

불소고분자내 유기용매의 비-픽 확산

이상화

경원대학교 화학생명공학과

(2003년 8월 22일 접수, 2003년 11월 27일 채택)

Non-Fickian Diffusion of Organic Solvents in Fluoropolymers

Sang Wha Lee

Department of Chemical & Bio Engineering, Kyungwon University,

San 65 Bokjung-dong, Soojung-Gu, Seongnam-City, Kyunggi-Do 461-701, Korea

†e-mail: lswha@kyungwon.ac.kr

(Received August 22, 2003; accepted November 27, 2003)

초록 : 여러 종류의 불소고분자내로 다양한 유기용매들의 동적 흡수 평형 (혹은 팽윤) 실험을 진행하였다. 불소로 포화된 고분자는 이상적 흡수 거동을 나타내었으나 부분적으로 치환된 불소고분자는 최종 흡수단계에서 가속화되는 비이상적 흡수 거동을 나타내었다. 회귀분석에 의해 픽-확산 거동으로부터 벗어나는 정도를 최소자승법 (즉, $\sum [\text{측정값}-\text{예측값}]^2$)으로 구한 결과 -퍼플루오로알콕시 공중합체, 폴리(에틸렌 테트라플루오로에틸렌) 공중합체, 폴리(비닐리덴 플루오라이드), 폴리(에틸렌 클로로트리플루오로에틸렌) 공중합체에 대해 각각 3.0×10^{-4} , 1.75×10^{-3} , 8.68×10^{-3} , 1.75×10^{-2} 의 수치를 나타내었다. 응력-변형 실험 결과 비-픽 확산 거동은 팽윤된 불소고분자의 기계적 성질 (탄성률과 인장 강도) 변화와 상관관계가 있음을 알 수 있었다. 비이상적 흡수 거동의 주요 원인은 치환된 수소 혹은 염소와 불소원자 간의 전기음성도 차이에 기인한 사슬 간 극성 결합 구조가 침투성분의 가소화 효과에 의해 비선형적 이완이 진행되면서 비-픽 확산이 진행되기 때문이다. 따라서 부분적으로 치환된 불소고분자를 차단성 혹은 선택적 투과기능이 요구되는 분야에 적용할 때 가소화 성분에 대한 용해 및 확산 거동에 대한 신중한 고찰이 필요하다.

ABSTRACT : Transient sorption experiments were conducted among several combinations of fluoropolymers and various organic solvents. Fully fluorinated polymer tended to exhibit ideal sorption behavior, while partially fluorinated polymers showed anomalous sorption behaviors with a drastic acceleration at the final stage of uptake. Minimization of least-squares of the measured and predicted fractional uptake, which indicated the increasing degree of deviation from Fickian diffusion, gave values of 3.0×10^{-4} , 1.75×10^{-3} , 8.68×10^{-3} , 1.75×10^{-2} , respectively, for perfluoroalkoxy copolymer, poly(ethylene-co-tetrafluoroethylene), poly(vinylidene fluoride), poly(ethylene-co-chlorotrifluoroethylene). From stress-strain tests, it was confirmed that non-Fickian diffusion is closely related to the significant variation of mechanical properties (such as modulus and tensile strength) of swollen polymer. Anomalous sorption behavior stemmed from non-Fickian diffusion caused by nonlinear disruption of polar inter-segmental bonds due to solvent-induced plasticization. Thus, it is imperative to investigate the diffusion behavior of swelling solvents in partially fluorinated polymers, especially for the application to barrier materials or perm-selective membranes.

Keywords : fluoropolymers, anomalous sorption, stress-strain, non-Fickian diffusion, solvents.

1. 서론

고분자내 저분자량 물질의 용해 및 확산 거동은 차단성 혹은 선택적 투과 기능을 갖는 고분자 소재가 필요한 분야에서 고려해야 할 중요 변수 중의 하나이다. 생

체친화성 박막을 이용한 약물 전달체에서는 약물의 효과적인 투여를 위해서 고분자 매트릭스에 대한 약물의 확산도 및 용해도의 조절이 매우 중요하다. 생체물질을 감응막으로 하여 이를 전기화학적 디바이스에 고정시키는 바이오센서는 고정화된 고분자 박막을 통한 감응 대상

물질의 확산 및 반응 특성이 매우 중요하다. 불소고분자처럼 매트릭스 소재가 초청정의 제품 개발이나 유해한 환경으로부터의 차단성 물질로 사용될 때는 저분자량 물질의 용해 및 확산 거동이 매우 중요하다.¹⁻³

테플론이라고 불리는 불소고분자는 탄소-불소간의 결합 에너지가 매우 크고 불소원자의 특이한 물성으로 인해서 내화학적, 내열성, 내후성, 저표면장력 및 비점착성, 저유전율 등의 우수한 특성을 나타낸다.⁴ 1980년대에 들어서는 불소대신에 수소 및 염소 성분이 치환된 불소고분자들이 개발되어 화학적 저항성과 기계적 강도가 동시에 요구되는 분리막 재료, 우주산업의 신소재, 차단성 코팅제, 화학공정의 실링 및 라이닝, 반도체 및 의약산업의 부품소재 (파이프, 펌프, 필터) 등에 다양한 용도로 사용되고 있다.⁵ 그러나 부분적으로 치환된 불소고분자의 경우에는 사슬간의 결합이 극성을 띠게 되므로 기계적 강도는 증가하나 화학적 저항성은 떨어지는 단점이 있다.^{6,7} 왜냐하면 극성고분자의 경우에는 고온에서 극성 유기용매의 침투성이 증가하여 차단성 혹은 선택적 투과 기능이 약화되기 때문이다.

일반적으로 고분자내로 저분자량 물질이 침투하는 현상은 용해-확산 모델로 설명이 가능한데, 먼저 침투 성분이 접촉되는 고분자 표면에 용해되고, 고분자내의 농도 구배에 의해 반대쪽 표면으로 확산이 진행되어 빠져나가는 것이다.⁸ 이때 용해도와 확산 계수의 곱으로 나타나는 투과도를 측정함으로써 고분자 매트릭스의 선택적 투과도 및 차단성을 평가하는 유용한 지표로 활용할 수 있다. 또한 저분자량 물질의 투과 기구 고찰을 통해 고분자 사슬의 유연성, 자유부피의 변화, 형태구조의 변형, 사슬간의 결합특성 등 고분자 물질의 미시적 성질에 관한 정보도 얻을 수 있다.¹ 그러나 침투된 저분자량 물질의 가소화 효과에 의해 고분자 구조의 이완 (relaxation)이 발생하게 되면 픽-법칙 (Fick's law)으로 예측이 어려운 확산 거동이 나타나게 된다.

픽-법칙으로부터 벗어나는 비-픽 확산 거동은 일반적으로 침투성분의 가소화 효과에 의해 유리상 고분자의 유리 전이 온도를 낮추고 사슬의 분절운동 (segmental motion)을 촉진시킴으로써 발생하게 된다.⁹ 이때 고분자내 저분자량 물질의 용해도 및 확산 계수는 농도 및 시간에 비선형적 의존관계를 보여주므로 투과도의 예측이 어렵다. 또한 강한 가소화효과를 나타내는 용매의 침투에 의해 고분자 사슬의 결정화가 유도되면 픽-확산 거동으로부터 벗어나기도 한다. 용매유도 결정화는 주로 단단한 탄소 골격 구조를 나타내는 다양한 비결정질 유리상 고분자 (예를 들면 PET, PC, PEN, and PEEK)에서 발생되며, 공동화 (cavitation) 형성, 균열의 발생, 불투명도의 증가

등의 형태학적 변화가 관측된다.¹⁰

본 연구에서는 고분자내 확산 거동을 고찰하는 방법 중의 하나인 동적 흡수 평형 (혹은 팽윤) 실험을 통해 다양한 불소고분자내 저분자량 물질의 확산 거동을 관측하고, 불소고분자내 사슬구조의 결합특성이 비-픽 확산 거동에 미치는 효과를 고찰하고자 한다. 본 연구를 통해 차단막이나 선택적 투과능에 적합한 불소고분자의 조성이나 가공공정에 대한 정보를 얻을 수 있으며, 다양한 사용자의 환경에서 불소고분자들의 성능을 예측할 수 있는 가이드라인을 제공해줄 수 있다.

2. 이론적 고찰

고분자-용매계의 저분자량 물질의 확산과정은 고분자 사슬의 분절운동에 의해 생성되는 임의의 공간에 작은 분자들의 단위 도약 (unit jump)이 연속적으로 진행되면서 이루어진다고 볼 수 있다. 자유부피 (free-volume) 모델은 확산 거동의 분자적 해석을 단순화시켜 분자 자체가 차지하는 점유부피와 자유부피로 구성된 액체 내에서의 분자확산이 자유부피의 무작정 열적운동에 의해 생성된 임계 크기 이상의 공간으로 도약이 이루어진다고 주장하였다. Cohen-Turnbull의¹¹ 이론을 바탕으로 여러 유용한 형태의 자유부피 이론이 Fujita,¹² Vrentas-Duda 등에¹³ 의해 개발되었으나 주로 평형상태의 확산 계수를 예측하는데 적용되고 있다.¹⁴⁻¹⁶

자유부피 모델에 따르면 고분자-용매계의 확산과정이 자유공간으로의 도약이 분자들의 무작위적인 움직임에 의해 진행된다고 볼 수 있으므로, 거시적 관점에서는 농도가 높은 곳에서 낮은 곳으로의 분자의 순 이동을 수식적으로 표현한 픽-법칙에 지배되는 확산현상임을 나타내 준다. 두께가 2 L인 평판 매트릭스가 침투성분에 노출되어 용해 및 확산과정이 진행된다면, 일정한 확산 계수 및 경계농도 조건하에서 매트릭스의 무게변화 (혹은 흡수량 증가)는 관계식 (1)으로 주어진다. 이때 D는 확산 계수이며 M_t는 시간의 진행에 따른 흡수량의 증가이고 M_∞는 평형흡수량이다.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-(2n+1)^2 \pi^2 Dt / 4l^2)}{(2n+1)^2} \quad (1)$$

관계식 (1)에 따라 무게 (흡수량)의 변화를 \sqrt{t} , M_t/M_∞와 비교하면 다양한 형태의 흡수곡선을 얻을 수 있다. 예를 들면, 단순 농도구배에 따른 픽-확산이 진행되는 경우에는 초기 흡수단계에서 평형농도의 약 60%에 이르

기까지 선형적으로 흡수량이 증가하다가 최종단계에서는 점근적 (asymptotic)으로 수렴하는 이상적 흡수곡선을 나타낸다. 또한 탈착 곡선은 동일한 좌표상에서 흡수곡선과 서로 겹치거나 혹은 흡수곡선보다 느리게 평형상태로 도달하는 양상을 보여준다. 전자의 경우는 흡수 및 탈착과정에서 확산 계수가 일정한 경우에 해당하며, 후자의 경우는 확산 계수가 침투성분의 농도에 의존할 경우에 해당한다.¹⁷

비-픽 확산 거동은 고분자내 저분자량 물질의 확산 거동이 고분자 결합 구조의 이완현상, 팽윤, 미세공 형성, 상전이, 물리·화학적 결합의 깨짐과 커플링되면서 픽-법칙으로부터 벗어나는 것이다. 즉, 유리상 고분자의 경우 침투 성분이 고분자의 유리 전이 온도를 낮추고 사슬의 분절 운동을 촉진시키게 되면 용해도 및 확산 계수가 농도 및 시간에 의존하게 되어 투과도의 예측이 어렵게 되는 것이다.¹⁸ 다음은 비-픽 확산 거동에 지배 받는 다양한 비이상적 흡수곡선에 대해 정리하였다.

(1) Pseudo-Fickian : Fick's law에 지배되는 확산 거동과 유사하지만 최종 흡수 단계에서 좀더 완만한 속도로 흡수 평형에 도달한다.^{19,20}

(2) Sigmoid : 반감시간대에 흡수 평형곡선의 기울기가 변하는 변곡점 (inflection point)이 존재하며 동일 좌표상에서 탈착곡선과의 교차가 이루어진다.²¹⁻²³

(3) Two-stage : 초기에 빠른 흡수가 진행되어 준 평형 (quasi-equilibrium) 상태에 도달한 후 최종 평형상태로 흡수가 서서히 진행된다.²⁴

(4) Moving front : 흡수가 진행되면서 고분자 매트릭스는 안쪽의 glassy core와 바깥쪽의 팽윤된 rubber 상태로 구조변화가 일어나며, 흡수량의 증가는 시간에 선형적으로 비례한다.²⁵⁻²⁷

(5) Drastic acceleration : 최종 흡수단계에서 흡수속도가 급격히 가속화되는 super-Case II 형태의 흡수특성을 나타낸다.^{28,29}

(6) Overshoot : 평형상태에 도달하기 전에 포화상태를 초과하는 흡수 결과를 나타내주며 주로 용매유도 결정화 (crystallization)나 미세공 (microvoids)의 발생에 기인한다.^{30,31}

3. 실험

불소고분자. 불소고분자는 주연쇄 (backbone)가 완전히 탄소와 불소로 포화된 고분자 (polytetrafluoroethylene (PTFE), PFA, fluorinated ethylene propylene (FEP))와 주연쇄가 부분적으로 수소나 염소로 치환된 고분자 (ETFE, PVDF, ECTFE)로 나눌 수 있다. 완전 포화된 불소고분자는 C-C와 C-F간의 강한 공유결합과 전기음성도가 큰

불소원자에 기인하여 화학적 저항성, 내열성, 비점착성, 윤활성, 낮은 유전율 등의 우수한 특성을 보인다. 반면에 불소원자의 일부분이 수소나 염소로 치환된 경우에는 고분자내 사슬간의 결합이 극성을 띠게 되어 기계적 강도 및 내마모성이 증가하는 효과를 가져다준다. Figure 1에는 여러 종류의 불소고분자에 대한 화학적 구조가 나타나있다.³²

Perfluoroalkoxy copolymer(PFA)의 화학적 구조는 C-C 및 C-F 결합과 임의적으로 분포된 불소화된 에테르 그룹 (-OC₃F₇)으로 구성되어 있다. 선형 사슬을 구성하는 탄소 주사슬은 강하게 붙잡혀 있는 불소원자의 전자구름에 의해 완전히 둘러싸여 있어서 외부의 화학적 공격으로부터 탄소원자를 보호하는 역할을 담당하며 고분자 사슬의 화학적 안정성과 불활성을 증가시켜 준다. 퍼플루오로비닐에테르 그룹의 도입으로 인해 압출 성형이 가능하고 결정화도는 30~45%까지 낮출 수 있다.³³

Poly(ethylene-co-tetrafluoroethylene)(ETFE)는 PVDF와 화학적 조성은 같으나 C-F와 C-H 간의 결합 배열이 다른 이성질체 고분자이다. 테트라플루오로에틸렌에 중량비율이 약 75%를 차지하는 [1:1] 공중합 고분자로서 사슬내의 CH₂ 그룹이 CF₂ 그룹에 가장 가까이 위치한 지그재그의 펼쳐진 구조를 이룬다. 이때 α 이완은 110 °C, β 이완은 -25 °C, γ 이완은 -120 °C에서 일어나는데, α와 γ 이완은 비결정성 영역에서의 사슬의 분절 운동을 나타내고, β 이완은 결정성 영역에서의 사슬의 분절 운동을 나타낸다.³⁴

Poly(vinylidene fluoride)(PVDF)는 1,1-디플루오로에텐의 단량체로 구성된 고분자로서 ETFE와 화학적 조성이 같은 이성질체이다. 고분자 사슬내 수소와 불소원자간의 공간적 대칭성은 사슬간의 강한 극성결합을 유도하고, 제조 방법 (열적 혹은 기계적 처리)에 따라 사슬의 결합 구조가 다양한 결정성 형태구조 (α, β, γ, δ polymorphs)를 나타낸다. 결정화도는 합성조건이나 열적 히스토리에 따라 37~70%까지 분포되고 비결정성 유리 전이 온도는 -30~50 °C 사이에 위치한다.³⁵

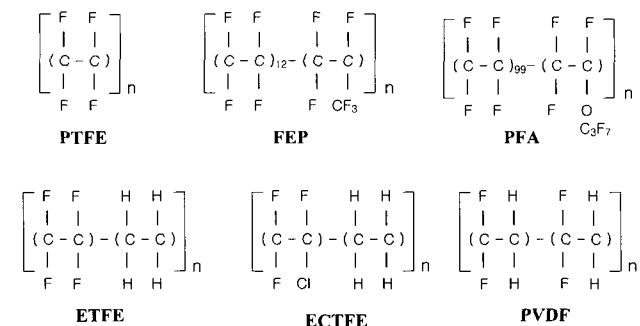


Figure 1. Chemical structures of fluoropolymers.

Poly(ethylene-co-chlorotrifluoroethylene)(ECTFE)는 에틸렌과 클로로트리플루오로에틸렌의 구성이 [1:1]로 엇갈려 이루어진 또 하나의 공중합체이다. 약 50~55%의 결정화도를 갖는 반결정성 고분자로서 페놀계통의 안정제를 첨가하기도 한다. 이러한 분자구성에 의해 사슬간 극성 결합을 유도하고, 염소원자의 첨가에 의해 약간 변형된 지그재그 사슬구조를 나타내기도 한다.³⁶

흡수 평형 실험. 불소고분자내 저분자량 물질의 확산 거동을 고찰하기 위해 시간에 따른 용매의 흡수 평형 (팽윤) 실험을 수행하였다. 실험에 사용한 고분자의 종류는 PFA, ETFE, PVDF, ECTFE이고, 흡수 성분은 벤젠, 톨루엔, 클로로벤젠의 방향족 용매와 페놀, 메틸에틸 케톤 (MEK), 디클로로메탄의 극성용매를 사용하였다. 흡수 평형 실험은 미리 무게를 측정된 고분자 샘플을 용매가 채워진 비커에 담고 일정 시간간격에 따라 고분자 샘플을 꺼내어 빠르게 건조시킨 후 무게변화를 측정한다. 이때 온도는 비커 외부에 설치된 재킷을 순환하는 물에 의해 조절하였다.

고분자 샘플은 디스크 형태로써 지름은 3 inch, 두께는 10 mil (0.01 inch)의 필름 형태를 사용하였고, 샘플의 무게변화는 ±0.1 mg까지 측정할 수 있는 저울을 사용하였다. 시간 간격에 따라 얻어진 무게변화는 \sqrt{t} vs. M_t/M_∞ 의 좌표로 도시한 후 관계식 (1)을 이용하여 확산 거동을 고찰하였다. 고분자의 용해도는 충분한 시간간격을 두고 더 이상의 무게변화가 없는 흡수 평형 상태에 도달하게 되면 그때의 무게 변화 값을 측정하였다. 마찬가지로 탈착 평형 실험은 흡수 평형에 도달한 샘플을 공기순환이 잘 이루어지는 공간상에 노출시킨 후 시간간격에 따른 무게변화를 측정 후 \sqrt{t} vs. M_t/M_∞ 로 도시하였다.

Table 1에는 흡수 실험에 사용한 용매성분의 용해도를 δ_d (분산력), δ_p (극성), δ_h (수소결합)의 3성분으로 나눈 Hansen³⁷ 용해도 파라미터가 나타나있다. 또한 Gordon의³⁸ 분류에 의한 μ (쌍극자 모멘트)와 p (편극도)의 수치도 나타나있다.

응력-변형 (Stress-Strain) 실험. 응력-변형 실험은 인

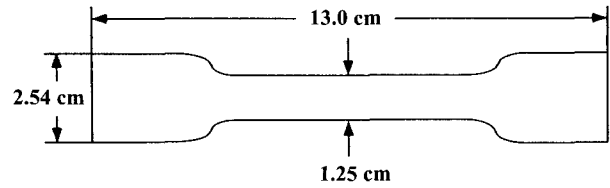


Figure 2. Tensile test specimen.

장응력에 따른 샘플의 변형을 측정하는 것인데, 즉 물질의 파열이 일어나기 전까지 물질을 신장시키는데 얼마만한 힘이 필요한가를 나타내주는 것이다. 탄성변형이 일어나는 영역에서 측정되는 영탄성률 (Young's modulus)은 물질의 기계적 강도를 나타내주는 중요한 지표가 된다.³⁹ 따라서 고분자 시편을 유기용매에 흡수시킨 후 응력-변형 실험을 통해 영탄성률과 인장 강도를 측정함으로써 침투된 용매가 고분자 시편의 기계적 강도에 어떠한 영향을 미치는지를 관찰하고자 하였다. 실험에 사용한 고분자 시편은 신장되거나 파괴되는 부분이 좁게 형성된 모양으로 잘라서 사용하였다 (Figure 2 참조).

Tensometer 20 (Monsanto, Serial No. ST20-136)을 사용하여 고분자 시편을 로드 셀과 크로스헤드 사이의 그립에 위치시킨 후 톱니모양의 턱에 단단히 고정시켰다. 한쪽을 고정하고 다른 쪽은 19.9 inches/min의 일정한 속도로 잡아 늘일 때 시편의 양단간에 걸리는 인장응력과 신장되는 수치가 인스트론 기계의 검출계에 기록되었다. 이 실험을 통해서 가소화된 고분자의 기계적 성질 변화를 측정하고 흡수용매가 고분자 매트릭스내의 사슬간 결합에 어떠한 영향을 미치는가를 간접적으로 확인할 수 있었다.

4. 결과 및 토론

고분자의 종류. 본 연구에서는 불소고분자-용매계의 동적 흡수 평형 실험을 통해서 불소고분자의 화학적 구조 (혹은 물리적 성질)가 저분자량 물질의 확산 거동에 미치는 효과를 고찰하였다. 고분자의 종류에 따른 벤젠의 흡수 및 탈착실험이 Figure 3에 나타나 있다.

PFA의 흡수곡선을 살펴보면 초기 단계에서 \sqrt{t} 에 따른 M_t/M_∞ 은 선형적으로 증가하다가 서서히 흡수 평형 상태로 도달하는 픽-확산 거동을 나타내 주었다. 흡수 평형에 도달한 PFA 샘플의 탈착 실험에서는, 초기의 시간대에서는 흡수곡선과 유사한 확산속도를 나타내다가 최종 단계에서는 탈착 곡선이 흡수곡선보다 약간 느리게 평형상태에 도달하였다. 따라서 PFA-벤젠 용매계의 확산 계수는 농도의 함수인 것을 알 수 있다.

ETFE의 경우에는 초기 흡수단계에서 미세한 변곡점

Table 1. Solubility Parameters and Related Properties

solvent	δ_d	δ_p	δ_h	μ	p	H-bonding	
C ₆ H ₆	18.6	18.4	0.0	2.0	0.000	0.0	poor
C ₆ H ₅ CH ₃	18.2	18.0	1.4	2.0	0.001	0.4	poor
C ₆ H ₅ Cl	19.6	19.0	4.3	2.0	0.058	1.6	poor
C ₆ H ₅ OH	24.1	18.0	5.9	14.9	0.057	1.6	moderate
CH ₂ Cl ₂	20.3	18.2	6.3	6.1	0.120	1.8	poor
CH ₃ COC ₂ H ₅	19.3	14.1	9.3	9.5	0.510	3.3	moderate

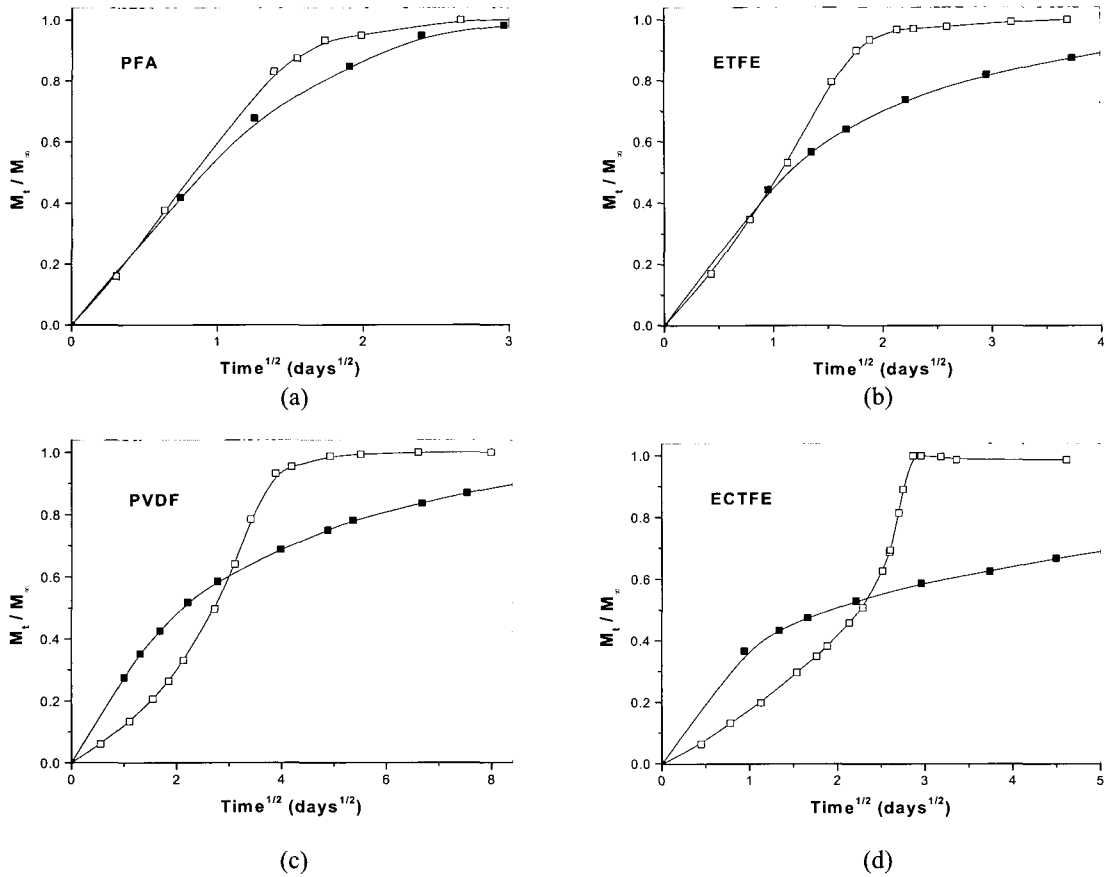


Figure 3. Integral sorption and desorption of benzene into fluoropolymers at 25 °C (□ : Sorption, ■ : Desorption). (a) PFA, (b) ETFE, (c) PVDF, and (d) ECTFE.

(inflection point)을 관측할 수 있었는데, 최종 흡수 단계에서는 PFA와 마찬가지로 서서히 흡수 평형 상태로 접근하는 양상을 나타내 주었다. 탈착곡선의 경우 초기 시간대에서는 흡수곡선과 거의 일치된 양상을 보여주다가 반감시간대 ($M_t/M_\infty=0.5$)가 지난 후에는 흡수곡선과의 간격이 점차적으로 확대되는 것을 볼 수 있었다. ETFE에서 관측된 흡수곡선과 탈착곡선과의 간격이 PFA에서 관측된 차이보다 큰 것은 확산 거동의 농도 의존성이 ETFE에서 더욱 크다는 것을 나타내준다.

PVDF의 경우에는 반감시간대에서 흡수속도의 변화가 뚜렷이 나타나는 sigmoid 흡수곡선을 나타내주었다. 초기 흡수단계에서는 \sqrt{t} 에 따른 M_t/M_∞ 의 증가가 선형적으로 이루어지고 변곡점을 지나서 흡수속도의 가속화가 진행되다가 흡수 평형에 수렴하였다. 탈착곡선의 경우에는 흡수곡선과의 교차가 명백히 이루어졌고, 또한 최종 탈착 평형상태로 접근하는 속도가 매우 느리게 이루어졌다. 이러한 흡수 및 탈착곡선의 형태를 보여주는 경우에는 픽-확산 거동으로부터 크게 벗어나므로 투

과도의 예측이 불가능하다.

ECTFE의 경우에는 픽-법칙의 확산 거동으로부터 더욱 벗어나는 양상을 나타내 주었는데 초기 시간대에서 흡수량의 선형적 증가가 진행되다가 급격히 흡수속도가 가속화되는 현상을 나타내주었다. PVDF와는 달리 뚜렷한 변곡점의 형성은 나타나지 않았으나 최종 단계에서 흡수속도가 급격히 가속화되는 super Case II 형태의 흡수곡선을 나타내 주었다. 이와 같이 부분적으로 치환된 불소고분자의 경우는 ETFE, PVDF, ECTFE 순서로 픽-확산 거동으로부터 벗어나는 정도가 증가하였으며 이는 불소, 수소 (혹은 염소)와 탄소간의 결합 구조 차이에 기인하는 것으로 사료된다.

용매의 종류. Figure 4에는 방향족 용매의 종류에 따른 불소고분자의 흡수 평형 곡선을 나타내었다. 분자량이 작은 벤젠의 경우에는 모든 불소고분자에 대해서 가장 빠른 흡수속도를 나타내주었고 톨루엔과 클로로벤젠의 경우에는 불소고분자의 종류에 따라 약간 다른 흡수속도를 나타내주었다. PFA, ETFE, PVDF의 경우에는

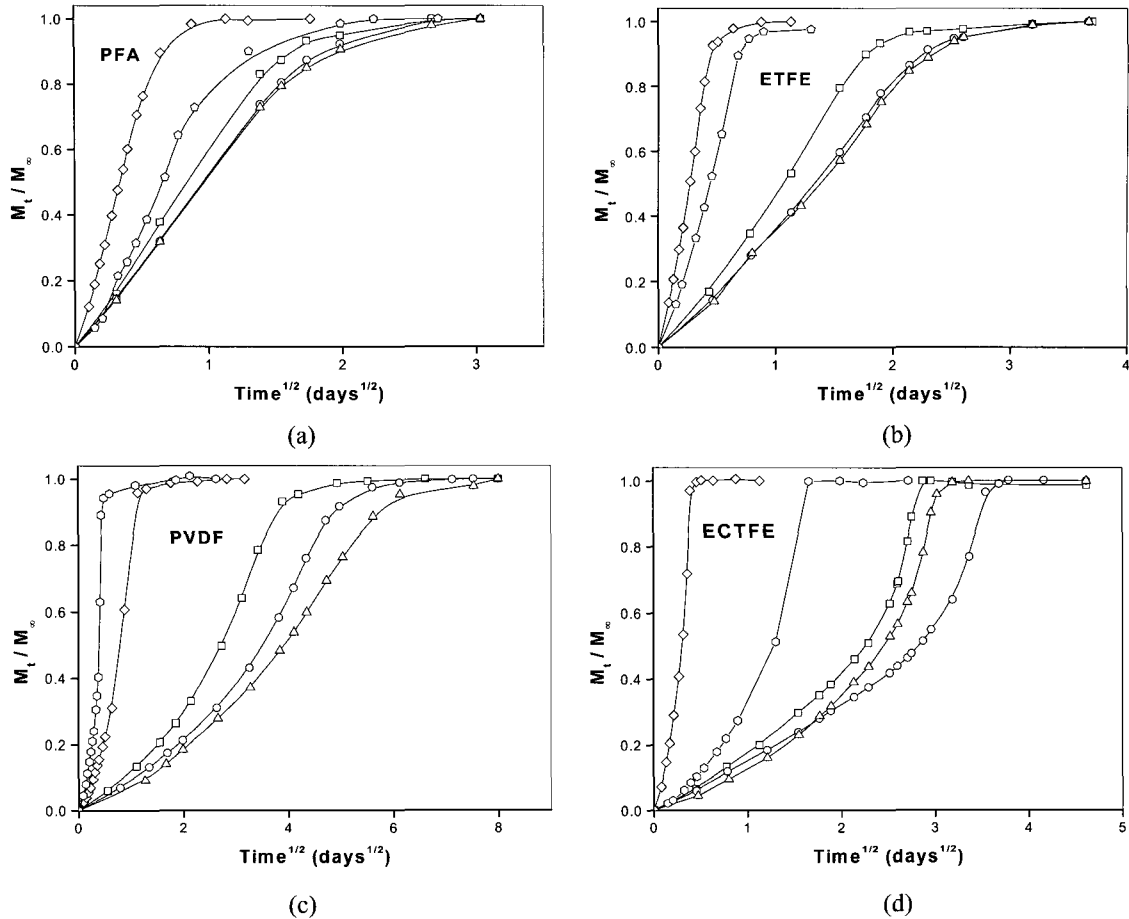


Figure 4. Integral sorption of various liquids into fluoropolymers at 25 °C (□ : Benzene, ○ : Toluene, △ : Chlorobenzene, ◇ : Dichloromethane, ⬠ : MEK). (a) PFA, (b) ETFE, (c) PVDF, and (d) ECTFE.

상향측 용매간의 흡수 평형 속도가 벤젠>톨루엔>클로로벤젠의 순서로 나타났으나, ECTFE의 경우에는 벤젠>클로로벤젠>톨루엔으로 나타났다. 이와 같은 경향은 흡수 평형속도의 결정인자가 침투되는 용매의 크기 및 친화도 (혹은 극성정도)에 영향을 받는다는 것을 나타내 주는데, 특히 ECTFE는 염소원자가 치환된 클로로벤젠과의 친화도가 강하게 작용하여 흡수속도가 증가한 것으로 사료된다. 용매유도 결정화에 따르면 온도가 상승함에 따라 비침투성 결정의 증가에 의해 용해도 감소가 예측되나^{40,41} 비-픽 확산 거동을 나타내는 PVDF와 ECTFE의 경우에는 오히려 용해도가 증가하는 현상을 나타내주었다.

또한 Figure 4에는 용매의 극성도에 따른 흡수 평형속도를 고찰한 실험 결과가 나타나 있다. PFA, ETFE, ECTFE의 경우에는 흡수되는 용매의 크기 순서와 동일하게 메틸렌 클로라이드>MEK>클로로벤젠의 순서로 흡수 평형에 도달하는 속도가 나타났다. 그러나 PVDF의

경우에는 MEK가 메틸렌 클로라이드보다 더 빠르게 흡수 평형에 도달하였는데, 이는 카보닐기 (>C=O)를 갖는 MEK와 PVDF 매트릭스간의 강한 상호작용이 있음을 나타내준다. 즉, 침투된 MEK의 가스화효과에 의해 PVDF 매트릭스의 팽윤을 크게 일으킴으로써 투과도 (즉, 확산 계수×용해도)의 증가를 가져오고 결국 흡수속도의 증가가 이루어진 것으로 해석할 수 있다. 카보닐기는 탄소원자와 산소원자간의 전하편재화가 강하게 이루어져 있어서 사슬간 극성결합과 강한 상호작용 (주로 수소결합)이 가능하다. 사슬간 결합특성을 고찰하기 위해 수소결합이 가능한 페놀의 흡수 평형 실험을 진행한 결과 ECTFE의 경우에는 전혀 흡수가 진행되지 않았으나 ETFE와 PVDF의 경우에는 뚜렷한 흡수 평형 커브를 나타내주었다 (Figure 5). 따라서 ETFE, PVDF의 주연쇄와 결합된 수소원자는 이웃한 불소원자의 강한 전기음성도에 기인하여 ECTFE에 비해 양성자성 (protonic) 특성을 띠는 것으로 해석할 수 있다.

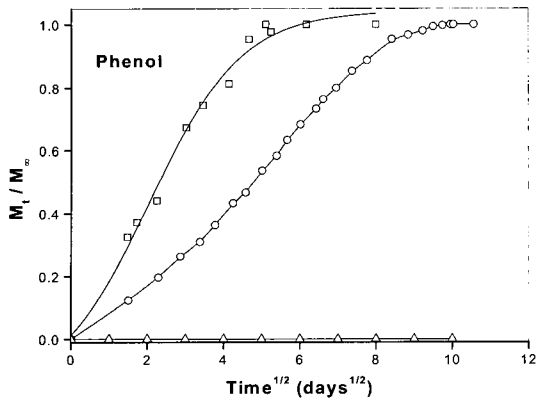


Figure 5. Integral sorption of phenol into fluoropolymers at 25 °C (□ : ETFE, ○ : PVDF, △ : ECTFE).

Table 2. Solubility of Solvents in Fluoropolymers at Various Temperatures

polymer	temperature	solubility in polymer × 10 ⁴		
		benzene	toluene	chlorobenzene
PFA	25	1.32	0.98	0.83
	45	1.43	1.00	0.87
	65	1.67	1.18	0.99
ETFE	25	5.21	3.99	3.80
	45	5.74	4.25	4.10
	65	6.77	4.84	4.56
ECTFE	25	7.43	5.68	6.25
	45	8.30	6.18	6.85
	65	10.79	7.49	7.92
PVDF	25	5.59	4.05	3.33
	45	6.20	4.53	3.79
	65	7.28	5.16	4.36

* Solubility = [moles of solvent/volume of polymer (cm³)].

확산 거동과 마찬가지로 침투 성분의 용해도는 불소 고분자와 용매간의 친화도 (혹은 극성정도) 및 크기에 의존함을 알 수 있었다. Table 2에서 보는 바와 같이 벤젠과 톨루엔의 경우에는 PVDF와 ETFE에 상대적으로 높은 용해도를 나타내주었으나, 클로로벤젠의 경우에는 톨루엔보다 ECTFE에 상대적으로 높은 용해도를 나타내 주었다. 방향족 용매 중에는 불소고분자에 대해 벤젠의 용해도가 가장 높게 나타났고, 온도가 20 °C 상승할 때 마다 10~20% 정도 용해도가 증가하였다. 방향족 용매의 용해도가 증가하는 순서는 PFA<ETFE≤PVDF< ECTFE 로 나타났는데, 이는 각 고분자의 비이상적 확산 거동의 증가 순서와 대체적으로 일치하였다. 불소고분자 중에서 ECTFE가 모든 방향족 용매에 대한 용해도가 가장 크게 나타났는데 이는 용매의 흡수과정에서 고분자구조의 이완에 따른 자유부피의 증가가 가장 크게 일어남을 나

타내준다.

Fick's Model의 적용. 일정한 외부농도 및 확산 계수의 조건하에서 픽-법칙의 편미분 방정식을 풀면 해석적인 관계식 (1)을 구할 수 있다. Figure 6에는 PFA와 ETFE의 흡수 및 탈착곡선에 대해 최소자승법 (least-square minimization)에 의한 회귀분석을 진행한 결과 PFA 흡수곡선인 경우에는 4.67×10^{-10} cm²/sec의 확산 계수 값을 얻을 수 있었고 탈착곡선인 경우에는 3.32×10^{-10} cm²/sec의 확산 계수 값을 얻을 수 있었다. 반면에 ETFE의 흡수곡선인 경우에는 3.15×10^{-10} cm²/sec, 탈착곡선인 경우에는 1.63×10^{-10} cm²/sec의 확산 계수 값을 얻을 수 있었다. 대체적으로 흡수곡선에서 구한 확산 계수 값이 탈착곡선에서 구한 값보다 약 2배 정도 큰 것을 알 수 있다. 한편 최소자승법에 의해, 실험적으로 측정된 값과 이론적으로 예측한 값 $\Sigma(\text{측정값}-\text{이론값})^2$ 사이의 차이는 PFA, ETFE, PVDF, ECTFE 순으로 각각 3.0×10^{-4} , 1.75×10^{-3} , 8.68×10^{-3} , 1.75×10^{-2} 수치를 나타내었는데 이는 수치가 작을수록 픽-법칙에 지배되는 이상적 흡수 거동에 가까움을 나타내준다 하겠다. 이상적

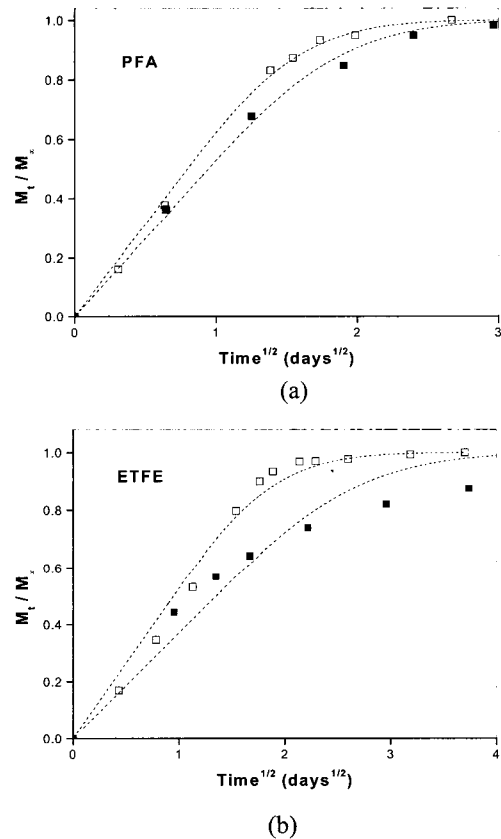


Figure 6. Fitted sorption data of fluoropolymer-benzene system at 25 °C by Fick's law (□ : sorption data, ■ : desorption data). (a) PFA and (b) ETFE.

흡수 거동을 나타내주는 PFA의 경우에는 사슬간 비극성 결합으로 인해서 침투되는 용매의 가소화 효과에 의한 고분자 구조의 완화현상이 극소화되지만, 비이상적 흡수 거동을 나타내주는 ETFE, PVDF, ECTFE의 경우에는 사슬간의 극성결합으로 인해서 침투되는 용매의 가소화 효과가 크게 나타나는 것으로 해석할 수 있다. 사슬간의 결합 구조와 확산 거동간의 메커니즘 설명은 뒤의 절에서 자세하게 다루고자 한다.

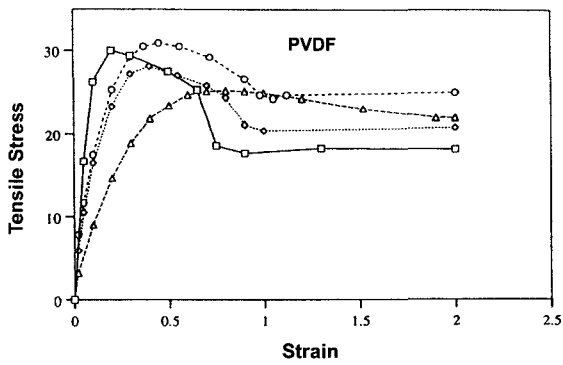
응력-변형 실험. 고분자내로 흡수된 용매는 사슬간의 이차 (secondary) 결합을 대치하거나 와해시킴으로써 사슬간의 간격을 떨어뜨려 놓는 역할을 담당한다. 따라서 응력-변형 실험을 통해 항복점 이하의 영역에서 탄성률의 변화를 관측하는 것이 매우 중요한데, 이는 용매의 가소화 효과가 탄성영역에서 뚜렷이 나타나기 때문이다. Figure 7에는 PVDF와 ECTFE의 응력-변형을 측정된 결과가 나타나 있는데, 팽윤된 고분자 시편들은 기계적 성질 (탄성률과 인장 강도)의 커다란 변화를 나타내주었다. 그러나 불소고분자내로 침투된 용매유도 결정화 현상

에 의해 탄성률의 증가는 관측할 수 없었고 어떤 형태학적인 변형 (균열, 불투명도의 증가)도 관측되지 않았다.

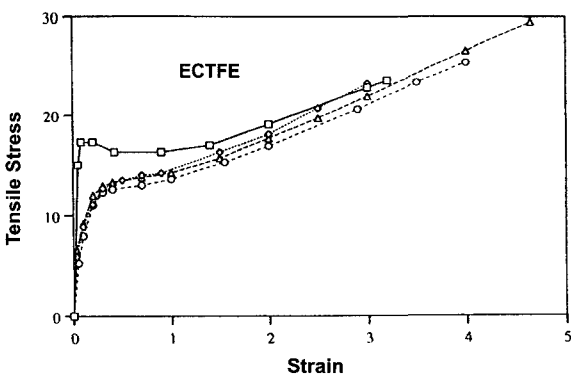
유기 용매가 흡수된 ECTFE 시편의 경우에는 가소화 효과에 의해 응력-변형 실험에서 명확한 항복점의 위치가 나타나지 않고 시편이 파괴되기 전까지 인장응력은 지속적으로 증가하는 경향을 나타내 주었다. 특히 흡수된 용매의 종류에 상관없이 응력-변형 곡선의 모양은 거의 비슷하게 나타났는데, 이는 흡수 평형 실험에서 용매의 종류에 상관없이 확산 거동이 유사하게 나타난 경향과 일치하였다. 반면에 PVDF의 경우에는 흡수된 용매의 종류에 따라 응력-변형 곡선이 다르게 나타났는데, 방향족 용매의 경우에는 항복응력과 항복점의 변화가 크게 나타나지 않았으며, 극성이 높은 MEK의 경우에는 항복응력의 약 80%가 감소하였고 탄성변형의 경우도 약 3~4배 정도 증가하였다.

사슬간 결합 구조 고찰. 불소원자의 50%가 수소에 의해 치환된 ETFE, PVDF의 경우에 불소원자의 강한 전기음성도 때문에 결합을 형성하고 있는 탄소원자로부터 전자를 끌어당김으로써 탄소원자 주변의 전자밀도를 부족한 상태로 만들어 주게 된다. 이때 수소와 공유 결합한 탄소원자는 상대적으로 전자밀도의 증가를 가져와 결국 사슬간의 극성 결합을 유도하는 것이다. 또한 불소원자의 강한 전기음성도에 기인하여 탄소 사슬 내 전하밀도의 감소 및 주변의 수소원자로부터 전자를 끌어당기는 효과를 나타냄으로써 수소원자의 양성자성 특성이 증가할 수 있다.⁴² ECTFE도 불소원자에 기인하여 전하분포 편재화 및 사슬간 극성결합이 유도되지만, 불소보다 약한 전기음성도의 염소 첨가로 인해 수소원자의 양성자성 특성은 ETFE에 비해 상대적으로 감소되고, 사이즈가 큰 염소원자의 치환에 의해 구조적 비대칭성을 나타내 준다.⁴³

Figure 8에는 전기음성도의 차이 및 불소원자와 수소원자 (혹은 염소원자)의 배열, 원자간 근접성에 따른 전하분포 모델을 제시하였다. 테트라플루오로에틸렌과 에틸렌의 [1:1] 머리-머리 (head-to-head) 결합인 ETFE와 머리-꼬리 (head-to-tail) 결합인 PVDF에 대한 전하분포를 살펴보면, PVDF의 경우에는 CF₂와 CH₂가 서로 교차하면서 배열되어 있는 반면에 ETFE의 경우에는 CF₂CF₂와 CH₂CH₂가 서로 엇갈려 연결되어 있다. 따라서 PVDF는 상대적으로 CF₂와 CH₂ 주변의 전자밀도의 미분적 분리도 (differential separation)가 ETFE보다 큰 반면에, ETFE의 경우에는 이러한 전자밀도의 분리도가 상대적으로 넓고 약하게 형성될 것으로 판단된다. ETFE의 불소원자 중의 하나가 염소원자로 치환된 ECTFE는 ETFE보다 강한 극성 결합을 유도할 수 있는데, 이는 전기음성도 및



(a)



(b)

Figure 7. Tensile stress-strain curves of fluoropolymers with various organic chemicals (□ : no solvent, ○ : toluene, ◇ : methylene chloride, △ : MEK). (a) PVDF and (b) ECTFE.

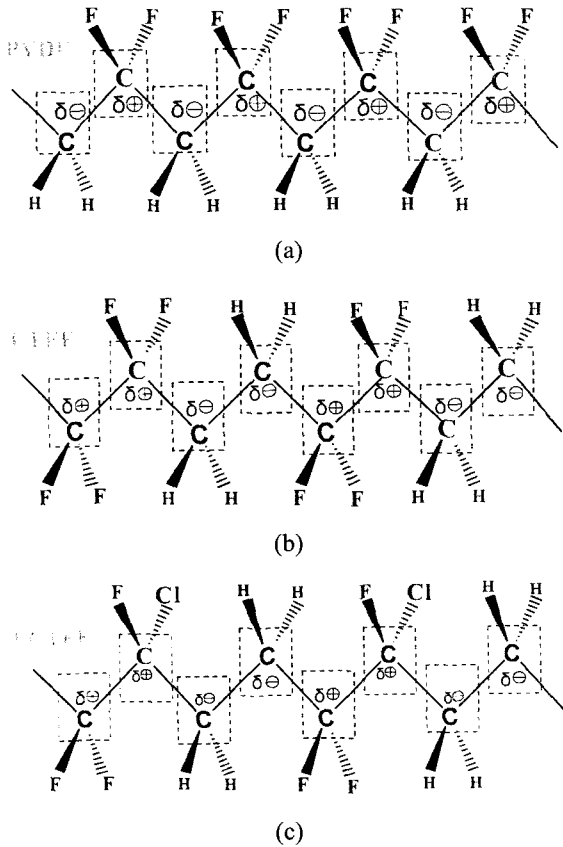


Figure 8. The differential separation of electron charges within segmental chains of various fluoropolymers.

크기가 다른 염소원자의 치환에 의해 주변의 CH₂CH₂ 그룹에 상이한 전자적 환경을 제공해주므로써 전자밀도의 미분적 분리도가 ETFE보다 크게 나타나기 때문이다. 응력-변형 실험에서도 인장 강도의 크기는 ETFE < ECTFE < PVDF 순서로 증가하는 경향을 나타내주었고 이는 간접적으로 사슬간 결합력 세기의 차이를 나타내주는 것으로 해석할 수 있다.

확산 거동 메커니즘의 고찰. 불소고분자내 저분자량 물질의 확산 거동은 고분자 및 용매의 종류에 따라 다양하게 나타났다. 비극성 PFA는 픽-확산 거동을 나타내주므로 침투성분에 대한 차단성 및 선택적 투과도의 예측이 가능하다. 부분적으로 치환된 불소고분자는 ETFE, PVDF, ECTFE의 순서로 픽-확산 거동으로부터 벗어나는 경향을 나타내주었다. 비-픽 확산 거동은 침투된 용매의 가소화효과에 의해 고분자 구조의 이완이 확산 거동과 커플링되면서 나타나는데, 이는 고분자내 사슬간 결합의 와해에 기인한 자유 부피의 생성이 시간의존성을 나타내어 용해도 및 확산 계수가 변하게 된다.

사슬내의 전하분포 및 결합 구조의 특성을 바탕으로

불소고분자의 확산 거동을 고찰한 바, PFA의 경우에는 용매의 종류에 상관없이 흡수량의 증가가 \sqrt{t} 에 비례하는 픽-확산을 나타내 주었다. 탄소와 불소로 완전 포화된 PFA는 사슬간의 비극성 결합 구조에 기인하여 침투되는 용매의 가소화 효과가 극소화되기 때문이다. ETFE의 경우에는 흡수곡선의 초기단계에서 약간의 변곡점이 관측되는 비-픽 확산 거동을 나타내주었으나, 최종 단계에서는 농도구배에 의한 픽-확산 거동이 우세하게 나타났다. 이는 ETFE내 사슬간 극성결합이 비교적 약하게 형성되어 침투된 용매의 가소화효과에 의한 고분자 구조의 완화가 빠르게 진행되기 때문으로 사료된다.

사슬간 강한 극성결합을 나타내는 PVDF의 흡수곡선은 초기 단계에서 \sqrt{t} 에 따른 흡수량, M_t/M_∞ 이 선형적으로 증가하다가 점차적으로 흡수속도가 가속화되는 비-픽 확산 거동을 나타내주었다. 이는 초기 흡수단계에서는 사슬간의 강한 극성결합에 의해 침투성분에 의한 고분자구조의 완화가 지연됨으로써 주로 픽-확산이 나타나지만, 침투성분의 농도가 결합 구조 파괴의 임계점을 넘어서게 되면 사슬간 결합 구조의 이완이 진행되면서 흡수속도가 증가하는 비-픽 확산 거동이 나타나는 것이다. 특히 사슬내의 전하분포가 강하게 편재화된 PVDF는 용매의 극성정도 (혹은 친화도)에 따라 흡수 평형 곡선의 모양도 다르게 나타났다. 카보닐기를 갖는 MEK의 경우에는 최종 흡수단계에서 급격히 가속화되는 super Case II 형태의 흡수곡선을 나타내주었고, 비교적 약한 극성의 방향족 용매는 최종 흡수단계에서 완만히 가속화되는 sigmoid 형태의 흡수곡선을 나타내주었다.

ECTFE는 최종 흡수단계에서 급격히 흡수속도가 가속화되는 super Case II의 흡수특성을 나타내주었는데, 침투되는 용매의 종류에 상관없이 흡수곡선의 특성이 거의 동일하게 나타났다. 이는 ECTFE내 사슬간 결합력이 PVDF에비해서 상대적으로 약하게 구성되어 있고 또한 염소의 첨가에 의해 불안정하게 형성되어 있음을 암시해준다. 즉, 사슬간의 결합력이 유지되는 초기 흡수 단계에서는 픽-확산처럼 선형적 증가를 나타내 주다가, 흡수된 용매의 농도가 임계점을 넘어서게 되면 가소화 효과에 의한 사슬간 결합의 와해가 도미노 현상을 일으키듯 전체결합의 파괴를 가속화시켜 급격히 흡수속도가 증가하는 것이다.

똑같은 조성의 ETFE와 PVDF의 비밀도 (specific density)를 비교해보면 PVDF ($\rho=1.75$)가 ETFE ($\rho=1.70$) 보다 크며, 분자량이 큰 염소가 불소로 치환된 ECTFE ($\rho=1.68$)의 비밀도는 오히려 ETFE 보다도 낮게 나타났다. 이는 PVDF내 사슬간 결합이 치밀하게 묶여 있다는 것을 나타내주며, ECTFE는 사슬간 결합이 PVDF에

비해 정확히 들어맞지 않고 사이즈가 큰 염소에 의해 어느 정도 결합 구조에 영향을 미치고 있음을 나타내준다. 결론적으로 ECTFE 내의 사슬간 결합력은 ETFE보다 강하지만 PVDF에 비해 약하며, 염소의 첨가에 의한 결합 구조의 불안정성이 증가하여 침투성분의 가스화효과에 의한 결합 구조의 완화가 급속히 진행될 수 있음을 나타내 주었다.

5. 결론

불소고분자-용매계의 동적 흡수 평형 (팽윤) 실험에서 불소로 포화된 PFA 고분자는 픽-확산 거동을 나타내주었으나, 부분적으로 치환된 불소고분자 (ETFE, PVDF, ECTFE) 들은 용매의 종류에 따라 다양한 비-픽 확산 거동을 나타내주었다. 픽-확산 거동으로부터 벗어나는 정도는 ETFE, PVDF, ECTFE로 나타났으며, 주요원인은 침투성분의 가스화 효과에 의한 사슬간 결합 구조의 이완이 확산 거동과 커플링되면서 용해도 및 확산 계수가 비선형적 시간의존성을 갖기 때문이다.

부분적으로 치환된 불소고분자의 사슬간 결합특성을 비교해보면, PVDF는 사슬내 전하분포가 ETFE보다 강하게 편재화되고, 치환된 수소원자도 주변에 인접한 불소원자의 강한 전기음성도에 기인하여 양성자성 특성이 증가하는 것으로 판단된다. 반면에 ECTFE는 사슬내 전하분포 편재화도가 ETFE보다 크지만 염소의 첨가에 의한 결합 구조의 불안정성으로 인해 침투성분의 가스화 효과에 의한 결합 구조의 완화가 급속히 진행될 수 있음을 나타내주었다. 또한 ECTFE내 치환된 수소원자의 양성자성 특성은 ETFE에 비해 약할 것으로 예상되는데, 이는 불소원자의 일부분이 전기음성도가 약한 염소원자로 치환되었기 때문이다. 이는 수소결합성 용매에 대해 ETFE, PVDF의 용해도가 ECTFE보다 크다는 사실과 부합된다.⁴⁴

응력-변형 실험을 통해 비-픽 확산 거동은 팽윤된 고분자의 기계적 성질 (혹은 인장 강도)의 변화와 밀접한 관련성을 가지고 있음을 나타내주었다. 픽-확산 거동을 나타내는 PFA 경우에는 팽윤 전후의 기계적 성질 변화가 크게 나타나지 않았으나, 비-픽 확산 거동을 나타내는 PVDF와 ECTFE의 경우에는 기계적 성질의 뚜렷한 변화가 나타나서 항복 응력의 30~50% 이상이 감소하였고 항복점에서의 탄성변형은 약 3~4배 정도 증가하였다. 또한 PVDF는 침투되는 용매의 극성정도에 따라 기계적 성질의 변화폭도 증가하였으나, ECTFE는 용매의 종류에 상관없이 거의 유사한 변화폭을 나타내주었다.

부분적으로 치환된 불소고분자는 사슬간의 극성결합

에 기인하여 다양한 사용자의 환경에서 높은 내구성과 기계적 강도를 제공해줄 수 있으나, 침투된 가스성 성분에 의해 고분자내 사슬간 결합 구조의 완화가 진행되면 투과도의 예측이 어려운 비-픽 확산 거동이 나타난다. 결국 고분자내 자유부피의 비선형적 증가를 가져오게 되며, 확산 계수와 용해도가 시간의존성을 띠는 비-픽 확산 거동이 나타나는 것이다. 따라서 부분적으로 치환된 불소고분자를 차단성 혹은 선택적 투과기능이 요구되는 분야에 적용 시 확산 거동과 용해도의 신중한 고찰이 필요하다.

References

1. C. E. Rogers, *Polymer Permeability*, Elsevier Applied Science Publishers Ltd., London, 1985.
2. K. R. Rogers, A. Mulchandani, and W. Zhou, *Biosensor and Chemical Sensor Technology*, ACS Symposium Series 613, Washington, DC, 1995.
3. R. W. Vieth, *Diffusion in and through Polymers*, Hanser Publishers, Oxford University, New York, 1990.
4. J. U. Won, J. P. Jeon, and B. J. Lee, *Polymer Science and Technology*, **13**, 724 (2002).
5. A. E. Hougham, P. E. Cassidy, and J. Davidson, *Fluoropolymers : Synthesis and Applications*, Plenum, New York, 1999.
6. L. A. Wall, *Fluoropolymers*, Wiley, New York, 1972.
7. J. Scheirs, *Modern Fluoropolymers*, Wiley, New York, 1994.
8. N. Toshima, *Polymers for Gas Separation*, VCH, Cambridge, 1992,
9. J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, Oxford University Press, Oxford, 1975.
10. K. J. Shon and H. J. Kang, *Polymer(Korea)*, **18**, 231 (1994).
11. M. H. Cohen and D. Turnbull, *J. Chem. Phys.*, **31**, 1164 (1959).
12. H. Fujita, *Fortschr. Hochpolym. Forsch.*, **3**, 1 (1961).
13. J. S. Vrentas and J. L. Duda, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 2325 (1978).
14. Y. S. Kang, *Polymer(Korea)*, **14**, 234 (1990).
15. S. Kaang, C. Hong, and D. Kweon, *Polymer(Korea)*, **18**, 492 (1994).
16. K. S. Park and D. J. Kim, *Polymer(Korea)*, **24**, 194 (2000).
17. J. Crank and G. S. Park, *Diffusion in Polymers*, Academic Press, London, 1969,
18. S. W. Lee, *Membrane Journal*, **10**, 139 (2000).
19. H. Odani, S. Kida, and M. Tamura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 2378 (1966).
20. A. R. Berens, and H. B. Hopfenberg, *Polymer*, **19**, 489 (1978).
21. G. S. Park, *Trans. Faraday Soc.*, **48**, 11 (1952).
22. F. A. Long and R. J. Kokes, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2232 (1953).

23. F. A. Long and D. Richman, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 513 (1960).
24. E. Bagley and F. A. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 2172 (1955).
25. T. Alfrey, E. F. Gurnee, and W. G. Lloyd, *J. Polym. Sci. C*, **12**, 249 (1966).
26. H. L. Thomas and A. H. Windle, *Polymer*, **23**, 529 (1982).
27. N. Thomas and A. H. Windle, *Polymer*, **18**, 1195 (1977).
28. C. H. M. Jacques, H. B. Hopfenberg, and V. T. Stannet, "Super Case II Transport of Organic Vapors in Glassy Polymers", in *A Permeability of Plastic Films and Coatings*, H. B. Hopfenberg, Editors, Plenum, New York, 1974.
29. C. Gostoli and G. C. Sarti, *Chem. Eng. Comm.*, **21**, 67 (1983).
30. I. C. Watt, *Textile Res. J.*, **30**, 443, 644 (1960).
31. N. Verbergh, H. Berghmans, and G. Smets, *Polymer*, **16**, 703 (1975).
32. J. Scheirs, *Modern fluoropolymers*, Wiley, Victoria, Australia (1997).
33. C. A. Sperati and H. W. Starkweather, *Fortschr. Hochpolym. Forsch.*, **Bd.2**, 465 (1961).
34. F. C. Wilson and H. W. Starkweather, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **11**, 919 (1973).
35. B. E. Mohajir and N. Heymans, *Polymer*, **42**, 5661 (2001).
36. J. P. Sibilila, *J. Polym. Sci., Part A-2*, **10**, 549 (1972).
37. C. M. Hansen, *Ind. Eng. Chem. Prod. Develop.*, **8**, 2 (1969).
38. J. I. Gordon, *J. Paint Technol.*, **38**, 43 (1966).
39. A. Peterlin, *Mechanism of Deformation in Polymeric Solids in Polymeric Materials*, Metals Park, Ohio, 1973.
40. G. Mensitieri, M. A. Delnobile, A. Apicella, and L. Nicolais *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 1786 (1989).
41. J. W. Baek, E. M. Shin, and Y. M. Lee, *Polymer(Korea)*, **14**, 273 (1990).
42. J. F. Imbalzano, *Chemical Engineering Progress*, 69 (1991).
43. S. Radice, N. D. Fanti, and G. Zerbi, *Polymer*, **38**, 2755 (1997).
44. M. I. Bro, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1**, 310 (1959).