

Mono-sodium ethylene glycolate에 의한 Poly(ethylene terephthalate) Film의 분해반응에 관한 연구

조 환 · 허만우* · 조인술 · 조규민** · 윤홍수*

영남대학교 공과대학 섬유공학과
*경북산업대학 섬유공학과
**한국염공 기술과
(1990. 9. 3 접수)

Study on Decomposition Reactions of Poly(ethylene terephthalate) Films Treated with Mono-sodium Ethylene Glycolate

Hwan Cho, Man Woo Huh*, In Sul Cho, Kyu Min Cho** and Hung Soo Yoon*

Department of Textile Engineering, Yeungnam University, Gyongsan, Korea
**Department of Textile Engineering, Kyungpook Sanup University, Taegu, Korea*
***Hankook Yeumkong, 1217, Cheem San-Dong, Taegu, Korea*
(Received September 3, 1990)

Abstract-This study was carried out with the view of fundamental investigating to improve the tactile and the hygroscopicity of Poly(ethylene Terephthalate) (PET) fibers.

Mono-sodium ethylene glycolate in ethylene glycol (MSEG-EG) solution was prepared and PET films were treated with it.

The following conclusions were obtained.

When PET films were decomposed in MSEG-EG solution, decomposition rate constant showed an exponential relationship with treating temperature; activation energy was 23.30 Kcal/mol, activation enthalpy was 22.52 ~ 22.60 Kcal/mol and activation entropy was -29.20 ~ -29.41 e.u.

On the basis of the results obtained above and structure identification of decomposition products, it was found that the decomposition reaction proceeded through ester interchange reaction.

1. 서 론

Polyethylene terephthalate(PET)가 여러 가지 용도에서 우수한 성능을 발휘하여 온 주요한 이유로는 강도, 탄성회복 등 역학적 성질과 형상안정성 및 내열성, 내광성 등이 뛰어나기 때문이다. 그러나 PET 섬유는 염색성이 좋지 못하고 pilling성, 흡수성, 제전성, 연소성 등, 나쁜 단점도 지니고 있기 때문에, 더 우수한 polyester 섬유를 만들기 위한 노력이 계속되어 왔다.^{1~4)}

이러한 단점들을 개선하기 위한 PET 섬유의 개질방법 중에서, 직물 후처리 가공에 의한 PET의 개질방법 중의 하나로서는 PET의 촉감개선을 위한 알칼리 처리가공이 영국에서 시작되었고,⁵⁾ Dupont에서도 특허⁶⁾를 획득한 바 있으나, 1970년대 중반

이후에 일본에서 공업화 되었다.⁷⁾

Hashimoto^{8,9)}는 PET가 알칼리에 의하여 분해될 때, 그 표면에서부터 순차적으로 분해되고, 이 때 분해되는 속도는 그 때의 표면에 비례하며, 알칼리의 농도가 일정하면 미분해분의 중량분율의 평방근은 처리시간에 정비례한다는 실험식을 제안하여 분해속도상수(k)를 구하였으며, 이 분해속도상수는 알칼리의 농도에 따라 변화하고, 처리온도와는 Arrhenius식에 따른다고 하였다. 또 알칼리의 전후의 시료의 염색성과 흡수성의 변화는 거의 없고 밀도도 습열처리에 의한 효과를 제외하면 거의 변화가 없으며, 이 때의 반응기구는 먼저 HO⁻가 ester 결합의 탄소를 공격하고, 이어서 carbonyl과 산소의 결합을 끊는, 가수분해 반응이라고 보고한 바 있다.

Namboori 등¹⁰⁾은 PET를 수산화나트륨 수용액,

sodium methoxide의 methanol 용액, sodium isopropoxide 용액의 isopropanol 용액, potassium t-butoxide의 butanol 용액으로 처리하여 HO⁻과 각각의 alkoxide anion의 반응성을 비교하고, 이 반응기구는 RO⁻가 ester 결합의 탄소를 공격해서 carbonyl과 산소의 결합을 끊는 친핵반응이라고 하였으며, 분해는 표면부터 우선적으로 일어난다고 보고한 바 있고, Adly⁷⁾ 등도 PET의 알칼리 가수분해시의 반응기구에 대해서는 역시 같은 해석을 한 바 있다.

Kuriyama 등¹¹⁾은 β -hydroxyethoxy aromatic acid의 polyester와 PET와의 공중합체와 PET를 알칼리 처리하고 분해속도상수를 비교하였으며 어느 섬유나 가수분해반응이 표면에서 일어나 표면분해 이론식을 적용할 수 있다고 하였다. 또 연신 배율이나 열처리와 같은 섬유 제조조건에 따라 분해속도상수가 변하지만 이들 조건보다는 화학구조의 차이에 의한 변화가 더 크다고 하였다.

본 연구에서는 PET 섬유에 부드러운 촉감을 부여함과 동시에 흡습성도 개선할 수 있는 실험적 증명과, 그를 뒷받침할 이론을 확립하기 위한 일련의 기초연구로서, mono-sodium ethylene glycolate의 ethylene glycol(MSEG-EG) 용액을 제조하여 PET film에 처리하고, 분해속도상수, 활성화에너지, 활성화 엔탈피 및 활성화 엔트로피를 산출하고, 그 분해반응기구를 제안하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

2.1.1 시료

미연신 PET film [Kolon(株), 두께 : 100 μ m, 수평균분자량 : 20,000]을 10×10 cm, 10×15 cm, 10×20 cm, 10×30 cm 크기로 만들어 사용하였다.

2.1.2 시약

Ethylene glycol(EG), butyl alcohol, trifluoroacetic anhydride 및 methylene chloride는 일급시약[純正化學(株)]을 상법에 따라 탈수 후 증류하여 사용하였으며, acetic acid 및 NaOH은 일급시약[和光純藥工業(株)]을 그대로 사용하였으며, 세정제는 Sunmorl BL-300(한국정밀화학, 공업용)을 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 Mono-sodium ethylene glycolate (MSEG)의 stock solution 제조

건조 tube를 부착시킨 3구 flask에 건조된 N₂ gas를 flask내에 계속 주입하면서, 각각 소정량의 EG를 넣고 반응기내의 온도를 20°C 이하로 유지시키면서, 소정량의 금속나트륨을 넣어 반응시켜 stock solution을 제조하고, 이 stock solution을 EG로 희석하여 사용하였다.

2.2.2 MSEG-EG에 의한 PET film의 분해

PET film을 2.1.1의 방법으로 제조한 처리용액으로 소정의 조건(농도 : 0.3~1.5%, 온도 : 80~120°C, 시간 : 20~100 min.)에서 용비 1 : 150으로 각각 처리하였다.

처리한 시료를 증류수로 1차 세정하고 0.5% acetic acid 수용액으로 중화시킨 후, 다시 증류수로 2차 세정하고, 2 cc/l의 Sunmorl BL-300 수용액(80°C) 무한욕에서 씻은 다음, 또 다시 증류수로 충분히 세척하였다.

세척된 시료를 80°C의 열풍건조기 속에서 1시간 동안 건조시킨 다음, Silica-gel이 들어 있는 desiccator 속에서 48시간 이상 방치하여 향량이 된 후 칭량하여, 다음 식에 따라 분해율을 계산하였다.

$$\text{분해율}(\%) = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100$$

여기서, W₁ : 처리하기 전의 시료무게

W₂ : 처리후의 시료무게

2.2.3 분해산물의 분리 및 정제

MSEG-EG 용액으로 처리한 PET film의 분해반응에서 생긴 분해산물들을 Scheme 1과 같이 분리 정제하였다.

2.2.4 분해산물의 구조 분석

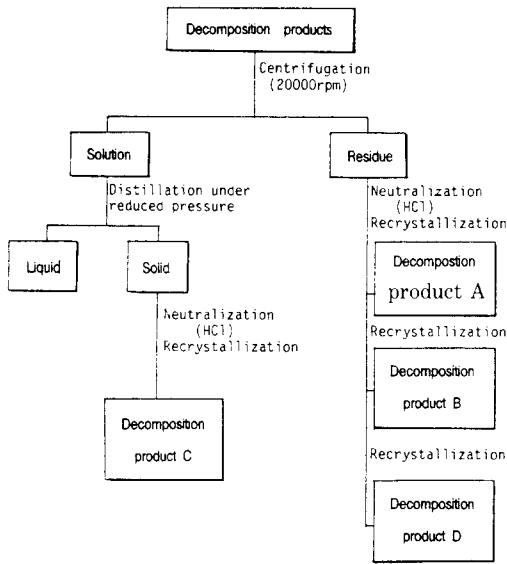
(1) FT-IR 분석

FT-IR spectrophotometer (JASCO FT/IR-3 日本分光工業(株))를 사용하고, KBr disk법으로 다음과 같은 조건에서 측정, 분석하였다.

SCAN : 16, GAIN : 1, RES : 4, ALTN : 4

(2) GC 분석

분해산물을 trifluoroacetyl 유도체화 및 butyl 유도체화 해서, gas chromatograph [Shimadzu GAS



Scheme 1. Separation process of decomposition products.

CHROMATOGRAPH GC-4BM (PF)]를 사용하여 다음과 같은 조건으로 측정 분석하였다.

- Column : 3×300 cm, glass
- Packing material : OV-17
- Detector : FID Carries gas : N₂
- Column Temp : 100~290°C(6°C/min)
- Detector Temp : 240°C
- (3) GC-MS 분석

Gas chromatography-mass spectrometer(Shimadzu LKB-9000S)를 사용하여, 다음 측정조건으로 분석을 행하였다.

Column 및 온도는 GC 분석의 경우와 동일하게 행했으며, ion源 온도는 90°C, separate 온도는 280°C에서 측정했으며, carrier gas는 He을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 MSEG-EG 용액에 의한 PET film의 분해산물의 구조확인

MSEG-EG 용액에 의한 PET의 분해반응 mechanism을 추정하기 위한 방법의 일환으로, MSEG-EG 용액으로 PET film을 분해하고, 분해산물들을 분리 정제하여, FT-IR 분광분석 및 GC 분석, GC-MS 분석을 행하였다.

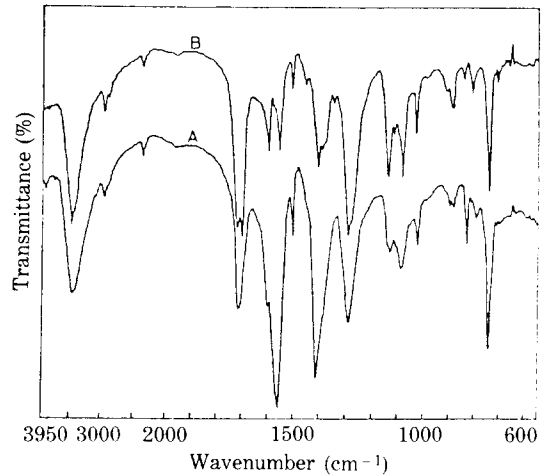
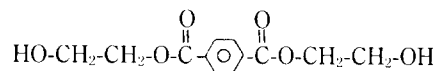


Fig. 1. IR-spectra of decomposition product A and B.

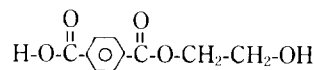
Fig. 1과 2는 그 분해산물들의 FT-IR spectra를 나타낸 것이다.

Fig. 1에서 A는 Scheme 1의 방법으로 분리 정제한 분해산물 A를 나타낸 것으로, 이 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 3,500 cm⁻¹ 부근에서 ν_{OH}의 흡수 band가 나타나 있고, 2,920 cm⁻¹ 부근에서 ν_{CH}의 흡수 band가 나타나 있으며, 1,720 cm⁻¹ 부근에서 ν_{C=O} 흡수 band, 1,100 cm⁻¹ 부근에 ν_{C-O}의 흡수 band, 1,020 cm⁻¹와 890 cm⁻¹에 aromatic의 특성흡수 band¹²⁾가 나타나 있는 것으로 보아 이 분해산물 A는



인 것으로 추정된다.

또 분해산물 B와 D의 spectrum은 거의 동일한 spectrum을 나타내고 있기 때문에 대표적인 것을 골라 Fig. 1의 B에 나타내었다. Fig. 1의 A와 마찬가지로 3,500 cm⁻¹, 2,920 cm⁻¹, 1,100 cm⁻¹, 1020 cm⁻¹, 890 cm⁻¹ 부근에 흡수 band가 나타나 있고, 1,720 cm⁻¹ 부근에 ν_{C=O}에 기인한 ν_{C-O} 특성흡수 band¹²⁾와 1,690 cm⁻¹ 부근에 ν_{C-O-H}에 기인한 ν_{C-O} 특성흡수 band¹²⁾가 동시에 나타나 있는 것으로 보아 분해산물 B와 D는



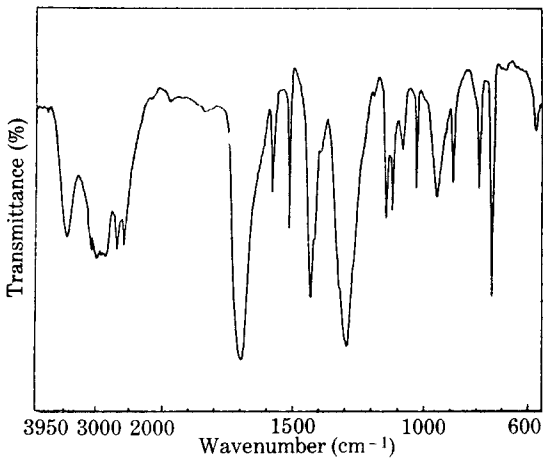


Fig. 2. IR-spectrum of decomposition product C.

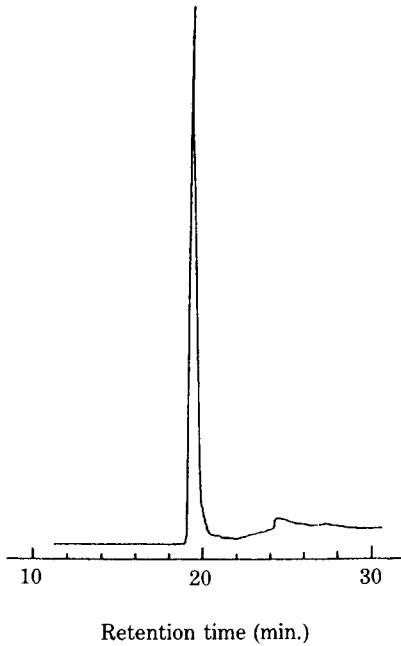


Fig. 3. GC chromatogram of decomposition product A.

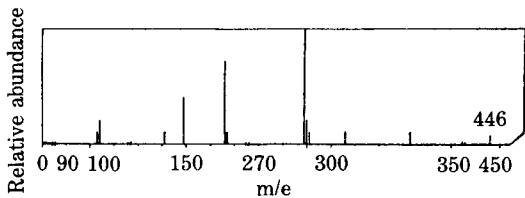


Fig. 4. GC-MS spectrum of decomposition product A.

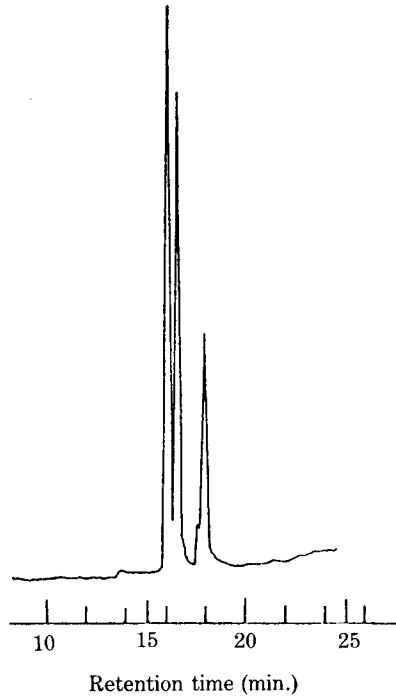
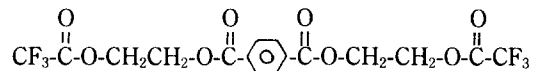


Fig. 5. GC chromatogram of decomposition product B and D.

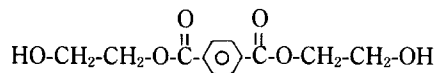
인 것으로 추정된다.

Fig. 2는 분해산물 C의 spectrum으로서 3,030 cm^{-1} ~3,070 cm^{-1} 부근에 aromatic 구조에 기인한 ν_{CH} 흡수 band, 1,690 cm^{-1} 부근에 carboxyl group의 $\nu_{\text{C=O}}$ 흡수 band¹²⁾ 등이 나타나 있고, 또한 terephthalic acid(TPA)의 spectrum과 완전히 일치하므로 이들은 TPA일 것으로 추정된다.

또한 FT-IR 분광분석으로 추정한 분해산물 A의 구조를 확인하기 위해서 GC분석 및 GC-MS 분석을 행하여 Fig. 3과 4에 나타내었다. 이들 그림에서 알 수 있는 바와 같이 tri-fluoro acetic anhydride (TFA)가 hydroxyl기에 치환된 분해산물 A는



와 같은 구조가 되어 분자량이 446이 되므로 분해산물 A는



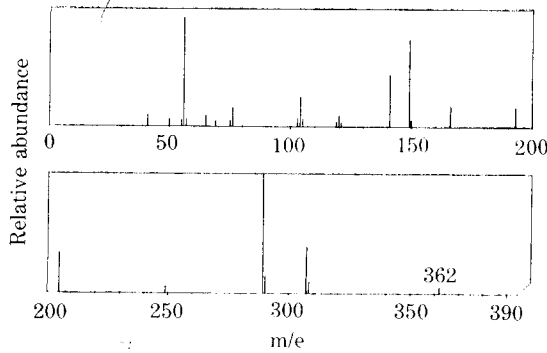
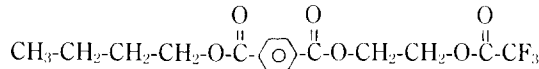


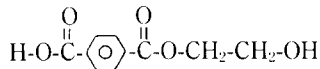
Fig. 6. GC-MS spectrum of decomposition product B and D.

인 것임을 확인할 수 있다.

Fig. 5, 6은 분해산물 B와 D의 GC 및 GC-MS chromatogram이다. 이들 그림에서 알 수 있는 바와 같이, carboxyl기에 butyl alcohol을 치환시키고, hydroxyl기에 TFA를 치환시키면



와 같은 구조가 되어 분자량이 362가 되므로 분해산물 B와 D는



인 것으로 확인된다.

3.2 MSEG-EG 용액에 의한 분해율

Fig. 7은 온도와 농도 그리고 시간을 달리한 조건으로 PET film을 MSEG-EG 용액으로 처리하여 구한 분해율 중 농도 1.5%에서 온도별로 처리시간에 따른 분해율을 plot한 것이고, Fig. 8은 MSEG-EG 용액은 온도 120°C에서 소정의 농도별로, 시간에 따른 분해율을 plot한 것을 나타내었다.

이들 그림에서 알 수 있는 바와 같이, 동일한 온도에서는 처리시간이 길어질수록 분해율이 증가하고, 동일한 분해율이라도 농도가 높아질수록 처리시간이 단축됨을 알 수 있다.

이와 같은 경향은, 농도가 높을수록 O-CH₂-CH₂-OH가 PET의 ester 부분을 활발하게 공격해서 분해확율이 높아지기 때문이고, 온도가 상승함에 따라 치밀하고 단단한 PET의 분자쇄가 열에너지를

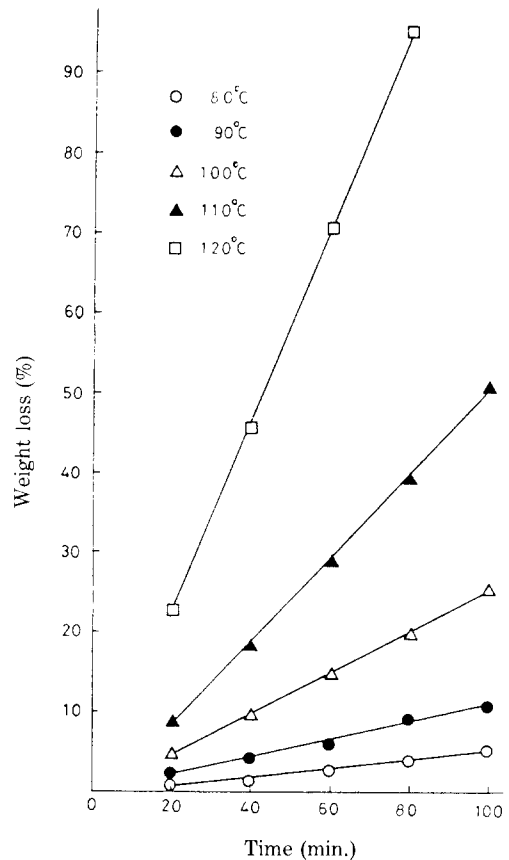


Fig. 7. Plot of weight loss of PET films against time at various temperatures in 1.5% MSEG-EG solution.

받아 유연하게 되어 MSEG에 의한 분해 반응이 용이해지기 때문이라고 생각된다.

3.3 분해속도

분해속도는 film의 표면적[A]와 용액의 농도[B]에 비례할 것이다. 따라서 분해속도는 다음식과 같이 표현된다.

$$v = \frac{dx}{dt} = k[A][B]^n \quad (1)$$

여기서, v : 분해속도

k : 분해속도 상수

t : 처리시간

x : 분해된 량

[B] : [O-CH₂-CH₂-OH] in MSEG-EG solution

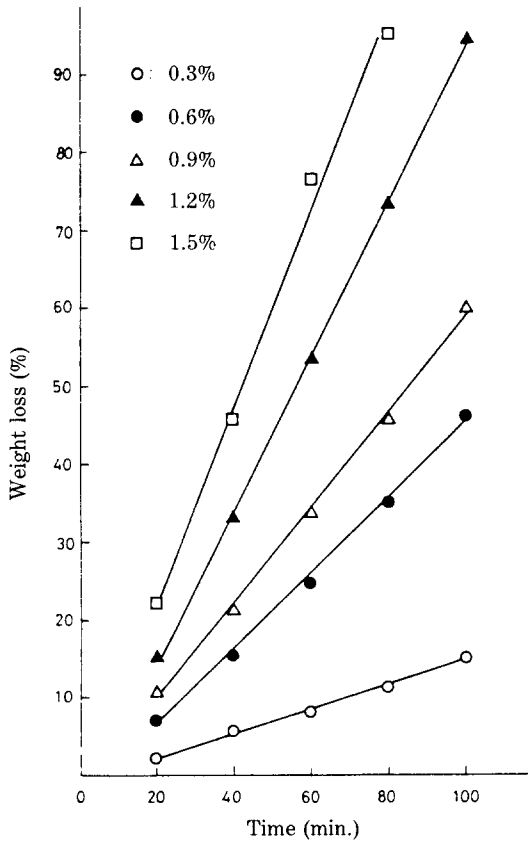


Fig. 8. Plot of weight loss of PET films against time at various MSEG-EG concentrations at 120°C.

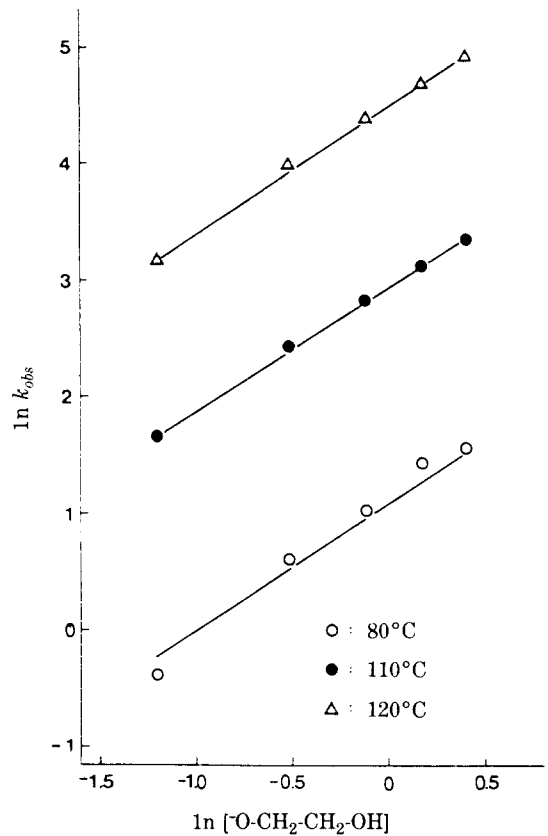


Fig. 9. Plot of $\ln k_{obs}$ against $\ln [-O-CH_2-CH_2-OH]$ at various temperatures.

이다.

용액을 과량으로 사용하기 때문에 [B]를 일정하게 생각하면

$$K[B]^n = k_{obs} \quad (2)$$

로 볼 수 있다. (2)식의 대수를 취하면

$$\ln k_{obs} = \ln k + n \ln [B] \quad (3)$$

가 되고, (3)식을 $\ln [B]$ 에 대해서 $\ln k_{obs}$ 를 plot 하면, Fig. 9와 같이 직선적이 된다. 이 직선의 기울기로부터 n 을 구하면 일차가 된다.

그러므로,

$$\frac{dx}{dt} = k_{obs} [A] \quad (4)$$

여기서 k_{obs} : 관측 분해속도 상수가 된다.

Hashimoto⁹⁾는, 섬유를 원주로 가정하여 분해 속도상수를 계산하였으나, 본 연구에서 film을 사용하기 때문에 시료 표면에 부착된 기포를 제거하기 쉽고, 또 film의 측면적을 무시할 수 있어, 진행 중에 표면적 [A]는 일정하다고 가정한다.

(4)식을 적분하면

$$\frac{x}{A} = k_{obs} t + C \quad (5)$$

에서 $t=0$ 일 때, $x=0$ 이므로 적분상수 $C=0$ 가 되어 반응속도식은

$$\frac{x}{A} = k_{obs} t \quad (6)$$

가 된다.

Fig. 10-14는 MSEG-EG 용액으로 처리한 시료들의 x/A (단위표면적당 중량감소량) 값과 처리시간

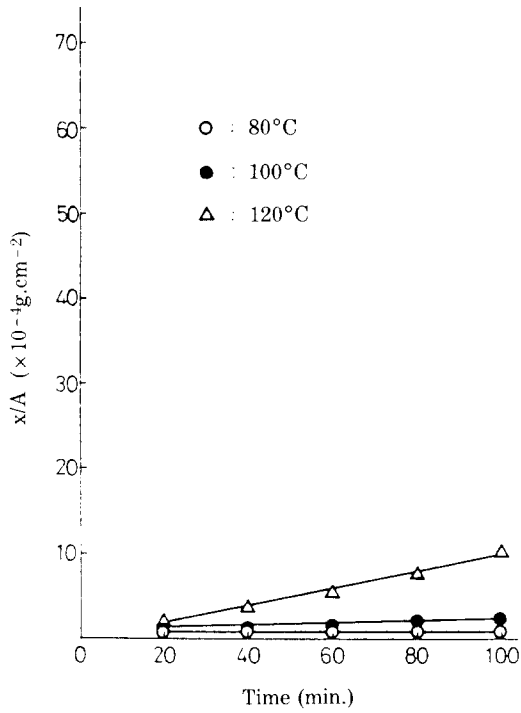


Fig. 10. Polt of x/A aganist time at various tempera-
tueres in 0.3% MSEG-EG solution.

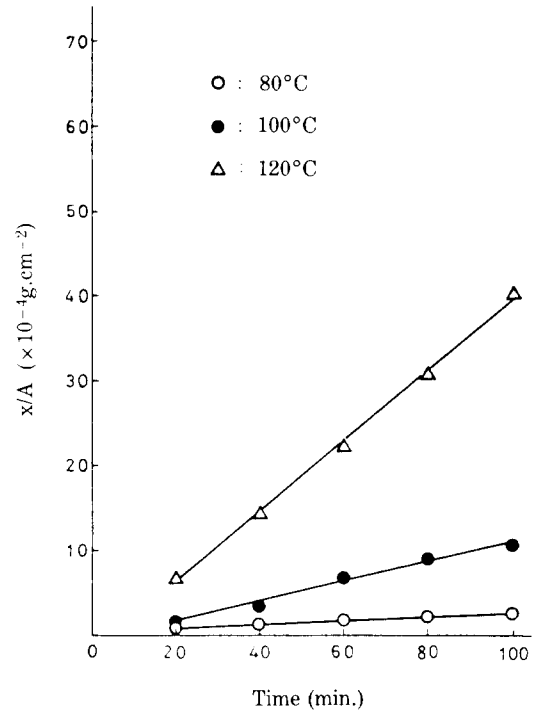


Fig. 12. Polt of x/A against time at various tempera-
tures in 0.9% MSEG-EG solution.

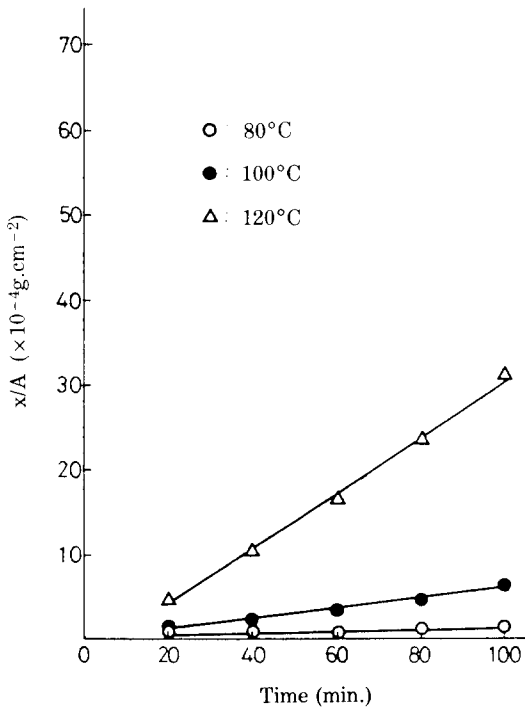


Fig. 11. Polt of x/A against time at various tempera-
tures in 0.6% MSEG-EG solution.

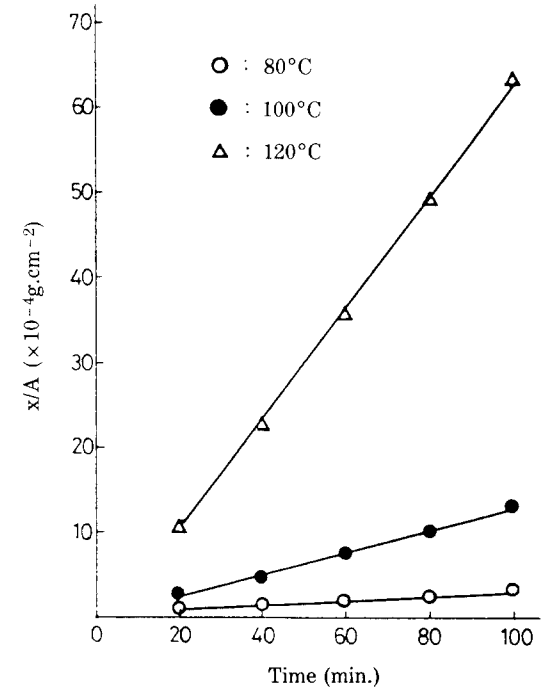


Fig. 13. Polt of x/A against time at various tempera-
tures in 1.2% MSEG-EG solution.

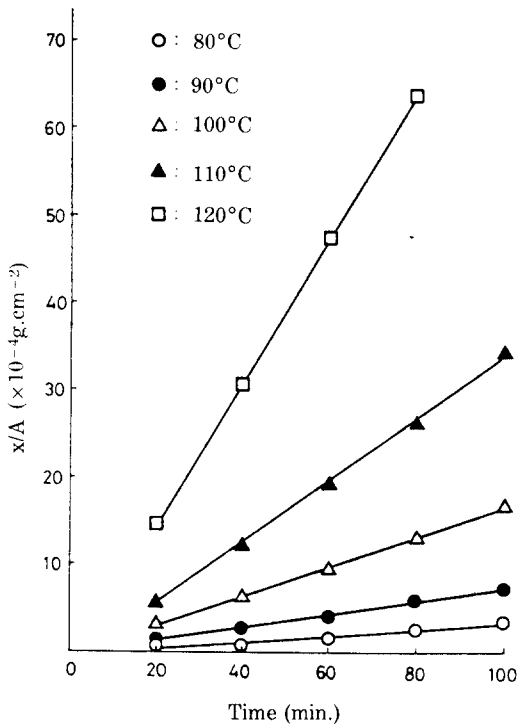


Fig. 14. Plot of x/A against time at various temperatures in 1.5% MSEG-EG solution.

과의 관계를 plot한 것이다.

이들 그림에서 알 수 있는 바와 같이, 어느 것이나 양호한 직선관계가 성립하고 있으므로, 이 직선 기울기로부터 분해속도상수(k)값을 구할 수 있다.

Fig. 15는 MSEG-EG 용액으로 처리한 PET film의 처리온도에 따른 분해속도상수를 plot한 것이다.

이 그림에서 알 수 있는 바와 같이, 온도가 상승함에 따라 분해속도상수가 급격하게 증가하는 지수함수관계를 나타내고 있으므로, 온도의존성이 크다는 것을 알 수 있고, 또한 이것은 치밀하고 단단한 PET의 분자쇄가 열에너지를 받아 유연하게 되어 MSEG에 의한 분해반응이 용이하게 되어, 활성화착물을 만들 확률이 커졌기 때문이라 추정된다.

3.4 활성화에너지 및 활성화 파라메타

Fig. 16은 MSEG-EG 용액으로 PET film을 분해할 때의 활성화에너지(E_a)를 구하기 위해서 Fig. 15를 Arrhenius plot한 것이고, 이 직선이 기울기로부터 활성화에너지를 구하였으며, 또한 활성화 파라메타인

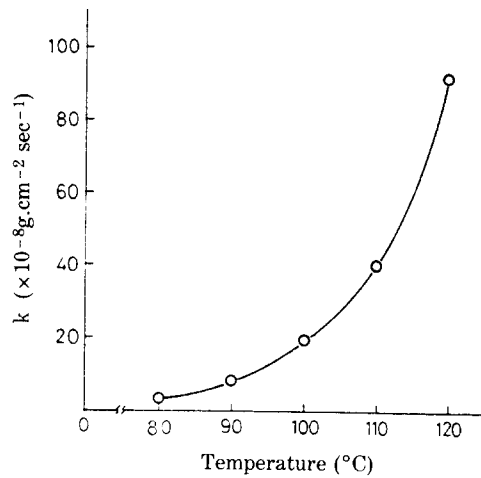


Fig. 15. Plot of decomposition rate constant (k) against temperatures in MSEG-EG solution.

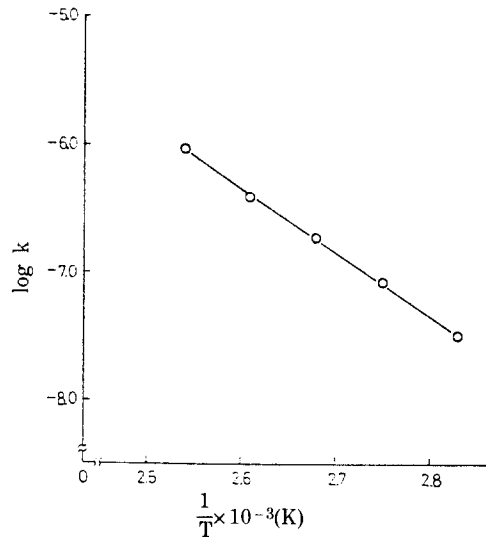


Fig. 16. Arrhenius plot for decomposition of PET films in MSEG-EG solution.

ΔH^\ddagger (활성화 엔탈피)는 다음 (9)식에서 계산하였으며, ΔS^\ddagger (활성화 엔트로피)는 (7)식의 절편에서 $\ln A$ 를 구하여 (12)식에 의하여 계산하였다.

Arrhenius 식은

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (7)$$

여기서 k : 속도상수

E_a : 활성화에너지

R : 기체상수
T : 절대온도
A : 빈도인자

이며, Eyring 속도식은

$$k = \frac{RT}{N_0 h} \cdot e^{-\Delta H^\ddagger/RT} \cdot e^{\Delta S^\ddagger/R} \quad (8)$$

여기서 N_0 : Avogadro 상수
 h : Plank 상수

이다. 고체와 액체의 경우 부피변화를 무시할 수 있을 때는

$$\Delta H^\ddagger = E_a - RT \quad (9)$$

이 된다. (9)식을 (8)식에 대입하면

$$k = \frac{eRT}{N_0 h} \cdot e^{\Delta S^\ddagger/R} \cdot e^{-E_a/RT} \quad (10)$$

이 되고, (7)식과 (10)식을 비교하면

$$A = \frac{eRT}{N_0 h} \cdot e^{\Delta S^\ddagger/R} \quad (11)$$

이 되고, 대수를 취하면

$$\ln A = \ln \frac{eRT}{N_0 h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \quad (12)$$

이 된다.

이렇게 하여 얻어진 활성화에너지와 활성화 파라메타 ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger 의 값들을 Table 1에 나타내었다.

Table 1에서 알 수 있는 바와 같이, MSEG-EG 용액으로 PET film을 분해할 때의 활성화에너지(E)는 Kuriyama 등¹¹⁾이 연신 PET 섬유를 20% 수산화나트륨 수용액으로 처리했을 때의 활성화에너지 15.0 kcal/mol, Heidemann 등¹³⁾이 보고한 17.4 kcal/mol보다 크게 나타나 있다.

이와 같은 결과는 수산화나트륨 수용액으로 처리할 때 보다, MSEG-EG 용액으로 처리할 때가 온

도의존성이 크며, 처리온도가 상승함에 따라서 열 에너지를 받은 PET 분자쇄의 유연성이 커져 활성화 작물을 형성할 수 있는 확률이 높아지기 때문이라고 생각된다.

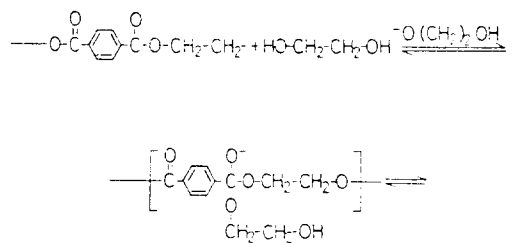
또한 ΔH^\ddagger 의 값이 20 kcal/mol 이상으로 나타나 있고, ΔS^\ddagger 의 값은 -29 e.u 이하로 비교적 큰 음의 값을 가지고 있는 것으로 나타났다. 이와 같은 결과는 중간체에서 하전이 분리되기 전기 수축설(electro striction theory)¹⁴⁾에 의하여 용매화가 증대되어 음의 엔트로피가 된다. 이것은 친핵성 반응임을 나타낸다.

3.5 분해 메카니즘의 제안

MSEG-EG 용액에 의한 PET film의 분해시, 동일한 온도에서는 처리시간이 길어 질수록 분해율이 증가하고, 동일한 분해율이라도 농도가 높아질수록 처리 시간이 단축된다.

분해속도 상수(k)는 온도가 상승함에 따라 급격하게 증가하는 지수함수적인 관계를 나타내고, 분해시 활성화 에너지는 23.30 kcal/mol인 것으로 보아서 온도의존성이 크며, 치밀하고 단단한 PET의 분자쇄가 열에너지를 받아서 유연하게 되어 MSEG에 의한 분해반응이 용이하게 되어 활성화 작물을 만들 확률이 커짐을 알 수 있다.

또한 ΔH^\ddagger 가 10 kcal/mol 이상의 비교적 큰 값을 나타내고, ΔS^\ddagger 는 비교적 큰 음의 값인 -29 e.u 이하의 값을 나타내고 있으므로 친핵성 반응임을 알 수 있다.



Scheme 2. Ester interchange reaction in MSEG-EG solution.

Table 1. Activation energy and activation parameters

Reactant	Temp. (°C)	Ea (Kcal/mol)	H [‡] (Kcal/mol)	S [‡] (e.u)
[O-CH ₂ -CH ₂ -OH] in	80		22.60	-29.20
MSEG-EG treated	100	23.30	22.56	-29.31
	120		22.52	-29.41

이와 같은 결과와 분해산물의 구조분석 결과 등을 토대로 해서 MSEG-EG 용액에 의한 PET film의 분해는 Scheme 2와 같은 ester 교환반응을 거쳐서 일어난다고 추정된다.

4. 결 론

PET 섬유의 촉감개선과 동시에 흡습성을 부여하기 위한 기초적인 연구의 일환으로서, MSEG-EG 용액을 제조하여, PET film에 처리하여 연구 검토한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

MSEG-EG 용액에 의한 PET film의 분해시, 분해속도상수(k)는 처리온도와는 지수함수적인 관계를 가지며, 활성화에너지는 23.30 kcal/mol이며, 활성화 엔탈피는 22.52~22.60 kcal/mol이고, 활성화 엔트로피는 -29.20~-29.41 e.u이다.

이와 같은 속도자료와 분해산물의 구조확인 등을 토대로 해서, 이 분해반응은 ester 교환반응에 의한 것임을 확인할 수 있다.

參考文獻

1. J.G. Smith, C.J. Kibler and B. J. Polym, Sci., Part A-1, 4, 1851-1859 (1966).
2. L.H. Buxbaum, *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Sym.*, 35, 59-66 (1979).
3. C.J. Kibler, A. Bell and J.G. Simth, *J. Polym. Sci. Part A*, 2, 2115-2125 (1964)
4. F.L. Hamb, *J..Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 10, 3217-3234 (1972).
5. J.D. Hall and J.R. Winfield, U.S. Pat., 2590402 (1952).
6. N.J. Gajjar, U.S. Pat., 2828528 (1958).
7. A. Adly and M. Gorrafa, *Text. Chem. and Colorist*, 12, 83 (1980).
8. T. Hashimoto, *Sen-I Gakkaishi*, 14, 510 (1958).
9. T. Hashimoto, *Sen-I Gakkaishi*, 15, 794 (1959).
10. C.G.G. Namboori and M.S. Haith, *J. Appl. Polym. Sci.*, 12, 1999 (1968).
11. S. Kuriyama and M. Korematsu, *Sen-I Gakkaishi*, 16, 110 (1960).
12. L.J. Bellamy, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, Chapman and Hall, p72, p203, p183 (1975).
13. G. Heidemann, G. Stein and G. Valk, *Melliand Textilberichte*, 60, 350 (1979).
14. F. Wikinson, "Chemical Kinetics and Reaction Mechanism" Van Nostrand Reinhold Company, 73 (1980).

1. J.G. Smith, C.J. Kibler and B. J. Polym, Sci., Part