

## 내열성 고분자

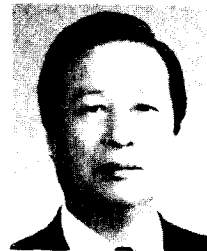
김 재 문 · 김 진 봉

## 서 론

인류의 문명 발전과 소재 또는 재료의 발전과는 매우 밀접한 관계를 갖고 있어서 인류 문명사적인 시대적 구분도 흔히 석기, 철기, 그리고 플라스틱 시대와 같은 재료사적인 분류로서 문명 발달의 간접적인 척도를 삼는 것도 일면 타당하다. 즉 천연의 소재를 단순 이용, 가공의 단계를 거쳐 인공적인 신소재의 창출이라는 과정은 복합적인 인류의 과학 기술 수준과 무관하지 않기 때문이다. 고분자 재료의 발달 과정도 20세기 초 합성 고분자의 탄생 시기에는 대량 생산이 가능한 인공 재료로서 천연 재료의 보완적 대체라는 측면이 주요 목표임에 반하여 오늘날의 고분자 재료는 새로운 기능 또는 고성능이라는 특수한 특성 발현에 개발과 연구의 초점이 모아지고 있다. 내열성 고분자는 고성능 고분자라는 영역에서 고분자 재료의 경량성, 가공의 용이성, 유연성, 미려한 외관과 같은 원래의 장점을 살리면서 보다 가혹한 환경, 여건에서도 초기의 물성 및 치수의 변화가 없는 장기적 신뢰성 보장과 제품의 경량화, 고성능화의 실현이라는 관점에서 비교적 고가라는 약점을 갖고 있음에도 산업 전반에 걸쳐 구조 재료, 부품, 응용 재료로서의 활용이 증가될 전망이다.

고분자 재료는 무기, 금속재료가 갖지 못한 우수한 물성을 용이하게 제공할 수 있기 때문에 타 재료에 비해 다양한 활용성을 보여주는 것은 사실이

지만 고분자 대부분이 화학 구조적으로 유기화합물의 특성을 갖고 있어서 내열성이라는 점에 있어서는 근본적인 약점을 지니고 있음을 간과할 수 없다. 다행히도 인간의 생활 공간내에서는 가혹한 온도 조건이 별로 없기 때문에 생활용품을 비롯한 각종 구조 재료의 기본 소재는 범용 고분자 소재로서도 충분히 그 역할을 담당할 수 있었고 장기적으로도 범용 고분자 소재를 배제한 문화 생활을 예상할 수 없다. 즉 섬유 의복, 신발, 타이어, 주방 기기, 가구, 가전 제품, 포장 용기, 스포츠, 도료, 접착제, 단열제, 인조 피혁, 양탄자, 완구, 일회용 의료기, 위생 용품 등 일일이 열거할 수 없을 만큼 인류의 일상 생활 속에 큰 비중을 차지하고 있는 현실이다.

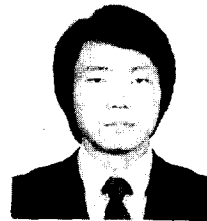


본학회 부회장

1958 전남대 섬유공학과  
(공학사)

1974 전남대 (공학박사)

현재 전남대 고분자공학과 교수

1978. 2. 서울대학교  
화학과 이학사1983. 8. 한국과학원 화학과  
이학박사현재 전남대학교 고분자  
공학과 전임강사

전남대학교 고분자공학과 (Jai Moon Kim and Jin-Bong Kim, Dept. of Polymer Engineering, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea)

그러나 중화학 산업의 현장, 우주 항공의 특수 상황, 산업 장비의 가혹한 운전 조건, 각종 기계류의 신뢰도유지, 반도체 산업의 고정밀성, 군사적 목적의 우수한 성능 확보라는 특수 상황에 접하게 되면 보다 적합하고 우수한 기능 소재에 대한 욕구는 성능의 구체적 실현을 위해 당연히 클 수밖에 없다. 성능과 구성 재료와의 불가분의 관계를 고려할 때 소위 고성능 재료에 대한 욕구는 고분자 재료에 있어서도 새로운 변신을 계속적으로 강요하고 있다. 작금의 신소재에 관한 유행은 이러한 주변 상황에 대한 신속한 호응의 일환이며 고분자 신소재 중의 한 분야인 내열성 고분자도 같은 맥락에서 이해될 수 있는 것이다.

## 내 열 성

열 조건하에서 모든 재료는 정도의 차이는 있지만 변성이라는 물리화학적인 상태 변화가 초래된다. 따라서 내열성이라 함은 실온에서의 제반 물성이 고온에서도 현저히 저하되지 않는 즉, 변성되지 않는 것을 의미한다. 물성 저하의 현상과 관련해서 보다 구체적으로 내열성을 구분하면 분자의 응집 상태나 분자쇄 운동의 열변화에 관한 물리적인 내열성과 화학 구조의 열변화 또는 열산화와 관련된 화학적인 내열성으로 구분하는 것이 가능하다.

고체 고분자는 열역학적으로 안정한 방향으로 상태변화가 진행되고 레올로지적인 속도 과정이 개입된 시간에 따른 변화도 있으나, 물리적 변화와 온도만의 관계를 보면 특정 온도를 정점으로 한 연화 현상은 단기적인 내열성의 기준이 되기도 한다. 이에 반해서 열에 따른 화학 변화는 반응 속도라는 시간 개념이 내재된 비가역 현상이다. 온도가 변하면 반응 속도가 변하며 물성의 저하는 온도와 시간에 동시에 의존한다. 이러한 변화의 정도가 작을 수록 화학 내열성이 좋다고 하며, 경우에 따라서 장기 내열성으로 불리운다.

## 물리적 내열성

고체의 물리적인 변화 중 가장 큰 변화가 용융이며 용융점 이상의 온도에서는 실질적인 기계적 강도는 없게 된다. 대부분의 고분자 재료는 적당한 강도를 갖는 고체 형태로 사용하기 때문에 급격한 강도 저하가 수반되는 유리전이 온도나 용융 온도 이상에서의 사용은 불가능하다. 따라서 이 경우 연화 온도가 높을 수록 내열성이 높다고 할 수 있다. 흔히 내열성의 척도로 사용되는 열변형 온도(heat distortion temperature)는 일정 하중 하에서의 변형이 시작되는 온도로서 연화 온도와 밀접한 관계가 있다.

그러나 탄성체의 경우 연화점 이상에서 사용되므로 연화 온도와 내열성은 관계가 없고 각종의 물리적, 전기적, 광학적 변화가 연화점과는 직접적인 관계가 없으므로 각각의 적용 조건에 맞는 내열성의 기준이 별도로 정해지게 된다.

물리적 내열성의 판단 기준이 되는 물성으로는 기계적 특성, 전기적 특성, 광학적 특성 등이 있으나 고분자의 재료적인 특성 중 가장 중요한 의미를 갖는 기계적인 특성에 국한하여 생각하면, 연화 현상이 일어나는 유리전이 온도( $T_g$ )와 융점( $T_m$ )에 대한 물리적인 의미를 이해하는 것이 무엇보다 중요하다. 일반적으로 고분자 재료는  $T_g$ 나  $T_m$ 이하의 온도에서 사용하는 것으로 이해되는 데 구체적으로는 비결정질 고분자 재료는  $T_g$ 보다  $20\sim 30^\circ\text{C}$  낮은 온도까지, 결정성 고분자는 결정화도에 따라 다르지만  $T_m$ 보다 수십도 낮은 온도 범위에서는 탄성율이나 강도 등이 거의 유지되는 것으로 알려져 있다.

물질의 융점은 열역학적으로는 용융 엔탈피( $\Delta H_m$ )와 엔트로피( $\Delta S_m$ )의 관계식  $T_m = \Delta H_m / \Delta S_m$ 로 주어진다. 따라서 융점을 높이기 위해서는 용융 엔탈피가 커야하며 엔트로피는 작아져야 한다.<sup>1</sup> 용융 엔탈피는 응집 에너지와 관계되며 엔트로피는 분자 운동 또는 회전의 자유성과 관계한다.  $T_g$ 도 기본적으로는  $T_m$ 과 유사한 특성을 갖고  $T_g$ 와  $T_m$ 은 대체로 비례 관계에 있다.<sup>2</sup>

응집 에너지는 London force, dipole - dipole interaction, hydrogen bonding(6~10kcal/mole) 과 같은 secondary valence force로서 이러한 힘들의 합으로 정의되며, 용융온도  $T_m$ 과 유리전이 온도  $T_g$ 에 깊은 관계를 갖고 있다. 고분자에 있어서 높은 열안정성은 공명 안정성을 이용하여 이루어질 수 있으며, 방향족 헤테로고리 구조의 공명 안정화(40~70kcal)는 실제적으로 분자간 결합력에 기여한다.

엔트로피의 측면에서 보면 용융 상태에서도 conformation의 변화가 적은 강직한 구조의 방향족 고리를 포함하는 고분자가 높은 융점을 보인다.<sup>3</sup>

#### 화학적 내열성

고온에서는 열분해, 산화, 분자 재정렬 등과 같은 화학적 반응이 촉진되며 화학 구조의 변질에 따른 물성의 저하가 야기되는데 이러한 변화는 고분자 화학구조와 밀접한 관계를 갖고 있다. 고분자 물질의 기계적 물성과 관련된 화학적 열안정성을 결정하는 가장 큰 요소는 측쇄보다는 고분자 주쇄 간에 존재하는 일차 결합으로서 이 화학 결

합은 원자간 결합의 절단이 이루어지기 전까지 가질 수 있는 진동 에너지의 상한치를 의미한다. 열은 분자 진동을 증가시키기 때문에 내열성은 결합의 해리 에너지(Table 1)와 관계되고 원소간의 해리 에너지를 측정함으로써 정성적인 경향을 알 수 있다. 열분해 반응 기구는 비닐 폴리머의 경우 C-C 결합의 라디칼 절단이며 라디칼 해리 속도 상수  $k = A \exp(-\Delta E/RT)$ 로 표현된다. 빈도 인자 A는 결합간의 진동수인  $10^{13} s^{-1}$  정도이고 활성화 에너지  $-\Delta E$ 는 결합 해리 에너지와 거의 같은 값이다.<sup>4-6</sup> 결합 해리 에너지가 5 kcal 정도 높아도 이론적으로는 40~50°C 만큼의 내열성 향상이 기대된다. 공기 중에서는 산소에 의한 산화 반응도 분해를 촉진하며 이때는 주로 C-H 결합에 대한 산화 경향이 고분자의 분해에 영향을 미친다. 즉 C-H 결합 에너지(Table 2)와 내열성의 관계를 의미하며 결합 에너지가 높은 방향족 수소가 지방족 수소보다 높은 내열성을 보이며 지방족 수소 중에서도 1급>2급>3급 순서로 내열성이 감소하는 이유와 일치한다.

Table 1. Various Bond Energies<sup>7-9</sup> (kcal/mole)

C-I	56	C-N	73.4	C-H	99.4	P-O	126.2	C=C	145.6	B-O	185.7
C-Br	70	Si-H	76.2	C-F	102.3	P-C	138.6	C=N	147.5		
C-S	65.2	Si-C	78.4	Si-N	104.4			Ti-O	160.6		
B-H	70.3	C-Cl	81.3	Si-O	106.4						
		C-C	83.4								
		C-O	86.3								
		C-B	89.4								
		B-N	92.3								

Table 2. C-H Bond Energies<sup>9</sup> (kcal/mole)

H-R :	R=CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n-Propyl	iso-Propyl	tert-Butyl	Allyl	Benzyl
	104	98	97.6	94.5	91.1	86.8	85.1
	Vinyl	Phenyl					
	104	104					

### 내열성의 평가

분자 구조가 비교적 명확한 고분자라 해도 물성과 분자 구조와의 정확한 관계를 설명하는 것은 매우 어려운 일이다. 하물며 고분자의 열화에 따른 구조변화는 복잡하며 여러가지의 다른반응이 복합적으로 진행될 수 있기 때문에 구조 변화와 물성 변화를 연결하여 해석하기는 더욱 곤란한 다.

편의상 한가지 성질에 국한하여 내열성을 살펴 보면, 물리적 변화는 Fig. 1과 같이 고분자 소재 간에 서로 상이한 변화 형태를 나타낸다. 예를 들어 열가소성 수지(곡선 1)와 열경화성 수지(곡선 2)의 탄성을 변화를 온도별로 측정하면 곡선 1은 어느 온도에서 급격히 떨어지는 반면 곡선 2는 비록 초기값이 낮아도 완만하게 물성 저하가 일어난 다.

이러한 변화 형태는 재료를 실제 적용하는 조건에 따라서 내열성을 평가하는 판단 기준이 달라지게 된다. 고탄성율이 요구되는 조건에서는 곡선 1을 선택할 수 밖에 없으나 요구되는 최소 탄성율이 비교적 낮을 경우 곡선 2는 보다 광범위한 온도 영역에서도 최소 요구값을 만족시키므로 상대적으로 우수한 내열성 재료가 될 수 있다. 그러나 바람직하게는 곡선 3과 같이 고탄성, 고내열성

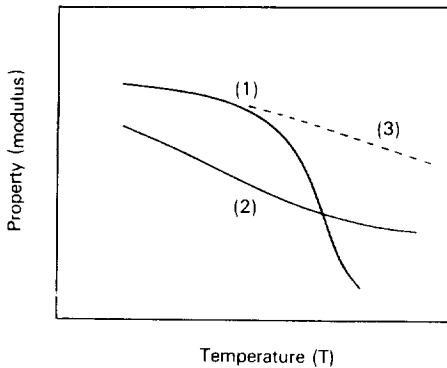


Fig. 1. Representative relationship between polymer property and temperature change.

을 만족시키는 재료의 선택일 것이다. 곡선 3을 만족시키는 재료가 없는 경우는 그러한 재료를 개발하거나 제품 성능의 기준을 기존 재료에 맞추는 수 밖에 없다.

한편 재료의 수명이라는 측면에서 화학적 변화 형태를 관찰해 보면 일정 온도 조건에서 시간에 따른 물성의 저하 현상은 물리적 변화에서와 같이 고분자 재료간의 특이성이 나타나게 된다. Fig. 2에서 곡선 1은 시간이 경과시 급격한 물성의 저하를 보이며 곡선 2는 초기값은 낮아도 완만하게 변하는 경우이다.

요구되는 물성값이 P일 경우 곡선 1은 곡선 2에 비해서 더 긴 수명( $t_1 > t_2$ )을 갖게 되나 낮은 물성값 P'에서는 오히려 곡선 2가 보다 긴 수명( $t_2' > t_1'$ )을 갖게 된다. 따라서 요구되는 물성값의 기준에 의해 내열성의 평가는 달라지게 된다. 또한 시험 온도의 기준이 바뀌게 되면 위의 곡선 형태와는 다른 경향을 보일 수 있기 때문에 각각의 측정 온도 조건에서 구해진 변화곡선에 의해서 내열성 혹은 수명이 파악되어야 한다. 화학적 변화는 반응 속도론적인 측면에서 불매 활성화 에너지가 큰 재료는 활성화 에너지가 낮은 재료보다 온도가 높아 질수록 보다 더 열화 혹은 분해 속도가 빨라지며 이러한 현상은 낮은 온도 조건에서 전자의 내열 수명이 길더라도 높은 온도 조건에서는 후자가 더 우수한 내열 수명을 보일 수 있음을 의미한다. 따

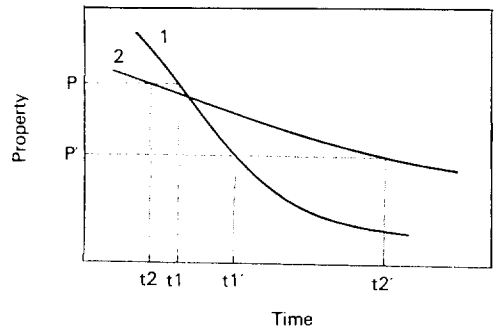


Fig. 2. Plot of the polymer property change versus time at a constant temperature.

라서 화학 내열성을 편의상 두가지로 구분하여 비교할 수 있다. 하나는 일정 사용 온도에서의 수명을 비교하는 것이고 다른 하나는 일정 수명 조건에서 사용 한계 온도를 비교하는 것이다. UL 온도 지수는 후자의 경우로서 10,000시간 경과시 50%의 물성 저하가 일어나는 온도를 의미한다.

### 내열성 구조

물리적, 화학적인 내열성과 관련하여 내열성 고분자의 구조적인 특성을 보면 대략 다음의 특징적 구조를 제시할 수 있다.<sup>10-15</sup>

강한 화학 결합의 도입, 분자 구조 재배치 반응의 억제, 방향족 화합물같은 공명 안정화 효과, ring strain이 없는 고리 구조 도입, 다가결합 이용, 가교 구조, 분지 구조, 해중합 방지 구조, 가능한 고중합도 유지, 벤젠고리 para 연결 구조, 수소의 치환, 산화 반응의 방지를 위해 수소 함량의 축소, 응집에너지의 증대 구조, 견고한 주쇄의 도입, 결정화도 증대, 입체 규칙성 구조.

또한 Tessler,<sup>16</sup> Brown<sup>17</sup> 등이 제시한 ladder 또는 double-strand 고분자는 이중 주쇄로 이루어져 있기 때문에 고분자 주쇄의 어느 한 결합이 절단되더라도 남은 한 결합이 동시에 절단될 가능성이 적어 단일 결합으로 이루어진 고분자에 비해 보다 향상된 열안정성을 나타낼 수 있다는 개념 등으로부터 내열성 고분자 구조의 이론적 접근이 어느 정도 가능하지만 열변화 현상 자체의 이해도 정확히 되어 있지 않고 실제면에 있어서는 합성의 어려움, 가공성, 가격의 문제등 실현성 있는 구조의 선택에는 많은 한계가 있다.

### 내열성 고분자 개발 추이

내열성 고분자 개발의 주요 원동력은 우주 항공 분야, 군사 분야에서 비롯되었다고 보아도 과언이 아니며 특히 50년대 초부터 시작된 미소의 우주 개발, 군사 경쟁 과정에서 내열성이 향상된 다양한 종류의 엔지니어링 플라스틱들이 탄생되었다. 엔지니어링 플라스틱이 의미하는 바는 금속

대체 가능한 산업용 고분자 구조 재료라고 볼 때 높은 기계적 강도, 치수 안정성, 내열성이 동시에 요구되며 다양한 적용 여건에 부합되어야 한다.

소위 엔지니어링 플라스틱으로 불리는 그룹은 장기내열성이 100~200°C 범위이며(Fig 3, Table 3) 대부분 이들의 특성은 잘 알려져 있고 다소 차이는 있지만 상업적 생산이 되고 있다. 현재의 관점으로는 장기 내열 온도가 200°C이상인 고분자를 편의상 내열성 혹은 초내열성 고분자로 구분하며 이들의 제반 특성은 잘 알려져 있지 않기 때문에 첨단 기술 혹은 학문적 관심의 대상이 되고 있다. 200°C이상의 내열성 고분자 중 가장 상업화에 성공한 품목은 Aramid 계열<sup>18</sup>의 Kevlar 섬유와, Polyimide<sup>19,20</sup> 수지로서 polyimide의 경우 20여종 이상이 상업 생산되어 다양한 응용성을 과시하고 있다.

내열성 고분자의 화학 구조적인 특징은 불소계나, 실리콘계를 제외하면 거의 모두 헥테로고리를 포함한 방향족 고리 구조를 주쇄에 함유하고 있으며 부분적으로는 ladder 구조를 갖고 있다. 이들은 직선형 고분자이긴해도 강직한 구조를 함유하므로 대부분 불용, 불융, 강인 특성을 보이며 합성 완료된 고분자 상태로는 성형 가공이 어려워서 중간체 단계에서 가공을 하거나 물성을 다소 낮추더라도 유연성 결합을 일부 도입하여 가공성을 개선하려는

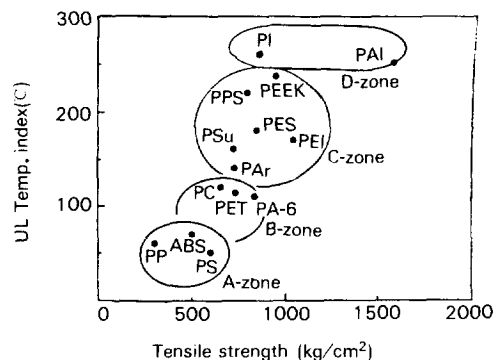
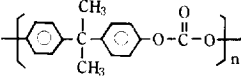
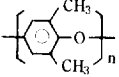
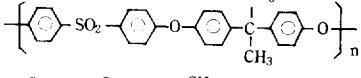
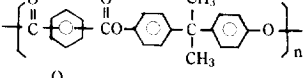
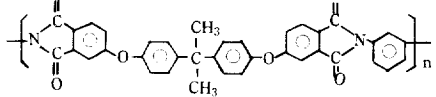
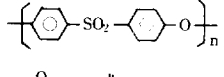
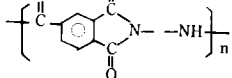
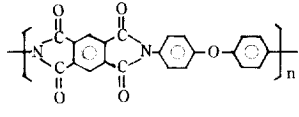
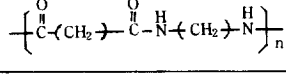
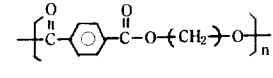
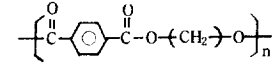
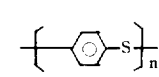
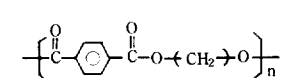
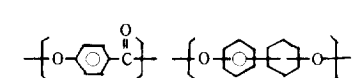
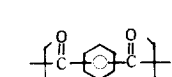


Fig. 3. Comparison of heat resistance and tensile strength of various polymers.

**Table 3.** Chemical Structure, Tm and Tg Engineering Plastics

(Glassy polymers)	Structure	Tg(°C)	Tm(°C)
polycarbonate (PC)		150	—
polyphenyleneoxide (PPO)			
polysulfone (PSu)		189	—
polyarylate (PAr)		190	—
polyetherimide (PEI)		217	—
polyethersulfone (PES)		225	—
polyamidimide (PAI)		260	—
polyimide (PI)		—	—
(Crystalline polymers)			
nylon 6 (PA-6)		50	260
polybutyleneterephthalate (PBT)		20	224
polyethyleneterephthalate (PET)		70	260
polyphenylenesulfide (PPS)		90	299
polyetheretherketone (PEEK)		143	334
polyarylate (PAr)		—	>400

쪽으로의 연구도 내열성 고분자의 중요한 연구 분야의 하나이다.

한편, 내열성의 향상이라는 측면만을 고려한다면 단기 내열성에 있어서 전방향족 polyimide는 500°C polybenzimidazole<sup>21,22</sup>은 600°C 그리고 ladder 폴리머인 pyrrone 계열<sup>23</sup>은 660°C에 이르는 거의 금속이나 무기 재료에 육박하는 내열성을 보이고 있다. 이러한 내열성을 유지하면서 이용하는 방법으로 polyimide는 비교적 다양한 가공 방법론이 개발되어 film, molding compound, composite matrix, photo-resist 등의 형태로 적용 분야가 넓은 반면 polybenzimidazole은 1983년 SRI에서 섬유로 개발이 이루어졌고, pyrrone 고분자는 섬유로서의 이용 가능성만 확인된 상황이다. 그밖에 아직은 학문적인 관심 분야에 머물고 있는 polytriazine,<sup>24</sup> polyphenylquinoxazoline,<sup>25</sup> polyimidoquinazoline<sup>26</sup> 등도 장기적으로는 실용화가 가능할지도 모르며 이와 병행해서 신규 내열성 고분자의 창출에 대한 노력도 신소재 개발의 차원에서 계속적인 추진이 예상된다.

## 맺 음 말

내열성 고분자는 개발 초기에는 주로 우주 항공 및 군사적 목적으로 출발하였으나 고급화, 고성능화, 고기능화라는 주변 제반 여건의 변화와 더불어 지속적인 개발과 수요 신장이 예상되고 있다. 그러나 정밀성과 신뢰성 있는 고분자 소재로서 광범위한 활용 잠재력을 갖고 있다 해도, 높은 내열성은 오히려 가공의 어려움과 고분자 중합 조건의 복잡성을 수반하기 때문에 보편적 실용화에는 아직도 많은 기술적 난관이 있다.

앞으로의 개발 방향에 있어도, 현대까지 탄생된 내열성 고분자만으로도 거의 이론적 한계에 이르는 내열성을 보이고 있기 때문에 더 높은 내열성의 새로운 소재를 찾는 노력보다는 기존 소재의 실용화 측면에서 혹은 치밀한 분자 구조 개질에 따른

적합 특성 발현의 방향에서 활발한 연구가 예상된다. 특히 대량의 부피를 요하는 기계적 구조 재료의 분야보다는 소량으로 우수 특성을 발휘할 수 있는 전자 재료, 반도체 분야, 분리막 분야 등에서 내열성이 부여된 기능성 수지로의 이용 연구는 학문적으로나 기술적인 면에서 새로운 의미를 부여하고 있다.

## 참 고 문 헌

1. L. Mandelkern, "Crystallization of Polymers," McGraw Hill (1964).
2. M. I. Bessonov and N. P. Kuznetsov, "Polyimide," ed. by Mittal, Plenum (1984), p. 385
3. 三田達, 工化誌, 73, 1361 (1970).
4. J. Day and W. W. Wright, *Br. Polym. J.*, 9, 66 (1977).
5. J. H. Flynn and L. A. Wall, *J. Research Natl. Bur. Standards*, 70A, 487 (1966).
6. J. H. Flynn, "Aspects of Degradation and Stabilization of Polymers", H. H. G. Jellinek, Ed., Elsevier, New York (1978), pp. 574-603.
7. T. L. Cottrell, "The Strength of Chemical Bonds", 2nd Ed., Butterworths, London (1958).
8. J. P. Critchley, G. J. Knight, and W. W. Wright, "Heat Resistant Polymer", Plenum Press, New York (1984).
9. I. Mita, "Effect of Structure on Degradation and Stabilization of Polymers", Elsevier (1978).
10. W. W. Wright, "Degradation and Stabilization of Polymers", G. Gueskens, Ed., Applied Publishers, London (1975), pp. 43-75.
11. P. E. Slade and L. T. Jenkins, Ed., "Techniques and Methods of Polymer Evaluation",

- Vol. 1, Edward Arnold, London (1966) ; Vol. 2, M. Dekker, New York (1970).
12. S. L. Madorsky, D. McIntyre, J. H. O'Mara, and S. Straus, *J. Research Natl. Bur. Standards*, **66A**, 307 (1962).
  13. F. H. Winslow and W. Matryek, *J. Polym. Sci.*, (1956).
  14. J. M. Cox, B. A. Wright, and W. W. Wright, *J. Appl. Polym. Sci.*, (1964).
  15. R. A. Dine-Hart, D. B. V. Parker, and W. W. Wright, *Br. Polym. J.*, **3**, 235 (1971).
  16. M. M. Tessler, *Polym. Preprints*, **8**, 152 (1967).
  17. J. P. Brown, *J. Polym. Sci., C*, **1**, 83 (1963).
  18. P. W. Morgan, *Polym. Preprints*, **17**, 47 (1976).
  19. C. E. Sroog, A. L. Endrey, S. V. Abramo, C. E. Berr, M. M. Edward, and K. L. Oliveier, K. L., *J. Polym. Sci., A*, **3**, 1373 (1965).
  20. 今井, 고분자(일본), **34**, 204 (1985).
  21. J. R. Leal, *Mod. Plast.*, **52**, 60 (1975).
  22. E. Neuse, *Macromolecules*, **16**, 128 (1983).
  23. V. V. Korshak et al., *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem., C* **21**, 275 (1981).
  24. P. M. Hergenrother, *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem., C* **13**, 189 (1975).
  25. P. M. Hergenrother, *Polym. Eng. Sci.*, **16**, 303 (1976).
  26. N. Yoda and M. Kurihara, *Macromol. Rev.*, **5**, 109 (1971).