

PEEK의 고온 용융 방사

박 창 경

1. PEEK의 기본 물성

PEEK(polyetheretherketone)은 1979년 ICI사
에 의해 개발된 수지로, 고온, 방사선, 약품 등에
대한 내구성이 높고 내충격성, toughness, 내피로
성이 높고, 용융 가공이 가능하다. 또한 탄소 섬유
나 금속 섬유와의 접착성이 우수하기 때문에
열가소성의 복합재료용 matrix로 사용되고 있다.
PEEK의 구조와 물성에 관한 내용은 Nguyen,
Ishida[1], 大越[2]이 서술한 총설에 자세히 나와
있다.

PEEK는 결정성 고분자로서, 결정 구조는 Rueda[3], Hay[4], Wakelyn[5], 清水[6], Fratini[7]에
의하여 많은 연구가 이루어졌는데, 결정시스템은
사방정계로, 단위격자의 구조는 실온에서 $a=0.78$
nm, $b=0.59$ nm, $c=1.00$ nm이며, 결정의 밀도는
 $1.340\sim 1.415$ g/cm³이고, 평형융점(395°C[8])으로
부터 외삽하여 구한 결정 밀도는 1.434 g/cm³이다.
또한 결정의 열팽창률은 1.65×10^{-4} deg⁻¹이며, 주
로 a축 방향으로 팽창한다. 온도와 관련해서는
150°C 이하에서는 결정화하지 않고, 결정화 속도
는 약 225°C에서 최대로 된다.

PEEK는 benzene 환이 분자쇄 내에서 자유로이
회전할 수 없기 때문에, 분자쇄의 conformation의
변화는 어렵고[9], 비결정 영역중에서도 어느 정도
의 질서성을 가지고 있다. 연신할 경우의 배향축
은 통상 c축[3]이나 결정성장 방향은 b축 방향[10,
11]이고, 용융 연신물과 필름에서는 b축 배향이
잘 나타난다[12]. c축 배향을 가정한 경우, 결정부
분의 이론 탄성률은 약 69 GPa[13]에 이르고 있
다. 또한 c축 배향시의 극한 복굴절률은 약 0.32이
다[6,14].

2. PEEK 용융방사

PEEK의 용융방사는 통상의 용융방사와 비교할
때, 방사 온도가 360~400°C 정도로 고온(고분자의
용융방사온도로는 최고의 부류)인 것이 특징이다.
이 온도 영역에서는 열방사에 의한 열 이동이 열
전달에 의한 열이동보다 크고 냉각 속도가 빠르
다. 따라서 고화점까지의 거리가 짧고[15], 고속에
서 권취할 경우에는 변형속도의 기울기가 커져서
방사선상에서의 응집 파단에 의한 사절이 발생하
다. 또한 용융 압출시에 겔(gel)이 생성되기 쉽고
[16,17], 이에 의한 사절도 문제가 된다. 이러한 점
을 개량하기 위하여 용융점도가 낮고 겔 발생이
적은 저분자량 고분자(150G)가 개발되었다. 또한
방사선을 가열하여 고화점까지의 거리를 길게 하
는 것도 효과적인 방법이다[18,19]. 저분자량 칩은
용융방사 과정에서 거의 결정화하지 않는데 비해,
고분자량 칩에서는 낮은 권취 속도부터 명료하게
배향 결정화가 일어나고[20], 고화점 부근에서 분
자 배향이 급증하는 특징이 있다. 그리하여 고분
자량 칩은 280~290°C에서 고화하지만, 저분자량
고분자는 230~240°C까지 고화하지 않고 고화점까
지의 거리도 길어진다. 특히, 용융 연신 배율을 일
정하게 하고 토출량과 연신비율을 감소시킬 경우,
저분자량 고분자에서는 분자 배향이 낮아지나, 고
분자량 칩에서는 배향 결정화가 진행되는 효과가
커져 분자 배향이 증가한다(Figure 1).

3. PEEK 방사시의 냉각 거동

3.1. 이론적 배경

정상상태를 가정하여, PEEK의 방사중 물질

High Temperature Melt Spinning of PEEK / Chang Kyung Park
선경인더스트리 섬유연구소 수석연구원, (440-745) 경기도 수원시 정자1동 600, Phone: 0331)40-8640,
Fax: 0331)47-4194

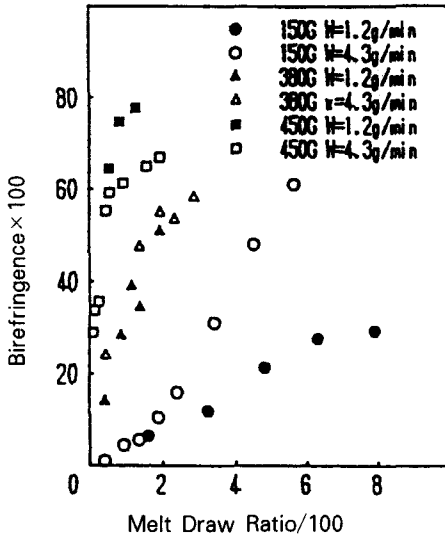


Figure 1. As-spun PEEK 섬유 의 복굴절률.

방정식, 운동 방정식, 에너지 방정식은 다음의 식으로 각각 표현된다.

$$W = \rho Av \tag{1}$$

$$dF = -\rho Agdx \tag{2}$$

$$dT = -\pi D (h(T - Ta) + \epsilon\lambda(T^4 - Ta^4)) (dx/W Cp) \tag{3}$$

여기서 각 기호의 물리량과 단위는 본고의 끝부분에 나타나 있다. 방사선상에서의 냉각 거동은 (3)식으로 부터 구해지는데, 에너지 이동에는 필라멘트 표면에서의 열 전달과 열 방사가 포함되어 있다. 이 때 단위 시간에 단위 표면적으로부터 방사되는 열 에너지량은 Stephan-Boltzmann 법칙에 의하여 $Q = \epsilon\lambda T^4$ 로 표시되어, 절대 온도의 4제곱에 비례한다. 따라서 압출 온도 400°C에 있어서의 방사열량은 PET의 용융방사시의 압출온도 290°C의 경우에 비하여 2배 이상에 달한다.

3.2. PEEK의 용융방사 조건

본고에서의 방사거동에 대한 고분자는 ICI제 PEEK 380G인데, 이는 150°C에서 3시간 이상 감압 건조후 직경 20 mm의 일축 압출장치에 의해서 직경 1 mm, L/D=5인 mono-hole nozzle을 사용하여 방사하였다. 방사온도는 400°C, 토출량은

1.9 g/min, 3.3 g/min, nozzle 직하에는 길이 130 mm, 내경 35 mm의 철제통을 band heater로 가열한 가열체를 사용하여 보온하였다. 이 가열체의 온도를 150°C, 300°C의 조건으로 하고, 가열체를 설치하지 않은 경우와 비교하였다. 또한 권취 속도는 50~400 m/min의 구간에서 실시하였다.

3.3. 방사시 물성 측정 방법

방사선상에서 필라멘트의 직경, 온도, 장력의 측정에는 각각 Zimmer사제 460A/2형, Japan Sensor Corporation사제 TSS-15STTU형을 동일 판상에 설치하여 동시에 측정하면 된다. 온도계의 측정시야는 직경 1 mm의 원형, 초점 위치는 렌즈 끝에서 부터 96 mm, 직경 측정 장치의 측정 영역은 20×20 mm이고, 온도 측정 장치의 광축 방향에 대한 측정 영역 폭이 2 mm가 되도록 설치하기 때문에, 직경이 정상적으로 측정되면 필라멘트가 온도 측정장치의 초점 범위 내에 있다는 것이 보증되므로 동시 측정을 행한다. 또한 측정 시야 내에 감도 분포가 있기 때문에, 실의 고화점 밑에, motor에 의해 수 초 주기로 왕복 운동하는 필라멘트 guide를 설치하여, 온도계의 광축과 방사선의 양방에 모두 수직인 방향으로 실을 진동시켜, 온도 측정기로부터의 출력의 최대치를 사용하여 온도를 구하는데 사용한다.

3.4. 방사시 필라멘트의 온도분포

Figure 2는 방사선상에서 필라멘트 온도의 변화를 측정한 결과를 나타낸다. 150°C로 보온한 경우에도 필라멘트 온도는 상승하나, 300°C로 보온한 경우에는 보다 현저한 보온효과가 나타남을 알 수 있다. 권취속도가 필라멘트 온도에 미치는 영향은 크지 않음을 알 수 있다. 필라멘트 온도에 권취속도가 그다지 큰 영향을 미치지 않는 것은 nozzle 부근에서의 냉각에 관하여 열방사의 기여가 크다는 것을 의미한다. 반면 토출량은 필라멘트 온도에 큰 영향을 미침을 알 수 있다. 점선은 simulation 결과를 나타낸다.

3.5. 필라멘트의 온도분포 simulation

용융방사시의 에너지 방정식((3)식)을 사용하

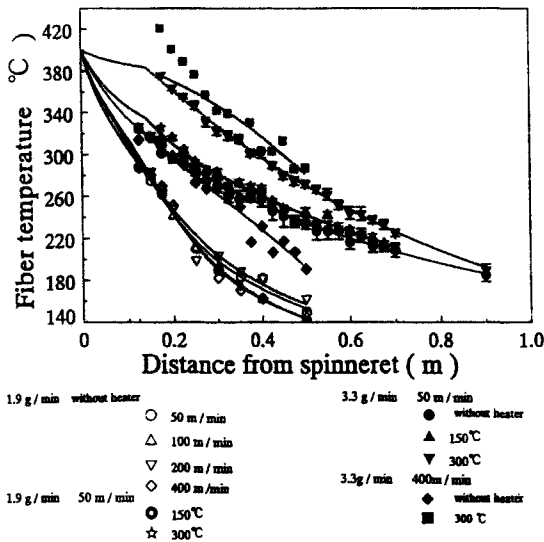


Figure 2. Nozzle에서의 거리에 따른 필라멘트의 온도.

여 전진차분법으로 필라멘트 온도의 simulation을 행하였다. 이 식에서 $h(T - T_a)$ 는 열전달, $\epsilon \lambda (T^4 - T_a^4)$ 는 열방사에 의한 단위 표면적당의 열유량을 나타낸다. $\epsilon(D, T)$ 는 미연신 PEEK film으로 500-7800 cm^{-1} 의 파수영역에서 측정된 IR 스펙트럼으로부터 평균흡광도를 구한 후, 필라멘트의 직경, D의 함수로 환산한다. PEEK의 C_p 는 Kemish의 실험식에 의하면, 143°C 이상의 경우 $C_p = 1.64981T + 1049.43$, Cheng의 실험식에 의하면, $C_p = 1.72374 T + 1067.67$ 로 나타나는데, 여기서는 Cheng의 식을 사용하였다. 필라멘트 온도의 경계조건으로는 nozzle의 설정온도(400°C), 또는 가장 nozzle에 근접한 곳에서의 실측온도를 사용하였다.

3.6. 냉각거동의 해석

Nu = kRe^a의 가정 : 용융방사에서의 냉각거동에 관한 加瀬·松尾의 연구[21], 鞠谷의 연구[22], 清水의 연구[23], 大越의 연구[24]에서는 Nu를 Re의 함수로 실험식을 가정하고 있다. 여기서는 $Nu = kRe^a$ 을 가정하여 토출량 3.3 g/min으로 simulation한 결과를 검토한다(Figure 3). 150, 300은 보온통의 온도를 나타내며, 0.125 m, 0.175 m의 표시는 실측온도를 경계조건으로

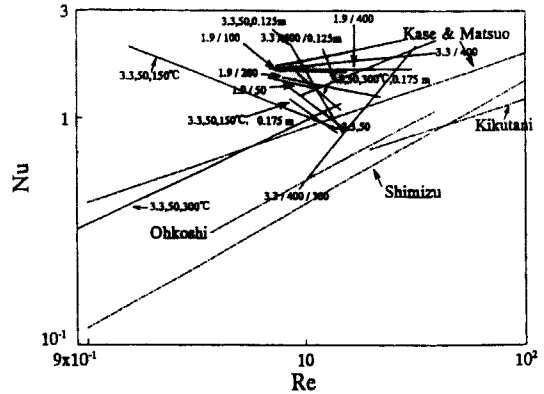


Figure 3. $Nu = kRe^a$ 로 가정한 경우의 Nu와 Re와의 관계(그림 내의 수치는 토출량, 권취속도, 보온통의 온도를 나타냄).

한 경우를, 표시가 없는 것은 nozzle에서의 설정 온도를 경계조건으로 한 경우의 simulation 결과를 나타낸다. 얻어진 Nu는 지금까지 보고된 값보다 높고, Re 의존성(a)이 극히 적거나, 음의 값을 나타냄을 알 수 있다. a의 값이 음의 값이 되는 것은 필라멘트의 속도가 빠를수록 냉각이 일어나기 어렵다고 하는 것을 의미하여, 속도 의존성만을 고려하면 부자연스러운 결과이다. Re 의존성에 경향이 보이지 않는 것은 Re 이외의 인자가 존재한다고 생각될 수 있다. 그 다른 인자로서 필라멘트 온도의존성을 생각될 수 있다.

Nu = kRe^aRa^b의 가정 : PEEK 방사의 냉각과정에 있어서 가장 큰 특징은 고온방사이기 때문에 필라멘트의 온도가 높다는 것이다. 따라서 외기온과의 온도차가 크기 때문에 경계층이 불안정하게 되어 발생하는 자연대류에 의해 냉각효율이 증대된다고 생각될 수 있다. 이를 기초로 자연대류의 발생정도를 나타내는 Rayleigh 수(Ra)를 도입하여 $Nu = kRe^a Ra^b$ 의 형을 가정하여 simulation을 행할 수 있다. 그 결과는 Figure 2에서와 같이 실험치와 잘 맞는 냉각곡선이 얻어진다.

Figure 4는 각 방사조건에서 얻어진 Re와 Nu의 관계를 나타낸다. 특히, 가정식은 다르더라도 Nu의 절대치를 비교하기 위해 加瀬, 鞠谷, 清水, 大越의 결과와 함께 그래프에 실었다. 본 가정에 의하면, Nu의 값이 크고 각 방사조건에서 비슷

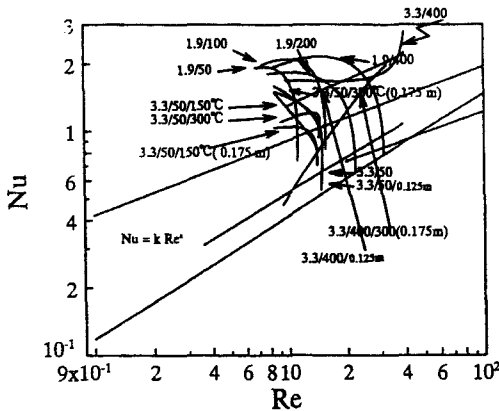


Figure 4. $Nu=kRe^a$ 로 가정한 경우의 Nu와 Re와의 관계.

한 형태를 띤다. 즉, 노즐에서 가까운 부분에서는 열팽창에 의한 상승기류로 자연대류가 발생할 가능성이 크고, 그 결과 냉각효율이 증가한다. 또한 노즐에서 먼 부분에서는 필라멘트의 주행에 의해 생기는 수반류(隨伴流) 때문에 자연대류가 방해받게 된다.

방사조건 3.3 g/mm, 400 m/min의 경우에는 권취속도의 영향이 커져 양의 기울기를 갖는다고 생각할 수 있다. 고온방사의 경우는 아니나, 清水, 鳥海의 연구[23]에 따르면, 이러한 가정을 사용하여 냉각풍이 없는 경우 자연대류의 영향이 강하고, 노즐에서 떨어진 곳에서는 자연대류와 필라멘트의 이동에 의한 강제대류의 영향을 고려할 필요가 있다고 논술하고 있다. 이를 모식적으로 살펴본 것이 Figure 5인데, 화살표는 공

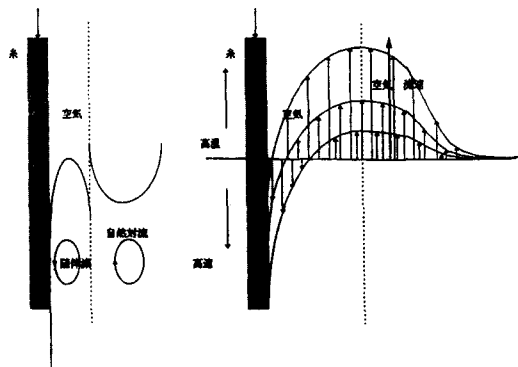


Figure 5. 필라멘트 주위의 공기흐름의 모식도.

기의 속도분포를 나타낸다. 고온방사에서의 사의 냉각은 서로 방향이 반대인 자연대류와 수반류의 균형으로 설명할 수 있다. 즉, 필라멘트 속도가 빠른 곳에서는 수반류가, 노즐에 가까운 고온도의 부분에서는 자연대류가 사의 냉각을 주로 지배한다.

열방사에 의한 냉각 : Stephan-Boltzmann의 열방사 법칙에 의하면 열방사는 절대온도의 4승에 비례하여 증가한다. 따라서 PEEK의 고온 용융방사에서는 열방사에 의한 냉각의 효과가 클 것으로 예상된다. 大越의 연구결과[24]에 의하면, 방사선상에서의 이동열량은 Figure 6과 같이 나타내어진다. Figure 6에서 각 곡선은 각 성분의 절대치를 나타내며, 따라서 radiation from nozzle surface와 radiation from air는 음의 값으로 읽어야 한다. 노즐직하에서는 필라멘트로부터의 열방사량과 노즐면에서 필라멘트에 방사되는 열방사량이 거의 같기 때문에 열방사에 의한 냉각은 거의 없다. 열방사량은 노즐에서 약 5 cm 떨어진 곳에서 최대가 되고, 그 이상의 거리에서는 단순히 감소한다. 10 cm 이상 떨어진 곳에서는 열방사에 의한 냉각보다 열전달에 의한 냉각의

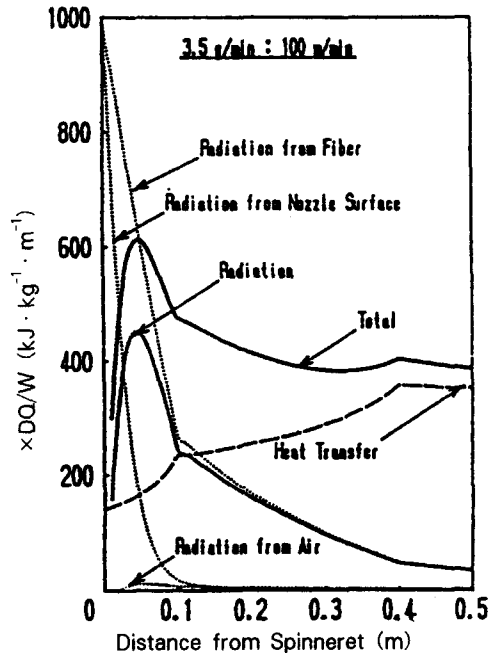


Figure 6. Nozzle에서의 거리에 따른 에너지 발산량.

비율이 커진다. 이 고온방사 실험에서는 방사선에서의 전방열량의 약 80%가 열전달이고 나머지가 열방사에 의한 냉각이다. 필라멘트 구조는 사직경이 권취시의 직경과 거의 일치하는 노즐에서 50 cm 부근 이전에서 결정되며, 이 영역에서는 열방사의 기여가 극히 크고 그 비율은 약 36%에 달한다. 이 중 필라멘트로 부터의 열방사가 51%, 노즐면으로부터 필라멘트에의 열방사가 -14%에 달한다. 이 사실로 미루어 볼 때에도 PEEK와 같이 고압출온도를 요하는 용융방사에서는 방사선에서의 열방사가 중요한 역할을 함을 알 수 있다. 또한 노즐면으로부터 필라멘트에의 방사열은 노즐의 반경과 거의 같은 거리까지 영향을 미친다.

4. 섬유구조형성

4.1. 방사조건

PEEK(住友화학공업(주) 450G)를 150°C에서

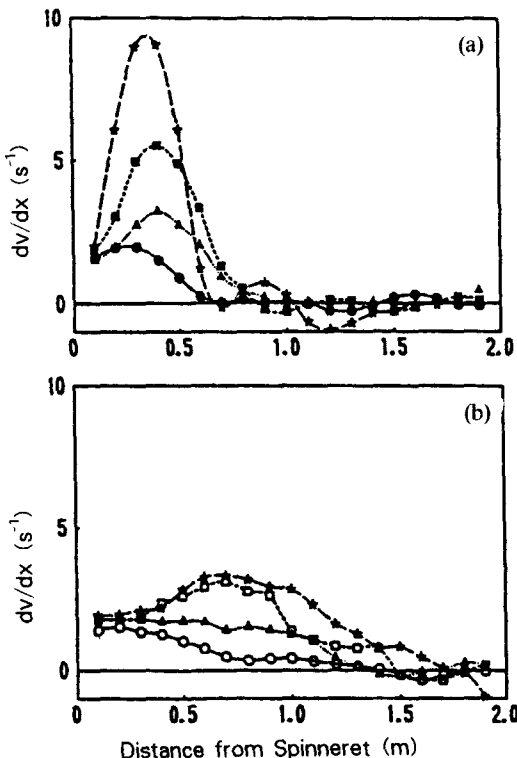


Figure 7. PEEK 용융방사시 방사구로부터의 거리에 따른 dv/dx : (a) 토출량 3.5 g/min, (b) 토출량 7.1 g/min.

3시간 이상 감압건조후, 직경 20 mm의 1축 압출장치로 직경 1 mm, L/D=5의 mono hole nozzle을 사용하여 방사하였다. 방사온도는 400°C, 토출량은 3.5 g/mm, 7.1 g/min의 2조건, 노즐 하 2.22 mm에 권취장치를 설치하고 50~200 m/min의 속도로 권취하였다. 방사선상에서 강제적인 냉각이나 가열은 실시하지 않았다.

4.2. 방사선상에서의 섬유구조형성

Figure 7은 방사선상에서의 사직경 D로부터 사속도 v 를 산출함으로써 얻은 dv/dx 를 나타낸다. Figure 7을 살펴보면 dv/dx 가 최대가 되는 위치는 토출량이 클수록 또한 권취속도 50 m/min보다도 100 m/min의 경우가 노즐로부터의 거리가 길다. 그리고 토출량 3.5 g/min에서는 권취속도 150~200 m/min에서 다시 노즐에 접근한다. 필라멘트의 세화는 어느 조건에서도 필라멘트온도 200°C 이상에서 끝난다. 이 온도는 PEEK의 T_g 와 비교해볼 때 현저히 높은 것으로부터 PEEK의 용융방사선상에서의 변형, 고화에는 결정화가 깊게 관련되어 있다고 생각할 수 있다. 방사선상에서의 세화가 일어나는 영역에서의 사온도 profile은 권취속도 의존성이 거의 없으며, 이로써 변형위치의 이동은 주로 방사선에서의 결정화에 의한 경화가 원인이라고 볼 수 있다.

권취장력을 이용하여 (2)식으로 부터구한 방사선장력과 dv/dx 를 (6)식에 대입함으로써 방사선상에서의 겔보기 신장점도가 구해진다(Figure 8).

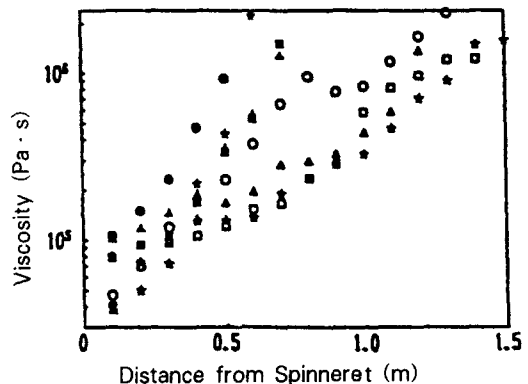


Figure 8. 방사구로부터의 거리에 따른 겔보기 신장점도.

$$dv = Fdx / (A \eta) \quad (4)$$

여기서 걸보기 신장점도는 노즐에서 멀어짐에 따라 거의 지수함수적으로 증가함을 알 수 있다. 또한 Figure 9는 걸보기 신장점도를 방사선상온도의 역수에 대해 플롯한 것이다.

걸보기 신장점도는 토출량의 변화에 따라서는 차이가 거의 없고, 권취속도 50 m/min에서는 280~290°C일 때 $10^6 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 에 달하며, 다른 방사 조건에서는 230~240°C에서 그 값에 이른다. 또한, 토출량 3.5 g/min과 권취속도 200 m/min의 조건에서는 고온에서의 점도가 낮고 온도저하에 따라 급격히 증가하는 경향을 볼 수 있다. 그림에서 직선은 後藤[25], 妻藤, 石田[26]에 의하여 보고된 전단속도 1 s^{-1} 에 있어서의 PEEK 수지의 전단점도를 3배한 값을 나타낸다. 이 값과의 차가 큰 것으로 미루어 볼 때 Figure 9에서의 신장점도는 온도, 응력, dv/dx 이외에 방사선에서의 결정화의 영향도 나타나는 것 같다. 즉, 권취속도 50 m/min에서는 천천히 등방적으로 결정화하므로, 비교적 nozzle에서 가까운 위치부터 토출량 3.5 g/min, 권취속도 200 m/min에서는 배향결

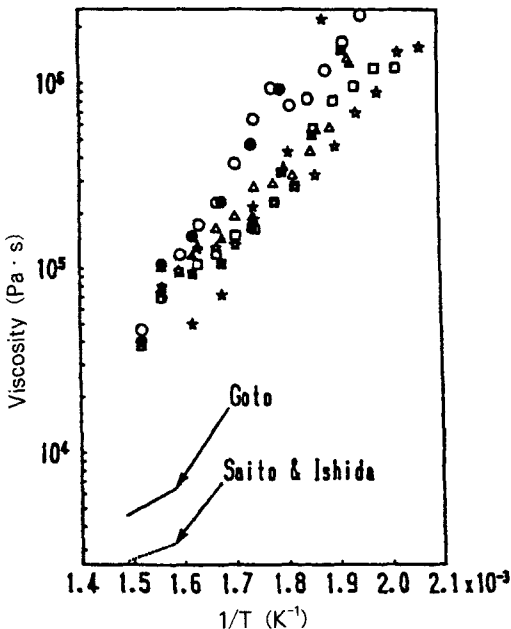


Figure 9. 방사선상에서의 필라멘트의 추정온도에 따른 걸보기 신장점도.

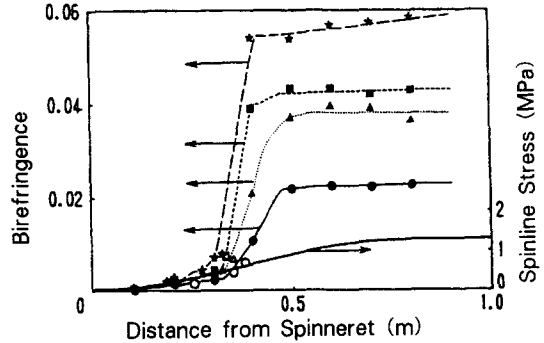


Figure 10. 방사구로부터의 거리에 따른 복굴절률.

정화가 일어나기 때문에 세화 종료시에 급격히 걸보기 신장점도가 증가한다. Figure 10에 토출량 3.5 g/min, 권취속도 100 m/min에서 추정한 방사선 응력을 나타낸다. 방사선 응력의 변화율이 가장 크게 되는 nozzle로부터 30 cm 부근에서 복굴절률이 급격히 증가하고 있다. 그러나 방사선 응력과 복굴절률이 반드시 비례하는 것은 아니다. 이 원인은 배향결정화에 의한 분자배향이 증가하기 때문이다. 즉, 배향결정화에 의한 분자배향의 증가는 배향결정화가 일어나기 시작하는 권취속도보다도 낮은 권취속도에서 일어나, 권취속도(권취응력)에 대하여 포화하는 경향을 나타낸다[27]. Figure 11에서와 같이, PEEK의 경우에도 분자배향은 권취 응력에 대하여 급격히 증가하다가 포화하는 경향을 나타낸다. 또한 동일 권취응력에서 토출량이 큰 쪽에서 분자배향이 커지는 것은 고화점 부근에서의 냉각속도가 늦어져 배향결정화가 일어나기 쉽기 때문이다.

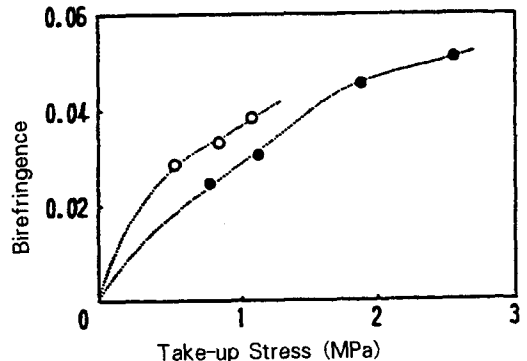


Figure 11. As-spun 섬유 권취응력에 따른 복굴절률.

기 호

- A : 필라멘트의 단면적($=\pi D^2/4$)(m^2)
 Cp : 필라멘트의 정압비열($Jkg^{-1}K^{-1}$)
 ($= 534 + 1.90T(T < T_g)$, $852 + 1.57T(T > T_g)$)
 D : 필라멘트의 지름(m)
 F : 방사선 장력(N)
 g : 중력가속도($=9.80$)(ms^{-2})
 h : 열 전달 계수($=ka \cdot Nu/D$)($Wm^{-2}K^{-1}$)
 ka : 공기의 열 전도율($=257$)($\eta Wm^{-1}K^{-1}$)
 Nu: Nusselt 수
 Q : 필라멘트 표면으로부터 방출되는 열량(Wm^{-2})
 Re : Reynolds 수
 T : 필라멘트 온도(K)
 Ta : 상온(K)
 v : 필라멘트 속도(ms^{-1})
 W : 토출량(kgs^{-1})
 x : 방사선상의 위치(m)
 ε : 필라멘트의 열방사율
 η : 필라멘트의 신장 점도(Pas)
 λ : Stephan-Boltzmann 상수($=56.7$)
 ($nWm^{-2}K^{-4}$)
 ν : 공기의 동적 점도($=15.3$)(ηm^2s^{-1})
 ρ : 필라멘트의 밀도($Mg \cdot m^{-3}$)($=1.351 - 2.96$
 $\times 10^{-4}T(T < T_g)$, $1.441 - 5.15 \times 10^{-4}T(T > T_g)$)

참고문헌

- H. X. Nguyen and H. Ishida, *Polym. Composites*, **8**, 57(1987).
- 大越豊, *日本纖維學會誌*, **47**, 313(1991).
- D. R. Rueda, F. Ania, A. Richardson, I. M. Ward, and F. J. B. Calleja, *Polym. Commun.*, **24**, 258(1983).
- J. N. Hay, D. J. Kemnish, J. I. Langford, and A. I. M. Rae, *Polym. Commun.*, **25**, 175(1984).
- N. T. Wakelyn, *Polym. Commun.*, **25**, 306(1984).
- 青水二郎, 鞠谷雄士, 大越豊, 高久明, *纖維誌*, **41**, T461(1985).
- A. V. Fratini, E. M. Cross, R. B. Whitaker, and W. W. Adams, *Polymer*, **27**, 861(1986).
- D. J. Blundell and B. N. Osborn, *Polymer*, **24**, 953(1983).
- R. J. Abraham and I. Jaworth, *Polymer*, **32**, 121(1991).
- A. J. Waddon, M. J. Hil, and A. Keller, *J. Mat. Sci.*, **22**, 1773(1987).
- A. J. Lovinger and D. D. Davis, *Macromol.*, **19**, 1861(1986).
- A. J. Waddon, A. Keller, and D. J. Blundell, *Polym. Bull.(Berlin)*, **19**, 297(1988).
- 青水二郎, 鞠谷雄士, 大越豊, 高久明, *纖維誌*, **43**, 507(1987).
- M. Cakmak, *J. Polym. Sci. Polym. Lett.*, **27**, 119(1989).
- 青水二郎, 鞠谷雄士, 大越豊, 高久明, “纖維學會年次大會 研究發表會講演要旨集”, p. 1, 1986.
- 仲田茂, 山本善行(Toray), *特公昭 62-148524*.
- M. Day, D. Sally, and D. M. Wiles, *J. Appl. Polym. Sci.*, **40**, 1615(1990).
- 水野正春, 藤岡幸太郎, 仲田秀夫(Toray), *特公昭 57-191332*.
- 大越豊, 山崎岐貴廣, 鳥海浩一郎, 近田淳雄, “成形加工”, p. 243, 1990.
- 大越豊, 大島浩, 鳥海浩一郎, 近田淳雄, “纖維學會年次大會 研究發表會講演要旨集”, p. 252, 1989.
- 加瀬晋, 松尾達樹, *纖維誌*, **18**, 188(1965).
- 鞠谷雄士, 河原豊, 松居降之, 高久明, 青水二郎, 成形加工, **1**, 333(1989).
- 青水二郎, 島崎恒藏, 鳥海浩一郎, 三井孝夫, *纖維誌*, **25**, T34(1972).
- 大越豊, 近田淳雄, 鞠谷雄士, 青水二郎, *纖維誌*, **49**, 211(1993).
- 後藤善久, *工業材料(日)*, **33**, 80(1985).
- 妻藤照夫, 石田博士, *Plastics(日)*, **35**, 96(1984).
- 大越豊, 近田淳雄, 三枝伸司, 井出利彦, 鳥海浩一郎, *纖維誌*, **48**, 563(1992).