

혼합용매계에서 묶은 PET용액의 점도거동:

1. 용매(1)-용매(2)-고분자(3) 3성분계

박 태 경 · 이 장 우*

삼성석유화학(주) 기술연구소 · *부산대학교 고분자공학과

(1990년 1월 31일 접수)

Viscosity Behavior of Dilute Solutions of PET in Mixed Solvents:

1. Solvent(1)-Solvent(2)-Polymer(3) Ternary System

Tae-Kyung Park and Jang-oo Lee*

R & D Dept., Samsung Petrochemical Co., Ltd, Ulsan 680-110, Korea

*Dept. of Polymer Science and Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

(Received January 31, 1991)

요 약 : Hexafluoroisopropanol(HFIP)(1)-trifluoroacetic acid(TEA)(2)-PET(3) (HFIP/TFA/PET)의 3성분계를 대상으로 묶은 용액에서의 점도 거동을 혼합용매의 조성, 온도, 분자량등에 따라 조사하였다. 직접 에스테르화 방법에 의해 분자량이 다르게 합성된 4종의 PET시료에 대하여 "one point method"에 의하여 고유점도를 측정하였다. 이 계에서는 혼합용매의 조성에 따라 고유점도의 "synergistic effect"가 관측되었고, Flory 상호작용 파라미터간에 $\chi_{23}-\chi_{13} < \chi_{12}$ 의 관계가 성립하는 혼합용매계에 속하는 점도 거동을 나타내었으며, 그리고 HFIP/TFA(60:40 vol. %)의 조성에서 최대의 용해능(solvent power)을 보였다. 아울러 혼합용매의 전 조성영역에서 온도가 상승함에 따라 고유점도가 저하하는 경향을 나타내었고 혼합용매의 조성변화에 따른 점도거동의 조사를 통하여 본 계는 "단일용매근사(single liquid approximation)"로부터 다소간 벗어나고 있음을 알 수 있었다.

Abstract : The dilute solution behavior(mainly the intrinsic viscosity, $[\eta]$) of a polymer in a solvent mixture has been investigated for ternary system of hexafluoroisopropanol(1)-trifluoroacetic acid(2)-PET(3) (HFIP/TFA/PET) in terms of the composition of the mixed solvent, temperature(T), and molecular weight(MW) of PET. Four PET samples of different MW's used for the analysis have been synthesized by the direct esterification method, and intrinsic viscosities(IV's) have been obtained by means of "one point method" at low concentration. The present mixed solvent system exhibited the "synergistic effect" in the composition dependence of the IV, i. e. $[\eta] > [\eta]_{av}$ (where $[\eta]_{av}$ is the weight average of the $[\eta]$ values for the pure liquids). From Flory's thermodynamic point of view, the system showed the viscosity behavior belonging to the $\chi_{23}-\chi_{13} < \chi_{12}$ case with the maximum solvent power at the composition of HFIP/TFA (60:40 vol. %). In addition, the IV had the tendency to decrease with increasing T over nearly entire composition range of the mixed solvent. From the analysis of composition dependence of IV, the present system is considered to deviate a little from the "single liquid approximation".

서론

고분자의 묶은 용액에 관한 점도 data로부터 고분자의 구조, 분자량, 분지도, chain stiffness와 chain configuration 및 용매-고분자간 상호작용의 성질 등과 같은 “polymer characterization”에 관한 유용한 정보를 얻을 수 있다.¹ 최근 섬유, 병, film 등에 널리 이용되고 있는 polyethylene terephthalate(PET)는 “moderately stiff chain structure”의 극성고분자로서 용매, 온도, 분자량 등에 따라 성분간의 상호작용의 값이 달라지게 되어 polymer coil의 팽창에 영향을 미침으로써 결국 용액의 점도거동이 다르게 나타나게 된다.²

그런데 PET를 상온에서 녹일 수 있는 용매가 극히 제한되어 있기 때문에 용액에서의 characterization(특히 평균 분자량, 분자량분포의 측정등)에 많은 어려움이 따르고 있다. 초기에는 PET의 용매로서 trifluoroacetic acid(TFA), o-chlorophenol(OCP), phenol/tetrachloroethane(PTCE), m-cresol등 산, 페놀, 크레졸 및 그들의 염화탄화수소가 주로 사용되었다.³ 그런데 이들 가운데 TFA를 제외한 다른 용매들은 110°C 이상의 가열이 필요한데 용해과정에서 PET 분자쇄의 분해가 일어나는 것으로 알려져 있다.⁴ 최근에 hexafluoroisopropanol(HFIP)이 상온에서 PET의 양용매(good solvent)로 밝혀짐에 따라 새로운 국면을 맞고 있다. 하지만 HFIP가 매우 고가인 점과 GPC분석시 표준시료인 polystyrene이 이 용매에 거의 녹지 않는 성질이 결점으로 지적됨에 따라 이의 해결방안으로 chloroform등 타용매와의 혼합용매에 의한 PET의 characterization method가 보고되어 있다.^{4~6}

PET 용액의 점도거동에 관해서는 Moore² 등에 의하여 주로 단일용매를 사용한 2성분계에 대한 연구가 수행되어 왔으나 혼합용매계를 사용한 3성분계에 대한 연구사례는 그다지 보고되지 않고 있는 실정이다.^{6,7} 특히 혼합용매 속에서 고분자의 거동은 각성분들간의 열역학적 성질에 따라 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있다.⁸ 본 연구에서는 상온에서

PET의 용해가 가능한 HFIP와 TFA를 용매로, 그리고 chloroform을 비용매(nonsolvent)로 선정하여 이들의 혼합용매계에서 PET용액의 점도거동을 조사하였으며, 본보에서는 일차적으로 용매-용매-PET의 3성분계를 대상으로 하였다.

이론적 배경

2성분 혼합용매계와 고분자간의 상호작용을 해석함에 있어 선택적 흡착(selective adsorption)의 영향을 무시하고 혼합용매를 각 단일용매의 중간 성질을 가진 균일한 하나의 용매로 취급하는 단일용매근사(single liquid approximation)가 실용상 편리하기 때문에 널리 사용되고 있다.^{9~11} 단일용매근사에서 액체1을 양용매(good solvent), 액체2를 비용매(poor solvent) 또는 비용매(nonsolvent), 그리고 고분자를 3이라 할 때 고분자에 대한(혼합)용매의 용해능(solvent power)의 척도인 Flory 상호작용 파라미터(χ)는 묶은 용액의 경우 고분자의 농도와 무관하다고 가정하여 다음과 같이 표시할 수 있다.⁹

$$\chi = \chi_{13}\theta_1 + \chi_{23}\theta_2 - \chi_{12}\theta_1\theta_2 \quad (1)$$

여기서 θ_1 및 θ_2 는 각각 혼합용매중의 용매 1,2의 부피분율을 의미한다. 그런데 (1)식에서 용매간의 상호작용 파라미터인 χ_{12} 의 부호에 따라 용액의 “thermodynamic quality”는 용매의 평균 χ 값(χ_{av})보다 클 수도, 작을 수도 있다.

$$\chi_{av} = \chi_{13}\theta_1 + \chi_{23}\theta_2 \quad (2)$$

χ_{12} 의 부호에 따라 고유점도($[\eta]$)값도 변하게 되는데 통상 $\chi_{12} > 0$ 일 경우에는 $[\eta] > [\eta]_{av}$ 로서 소위 “synergistic effect”를 나타내게 된다. 이때 용해도, $[\eta]$ 또는 “second virial coefficient”를 혼합용매의 조성에 따라 plot하면 특정조성에서 극대값을 나타내게 된다. 그리고 $\chi_{12} < 0$ 일 경우에는 그 반대가 된다. 혼합용매계의 액체성분 1,2간의 상호작용 파라미터 χ_{12} 는 “excess free energy of mixing(G^E)”과 다음과 같은 관계가 있다.^{8~12}

$$G^E/RT = \chi_{12} n_1 \theta_2 \quad (3)$$

여기서 n_1 은 용매 1의 mole수이다. 한편 혼합용매의 용해능이 최대가 되는 조성은, χ 가 최소 또는 $[\eta]$ 가 최대가 되는 조건에 해당하므로 (1)식을 θ_1 에 관해 미분하여 zero로 두면 다음과 같이 된다.

$$\theta_c = \frac{\chi_{12} + \chi_{23} - \chi_{13}}{2\chi_{12}} \quad (4)$$

여기서 θ_c 는 최대의 용해능을 나타내는 성분1의 조성을 나타낸다. 만약 단일용매근사가 맞다고 가정하면 θ_c 의 축을 중심으로 좌우로 동일한 거리에 있는 두 조성에서의 용해능이 서로 같으므로 $[\eta]$ vs θ_1 곡선을 plot하게 되면 Fig. 1에서 점선으로 표시된 것처럼 대칭으로 나타나게 될 것이다. 그러나 두 용매 중 어느 한 성분이 고분자에 대해 선택적 흡착 현상을 나타내게 되면 실선처럼 비대칭곡선으로 나타나게 되며 그 deviation 정도는 선택적 흡착량에 의존하게 된다.¹⁶

그런데 혼합용매의 용해능에 대한 조성의존성은 다음과 같이 2개의 경우로 나누어 생각할 수 있다.^{9,10} 첫째, $\chi_{23} - \chi_{13} > \chi_{12}$ 인 경우에는 액체 2의 함량이 증대할수록 용해능은 단조감소하게 된다 (case I 거동). 둘째, $\chi_{23} - \chi_{13} < \chi_{12}$ 인 경우에는 액

체 2의 함량이 증대할수록 초기에는 용해능이 증가하다가 조성 θ_c 에서 극대값을 보인후 감소하게 된다 (case II 거동). 이러한 거동은 (1)식에서 알 수 있는 것처럼 혼합용매의 용해능이 단순히 두 용매의 산술 평균으로 나타나는 것이 아니라, 두 용매간의 반발력 (양의 χ_{12} 값에 해당)에 의해 촉진되기 때문이다.

실 험

PET의 합성⁶

고순도 테레프탈산(TPA, 삼성석유화학), 에틸렌 글리콜(EG, 호남석유화학)을 주원료로 antimony oxide 및 인산을 촉매로 사용하여 직접에스테르화 방법에 의하여 분자량이 다른 4종의 PET를 합성하였다.

시약 및 시료의 제조

점도측정용 용매로서 TFA(Aldrich), HFIP(Aldrich)를 필요에 따라 일정비율(부피비)로 혼합한 후 PET 0.4g을 칭량후 상온에서 용매 100ml에 완전히 용해시킨 후 점도를 측정하였다.

고유점도의 측정^{13,14}

점도측정은 점도측정용 항온조에서 Cannon-Fenske형 모세관 점도계(Kimax, No. 50)를 사용하여 30~50°C($\pm 0.01^\circ\text{C}$)의 온도 범위에서 실시하였다. Flow time은 100 sec 이상이 유지되게 하였으며, 0.01 sec까지 측정이 가능한 digital stop watch를 사용하였다. 고유점도의 결정은 Solomon¹⁵ 등이 제안한 "one point method"를 사용하였는데, 이 방법은 고분자의 분자량이 $10^4 \sim 10^6$ 의 범위에서 용액의 농도가 0.5g/dl 부근인 영역에서 잘 맞는 것으로 알려져 있다.¹⁶

평균 분자량 및 분자량 분포의 측정

평균분자량 및 분자량분포는 GPC-Viscometry 방법을 사용하여 universal calibration method¹⁷에 의하여 측정하였으며 이를 Table 1에 나타내었다. 그리고 시료의 분자량 분포가 비교적 좁은 범위에 존재하였기 때문에 별도의 fractionation은 실시하지 않고 그대로 사용하였다. GPC 조작조건은 Table 2에

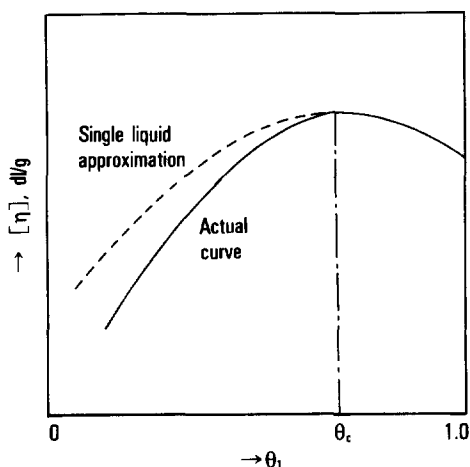


Fig. 1. The effect of selective adsorption of the $[\eta]$ vs. composition curve.

Table 1. Average Molecular Weights and Molecular Weight Distributions of PET Samples

Sample	$M_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-4}$	$M_z \times 10^{-4}$	$M_p^{a)} \times 10^{-4}$	$M_v \times 10^{-4}$	M_w/M_n
PET-A	2.653	4.270	5.787	4.667	4.050	1.609
PET-B	2.554	3.646	4.758	3.568	3.542	1.433
PET-C	1.665	2.687	3.565	2.629	2.619	1.441
PET-D	1.563	2.471	3.358	2.492	2.368	1.581

a) Peak average molecular weight

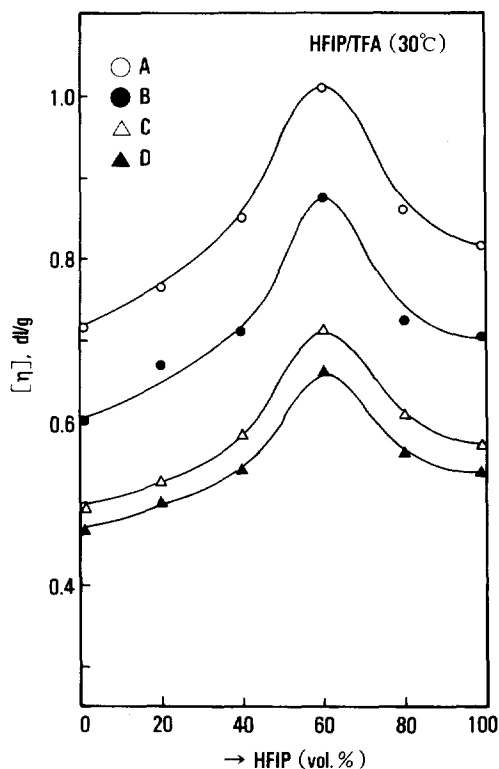
나타내었고 상세한 사항은 전보¹⁸에 나타내었다.

결과 및 고찰

용매-용매-고분자계인 HFIP(1)-TFA(2)-PET(3)의 3성분계에 대하여, 일정온도에서 혼합용매의 조성변화에 따른 고유점도 변화를 Fig. 2와 Fig. 3에 나타내었다. 이 혼합용매계는, HFIP와 TFA의 단일 용매계를 사용하여 측정된 $[\eta]_1$ 과 $[\eta]_2$ 를 직선으로 연결하여 얻어지는 평균고유점도($[\eta]_{av}$)에 비하여 $[\eta]$ 가 높게 나타나는 현상(synergistic effect)이 뚜렷하게 관찰되었다. 그리고 PET에 대한 용해능은 HFIP가 TFA에 비하여 보다 높게 나타났다. 이 혼합용매계는 상대적으로 비용매인 TFA의 함량(θ_2)이 증가할수록 또는 HFIP의 함량(θ_1)이 감소할수록 초기에는 용해능(고유점도)이 증가하다가 $\theta_1=0.6$ (HFIP 60 vol. %)에서 최대값을 나타낸 후 점차 감소하는 case II에 속하는 점도저동을 나타내었다. 그리고 Fig. 2와 Fig. 3에서 $\theta_1=0.6$ 을 중심으로 똑같이 떨어져 있는 두 조성에서의 고유점도값을 비교해 보면 대칭으로부터 약간 벗어남을 알 수 있다. 즉 θ_c 를 중심으로 TFA의 함량이 적은 쪽($\theta_1 > \theta_c$ 인 영역)에 비하여 TFA의 함량이 많은 쪽($\theta_1 < \theta_c$ 인 영역)에서의 고유점도 값이 낮게 나타나고 있는데 이는 PET coil에 대하여 $\theta_1 < \theta_c$ 인 영역에서는 HFIP 분자들의 선택적 흡착이 일어나는 반면에 $\theta_1 > \theta_c$ 인 영역에서는 TFA분자들의 선택적 흡착이 어느정도 일어남을 의미한다. 한편 θ_c 인 조성은 선택적 흡착이 일어나지 않는 최대의 용해능에 해당된다. 통상 선택적 흡착량은 두 액체간의 용해능의 차이가 클수록 많아진다. 그 원인은 두 액체간에 작용하는 반발력의 항

Table 2. Operation Conditions of GPC

Temperature	: 27°C
Flow rate	: 1.0ml/min
Eluent & solvent	: chloroform/HFIP(98 : 2 vol. %)
Injection volume	: 120 μ l
Detector	: RI and DV detector
Column	: AM Gel(Mixed Bed) 2Ea
Standard material	: Polystyrene

**Fig. 2.** The intrinsic viscosity of PET in the mixed solvent system HFIP/TFA at 30°C.

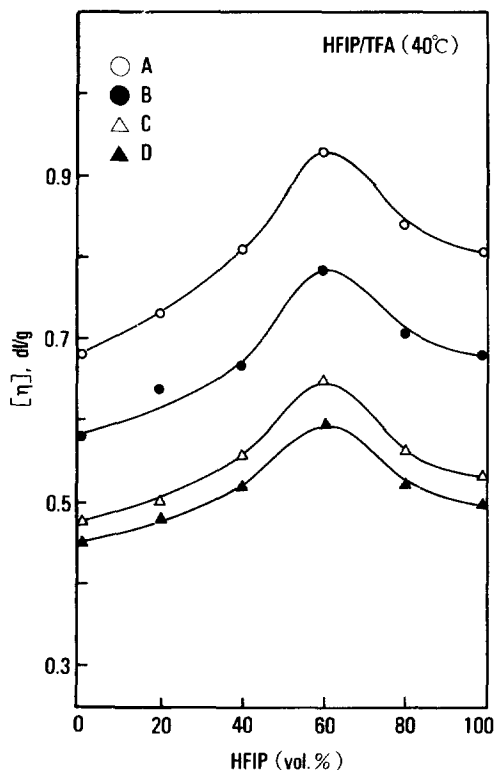


Fig. 3. The intrinsic viscosity of PET in the mixed solvent system HFIP/TFA at 40°C.

으로 다음과 같이 설명할 수 있다. $\theta_1 > \theta_c$ 인 조성 영역에서는 혼합용매 중의 대부분을 차지하고 있는 HFIP분자들이 소수의 TFA분자들을 PET coil 속으로 밀어넣기 때문에 TFA의 선택적 흡착이 일어나게 되나, $\theta_1 < \theta_c$ 인 조성 영역에서는 반대로 HFIP의 선택적 흡착이 일어나게 된다.^{10,19}

한편, 고유점도의 조성의존성에 대한 온도의 영향을 조사하기 위하여 Fig. 4 및 Fig. 5에 각각 PET-A계의 고유점도 및 $\Delta[\eta]$ (synergistic effect)를 나타내었다. Fig. 4에서 알 수 있듯이 이 3성분계는 일반적으로 온도가 상승할수록 고유점도가 저하하는 현상을 나타내었고, 앞의 경우에서와 마찬가지로 $\theta_1 = 0.6$ 에서 최대값을 가졌다. 다음에는, 고분자-혼합용매계의 고유점도(또는 용해능)에 대한 조성 및 온도 의존성을 좀 더 정성적으로 평가하기 위하여 다음과 같은 Stockmayer-Fixman식²⁰을 생각해 보기

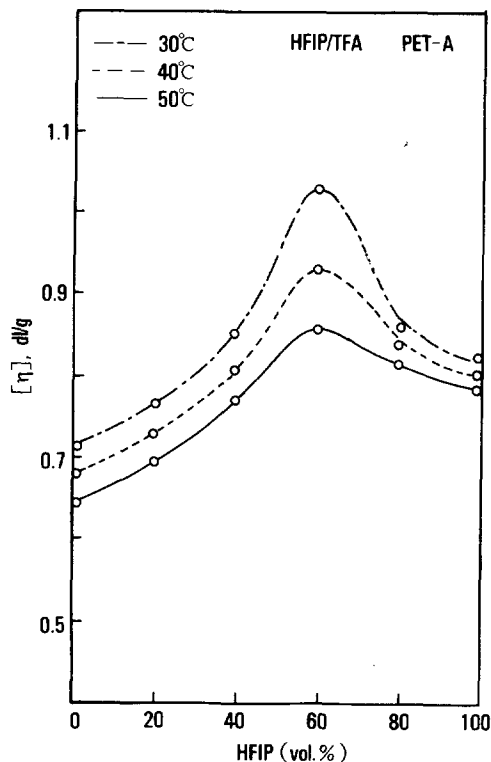


Fig. 4. The temperature dependence of the intrinsic viscosity of PET-A in HFIP-TFA.

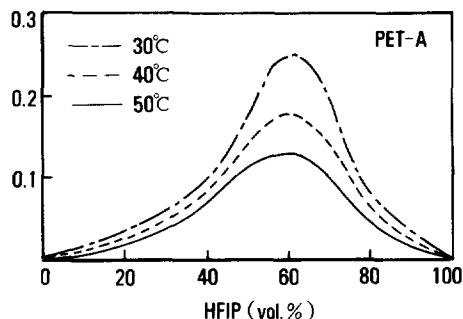


Fig. 5. The temperature dependence of $\Delta[\eta]$ in HFIP/TFA.

로 한다.

$$[\eta]M^{-1/2} = K_0 + 0.51 \Phi_0 BM^{1/2} \quad (5)$$

$$= K_0 + \frac{\Phi_0}{N_A} A_2 M^{1/2} \quad (5)'$$

여기서 Φ_0 는 universal constant^{7,21}($[\eta]$ 의 단위가 dl/g일 때 $2.5 \times 10^{21} \text{ mol}^{-1}$ 임), M 은 고분자의 분자량, K_0 는 viscosity constant, B 는 고분자 세그먼트(segment)의 배제체적(excluded volume), 이와 동일한 물리적 의미를 갖는 A_2 는 second virial coefficient를 나타내며, 그리고 N_A 는 Avogadro number를 의미한다. 각 용매에 대한 B 및 A_2 는 (6) 및 (6)'식으로 정의되며 Flory-Huggins 열역학적 방법으로 부터 구할 수 있다.²²

$$B_1 = 2(v^2/N_A V_1)(1/2 - \chi_{13}) = \frac{2}{N_A} (A_2)_1 \quad (6)$$

$$B_2 = 2(v^2/N_A V_2)(1/2 - \chi_{23}) = \frac{2}{N_A} (A_2)_2 \quad (6)'$$

여기서 v 는 PET의 비체적(specific volume), V_1 및 V_2 는 각각 HFIP 및 TFA의 몰체적(molar volume)이다. 한편 혼합용매계에 대한 B 는 단일용매 근사 및 $V_1 \approx V_2$ 의 가정에 의하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$B = 2(v^2/N_A V_1)(1/2 - \chi) \quad (7)$$

$$= \theta_1 B_1 + \theta_2 B_2 + \Delta B \quad (7)'$$

$$\Delta B = 2(v^2/N_A RT)(G^E/V) \quad (8)$$

여기서 ΔB 는 임의의 조성에서 B 의 두 성분에 대한 산술평균값으로부터의 deviation에 해당되며, V 는 혼합용매전체의 부피를 나타낸다.

한편 혼합용매에서의 고유점도에 대해서도 (1)식과 유사하게 다음의 (9)식으로 정의할 수 있다.^{22,23}

$$\Delta[\eta] \equiv [\eta] - (\theta_1[\eta]_1 + \theta_2[\eta]_2) \quad (9)$$

$$= [\eta] - [\eta]_{av} \quad (9)'$$

(5)~(8)식을 (9)식에 대입하면 다음과 같이 된다.

$$\Delta[\eta] = \frac{1.02 v^2 \Phi_0 M}{N_A} \frac{G^E}{VRT} \quad (10)$$

그리고 혼합용매계에서 고유점도의 온도의존성을 나타내기 위하여 $G^E = H^E - TS^E$ 관계 및 Gibbs-Helmholtz식으로부터 다음의 식을 얻을 수 있다.

$$-T \frac{\partial \Delta[\eta]}{\partial T} = \frac{1.02 v^2 \Phi_0 M}{N_A} \frac{H^E}{VRT} \quad (11)$$

Fig. 5에서 보는 바와같이 $\Delta[\eta]$ 는 전조성에 걸쳐 positive의 값을 가지며 또한 온도가 30°C에서 50°C로 상승함에 따라 점차 감소하는 경향을 나타내고 있는데 이는 식 (10)~(11)식으로부터 이계의 G^E 및 H^E 의 값은 positive임을 추정할 수 있다. 즉 본계의 경우 온도가 상승함에 따라 $\Delta[\eta]$ 의 크기가 감소함은 물론 혼합용매의 용해능도 감소하게 됨으로써 고유점도의 synergistic effect는 줄어드는 것으로 생각된다. 따라서 이 혼합용매계에서 PET coil의 팽창계수는 온도의 상승에 따라 감소하는 것을 알 수 있다. 한편 Moore² 등은 TFA-PET 2성분계에서 점도의 온도의존성은 25~55°C의 온도범위에서 온도의 상승에 비례하여 고유점도가 상승하는 거동을 나타내는 것으로 보고하였으나, 본 실험에서는 그와 상반된 결과를 얻었다. 즉 Fig. 4에서 HFIP의 함량이 0인 조성에서의 고유점도는 혼합용매에서의 거동과 마찬가지로 온도의 상승에 따라 저하하는 것으로 나타났으며, 이를 확인하기 위하여 용매의 조성을 일정하게 유지하면서 온도변화에 따른 점도변화를 측정하여 Fig. 6에 나타내었다. 즉 TFA-PET 또는 HFIP-PET의 2성분계는 온도의 상승에 따라 고유점도가 감소하는 거동이 확인되었다. 그리고 TFA-PET 2성분계에서 온도변화에 따른 용해능의 변화를 조사하기 위하여 (5)식을 plot하여 Fig. 7에 나타내었는데 온도의 상승에 따라 직선의 기울기가 감소하는 경향을 보였다. 따라서 (5)'식으로부터 알 수 있는 것처럼 온도의 상승에 따라 A_2 가 감소하게 됨을 의미하며 따라서 고유점도가 저하하는 거동과 일치한다고 볼 수 있다.

그리고 분자량이 고유점도의 변화량 $\Delta[\eta]$ 에 미치는 영향을 살펴보면 Fig. 2와 Fig. 3에서 보는 것처럼 분자량이 큰 PET-A쪽이 작은 PET-D쪽에 비하여 $\Delta[\eta]$ 가 크게 나타남을 알 수 있었다.

이상과 같이 PET에 대한 용매-용매의 혼합용매계에 있어서 고유점도 또는 용해능에 미치는 조성, 온

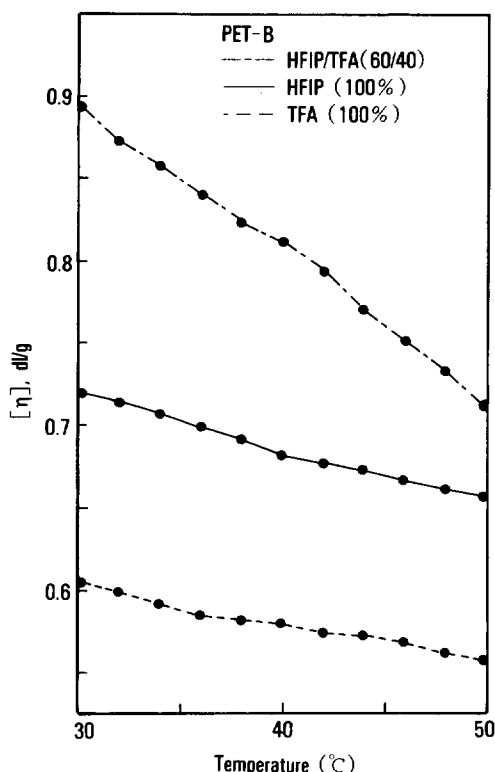


Fig. 6. The temperature dependence of the intrinsic viscosity of PET-B at various solvents.

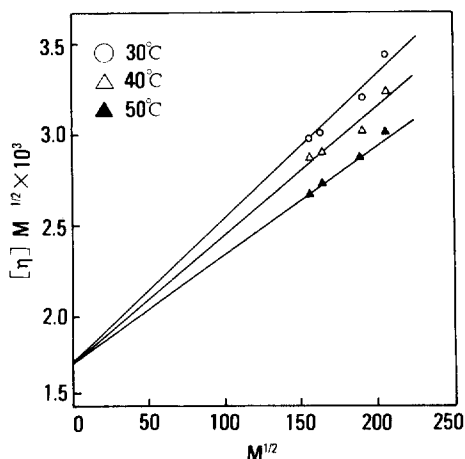


Fig. 7. Stockmayer-Fixman plot for PET in TFA at various temperatures.

도 및 분자량의 영향을 고분자 용액에 관한 Flory-Huggins의 고전 열역학적 이론 및 Stockmayer-Fixman식을 사용하여 어느정도 설명할 수 있었다. 계속된 연구에서는 용매-비용매-PET의 3성분계 묽은 용액의 점도 거동에 관하여 다루기로 하겠다.

결 론

HFIP(1)-TFA(2)-PET(3) (용매-용매-고분자)의 3성분계 묽은 용액에서의 점도거동을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 이 계는 혼합용매의 조성에 따른 고유점도의 synergistic effect가 뚜렷하게 관측되었으며, Flory 상호작용 파라미터간에, $\chi_{23} - \chi_{13} < \chi_{12}$ 의 관계가 성립하는 혼합용매계에 속하는 점도 거동을 나타내었으며, $\theta_1 = 0.6$ 에서 최대의 용해능(solvent power)을 보였다.

2. 고유점도의 synergistic effect는 같은 조성에서 온도의 상승에 따라 감소하는 경향을 나타내었으며, 분자량이 증가할수록 그 효과는 크게 나타났다.

3. 특히 TFA-PET 2성분계의 고유점도는 Moore 등의 보고와는 달리 온도의 상승에 따라 감소하는 거동을 나타내었다.

4. HFIP가 TFA에 비하여 상대적으로 용해능이 우세하였으며, 이들의 혼합용매계에서는 조성변화에 따른 점도거동의 조사를 통하여 단일용매근사에서 벗어난 선택적 흡착 현상이 다소간 일어나고 있음을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. M. A. Haney, *J. Appl Polym. Sci.*, **30**, 3023 (1985).
2. W. R. Moore and D. Sanderson, *Polymer*, **9**, 153 (1968).
3. K. Weisskopf, *J. Polym. Sci. : Part A*, **7**, 1919 (1988).
4. E. E. Drott, *Chromatographic Science Series*, **8**, 41, Dekker, 1976.

5. 吉田英次, 特開昭, 56-12551 (1981).
6. 湯木和男, “飽和 Polyester 樹脂 Handbook”, 日刊工業新聞社, 1989.
7. J. Brandrup, “Polymer Handbook”, 3rd Ed., Wiley-Interscience, 1989.
8. J. M. G. Cowie and J. T. McCrindle, *Eur. Polym. J.*, **8**, 1185 (1972).
9. 有機合成化學協會, “溶濟 Pocketbook”, Ohm社, 1984.
10. T. Kawai, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **28**, 396 (1955).
11. A. Dondos and D. Patterson, *J. Polym. Sci. : Part A2*, **5**, 230 (1967).
12. A. Dondos and H. Benoit, *Makromol. Chem.*, **179**, 2265 (1978).
13. J. F. Rabek, “Experimental Methods in Polymer Chemistry”, John Wiley and Sons, 1980.
14. C. Booth and C. Price, “Comprehensive Polymer Science”, Vol. 1, Pergamon, 1989.
15. O. F. Solomon and I. Z. Ciuta, *J. Appl. Polym. Sci.*, **6**, 683 (1962).
16. T. Kilp and G. E. Guillet, *Macromolecules*, **10**, 90 (1977).
17. H. Benoit and Z. Grubisic, *J. Polym. Sci. : Polym. Letters*, **5**, 90 (1967).
18. T. K. Park and J. O. Lee, Submitted to Polymer (Korea).
19. M. Bohdanecky and J. Kovar, “Viscosity of Polymer Solutions”, Elsevier, 1982.
20. W. H. Stockmayer and M. Fixman, *J. Polym. Sci. : Part C*, **1**, 137 (1963).
21. N. C. Billingham, “Molar Mass Measurements in Polymer Science”, Wiley, 1977.
22. A. Dondos and D. Patterson, *J. Polym. Sci. : Part A*, **2**, 7, 209 (1969).
23. J. Pouchly and D. Patterson, *Macromolecules*, **9**, 575 (1976).