

## 폴리우레탄의 자체확산분포 분석

김남정<sup>†</sup>

삼육대학교 화학과

## Analysis of Self Diffusion Distributions of Molten Polyurethanes

Nam Jeong Kim<sup>†</sup>

Department of Chemistry, Sahmyook University

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). The stress relaxation of molten polyurethanes were carried out at various temperatures using the physica rheometer with the temperature controller. The determination of relaxation spectra was performed from computer calculation on the basis of the theoretical relaxation spectrum equation of REM model. 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.

**Key words:** self diffusion distributions, viscoelastic molten polyurethanes, relaxation spectra, REM model, rheological parameters

### 1. 서 론

한 분자가 hole로 이동하면 이에 따라 hole의 위치도 바뀌게 되며 고분자 사슬은 작은 단위체가 이어져 있는 형태로서 함께 움직이는 운동을 하기 때문에 같은 지역에 여러 개의 hole이 존재해야 한다. 이와 같이 고분자 segment가 본래의 위치에서 이웃의 위치로 움직이려면 segment가 유동하기에 앞서 임계 void 부피가 먼저 존재해야 한다. 중요한 점은 자체 확산 현상이 일어나려면 분자 내에 hole이 있어야하며 이러한 hole의 집합이 자유 부피이다.

Fox and Flory<sup>1)</sup>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 것

과  $T_g$ 에서는 등자유 부피상태라는 결론을 얻었다. 그 후에 Simba와 Boyer<sup>2)</sup>는 유리 전이 온도에서의 자유 부피는 11.3%로 일정하다고 보고하였다. Muralidharan 등<sup>3)</sup>은 자유 부피 이론<sup>4)</sup>을 응용한 실험을 통하여 자체 확산 계수는 온도와 농도에 의존한다는 것을 연구하였으며 Vrentas 등<sup>5)</sup>은 고분자-용매 계에 자유 부피 이론을 적용한 실험을 통하여 용매 입자의 크기가 자체 확산에 미치는 영향을 고찰하였다. Richtering과 Muller<sup>6)</sup>는 monodisperse와 bimodal 콜로이드 현탁액에 전단 점도의 변화를 주며 자체 확산을 고찰한 결과를 토대로 자체 확산은 콜로이드의 입자 크기와 깊은 관련이 있다고 하였다.

De Gennes<sup>7)</sup>는 스케일링 개념을 도입하여 겔에서 사슬의 확산 계수와 분자량과의 관계를 유도하였으며 Pahl 등<sup>8)</sup>은 용융 상태의 긴 사슬 구조의 고분자를 field-

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

gradient NMR로 연구하여 segment의 자체 확산 계수는 분자량에 의존한다는 결론을 얻었다. Losch 등<sup>9)</sup>은 공중합체 고분자의 자체 확산 계수를 핵반응 분석법을 이용하여 고찰하였으며 Matsukawa와 Ando<sup>10)</sup>는 Pulsed-Gradient spin-echo 1H NMR을 이용하여 고분자 겔에서 분자의 자체 확산에 대하여 연구하였다. Barbieri 등<sup>11)</sup>은 NMR로 분석한 proton transverse 완화 시간으로부터 자체 확산 계수를 고찰하였다. 또한 Bandis 등<sup>12)</sup>은 NMR을 이용하여 구한 toluene-polyisobutylene 용액의 자체 확산 계수를 여러 이론에 적용시켜 보았으며 Masaro 등<sup>13)</sup>은 Pulsed-Gradient spin-echo NMR을 이용하여 수용액 중의 oligomer와 고분자에 대한 자체 확산 계수가 농도, 온도 그리고 분자의 크기에 따라 변화하는 것을 고찰하였다. Neuhäusler 등<sup>14)</sup>은 동적 light scattering을 이용하여 자체 확산 계수가 농도에 의존한다는 것을 연구하였으며 Hamersky 등<sup>15)</sup>은 forced Rayleigh scattering (FRS)을 이용하여 polystyrene-polyisoprene block 공중합체를 연구하여 자체 확산은 온도에 크게 의존한다는 것을 고찰하였다. 또한 Pajevic와 Bansil<sup>16)</sup>은 동적 light scattering을 이용하여 선형 고분자 겔에서 분자량 및 농도와 자체 확산 계수의 관계를 고찰하였으며 Sun과 Wang<sup>17)</sup>은 quasielastic light scattering을 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 등<sup>18)</sup>은 분자 역학 시뮬레이션과 중성자 spin echo spectroscopy를 이용하여 고분자의 역학 구조 요인인 단일 사슬 완화를 구하였고 이론과 실험 결과로부터 자체 확산 계수를 고찰하였다. Gell 등<sup>19)</sup>은 entangled asymmetric star 고분자와 entangled 선형 고분자의 점탄성과 자체 확산을 분광학적인 방법으로 고찰하였으며 Berend와 Richtering<sup>20)</sup>은 고농도의 고분자 콜로이드 서스펜션에서 농도와 이온의 세기가 자체 확산과 유변학적 성질에 미치는 영향을 고찰하였다. Kim 등<sup>21)</sup>은 비선형 점탄성 물질의 실험적인 응력 완화 곡선으로부터 이론적인 완화스펙트럼을 구하는 모델을 제시하고 전해질 용액에서 고분자 점유의 팽윤 현상과 자체 확산 계수를 고찰한 바 있다.

본 연구에서는 역학적 성질과 여러 온도에서의 유변성질을 측정하기 위하여 레오메타를 이용하여 여러 온도의 용융 폴리우레탄에 대한 응력완화 곡선을 얻어 유

변화적인 거동을 고찰하였다. 이러한 용융 고분자의 실험 결과를 Ree-Eyring and Maxwell의 완화스펙트럼 이론식을 적용하여 응력완화 스펙트럼과 분자량 분포를 구하였다. 적용된 모델은 미시적 입자 수만큼의 hyperbolic sine 법칙의 Maxwell 요소가 병렬로 연결되어 있으므로 각 Maxwell 요소는 완화시간과 입자크기가 다른 유동단위로 대응된다. 용융 고분자의 완화스펙트럼은 분자내부의 미시적인 입자의 집도분포, 완화시간의 분포, 활성화 자유에너지의 분포에 직접적인 관계가 있음을 알 수 있었다. 이러한 용융 고분자의 실험 결과를 Ree-Eyring and Maxwell non-Newtonian의 완화스펙트럼 이론식<sup>22)</sup>을 적용하여 응력 곡선을 얻고 이 곡선을 이론적인 완화 스펙트럼 식에 적용하여 완화 스펙트럼,  $G(\beta)$ , 자체 확산 계수,  $D$ , 그리고 hole volume,  $V_h$ 를 구하였다. 비선형 점탄성 성질의 폴리우레탄의 자체확산분포가 완화스펙트럼과 분자량분포의 유변학과 분자이론적 관계식으로부터 얻어졌다. 이런 고분자 시료들의 완화스펙트럼은 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 이용하여 컴퓨터 프로그램으로 계산하였다. 본 연구의 주목적은 고분자를 용매에 녹이지 않고 완화 스펙트럼과 유변학적인 파라메타로부터 자체확산 분포 곡선을 계산하는데 있다.

## 2. 이 론

### 2.1. 이론적인 완화 스펙트럼식

REM모델에서 다음과 같은 응력완화식을<sup>22)</sup> 얻을 수 있다.

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

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

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

완화시간,  $\beta_i$ 를 연속적인 분포로 가정하면 다음과 같은 적분식으로 나타낼 수 있다.

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

응력완화 modulus  $G(t) = f(t)/S_c$ 를 적용시키면 (3)식은 완화시간과 modulus  $G(t)$ 의 다음과 같은 관계식을 얻는다.(?)

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

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

$$G(\beta) = \frac{2}{\alpha S_c} \tanh\alpha \left(\frac{f_0 - f_e}{2}\right) \quad (5)$$

$$G(t) = G_e + \int_0^\infty G(\beta) \exp\left(-\alpha \frac{G}{\beta} t\right) d\beta \rightarrow G(t)$$

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.

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

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

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

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

### 2.2. 자체확산 분포

$\alpha$ 와 완화시간,  $\beta$ 는 다음과 같다.

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

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

그리고 (9)식과 (10)식으로부터 viscosity,  $\eta$ 는

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

과 같이 된다. Eyring과 powell 그리고 Reserver의 절대반응속도 이론으로부터 diffusion coefficient,  $D$ 는

$$D = \lambda_2 k' \quad (12)$$

로 표현된다. 또, (11)식과 (12)식으로부터 diffusion coefficient,  $D$ 에 대한 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

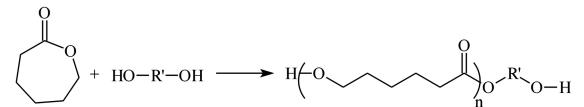
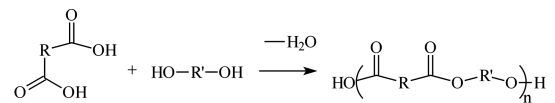
$$D = \frac{\lambda \lambda_1 f}{2\eta \sinh(\lambda \lambda_2 \lambda_3 / (2kT))} f \doteq \frac{\lambda_1 kT \alpha}{\lambda_2 \lambda_3 \beta} \rightarrow D \quad (13)$$

섬유 고분자의 결정성 영역의  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ ,  $\lambda_3$  값은 X-ray분석에 의한 crystalline size로부터 얻을 수 있고, viscous parameter,  $\alpha$ ,  $\beta$ 는 stress relaxation data로부터 얻을 수 있다. 또한 flow segment의 self diffusion distribution을 얻을 수 있다.

## 3. 실험

### 3.1. 시 료

실험에 사용된 고분자 물질은 모두 3종류의 서로 다른 분자량을 가진 폴리우레탄이다. 폴리우레탄 탄성체가 hydrolysis에 대한 저항력에 한계가 있으므로 ester type, PCL(poly-ε-caprolactone) type 그리고 PCL Dyed type의 폴리우레탄이 선택되었는데 polyester는 adipic acid와 ethylene glycol 또는 diethylene glycol의 축합반응으로 합성되었고, PCL은 일반적인 고리 열림 중합반응을 이용하여 합성한 물질을 사용하였다.



### 3.2. 실험방법 및 실험장치

시료의 유변학적 성질은 physica rheometer를 이용한 dynamic mechanical test와 rotation test를 통하여 결정되었다. physica rheometer는 power, electric measuring, temperature, computer control system으로 구성되어 있다. 선택된 진동수 범위와 변형 범위 그리고 기하학적 각도등이 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. plate는 여과된 공기가 순환되어 설정된 온도를 유지한다. 본 연구에서는 두가지 종류의 실험이 수행되었다. 첫번째는 dynamic test (oscillation test)로서 cone과 plate 사이의 각도는 2°였고 cone의 반경은 25 mm였다. 230°C, 240°C, 250°C의 서로 다른 온도에서 각각 측정되었다. maximum strain은 0.5였고, 각 운동량은 0.2~15.915 Hz였다. 이들 데이터로 부터 storage modulus, G'과 loss modulus, G''가 얻어졌다. 두번째 rotation test에서는 cone의 직경은 12.5 mm였고, cone과 plate 사이의 각도는 2°였다. constant shear rate는 분당 0부터 130이 적용되었다. 각각의 샘플은 230°C, 240°C, 250°C 온도에서 측정되었다.

4. 결과 및 고찰

여러 온도에서 실험적으로 얻은 3가지 용융 폴리우레탄의 응력완화 곡선을 이론적인 완화 스펙트럼 식에 적용하여 완화 스펙트럼을 구하였다. Three element 모델의 이론적인 응력완화를 나타내는 식에 실험적인 응력완화 곡선을 적용시켜서 역학적인 성질과 유동학적 성질을 제시하는 유변학적인 모델 파라메타들을 얻었으며 Table 1에 나타내었다. 이러한 모델 파라메타로 이론적인 응력완화 곡선을 얻고 이곡선을 이론적인 완화 스펙트럼 식에 적용하여 완화 스펙트럼을 얻는다. 유변학적인 모델 파라메타들로 부터 고분자의 역학적인 성질과 유변학적인 성질을 알 수 있다. 고분자의 유

변학적인 성질을  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $G_1$ , 그리고  $G_2$ 의 분포로부터 통계적으로 고찰할 수 있으며, 특히  $\alpha$ 는 고분자 내부 구조에 밀접한 관계를 갖는 구조인자로서 비 결정성 영역의 유동 요인인 hole volume과 직접적인 연관을 갖는다. 온도 상승에 따라 자체 확산 현상과 hole volume이 증가하는 것으로부터  $\lambda$ 는 온도에 민감하다는 것을 고찰할 수 있었다.

$G_1$ ,  $G_2$ 는 스프링 상수를 나타내고,  $\alpha$ 와  $\beta$ 값은 유동에 크게 영향을 미치는 점성 파라메타이다. 는 고분자 내부구조에 밀접한 관계를 갖는 구조 인자로 고려할 수 있으며 이 값으로부터 유동의 절대적인 factor인 hole 부피,  $V_h$ 를 얻을 수 있다.  $\alpha$ 가 크면 hole의 크기도 커져 유동단위의 유동이 잘 일어날 것이다. 그러므로 온도가 높을 수록, 또는 swelling현상이 있을 경우 유동현상이 커지는 것을 알 수 있다. 또 온도가 상승함에 따라 응력이 감소하는 현상을 볼 수 있으며, 온도가 증가함에 따라 완화시간  $\beta$ 값이 작아지는 것으로 부터 고온에서 유동 현상이 비례적으로 커지는 경향을 볼 수 있다. 세 시료 중에 PCL형이 완화시간  $\beta$ 값이 가장 큰 것으로 나타났다. 값의 온도 의존성으로부터 열역학 파라메타, 활성화 엔탈피, 활성화 엔트로피, 활성화 자유 에너지를 계산하여 Table 2에 나타내었으며, ester형과 PCL형은 엔탈피 의존도가 크며, PCL dyed형은 엔트로피 의존도가 큼을 알 수 있다. 파라메타  $\alpha$ 와  $\beta$ 값을 이용하여 Table 3에 나타낸 것과 같이 유동 단위의 확

Table 1. The values of rheological parameters  $G_1$ ,  $G_2$ ,  $\alpha$  and  $\beta$  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
	$\alpha \times 10^2$ (Pa <sup>-1</sup> )	5.553	9.289	5.995
	$\beta$ (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
	$\alpha \times 10^2$ (Pa <sup>-1</sup> )	5.479	8.099	3.679
	$\beta$ (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
	$\alpha \times 10^2$ (Pa <sup>-1</sup> )	6.479	6.157	2.406
	$\beta$ (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 parametars	Ester type	PCL type	PCL Dyed type
$\Delta H \mp$ (kcal/mol)	12.263	15.689	5.600
$\Delta S \mp$ (cal/mol.k)	-39.817	-33.401	-52.339
$\Delta G \mp$ (kcal/mol)	20.444	17.155	26.863

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 <sup>2</sup> /S) $\times 10^{10}$	230°C	7.030	9.403	12.013
	240°C	11.272	15.376	7.830
	250°C	14.135	12.231	6.464
$\lambda_h$ (cm <sup>3</sup> ) $\times 10^{16}$	230°C	7.711	12.899	8.415
	240°C	7.759	11.470	5.210
	250°C	9.354	8.890	3.474

산계수와 hole 부피를 계산하였으며, Ester형인 경우 온도가 커짐에 따라 확산 계수와 hole 부피가 커지나 PCL형과 PCL dyed형은 그반대 경향을 나타내고 있다. 이러한 결과로 볼 때 PCL형과 PCL dyed형은 230°C 이상에서 열수축이 일어나는 것으로 사료된다.

용융 폴리우레탄의 완화 스펙트럼은 실험적인 응력 완화 곡선을 three element non-Newtoniana 모델에 적용하여 얻은 이론적인 곡선을 Kim 등<sup>22)</sup>이 Ree-Ering and Maxwell Non-Newtonian 모델로 부터 유도된 이론적인 완화 스펙트럼 식에 적용하여 구하였다. 구하는 방법은 Laplace 변환 방법을 사용하여 프로그래밍한 컴퓨터 프로그램을 이용하여 얻었다. 일정 온도에서 세 가지 용융 폴리우레탄의 자체확산과 차체확산 분포  $H(D)$ 의 값을 Fig. 1~3에 나타냈으며 각 용융 폴리우레탄의 여러 온도 구간에서의 자체확산과 차체

확산분포  $H(D)$ 의 값을 Fig. 4~6에 나타냈다. 여기서 고분자의 유변학적인 성질을 완화 스펙트럼과 자체확

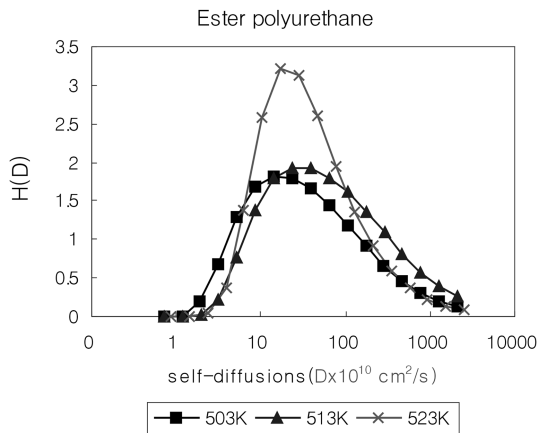


Fig. 1. Self-diffusion distributions of ester type polyurethane melts at various temperatures.

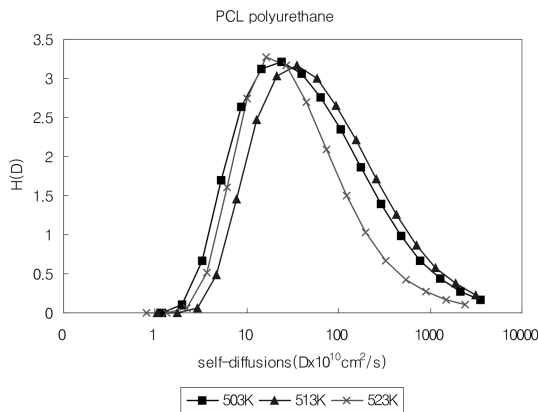


Fig. 2. Self-diffusion distributions of PCL type polyurethane melts at various temperatures.

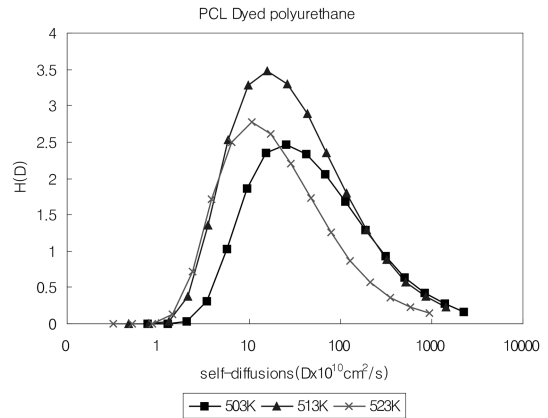


Fig. 3. Self-diffusion distributions of PCL dyed type polyurethane melts at various temperatures.

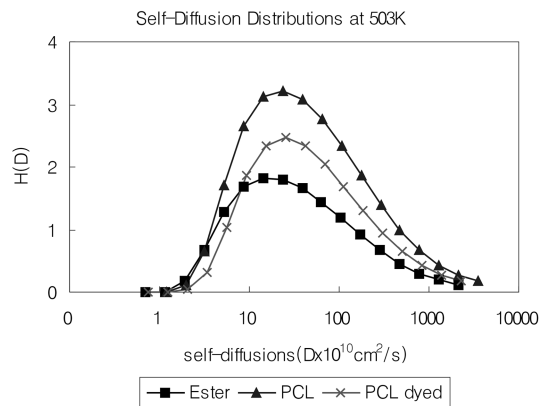


Fig. 4. Self-diffusion distributions of ester, PCL, PCL dyed type polyurethane melts at 503 K.

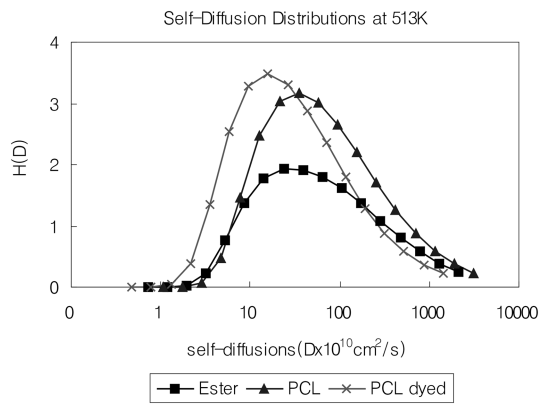


Fig. 5. Self-diffusion distributions of ester, PCL, PCL dyed type polyurethane melts at 513 K.

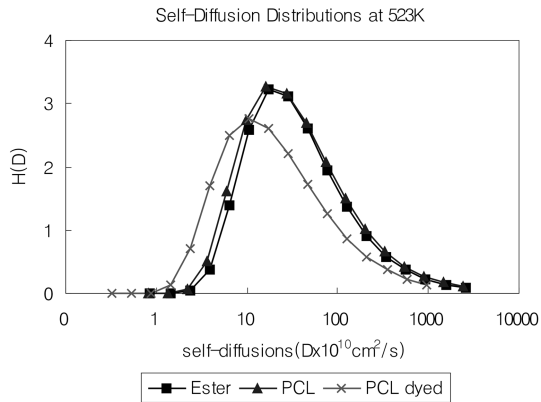


Fig. 6. Self-diffusion distributions of ester, PCL, PCL dyed type polyurethane melts at 523 K.

산 분포로부터 통계적으로 고찰할 수 있으며, 특히 이 분포는 고분자 내부구조에 밀접한 관계를 갖는 구조인 자로 고려할 수 있으며 비결정성 영역의 유동 요인과 고분자의 분자량 분포와 직접적인 연관을 갖는다.

### 참고문헌

1. T. G. Fox and P. J. Flory, *J. Polym. Sci.*, **1954**, 14, 315.
2. R. Simha and R. F. Boyer, *J. Chem. Phys.*, **1962**, 37, 1003.
3. V. Muralidharan *et al.*, *J. Polym. Sci.*, **1998**, 36, 1713.
4. J. Crank and G. S. Park in *Diffusion in polymer*, ed,

Academic press, London, 1968, p 107.

5. J. S. Vrentas, C. M. Vrentas and N. Faridi, *Macromolecules*, **1996**, 29, 3272
6. W. Richtering and H. Muller, *Langmuir*, **1995**, 11, 3699.
7. P. G. de Gennes, *J. Chem. Phys.*, **1971**, 55, 572.
8. S. Pahl *et al.* *Macromolecules*, **1997**, 30, 1414.
9. A. Losch, *et al. J. Polym. Sci.*, **1995**, 33, 1821.
10. S. Matsukawa and I. Ando, *Macromolecules*, **1996**, 29, 7136.
11. R. Barbieri *et al. Polymer*, **1998**, 39, 1059.
12. A. Bandis *et al. J. Polym. Sci.*, **1995**, 33, 1515.
13. L. Masaro, X. X. Zhu and P. M. Macdonald, *Macromolecule*, **1998**, 31, 3880.
14. S. Neuhausler and W. Richtering, *Colloids Surfaces*, **1995**, 51, 39.
15. M. W. Hamersky, M. Tirrell and T. P. Lodge, *J. Polym. Sci.*, **1996**, 34, 2899.
16. S. Pajevi?, R. Bansil, *Macromolecules*, **1995**, 28, 7536.
17. Z. Sun and C. H. Wang, *Macromolecules*, **1997**, 30, 4939.
18. W. Paul *et al. Phys. Rev. Lett.*, **1998**, 80, 2346.
19. C. B. Gell, W. W. Graessley and L. J. Fetters, *J. Polym. Sci.*, **1997**, 35, 1933.
20. K. Berend, W. Richtering, *Colloids Surfaces*, **1995**, 119, 101.
21. N. J. Kim, E. R. Kim and S. J. Hahn, *Bull. Korea Chem. Soc.*, **1991**, 12, 468.
22. N. J. Kim, E. R. Kim and S. J. Hahn, *Bull. Korea Chem. Soc.*, **1992**, 13, 413.