffin, New York, p.273~286(1984).
- S. H. Yoon, T. K. Kim, Y. J. Lim, and K. M. Cho, *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, **13**, 197(2001).
- H. D. Weigmann, M. G. Scott, A. S. Ribnick, and L. Rebenfeld, *Text. Res. J.*, **46**, 574

- (1976).
10. H. D. Weigmann, M. G. Scott, A. S. Ribnick, and R. D. Matkowsky, *Text. Res. J.*, **47**, 745(1977).
11. J. H. Dumbleton, J. P. Bell, and T. Murayama, *J. Appl. Polym. Sci.*, **12**, 2491 (1968).
12. M. Ingamells, R. H. Peters, and S. R. Thornton, *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 3733 (1973).