Journal of the Korean Society of Dyers and Finishers
Vol. 14, No. 5, pp.8~16(2002. 10)

〈研究論文(學術)〉

PTT 섬유의 염색성 (1)
- 열처리한 PTT 섬유의 염색성 및 물성 -

이두환 · 정동석 · [1]이문철

부산대학교 섬유공학과
(2002. 7. 25. 접수/2002. 9. 7. 채택)

Dyeing of PTT Fiber(1)
- Effect of Heat Setting on Dyeing and Physical Properties of PTT Fiber -

Doo Hwan Lee, Dong Seok Jeong, and [1]Mun Cheul Lee

Department of Textile Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea
(Received July 25, 2002/Accepted September 7, 2002)

Abstract—Poly(trimethylene terephthalate)(PTT) and Poly(ethylene terephthalate)(PET) fibers were annealed at various temperatures ranging from 100 ℃ to 230 ℃ for 10 min under tension and tension free. Dyeing rates and absorption isotherms of both fibers were obtained with C.I. Disperse Red 60 at 100, 120 and 130 ℃ in water system. Also X-ray diffraction pattern, moisture regain and water absorption were investigated. The dyeing rate of PTT fiber is faster than PET fiber, and dyeing of PTT fiber begin at lower temperature compared to PET fiber. The absorption isotherms from both fibers with disperse dye are nearly linear up to the saturation dye uptake, which increase with dyeing temperature. Equilibrium dye uptake of PTT fiber annealed under tension above 180 ℃ was remarkably decreased because of a changes in the fine structure of fiber. The intensities of X-ray diffraction peaks of both annealed fibers were increased with increasing in annealed temperature. The reflections observed at 2Θ= 15.8°, 24° and 25.2° were assigned reflection of crystal at the planes of (0 1 0), (1 $\bar{0}$ 0), ($\bar{1}$ 1 2), and ($\bar{1}$ 3, $\bar{1}$ 1 3) respectively, and the peak became sharp with heat setting temperature.

Key words : *PTT fiber, heat setting, dyeing property, X-ray diffraction, DSC thermogram*

1. 서 론

21세기의 섬유산업은 기존 소재를 사용한 시장 규모는 점차 감소하고 생활수준 향상 및 인간의 요구변화에 대한 새로운 섬유소재가 수요를 주도해 나갈 것으로 예상하고 있다. 국내 화섬산업은 국내외적으로 매우 어려움을 겪고 있으나 세계적으로 기술과 원가면에서 경쟁력을 갖춘 산업분야 중 하나이기에 지속적인 기술개발이 필요한 분야이다. 최근 많은 화섬업체들이 관심을 갖고 개발중인 폴리트리메틸렌 테레프탈레이트(PTT)는 섬유관련부문 일부에서는 세계 최초로 상업화에 성공하는 등 우위를 점하고 있다[1]. PET섬유의 분자구조의 치밀성 때문에 고온 고압하에서 염색을 하고 있어 이러한 비용 문제의 단점을 보완하기 위해서 PBT나 PTT 섬유의 활용이 증가되는 추세

[1]Corresponding author. Tel. : +82-51-510-2408, Fax. +82-51-512-8175 ; e-mail : leemc@pusan.ac.kr

이다. PTT는 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)와 나일론과 비슷한 시기인 1940년대에 Whinfield 등[2,3]에 의해 테레프탈산(TPA)과 트리메틸렌글리콜(TG)의 축합중합에 의해 최초로 합성되었다. 그러나 원료인 1,3-프로판디올(PDO)의 제조가격이 너무 높아 상업화가 이루어 질 수 없었다. 이 섬유가 재차 각광 받았을 때는 1990년 영국의 Shell Chemical Co.에서 에틸렌옥사이드의 hydrofomy - lation으로 경제적인 PDO 합성을 개발하여 생산비용이 감소함으로써 PTT가 상업화되었다[4~6].

PTT섬유의 구조단위는 짝수인 PET, PBT와 다르게 3개인 홀수개의 메틸렌기를 가지고 있다 PET 섬유의 분자구조가 완전히 펼쳐진 구조라면, PTT 섬유는 60° 정도의 각도가 굽어진 나선형 분자구조를 가진 지그재그 형태를 가지고 있다. 이러한 화학적 구조 때문에 섬유로써 특별한 성질을 지니고 있다. PET에 비해 신축성 및 염색성이 우수하고, 내화학성, 레질리언스, 울과 같은 촉감 등이 나일론과 거의 같거나 우수하며, 상업적 용도의 엔지니어링 플라스틱 분야 이외에도 의류용 및 카펫용으로 기대되고 있다[7,8]. 또한 나일론 보다 우수한 방오성을 가지고 있으며, 반발성은 동일 데니어의 PET 섬유보다 우수하다. PTT 섬유는 기존의 천연섬유와의 염색에도 크게 기여할 것으로 보인다. 최근의 소비자의 선호도를 보면 쾌적성과 형태안정성을 구비한 탄성섬유 사용의류를 가장 선호하고 있어, 여기에서 4~7%의 탄성사를 혼용한 PET섬유와 동일한 성능을 부여하고 염색특성도 우수한 PTT 섬유가 두각을 드러내고 있다. 이에 부응하여 최근 국내기업에서는 PTT 원사의 개발과 사·직물·편물에 대한 전처리 및 염색가공 기술, 복합소재 제품에 대한 전처리, 염료개발 등 용도 전개와 시장 확대에 주력하고 있는 상황이다[1].

본 연구에서는 PTT 섬유의 염색평형, 염색개시 온도 등의 염색성과 물성과의 관계를 PET 섬유와 비교하여 검토하였고, 또한 여러 가지 온도에서 긴장 및 무긴장 상태로 열처리하여, 처리 온도에 따른 염색성과 물성을 검토하였다.

2. 실 험

2.1 시료

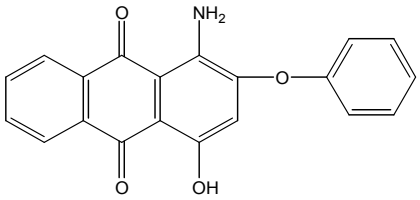
시료로서 PTT 필라멘트(80D/36F, 모노데니어 2.22d)를 사용하였다. PTT 섬유의 정련은 탄산나트륨 1g/L와 비이온계면활성제 모노겐 1g/L 수용액에서 욕비 50:1로 하여 60 ℃에서 30분간 처리 후 흐르는 물에 30분간 수세하고 중류수로 3회 세척하였다. 비교 시료로서 PET 필라멘트(75D/36F, 모노데니어 2.08d)를 사용하였으며 90℃에서 30분간 정련하였다.

2.2 염료 및 시약

실험에 사용한 염료는 분산염료 C.I. Disprese Red 60(Dianix Red FB-E, 분자량 331) 을 사용하였다. 염색에 사용한 분산제는 RM-300(Nicca Korea제)을 사용하였고, 염료의 화학 구조식은 Table 1에 나타냈다.

Table 1. Chemical structure of disperse dye used in this study

C. I. Disperse Red 60



2.3 열처리

PTT 섬유와 PET 섬유의 열적 안정성을 보기 위하여 PTT의 경우 100, 120, 140, 160, 180, 190 및 210℃, 그리고 PET 섬유는 100, 120, 140, 160, 180, 190, 210 및 230℃에서 10분간 긴장(초기 하중 8g)과 무긴장 상태에서 열처리하였다

2.4 염색속도 및 등온흡착

염색속도 실험은 PTT, PET 필라멘트를 사용하여 Disperse Red 60으로 염료농도 0.33 g/l, 욕비 1000:1, 아세트산/아세트산나트륨 완충액(0.1mol/l)으로 조정된 pH 5.0의 염욕 중에 분산제(monogen 1g/l)를 첨가한 상태에서 100℃, 110℃ 및 120℃에서 염색하였다. 등온흡착 실험은 염색초기농도 0.03~0.66g/l의 범위에서 100℃와 120℃에서 소정시간 평형 염색하였다. 염착량의 측정은 염색시료를 90~95℃에서 100% DMF로 반복 추출하여 분광광도계(UV/VIS Spectophoto-meter, Shimadzu 1601, Japan)로 비색 정량하였다.

2.5 염색개시 온도

0.1g의 PTT와 PET 섬유를 C. I. Disperse Red

60 0.33g/l를 사용하여 욕비 1000:1에서 시료를 온도가 70℃에서 130℃까지 10℃간격으로 10분간 염색하여 꺼낸 후, 섬유표면의 미반응 염료를 제거하고 염료를 추출하여 분광광도계로 측정하였다.

2.6 물성 분석

2.6.1 IR 측정

IR 분광광도계(IMP Act 4000, Nicolet Instrument Co., USA)를 이용하여 PTT 및 PET 각 시료를 잘게 잘라 KBr법으로 pellet을 만들어 IR 스펙트럼을 측정하였다.

2.6.2 DSC 분석

DSC(Shimadzu DSC-50, Japan)를 이용하여 질소기류 하에서 각 시료를 10℃/min의 속도로 승온시켜 용융곡선을 얻고 이를 -10℃까지 급랭한 뒤 다시 승온하여 측정하였다.

2.6.3 수분율 및 흡수도

PTT와 PET 필라멘트에 대한 수분율과 흡수도를 측정하였다. 증류수가 들어있는 비이커에 미처리 및 시료를 충분히 적신 후 진공건조기(20℃)에서 하루동안 섬유내의 공기를 뺀 후 원심분리기로 3,000rpm에서 20분간 탈수한 직물의 중량(W)을 측정하였다. 이어 예비건조(70℃, 1시간)한 다음 황산수용액이 들어있는 데시케이터(20℃, 65% RH)에 시료를 넣어 24시간 방치한 후 흡습중량(W_1)을 측정하였다. 건조중량(W_0)은 건조기에서 건조(105℃, 2시간)한 시료를 염화칼슘 및 오산화인이 들어있는 데시케이터에 넣어 48시간 방치한 후 측정하였다[9].

$$\text{수분율} = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \times 100(\%),$$

$$\text{흡수도} = \frac{W - W_0}{W_0} \times 100(\%)$$

여기서, W : 원심탈수 직후의 중량(g)
W_1 : 흡습 중량(g)
W_0 : 건조 중량(g)

2.6.4 X-선 결정구조

시료의 결정구조는 Ni-filter로서 단색화한 Cu-K_α선을 사용하여 X-ray Diffractometer(Rigaku Ⅲ-D MAX, Japan)에 의해 분말법에 의한 광각 X-선 회절강도곡선을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 열처리에 의한 결정구조 및 열적 성질

Fig. 1은 PTT와 PET 섬유의 IR 스펙트럼을 나타낸 것으로 두 섬유 모두 흡수 band의 피크가 거의 비슷하지만, PTT의 경우 2900cm^{-1} 부근에서 aliphatic CH_2의 피크의 강도가 증가하였다. 이는 PET의 에틸렌글리콜과 PTT의 1,3-프로판디올이 각각 $-CH_2$가 2개, 3개인 것으로 보여진다.

Table 2는 PTT와 PET의 수분율과 흡수도를 나타낸 것으로서 표에서 보는 바와 같이 PTT가 PET보다 수분율 및 흡수도 모두 낮은 값을 보이고 있다. 이것은 PTT에 소수성기인 메틸렌기 수가 증가한 것으로 인해 알 수 있다.

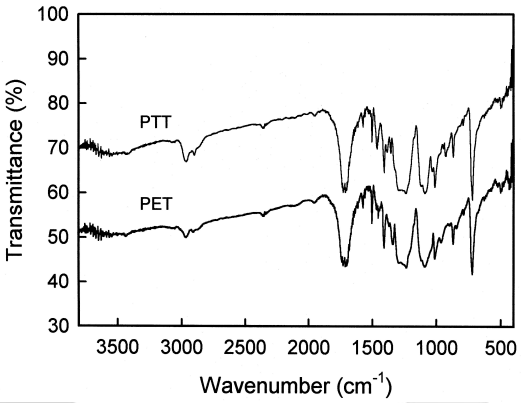


Fig. 1. FT-IR spectra of PTT and PET fibers.

Table 2. Moisture regain and water absorption of PTT and PET fibers

Fiber	Moisture regain (%)	Water absorption (%)
PTT	0.16	0.57
PET	0.36	0.76

섬유내부의 결정의 변화를 평가하기 위하여 광각 X-선 회절장치를 사용하여 긴장과 무긴장 열처리한 PET 및 PTT 섬유의 광각 X-선 회절곡선을 각각 Fig. 2 및 Fig. 3에 나타냈다. Fig. 2의 PET의 열처리에서 보면 회절피크는 2Θ= 17.8°, 23.1° 및 26.4° 부근에서 각각 (0 1 0), ($\bar{1}$ 1 0), (1 0 0)면을 확인 할 수 있으며 열처리 온도의 증가에 따라 회절피크의 강도가 커지고 예리해짐을 볼 수 있다. 이와 같이 X-선 회절 피크 강도가 증가하는 것은

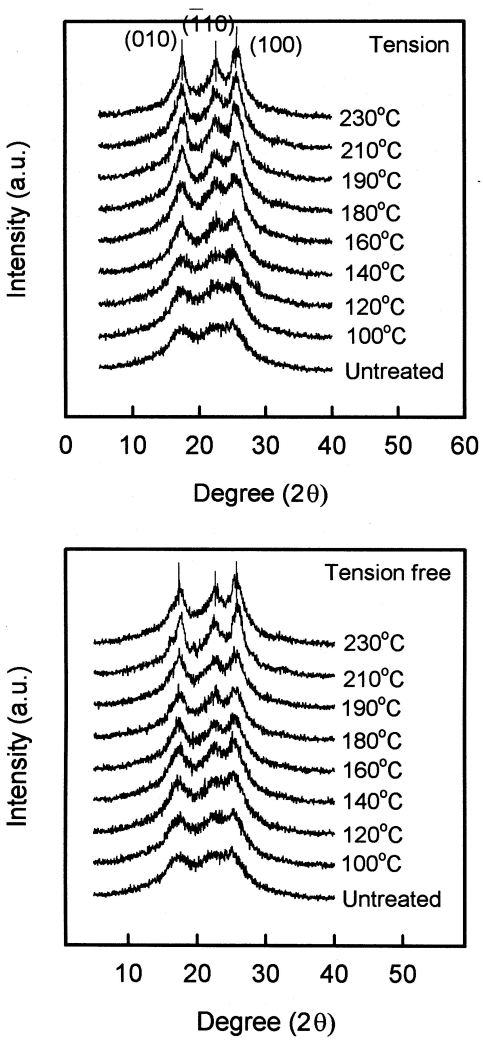


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of PET fibers annealed under tension and tension free.

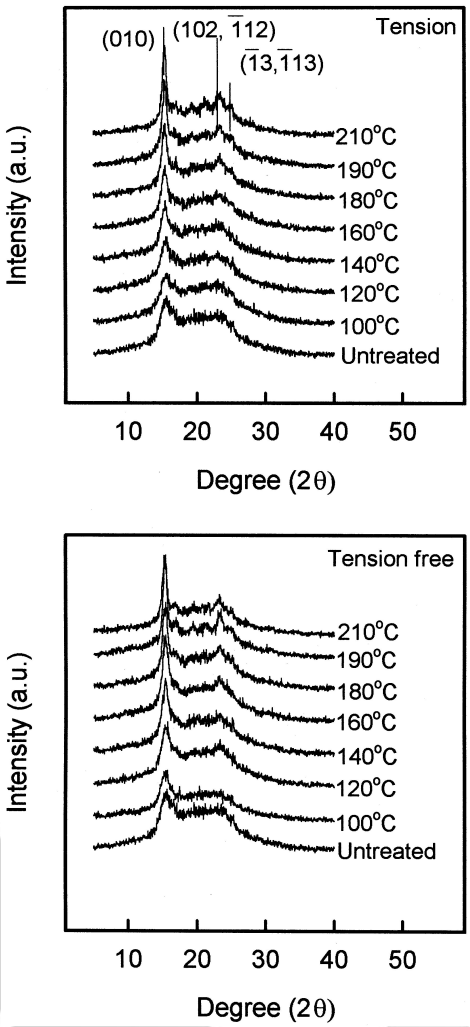


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of PTT fibers annealed under tension and tension free.

열처리 온도가 증가할수록 결정의 분율이 커짐을 의미한다[10]. Fig. 3은 긴장과 무긴장 열처리한 PTT 섬유의 X-선 회절 곡선을 나타낸 것이다 열처리 온도가 증가함에 따라 2Θ= 15.8°, 24° 및 25.2° 부근에서 각각 (0 1 0), (1 $\bar{0}$ 2, $\bar{1}$ 1 2), ($\bar{1}$ 3, $\bar{1}$ 1 3)면을 확인하였고, 열처리 온도가 증가함에 따라 회절 피크의 강도가 PET와 유사하게 커지고 예리해졌다.

PTT와 PET 섬유를 비교하여 보면 PTT 섬유의 긴장과 무긴장 처리에서 열처리 온도가 증가함에 따라 섬유의 결정 강도의 피크가 증가하고 180~190℃에서 최대점을 나타내고 이후의 온도에서 감소하였다. 한편 PET 섬유의 미처리와 긴장, 무긴장 열처리 시료의 X-선 회절 피크는 210℃ 부근에서 최대점을 보이고 결정영역이 다시 감소하였다. 이는 PET 섬유의 경우 분자구조의 치밀성에 의해 PTT 섬유보다 높은 온도에서 최대점을 나타내고 있다.

고분자의 열적 성질을 대표하는 가장 중요한 전이점은 고분자의 유리전이온도(T_g)와 용융온도(T_m)라고 말할 수 있다. 이를 알아보기 위하여 DSC thermogram을 측정하였다. Fig. 4 및 Fig. 5는 열처리 온도에 따른 융점을 알아보기 위하여 10℃/min의 속도로 승온하여 얻어진 PTT 및 PET의 DSC thermogram을 각각 나타낸 것이다.

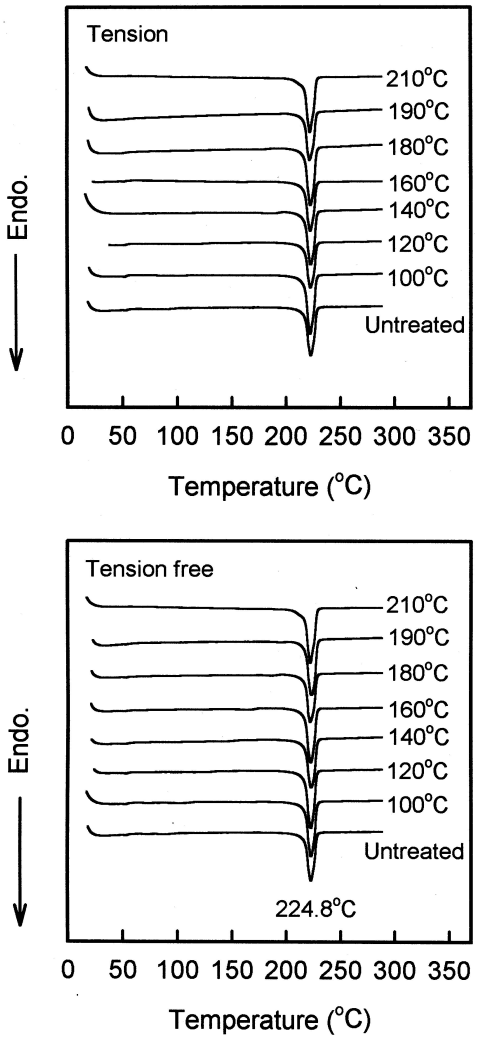


Fig. 4. DSC thermograms of regular PTT fibers annealed under tention and tension free.

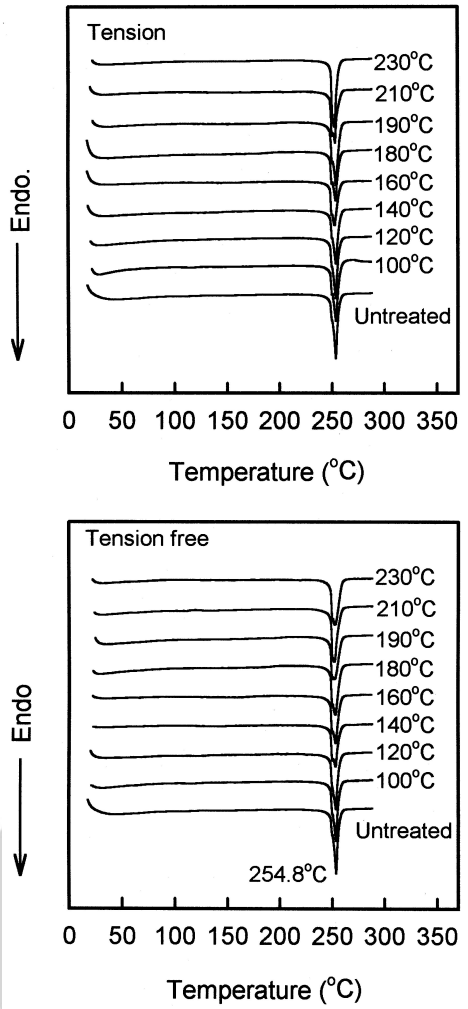


Fig. 5. DSC thermograms of PET fibers annealed under tention and tension free.

여기서 구한 PTT의 융점은 약 224.7 ℃로 나타났으며 이러한 온도는 PET의 용융점 254.8℃ 보다는 낮은 값을 나타냈다. PTT 섬유의 T_g는 문헌상의 값이 35℃이고 PET 섬유의 T_g는 69℃로 알려져 있다. 이것은 PTT 섬유는 PET에 비해 메틸렌기가 하나 더 존재하여 비결정 영역 분자 사슬의 유연성이 증대되었기 때문이라고 생각된다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 PTT 섬유의 열처리 온도가 증가함에도 불구하고 본 연구의 열처리 시간(10분) 범위에서는 융점 피크의 변화는 거의 없었다 광각 X-선 회절의 상태강도는 증가하였지만 융점의 변화가 거의 없는 것으로 보아 결정의 완전성은 크게 변화하지 않은 것으로 여겨진다. Fig. 5는 열처리한 PET의 DSC termogram으로서 PTT와 같은 경향을 보임을 알 수 있다.

3.2 염색속도

PTT와 PET 섬유의 물리적 구조 즉, 비결정 영역에서의 구조적 차이가 염색성에 영향을 미칠 것이라 예측되어 PTT와 PET를 Disperse Red 60으로 100℃와 120 ℃, 130 ℃에서 염색한 경우의 염색속도 곡선을 각각 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6의 100℃ 염색에서 보면 PTT의 초기 염착량이 PET의 거의 5배 정도로 현저히 염색속도의 증대가 보여지며, PTT가 PET보다 비교적 낮은 온도에서

염색이 됨을 알 수가 있다. 이것은 PTT의 분자구조가 PET와는 달리 유연성이 더 양호하며, T_g 또한 낮아서 섬유가 낮은 온도에서 이완 가능하며 그 결과 낮은 온도에서 빠르게 염료가 침투하는 것으로 생각된다. 120℃ 염색에서는 PTT 섬유를 120℃에서 20~30분 염색한 것과 PET 섬유를 120℃에서 60분 염색한 것이 거의 같게 나타났으나, 염색속도곡선의 초기 염착량은 PTT가 높다가 최대 흡착량은 PET가 높게 나타났다. 130℃에서의 두 섬유의 염색속도를 살펴보면 PTT 섬유가 초기 염착속도가 빠름을 알 수가 있었고 염색시간이 길어짐에 따라 두 섬유 모두 같은 염착량을 나타내었다.

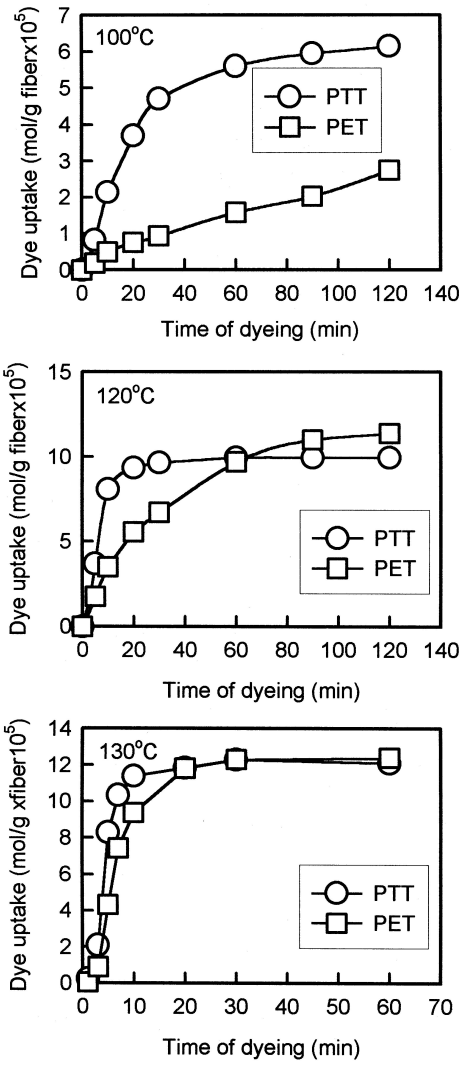


Fig. 6. Dyeing rate of Disperse Red 60 on PTT and PET fibers at 100 ℃, 120 ℃ and 130 ℃.

Fig. 7은 PTT와 PET 섬유를 100℃와 120℃에서 염색한 경우의 C_t/C_∞와 $t^{1/2}$의 관계를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 직선의 기울기는 PEt에 비해 PTT 섬유가 큰 것으로 보아 컬보기 확산속도가 빨랐다. Table 3은 반염시간을 나타낸 것으로 100℃와 120℃ 모두 PTT 섬유가 PET 섬유보다 반염시간이 짧아지는 것을 알 수 있다. 이는 앞에서도 설명한 바와 같이 PTT 섬유의 구조적인 특징인 유연한 구조로 인해 섬유내부의 확산이 용이해지고 염색시간이 빨라짐을 알 수 있다.

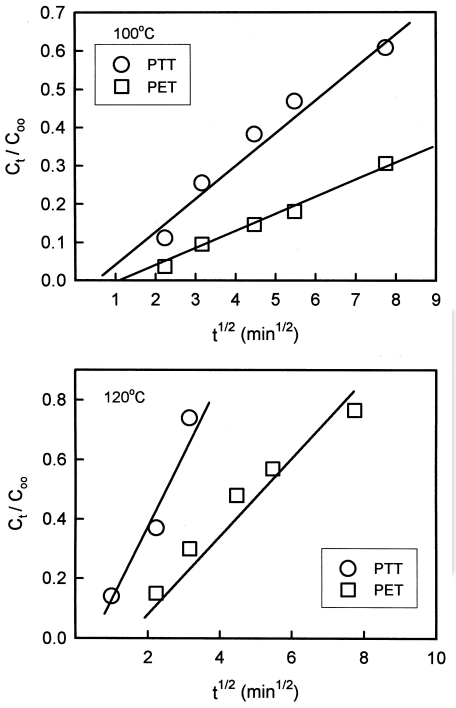


Fig. 7. Relationship between C_t/C_∞ and $t^{1/2}$ of Disperse Red 60 on PTT and PET fibers at 100 and 120℃.

Table 3. Time of half dyeing of disperse Red 60 on PTT and PET fibers

Fiber	Time of half dyeing (min)	
	100℃	120℃
PTT	32	7
PET	113	21

3.3 염색평형

Fig. 8은 열처리하지 않은 PTT 섬유와 PET 섬유를 Disperse Red 60으로 100℃와 120℃에서 염색한 경우의 흡착등온선을 나타낸 것이다. PET 섬유의 흡착등온곡선은 염색온도가 증가함에 따라 포화치는 증가하며 분배계수가 감소하는 경향을 나타내며, 흡착등온곡선은 거의 직선에 가까운 것을 볼 수 있다. 또한 PTT 섬유의 흡착등온곡선도 PET 섬유와 유사한 경향을 보이고 있다. 흡착등온선으로부터 구한 Table 4의 포화염착량의 결과를 비교하면 100℃에서의 포화염착량은 PET 섬유에 비해 PTT 섬유가 현저하게 증대하였으나 120℃에서는 오히려 PET 섬유가 PTT 섬유에 비해 포화염착량이 약간 증대하고 있다.

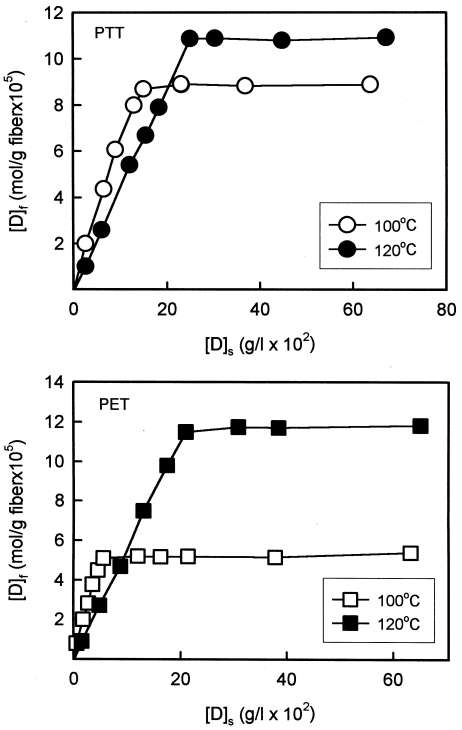


Fig. 8. Relationship between[D]s and [D]f of PTT and PET fibers at 100 and 120 ℃.

Table 4. Saturation dye uptake of disperse Red 60 on PTT and PET fibers

Fiber	Saturation dye uptake (mol/g fiber×10^5)	
	100 ℃	120℃
PTT	8.9	10.9
PET	5.2	11.8

Fig. 9는 열처리한 경우의 PTT 와 PET 섬유의 열처리 온도에 따른 평형염착량 변화를 나타낸 것이다. PET 섬유는 긴장과 무긴장 열처리 모두 열처리온도의 증가와 함께 초기에는 감소하지만 180~210℃ 부근부터 다시 증가하였다. 이 현상은 열처리 PET 섬유의 분산염료에 대한 비정상 염착성으로써 최초에 Marvin[11]에 의해 보고된 바 있다. PTT 섬유도 PET 섬유와 비교하여 볼 때 무긴장 열처리에서 160~180℃ 부근에서 다시 증가하고 긴장 열처리에서는 180~210℃ 부근에서 다시 증가하는 비정상 염착성이 나타남을 알 수 있다. 두 섬유 모두 무긴장 처리보다 긴장 열처리한 것이 평형염착량이 현저하게 감소하였다. 이는 긴장 열처리에 의해 결정의 크기 및 결정영역의 배향도가 증가하고 비결정 영역의 배향도 감소에 의한 것으로 추정된다.

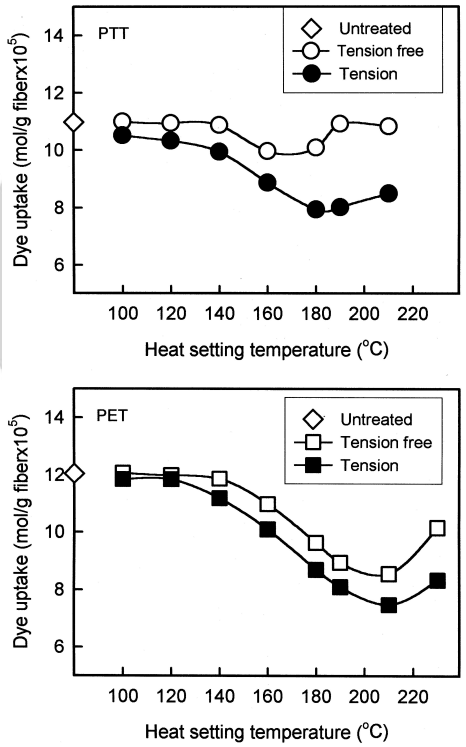


Fig. 9. Effect of heat setting temperature on the equilibrium dye uptake of PTT and PET fibers.

PET 섬유의 경우 열처리 온도의 증가에 따라 결정영역에서는 섬유축 방향으로 힘을 받기 때문에

배향도가 증가하고 비결정 영역의 분자들은 유동성이 커지고 이완되므로 랜덤한 상태가 되어 배향도가 감소하게 되기 때문이라고 알려져 있다[12,13].

Fig. 10은 PTT 섬유와 PET 섬유의 염색개시온도를 나타낸 것으로 PTT 섬유는 92℃이며, PET 섬유는 105℃로써 PTT가 PET보다 염색개시온도가 13℃ 감소하였다. 이는 PTT 섬유가 더 낮은 온도에서 비결정 구조가 이완됨으로써 PET 섬유보다 낮은 온도에서 염색이 가능함을 시사하고 있다.

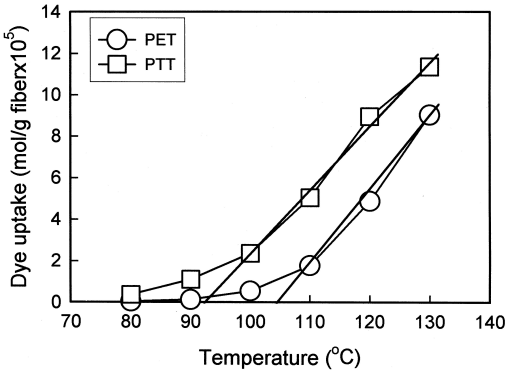


Fig. 10. Relationship between dyeing temperature and dye uptake of Disperse Red 60 on PTT and PET fibers.(dyeing time : 10min)

4. 결 론

PTT 섬유를 긴장과 무긴장 하에서 10분간 열처리하여 염색성과 DSC, X-선 회절강도곡선을 PET와 비교 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. PTT 섬유가 PET 섬유보다 수분율과 흡수도가 감소하였다. 이는 PTT에 있어서 소수성기인 메틸렌기의 추가로 인한 것으로 추정된다.
2. PTT 섬유는 지그재그 구조로 인해 낮은 온도에서도 PET보다 염색속도 및 포화염착량이 크게 증가하였다. 염색개시온도는 PTT의 경우 92℃인데 비해 PET는 105℃로 약 13℃ 정도 낮아졌다. PTT 섬유가 PET보다 염색초기에서의 염색속도는 빠르지만 평형에 도달한 시점에서의 염착량은 오히려 낮게 나타났다.
3. 긴장과 무긴장 열처리한 PTT 섬유는 PET 섬유와 마찬가지로 열처리 온도가 증가함에 따라 평형염착량이 감소하다가 다시 증가하였다.
4. X-선 회절분석에서 열처리 온도가 높아짐에 따라 PTT 섬유도 회절피크가 커지고 예리해졌다.

감사의 글

이 논문은 2001년 두뇌한국 21사업 핵심분야에서 지원받아 수행한 연구이며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. "첨단 염색가공 섬유소재의 핵심기술 연구, 한국염색신문 290호", pp. 8(2002년 3월 11일).
2. "Improvements Relating to the Manufacture of Highly Polymeric Substances", Br. Patent 578,079(1941).
3. "Polymeric Linear Terephthalic Esters", U.S. Patent 2,465,319(1949).
4. W. Oppermann, H. L. Traub, P. Hirt, and H. Herlinger, Preparation and Properties of Fiber-grade Poly(trimethylene terephthalate), *Angew. Makromol. Che.m.*, **230**, 179~187 (1995).
5. H. S. Brown and H. H. Chuah, "Poly (trimethylene terephthalate) - A New(Old) Fiber", Paper presented at the International Man-Made Fibers Congress, Dornbirn, Austria, September 25~27(1996).
6. H. S. Brown and H. H. Chuah, Texturing of Textile Filament Yarns Based on Poly (trimethylene terephthalate), *Chem. Fiber Int.*, **47**, 72~74(1997).
7. I. M. Ward, M. A. Wilding, and H. Brody, The Mechanical Properties and Structure of Poly(m-methylene terephthalate) Fibers, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **14**, 263~274 (1976).
8. H. L. Traub, P. Hirt, and H. Herlinger, Mechanical Properties of Fibers Made of Polytrimethylene Terephthalate, *Chem Fibers Int.*, **45**, 110~111(1995).
9. T. Wakida, M. Lee, S. Niu, Y. Yanai, H. Yoshioka, S. Kobayashi, S. Bae, and K. Kim, Dyeing Properties of Cotton Fibers Treated with Liquid Ammonia, *J. Soc. Dyers Colour.*, **111**, 154~158(1995).
10. K. J. Kim, J. S. Kim, and W. H. Jo, New

Interpretation of Change in the Chain Conformation of PET Annealed under Various Conditions, *J. Korean Fiber Soc.*, **26**, 340~354(1989).
11. D. N. Marvin, The Heat Setting of Terylene Polyester Filament Fabrics in Relation to Dyeing and Finishing, *J. Soc. Dyer. Colourist.*, **70**, 16~21(1954).
12. V. B. Gupta, S. Kumar, The Effect of Heat Setting on the Structure and Mechanical Properties of Poly(ethylene terephthalate) Fiber. I. Structural Changes, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 1865~1876(1981).
13. W. Chen, E. A. Lofgren, and S. A. Jabarin, Microstructure of Amorphous and Crystalline Poly(ethylene terephthalate), *J. Appl. Polym. Sci.*, **70**, 1965~1976(1998).

KCI