

폴리스티렌 이오노머의 열적·유변학적 성질에 미치는 스테아린산 아연의 영향

김 종 상·두 준 길·이 대 수[†]

전북대학교 공과대학 화학공학부
(1999년 11월 10일 접수, 1999년 11월 30일 채택)

Effects of Zinc Stearates on the Thermal and Rheological Properties of Polystyrene Ionomers

Jong-sang Kim, Jun Kil Doo, and Dai Soo Lee[†]

Faculty of Chemical Engineering and Technology, Chonbuk National University, Chonju 561-756, Korea

(Received November 10, 1999; accepted November 30, 1999)

요약: 과상 중합과 현탁 중합 및 수산화나트륨을 이용한 중화를 통하여 제조된 poly(styrene-co-sodium methacrylate) 이오노머의 가소제로 스테아린산 아연을 첨가하여 열적 성질과 유변학적 성질에 미치는 영향을 조사하였다. 이오노머 중 스테아린산 아연은 이온기 함량에 따라 부분적으로 결정화가 억제됨이 관찰되었다. 이오노머 중 이온기들은 스테아린산 아연을 용해시키고 결정화를 억제하는 것으로 판단되었으며, 이온기 1몰이 0.4~0.6몰의 스테아린산 아연을 용해시키는 것으로 추정할 수 있었다. 용해된 형태의 스테아린산 아연만을 포함한 이오노머는 Cox-Merz 플롯에서 전형적인 균일계의 유변학적 거동을 보였다. 그러나 용해된 스테아린산 아연뿐 아니라 결정성 스테아린산 아연을 포함한 이오노머들은 Cox-Merz 플롯에서 불균일계의 유변학적 거동을 보였다.

Abstract: Different amounts of zinc stearate were incorporated as a plasticizer into poly(styrene-co-sodium methacrylate) ionomers prepared by bulk-suspension polymerization and neutralization with sodium hydroxide and effects of the zinc stearate on the thermal and rheological properties were investigated. It was observed that the crystallization of zinc stearate in the ionomers were partially suppressed depending on the content of ionic moieties. It is postulated that the ionic moieties dissolved zinc stearate and suppressed crystallization of the zinc stearates. We speculated that 0.4-0.6 mole of zinc stearate was dissolved by one mole of the ionic moiety. Poly(styrene-co-sodium methacrylate) containing only the dissolved zinc stearates showed typical rheological properties of homogeneous systems in Cox-Merz plots. However, poly(styrene-co-sodium methacrylate) containing crystallizable zinc stearates as well as dissolved ones showed typical rheological properties of heterogeneous systems.

Keywords: polystyrene ionomer, zinc stearate, thermal property, rheological property

1. 서 론

고분자의 특성을 용도에 따라 조절하는 방안의 하나로, 이온기를 일반적으로 10 mol % 수준 이내로 분자구조 내에 도입하여 이들의 상호작용에 의하여 자체 물성이 좌우되는 것들을 이오노머라고 한다[1]. 이오노머는 분리막, 도료, 포장재, 고무, 플라스틱, 접착제 등의 고기능화 또는 고성능화를 위한 방안으로 이용되고 있다. 상업화된 대표적인 이오노머로는 각종 포장재 및 골프공 커버로 이용되는 폴리에틸렌계의 Surlyn[®], 분리막 소재로 이용되는 Nafion[®] 등을 들 수 있다. 최근에는 Eisenberg와 Kim에 의하여 이오노머의 구조와 물성에 대한 단행본도 출간되어, 이오노머에 대한 많은 관심을 반영하고, 풍부한 참고 자료를 제공하고 있다[2].

대표적인 범용 고분자의 하나인 폴리스티렌에 이온기를 도입한 폴리스티렌 이오노머의 구조 및 물성에 대한 연구 결과는 많은 연구자들에 의하여 문헌에 보고되었다[3-6]. 폴리스티렌에 카르복실기와 같은 음이온이 도입되고 금속 양이온으로 중화시킨 이오노머는, 분자간 쿨롱힘에 의한 정전기적 인력의 증가로 유리전이온도의 증가를 보인다[5]. 한편, 이온기 함량이 일정량 이하인 경우는 이온기들이 서로 회합한 multiplet을 형성하나, 이온기 함량이 일정량

이상이 되면 회합체 주위 분자 사슬의 움직임이 제한된 cluster를 형성한다[7]. 만일 이온기들의 함량이 더욱 증가하면 cluster를 이룬 것들이 연속상을 형성하여 흐름성을 상실하게 되는 것으로 설명되고 있다. 폴리스티렌 이오노머는 폴리스티렌의 분자간 인력의 증가를 통하여 강인화에 유리한 것으로 보고되었다[8]. 그러나 분자간 인력의 증가는 점도의 증가를 수반하여 용융 가공이 어려워지는 문제점이 발생된다. 이러한 폴리스티렌 이오노머의 가공성을 개선하는 방법으로 이오노머의 특성을 최대한 유지하면서 점도를 낮출 수 있는 가소제를 이용하는 것이 바람직하다. 그러나 대부분의 가소제는 내열성의 저하를 수반하는 단점이 있다. Agarwal 등은 에틸렌-프로필렌 고무(ethylene-propylene rubber: EPR)에 슬론기를 도입한 이오노머 탄성체에 스테아린산 아연을 첨가하는 경우 스테아린산 아연의 용융온도 이상에서는 이온기들의 회합력을 약화시켜 높은 가소화 효과를 보이나, 스테아린산 아연의 용융온도 이하에서는 결정으로 존재하여 탄성율이 높아짐을 보고하였다[9].

본 연구에서는 폴리스티렌 이오노머의 가공성을 개선하기 위한 가소제로 스테아린산 아연 첨가 효과를 조사하였다. 스테아린산 아연을 폴리스티렌 이오노머의 가소제로 선정된 이유는 스테아린산 아연의 결정 용융 온도가 폴리스티렌의 유리전이온도보다 높기 때문에 내열성의 저하가 적고, Agarwal 등의 연구 결과에 비추어 이온기 회합체에 대한 선택적인 상호작용을 통하여 점도 조절이 효과적일 것으로 기대되기 때문이다.

[†] 주 저자 (e-mail: dslee@moak.chonbuk.ac.kr)

Table 1. Characteristics of Raw Materials Used in the Preparation of Poly(styrene-co-sodium methacrylate) Ionomers

| Materials | Characteristics | Manufacturer |
|---------------------|---|------------------------------|
| Styrene monomer | Reagent grade | Junsei |
| Methacrylic acid | Reagent grade | Junsei |
| Sodium hydroxide | Reagent grade | Shinyo |
| Benzoyl peroxide | Reagent grade | Fluka |
| Poly(vinyl alcohol) | Degree of polymerization: 1700 Degree of saponification: 87% | Oriental Chemical Industries |
| Zinc stearate | Reagent grade, containing 65% of stearate salt and 25% of palmitate salt. | Aldrich |

2. 실험

2.1. 실험 원료

본 연구에 사용한 원료 화합물들의 특성은 Table 1에 나타내었다. 모든 약품들은 별도로 정제하지 않고 실험에 사용하였다.

2.2. 폴리스티렌 이오노머의 제조

폴리스티렌 이오노머의 제조를 위하여 질소 기체가 주입되는 용량이 1 L인 4구 플라스크를 이용하였다. 개시제로 benzoyl peroxide를 무게비로 0.5% 포함한 styrene monomer(SM) 및 methacrylic acid(MAA) 단량체를 80 °C에서 과상 중합을 3시간 동안 진행시킨 후 폴리비닐알콜 농도가 2%인 수용액을 분산제로 첨가하여 고형분이 무게비로 33%인 조건의 현탁중합으로 전환하였다. 이온기 도입을 위한 단량체 중 MAA 함량은 무게비로 0, 2, 4, 6%로 변화시켰다. MAA 함량을 무게비로 6%까지만 변화시킨 이유는 MAA 함량이 그 이상인 경우 이오노머의 용융 가공이 매우 어려워지는 것으로 판단되기 때문이다[2]. 이오노머의 제조시 처음부터 현탁 중합을 시키지 않은 이유는 이온기 도입을 위한 단량체인 MAA가 수용성이기 때문이다. 약 10시간에 걸쳐 현탁 중합이 진행된 다음 단단한 비드 형태의 중합물이 얻어졌다. 생성물의 MAA 함량을 확인하기 위하여 벤젠/메탄올(90/10 by wt.) 혼합 용액에 시료를 녹이고 지시약을 첨가한 다음 0.05 N 수산화칼륨 표준 용액으로 적정하였다. Poly(styrene-co-methacrylic acid)의 중화를 통한 poly(styrene-co-sodium methacrylate)의 제조를 위하여 80 °C로 유지되고 있는 반응기에 수산화나트륨 수용액을 첨가하여 1시간 동안 중화시켰다. 그 결과 카르복실산기들이 모두 중화된 것으로 NMR 분석을 통하여 확인되었다. 따라서 현탁 중합이 진행되는 동안 중합체중 친수성의 카르복실기들은 비드 표면으로 배향하고 수산화나트륨에 의하여 중화가 된 것으로 판단되었다.

제조한 폴리스티렌 이오노머에 스테아린산 아연을 첨가하기 위하여 내부 혼련기(Haake Rheocord 9000)를 이용하였다. 220 °C에서 10분간 50 r.p.m.으로 용융혼합한 다음 hot press를 이용하여 판상의 시편을 제조하였다. 스테아린산 아연의 함량은 5, 10, 15, 20 parts per hundred(phr)로 변화시켰다. 제조된 시편들에서 스테아린산 아연의 blooming 현상이 관찰되지는 않았다.

2.3. 열적 성질 및 유변학적 성질의 조사

폴리스티렌 이오노머의 열적 성질을 조사하기 위하여 Du Pont사의 TA2000에 연결된 시차주사열량기(differential scanning calorimeter: DSC) DSC 910을 사용하였다. 80 °C 진공 건조기에서 24시간 건조한 시료들의 열이력 차이의 영향을 배제하기 위하여

Table 2. Properties of Poly(styrene-co-sodium methacrylate) Ionomers

| Sample code | Feed composition (by wt.) | MAA content of Poly(styrene-co-methacrylic acid) (wt. %) | Tg (°C) | Viscosity (poise, at 200 °C and 9.7×10 ⁵ dyne/cm ²) |
|-------------|---------------------------|--|---------|--|
| MAA-0 | SM/MAA = 100/0 | 0 | 91 | 380 |
| MAA-2 | SM/MAA = 98/2 | 2.0 | 95 | 820 |
| MAA-4 | SM/MAA = 96/4 | 4.5 | 96 | 1280 |
| MAA-6 | SM/MAA = 94/6 | 6.2 | 97 | 4500 |

질소분위기하에서 약 10 mg 정도 시료들을 상온에서 분당 10 °C로 200 °C까지 승온시킨 후 액체 질소를 이용하여 급냉시켜 다시 분당 10 °C 승온 속도로 가열하여 열적 성질을 비교하였다.

폴리스티렌 이오노머의 유변학적 성질을 조사하기 위하여는 cone-plate 레오미터의 일종인 Weissenberg Rheogoniometer R21을 이용하였다. Cone의 경사각은 4°이고 직경은 2 cm이며, plate의 직경은 4 cm인 레오미터로 유변학적 성질을 측정하는 동안 질소분위기를 유지하였다. Rheometer의 truncated cone 끝과 plate 사이의 gap은 118 μm였고, 160 °C에서 정상전단점도와 복합점도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 폴리스티렌 이오노머의 특성

본 연구에서 제조한 폴리스티렌의 분자량은 gel permeation chromatography(GPC)를 이용하여 조사한 결과 중량평균분자량이 150000이고 수평균 분자량이 70000인 것으로 확인되었다. 공중합체 poly(styrene-co-methacrylic acid)의 분자량 측정을 위하여는 공중합체의 조성과 분자량에 따른 희박용액 상태에서 hydrodynamic volume 변화를 감안한 GPC 검량 곡선의 작성이 요구되어 본 연구에서는 별도로 공중합체의 분자량을 구하지 못하였다. 그러나 폴리스티렌의 제조시와 개시제의 농도가 동일하였기 때문에 공중합체 poly(styrene-co-methacrylic acid)의 분자량도 폴리스티렌과 크게 다르지는 않을 것으로 판단되었다. Poly(styrene-co-methacrylic acid) 중 MAA 함량을 적정을 통하여 확인한 결과와 수산화나트륨 수용액으로 중화 후 얻어진 이오노머인 poly(styrene-co-sodium methacrylate)의 유리전이 온도 및 일점 전단력에서 용융 점도를 Table 2에 나타내었다. Poly(styrene-co-methacrylic acid) 중의 MAA의 함량은 중합시 투입한 양보다 약간 높은 경향을 보였다. SM과 MAA의 공중합 반응성 비는 r₁ = 0.124, r₂ = 0.602이므로[10], 과상중합 과정을 통하여 반응성이 높은 MAA는 고분자화되어 현탁 중합 과정에서 오히려 SM보다 유실된 미반응 단량체가 상대적으로 적은 것으로 볼 수 있었다. 본 연구에서는 poly(styrene-co-methacrylic acid)를 과상 중합 후 현탁 중합을 통하여 제조하였으므로, 공중합 특성상 말기에 제조된 고분자는 MAA 함량이 아주 낮은 것이므로, Table 2의 MAA 함량은 평균치이다. 얻어진 이오노머의 유리전이 온도와 용융 점도는, Kim 등이 보고한 바와 같이[5], 이온기 함량에 따라 증가하는 경향을 보였으며, 제조된 생성물이 전형적인 이오노머의 특성을 보이는 것으로 판단되었다.

3.2. 폴리스티렌 이오노머의 열적 성질에 미치는 스테아린산 아연의 영향

Figure 1에는 폴리스티렌에 스테아린산 아연을 첨가한 시료들의 DSC thermogram을 나타내었다. 스테아린산 아연을 첨가한 폴리

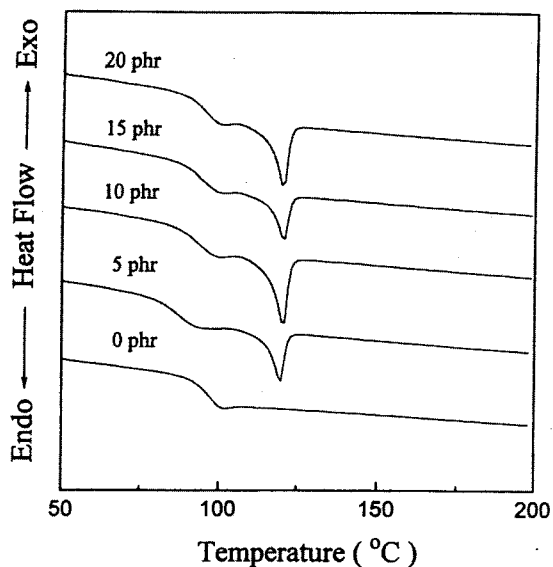


Figure 1. DSC thermograms of polystyrene containing different amount of zinc stearate.

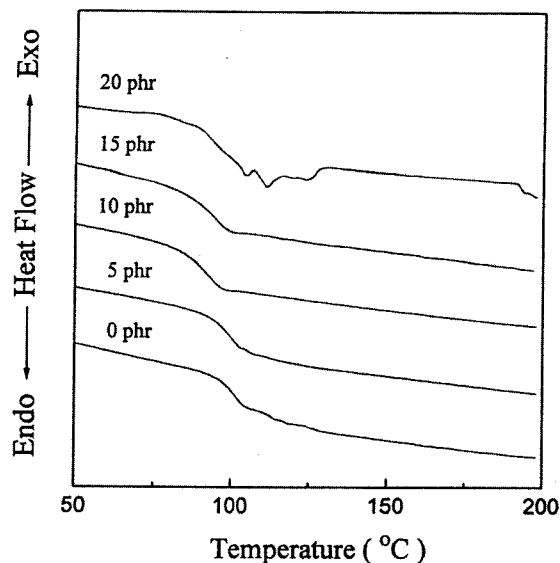


Figure 3. DSC thermograms of polystyrene ionomer, MAA-4, containing different amount of zinc stearate.

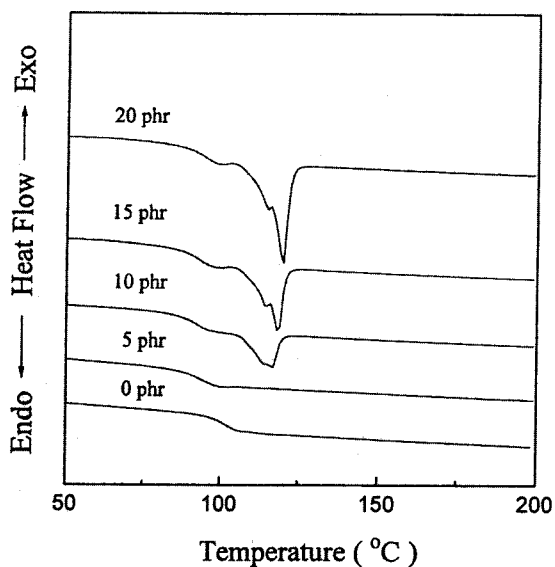


Figure 2. DSC thermograms of polystyrene ionomer, MAA-2, containing different amount of zinc stearate.

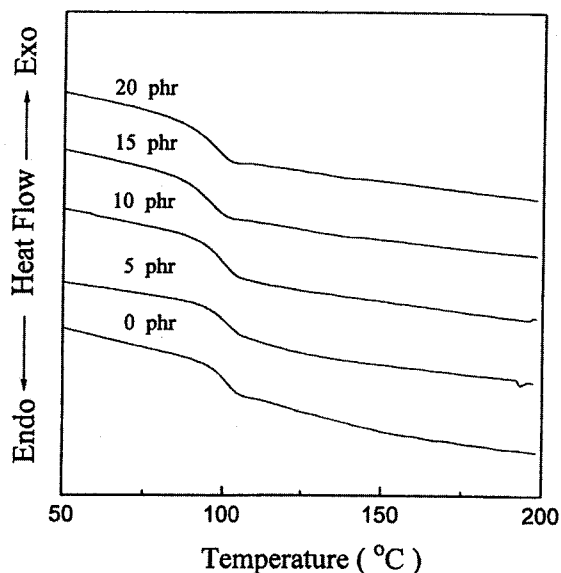


Figure 4. DSC thermograms of polystyrene ionomer, MAA-6, containing different amount of zinc stearate.

스티렌 시료들은 스테아린산 아연의 용융에 기인하는 흡열피크가 120 °C에서 관찰되었다. 한편, 폴리스티렌에 스테아린산 아연을 5 phr 첨가한 경우 유리전이온도가 약간 낮아지나 그 이상 첨가한 경우 첨가량에 따라 소폭으로 증가하는 경향을 보였다. 이러한 특성은 준 결정성 고분자에서 결정화도가 증가하면 무정형 영역의 분자 움직임을 제한하여 유리전이온도 증가가 관찰되는 것과 마찬가지로[11], 스테아린산 아연 중 결정상의 것들은 무정형인 폴리스티렌 분자들의 움직임을 부분적으로 제한하고 유리전이온도 증가 효과를 보이기 때문인 것으로 판단된다.

Figure 2에는 MAA-2 이오노머에 스테아린산 아연을 첨가함에 따른 DSC thermogram을 나타내었다. 여기서 흥미있는 점은 스테아린산 아연 첨가량이 5 phr인 경우 스테아린산 아연 결정의 용융에 기인하는 흡열 피크가 관찰되지 않는 점이다. 또한 스테아린산 아연 첨가량이 10 phr 이상인 경우에는 결정 용융에 기인하는 흡

열피크가 Figure 1에서 관찰된 것에 비하여 낮은 온도부터 비교적 넓은 온도 범위에 걸쳐 관찰되어, 결정 형상이 불완전한 것들이 포함될 것으로 추측되었다.

Figure 3에는 MAA-4 이오노머에 스테아린산 아연을 첨가함에 따른 DSC thermogram을 나타내었다. MAA-4 이오노머의 스테아린산 아연 첨가량이 20 phr인 경우에 스테아린산 아연 결정의 용융에 기인하는 약한 흡열 피크가 관찰되지만 5, 10, 15 phr의 스테아린산 아연을 첨가한 경우에는 스테아린산 아연의 결정 용융 피크가 관찰되지 않았다. Figure 4에는 MAA-6 이오노머에 스테아린산 아연을 첨가함에 따른 DSC thermogram을 나타내었다. MAA-6 이오노머의 스테아린산 아연 첨가량이 20 phr인 경우에도 스테아린산 아연 결정의 용융에 기인하는 흡열 피크가 관찰되지 않았다.

Figure 1~4에서 관찰된 현상은 폴리스티렌 이오노머인 poly

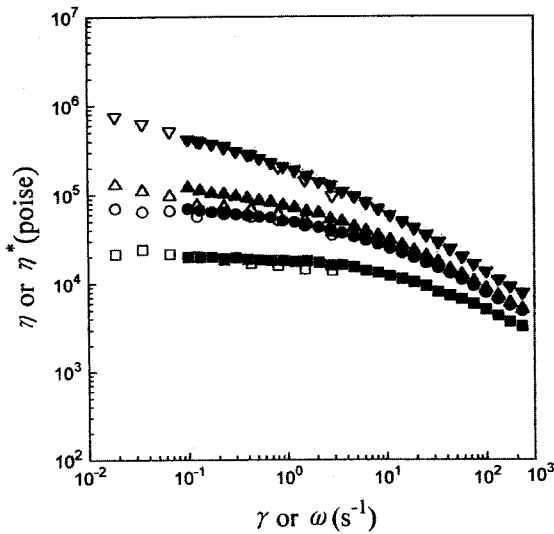


Figure 5. Cox-Merz plots of various poly(styrene-co-methacrylic acid): (■) MAA-0; (●) MAA-2; (▲) MAA-4; (▼) MAA-6. Open symbols denote steady shear viscosities and closed symbols denote complex viscosities.

(styrene-co-sodium methacrylate)에 스테아린산 아연을 첨가할 때 일정량은 용해되어 결정화가 억제되며, 용해되어 결정화가 억제된 스테아린산 아연의 양은 이온기 함량이 많아지면 증가하는 것으로 볼 수 있다. 실험에 사용한 스테아린산 아연은 65%의 스테아린산 아연과 25%의 팔미트산아연의 혼합물이며 90%는 실험범위에서 용융될 수 있는 결정화된 형태로 존재하는 것으로 볼 수 있다. 만일 DSC로 측정된 스테아린산 아연 자체의 결정 용융열값 (31.4 cal/g)을 결정화도가 90%인 것으로 가정하면 Figure 2와 3에서 스테아린산 아연의 결정 용융열로부터 이온기 1몰당 용해되어 결정화가 억제되는 스테아린산 아연의 몰 수를 계산할 수 있다. MAA-2 이오노머에 10, 15, 20 phr의 스테아린산 아연을 첨가한 경우와 MAA-4 이오노머에 20 phr의 스테아린산 아연을 첨가한 경우 결정 용융열로부터 계산된 이온기 1 몰당 용해되어 결정화가 억제된 스테아린산 아연의 양은 각각 0.41, 0.55, 0.62, 0.51몰이었다. 따라서 poly(styrene-co-sodium methacrylate) 이오노머에 스테아린산 아연을 첨가하는 경우 MAA 이온기 1몰이 0.4~0.6몰의 스테아린산 아연을 용해시키고 결정화를 억제하는 것으로 상대적인 추정이 가능하였다.

3.3. 폴리스티렌 이오노머의 유변학적 성질에 미치는 스테아린산 아연의 영향

Figure 5에는 이온화시키기 전 상태인 poly(styrene-co-methacrylic acid)의 160 °C에서 정상전단점도와 복합 점도를 나타내었다. MAA 함량이 증가함에 따라 점도가 증가함은 Lonhworth와 MacKnight 등이 언급한 바와 같이 카르복실산기들간의 회합으로 흐름에 대한 저항이 커지기 때문인 것으로 판단된다[12,13]. Figure 5에서 정상전단점도와 복합점도를 Cox-Merz rule에 따라 함께 나타낼 때[14], 거의 대부분 겹치는 특성을 보였다. 이러한 특성은 이들 poly(styrene-co-methacrylic acid) 공중합체가 용융상태에서 비록 카르복실기들 사이에 상호작용을 하지만 균일한 상태를 암시하는 것으로 볼 수 있다.

Figure 6에는 폴리스티렌 이오노머 poly(styrene-co-sodium methacrylate)에 20 phr의 스테아린산 아연을 첨가한 경우 160 °C에서 정상전단점도와 복합 점도를 나타내었다. 스테아린산 아연을

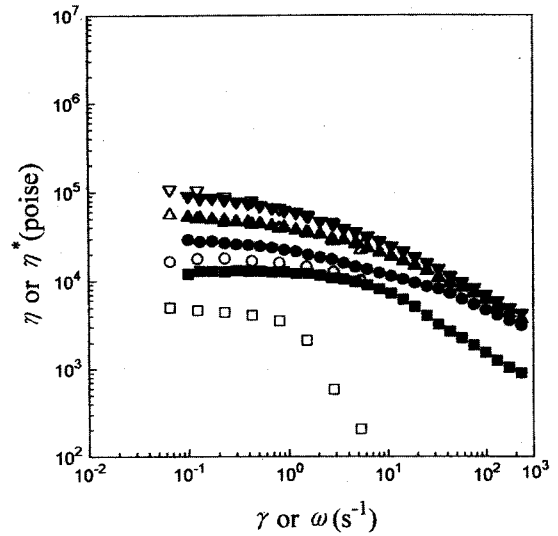


Figure 6. Cox-Merz plots of ionomers based on various poly(styrene-co-methacrylic acid) whose zinc stearate content is 20 phr: (■) MAA-0; (●) MAA-2; (▲) MAA-4; (▼) MAA-6. Open symbols denote steady shear viscosities and closed symbols denote complex viscosities.

첨가한 폴리스티렌 이오노머의 경우에도 이온기 함량이 많을수록 점도가 높게 나타났다. Figure 6에서 폴리스티렌(MAA-0)과 MAA-2 이오노머에 스테아린산 아연을 20 phr 첨가한 경우에는 정상전단점도와 복합 점도가 겹치지 않고 차이를 보였다. 이들 시료는 Figure 1과 2에서 스테아린산 아연의 결정용융열 피크가 관찰된 경우로 스테아린산 아연이 폴리스티렌 이오노머의 이온기들의 영향을 크게 받지 않으며, Sakamoto 등이 ethylene-acrylic acid ionomer에서 관찰한 경우와 같이 용융 상태에서 분산상으로 존재하는 불균일계일 것으로 판단된다[15]. Figure 3과 4에서 MAA-4 이오노머에 20 phr의 스테아린산 아연을 첨가한 경우 약간 결정 용융열 피크가 관찰되었고, MAA-6 이오노머에 20 phr의 스테아린산 아연을 첨가한 경우에는 결정 용융열 피크가 관찰되지 않았다. 따라서 이들 시료는 첨가한 대부분의 스테아린산 아연이 이온기 영역에 용해된 상태로 볼 수 있으며, 이들은 Figure 6에서 정상전단점도와 복합 점도가 거의 일치하는 경향을 보였다. 따라서 스테아린산 아연을 첨가한 폴리스티렌 이오노머의 유변학적 성질은 열적 성질을 통하여 판단되는 스테아린산 아연의 분산 상태를 반영하는 것으로 볼 수 있다. 즉, 이온기 회합영역에 용해된 스테아린산 아연만을 포함한 경우는 균일한 용융체의 흐름 특성을 보이나, 결정화된 형태로 존재하는 스테아린산 아연을 포함한 경우는 불균일계의 흐름 특성을 보이는 것이다.

4. 결 론

괴상 중합과 현탁 중합을 통하여 폴리스티렌 이오노머의 일종인 poly(styrene-co-sodium methacrylate)를 제조하였다. 제조된 폴리스티렌 이오노머는 이온기 함량의 증가에 따라 유리전이온도와 용융 점도의 증가를 보이는 전형적인 이오노머의 특성을 보였다. 이온기를 제공하는 MAA 함량을 달리하는 poly(styrene-co-sodium methacrylate) 이오노머의 가소제로 스테아린산 아연을 첨가하여 열적 성질을 조사한 결과 이오노머에 존재하는 이온기 1몰이 0.4~0.6몰의 스테아린산을 용해시켜 결정화를 저해하는 것으로 추정하였다. 열적 성질로부터 용해된 상태로 존재하는 스테아린산 아연

만을 포함하고 있는 것으로 판단되는 폴리스티렌 이오노머들은 Cox-Merz 도지에서 균일계의 유변학적 특성을 보였다. 그러나 결정화를 보이는 스테아린산 아연을 포함하고 있는 폴리스티렌 이오노머들은 불균일계의 특성을 보이는 것으로 보아 분산상으로 존재하는 것으로 볼 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 특정기초연구과제 97-05-02-02-01-3의 지원으로 이루어졌으며, 지원에 감사드립니다.

참고 문헌

1. A. Eisenberg and M. Rinaudo, *Polymer Bull.*, **24**, 671 (1990).
2. A. Eisenberg and J. S. Kim, Introduction to Ionomers, John Wiley and Sons, New York (1998).
3. K. Arai and A. Eisenberg, *J. Macromol. Sci., Phys.*, **B17**, 803 (1980).
4. M. Hara, P. Jar, and J. A. Sauer, *Polymer*, **32**, 1622 (1991).
5. J. S. Kim, R. J. Jackman, and A. Eisenberg, *Macromolecules*, **27**, 2789 (1994).
6. J. S. Kim and A. Eisenberg, *J. Polym. Sci., Part B Polym. Phys.*, **33**, 197 (1995).
7. A. Eisenberg, B. Hird, and R. B. Moore, *Macromolecules*, **23**, 4098 (1990).
8. M. Bellinger, J. A. Sauer, and M. Hara, *Macromolecules*, **27**, 6147 (1994).
9. P. K. Agarwal, H. S. Makowski, and R. D. Lundburg, *Macromolecules*, **13**, 1679 (1980).
10. J. C. Randall, *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, **4**, 149 (1983).
11. D. R. Burfield, *J. Chem. Educ.*, **64**, 875 (1987).
12. R. Longworth and D. J. Vaughan, *Nature*, **218**, 85 (1968).
13. W. J. MacKnight, T. Kajiyama, and L. W. McKenna, *Polym. Eng. Sci.*, **8**, 267 (1968).
14. W. P. Cox and E. H. Merz, *J. Polym. Sci.*, **28**, 619 (1958).
15. K. Sakamoto, W. J. MacKnight, and R. S. Porter, *J. Polym. Sci., Part A-2*, **8**, 277 (1970).