

Modified Polystyrene/Polymethacrylate 블렌드의 상용성에 대한 분자구조 변화의 영향

구 충 완 · 김 형 일[†] · 김 병 철*

충남대학교 공과대학 정밀공업화학과, *전북대학교 화학공학부
(1999년 5월 10일 접수, 1999년 6월 5일 채택)

Effect of Variation in the Molecular Structure on the Miscibility of Modified Polystyrene/Polymethacrylate Blends

Chung-Wan Koo, Hyung-Il Kim[†], and Byeong Cheol Kim*

Department of Fine Chemicals Engineering and Chemistry, Chungnam National University, Taejeon 305-764, Korea

*Faculty of Chemical Engineering and Technology, Chonbuk National University, Chonju 561-765, Korea

(Received May 10, 1999; accepted June 5, 1999)

요약: 비상용성인 polystyrene(PS)와 polymethacrylate(PMA)의 블렌드에서 분자간 수소결합이 가능하도록 구성고분자를 변형하였다. 공중합을 통해 hydroxystyrene 함량이 몰분율로 각각 7%, 10%, 18% 도입된 poly(styrene-co-4-hydroxystyrene) (modified polystyrene, MPS)을 합성하여 블렌드의 상용성 변화를 살펴보았다. 또한 PMA의 측쇄의 크기가 분자간 수소결합 형성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 각각 methyl기, butyl기, hexyl기, ethylhexyl기의 측쇄를 갖는 PMA를 선정하였다. 그 결과 수산기의 함량이 증가함에 따라 분자간 수소결합 형성이 증가하였다. PMA의 측쇄의 크기에 따라 수소결합 형성 정도가 영향을 받아 상용성에 큰 차이가 나타남을 온도변화에 따른 상변화 거동을 통하여 확인하였다. 측쇄의 크기가 증가됨에 따라 입체장애 효과와 증가된 사슬의 운동성 때문에 분자간 수소결합의 형성 및 수소 결합력은 크게 감소하였다.

Abstract: The component polymer was modified to enable the formation of intermolecular hydrogen bonding in the immiscible polystyrene(PS)/polymethacrylate(PMA) blends. The mole percentages of hydroxystyrene of the poly(styrene-co-4-hydroxystyrene) copolymer(modified polystyrene, MPS) were controlled to 7%, 10% and 18%, respectively. MPS was used with PMA to study the variation of the miscibility in blends. PMA which had such different length of side chain as methyl, butyl, hexyl and ethylhexyl, respectively, was selected to study the effect of side chain length on the formation of intermolecular hydrogen bonding. As the hydroxyl content of MPS increased, the formation of intermolecular hydrogen bonding increased. The length of side chain of PMA had enormous effect on the miscibility of blend as confirmed from the result of cloud point measurement. As the length of side chain increased, the formation and the strength of intermolecular hydrogen bonding decreased severely due to the steric effect and the increased chain mobility.

Keywords: Blend, Hydrogen bond, Side chain, Miscibility, Modification

1. 서 론

고분자 블렌드의 상용성을 설명하는 데는 혼합시의 자유에너지 (ΔG_m)를 나타내는 열역학식을 주로 사용한다[1].

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$$

이 식에서 ΔH_m 과 ΔS_m 은 각각 혼합시의 엔탈피와 엔트로피 변화이다. 균일한 혼합을 이루고 있는 상태가 열역학적으로 유리한 방향인가 하는 여부는 ΔG_m 의 부호로 판단될 수 있는데 이것이 음의 부호를 갖게 되면 혼합된 상태가 유리한 방향임을 알 수 있다. 또한 혼합된 상태가 안정하게 유지되기 위해서는 $(\partial^2 \Delta G_m / \partial \phi_i^2)_{TP} > 0$ 이 만족되어야 한다.

높은 분자량을 갖는 고분자의 경우 혼합시 ΔS_m 의 값은 매우 작

기 때문에 고분자 블렌드에 있어서 혼합시의 ΔG_m 은 주로 ΔH_m 에 의해 영향을 받게 된다. 따라서 고분자 블렌드에 있어서 상용성을 부여하기 위하여 ΔH_m 을 조절할 수 있는 방법을 적용하는 것은 매우 유용한 방법이라 할 수 있다. 이러한 방법들 중에는 고분자들 사이에 분자간 수소결합, dipole-dipole interaction, acid-base interaction 등의 특별한 분자간 상호작용이 일어나도록 한 것이 많이 보고되고 있다[2-6].

분자간 상호작용의 형성에는 기능성기의 존재뿐만 아니라 기능성기의 거동에 관련되는 분자 구조적 요소도 많은 영향을 미칠 것으로 판단되어 본 연구에서는 고분자 블렌드 구성 성분의 분자구조를 체계적으로 변화시켜 가며 분자간 상호작용 형성 및 이에 따른 상용성의 변화를 연구하였다. 이를 위해 비상용성인 PS와 PMA의 블렌드에서 분자간 수소결합 상호작용이 가능하도록 수산기를 도입한 개질PS(MPS)를 합성하여 사용하였다. 또한 PMA 측쇄의 길이를 변화시켜 가면서 MPS와의 분자간 수소결합 상호작용 형성에 미치는 영향과 이로 인해 나타나는 블렌드의 상용성의 변화를 조사하였다.

[†] 주 저자 (e-mail: hikim@hanbat.chungnam.ac.kr)

2. 실험

2.1. 재 료

2.1.1. Poly(methyl methacrylate) (PMMA)

Methyl methacrylate(MMA)는 Aldrich사의 시약을 정제하여 사용하였다. 중합억제제인 hydroquinone은 5% NaOH 수용액으로 세척하여 제거한 후 증류수로 두 번 세척하였다. 이어서 CaCl₂와 CaH₂로 건조한 후 진공증류로 정제하였다. 개시제로 사용된 α, α' -azobis(isobutyronitrile)(AIBN)은 재결정시켜 정제하였다. 65 °C 온도에서 12시간 동안 중합하여 PMMA를 제조하였다. PMMA는 tetrahydrofuran(THF)에 용해시킨 후 methanol에 침전시켰고 여과된 PMMA는 80 °C 진공 오븐에서 3일간 건조시킨 후 실험에 사용하였다.

2.1.2. Poly(butyl methacrylate) (PBMA), Poly(hexyl methacrylate) (PHMA), Poly(2-ethylhexyl methacrylate) (PEHMA)

PBMA, PHMA, PEHMA는 모두 Aldrich사의 시약을 사용하였다. PBMA는 dichloromethane에 용해시켜 용액으로 만든 후 methanol에 침전시켜 정제하였다. Toluene에 용해된 상태로 구입된 PHMA, PEHMA는 100 °C 진공 오븐에서 3일간 건조시켜 용매를 제거하였다.

2.1.3. Poly(styrene-co-4-hydroxystyrene) (MPS)

Styrene과 4-hydroxystyrene을 사용하여 공중합체를 제조한 후 가수분해 반응을 거쳐 MPS를 합성하였다. 가수분해 반응은 1% hydrazine hydrate와 0.5% 물을 포함하는 dioxane하에서 진행되었다[7]. 공중합 반응에서의 전환율을 15%로 제한시켜 공중합체 조성의 변화가 크게 되지 않도록 하였다[8]. Styrene과 4-hydroxystyrene의 반응성비는 $r_1(\text{styrene}) = 0.80$, $r_2(4\text{-hydroxystyrene}) = 1.02$ 이며, 제조되는 MPS 공중합의 형태는 랜덤 공중합체이다. 공중합체의 분석에는 ¹H NMR을 이용하였다. 1.6(aliphatic backbone), 2.3(methyl), 6.4(hydroxyl)와 6.9 ppm(aromatic)에서 해당 피크를 확인할 수 있었다. 본 연구에 사용된 MPS는 7%, 10%, 18%의 수산기가 도입된 것을 사용하였으며, 수산기의 함량은 원소 분석기를 이용하여 확인하였다. 사용된 고분자들과 그 특성을 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Characteristics of Poly(styrene-co-4-hydroxystyrene) and PMA

Sample	mole % of 4-hydroxy styrene	M _n	M _w	T _g (°C)
MPS(7)	7	1.6×10 ⁴	2.3×10 ⁴	110
MPS(10)	10	1.3×10 ⁴	2.2×10 ⁴	113
MPS(18)	18	2.3×10 ⁴	3.6×10 ⁴	114
PMMA	-	14.5×10 ⁴	22.5×10 ⁴	126
PBMA	-	-	33.7×10 ⁴	15
PHMA	-	-	40.0×10 ⁴	-5
PEHMA	-	-	12.3×10 ⁴	-10

2.2. 블렌드 시료의 제조

MPS와 PMA를 toluene 또는 THF에 용해시켜 12.5 wt % 블렌드 용액을 제조하였다. 상온에서 glass microscope slide 위에 2~3 방울의 용액을 캐스팅하여 필름을 제조하였다. 용매를 제거하기 위

해 상온에서 1일간 건조한 후 100 °C 진공 오븐에서 3일간 더 건조시켰다.

2.3. Cloud point 측정

광학현미경에 장착된 Mettler FP-90 Hot-Stage를 사용하여 cloud point를 측정하였다. Glass microscope slide 위에 올려진 블렌드 필름을 2 °C/min의 승온 속도로 30 °C에서 250 °C까지 가열시켰다. 이때 광학현미경의 접안렌즈에 연결된 photocoil을 사용하여 투과광의 세기를 측정하였으며, 투과광의 세기가 갑자기 감소되는 시점의 온도를 cloud point로 정하였다.

2.4. 유리전이 온도(T_g) 측정

TA Instrument DSC2010 calorimeter를 사용하여 T_g를 측정하였다. 5~10 mg 정도의 시료를 사용하여 질소 분위기에서 DSC cell 안에서 -40 °C에서 160 °C 또는 200 °C까지 10 °C/min의 승온 속도로 가열하여 열이력을 제거하였다. 이어서 10 °C/min의 속도로 -40 °C까지 냉각시킨 후, 다시 -40 °C에서 160 °C 또는 200 °C까지 10 °C/min의 승온속도로 재가열시켰다. 이때 2차 승온과정에서 나타나는 transition에 대해서 mid-point의 값을 T_g로 정하였다.

2.5. FT-IR Spectroscopy

FT-IR spectroscopy는 Nicolet magna 560 FT-IR spectrometer를 사용하여 resolution 2 cm⁻¹로 64 scan을 signal average 하였다. KBr window에 블렌드 용액을 캐스팅한 후 상온에서 1일간 건조한 후 100 °C 진공 오븐에서 3일간 더 건조시켜 필름을 형성시켰고 이를 FT-IR 시료로 사용하였다.

3. 결과 및 토의

3.1. 블렌드의 visual observation과 용매효과

Toluene 또는 THF를 사용하여 제조한 블렌드 용액은 모두 투명하였다. 그러나 블렌드 용액을 glass microscope slide 위에 캐스팅한 후 건조시켜 제조한 블렌드 필름의 투명도는 사용된 용매에 따라 서로 다르게 나타났다. Toluene을 용매로 사용한 경우에는 투명하였으나, THF의 경우에는 불투명하였다. 이러한 현상은 용매가 고분자 블렌드의 상용성에 영향을 미치는 것에 대해 이미 보고된 여러 문헌을 토대로 해석될 수 있다[5,9-12]. THF의 에테르기인 MPS의 수산기와 수소결합을 이룰 수 있다. 따라서 캐스팅한 후 THF를 증발시키에 따라 THF와 수소결합을 이루고 있던 MPS의 수산기가 self-association을 형성하여 PMA의 carbonyl기와와 분자간 수소결합 형성이 제약을 받고 따라서 상용성이 저하된 상태의 블렌드를 형성하게 된다. 반면에 toluene의 경우에는 구성 고분자간의 수소결합 형성에 용매가 경쟁적으로 참여할 수 없으므로 구성 고분자간 수소결합 형성이 충분히 가능하여 상용성이 우수한 블렌드를 형성하게 된다.

3.2. 블렌드의 cloud point 변화거동

Toluene을 사용하여 제조한 MPS와 PHMA 또는 PEHMA의 블렌드 필름을 30 °C에서 200 °C까지 가열했을 때 어느 온도 범위에서 투명한 필름이 불투명하게 변화되는 것이 관찰되었다. 반면 MPS와 PMMA 또는 PBMA의 블렌드에서는 이러한 변화가 관찰되지 않았다. 이러한 실험결과 PMA의 측쇄 길이가 블렌드의 상용성에 많은 영향을 미친다는 것을 알 수 있는데 Table 2에 나타난 것과 같이 PMA의 측쇄 길이가 클수록 상용성을 유지하는 온도 영역이 작아짐을 확인할 수 있다. 이것은 PMA에 있어서 측쇄 길이가 증가됨에 따라 더 낮은 T_g를 갖게 되고 이에 따라 PMA의

Table 2. Variation in Phase Behavior of the MPS/PMA Blends(50/50 wt %) during Heating Cycle from 30 °C to 200 °C

Sample	Casting from toluene solution			Casting from THF solution		
	Heating		Cloud point	Heating		Cloud point
	before	after		before	after	
MPS(18)/PMMA	transparent	transparent	>200°C	opaque	opaque	-
MPS(18)/PBMA	transparent	transparent	>200°C	opaque	opaque	-
MPS(18)/PHMA	transparent	opaque	185°C	opaque	opaque	-
MPS(10)/PHMA	transparent	opaque	180°C	opaque	opaque	-
MPS(7)/PHMA	transparent	opaque	160°C	opaque	opaque	-
MPS(18)/PEHMA	transparent	opaque	114°C	opaque	opaque	-

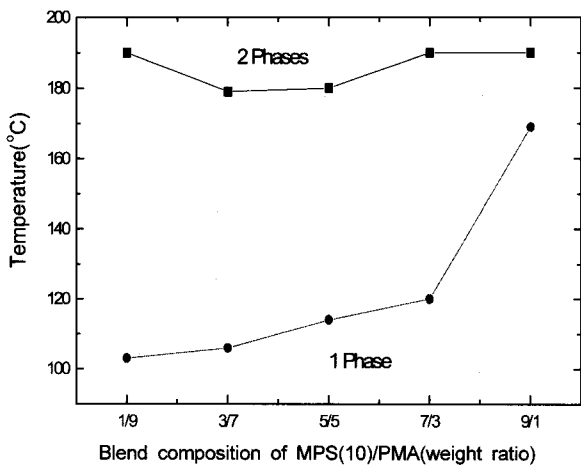


Figure 1. The cloud point curve of MPS(10)/PMA blends: ■ MPS(10)/PHMA blend, ●MPS(10)/PEHMA blend.

운동성이 증가되며 또한 carbonyl기 주위의 입체장애 효과로 인하여 수소결합 형성이 상대적으로 더욱 제약되어 고분자 블렌드의 상용성이 저하된 것으로 판단된다. 하지만 PMMA와 PBMA의 경우는 MPS와의 분자간 수소결합 형성이 충분히 이루어져 실험온도인 200 °C 이하에서는 상분리 현상을 나타내지 않았다. Figure 1에 는 블렌드 조성에 따른 cloud point의 변화를 나타내었다. MPS/PMA 블렌드는 전형적인 LCST(lower critical solution temperature) 거동을 보여 주었는데, 이때 PMA의 측쇄 길이가 증가하면 상용성이 유지되는 영역이 크게 감소하는 것을 확인할 수 있었다. Table 2의 PHMA 블렌드를 보면 MPS의 수산기 농도가 감소함에 따라 구성 고분자간 수소결합 형성이 감소하게 되고 따라서 cloud point가 감소함을 알 수 있다. 이러한 실험 결과들로부터 구성 고분자간의 수소결합 형성정도가 블렌드의 상용성에 주된 역할을 하고 있음을 알 수 있었다.

3.3. 블렌드의 유리 전이 온도(T_g) 거동

Toluene을 사용하여 제조한 블렌드 시편의 열이력을 제거하기 위해서 200 °C까지 1차 가열 및 냉각을 거친 후 2차 승온 과정에서 T_g를 측정하였고 그 결과를 Table 3에 나타내었다. 200 °C까지의 1차 승온 과정을 거치는 동안에 블렌드의 상변화가 나타나도록 하였고 그 결과 Table 2에 나타난 것과 같이 200 °C 이하에서 cloud point를 나타냈던 블렌드에 있어서는 DSC 측정 결과 2개의 서로 다른 T_g를 관찰할 수 있었다. 반면 200 °C까지 상용성이 유지되었던 블렌드에 대해서는 1개의 T_g만이 관찰되었다. 이와 같은 T_g 측정 결과 블렌드의 상거동 변화와 일치되는 결과를 확인할 수 있었다.

Table 3. Variation in T_g of the MPS/PMA Blends(50/50 wt %) during Heating to 200 °C

Sample	T _g (°C)
MPS(18)/PMMA	99.08
MPS(18)/PBMA	74.07
MPS(18)/PHMA	55.02, 112.76
MPS(10)/PHMA	54.96, 115.45
MPS(7)/PHMA	22.95, 110.26
MPS(18)/PEHMA	19.10, 106.98

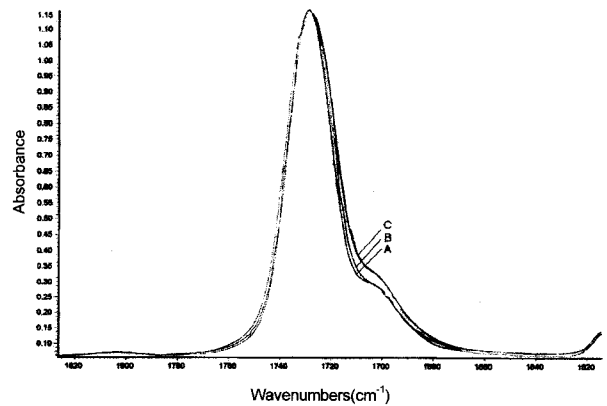


Figure 2. FT-IR spectra of the carbonyl stretching region recorded at room temperature for MPS/PMMA blends(50/50 wt %) cast from toluene solution containing (A) 7, (B) 10, (C) 18 wt % of hydroxystyrene content in MPS.

3.4. 블렌드의 Infrared Spectroscopy 분석 결과

3.4.1. MPS의 수산기 함량의 영향

MPS(7), MPS(10), MPS(18)과 PMMA 블렌드(50/50 wt %)의 carbonyl 영역에 대한 FT-IR spectra를 Figure 2에 나타내었다. PMMA의 free carbonyl stretching band는 1732 cm⁻¹에서 관찰되었고 MPS의 수산기와 수소결합을 형성한 carbonyl stretching band는 1705 cm⁻¹에서 약한 피크 형태로 관찰되었다. MPS에서 수산기의 함량이 7%, 10%, 18%로 증가됨에 따라 수소결합된 carbonyl 피크의 세기도 증가함을 확인할 수 있었다. 이것은 MPS의 수산기 함량이 증가함에 따라 PMMA의 carbonyl기와 MPS의 수산기 사이의 수소결합이 증가했음을 나타낸 것이다.

3.4.2. 온도의 영향

MPS(18)/PHMA 블렌드(50/50 wt %)에서 FT-IR을 사용하여 온도를 변화시켜가며 분자간 수소결합 형성 정도를 관찰하였으며

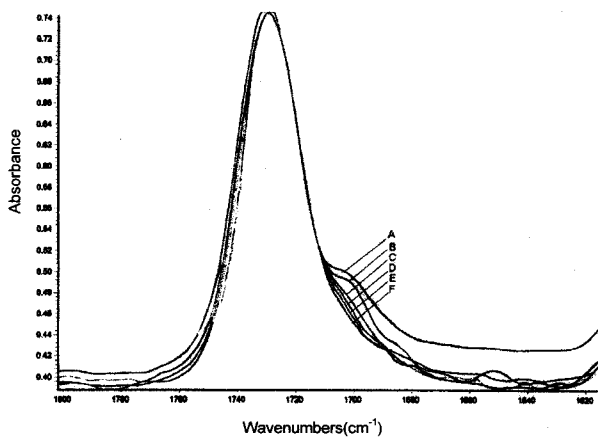


Figure 3. FT-IR spectra of the carbonyl stretching region recorded during heating cycle from room temperature to 200 °C for MPS(18)/PHMA blend(50/50 wt %) cast from toluene solution: (A) room temperature, (B) 80 °C, (C) 120 °C, (D) 160 °C, (E) 190 °C, (F) 220 °C.

그 결과를 Figure 3에 나타내었다[7,13-15]. 온도가 증가함에 따라 수소결합을 이루고 있는 carbonyl band의 세기는 점점 감소하였다. 80 °C까지는 감소되는 정도가 매우 작았지만 80~120 °C 부근에서부터 커다란 감소를 나타내었다. 이는 MPS(18)의 T_g 가 114 °C인 것으로 미루어 T_g 이상의 온도에서 분자의 운동이 활발해짐에 따라 분자간 수소결합 형성이 소실되는 정도가 크게 촉진되기 때문이다.

3.4.3. PMA 측쇄의 영향

측쇄의 길이가 단계적으로 차이가 있는 PMA를 선정하여 제조한 MPS(10)/PMA 블렌드(50/50 wt %)에 대해서 FT-IR spectra를 관찰하였다. Carbonyl stretching 영역을 대상으로 수소결합 형성 정도에 대한 양적인 정보를 얻기 위해 curve-fitting program을 사용하였다. 수소결합을 이루고 있는 carbonyl기의 함량을 계산하기 위해서 Coleman과 Painter에 의해 제안된 방법을 사용하였다[16]. 그 결과를 Table 4에 나타내었다. PMA의 측쇄 길이가 증가함에 따라 수소결합을 이루는 carbonyl의 양은 감소되었다. 이것은 측

쇄의 길이가 증가함에 따라 동일 온도 조건에서 측쇄의 운동성이 증가하고 또한 carbonyl기 주위의 입체장애 효과가 증가하여 MPS의 수산기와 수소결합 형성에 커다란 장애요인으로 작용하기 때문이다. MPS의 수산기와 측쇄 길이가 단계적으로 차이가 있는 PMA의 carbonyl기와 수소결합 형성 세기를 알아보기 위해 수산기와 carbonyl기의 몰 조성이 동일하게 되도록 조정된 MPS(10)/PMA 블렌드를 제조하여 FT-IR spectra를 구하고 그때의 frequency shift를 관찰하여 그 결과를 Table 5에 나타내었다. Table 4에 나타난 결과와 같이 측쇄의 길이가 증가함에 따라 frequency shift 값은 감소하였고 따라서 수소결합 형성 세기가 감소하였음을 알 수 있었다.

4. 결 론

분자간 수소결합 상호작용이 상용성에 주된 역할을 하는 MPS/PMA 블렌드에서 용매, 온도, MPS의 수산기 함량, PMA 측쇄의 길이가 상용성에 많은 영향을 미치고 있음을 확인하였다. 블렌드 구성 고분자와 수소결합을 형성하는 용매의 경우는 용매 증발에 따라 구성 고분자간 수소결합 형성을 방해하여 블렌드의 상용성이 저하되었다. 상용화된 MPS/PMA 블렌드에서도 온도가 증가함에 따라 수소결합 형성 정도가 감소하게 되어 상분리가 진행되는 cloud point가 관찰되었다. MPS 수산기의 함량이 감소할수록 수소결합 형성 정도가 감소하여 cloud point가 감소하는 경향을 나타내었다. 또한 PMA의 측쇄 길이가 증가됨에 따라 측쇄의 운동성 및 입체장애 효과의 증가로 수소결합 형성 정도 및 수소결합력이 감소하여 블렌드의 상용성 유지 영역이 크게 감소하였다.

참 고 문 헌

1. D. R. Paul, in *Polymer Blends*, D. R. Paul and S. Newman ed., 1, 4, Academic Press, New York (1978).
2. S. Fahrenholtz and T. K. Kwei, *Macromolecules*, **14**, 1076 (1981).
3. E. J. Moskala, S. E. Howe and P. C. Painter, *Macromolecules*, **17**, 1671(1984).
4. E. J. Moskala, D. F. Varnell, and M. M. Coleman, *Polymer*,

Table 4. The Fraction of Hydrogen Bonding Obtained by the Curve-fitting Method for MPS(10)/PMA Blends(50/50 wt %)

sample	free C=O			hydrogen bonded C=O			Fraction of hydrogen bonded C=O ^c
	frequency cm ⁻¹	WHH ^a cm ⁻¹	Area ^b	frequency cm ⁻¹	WHH ^a cm ⁻¹	Area ^b	
PMMA	1733.23	26.55	0.777	1709.06	27.82	0.223	0.161
PBMA	1729.13	23.80	0.782	1702.31	32.26	0.218	0.156
PHMA	1728.58	21.70	0.806	1702.29	28.20	0.194	0.120
PEHMA	1728.02	19.79	0.916	1700.17	27.22	0.084	0.058

a : Width at half-height, b : Fraction to the total peak area, c : Calculated based on the correction using the absorption coefficient ratio of 1.5.

Table 5. The Frequency Shifts as a Function of Side Chain Length in the Blends of MPS(10)/PMA([OH]/[C=O] = 1:1 molar ratio)

sample	free C=O			hydrogen bonded C=O			Fraction of hydrogen bonded C=O ^c	frequency shift ($\Delta\nu$)
	frequency cm ⁻¹	WHH ^a cm ⁻¹	Area ^b	frequency cm ⁻¹	WHH ^a cm ⁻¹	Area ^b		
PMMA	1730.65	25.67	0.743	1700.36	26.92	0.257	0.187	30.29
PBMA	1729.53	23.70	0.762	1700.90	31.25	0.238	0.172	28.63
PHMA	1729.27	22.53	0.793	1701.90	29.10	0.207	0.148	27.37
PEHMA	1729.16	21.23	0.812	1702.33	28.73	0.188	0.134	26.85

a : Width at half-height, b : Fraction to the total peak area, c : Calculated based on the correction using the absorption coefficient ratio of 1.5

- 26, 228(1985).
5. C. J. T. Landy and D. M. Teegarden, *Macromolecules*, **24**, 4310(1991).
6. L. Jong, E. M. Pearce, and T. K. Kwei, *Ibid.*, **23**, 507(1990).
7. A. Ledwith, M. Rahnema, and P. K. Sen Gupta, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **18**, 2239(1980).
8. S. F. Chen, Tai Ho, E. M. Pearce, and T. K. Kwei, *Macromolecules*, **23**, 150(1990).
9. S. P. Ting, E. M. Pearce, and T. K. Kwei, *J. Polym. Sci., Lett. Ed.*, **18**, 201(1980).
10. S. P. Ting, B. J. Bulkin, E. M. Pearce, and T. K. Kwei, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **19**, 1451(1981).
11. E. M. Pearce, T. K. Kwei, and B. Y. Min, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A21**, 1181(1984).
12. C. T. Chen and H. Morawetz, *Macromolecules*, **22**, 159(1989).
13. M. Bank, J. Leffingwell and C. Thies, *J. Polym. Sci., Part A-2*, **10**, 1097(1972).
14. T. Nishi and T. K. Kwei, *Polymer*, **16**, 285(1975).
15. T. K. Kwei, T. Nishi and R. F. Roberts, *Macromolecules*, **7**, 667(1974).
16. P. C. Painter, P. C. Snyder, R. W. Starsinic, M. Coleman, M. M. Kuehn and D. W. Davis, *J. Appl. Spectrosc.* **35**, 475 (1981).