

용융 폴리우레탄의 완화 스펙트럼에 의한 자체확산분포 결정

김 남 정*
삼육대학교 화학과
(2006. 3. 3 접수)

Determination of Self Diffusion Distributions of Molten Polyurethanes by Relaxation Spectra

Nam Jeong Kim*

Department of Chemistry, Sahmyook University, Seoul 139-742, Korea
(Received March 3, 2006)

요 약. 점탄성 용융 폴리우레탄의 자체확산분포가 완화스펙트럼과 자체확산분포 관계식으로부터 얻어졌다. ester, PCL PCL dyed 형의 용융 폴리우레탄의 완화스펙트럼은 실험적인 응력완화 곡선을 Ree-Eyring and Maxwell non-Newtonian model(REM 모델)이론식에 적용시켜서 얻는다. 용융폴리우레탄의 응력완화 실험은 온도조절 장치가 있는 physica 레오메타를 이용하여 여러 온도에서 수행되었다. 이론적인 완화스펙트럼은 REM model로부터 유도한 이론적인 완화스펙트럼식을 프로그램화한 컴퓨터 계산에서 구하였다. 폴리우레탄 시료의 자체확산과 비결정 영역의 홀거리가 응력완화 실험에 의해서 연구 조사되었다. 비결정 영역에서의 유동단위의 확산을 연구하기 위해서 확산계수와 홀부피가 유연학적인 파라메타와 결정크기로부터 계산되었다. 폴리우레탄 시료의 완화스펙트럼과 자체확산은 유동 단위의 분자량분포, 점도, 홀부피, 활성화에너지와 밀접한 관계가 있는 것을 알 수 있다.

주제어: 자체확산분포, 점탄성 용융폴리우레탄, 완화스펙트럼, REM 모델, 유연 파라메타

ABSTRACT. The self diffusion distributions of viscoelastic molten polyurethanes were determined from the relationship between the relaxation spectra and the distribution of self diffusion. The relaxation spectra of ester, PCL and PCL dyed type molten polyurethanes were obtained by applying the experimental stress relaxation curves to the theoretical equation of the Ree-Eyring and Maxwell non-Newtonian model(REM model) from computer calculation. The experiments were carried out at various temperatures using the physica rheometer with the temperature controller. The self diffusion and hole distance of amorphous region of polyurethane samples were investigated by experiments of stress relaxation. The diffusion coefficients and hole volumes were calculated from rheological parameters and crystallite size in order to study the diffusion of flow segments in amorphous region. It was observed that the relaxation spectra and self diffusions of these polymer samples are directly related to the distribution of molecular weights, viscosities, hole volumes and activation energies of flow segments.

Keywords: Self Diffusion Distributions, Viscoelastic Molten Polyurethanes, Relaxation Spectra, REM Model, Rheological Parameters

서 론

고분자 유동단위가 본래의 위치에서 이웃의 위치로 움직이려면 유동단위가 유동하기에 앞서 임계 틈새 부피가 먼저 존재해야 한다. 한 분자가 홀로 이동하면 이에 따라 홀의 위치도 바뀌게 되며 고분자 사슬은 작은 단위체가 이어져 있는 형태로서 함께 움직이는 운동을 하기 때문에 같은 지역에 여러 개의 홀이 존재해야 한다. 중요한 점은 자체 확산 현상이 일어나려면 분자 내에 홀이 있어야 하며 이러한 홀의 집합이 자유 부피이다.

Fox와 Flory¹⁾는 polystyrene의 유리 전이와 자유 부피를 분자량과 완화 시간의 함수로서 고찰하였다. 이들은 T_g 이하에서는 고분자 사슬의 지역적인 입체 형태의 배열은 분자량과 온도의 영향을 받지 않는다는 것과 T_g 에서는 등자유 부피상태라는 결론을 얻었다. 그 후에 Simba와 Boyer²⁾는 유리 전이 온도에서의 자유 부피는 11.3%로 일정하다고 보고하였다. Muralidharan 등³⁾은 자유 부피 이론⁴⁾을 응용한 실험을 통하여 자체 확산 계수는 온도와 농도에 의존한다는 것을 연구하였으며 Vrentas 등⁵⁾은 고분자-용매 계에 자유 부피 이론을 적용한 실험을 통하여 용매 입자의 크기가 자체 확산에 미치는 영향을 고찰하였다. Richtering과 Müller⁶⁾는 monodisperse와 bimodal 콜로이드 현탁액에 전단 점도의 변화를 주며 자체 확산을 고찰한 결과를 토대로 자체 확산은 콜로이드의 입자 크기와 깊은 관련이 있다고 하였다.

De Gennes⁷⁾는 스케일링 개념을 도입하여 겔에서 사슬의 확산 계수와 분자량과의 관계를 유도하였으며 Pahl 등⁸⁾은 용융 상태의 긴 사슬 구조의 고분자를 field-gradient NMR로 연구하여 segment의 자체 확산 계수는 분자량에 의존한다는 결론을 얻었다. Losch 등⁹⁾은 공중합체 고분자의 자체 확산 계수를 핵반응 분석법을 이용하여 고찰하였으며 Matsukawa와 Ando¹⁰⁾는 Pulsed-Gradient spin-echo ¹H NMR을 이용하여 고분자 겔에서 분자의 자체 확산에 대하여 연구하였다. Barbieri 등¹¹⁾은 NMR로 분석한 proton transverse 완화 시간으로부터 자체 확산 계수를 고찰하였다. 또한 Bandis 등¹²⁾은 NMR을 이용하여 구한 toluene-polyisobutylene 용액의 자체 확산 계수를 여러 이론에 적용시켜 보았으며 Masaro 등¹³⁾은 Pulsed-Gradient spin-echo NMR을 이용하여 수용액 중의 oligomer와 고분자에

대한 자체 확산 계수가 농도, 온도 그리고 분자의 크기에 따라 변화하는 것을 고찰하였다. Neuhausler 등¹⁴⁾은 동적 광산란을 이용하여 자체 확산 계수가 농도에 의존한다는 것을 연구하였으며 Hamersky 등¹⁵⁾은 forced Rayleigh scattering(FRS)을 이용하여 polystyrene-polyisoprene block 공중합체를 연구하여 자체 확산은 온도에 크게 의존한다는 것을 고찰하였다. 또한 Pajevic와 Bansil¹⁶⁾은 동적 광산란을 이용하여 선형 고분자 겔에서 분자량 및 농도와 자체 확산 계수의 관계를 고찰하였으며 Sun과 Wang¹⁷⁾은 준탄성 광산란을 이용하여 polystyrene과 poly(methyl methacrylate)가 벤젠에 녹아있는 계의 여러 확산 계수를 연구하였으며 분자량이 서로 다른 polystyrene을 톨루엔에 녹여 분자량에 따른 자체 확산 계수의 변화를 연구하기도 하였다. Paul 등¹⁸⁾은 분자 역학 시뮬레이션과 중성자 spin echo 분광기를 이용하여 고분자의 역학 구조 요인인 단일 사슬 완화를 구하였고 이론과 실험 결과로부터 자체 확산 계수를 고찰하였다. Gell 등¹⁹⁾은 entangled 비대칭 star 고분자와 entangled 선형 고분자의 점탄성과 자체 확산을 분광학적인 방법으로 고찰하였으며 Berend와 Richtering²⁰⁾은 고농도의 고분자 콜로이드 서스펜션에서 농도와 이온의 세기가 자체 확산과 유변학적 성질에 미치는 영향을 고찰하였다. Gregoriou 등²¹⁾은 동적 IR dichroism 기술을 복잡한 결사슬 액정 분절 폴리우레탄의 연구에 사용하여 동적 변형 조건에서 고분자의 탄성과 점성 배향성질을 규명하였다. Grythe 등²²⁾은 FT-NMR방법을 사용하여 로켓프로펠러에 사용되는 폴리우레탄의 자체 확산 계수와 점도를 계산하였다. Kim 등²³⁾은 비선형 점탄성 물질의 실험적인 응력 완화 곡선으로부터 이론적인 완화 스펙트럼을 구하는 모델을 제시하고 전해질 용액에서 고분자 섬유와 팽윤 현상과 자체 확산 계수를 고찰한 바 있다.

본 연구에서는 역학성질과 여러 온도에서의 유변성질을 측정하기 위하여 레오메타를 이용하여 여러 온도의 용융 폴리우레탄에 대한 응력완화 곡선을 얻어 유변학적인 기동을 고찰하였다. 이러한 용융 고분자의 시험 결과를 Ree-Eyring and Maxwell의 완화 스펙트럼 이론식을 적용하여 응력완화 스펙트럼과 분자량 분포를 구하였다. 적용된 모델은 미시적 입자 수만개의 hyperbolic sine 법칙의 Maxwell 요소가 병렬로 연결되어 있으므로 각 Maxwell 요소는 완화 시간과 입자크기가 다른 유동단위로 대응된다. 용융

고분자의 완화 스펙트럼은 분자내부의 미시적인 입자의 점도분포, 완화시간의 분포, 활성화 자유에너지의 분포에 직접적인 관계가 있음을 알 수 있었다. 이러한 용융 고분자의 실험 결과를 Ree-Eyring and Maxwell non-Newtonian의 완화스펙트럼 이론식²⁴⁾을 적용하여 응력 곡선을 얻고 이 곡선을 이론적인 완화 스펙트럼 식에 적용하여 완화 스펙트럼 $G(\beta)$, 자체 확산 계수 D 그리고 홀부피 V_h 를 구하였다. 비선형 점탄성 성질의 폴리우레탄의 자체확산분포가 완화스펙트럼과 분자량분포의 유변학과 분자이론적 관계식으로부터 얻어졌다. 이런 고분자 시료들의 완화 스펙트럼은 자체확산분포와 점성과 유동단위의 활성화 에너지들과 관련이 있다고 추측되었다. easter. PCL, PCL dyed 형의 용융 폴리우레탄 완화스펙트럼은 Ree-Eyring and Maxwell non-Newtonian model(REM model)에 레오메타 실험으로 얻은 응력완화 곡선을 적용하여 Laplace변환을 이용한 컴퓨터 프로그램으로 계산하였다. 본 연구의 주목적은 고분자를 용매에 녹이지 않고 완화 스펙트럼과 유변학적인 파라메타로부터 자체확산 분포 곡선을 계산하는데 있다.

이 론

이론적인 완화 스펙트럼식

REM모델에서 다음과 같은 응력완화식을²⁵⁾ 얻을 수 있다.

$$f(t) = f_c + \sum_{i=1}^N \frac{2}{\alpha_i} \tanh^{-1} \left[\tanh \left(\frac{\alpha_i (f_0 - f_c)}{2} \right) \exp \left(-\alpha_i \frac{G_i t}{\beta_i} \right) \right] \quad (1)$$

$\tanh^{-1} X \approx X$, ($X < 1$)의 근사식을 적용하면 식 (1)은

$$f(t) = f_c + \sum_{i=1}^N \frac{2}{\alpha_i} \tanh \left[\left(\frac{\alpha_i (f_0 - f_c)}{2} \right) \exp \left(-\alpha_i \frac{G_i t}{\beta_i} \right) \right] \quad (2)$$

완화시간 β_i 를 연속적인 분포로 가정하면 다음과 같은 적분식으로 나타낼 수 있다.

$$f(t) = f_c + \int_0^\infty \tanh \left(\alpha \frac{f_0 - f_c}{2} \right) \exp \left(-\alpha \frac{G}{\beta} t \right) d\beta \quad (3)$$

응력완화 모듈러스 $G(t) = \frac{f(t)}{S_c}$ 를 적용시키면 식 (3)은 완화시간과 모듈러스 $G(t)$ 의 다음과 같은 관계식을 얻는다.

$$G(t) = G_c + \int_0^\infty \frac{2}{\alpha S_c} \tanh \left(\alpha \frac{f_0 - f_c}{2} \right) \exp \left(-\alpha \frac{G}{\beta} t \right) d\beta \quad (4)$$

다음과 같은 완화시간의 분포 $G(\beta)$ 로 식을 간단히 하면

$$G(\beta) = \frac{2}{\alpha S_c} \tanh \alpha \left(\frac{f_0 - f_c}{2} \right)$$

$$G(t) = G_c - \int_0^\infty G(\beta) \exp \left(-\alpha \frac{G}{\beta} t \right) d\beta \quad (5)$$

실제적으로 완화 스펙트럼 $G(\beta)$ 는 실험적인 $G(t)$ 값으로부터 얻는다. 완화 모듈러스의 실험결과를 (5) 식에 적용하고 Laplace 변형 방법을 써서 $G(\beta)$ 를 얻는다. 실제로 자연 로그 시간 단위로 고쳐서 새로운 완화시간 스펙트럼 $H(\beta)$ 로 나타내는 것이 유리하다.

$$G(\beta) = \frac{H(\beta)}{\beta} \quad (6)$$

$$H(\beta) = \frac{2}{\alpha S_c} \tanh \alpha \left(\frac{f_0 - f_c}{2} \right) \quad (7)$$

$$G(t) = G_c - \int_0^\infty H(\beta) \exp \left(-\alpha \frac{G}{\beta} t \right) d \ln \beta \quad (8)$$

상수 G_c 는 점탄성 고체에 대해서 $\beta = \infty$ 에서의 완화 모듈러스이며, 실험적인 응력완화 곡선을 이 식에 적용하여 완화 스펙트럼을 얻는다.

자체확산 분포

α 와 완화시간 β 는 다음과 같다.

$$\alpha = \frac{\lambda_1 \cdot \lambda_2 \cdot \lambda_3}{2kT} \quad (9)$$

$$\beta = \frac{\beta_1}{2\lambda} \cdot \frac{1}{k'} = \frac{\lambda_1}{2\lambda} \cdot \frac{h}{kT} \exp \left(\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT} \right) \quad (10)$$

그리고 식 (9)과 식 (10)으로부터 점도는

$$\eta = \frac{\beta}{\alpha} = \frac{kT\lambda_1}{\lambda^2 \lambda_2 \lambda_3 k'} \quad (11)$$

과 같이 된다. Eyring과 powell 그리고 Reserver의 절대반응속도 이론으로부터 확산계수는

$$D = \lambda_3 k' \quad (12)$$

로 표현된다. 또, 식 (11)과 식 (12)으로부터 확산계수에 대한 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$D = \frac{\lambda \lambda_1 f}{2\eta \sinh(\lambda \lambda_2 \lambda_3 / 2kT) f} = \frac{\lambda_1 k T \alpha}{\lambda_2 \lambda_3 \beta} \quad (13)$$

섬유 고분자의 결정성 영역의 $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ 값은 X-ray 분석에 의한 결정크기로부터 얻을 수 있고, 유변 파라메타 α 와 β 는 응력완화 값으로부터 얻을 수 있다. 또한 유동단위의 자체확산분포를 얻을 수 있다.

실 험

시 료

실험에 사용된 고분자 물질은 모두 3종류의 서로 다른 분자량을 가진 폴리우레탄이다. 폴리우레탄 단성체가 가수분해에 대한 저항력에 한계가 있으므로 Ester형, PCL(poly-ε-caprolactone)형, PCL Dyed형의 폴리우레탄이 선택되었는데, Scheme 1에서 보는 것과 같이 ester형은 adipic acid와 ethylene glycol 또는 diethylene glycol의 축합반응으로 합성되었고, PCL형은 일반적인 고리 열쇄 축합반응을 이용하여 합성한 물질을 사용하였다.

실험방법 및 실험장치

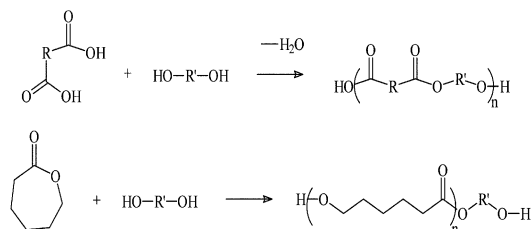
시료의 유변학적 성질은 physica 레오메타를 이용한 dynamic mechanical test와 rotation test를 통하여 결정되었다. physica 레오메타는 진원장치, 진기측정, 온도제어장치, 컴퓨터 시스템으로 구성되어 있다. 선택된 진동수 범위와 변형 범위 그리고 기하학적 각도 등이 컴퓨터에 입력되고 나면 실험은 자동으로 진행된다. 샘플은 cone과 plate 사이에 위치하게 된다. 온도는 아래쪽의 plate에서 측정된다. 이렇게 측정되어진 유변학적 데이터는 RS-100과 OS-200 software로 분석되었다. plate에는 여과된 공기가 순환하며 원하는 온도를 유지하게끔 해준다. 본 연구에서는 두

가지 종류의 실험이 수행되었다. 첫째는 dynamic test(oscillation test)인데 cone과 plate 사이의 각도는 2°였고 cone의 반경은 25 mm이다. 230 °C, 240 °C, 250 °C의 서로 다른 온도에서 각각 측정되었다. 최고 변형은 0.5였고, 각 운동량은 0.2~15.915 Hz이다. 이들 데이터로부터 storage modulus G'과 loss modulus G''가 얻어졌다. 두 번째로 rotation test인데 cone의 직경은 12.5 mm이고, cone과 plate 사이의 각도는 2°이다. 일정 전단율은 분당 0부터 130이 적용되었다. 각각의 시료는 230 °C, 240 °C, 250 °C 온도에서 측정되었다.

결과 및 고찰

여러 온도에서 실험적으로 얻은 3가지 용융 폴리우레탄의 응력완화 곡선을 이론적인 완화 스펙트럼식에 적용하여 완화 스펙트럼을 구하였다. three element 모델의 이론적인 응력완화를 나타내는 식에 실험적인 응력완화 곡선을 적용시켜서 역학적인 성질과 유동학적인 성질을 제시하는 유변학적인 모델 파라메타들을 얻었으며 Table 1에 나타내었다. 이러한 모델 파라메타로 이론적인 응력완화 곡선을 얻고 이곡선을 이론적인 완화 스펙트럼식에 적용하여 완화 스펙트럼을 얻는다. 유변학적인 모델 파라메타들로부터 고분자의 역학적인 성질과 유변학적인 성질을 알 수 있다. 고분자의 유변학적인 성질을 α, β, G_1 , 그리고 G_2 의 분포로부터 통제적으로 고찰할 수 있으며, 특히 α 는 고분자 내부구조에 밀접한 관계를 갖는 구조인자로서 비결정성 영역의 유동 요인인 홀부피와 직접적인 연관을 갖는다. 온도 상승에 따라 자체 확산 현상과 홀부피가 증가하는 것으로부터 α 는 온도에 민감하다는 것을 고찰할 수 있었다.

G_1, G_2 는 스프링 상수들 나타내고, α 와 β 값은 유동에 크게 영향을 미치는 점성 파라메타이다. α 는 고분자 내부구조에 밀접한 관계를 갖는 구조인자라고 할 수 있으며 이 값으로부터 유동의 절대적인 요소인 홀부피(V_h)를 얻을 수 있다. α 가 크면 홀의 크기도 커져 유동단위의 유동이 잘 일어날 것이다. 그러므로 온도가 높을수록, 또는 팽윤현상이 있을 경우 유동현상이 커지는 것을 알 수 있다. 또 온도가 상승함에 따라 응력이 감소하는 현상을 볼 수 있으며, 온도가 증가함에 따라 완화시간 β 값이 작아지는



Scheme 1. Polymerization of ester and PCL type polyurethanes.

Table 1. The values of rheological parameters G_1 , G_2 , α and β of three types polyurethanes in various temperatures

Temp(°C)	Samples			
	Parameters	Ester type	PCL type	PCL dyed type
230°C	G_1 (Pa)	14.603	25.712	18.112
	G_2 (Pa)	21.731	42.607	36.128
	$\alpha \times 10^3$ (Pa ⁻¹)	5.553	9.289	5.995
	β (sec)	5.484	6.859	3.465
240°C	G_1 (Pa)	16.329	23.939	25.120
	G_2 (Pa)	19.517	19.973	36.455
	$\alpha \times 10^3$ (Pa ⁻¹)	5.479	8.099	3.679
	β (sec)	3.442	3.730	3.327
250°C	G_1 (Pa)	19.108	20.466	18.025
	G_2 (Pa)	4.463	11.141	21.241
	$\alpha \times 10^3$ (Pa ⁻¹)	6.479	6.157	2.406
	β (sec)	3.309	3.634	2.687

Table 2. Activation enthalpies, entropies and free energies of ester type polyurethane, PCL type polyurethane and PCL dyed type polyurethane

Thermodynamic parameters	Ester type	PCL type	PCL dyed type
ΔH (kcal/mol)	12.263	15.689	5.600
ΔS (cal/mol.k)	-39.817	-33.401	-52.339
ΔG (kcal/mol)	20.444	17.155	26.863

것으로부터 고온에서 유동 현상이 비례적으로 커지는 경향을 볼 수 있다. 세 시료 중에 PCL형이 완화 시간 β 값이 가장 큰 것으로 나타났다. β 값의 온도 의존성으로부터 열역학 파라메타, 활성화 엔탈피, 활성화 엔트로피, 활성화 자유에너지를 계산하여 Table 2에 나타내었으며, Ester형과 PCL형은 엔탈피 의존도가 크며, PCL dyed형은 엔트로피 의존도가 큼을 알 수 있다. 파라메타 α 와 β 값을 이용하여 Table 3에 나타난 것과 같이 유동 단위의 확산계수와 홀부피를 계산하였으며, Ester형인 경우 온도가 커짐에 따라 확산 계수와 홀부피가 커지나 PCL형과 PCL dyed형은

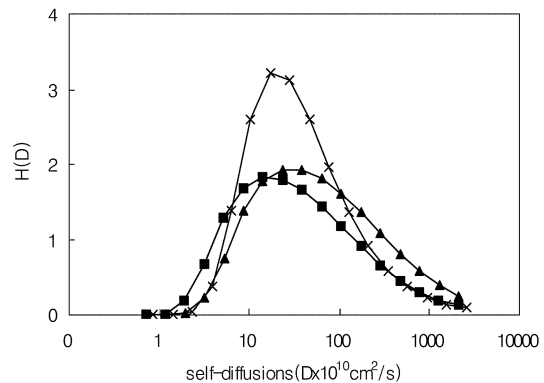


Fig. 1. Self-diffusion distributions of ester type polyurethane melts at 503 K (■), 513 K (▲), and 523 K (×).

그반대 경향을 나타내고 있다. 이러한 결과로 볼 때 PCL형과 PCL dyed형은 230 °C 이상에서 열수축이 일어나는 것으로 사료된다.

용융 폴리우레탄의 완화 스펙트럼은 실험적인 응력완화 곡선을 three element non-Newtonian 모델에 적용하여 얻은 이론적인 곡선을 Kim 등²²⁾이 Ree-Eyring

Table 3. The values of diffusion coefficients and hole volumes of three type polyurethanes at various temperatures

Parameters	Samples			
	Temp(°C)	Ester type	PCL type	PCL dyed type
D (cm ² /S) $\times 10^{16}$	230	7.030	9.403	12.013
	240	11.272	15.376	7.830
	250	14.135	12.231	6.464
λ_3 (cm ³) $\times 10^{16}$	230	7.711	12.899	8.415
	240	7.759	11.470	5.210
	250	9.354	8.890	3.474

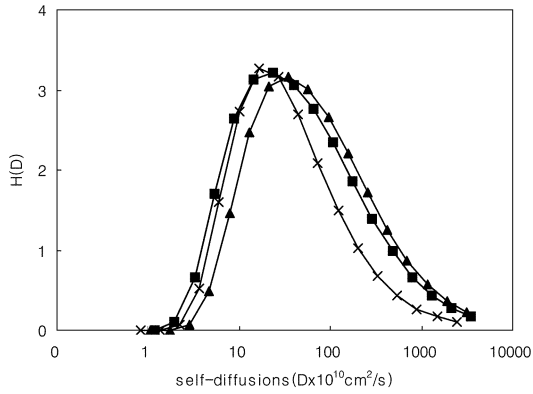


Fig. 2. Self-diffusion distributions of PCL type polyurethane melts at 503 K (■), 513 K (▲), and 523 K (×).

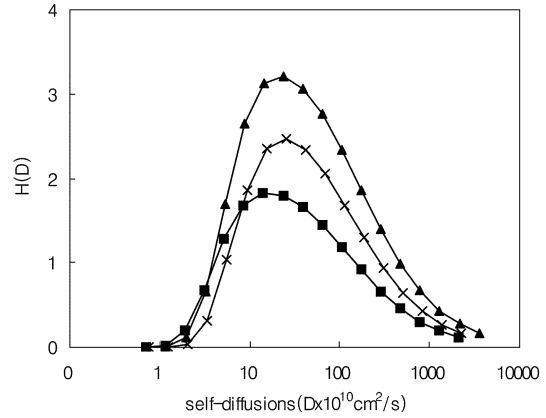


Fig. 4. Self-diffusion distributions of ester (■), PCL (▲), and PCL dyed type (×) polyurethane melts at 503 K.

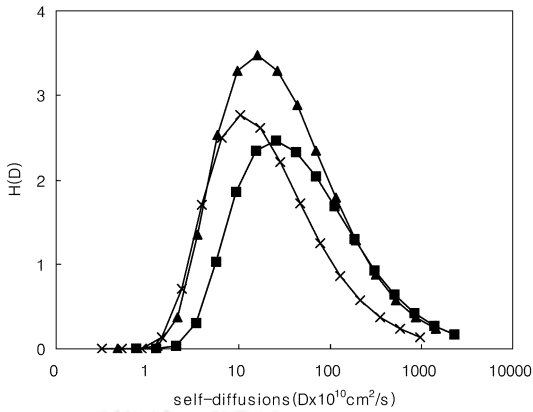


Fig. 3. Self-diffusion distributions of PCL dyed type polyurethane melts at 503 K (■), 513 K (▲), and 523 K (×).

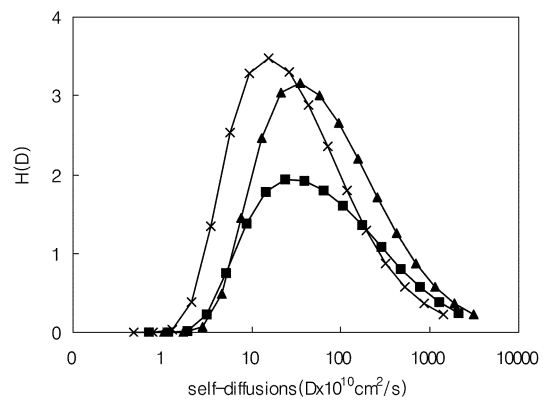


Fig. 5. Self-diffusion distributions of ester (■), PCL (▲), and PCL dyed type (×) polyurethane melts at 513 K.

and Maxwell Non-Newtonian 모델로부터 유도된 이론적인 완화 스펙트럼 식에 적용하여 구하였다. 구하는 방법은 Laplace 변환 방법을 사용하여 프로그램화한 컴퓨터 프로그램을 이용하여 얻었다. 일정 온도에서 세 가지 용융 폴리우레탄의 자체 확산과 자체 확산분포 H(D)의 값을 Fig. 1-3에 나타냈으며 각 용융 폴리우레탄의 여러 온도 구간에서의 자체 확산과 자체 확산분포 H(D)의 값을 Fig. 4-6에 나타냈다. 여기서 고분자의 유연화적인 성질을 완화 스펙트럼과 자체 확산 분포로부터 통계적으로 고찰할 수 있으며, 특히 이 분포는 고분자 내부구조에 밀접한 관계를 갖는 구조인자로 고려할 수 있으며 비결정성 영역의 유동 요인과 고분자의 분자량 분포와 직접적인 연관을 갖는다.

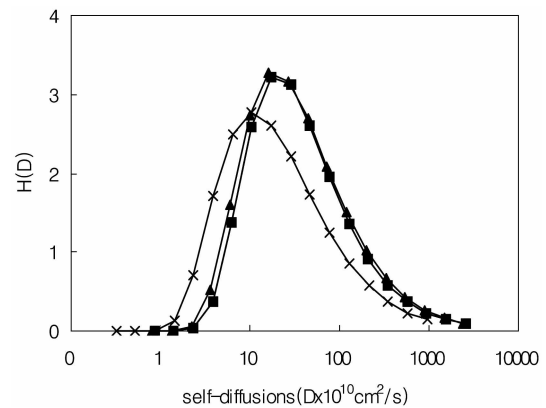


Fig. 6. Self-diffusion distributions of ester (■), PCL (▲), and PCL dyed type (×) polyurethane melts at 523 K.

인용문헌

1. Fox, T. G.; Flory, P. J. *J. Polym. Sci.* **1954**, *14*, 315.
2. Simba, R.; Boyer, R. F. *J. Chem. Phys.* **1962**, *37*, 1003.
3. Muralidharan, V. *J. Polym. Sci.*, **1998**, *36*, 1713.
4. Crank, J.; Park, G. S. *Diffusion in polymer*, ed., Academic press, London, **1968**, p 107.
5. Vrentas, J. S.; Vrentas, C. M.; Faridi, N. *Macromolecules*, **1996**, *29*, 3272.
6. Richtering, W.; Miller, H. *Langmuir*, **1995**, *11*, 3699.
7. de Gennes, P. G. *J. Chem. Phys.*, **1971**, *55*, 572.
8. Pahl, S. et al. *Macromolecules*, **1997**, *30*, 1414.
9. Losch, A. et al. *J. Polym. Sci.*, **1995**, *33*, 1821.
10. Matsukawa, S.; Ando, I. *Macromolecules*, **1996**, *29*, 7136.
11. Barbieri, R. et al. *Polymer*, **1998**, *39*, 1059.
12. Bandis A. et al. *J. Polym. Sci.*, **1995**, *33*, 1515.
13. Masaro, L.; Zhu, X. X.; Macdonald, P. M. *Macromolecule*, **1998**, *31*, 3880.
14. Neuhusler, S.; Richtering, W. *Colloids Surfaces*, **1995**, *51*, 39.
15. Hamersky, M. W.; Tirrell, M.; Lodge, T. P. *J. Polym. Sci.*, **1996**, *34*, 2899.
16. Pajevi, S.; Bansil, R. *Macromolecules*, **1995**, *28*, 7536.
17. Sun, Z.; Wang, C. H. *Macromolecules*, **1997**, *30*, 4939.
18. Paul, W. *Phys. Rev. Lett.*, **1998**, *80*, 2346.
19. Gell, C. B.; Graessley, W. W.; Fetters, L. J. *J. Polym. Sci.*, **1997**, *35*, 1933.
20. Berend, K.; Richtering, W. *Colloids Surfaces*, **1995**, *119*, 101.
21. Gregoriou, V. G.; Rodman, S. E.; Nair, B. R.; Hammond, P. T. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 11108.
22. Grythe, K. F.; Hansen, F. K.; Walderhaug, H. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 12404.
23. Kim, N. J.; Kim, E. R.; Hahn, S. J. *Bull. Korea Chem. Soc.*, **1991**, *12*, 468.
24. Kim, N. J.; Kim, E. R.; Hahn, S. J. *Bull. Korea Chem. Soc.*, **1992**, *13*, 413.