

신디오탁틱 폴리비닐알코올 편광필름에 관한 연구

- 고분자량 신디오탁틱 폴리비닐알코올/요오드 복합체 필름의 요오드 탈착 거동 -

류원석[†] · 엄정현* · 최진현* · 지병철* · 윤원식 · 노태환** · 김한도*** · 김재필***

영남대학교 공과대학 섬유패션학부, *경북대학교 공과대학 염색공학과

** (주)에이스 디지텍, ***서울대학교 공과대학 섬유고분자공학과

(2000년 6월 10일 접수)

Studies on the Syndiotactic Poly(vinyl alcohol) Polarizing Film

- Iodine Desorption Behavior of High Molecular Weight Syndiotactic

Poly(vinyl alcohol)/Iodine Complex Film -

Won Seok Lyoo[†], Jeong Hyun Yeum*, Jin Hyun Choi*, Byung Chul Ji*,
Won Sik Yoon, Tae Hwan Noh**, Han Do Ghim***, and Jae Pil Kim***

School of Textiles, College of Engineering, Yeungnam University, Kyongsan 712-749, Korea

*Department of Dyeing and Finishing, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

**ACE DIGITECH., LTD. 334-1, Imok-Dong, Jangan-Ku, Suwon, Kyunggi-Do 440-310, Korea

***Department of Fiber and Polymer Science, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

[†]e-mail : wslyoo@yu.ac.kr

(Received June 10, 2000)

요약: 수평균 중합도 10000 및 신디오탁틱 다이애드기 함량 61.5%의 고분자량 신디오탁틱 폴리비닐알코올 (high molecular weight syndiotactic poly(vinyl alcohol) (HMW s-PVA))/요오드계 편광필름을 제조하고 이의 흡착 거동 및 열수 하에서의 요오드의 내구성을 고찰하였다. 아탁틱 PVA 및 저분자량 s-PVA/요오드계 필름과 비교할 때 열수하에서의 HMW s-PVA 필름의 용해도 및 HMW s-PVA/요오드계 필름의 요오드 탈착은 현저히 억제되었다. 요오드 침지시간이 길어질수록 열수하에서의 요오드 탈착 현상이 점차 심화되었다. 이는 처리 시간이 길어짐에 따라 PVA 분자와 요오드 분자간에 안정한 복합체가 형성되기보다는 물리적인 흡착에 의하여 흡착량이 증가하였기 때문이라고 설명된다.

ABSTRACT: High molecular weight syndiotactic poly(vinyl alcohol) (HMW s-PVA) with number-average degree of polymerization of 10000 and syndiotactic diad content of 61.5%/iodine complex film was prepared. Its adsorption and desorption behaviors of iodine in hot water were investigated. In comparison with atactic PVA film or low molecular weight s-PVA film, the degree of solubility of s-PVA film and the iodine desorption of HMW s-PVA/iodine film in hot water were limited to an extremely lower level. As the soaking time increased, the iodine desorption in hot water was increased. This reason might be explained by the fact that as the soaking time increased, so the iodine adsorption increased not by the stable molecular complex between PVA and iodine but by the simple physical adsorption of iodine.

Keywords: high molecular weight, syndiotactic, s-PVA/iodine film, degree of solubility, desorption.

서 론

폴리비닐알코올 (polyvinyl alcohol (PVA))/요오드계 편광필름은¹⁻⁵ PVA와 요오드가 PVA 필름 내의 결정영역과 비결정영역에서 PVA-올리고 요오드 이온의 착제를 형성하였을 때 연신방향으로 배향된 올리고 요오드이온이 편광효과를 나타내는 것으로, 이러한 착제는 주쇄내의 1,2-글리콜 함량,⁶ 입체규칙성,⁶⁻⁸ 비누화 정도,^{9,10} 그리고 포르말린 처리와 같은 화학적 개질에^{11,12} 의하여 영향을 받는다고 보고되어 있다. 현재 상용화되어 있는 PVA/요오드계 편광필름은 초기 편광특성이 우수한 장점이 있으나 요오드의 승화로 인해 내구성이 취약한데 특히 고온, 다습의 조건하에서는 그 문제가 더욱 심각하다.

아탁틱 PVA (atactic PVA(a-PVA))와 비교할 때, 신디오탁틱 PVA (syndiotactic PVA(s-PVA))는 상대적으로 강한 분자간 수소 결합력이 존재하기 때문에 매우 다른 성질을 가지고 있으며¹³⁻¹⁹ PVA의 분자량 역시 PVA의 물성에 매우 큰 영향을 준다.²⁰⁻²² 일반적으로 고분자량 (high molecular weight (HMW)) s-PVA로부터 제조한 필름이나 섬유는 저분자량 a-PVA 필름 및 섬유보다 월등히 우수한 물성을 보여주는 것으로 알려져 있다.^{23,24} 그럼에도 불구하고, PVA/요오드계 편광필름의 내구성 강화를 위한 기존의 연구들은 HMW PVA 제조와 입체규칙성과 같은 분자변수 제어의 어려움으로 인하여 상대적으로 낮은 분자량과 입체규칙성을 갖는 PVA를 그 재료로 하였으며, 특히 국내의 모두 아탁틱 PVA를 사용함으로써, 고온, 다습한 환경에서의 요오드 탈착 및 편광성의 저하 등의 근본적인 문제는 여전히 해결되지 않고 있는 실정이다.

본 연구에서는 PVA/요오드계 편광필름의 물리적 성질과 요오드의 견뢰도 및 내열수성의 극대화를 위해 신디오탁틱성을 발현하는 단량체로 알려진 피발산 비닐 (vinyl pivalate (VPi))을 저온에서 벌크중합하고 이를 비누화하여 내열수성이 매우 강한 것으로 알려져 있는 HMW s-PVA를 합성한 후, 이로부터 필름을 제조하여 요오드의 흡착과 연신공정을 거쳐 HMW s-PVA/요오드계 필름을 제조하였다. 특히 연신된 시료와 미연신 시료의 열수에서의 용해도 뿐만 아니라 요오드 흡착량과 열수에서의 탈착량을 정

량적으로 계산하여 분자량과 입체규칙도가 편광필름의 내구성에 미치는 영향을 고찰하였다.

실 험

시약 및 재료. VPi는 아황산나트륨 수용액으로 세척한 뒤 무수염화칼슘으로 처리하고 감압증류에 의하여 정제하여 사용하였고 저온개시제인 디메틸발레로니트릴 (2,2'-azobis(2,4-dimethyl valeronitrile)) (ADMVN)은 메탄올로 재결정하여 사용하였으며 물은 전체 실험 과정에서 탈이온수를 사용하였다. 그 밖의 시약으로는 시판 1급 및 특급품을 그대로 사용하였다.

HMW s-PVA의 합성. ADMVN을 개시제로 사용하여 VPi를 30 °C에서 벌크중합함으로써 폴리피발산 비닐 (poly(vinyl pivalate) (PVPi))을 합성하고 이를 Lyoo 등의 방법을^{16,25} 이용하여 비누화함으로써 HMW s-PVA를 합성하였다.

PVPi 및 PVA의 분자량 측정. 중합된 PVPi의 고유점도 $[\eta]$ 는 PVPi를 아세트론에 녹여 0.2-0.5 g/dL로 용액의 농도를 변화시키면서 Ubbelohde 점도계를 사용하여 25 °C에서 측정된 환원점도를 농도 0 g/dL로 외삽하여 구하였다. 이렇게 산출된 PVPi의 고유점도 $[\eta]$ 를 다음과 같은 Mark-Houwink 식 (1)에 의해 수평균 분자량으로 환산시키고 이것을 식 (2)에 대입하여 수평균 중합도를 계산하였다.

$$[\eta] = 2.88 \times 10^{-5} [M_n]^{0.77} \tag{1}$$

$$[P_n] = \frac{[M_n]}{128} \tag{2}$$

단, M_n : PVPi의 수평균 분자량

P_n : PVPi의 수평균 중합도

PVA는 특히 고분자량 또는 높은 신디오탁틱성을 갖는 경우 완전 용해의 어려움과 용매 자체의 불안정성 때문에 HMW s-PVA의 수평균 중합도는 이를 아세틸화시켜 얻은 폴리아세트산비닐 (poly(vinyl acetate))의 수평균 중합도를 식 (3)으로부터 구하여 HMW s-PVA의 수평균 중합도로 하였다.

$$[\eta] = 8.91 \times 10^{-3} [P_n]^{0.62} \quad (3)$$

단, P_n : PVAc의 수평균 중합도

양성자 핵자기공명 ($^1\text{H-NMR}$) 분광분석. HMW s-PVA의 구조 확인, 비누화도 및 신디오탁틱 다이애드기의 함량을 얻어내기 위해서 시료를 DMSO- d_6 에 녹여 Bruker사의 AC 200 NMR spectroscopy를 사용하여 PVA의 NMR 분광분석을 실시하였다.

HMW s-PVA/요오드계 편광필름의 제조. 올리고요오드 이온을 HMW s-PVA 필름의 결정영역까지 충분히 침투시키기 위하여 요오드의 농도가 1×10^{-1} mol/L ($[\text{I}_2]_{\text{mol}} : [\text{KI}]_{\text{mol}} = 1 : 2$)인 수용액에 긴장상태로 소정시간 침지하여 착체를 형성시키고 증류수로 세척하여 표면의 미반응 요오드를 제거한 후 상온에서 건조하여 s-PVA/요오드계 편광필름을 제조하였다.

HMW s-PVA 필름의 띠연신. HMW s-PVA 필름을 요오드로 처리하기 전에 150 및 200 °C의 연신온도에서 연신 하중을 변화시키면서 일정 연신비로 띠연신하였다.

흡착량의 측정. HMW s-PVA 필름을 요오드액에 침지하기 전에 측정된 무게와 침지한 후 상온에서 완전히 건조하여 측정된 무게의 증가분으로부터 s-PVA/요오드계 필름에 흡착된 요오드의 무게비 (iodine adsorption, X)를 아래와 같은 식 (4)로 계산하였다.

$$\text{Iodine adsorption } (X) \text{ (wt\%)} = \frac{w_1 - w_0}{w_0} \times 100 \quad (4)$$

단, w_1 : s-PVA/요오드계 필름의 무게

w_0 : s-PVA 필름의 무게

내습윤성의 측정. HMW s-PVA/요오드계 필름에 흡착된 요오드의 습윤상 내구성을 검토하기 위하여 s-PVA/요오드계 편광필름을 증류수에 넣고 40-80 °C에서 2시간 동안 방치한 뒤 이를 상온에서 완전히 건조하여 무게 감소분으로부터 탈리된 요오드의 무게비 (Iodine desorption, Y)를 아래와 같은 식 (5)와 (6)으로 계산하였다.

$$\text{Iodine desorption } (Y) \text{ (wt\%)} = \frac{w_1 - w_1' - w_0 \cdot f}{w_1} \times 100 \quad (5)$$

단, w_1' : s-PVA/요오드계 필름의 온수처리 후 무게

$$f = \frac{w_0 - w_0'}{w_0} \quad (6)$$

단, w_0' : 2시간 열수처리 후의 s-PVA 무게

결과 및 고찰

본 연구의 목적은 편광필름의 물리적 성질 및 내구성을 향상시키는데 있다. 따라서 편광필름의 재료로서 사용되는 PVA의 중합도 및 신디오탁틱 다이애드기 함량을 높게하기 위하여 VPi를 저온에서 벌크중합하여 a-PVA보다 물에 대한 내성이 강한 HMW s-PVA를 합성하고 이를 편광필름의 제조에 사용하였는데, 이 때 사용된 HMW s-PVA의 수평균 중합도, 신디오탁틱 다이애드기 함량 그리고 비누화도는 각각 10000, 61.5% 및 99.9%였다. 또한, 강도 및 탄성률, 연신성 및 배향도가 우수한 필름을 제조하기 위해서는 성막시 용액농도의 결정이 매우 중요한데 최적 성막 농도는 분자량, 신디오탁틱 다이애드기 함량 및 비누화도에 따라 달라진다. 농도-점도의 그림에서 서로 다른 기울기를 갖는 두 부분의 교차점으로부터 측정된 HMW s-PVA의 성막 농도는 0.55 g/dL이었다. 따라서 본 연구에서 사용된 HMW s-PVA 필름은 0.55 g/dL에서 제조되었다.

Figure 1은 요오드를 처리한 HMW s-PVA에 흡착된 요오드의 상대적인 양을 나타낸 것으로 비교적 짧은 시간 내에 빠른 흡착이 이루어지고 있음을 알 수 있다. PVA에 흡착되는 요오드는 PVA의 결정 및 비결정 영역에서 복합체를 형성하는 것과 필름 표면에 단순한 물리적인 흡착을 하고 있는 것의 두가지 형태로 나누어진다. 후자의 경우는 PVA 분자와 견고한 결합을 이루고 있지 않으므로 고온 및 습윤 조건에서 탈착되기 쉽다. Figure 1에서 침지 시간에 따라 계속적으로 흡착량이 증가하고는 있으나 이때 흡착된 요오드 모두가 실질적인 복합체 형성에 참여한다고는 말할 수 없으므로 이와 고온 습윤상의 탈착 실험을 통해 이에 대해 좀 더 고찰해 보았다.

물에 대한 시료의 무게를 0.2%로 고정하고 40-80 °C의 물에 2시간씩 침지하였을 때 HMW

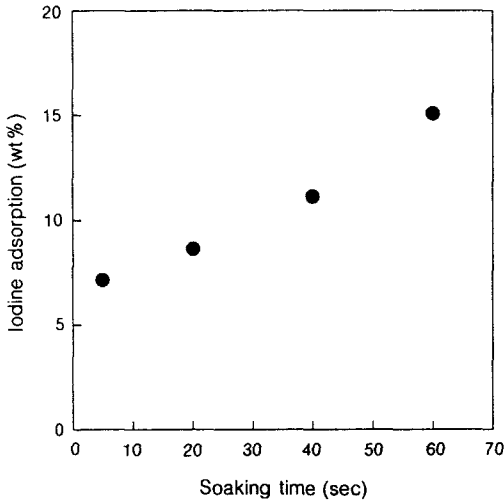


Figure 1. Iodine adsorption of HMW s-PVA film after soaked in aqueous iodine solution.

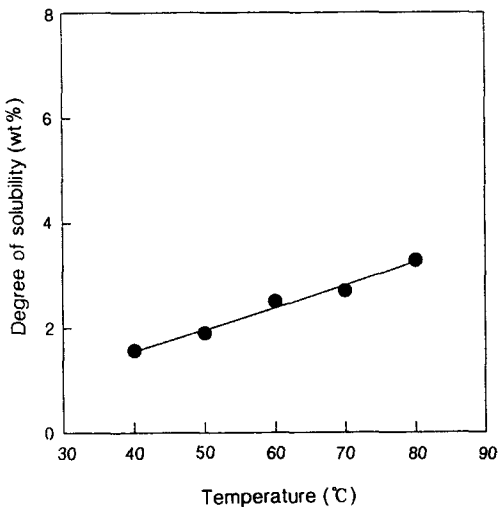


Figure 2. Degree of solubility of HMW s-PVA film in water for 2 h with temperature.

s-PVA 필름의 물에 대한 용해도를 Figure 2에서 나타내었다. HMW s-PVA 필름은 80 °C에서도 3% 미만의 용해도를 보임으로써 고온에서도 매우 우수한 내습윤성을 나타냄을 알 수 있다. 반면에 a-PVA 필름의 경우 냉수에 2시간 침지한 결과 13% 정도의 용해도를 보였으며 50 °C 이상에서는 완벽하게 용해되었다. 이로부터 s-PVA는 물에 취약한 a-PVA의 단

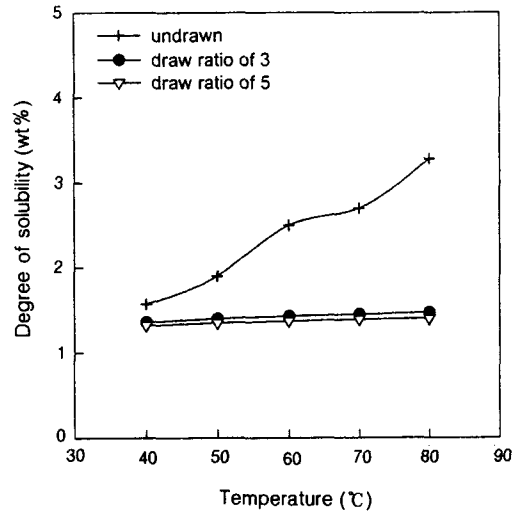


Figure 3. Effect of draw ratio on the water solubility of HMW s-PVA film drawn at 200 °C.

점을 효과적으로 보완할 수 있는 편광필름용 재료임이 확인되었다. 또한 참고로 수평균 중합도 900 및 신디오택틱 디아드기 함량이 63%인 저분자량 s-PVA 필름의 용해도는 80 °C에서 약 10% 정도로 나타나 분자량이 PVA의 내습윤성에 매우 중요한 역할을 함을 알 수 있다.

Figure 3은 연신온도를 200 °C로 고정하고 3배와 5배로 연신한 HMW s-PVA 필름의 온수에서의 용해도를 나타낸 것으로 미연신 필름에 비해 아주 낮은 용해도를 보였고 3배와 5배로 연신된 시료들의 용해도는 큰 차이를 보이지 않았다. Figure 4는 각각 150 °C와 200 °C에서 5배 연신한 HMW s-PVA 필름의 온수에 대한 용해도를 나타낸 것으로 150 °C보다 200 °C에서 연신된 필름의 용해도가 상대적으로 작았다. 이로부터 미연신 시료에 비하여 연신된 시료는 현저히 향상된 내열수성을 가지나 일정 연신비에 도달하면 필름의 용해도는 연신비보다는 연신온도에 더 큰 의존성을 가짐을 알 수 있다. 이는 고분자 사슬이 어느 정도 배향을 하게 되면 물분자의 PVA 분자 사이의 침투가 연신비 증가에 따른 사슬 배향보다는 연신온도 상승에 따른 사슬간의 밀도증가 및 결점소실에 의해 저해되기 때문이라고 생각되어진다.

요오드 농도가 0.1 mol/L인 액에 시간별로 침지하고 완전히 건조하여 제조한 미연신 HMW s-PVA/

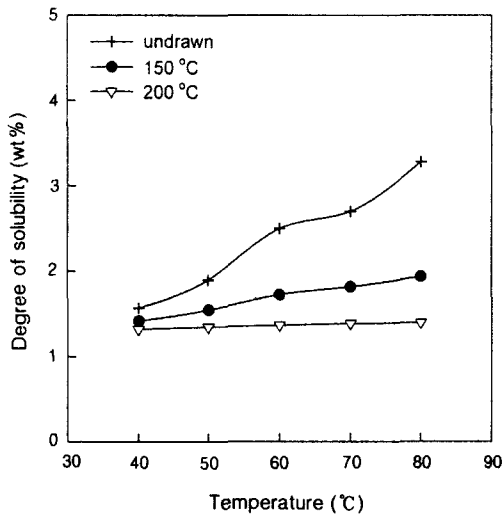


Figure 4. Effect of drawing temperature on the water solubility of HMW s-PVA film drawn by 5 times.

요오드계 필름을 온수에 2시간 침지한 후 건조된 무게를 측정하여 구한 요오드의 탈착비율을 Figure 5에 나타내었다. 이때 요오드로 처리하지 않은 미연신 필름의 용해도 값을 보정함으로써 요오드의 탈착비율을 계산하였다. 저분자량 s-PVA 혹은 a-PVA 필름과는 달리 물의 온도가 증가하여도 요오드의 탈착비율은 1% 내외의 미약한 증가를 보여 HMW s-PVA/요오드 필름의 요오드 탈착은 물의 온도에는 큰 영향을 받지 않음을 알 수 있다. 한편 침지시간이 길어질수록 탈착되는 요오드 양의 비율은 열수처리 온도에 관계없이 커졌는데 이는 침지시간이 길면 요오드의 흡착량도 증가하나 이때 흡착된 요오드는 열수처리시 쉽게 탈리됨을 의미한다. 따라서 일정시간 이상에서의 요오드 흡착은 PVA 분자와 안정적으로 복합체를 형성하는 데 별다른 기여를 하지 않는 것으로 보인다.

Figure 6은 200 °C에서 3배와 5배로 연신하고 요오드 농도가 0.1 mol/L인 처리액에 60초 동안 침지한 후 이를 완전히 건조하여 제조한 HMW s-PVA/요오드계 필름을 온수에 2시간 침지한 후 측정된 요오드의 탈착비율을 나타낸 것이다. 200 °C에서 연신된 HMW s-PVA 필름은 비교적 고온에서 연신이 되었기 때문에 약간의 연신비 차이에 관계없이 5-6% 정

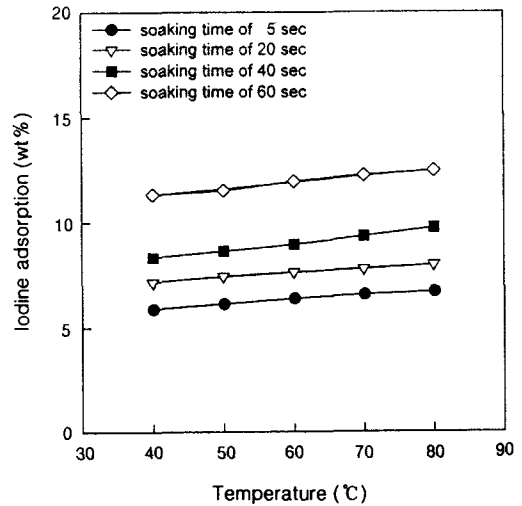


Figure 5. Iodine desorption of HMW s-PVA/iodine film after treated in water for 2 h with treatment temperature.

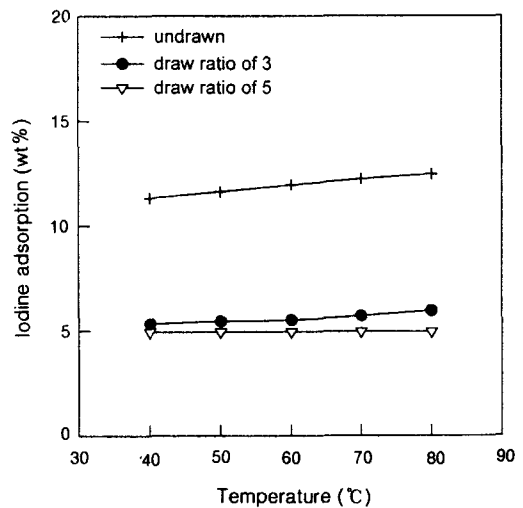


Figure 6. Effect of draw ratio on the iodine desorption of HMW s-PVA/iodine film prepared by drawing at 200 °C and subsequent soaking in aqueous iodine solution for 60 sec.

도의 비슷한 요오드의 탈착비율을 나타내었다. 미연신 필름의 경우 같은 조건으로 처리했을 때 요오드의 탈착비율은 상대적으로 커서 연신된 시료는 미연신 시료에 비하여 열수에서의 요오드의 탈리가 상당 수

준 억제됨을 알 수 있다. 이는 고온에서 연신이 될 때 고분자 사슬이 견고하게 고착이 되어서 필름에 흡수된 요오드가 쉽게 빠져나오지 못하기 때문으로 생각된다.

Figure 7에서는 열수처리시 HMW s-PVA/요오드계 필름의 요오드 탈착비율에 대한 연신온도의 영향을 고찰한 결과를 보이고 있는데, 연신비가 일정한 경우 연신온도가 클수록 요오드의 탈착비율은 현저히 감소함을 알 수 있다. Figure 6의 결과와 견주어 생각할 때 일정 연신비 이상으로 연신된 s-PVA/요오드계 필름의 열수에서의 요오드 탈리는 연신비보다는 연신온도에 크게 의존함을 알 수 있다. 이는 Figure 4의 결과와 일치하는 것으로 연신온도의 증가에 따라 물에 대한 PVA의 용해도가 감소하면 물에 녹아나가는 PVA 분자와 함께 탈리되는 요오드의 양도 함께 감소하기 때문인 것으로 생각된다.

이상의 실험 결과로부터 PVA/요오드계 편광필름의 흡윤상 요오드 탈착 거동은 PVA의 물에 대한 용해도와 밀접한 관련이 있는 것으로 나타났다. a-PVA 필름의 경우 물에 대한 내성이 s-PVA 보다 현저하게 떨어져서 50 °C 이상에서는 대부분의 요오드가 PVA와 함께 탈리되었다. 고온 흡윤상에서 요오드의

탈착 현상은 요오드 분자의 자체 승화에 기인하기도 하지만 친수성 PVA 분자의 배향 및 결정 구조가 와해됨에 따라 이와 복합체를 형성했던 요오드 분자가 쉽게 빠져나올 수 있게 되는데 더 큰 원인이 있다고 할 수 있다. HMW s-PVA는 요오드와 복합체를 용이하게 형성함과 동시에 일반 a-PVA와는 전혀 다르게 물에 대하여 탁월한 내성을 보이므로 편광필름용 재료로서 보다 적절한 고분자라 생각된다.

결 론

고온에서 강한 내습윤성을 갖는 고무과도 및 고편광도의 편광필름을 제조하기 위해 수평균 중합도 10000, 신디오택틱 디아르기 함량 61.5%, 및 비누화도 99.9%를 갖는 HWM s-PVA로부터 HMW s-PVA/요오드계 편광필름을 제조하여 그의 흡착 거동 및 고온 흡윤상에서의 탈착 거동을 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

HMW s-PVA 필름의 내열수성은 a-PVA 필름의 것보다 월등히 향상되었으며 연신비와 연신 온도를 높임에 의하여 상승 효과를 나타내었다. HMW s-PVA/요오드 필름의 고온 열수처리에 의한 요오드의 탈착은 HMW s-PVA의 탁월한 내열수성에 기인하여 a-PVA와는 비교할 수 없을 정도로 억제되었다. 다만, 요오드처리 시간이 길어질수록 탈착되는 비율이 증가하였는데 이는 처리 시간이 길어짐에 따라 PVA분자와 요오드 분자간에 안정한 복합체가 형성되기보다는 물리적인 흡착에 의하여 흡착량이 증가하였기 때문이라고 생각된다. 특히 연신된 HMW s-PVA 필름을 사용하였을 경우 요오드의 탈착은 보다 효과적으로 억제되었으며 온도의 상승에 따른 탈착량의 상승은 매우 미미하여 HMW s-PVA는 기존의 a-PVA에 비하여 매우 우수한 편광필름용 고분자 재료임이 확인되었다.

감사의 글: 본 연구는 1998년 한국학술진흥재단의 과학기술기초중점지원 연구비로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

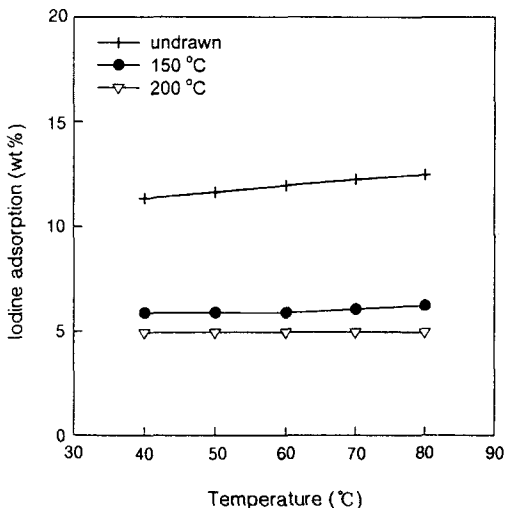


Figure 7. Effect of drawing temperature on the iodine desorption of HMW s-PVA/iodine film prepared by drawing by 5 times and subsequent soaking in aqueous iodine solution for 60 sec.

참 고 문 헌

1. H. Staudinger, K. Frey, and W. Starck, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **60**, 1782 (1927).
2. Y. Kojima, K. I. Furahata, and K. Miyasaka, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 1617 (1985).
3. Y. Oishi, H. Yamamoto, and K. Miyasaka, *Polym. J.*, **19**, 1261 (1987).
4. Y. S. Choi and K. Miyasaka, *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 313 (1993).
5. H. Takamiya, Y. Tanahashi, T. Matsuyama, T. Tanigami, K. Yamaura, and S. Matsuzawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 1807 (1993).
6. K. Kikukawa, S. Nozakura, and S. Murahashi, *Polym. J.*, **2**, 212 (1971).
7. K. Imai and M. Matsumoto, *J. Polym. Sci.*, **55**, 335 (1961).
8. S. Mazuzawa, K. Yamaura, and H. Noguchi, *Makromol. Chem.*, **175**, 31 (1974).
9. S. Hayashi, C. Nakano, and T. Motoyama, *Kobunshi Kagaku*, **20**, 303 (1963).
10. S. Hayashi, Y. Tanabe, and N. Hojo, *Makromol. Chem.*, **178**, 1679 (1977).
11. S. Hayashi, M. Kobayashi, H. Shirai, and N. Hojo, *Makromol. Chem.*, **179**, 1097 (1978).
12. S. Hayashi, M. Takayama, and C. Kawamura, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **73**, 412, (1970).
13. W. S. Lyoo, J. Blackwell, and H. D. Ghim, *Macromolecules*, **31**, 4253 (1998).
14. W. S. Lyoo, B. C. Kim, and W. S. Ha, *Polym. Eng. Sci.*, **37**, 1259 (1997).
15. W. S. Lyoo, B. C. Kim, and W. S. Ha, *Polym. J.*, **30**, 424 (1998).
16. J. D. Cho, W. S. Lyoo, S. N. Chvalun, and J. Blackwell, *Macromolecules*, **32**, 6236 (1999).
17. W. S. Lyoo and W. S. Ha, *Polymer*, **37**, 3121 (1996).
18. W. S. Lyoo, B. C. Kim, and W. S. Ha, *Polym. J.*, **30**, 424 (1998).
19. W. S. Lyoo and W. S. Ha, *Polymer*, **40**, 497 (1999).
20. K. Nakamae, Y. Nishino, H. Ohkubo, S. Matsuzawa, and K. Yamaura, *Polymer*, **33**, 2581 (1992).
21. K. Yamaura, M. Tada, T. Tanigami, and S. Matsuzawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 493 (1986).
22. S. Matsuzawa, K. Yamaura, M. Nagura, and T. Fukuta, *J. Appl. Polym. Sci.*, **35**, 1661 (1988).
23. W. S. Lyoo, S. S. Han, J. H. Choi, Y. W. Cho, and W. S. Ha, *J. Korean Fiber Soc.*, **32**, 1023 (1995).
24. W. S. Lyoo, S. S. Han, W. S. Yoon, B. C. Ji, J. Lee, Y. W. Cho, J. H. Choi, and W. S. Ha, *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 123 (2000).
25. W. S. Lyoo and W. S. Ha, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **35**, 55 (1997).