

박리형 PCL/Clay 나노복합재료 제조와 특성

유성구 · 박대연 · 배광수* · 서길수†

영남대학교 공과대학 응용화학공학부, *안동정보대학 환경공학과
(2000년 12월 8일 접수)

Preparation of Exfoliated PCL/Clay Nanocomposite and Its Characterization

Sung Gyu Lyu, Dae Youn Park, Kwang Soo Bae*, and Gil Soo Sur†

School of Chemical Engineering and Technology,
Yeungnam University, Kyongsan 712-749, Korea

*Department of Environment Engineering, Andong Institute of Information and Technology,
Andong 760-830, Korea

†e-mail : gssur@yucc.yeungnam.ac.kr
(Received December 8, 2000)

요약: Montmorillonite (MMT)의 층간에 poly(ϵ -caprolactone) diol과 반응할 수 있는 -COOH기를 삽입하기 위하여 11-aminododecanoic acid를, 그리고 MMT의 층간거리를 넓혀주기 위하여 세틸트리메틸암모늄 브로마이드 (CTMA)를 각각 삽입시켰다. 이렇게 개질된 MMT를 THF 용액 상태에서 poly(ϵ -caprolactone) diol ($M_n=2000$)와 80 °C에서 4시간 동안 반응하였다. 반응 후, poly(ϵ -caprolactone) ($M_n=80000$)을 이 용액에 삽입하여 같은 온도에서 12시간 동안 혼합하였다. 이 용액을 실리콘 몰드에 부어 60 °C 진공 오븐에서 6시간 동안 건조하여 poly(ϵ -caprolactone)(PCL)/clay 나노복합재료 필름을 제조하였다. XRD와 TEM으로 확인한 결과 실리케이트 층이 완전히 박리된 박리형 나노복합재료임을 확인하였다. 그리고 MMT의 양에 따른 PCL/clay 나노복합재료의 기계적 성질과 열적 성질을 tensile tester와 DSC로 확인하였다. MMT가 PCL 매트릭스에 균일하게 분산되어 있어 복합재료의 영율이 향상되었으나, 인장강도에는 영향이 거의 없었다. 그리고 MMT의 양이 PCL에 대하여 3 wt%까지 증가함에 따라 PCL의 결정화 온도가 증가하였다.

ABSTRACT: 11-Aminododecanoic acid, to insert the functional group of -COOH reacted with the end group of poly(ϵ -caprolactone) diol, and cetyltrimethylammonium bromide (CTMA), to increase the d-spacing of Montmorillonite (MMT), were intercalated into Na⁺-MMT. The modified MMT was reacted with poly(ϵ -caprolactone) diol ($M_n=2000$) in THF solution at 80 °C for 4 hrs. After reaction, poly(ϵ -caprolactone) ($M_n=80000$) was mixed into the solution for 12 hrs. To prepare the PCL/clay nanocomposite film this solution was cast into the silicon mold at 60 °C in vacuum oven for 6 hrs. From the results of XRD and TEM, it was found that the exfoliated PCL/clay nanocomposite were prepared. The effects of the amount of MMT on the mechanical properties and thermal properties of PCL/clay nanocomposites have been investigated by tensile tester and DSC. Because the MMT was dispersed homogeneously in PCL matrix, the Young's modulus of the nanocomposite were found to be excellent. However, MMT dispersed in PCL matrix had almost no effect on the tensile strength of the composites. The crystallization temperature of PCL increased in proportion to 3 wt% MMT in the PCL matrix.

Keywords: montmorillonite, poly(ϵ -caprolactone), exfoliation, nanocomposite.

서 론

최근에 나노복합재료에 대하여 많은 관심이 되고 있으며, 이 나노복합재료를 만드는데 가장 많이 사용되는 무기입자는 몬모릴로나이트이다. 이와 같이 나노복합재료에 있어서 고분자 매트릭스에 분산되어 있는 몬모릴로나이트는 기존에 플라스틱 강화제로서 많이 사용하는 카오린(kaolin), 실리카(silica), 탈크(talc) 그리고 탄산칼슘 등에 비하여 적은 양으로 플라스틱의 인장강도와 영률을 향상시킨다. 뿐만 아니라 고분자의 매트릭스에 분산되어 있는 나노크기의 실리케이트 층은 가스에 대한 차단특성(barrier property)이 우수하며, 적은 양으로도 고분자의 치수 안정성과 난연성을 향상시킨다. 이러한 우수한 특성으로 고분자 나노복합재료에 관하여 많이 연구되고 있는데, 특히, nylon 6 매트릭스에 실리케이트 층이 개별적으로 완전히 분산되어 있는 nylon 6/clay 나노복합재료는 높은 인장강도, 높은 열변형 온도 그리고 낮은 water absorption 등의 물리적 성질이 우수하다고 보고하고 있다.^{1,2}

나노복합재료에는 삽입형과 박리형 나노복합재료가 있는데, 박리형 나노복합재료를 제조하는 방법으로 친유성으로 개질된 silicate에 단량체인 ϵ -caprolactone을 삽입한 후 단량체를 중합하여 제조하는 방법이^{3,4} 있으나, 실리케이트의 층간에서 단량체를 중합할 경우 poly(ϵ -caprolactone) (PCL)의 분자량이 적고 고온 고압에서 반응이 진행되기 때문에 앞으로 개선해야 할 많은 문제점이 있다. 그리고 PCL 고분자를 실리케이트 층간에 직접 삽입시키는 용융삽입법^{5,6} 있는데, 본 연구실에서도 이미 PCL/clay 나노복합재료 제조에 관하여 보고한 바 있다. 즉, Na⁺-MMT (sodium montmorillonite)를 도데실아민(dodecylamine)으로 개질하여 PCL를 용융삽입시켜, 이것을 PCL과 기계적으로 혼합하여 실리케이트 층이 단일 층으로 분산되어 있는 박리형 나노복합재료를 제조하였다.⁵ 그러나 아직까지 PCL 고분자를 MMT에 직접 삽입시켜 박리형 PCL 나노복합재료에 대한 연구 결과는 없으며, 나노복합재료의 기계적 특성과 열적 특성에 관한 보고도 없다.

이에 본 연구에서는 새로운 PCL 나노복합재료를 제조하는 방법으로서 PCL 고분자를 MMT에 직접

삽입시켜 박리형 나노복합재료를 제조하고자 한다. 즉, MMT의 층간에 poly(ϵ -caprolactone) diol의 말단기인 -OH와 반응할 수 있는 11-aminododecanoic acid와 MMT를, 그리고 층간을 넓혀 PCL의 삽입을 용이하게 하기 위하여 세틸트리메틸암모늄 브로마이드(cetyltrimethylammonium bromide, CTMA)를 함께 MMT에 삽입시켜 MMT를 개질시켰다. 개질된 MMT를 THF 용액 속에서 poly(ϵ -caprolactone) diol과 반응시켜 MMT의 층간에 저분자량의 PCL을 삽입시킨 후, 고분자량의 PCL을 삽입함으로써 박리형 PCL/clay 나노복합재료를 제조하였다. 제조된 박리형 PCL/clay 나노복합재료를 XRD와 TEM으로 확인하였으며, clay의 양에 의한 PCL의 기계적 특성과 열적 특성을 조사하였다.

실 험

재 료. Na⁺-MMT는 Kunipia F (일본 Kunimine 사 제품)를 정제하여 사용하였다. 즉 먼저 Na⁺-MMT 10.0 g을 증류수에 분산시킨 후, 3일 동안 방치한 후 얻은 부유액에 NaCl (1.0 M, 250 mL)을 가하고 75 °C에서 24시간 동안 교반한 후 원심분리하였다. 이때 분리액에 0.1 N AgNO₃ 용액을 가하여 염소이온이 검출되지 않을 때까지 증류수 세척과 원심분리 (속도: 10000 rpm)를 반복하여 얻은 정제된 Na⁺-MMT를 동결 건조하여 다음 실험에 사용하였다. 이것의 양이온교환능(CEC)은 119 mequiv/100 g이었다. Na⁺-MMT를 개질하기 위하여 사용한 11-aminododecanoic acid와 CTMA, 그리고 에탄올은 Aldrich사의 제품을 정제하지 않고 사용하였다. 그리고 MMT에 삽입된 분자량(M_w)이 2000인 poly(ϵ -caprolactone) diol (PCL-2000)과 분자량(M_w)이 80000인 PCL (PCL-80000), 그리고 이의 용매로서 사용한 THF는 Aldrich사의 제품을 사용하였다.

MMT 개질 및 나노복합재료 제조. 앞서 언급한 방법과 동일하게 정제된 Na⁺-MMT를 3 g 준비하여 증류수 150 mL에 분산시킨 후 에탄올 50 mL에서 유기화제로서 11-aminododecanoic acid (0.43 g)와 cetyltrimethylammonium (0.78 g) 염을 동시 반응시켜 ethanol과 물을 1 : 2의 비율로 된 용액으로

세척하고 원심 분리하는 과정을 3-4회 반복한 후 건조시켜 MMT를 개질하였다.⁵ 그후, 개질된 MMT 일정한 양을 THF 5 g에 분산시킨 용액과 THF 15 g에 PCL-2000 0.6 g을 혼합하여 80 °C에서 4시간 동안 반응하였다. 반응 후, PCL-80000 1.4 g을 투입하여 같은 온도에서 12시간 동안 혼합한다. 이 용액을 실리콘 몰드에 일정량을 부어 60 °C의 진공오븐에 6시간 동안 두어 박리형 PCL/clay 나노복합재료 필름을 얻었다.

분석. X-선 회절패턴은 Cu K α radiation과 curved graphite crystal monochromator가 부착된 Rigaku X-선 회절분석기를 이용하여 나노복합재료의 X-선 회절 패턴을 얻었으며, TEM용 샘플은 embedding 시약(Hard-Spurr)과 함께 캡슐 내에 넣은 후, 24시간 동안 60 °C로 중합한 후 다이아몬드 칼이 부착된 microtome을 이용하여 두께가 약 70-90 nm로 잘라 만들었다. TEM용 사진은 가속전압 100 kV가 인가된 Hitachi H-600로부터 얻었다. 나노복합재료의 기계적 물성을 측정하기 위해서 KS 규격 2호형으로 제작된 시편제조기(국내제작)를 이용하여 시편을 제작하였다. Testometric사의 인장시험기(Material Testing Machine Micro 350)를 사용하여 인장속도 50 mm/min으로 측정하였으며 6개의 값을 평균하였다. DSC 분석용 나노복합재료(2.0-2.5 mg)를 먼저 알루미늄 샘플 pan에 넣고 봉합한 후, 질소(50 mL/분)하에서 승온온도 20 °C/min으로 DSC(Polymer Laboratories, DSC 700)으로 분석하였다.

결과 및 고찰

층상무기입자로부터 제조된 나노복합재료는 실리케이트 층이 몇 겹으로 고분자 매트릭스에 분산되어 있는 삽입형 나노복합재료와 실리케이트 층이 단일 층으로 고분자 매트릭스에 분산되어 있는 박리형 나노복합재료로 나눌 수 있다.⁷ 박리형 나노복합재료의 경우 삽입형 나노복합재료보다 기계적 특성 또는 열적 특성이 우수하여 이를 제조하기 위한 연구가 많이 되고 있다.⁸⁻¹⁵ 일반적으로 보고된 삽입형 PCL 나노복합재료의 제조법으로는 PCL을 개질된 MMT에 용융 삽입시키는 용융 삽입법이 있으며, 이는 MMT의

층간에 고분자가 삽입되어 실리케이트의 층간거리가 증가되어 있으나 몇 겹의 실리케이트 층이 고분자 매트릭스에 분산되어 있다. 이와 같이 몇 겹으로 분산되어 있는 실리케이트 층을 단일층으로 완전히 분산시키기 위해서는 MMT 층간에 많은 양의 고분자를 삽입하여야 하며, 이를 위해서는 고분자를 물리적인 방법으로 삽입시키는 방법과 화학반응을 통하여 삽입시키는 방법이 보고되어 있다. 전자의 경우로 박리형 나노복합재료를 제조하는 방법으로 개질된 MMT에 저분자량의 PCL ($M_w=1000$)을 삽입시킨 후, 다시 고분자량의 PCL ($M_w=80000$)을 기계적으로 혼합함으로써 MMT의 층간에 물리적인 힘을 가하여 실리케이트 층을 완전히 박리시킨 결과가 이미 보고되었다.⁵

그리고 후자의 방법으로는 단량체인 ϵ -caprolactone을 개시 중합할 수 있는 유기기로 치환시킨 MMT에 단량체를 삽입하여 중합함으로써 박리형 나노복합재료 제조법이 보고되고 있으나,⁴ 그러나 중합된 PCL의 분자량이 적다는 단점이 있다. 이에 PCL 고분자를 MMT의 층간에 직접 삽입시켜 박리형 나노복합재료를 제조하기 위하여 Na⁺-MMT의 층간에 고분자인 PCL ($M_w=2000$)의 말단기인 OH기와 반응을 통하여 삽입시키기 위하여 11-aminododecanoic acid, 그리고 고분자의 삽입을 용이하게 하기 위하여 즉, MMT의 층간거리를 넓혀주기 위하여 CTMA를 삽입시켜 MMT를 개질하였다. 이렇게 개질된 MMT의 층간거리를 확인하기 위하여 XRD로 관찰하여 그 결과를 Figure 1에 나타내었다. 그림에서 보는 것과 같이 (a)는 Na⁺-MMT로서 이미 많이 보고된 결과에서와^{4,5} 같이 실리케이트의 층간거리가 12.3 Å임을 알 수 있으며, 개질된 MMT의 경우 MMT의 층간에 유기물질이 삽입됨으로써 실리케이트의 층간 거리가 증가하여 18.4 Å에서 관찰되었음을 알 수 있었다. 다음은 개질된 MMT와 PCL-2000을 반응시킨 결과를 FT-IR로 관찰하여 Figure 2에 나타내었다. 그림에서 보는 것과 같이 (a)는 개질된 MMT의 경우로서 1643 cm⁻¹에서 11-aminododecanoic acid의 카보닐기의 특성밴드를 확인할 수 있으나, 반응 후의 결과에서는 PCL-2000의 말단기인 OH와 11-aminododecanoic acid의 반응물인 에스테르 화합물에 존재하는 카보닐기의 특성

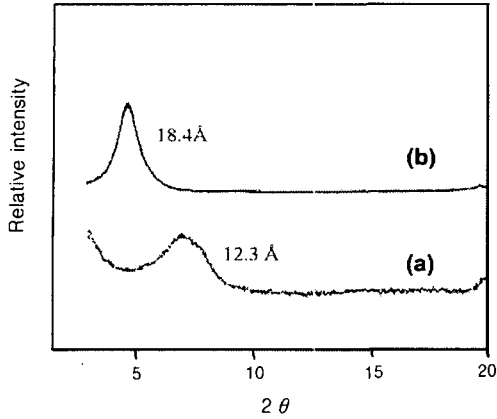


Figure 1. X-ray diffractions of (a) Na⁺-MMT and (b) modified MMT.

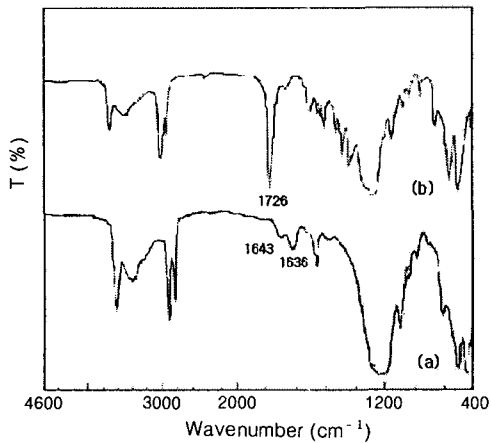


Figure 2. FT-IR of (a) modified MMT and (b) the reactant of modified MMT and PCL-2000.

밴드와 PCL에 존재하는 카보닐기의 특성밴드가 겹쳐서 1726 cm⁻¹에서 관찰됨으로써 MMT의 층간에서 삽입된 11-aminododecanoic acid와 PCL-2000의 반응을 확인할 수 있었다. 또한 개질된 MMT와의 반응에서 미반응물의 PCL-2000은 아세톤으로 완전히 제거하여 관찰하였기 때문에 (b)의 결과로부터 1726 cm⁻¹에서 카보닐기의 특성밴드가 관찰된 것은 개질된 MMT에 PCL-2000의 반응으로 삽입되었음을 보여주고 있다. 그리고 말단기가 OH기가 있는 PCL-2000이 삽입된 MMT에 PCL-80000을 용액상 상태에서 혼합하여 필름으로 제조하여 MMT의 층간

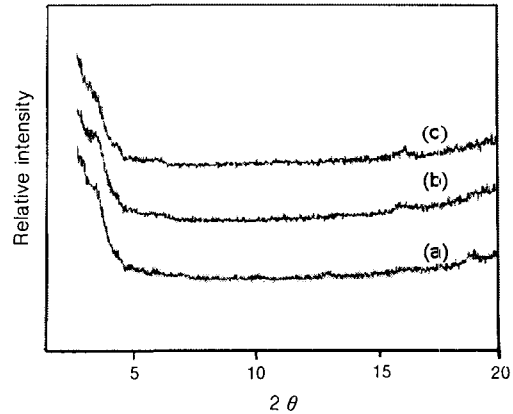


Figure 3. X-ray diffractions of exfoliated PCL/clay nanocomposite films prepared with PCL-80000 and (a) 1 wt%, (b) 3 wt%, and (c) 5 wt% modified MMT.

거리를 확인하기 위하여 XRD로 관찰하여 그 결과를 Figure 3에 나타내었다. 그림에서 보는 것과 같이 PCL 매트릭스에 분산되어 있는 MMT의 양에 관계 없이 MMT의 특성피크를 관찰할 수 없었다. 이것은 실리케이트 층이 단일층으로 완전히 박리되어 있는 박리형 나노복합재료임을 보여주고 있다. 즉, MMT의 층간에 저분자량의 PCL이 삽입되어 있는 MMT에 PCL을 혼합하였을 경우 쉽게 PCL이 실리케이트 층을 단일층으로 박리시킴을 보여주고 있다. 박리형 나노복합재료를 TEM으로 관찰한 결과를 Figure 4에 나타내었다. 그림에서 보는 것과 같이 PCL 매트릭스에 실리케이트 층이 나노크기로 분산되어 있음을 보여주고 있다.

Table 1은 PCL 매트릭스에 분산되어 있는 MMT의 양에 따른 기계적 특성을 관찰한 결과를 나타낸 것이다. 박리된 PCL 나노복합재료에 있어서 MMT의 양에 의한 PCL의 인장강도의 변화는 거의 없음을 알 수 있으며, 신장율은 약간 감소하는 반면 영율은 많이 증가함을 알 수 있었다. 일반적으로 다른 무기물 첨가제가 혼합된 고분자의 경우 첨가제와 고분자간의 상용성이 떨어지기 때문에 첨가제의 양이 증가함에 따라 인장강도가 감소한다는 Nicolais식과는¹⁵ 일치하지 않음을 알 수 있다. 이와 같이 박리된 PCL 나노복합재료의 경우 MMT의 양이 증가함에 따라 오히려 인장강도가 증가한 것은 PCL 매트릭스에 분



Figure 4. Transmission electron micrographs of exfoliated PCL/clay nanocomposite films containing 5 wt% modified MMT.

Table 1. Mechanical Properties of Exfoliated PCL/Clay Nanocomposite Films

blends	stress at break (MPa)	strain at break (%)	Young's modulus (MPa)
PCL	17.0	567.0	125
PCL1	17.4	565.9	140
PCL3	18.0	462.0	150
PCL4	18.0	447.0	160
PCL5	18.0	437.5	160

* PCL1 : PCL nanocomposite contained 1 wt% MMT.

산되어 있는 MMT의 중량비가 크기 때문에 판단된다. 즉, 고분자가 외부에서 변형을 가하면 변형이 작용하는 방향으로 MMT가 재배열되어 응력이 고분자 매트릭스에 나노크기로 분산되어 있는 MMT 층으로 분산되기 때문이다.

다음은 박리형 PCL 나노복합재료의 열적 특성을 관찰하기 위하여 우선 복합재료의 용융점을 관찰하여 그 결과를 Figure 5에 나타내었다. 그림에서 보는 것과 같이 MMT의 양이 증가함에 따라 PCL의 용융점이 약간 증가함을 보여주고 있으나, 3 wt%를 기준으로 약간 감소함을 보여주고 있다. 이와 같이 MMT의 양이 증가함에 따라 PCL의 용융점이 증가하는 것은 나노 크기로 분산되어 있는 MMT에 의하여 고분자의 결정화도에 많은 영향이 있을 것으로 판단되어, 각각의 고분자에 대한 결정화도를 비교하였다. 일반적으로 고분자의 결정화도는 고분자의 용융열로 계산이 가능하며, 고분자의 결정화도가 증가할수록

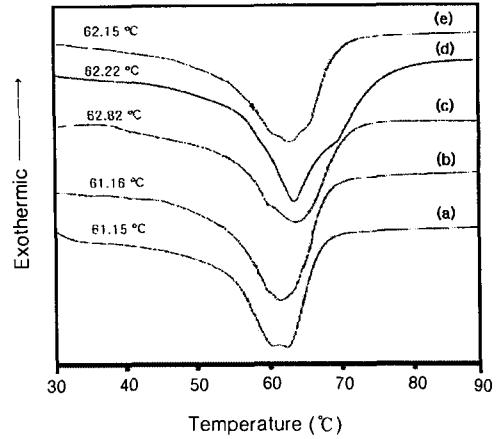


Figure 5. The melting point of exfoliated PCL/clay nanocomposite films prepared with PCL-80000 and (a) 0 wt%, (b) 1 wt%, (c) 3 wt%, (d) 4 wt%, and (e) 5 wt% modified MMT.

고분자의 용융열은 증가한다. 순수한 PCL의 용융열은 17.33 cal/g이며, MMT의 양이 1 wt%에서 3 wt%로 증가함에 따라 고분자의 용융열은 각각 17.86 cal/g에서 19.56 cal/g으로 증가하였으나, 4 wt%에서 5 wt%의 경우에는 오히려 용융열이 18.41 cal/g에서 17.04 cal/g으로 감소하였다. 이는 MMT의 양이 3 wt%까지는 고분자의 결정화도가 증가하다가 MMT의 양이 증가함에 따라 결정화도가 감소함을 보여주고 있다. 또한 고분자의 결정화 온도를 관찰하여 그 결과를 Figure 6에 나타내었다. 그림에서 보는 것과 같이 순수한 고분자의 결정화 온도는 약 30.4 °C이며, MMT의 양이 3 wt%까지 증가할 경우 고분자의 결정화 온도는 32.2 °C로 증가하다가 MMT의 양이 3 wt% 이상에서는 고분자의 결정화 온도가 오히려 감소함을 보여주고 있다. 일반적으로 결정성 고분자의 결정은 핵생성과 핵성장으로 이루어지는데, 결정성 고분자의 결정속도를 증가시키기 위하여 핵제를 첨가제로 사용한다. 이들 핵제는 고분자의 핵생성을 촉진시켜 고분자의 결정화 속도를 증가시키는 작용을 한다. 이에 PCL 매트릭스에 분산되어 있는 실리카이트의 양이 약 3 wt%까지는 핵제로서 작용하여 고분자의 결정화 속도를 증가시키나, 3 wt% 이상에서는 고분자의 결정화 거동에 방해로 주어 오히려 결정화 속도가 감소하며, 결정화도도 감소하는 것으로 사료

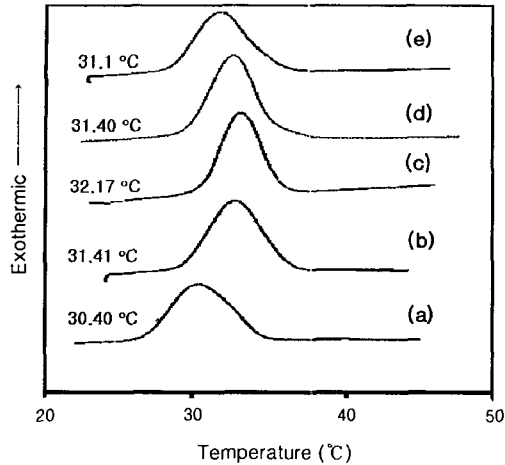


Figure 6. The crystallization temperature of exfoliated PCL/clay nanocomposite films prepared PCL-80000 with (a) 0 wt%, (b) 1 wt%, (c) 3 wt%, (d) 4 wt%, and (e) 5 wt% modified MMT.

된다. 따라서 PCL 매트릭스에 분산되어 있는 실리케이트의 양이 3 wt%까지는 핵제로서 작용함을 알 수 있었다.

결 론

Na⁺-MMT에 poly(ϵ -caprolactone) diol의 말단기인 -OH와 반응할 수 있는 -COOH기를 가진 11-aminododecanoic acid와 MMT의 층간거리를 넓혀 주기 위하여 CTMA를 삽입한 개질된 MMT로부터 박리형 PCL/clay 나노복합재료를 합성하였다. 즉, 기존의 박리형 PCL/clay 나노복합재료의 제조법과 다르게 개질된 MMT로부터 고분자를 직접 MMT에 삽입하여 박리형 PCL/clay 나노복합재료를 제조하였다. 제조된 박리형 나노복합재료는 PCL에 비하여 MMT의 양이 증가함에 따라 영률이 우수하였으며, 특히 기존의 무기입자의 경우와 다르게 적은양으로 재료의 기계적 특성을 향상시킬 수 있었다. 그리고 PCL에 대하여 MMT의 양이 3 wt%까지는 고분자의 결정화 속도와 결정화도를 증가시켜 주는 핵제로서 사용되어지나, 그 이상에서는 오히려 고분자의 결

정화 거동에 방해가 되어 결정화 온도와 결정화도가 감소하였다.

감사의 글: 본 연구는 1999년도 한국학술진흥재단 대학부설연구소과제 연구비에 의하여 연구되었기에 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukuhima, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *J. Mater. Res.*, **8**, 1185 (1993).
2. Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 1259 (1993).
3. P. B. Messersmith and E. P. Giannelis, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **33**, 1047 (1995).
4. S. G. Lyu, G. R. Park, and G. S. Sur, *Polymer(Korea)*, **23**, 884 (1999).
5. H. K. Choi, Y. H. Park, S. G. Lyu, B. S. Kim, and G. S. Sur, *Polymer(Korea)*, **23**, 724 (1999).
6. S. G. Lyu, K. S. Bae, and G. S. Sur, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **10**, 960 (1999).
7. S. G. Lyu, Y. C. Lee, and G. S. Sur, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **11**, 512 (2000).
8. P. Aranda and E. Ruiz-Hitzky, *Chem. Mater.*, **4**, 1395 (1992).
9. E. P. Giannelis, *Adv. Mater.*, **8**, 29 (1996).
10. A. Okada, M. Wakasumi, A. Usuki, A. Usuki, Y. Kojima, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **171**, 45 (1990).
11. R. A. Vaia, R. K. Teukolsky, and E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, **6**, 1017 (1994).
12. C. U. Lee, K. S. Bae, H. K. Choi, J. H. Lee, and G. S. Sur, *Polymer(Korea)*, **24**, 228 (2000).
13. J. G. Ryu, G. R. Park, S. G. Lyu, J. H. Rhew, and G. S. Sur, *Polymer(Korea)*, **22**, 328 (1998).
14. H. K. Choi, Y. H. Park, S. G. Lyu, B. S. Kim, and G. S. Sur, *Polymer(Korea)*, **23**, 456 (1999).
15. L. Nicolais and M. Narkis, *Polym. Eng. Sci.*, **11**, 194 (1971).