

Silane 가교 PE의 가교조건에 따른 열적특성 변화에 관한 연구

손 호 성 · 서 경 도*

금성전선연구소, *한양대학교 공업화학과
(1994년 8월 1일 접수, 1994년 9월 28일 채택)

Studies on the Thermal Properties of Silane Crosslinked Polyethylene Prepared by Various Crosslinking Conditions

Ho-Soung Sohn and Kyung-Do Suh*

Div. of Polym. Materials, GoldStar Cable R & D Center, Anyang 430-080, Korea

*Dept. of Ind. Chem., College of Eng., Hanyang Univ., Seoul 133-791, Korea

(Received August 1, 1994, Accepted September 28, 1994)

요 약 : 폴리에틸렌을 가교시키는 방법으로서 silane에 의한 가교를 행하였다. Silane 가교는 압출기를 이용하여 200~210°C 용융온도에서 반응압출시켜 vinyltrimethoxysilane (VTMOS)를 PE 주체에 그래프트시킨 후, 3가지 silane 가교조건(80°C 온수가교, 80°C air oven 가교, 상온대기방치 가교)으로써 물 또는 수분에 노출시켜 가교를 완성하였다. Silane 가교된 폴리에틸렌의 결정 용융온도(T_m)의 변화, 밀도의 변화, 가교의 속도 거동을 측정하여 수지의 silane 가교조건에 따른 열적특성 변화를 연구하였다. Silane 가교는 용융상태의 고온에서 가교시키는 과산화물 가교와는 달리 고체상태에서 가교가 일어나기 때문에 그 가교조건에 따라 결정용융온도, 결정도 및 결정성장, 가교속도, 밀도의 변화가 다르고 수지의 종류도 열적특성에 영향을 미침을 알았다. 상온대기방치 가교된 silane 가교 linear low density polyethylene(LLDPE)은 결정이 성장되면서 서서히 가교반응이 진행됨에 따라 DSC에서 2차 용융 피크가 생성되지 않았으며, 재결정화하면 결합된 가교 site의 결정화 방해현상에 의해 결정용융온도가 낮아지는 거동을 나타내었다.

Abstract: The silane crosslinking method was applied for the crosslinking of polyethylene (PE). Crosslinking of PE was performed by, first grafting vinyltrimethoxysilane (VTMOS) to the main chain of PE using an extruder at 200~210°C, followed by exposure to three different silane crosslinking conditions (1. immersed in 80°C water, 2. at 80°C air forced convection oven, 3. exposed to air at room temperature). The thermal characteristic changes of PE resins with respect to the silane crosslinking conditions were studied by measuring the crystalline melting temperature, density and crosslinking reaction rate. Because silane crosslinking was carried out at solid state, crystalline melting temperature, crystallinity, crystal growth rate, crosslinking reaction rate and the change in the density of silane crosslinked PE were affected by crosslinking condition and the type of base resin. The properties of silane crosslinked PE were different from those of peroxide crosslinked PE which was crosslinked at the molten state. It was found, from the result of DSC analysis, that silane crosslinked linear low density polyethylene(LLDPE) crosslinked at room temperature had no secondary melting peak because the crosslinking reaction proceeds slowly as the crystalline grows. After crystallization, the melting point of PE was lowered by crystalline interruption of crosslinked site.

1. 서 론

Silane 가교는 1967년 영국 Dow Corning사(초기 Midland Silicone사)에 의해 개발된 이래 플라스틱 산업에서 사용이 증가되어 왔다[1]. 이 공정은 blown film, 전선 절연, 발포, 파이프 제품의 고온 과산화물 가교공정에 대한 적당한 대응공정으로써 제시되어 왔으며, polyethylene(PE), ethylene-ethylacrylate(EEA), ethylene-vinylacetate(EVA), chlorinated polyethylene(CPE), 기타 에틸렌 공중합체와 polyvinylchloride(PVC)에 성공적으로 개발되어져 왔다.

플리에칠렌 가교는 사용 온도를 열가소성 PE보다 더 높일 수 있고 내 환경응력 균열성, 내 creep 성등을 향상시킬 뿐만 아니라 충전제의 투입이 어렵고 깨지기 쉬운 열가소성 고분자에 비해, 상대적으로 충전제의 양을 증가시킬 수 있는 장점을 갖는다[1-6, 23].

PE의 가교방법으로는 과산화물 가교, 전자선 조사 가교, silane 가교 방법 등이 있는데, 과산화물 가교는 액체 또는 고체형의 과산화물이 화학가교제로 사용되므로 고온에서 자유 라디칼반응에 의해 가교결합이 이루어지기 위해서는 증기, 고주파, 가스 등의 열매체가 사용되는 고가의 가교설비를 필요로 하며, 전자선(β 선) 조사에 의한 가교는 먼저 성형된 고분자 제품을 공기 또는 진공하의 상온에서 전자선 조사 장치를 이용하여 가교시키는 방법으로써, 고 에너지의 전자선 조사에 의해 생성된 고분자 사슬의 라디칼 결합에 의해 가교 반응이 이루어지며, 역시 고가의 전자선 조사 설비를 필요로 한다[16].

본 실험에서 행하여진 PE의 실란 가교는 과산화물 가교나 전자선 조사가교 방법과는 달리 가교를 위한 고가의 설비투자 없이 일반 열가소성 압출기를 이용하여 제품을 생산할 수 있는 장점 때문에 그 이용이 증가 되고 있는 방법이며, 성형된 고분자 제품을 간단히 온수에 침수 또는 수증기에 노출시키므로 가교를 완성할 수 있을 뿐만 아니라 별도의 공정없이, 옥내 또는 옥외의 자연대기 중에 제품을 장시간 방치만 하더라도 공기중 수분에 의해 가교가 진행되는 특징을 갖고 있다[12].

플리에칠렌 수지 및 전선제조회사를 중심으로 Silane 가교에 관해 연구된 내용은 공업적 응용, 반응속도, 고분자 물성에 관한 연구 등이며, 최근에는 silane 가교에 관한 연구가 플라스틱뿐만 아니라 고무

영역 까지 확대되어 활발히 진행되고 있다[8-15, 19-25].

본 연구에서는 플리에칠렌 수지 중 linear low density polyethylene(LLDPE)을 중심으로, 실험실적 방법으로 silane 가교를 행하였으며 수지 및 가교 조건에 따른 가교속도 거동, 가교과정에 수반되어지는 결정용융 온도의 변화 등을 측정하여 silane 가교 플리에칠렌의 수지별 가교조건에 따른 열적특성 변화를 검토하여 보았다.

2. 실험

2.1. 시약 및 기기

본 실험에 사용된 PE 수지는 짧은 side chain을 가진 대표적인 LLDPE 3종과 밀도가 다소 낮은 High Density PE(HDPE) 1종이며 그 특성은 Table 1에 도시하였다. 기본 수지의 blend는 LLDPE와 HDPE를 각각 50/50 비로 혼합해서 사용했다.

기타 첨가제로는 vinyltrimethoxysilane(VTMOS), di-cumyl peroxide(DCP), di-n-butyltin di-laurate(DBTDL)와 hindred phenol계 산화 방지제를 사용하였으며 이들은 Table 2와 같으며 기본배합으로서 VT MOS 1.8 phr, DCP 0.09 phr, DBTDL 0.05 phr를 기준하였다.

본 실험에 사용된 기기로서, Extruder는 Haake Rheocord 90, 적외선 스펙트라는 Perkin-Elmer IR-598, 열분석장치는 Dupont DSC-901, 밀도측정에는 Sartorius Densimeter AC-210S 등을 사용했다.

Table 1. Physical Parameter of Tested Polyethylenes

Physical Parameter	PE-LLD			PE-HD
	LLD1	LLD2	LLD3	
Density(g/cm ³)	0.920	0.919	0.919	0.941
MFI				
2.16/190(g/10min)	0.7	1.0	0.9	0.3
DSC T _m (°C)	114	115	122	126
Crystallinity(%)	47	48	44	67
M _w (g/mol)	130,000	150,000	140,000	186,000
MWD	14	6	6	16
Comonomer(%)	7	7	7	2
	(Butene)	(Butene)	(Butene)	(Butene)
OIT 200°C				
ISO(min)	148	19	20	23

2.2. Silane 가교

본 실험에서 행한 가교 과정을 Fig. 1에 도시하였다.

우선 PE에 VT MOS 1.8phr, DCP 0.09phr, DBTDL 0.05phr과 산화방지제인 Irganox 1010을 적당량 첨가하여 혼합한 후, 압출에 의해 silane을 그래프트 시킨 다음 시트로 제조한 뒤 온수, Hot air, 상온대기 가교법에 의해 가교를 행했다.

2.3. 물성 시험

가교결합된 PE의 gel 분율은 ASTM D 2765-68의 용매추출법으로 측정하였다. 1mm×1mm×1mm 크기의 가교된 시편 0.300±0.015g을 120mesh stainless steel망에 넣고, xylene 내에서 12시간 동안 추출한 후 100°C의 진공 oven내에서 12시간 동

안 건조시켜 그 무게 감량으로부터 gel 분율을 구하였으며, gel 분율값은 3개 값의 평균으로 하였다.

DSC를 사용하여 열분석을 실시하였다. 측정온도 범위는 30~200°C로 하였고, Aluminium pan을 사용하여 승온 속도는 10°C/min, N₂ 가스 유량은 30ml/min, 시료의 양은 5mg으로 하여 측정하였다. 2차 scan을 위한 냉각조건은 실내 자연 냉각으로 하였으며 curve에 1, 2차 scan 구분을 하되, 표시가 없는 것은 1차 scan을 기준하였다.

IR를 사용하여 Silane 가교반응 과정을 확인하였다. 시료는 유압 press에서 제조되었으며, 시료 제조 조건은 160°C에서 5분 예열 후 가압한 상태에서 5분간 성형하였다. 이때 압력은 200~250kgf/cm²으로 하였고 성형된 30μm 정도의 필름시료로 측정하였다.

Table 2. Ingredients and their Descriptions

Ingredient	Formula and Nomenclature	Maker
VTMOS KBM-1003	$CH_2=CH-Si(OCH_3)_3$ Vinyltrimethoxy silane	Shinetsu
DCP	$\begin{array}{c} CH_3 \quad CH_3 \\ \quad \\ -C-O-O-C- \\ \quad \\ CH_3 \quad CH_3 \end{array}$ Dicumyl Peroxide	Nippon Petrochemical
Antioxidant Irganox 1010	$\begin{array}{c} C(CH_3)_3 \\ \\ HO-C \\ \\ C(CH_3)_3 \end{array} - CH_2CH_2COCH_3$ Tetrakis[methylene-3 (3,5-di-t-butyl-4-hydroxy -phenyl)propionate]	Cibageogy
DBTDL T-12	$\begin{array}{c} O \\ \\ CH_3(CH_2)_3 - O - C - (CH_2)_{10}CH_3 \\ Sn \\ CH_3(CH_2)_3 - O - C - (CH_2)_{10}CH_3 \\ \\ O \end{array}$ Dibutyltin dilaurate	DABCO

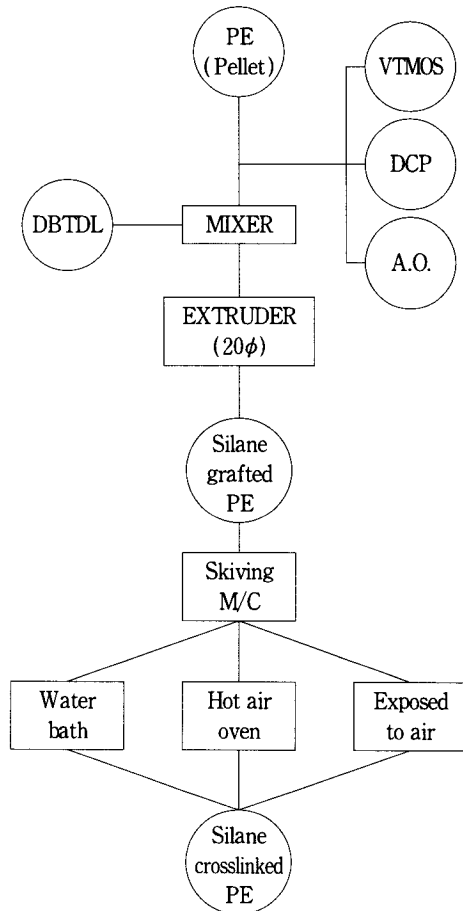


Fig. 1. Schematic diagram of experimental procedure.

Instron 인장시험기를 이용하여 인장강도 및 신장률을 측정하였다. 시편은 ASTM D 638-90에 따라 제작하였다. Cross head speed는 200mm/min으로 하였으며 5개의 시편을 시험하여 평균값을 취하였다.

IEC 540-83에 따라 제작한 시편으로 200°C oven에서 Hot-set 시험을 행하였다. 표점거리를 20cm로 표시한 시편에 20N/cm²의 하중을 가하고 15분 후에 신장된 표점거리를 측정하였으며, Hot-elongation 값은 이 표점거리의 신장률로 하였다.

밀도 시험은 Densimeter를 사용하였고, 3개의 시편을 시험하여 평균값을 취했으며 시험온도는 23±1°C로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Silane 가교

Silane 가교시 silane의 그래프트율은 가교도에 직접 크게 영향을 미치게 되므로 그래프트 반응온도 및 시간이 중요한데, 반응압출에 있어서 라디칼 개시제로 DCP를 사용한 경우에는 200~220°C 그래프트 반응온도가 최적이며 그래프트 반응시간은 압출기 screw rpm이 상승하게 되면 shear rate의 증가에 따라 자재 발열량의 증가가 수반되므로 2차적인 의존성은 있으나 크게 좌우되지 않는 것으로 잘 알려져 있다[5].

PE-LLD3의 silane 그래프트 반응, 그래프트된 VT MOS 작용기에서의 가수분해 및 축합반응에 의한 siloxane(Si-O-Si) 가교결합 과정을 IR 스펙트럼 변화를 통하여 확인하였다. Fig. 2에 VT MOS, PE-LLD3와 VT MOS가 그래프트된 PE-LLD3 및 Silane 가교된 PE-LLD3(XLPE-LLD3, 80°C×4 및 60hrs 온수가교)의 IR 스펙트럼을 비교하였다. Fig. 2A를 보면 750~1250cm⁻¹ 영역에서 서로 간섭하지 않는 VT MOS의 특성 피크, 즉 1193cm⁻¹의 δ(O)-CH₃, 1088cm⁻¹의 (Si)-O-C 비대칭 stretching mode, 1009와 965cm⁻¹의 δCH₂=CH 및 815와 770cm⁻¹의 SiO₂ 피크가 나타난다[7]. VT MOS가 그래프트된 PE-LLD3 스펙트럼(Fig. 3C)은 그래프트 반응에 의하여 1009와 965cm⁻¹의 CH₂=CH 특성 피크가 없어진 것을 보여주며, 80°C 수중에서 silane 가교시킨 IR 스펙트럼(Fig. 3D, E)는 methoxy group의 가수분해 반응의 진행에 따라 1193cm⁻¹ 및 1088cm⁻¹ 특성 피크가 감소하고 silanol group끼

리의 축합반응이 진전되어 1030cm⁻¹의 Si-O-Si 특성 피크가 폭넓게 증가하는 siloxane 가교결합 반응의 진행을 보여주고 있다.

가교도 척도로 사용되는 Hot-set 시험의 결과(Fig. 3), 가교시간 증가에 따라 Hot elongation이 감소하는 차이로부터 공중합체가 많이 사용되고 밀도가 낮은 PE-LLD3가 결정도가 높고 분지도가 적은 PE-HD보다 가교속도가 빠른 것을 확인할 수 있는데, 이것은 폴리에틸렌의 silane 가교에서는 수지의 구조 등에 크게 영향받는 것을 나타낸다. 또 PE-LLD3와 PE-HD의 동량 블랜드물의 반응속도는 LLDPE 물성에 더 크게 영향받아 빨라짐을 알 수 있었다.

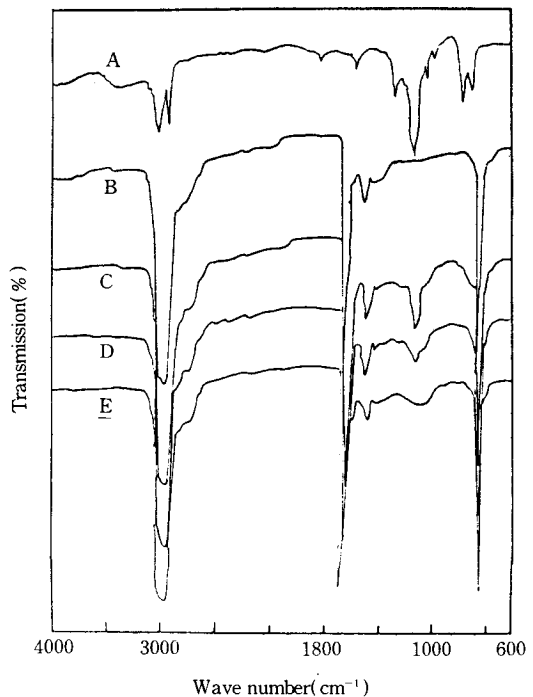


Fig. 2. Schematic diagram of experimental procedure.

- (A) VT MOS
- (B) PE-LLD3
- (C) Silane Grafted PE-LLD3
- (D) Silane XLPE-LLD3(at 80°C water for 4 hrs)
- (E) Silane XLPE-LLD3(at 80°C water for 60 hrs)

3. 2. Silane 그래프트 PE의 열적특성

폴리에틸렌에서의 silane 그래프트반응의 결정용융 특성과 그래프트 반응에서의 촉매가 어떤 영향을 미치는지 알아보기 위해 DSC에 의한 열분석과 비중시험을 하였다.

Fig. 4는 PE-LLD3와 VT MOS로 그래프트된 PE-LLD3의 DSC 열분석 결과를 비교한 것인데 VT MOS로 그래프트된 PE-LLD3의 경우(Fig. 4B), 용융된 상태에서 그래프트된 VT MOS의 사슬이 결정화를 방해하게 되어 결정용융 온도가 그래프트 되지 않은 PE-LLD3의 결정용융온도(2차 scan; Fig. 4A) 보다 약 3°C 낮은 온도에서 나타나 있으며 결정도가 낮아져서 밀도가 약 0.006 낮게 나타나고 있다.

Fig. 5은 VT MOS로 그래프트된 PE-LLD1의 촉매 유무에 따른 DSC 열분석 결과를 비교한 것이며, DBTDL 촉매 0.05%가 투입된 VT MOS 그래프트된 PE-LLD1(Fig. 5B)는 silane 가교구조를 형성함으로써 촉매가 투입되지 않은 것보다 약간 폭넓은 결정용융 피크를 나타낸다(Table 3 참조).

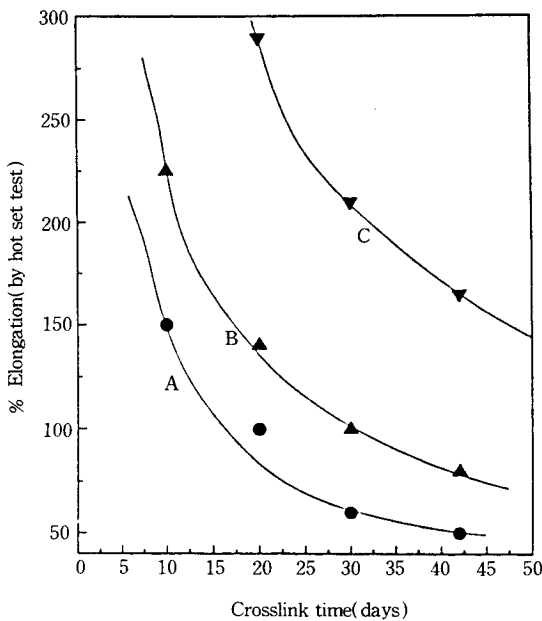


Fig. 3. Comparison of cure kinetics of silane XLPE by hot-set test.
 (A) PE-LLD3
 (B) PE-LLD3+HD(50/50)
 (C) PE-HD

3. 3. Silane 가교조건에 따른 XLPE의 물성 변화

Silane 가교방법은 용융상태의 고온에서 가교시키는 과산화물 가교와는 달리 고체상태의 저온에서 가교가 일어나기 때문에 그 가교조건에 따른 물성 변화를 알아보기 위해 PE 수지별 가교조건에 따른 silane 가교 PE의 DSC 열분석, 밀도시험을 행하였다.

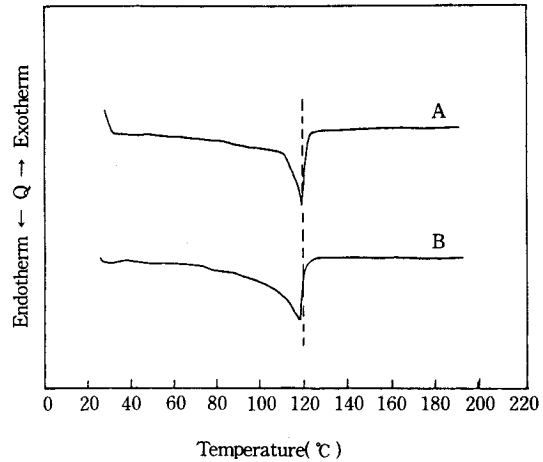


Fig. 4. Effect of VT MOS grafting on DSC curve.
 (A) PE-LLD3(2nd scan)
 Density: 0.919
 (B) VT MOS grafted PE-LLD3
 Density: 0.913

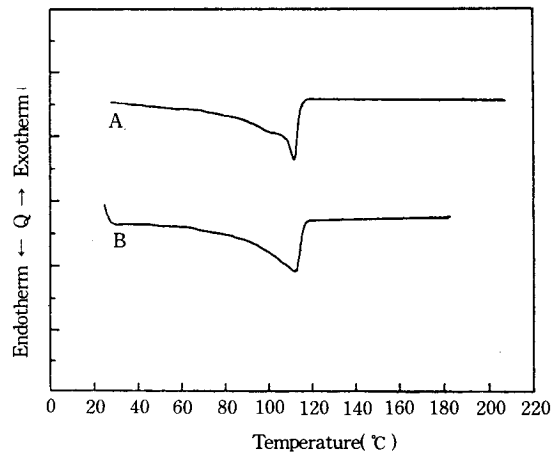


Fig. 5. Effect of catalyst on silane grafted PE-LLD1.
 (A) No cat. (B) With 0.05% cat.

3.3.1. 촉매의 영향

80°C 수중에서 20시간 silane 가교된 PE-LLD1으로 촉매의 유무에 따른 물성을 Table 3에서 비교하면, 촉매가 투입되지 않은 경우에 있어서 gel 분율(가교도)은 0.5%로 silane 가교반응이 별로 진행되지 않은 것을 알 수 있으며 결정용융온도(DSC) 보

Table 3. Physical Properties of Silane XLPE-LLD1 with and without Cat.; Crosslinked in Water(80°C×20hrs)

Properties		No cat.	With cat. (0.05phr)
Gel Content(%)		0.5	56.4
Tensile Strength(kg/min ²)		1.0	1.8
Elongation(%)		660	570
After aging (136°C×7days)	T/S(kg/min ²)	0.55	1.44
	E/L(%)	693	541.5

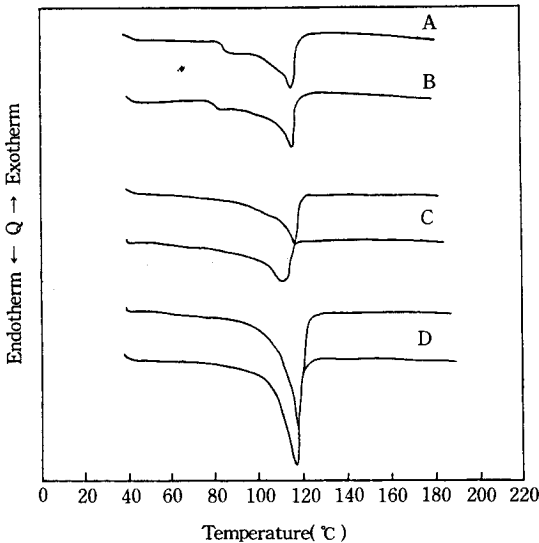


Fig. 6. Comparison of DSC curves for silane XLPE.
 (A) Crosslinked in air oven at 80°C for 4hrs (LLD3, gel% 65)
 (B) Crosslinked in water at 80°C for 4hrs (LLD3, gel% 73)
 (C) Crosslinked to air at room temp. for a month(LLD3, gel % 72; 2nd-scan)
 (D) Crosslinked to air at room temp. for a month(HD, gel % 52; 2nd-scan)

다 높은 136°C에서 녹아 내리지 않고 노화시험이 가능한 것으로 보아 gel 분율이 낮더라도 어느 정도 열변형 온도가 높아진다는 것을 알 수 있었다.

3.3.2. 열적 특성 변화

3가지 가교조건에서 silane 가교된 PE-LLD3의 DSC 분석을 통한 결정용융특성 변화를 알아보았다.

80°C에서 4시간 가교된 Fig. 6의 A, B는 silane 그라프트 폴리에틸렌의 DSC 열분석 결과(Fig. 5B)에 없었던 2차 결정용융 피크가 나타나고 있는데, 이는 고온 가교나 수중가교를 단시간에 시킬 경우 가교에 의해 사슬이 접근됨으로써 비결정영역에서 새로운 결정이 생성될 가능성이 있고, 이것이 2차 용융피크로 나타난다고 생각되어진다. 한편, 상온에서 한 달 대기방치 가교시킨 Fig. 6C의 경우에는 gel 분율이 72% 수준으로 높음에도 2차 결정용융 피크는 나타나지 않았다.

이는 대기방치 silane 가교시, 결정부분의 성장이 진행되면서 동시에 고체상태에서 서서히 가교반응이 진행되므로, 장시간에 걸친 결정부분의 완전 재배열에 의해 나타나는 현상임을 알 수 있었으며, 대기방치 silane 가교시 결정성장으로 해석되는 Fig. 7의

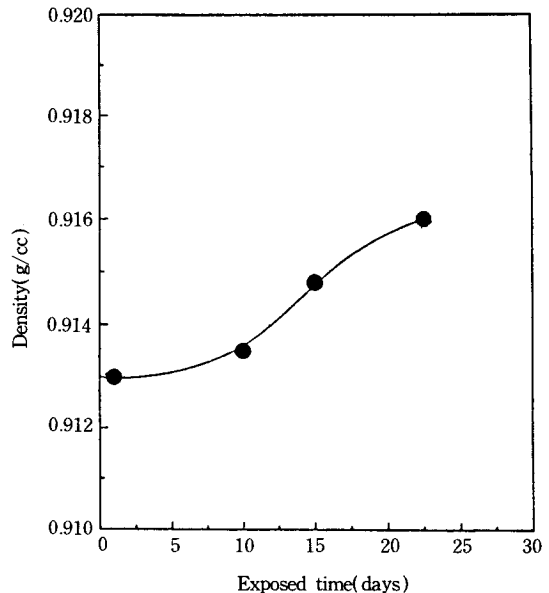


Fig. 7. Changes of density vs. exposed time of silane grafted PE-LLD3 samples were exposed to air at room temp. and density was measured at 23°C.

가교시간 증가에 따른 밀도증가 경향으로도 확인할 수 있었다. 또 Fig. 6B에서 수중에서 가교한 PE의 2차 결정용융온도가 더 낮은 온도에서 나타나는데 이는 가교밀도 증가에 따른 Mc(Molecular Weight between Crosslinks)의 차이에 의한 것으로 추정된다. 한편, Fig. 6C와 D에서 한 달 상온 대기방치 가교된 PE-LLD3과 PE-HD의 2차 scan시 결정용융온도가 낮아지는데 이는 용융 및 결정 재배열 과정에서의 결합된 가교 site의 결정화 방해현상에 의해 나타난다고 생각되어진다.

4. 결 론

Silane 가교조건(80°C 온수, 80°C air oven, 대기방치)에 따른 열적특성 변화에 대한 본 연구의 결론은 다음과 같다.

1. 폴리에틸렌의 Silane 가교반응은 압출기에서 200~210°C 용융온도로 반응압출하여 폴리에틸렌 주쇄에 VTMS를 그래프트시키는 반응, 물에 의한 VTMS작용기에서의 가수분해 및 축합반응인데, IR을 이용하여 그 반응과정을 확인할 수 있었다.

2. 상온대기방치 silane 가교시 LLDPE의 silane 가교반응 속도가 결정도가 높고 분지도가 적은 HDPE 보다 빠른 것을 Hot-set 시험을 통하여 확인할 수 있었으며, LLDPE와 HDPE의 동량 블랜드물의 반응속도는 LLDPE 물성에 더 크게 영향 받아 빨라짐을 알 수 있었다.

3. 폴리에틸렌 주쇄에 그래프트된 VTMS는 용융 상태에서 폴리에틸렌의 결정화를 방해하게 되어 폴리에틸렌의 결정도를 감소시키는 것을 확인할 수 있었고, 80°C에서 가교된 LLDPE는 2차 결정 용융 피크가 생성되는 반면, 동일한 gel 분율을 가진 상온대기방치 가교된 silane 가교 LLDPE는 용융 피크가 거의 생성되지 않았다. 이는 대기방치 가교시 결정성장과 동시에 고체상태에서 서서히 가교반응이 진행된 결과에 기인되는 것을 알 수 있었으며, 대기방치 가교분을 재결정화 시킨 후 DSC에서 재 scan 하면 결합된 가교 site의 결정화 방해 현상에 의해 결정용융온도가 낮아지게 됨을 알 수 있었다.

참고 문헌

1. J. M. Charrier, "Polymeric Materials and Pro-

cessing", Hanser, 62(1991).

2. H. Saechtling, "Plastics Handbook", Hanser, 9 (1987).
3. M. Chanda and S. K. Roy, "Plastics Technology Handbook", 34(1987).
4. 朴承國, "폴리에틸렌 樹脂", 大光 書林(1976).
5. M. G. Vornokov, V. P. Mileshevich, and Y. A. Yuzhelevkii, "The Siloxane Bond", Consultants Breau, 20(1978).
6. D. V. Rosato and D. V. Rosato, "Plastics Processing Data Handbook", Van Nostrand Reinhold, 9(1990).
7. G. Socrates, "Infrared Characteristic Group Frequencies", John Wiley & Sons, 126(1980).
8. B. Tomas and M. Bowreg, *Wire J.*, May, 88 (1977)
9. D. J. Bullen, G. Capaccio, and C. J. Frye, *British Polym. J.* 21, 117(1989).
10. C. Currat, *Wire J.*, June, 60(1984).
11. S. Ultsch and H. G. Fritz, *Kunststoffe* 79, 1051 (1989).
12. B. Topcik, *Rubber & Plastics News*, 14(1990).
13. B. Stohrer, H. Kurrer, R. Stengler, and G. Weis, *Kunststoffe* 79, 1165(1989).
14. I. Kelnar and M. Schatz, *J. Appl. Polym. Sci.*, 48, 669(1993).
15. V. R. Land and E. K. Easterbrook, *Polym. Eng. Sci.*, 18, 1135(1978).
16. 金子秀男, "架橋設備 핸드ブシグ", 大成社, 55 (1983).
17. 山下晋三, 金子東助, "架橋劑 핸드ブシグ", 大成社, 18(1981).
18. 猿渡健市, "酸化防止劑 핸드ブシグ", 大成社, 190(1978).
19. Robert Bloor, *Plast. Technol.*, Feb., 83(1981).
20. H. G. Scott and J. F. Humphries, *Mod. Plasti.*, 50, 82(1973).
21. Sumitomo Bakelite Co., Ltd., The World Electrotechnical Congress, Jun.(1977).
22. U. P. Hochstrasser, *Wire Asia*, Jun.(1985).
23. M. Narkis, A. Tzur, and A. Vaxman, *Polym. Eng. Sci.* 25, 857(1985).
24. I. O. Salyer and J. E. Davison, *J. Appl. Polym.*

Sci., **28**, 2903(1983).

ta, Makromol. Chem., **186**, 2275(1985).

25. A. Yamada, Y. Shiokaramatsu, and S. Yamashi-