

〈研究論文(學術)〉

*이 논문은 1991년도 교육부지원 한국학술진흥재단의 지방대학 육성과제 학술연구조성비에 의하여 연구되었음

저온플라즈마중합 처리한 폴리에스터 섬유에 대한 대전특성

서은덕 · 강영립 · 박찬언*

경남대학교 화학공학과, *포항공과대학 화학공학과
(1992. 10. 10 접수)

Static Characteristic of Polyester Fiber by LT-Plasma Polymerization

Eun-Deock Seo, Young-Reep Kang and Chan-Un Park*

Department of Chemical Engineering of Kyungnam University, Masan 630-701, Korea

*Pohang Institute of Science and Technology, Department of Chemical Engineering, Pohang 790-600, Korea
(Received October 10, 1992)

Abstract—For the modification of PET surface, Perfluoropropene and Methyl alcohol were LT-plasma polymerized on the PET fabrics as thin films by means of 13.56 MHz radio frequency generator. The surface properties of PET fabrics were modified from hydrophobic to hydrophilic by application of the postplasma reaction of thin films.

The evidence of the modification was identified by observation of the presence of hydroxy group in IR spectrum and the evaluation of degree of hydrophilicity was performed by measuring frictional static voltage of PET fabric with cotton fabric. For the case of modification by PFP, the result performed at the condition of 25 W, 70 m torr has shown to be effective, and for MeOH, result performed at the condition of 25 W, 100 m torr effective.

The effect of hydrophilic surface modification of MeOH plasma polymer was superior to that of PFP-plasma polymer.

1. 서 론

고분자물질은 대체로 강유전체로서 마찰에 의한 정전기를 띄게 된다. 특히, 섬유로서 그리고 각종 형태의 플라스틱 등으로 매우 다양한 용도를 갖고 있는 polyethyleneterephthalate(PET) 역시 강유전체이고, 매우 낮은 흡습성으로 인하여 마찰에 의한 정전기를 띄게 된다. 이 정전기는 의복으로서의 쾌적성과 안정성에 문제를 야기시킬 뿐만 아니라 섬유의 제조공정상에 여러 가지 문제점을 야기한다. 이러한 장애는 정전기에 의해 발생한 전하를 신속하게 방전케 함으로써 극복될 수 있다. 섬유의 경우, 현재 널리 사용되고 있는 일반적인 방법은 고분자

표면에 계면활성제를 도포하여 도전성피막을 형성하는 방법이다.^{1,2)}

이 연구는 PET 섬유의 단점을 보완하기 위한 한 방법으로서 perfluoropropene(PFP)와 methyl alcohol(MeOH) 저온플라즈마를 이용하여 PET 섬유의 표면을 개질하고 이때 생성된 저온플라즈마중합 박막의 저온플라즈마후반응(postplasma reaction)에 의해서 정전기를 해소시킬 수 있는 표면친수성기의 도입방법에 관하여 조사한 것이다. 저온플라즈마에 의한 재료의 표면개질은 건식법이며, 비교적 간단하며 에너지절약형의 장점을 갖고 있기 때문에, 학술적인 면에서나 응용면에서 국내외적으로 많은 연구가 되고 있다.³⁻¹⁵⁾

2. 실험

2.1 섬유표면개질

PET 표면을 개질하기 위한 방법으로 PFP와 메틸알콜을 13.56 MHz의 RF 발진기를 이용하여 섬유표면에 저온플라즈마중합하였다. 반응기는 전보⁶⁾에서 보고한 것과 같은 튜브형으로서 직경이 3.8 cm, 길이가 75 cm의 유리관을 사용하였다. 저온플라즈마처리 조건은 PFP의 경우, 반응기의 압력을 5 m torr 이하로 배기한 상태에서 PFP를 별도의 정제 없이 도입하여 방전출력 25 W에서 반응기 내에 증상에 시료를 넣고 70, 140 m torr 압력에서 행하였다. MeOH의 경우는 반응기의 압력을 5 m torr 이하로 배기한 상태에서 압력을 100 m torr와 300 m torr에서 방전출력을 25, 50 W로 변화시키면서 중합하였다. 시료의 형태는 PET 직물이며 사용된 직물은 1인치당 위사 150, 경사 75인 동성교역에서 생산한 100% 폴리에스터(polyethyleneterephthalate, PET)이었고 시료의 크기는 4 cm×8 cm로서 반응기의 크기에 적합하도록 하였다.

2.2 표면친수화 평가

저온플라즈마 처리에 의한 PET 표면의 친수화의 정성적 평가는 Jasco A 202 적외선 분광기의 스펙트럼을 분석하여 평가하였다. 친수화의 평가방법은 PFP와 MeOH를 NaCl 결정상에 저온플라즈마중합하여 박막을 제조한 후 60% 상대습도와 22°C를 유지하는 대기 중에 노출시켜 시간에 따른 적외선 스펙트럼의 변화를 관찰함으로써 평가하였다. PFP와 MeOH의 저온플라즈마중합에 의한 PET 직물의 친수화의 평가는 마찰대전압을 측정하여 평가하였다. 마찰대전압의 측정은 마찰대전압 측정기(Rotary static tester)를 사용하여 65% RH, 20°C 조건에서 경사방향으로 면포를 마찰대 상포로 하여 450 rpm에서 6회 측정하여 평균치를 마찰대전압으로 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 저온플라즈마 박막의 동정

일반적으로, 물체표면에 불소성분으로 코팅하면

그 물체의 표면이 소수성으로 개질된다. 최근에 저온플라즈마에 의한 불소화 방법이 활발히 연구되고 있다.¹⁶⁻¹⁸⁾ 그러나 저온플라즈마에 의한 표면개질법은 방전출력, 방전압력, 반응기의 형태 등의 반응 조건에 따라서 기질에 대한 처리결과가 상이하고, 저온플라즈마중합인 경우에는 박막의 조성이 상이하기 때문에 원하는 결과를 예상하기가 어렵다.¹⁴⁾ 이러한 점은 저온플라즈마중합에 의한 표면연구에 많은 어려움을 야기시키고 있으나, 한편으로는 처리조건에 따라서 다양한 결과를 얻을 수 있기 때문에 유리한 면도 동시에 갖고 있다. 이 연구는 PFP를 저온플라즈마중합할 때 반응조건을 적절히 조절하여 소수성의 저온플라즈마 박막의 표면특성을 오히려 친수성으로 바꿀 수 있게 하였다. Fig. 1은 PFP를 NaCl 상에 방전출력 25 W, 70 m torr(A)와 25 W, 140 m torr(B)에서 저온플라즈마중합했을 때 생성된 박막의 적외선 분광스펙트럼이다. 같은 단량체를 사용하더라도 반응압력이 다르므로 인해서 생성된 박막

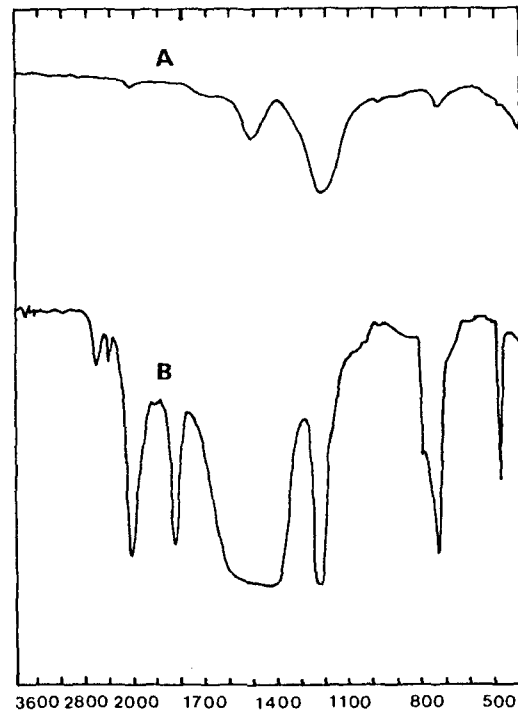


Fig. 1. IR spectra of PFP thin film plasma polymerized.

A: 25 W, 70 m torr, B: 25 W, 140 m torr.

의 구조가 매우 상이함을 알 수 있다. 그러나 1100~1300, 980, 740 cm^{-1} 에서 C-F 진동흡수띠를 볼 수 있어 박막의 화학적 성분이 teflon과 유사한 구조임을 알 수 있다. 이러한 사실은 기문현^{3,5)}에 보고한 바와 같이 ESCA 스펙트럼분석에 의해서도 확인된다.

Fig. 2에서 스펙트럼 A와 B는 각각 MeOH를 방전출력 25 W, 압력 100 m torr와 방전출력 50 W, 압력 100 m torr에서 NaCl상에 저온플라즈마중합했을 때 생성박막의 적외선 스펙트럼이다. 두 스펙트럼을 비교하면 대체로 서로 비슷하지만 지문(finger print) 영역의 스펙트럼이 상당히 다르다는 것을 알 수 있어, PFP의 경우와 같이 반응조건이 다름으로 인하여 저온플라즈마 박막의 미세구조도 달라진다는 것을 알 수 있다. 그리고 Fig. 2의 한 가지 특징은 2800~3000 cm^{-1} 에서 나타나는 C-H 신축진동흡수띠를 거의 볼 수 없고 1400~1600 cm^{-1} 의 흡수띠를 볼 수 있다. 2800~3000 cm^{-1} 에서 나타나는 C-H

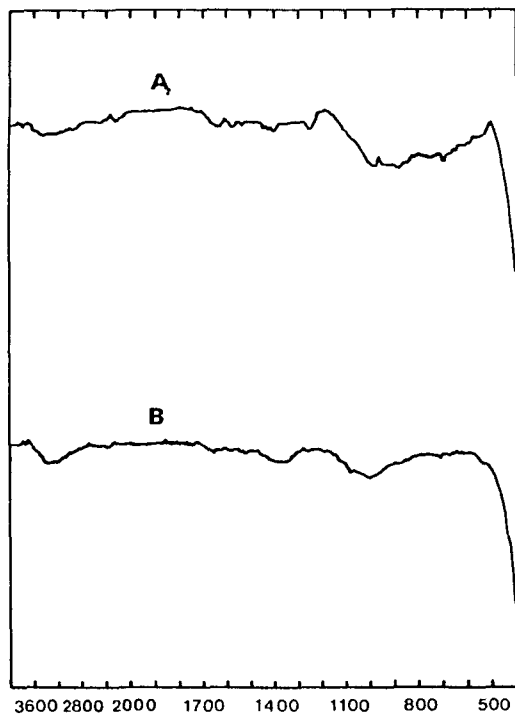


Fig. 2. IR spectra of MeOH thin films plasma polymerized.

A: 25 W, 100 m torr, B: 50 W, 100 m torr.

신축진동흡수띠가 없다는 사실은 박막의 구조에서 C-H의 결합이 없다는 것을 뜻하며, MeOH의 구성 원소가 C, H, 및 O임을 고려할 때 이 경우에 생성된 박막의 구조는 상당한 많은 불포화 결합을 갖는 것으로 생각된다. 그러나 두 스펙트럼에서 공통적으로 관찰할 수 있는 것 중의 하나는 2800~3800 cm^{-1} 에서 뚜렷이 나타나는 수산기를 볼 수 있다. 따라서 MeOH의 경우는 PFP의 경우에 비해서 친수성의 효과가 클 것임을 예상할 수 있다.

3.2 저온플라즈마후반응에 의한 박막의 친수화

저온플라즈마에 의한 표면의 친수화는 일반적으로 친수성을 갖을 것으로 생각되는 단량체를 사용한다. 특히 불포화결합을 갖는 단량체의 경우는 저온플라즈마에 의한 그래프트 중합을 하여 친수성기를 도입하는 경우가 많고 반응성 기체의 경우, 에틸렌옥사이드, 일산화질소, 산소 알곤 등을 사용하여 표면만을 처리한다. 그러나 이 연구에서 채택한 방법은 앞의 접근방법과는 전혀 다른 방법을 시도하였다. 주된 차이점은 섬유표면을 일정 두께로 덮을 수 있는 박막을 형성시킨 후 저온플라즈마후반응에 의해서 친수성기를 도입하는 것이다. 저온플라즈마후반응에 대한 연구는 아세틸렌/ $\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}$ 가 저온플라즈마중합할 때 후반응에 의해서 수산기나 카보닐기가 생성됨이 Yasuda에 의해서 보고된 바 있다.¹⁴⁾ 그러나 이 연구에서와 같이 PFP와 MeOH에 대한 저온플라즈마후반응의 연구결과는 저자들이 아는 한 보고된 바가 없으며 특히 섬유개질에 응용된 연구결과가 보고된 바 없다.

Fig. 3과 Fig. 4는 저온플라즈마중합에 의해서 생성된 박막이 소수성에서 친수성으로 변화되는 과정을 나타낸 것으로서 Fig. 3은 PFP를 방전출력, 25 W, 70 m torr에서, Fig. 4는 25 W, 140 m torr에서 저온플라즈마중합한 후 생성된 박막을 대기 중에서 노출시켰을 때 노출시간의 경과에 따른 적외선 분광 스펙트럼의 변화를 나타낸 것이다. 보는 바와 같이, 70 m torr의 경우는 노출시간이 경과함에 따라서 3600~3400 cm^{-1} 부근의 흡수띠가 점점 강해짐을 볼 수 있다. 이는 박막이 공기 중에 노출되었을 때 후반응에 의해서 생긴 수산기로서 소수성 박막에 친수성을 갖는 기능을 부여할 수 있음을 보여주는

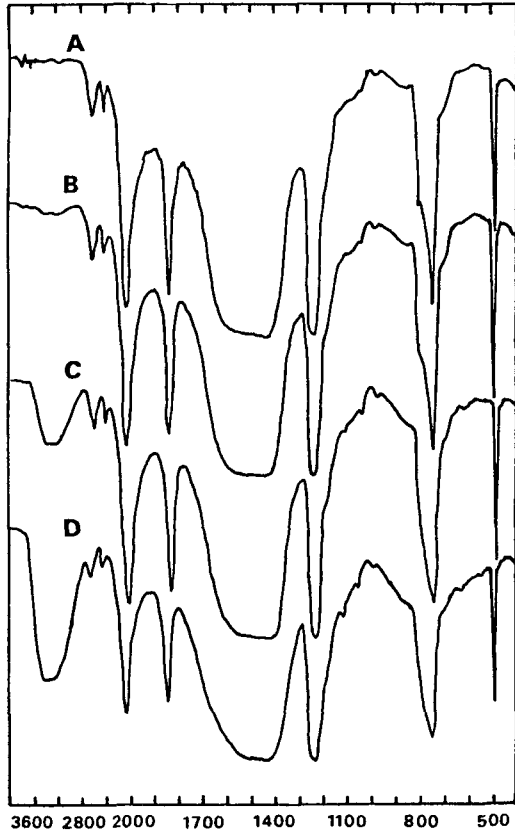


Fig. 3. Variation of IR spectrum of PFP thin film plasma polymerized at 25 W, 70 m torr according to exposure time to the atmosphere. A: immediately, B: after 24 hours, C: after 150 hours, D: after 13 days

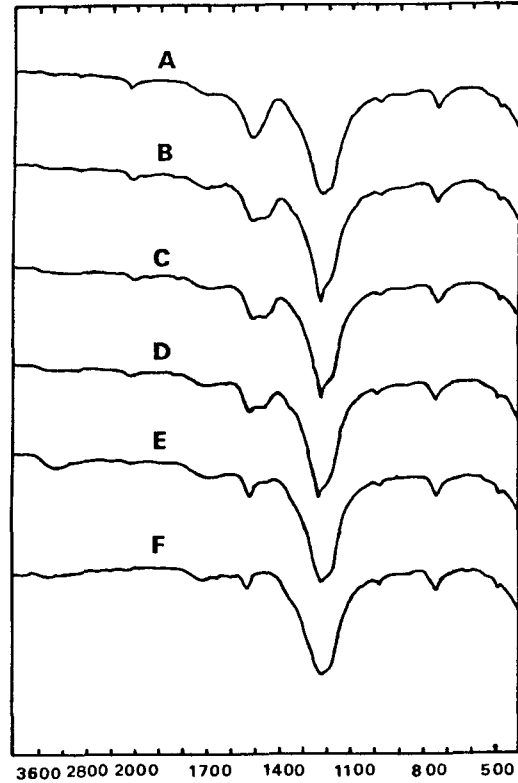


Fig. 4. Variation of IR spectrum of PFP thin film plasma polymerized at 25 W, 140 m torr according to exposure time to the atmosphere. A: immediately, B: after 20 hours, C: after 40 hours, D: after 66 hours, E: after 122 hours, F: after 23 days

증거가 된다. 140 m torr의 경우에 있어서도 70 m torr의 경우와 다르게 수산기의 증가가 뚜렷하지 않으나 역시 시간이 경과함에 따라서 수산기가 증가함을 보여 주고 있다. 이러한 결과는 후반응에 의해서 표면의 성질을 소수성에서 친수성으로 변환시킬 수 있음을 보여주는 증거가 되며 또한 반응 조건을 적절히 조절함으로써 친수화의 정도를 가감할 수 있는 유연성을 보여 주고 있다.

Fig. 5와 Fig. 6은 MeOH를 각각 25 W, 100 m torr와 50 W, 100 m torr에서 저온플라즈마중합했을 때 생성된 박막을 대기 중에 노출시켜 시간경과에 따른 스펙트럼의 변화를 나타낸 것이다. Fig. 5에서 스펙트럼 A는 반응을 마친 후 즉시로 기록된 것이고

스펙트럼 B, C 및 D는 각각 91, 142 및 241시간 경과 후 기록한 스펙트럼이다. 보는 바와 같이 시간이 경과할수록 3000~3600 cm⁻¹에서 나타나는 수산기의 흡수강도가 강해짐을 볼 수 있다. Fig. 6에서 스펙트럼 A는 반응을 마친 후 즉시로 기록한 것이고 스펙트럼 B, C 및 D는 각각 63, 135 및 235시간 경과 후 기록한 스펙트럼들이다. 이 경우에도 역시 시간이 경과할수록 3000~3600 cm에서 나타나는 수산기의 흡수강도가 강해짐을 볼 수 있다. 따라서 MeOH의 경우에도 PFP의 경우와 마찬가지로 친수성을 갖는 기능기를 후반응에 의해서 부여할 수 있음을 보여주고 있다. 그러나 PFP의 경우와 마찬가지로 MeOH의 경우에 있어서도 반응조건에

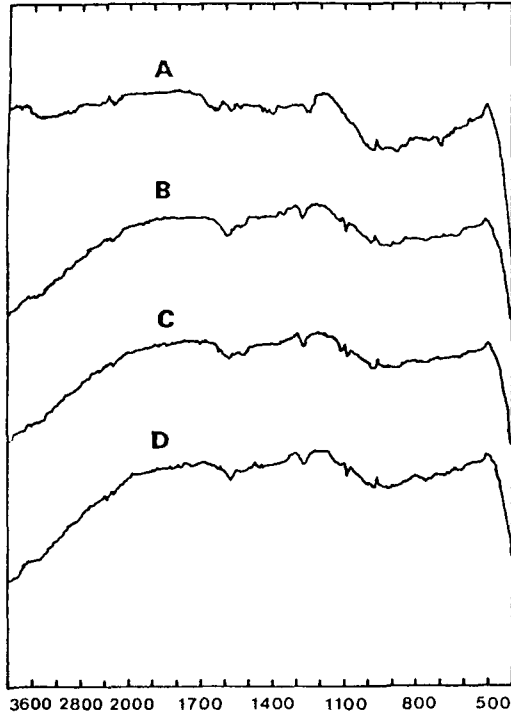


Fig. 5. Variation of IR spectrum of MeOH thin film plasma polymerized at 25 W, 100 m torr according to exposure time to the atmosphere. A: immediately, B: 91 hours, C: 142 hours, D: 241 hours

따라서 친수화의 정도가 차이가 있음을 알 수 있다. 25 W에서 합성된 박막의 수산기는 시간이 경과할수록 점점 강해지고 있는 반면에 50 W의 경우는 25 W의 경우에 비해서 그 정도가 약함을 알 수 있다. 한편 PFP 박막과 MeOH 박막의 친수화의 우열은 수산기의 증가정도로서 판단할 수 있다. Fig. 3과 Fig. 4를 Fig. 5와 Fig. 6과 비교할 때 Fig. 5와 Fig. 6의 수산기가 Fig. 3과 Fig. 4의 수산기보다 강하게 나타나므로 MeOH의 경우가 PFP의 경우에 비해서 우수할 것으로 생각할 수 있다. 같은 단량체의 경우 압력에 따른 친수화의 정도는 PFP의 경우 70 m torr 경우가 140 m torr보다 우수할 것으로 판단되며 MeOH의 경우에는 25 W의 경우가 50 W 경우보다 우수할 것으로 판단된다.

따라서 이 연구에서와 같이 저온플라즈마중합에 의해 생성되는 박막은 반응변수를 적절히 조절하여 박막의 구조를 다양하게 변화시킬 수 있으므로 저

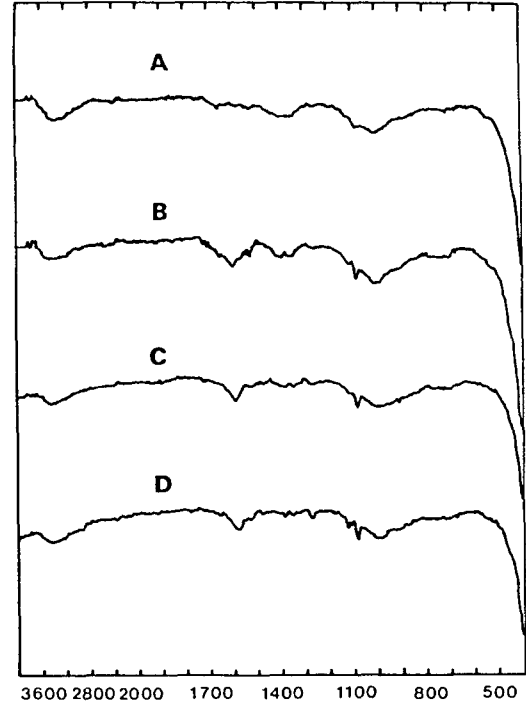


Fig. 6. Variation of IR spectrum of MeOH thin film plasma polymerized at 50 W, 70 m torr according to exposure time to the atmosphere. A: immediately, B: 63 hours, C: 135 hours, D: 235 hours

온플라즈마중합의 후반응을 이용한 표면의 친수화는 균일한 박막을 코팅할 수 있다는 점과 원하는 두께로 박막의 두께를 조절할 수 있다는 점에서 효과적인 표면개질법이라고 생각된다. 한편, 반응성 가스에 의한 저온플라즈마 처리법도 표면을 친수성으로 개질할 수 있는 방법 중의 하나이지만, 이때 표면에 생성된 극성기가 연쇄의 열운동에 의한 확산으로 고분자 내부로 이동하게 되어 친수성이 감소되거나 실패된다¹⁹⁾는 단점을 갖고 있으나, 이 연구에서는 극성기가 표면에 국한된 것이 아니기 때문에 극성기의 내부확산에 의한 친수성의 저하를 보다 효과적으로 방지할 수 있다는 것이다.

3.3 마찰대전압

Table 1은 저온플라즈마중합되지 않은 PET 직물과 PFP로 저온플라즈마중합된 PET 직물을 면포와 마찰시켰을 때 친수화의 척도로서 마찰대전압의

변화를 수록한 것이다. 앞서의 논의에서 저온플라즈마중합에 의해서 생성된 박막이 저온플라즈마후반응에 의해서 친수화됨을 적외선 분광분석을 통해서 확인한 바와 같이 친수화에 의한 대전압 강하 효과도 예상할 수 있다. 예상한 바와 같이 Table 1에서 무처리시료의 대전압은 1300볼트인데 비하여 저온플라즈마중합된 시료의 대전압은 대체로 이보다 낮은 값을 보여주고 있다. 70 m torr의 경우, 무처리시료에 비해서 대전압이 약 30% 낮아짐을 볼 수 있다. 그러나 저온플라즈마중합된 PET 직물 시료 중에서 70 m torr의 시료는 140 m torr의 시료보다 대전압이 낮은 것으로 나타나고 있어, 압력에 따라서 대전압이 달라짐을 알 수 있다. 이러한 사실은 Fig. 3에서 보는 바와 같이 70 m torr에서 중합된 박막의 경우 140 m torr에서 중합된 박막보다 수산기의 강도가 훨씬 크다는 사실로부터도 예상할 수 있다. 또한 저온플라즈마중합시간에 따른 대전압강하 효과가 증대되고 있으나, 중합시간에 비례하지 않고 있다. 그러나 중합시간이 길어질수록 대전압이 감소하는 경향을 알 수 있다. 이는 반응시간이 증가함에 따라서 박막의 두께가 증가하게 되어 수산기의 수가 증가하게 되고, 보다 많은 수분을 수소결합을

통하여 흡착하게 됨으로써 대전압이 감소하는 것으로 생각할 수 있다.

Table 2는 MeOH를 PET 상에 저온플라즈마중합했을 때 PET 직물의 마찰대전압을 나타낸 것이다. 무처리시료에 비해서 저온플라즈마중합 처리된 시료들의 대전압이 낮게 나타나고 있음을 알 수 있으며 50 W의 경우에 비해서 25 W의 경우가 훨씬 낮은 값을 보여 주고 있다. 25 W, 100 m torr의 경우 무처리 시료에 비해서 약 54% 낮은 값을 보여주고 있다. 이러한 이유는 Fig. 6에서 볼 수 있는 것과 같이 50 W에 비해서 25 W의 경우가 수산기의 강도가 크므로 인하여 훨씬 친수화 되었기 때문으로 생각된다. 또한 PFP의 경우와 MeOH의 경우를 비교하면 Table 1에 수록된 값들보다 Table 2에 수록된 값들이 대체로 낮은 값을 보여주고 있다. 이러한 이유도 앞서의 논의와 같이 MeOH의 경우가 PFP의 경우보다 훨씬 친수화 되었기 때문으로 생각할 수 있다. 이와 같은 주장은 대전방지 효능이 친수도에 좌우된다는 박홍수 등¹⁾의 주장과도 일치한다.

3.4 마찰대전압강하 메카니즘

앞절에서 마찰대전압강하 효과가 수산기의 강도와 관계 있음을 고찰하였다. 따라서 저온플라즈마후반응에 의하여 박막에 수산기가 도입되는 과정을 자세히 살펴 볼 필요가 있다. Fig. 4와 Fig. 5에서 시간이 경과함(3000~3600 cm⁻¹의 수산기가 증가함)에 따라서 이중결합의 흡수띠가 점점 감소하는 것을 볼 수 있다. 이 현상은 수산기의 증가가 공기 중의 수분이 이중결합과 반응하면서 유래함을 나타내고 있음을 뜻한다. 따라서 후반응에 의한 친수화와 이에 따른 대전압의 강하 메카니즘은 저온플라즈마 박막 내에 존재하는 이중결합의 수화반응에 의한 것임을 알 수 있다. 이러한 주장은 Yasuda¹⁴⁾에 의해서 제안된 메카니즘과 다른 것인데 Yasuda에 의하면 박막내에 갇힌 라디칼(trapped radical)이 저온플라즈마후반응에 의해서 공기 중의 산소 및 수분과의 반응에 의해서 수산기와 카보닐기가 생성된다고 하였다. 만약 이 연구에서 Yasuda의 주장대로 저온플라즈마후반응이 진행되었다면 1700~1800 cm⁻¹에서 나타나는 카보닐기의 강한 흡수띠를 관찰할 수 있어야 하지만 이 연구에서는 이 영역의 흡수띠를 볼 수 없었다. 따라서 이 연구에서 논의된 저온플라즈

Table 1. Frictional static voltage of PET fabrics deposited with PFP plasma thin film at various conditions

Discharge power & treating time	Frictional static voltage		
	Control	70 m torr	140 m torr
	1300 volt		
25 W, 3 min		1000 volt	1200 volt
25 W, 6 min		900	1100
25 W, 9 min		900	1000

Table 2. Frictional static voltage of PET fabrics deposited with MeOH plasma thin film at various conditions

Discharge power & treating time	Frictional static voltage		
	Control	70 m torr	140 m torr
	1300 volt		
50 W, 3 min		1100 volt	1300 volt
25 W, 3 min		600	900

마후반응은 Yasuda의 주장을 완전히 배제할 수 없으나, 주로 이중결합과 공기 중의 수분과의 반응에 의한 것임을 알 수 있고, 대전압강하 효과는 이때 생성된 수산기에 공기 중의 수분이 흡착되어 수화층을 형성함으로써 마찰에 의해서 대전된 전하를 쉽게 방전하기 때문이라고 생각할 수 있다.

4. 결 론

PET 직물상에 PFP와 MeOH를 저온플라즈마중합한 후 이때 생성된 박막의 저온플라즈마후반응을 이용하여 PET 표면을 친수화할 수 있었다. 표면이 친수화로 개질된 증거는 PFP와 MeOH의 저온플라즈마중합에 의한 박막의 적외선 분광스펙트럼에서 $3,000\sim 3,600\text{ cm}^{-1}$ 에 나타나는 수산기로서 확인할 수 있었다. 친수화의 정도는 마찰대전압을 측정하여 판단하였으며 마찰대전압의 강하효과는 단량체의 종류, 방전출력, 압력에 따라서 달라짐을 알 수 있었고 저온플라즈마후반응에 의한 수산기의 생성정도에 의한 것을 알 수 있었다. 단량체 종류에 따른 대전압의 차이는 생성된 박막의 친수화도의 정도에 따라서 달라지며 MeOH의 경우가 PFP의 경우보다 우수하였다. PFP의 경우 25 W, 70 m torr, 3분처리된 시료의 대전압은 약 30% 낮아졌으며 MeOH의 경우, 25 W, 100 m torr, 3분처리된 시료의 대전압의 약 54% 낮아졌다.

참고문헌

1. H. S. Park, Y. G. Kim, J. T. Kim, J. S. Bea and H. C. Choi, *Polymer(Korea)*, **14**, 153 (1990).
2. H. S. Park, Y. G. Kim, J. T. Kim, J. S. Bea and H. C. Choi, *Polymer(Korea)*, **14**, 211 (1990).
3. E. D. Seo and H. Yasuda, *Polymer(Korea)*, **13**, 359 (1989).
4. E. D. Seo and H. Yasuda, *Polymer(Korea)*, **14**, 378 (1990).
5. E. D. Seo and Y. R. Kang and H. S. Lym, *Polymer(Korea)*, **15**, 570 (1991).
6. E. D. Seo, Y. R. Kang and H. S. Lym, *J. of Kor. Soc. of Dyer and Finishers*, **3**, 231 (1991).
7. H. Cho, et al., *J. of Kor. Soc. of Dyer and Finishers*, **2**, 8 (1990).
8. H. Cho, et al. *J. of Kor. Soc. of Dyer and Finishers*, **4**, 1 (1992).
9. S. Y. Mo, et al. *J. of Kor. Soc. of Textile*, **20**, 138 (1983).
10. S. Y. Mo, et al. *J. of Kor. Soc. of Dyer and Finishers*, **1**, 7 (1989).
11. R. Liepins and H. Yasuda, *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 2957 (1971).
12. R. R. Benerito, H. Z. Jung and T. L. Ward, *Textile Res. J.*, **47**, 217 (1977).
13. R. R. Benerito, T. L. Ward, D. M. Soignet and O. Hinojosa, *Textile Res. J.*, **51**, 224 (1981).
14. H. Yasuda, *Plasma Polymerization*, Academic Press, Orlando, Florida, 1985.
15. N. Inagaki and J. Ohkubo, *J. Membrane Science*, **27**, 63 (1986).
16. T. Yagi, A. E. Pavlath and A. G. Pittman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 4019 (1982).
17. M. Strobel, S. Corn, C. S. Lyons and G. A. Korba, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **23**, 1125 (1985).
18. D. T. Clark and D. R. Hutton, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **25**, 2643 (1987).
19. N. Inagaki, S. Tasaka and Y. Horikawa, *Polymer Bulletin*, **26**, 283 (1991).