

## Acryloyllactam 형 단량체의 공중합 및 그 공중합체를 이용한 음이온 그래프트 중합

禹熙權 · 崔三權†

한국과학기술원 화학과

(1981. 9. 25 접수)

## Anionic Graft Copolymerization Using Copolymer of Acryloyllactam Type Monomer

Hee G. Woo and Sam K. Choi†

Department of Chemistry, Korea Advanced Institute of  
Science and Technology, Seoul 131, Korea

(Received Sept. 25, 1981)

**요약.** N-acryloylpyrrolidone 과 acrylonitrile 을 혼성중합시켜 각 단량체의 반응성비를 구한 결과 생성되는 혼성중합체는 pyrrolidone 이 음이온 중합에 매우 좋은 개시제임을 알 수가 있었다. ( $r_1=0.43$ 과  $r_2=1.56$ ) 그리고 그 혼성중합체를 개시제로 하여 그래프트된 nylon-4 를 합성하여 중합속도 상수를 구했으며, 그에 따르는 여러 인자들의 효과를 관찰하였다. 그 결과 중합속도 상수로 40 °C 에서  $2.82 \times 10^3 (l/mole \cdot min)$ 와 50 °C 에서  $2.93 \times 10^3 (l/mole \cdot min)$ 을 얻었다.

**ABSTRACT.** The copolymerization of N-acryloylpyrrolidone and acrylonitrile was performed in N,N'-dimethylformamide at 50 °C and monomer reactivity ratio was obtained by using IR working curve and Fineman and Ross equation. ( $r_1=0.43$ ,  $r_2=1.56$ ) It is found that resulting copolymer is good polymeric initiator for anionic graft copolymerization of 2-pyrrolidone. Graft copolymers with polybutylamide (nylon-4) grafts onto poly(NAP-Co-AN) backbone were synthesized and the various effects on the graft copolymerization of 2-pyrrolidone were examined. The rate constants ( $K_p$ ) of graft anionic polymerization at 40 and 50 °C were  $2.82 \times 10$  and  $2.93 \times 10 (1/mole, min)$ , respectively.

### 서 론

새로운 관능성 단위체인 acryloyllactam 단위체에 대한 연구는 1959년 O. Wichterle<sup>1</sup>가 비닐 단위체 골격에 graft 된 nylon-6를 얻기 위하여 N-(methacryloyl) caprolactam 을 합성한 것을 시초로 하여, 비닐 단위체 골격에 polyamide 를 graft 시키는 것과 acryloyllactam 단위체에 대한 연구가 수행되었다<sup>2-7</sup>.

nylon-4는 Barnes<sup>8</sup>에 의해 1951년에 발견된 이래로 많은 고분자 연구원들 사이에 관심의 대

상이 되어왔다.

본 연구실에서는 이미 새로운 관능성 단위체인 N-acryloylpyrrolidone 을 합성하여, 이것을 styrene 과 혼합중합시킨 혼성중합체를 골격으로 하여, pyrrolidone 을 graft 시켜 nylon-4의 segment 를 포함한 혼성중합체에 대한 연구를 이미 보고하였다<sup>9,10</sup>.

본 연구에서는 이 연구의 일환으로 styrene 대신에 acrylonitrile 을 N-acryloylpyrrolidone 과 혼성중합시켜 이것을 골격으로 하는 nylon-4의 여러가지 성질을 비교하고자 하였다.

## 실험 방법

### 1. 실험재료

**Monomer.** Acrylic acid(일본 KANTO, 시약특급), benzoyl chloride(일본 KANTO, 시약특급), pyrrolidone(일본 미쯔비시 화성, 융점 25°C, 시약특급) acrylonitrile(일본 KANTO, 시약특급)등으로 이미 알려진 방법으로 정제하여 즉시 사용하였다.

**개시제 및 촉매.** N-acryloylpyrrolidone(NAP)과 acrylonitrile(AN)의 중합시에는 AIBN(일본 KANTO, 시약특급)을 개시제로 사용하였으며, pyrrolidone의 음이온 중합에는 KOH(일본 기타 화학 주식회사, 시약특급, 함량 85%)를 촉매로 사용하였다.

**용 매.** NAP와 AN의 혼성중합에는 DMF(일본 KANTO, 시약특급)을 용매로 사용하였다. graft된 nylon-4는 formic acid를 용매로 해서 NMR을 측정하였다. 또한 graft된 nylon-4의 점도 측정시에는 용매로 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(일본 와코순약, 시약특급)을 사용하였으며, 얇은막을 만들 때는 formic acid를 용매로 IR을 측정하였다.

### 2. 실험방법과 확인

**Acryloyl Chloride의 합성.** 이미 보고된 방법대로<sup>10</sup> 합성하였다.

**N-Acryloylpyrrolidone의 합성.** 이미 보고된 과정에<sup>10</sup> 의해서 합성하였으나, pyrrolidone의 HCl염을 여과한 후에도 적으나마 그 염과 미반응의 pyrrolidone이 존재한다. 이를 제거하기 위해서 여액의 benzene 층을 물로 여러번 세척한 후, 다시 포화 NaHCO<sub>3</sub> 용액으로 세척하고 ether를 써서 물층으로부터 유기 화합물들을 추출한다. 이 유기물층(즉, benzene 용액과 ether 추출물)을 무수 MgSO<sub>4</sub>나 분자채로 건조한 후, 그 용매를 증발시켜 시킨다. 그 여액을 감압(1.0 mmHg) 증류하여 100~105°C에서 NAP 71g(수율 52%)을 얻었다.

**N-Acryloylpyrrolidone과 Acrylonitrile과의 혼성중합.** NAP와 AN을 일정한 비율로 혼합하여 10 ml DMF 용액에서 AIBN을 개시제로 하여, 65°C에서 low conversion으로 공중합시

켰다. 중합시 공기의 완전 제거를 위하여 시험관에 시료를 넣고, 진공펌프로 20~30분 정도 뽑으면서 봉하였다. 중합후 생성된 중합체는 methyl alcohol로 2~3번 추출하였다. KBr pellet으로 IR을 측정해서 뒤에 base line density method<sup>11</sup>에 의해서 작성된 IR working curve와 대조해서 혼성중합체내의 각 단위체의 몰분율을 구하였다.

이것을 Mayo와 Lewis가 전개<sup>12</sup>한 식에 대입시켜 각 단위체의 반응성비를 구하였다. 중합도중 부생될 가능성이 있는 각 단위체의 순중합체의 유무를 관찰하기 위하여 혼성중합체를 acetonitrile에 녹여 보았다. 혼성중합체는 녹으나 polyacrylonitrile(PAN)은 녹지 않으므로 PAN의 유무를 알 수가 있다. Poly(N-acryloylpyrrolidone)(PNAP)는 chloroform에 녹으나 혼성중합체는 녹지 않으므로, 혼성중합체를 chloroform에 녹인 후에 IR을 측정해서 그 전과 후의 C≡N과 C=O의 비를 비교하므로써 PNAP의 유무를 알 수가 있다. 실험결과 각 단위체의 순중합체는 거의 발견할 수가 없었다.

**IR Working Curve의 적성.** 생성된 혼성중합체중의 단위체들의 몰분율을 조사하기 위하여 PNAP와 PAN을 적당량 서로 혼합하여 잘 섞은 다음 KBr pellet을 써서 IR을 측정했다. base line density method<sup>11</sup>를 이용하여 Fig. 1에서 C≡N peak와 C=O peak의 흡광도의 비를 비교하므로써 IR working curve를 작성했다. 여기서 C=O peak는 PNAP의 pyrrolidone 고리의 C=O 신축진동 peak를 택했다. 빛의 산란 때문에 IR에 의한 정량법은 그리 크게 정확하지는 않으나 working curve가 재현성있게 구해졌다. 그 결과는 Table 1과 Fig. 2에서 보여진다. 이 방법은 정확한 정량법을 못되지만 대체적인 몰분율을 알기에는 충분하리라 생각된다.

**Poly(NAP-Co-AN)을 개시제로 한 Pyrrolidone의 음이온 Graft 중합.** pyrrolidone 1 mole에 대하여, 개시제의 농도는 AN과 NAP의 몰비가 10/1인 혼성중합체를 1 mole%로 하였다. 혼성중합체가 어떤 구조이든 중합이 다 이루어진 상태에 있어서는 두 단위체의 비율은 feed에

서의 단위체의 비율과 같을 것이다. 그러므로 개시능력이 있는 acryloyllactam 관능기는 전체 혼성중합체중 AN 10 mole 과 NAP 1 mole 마다 1 mole 의 개시제가 있다고 생각할 수가 있다. 그러므로 혼성중합체 1 mole 은 (AN 10 mole + NAP 1 mole = 669.6 g) 이 될 것이고, 1 mole %

는 6.70 g 이 될 것이다.

음이온 중합시 촉매로는 KOH 를 사용하였으며, KOH 의 농도는 pyrrolidone 1 mole 에 대하여 1, 2, 3, 5 mole % 로 정하였다.

250 ml 3-neck flask 에 pyrrolidone 1 mole 에 대하여 KOH 일정량과 benzene 10 ml 를 가한 후,

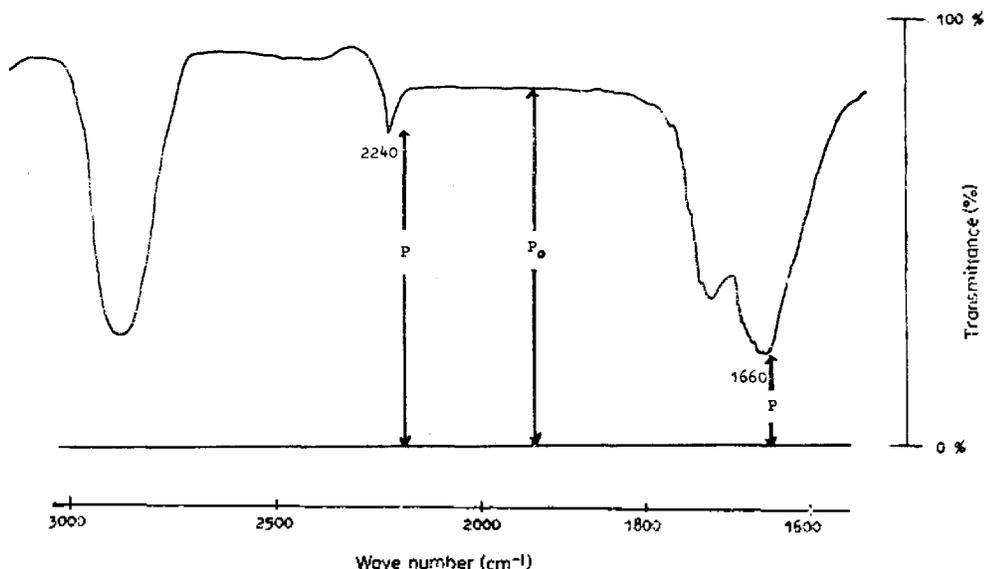


Fig. 1. IR spectrum of NAP-AN copolymer for quantitative analysis using base line density method.

Table 1. Values for the preparation of IR working curve.

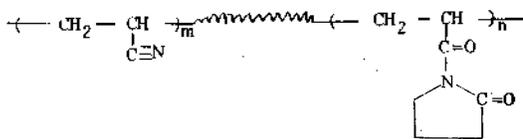
No.	Mole ratio PAN PNAP	P <sub>0</sub> /P		Ratio of A-CN/A-CO	Avg.	log( $\frac{PAN}{PNAP}$ )	log(Avg)+2.
		Peak-CN	Peak-CO				
1	11.5	82/80	82/17	0.0157	0.0159	1.0607	0.2014
		79/77	79/16	0.0161			
2	19.1	87/75	87/2	0.0394	0.0396	1.2810	0.5977
		81/68	81/1	0.0398			
3	33.0	73/62	73/16	0.1076	0.1051	1.5185	1.0216
		69/59	69/15	0.1026			
4	56.2	88/51	88/5	0.1901	0.1836	1.7497	1.2639
		86/52	86/5	0.1770			
5	69.0	80/53	80/31	0.4348	0.4143	1.8389	1.6173
		79/46	79/20	0.3937			
6	83.1	75/47	75/33	0.5682	0.5715	1.9196	1.7570
		71/23	71/10	0.5747			
7	88.9	73/57	73/54	0.8197	0.8372	1.9489	1.9228
		98/26	68/22	0.8547			

\*A=abc=log  $\frac{P_0}{P}$

약 60°C 까지 가열하여 감압하에서 생성된 물을 benzene 과의 함께끓는 혼성물로 해서 제거하였다. 상온까지 냉각시켜 질소를 통과시키고, 일정 농도의 개시제를 녹인 pyrrolidone 용액과 함께 질소를 통과시킨 유리관에 옮긴 후에 30, 40, 50, 65, 80°C 에서 괴상중합을 시켰다. 생성된 중합체를 formic acid 를 용매로 하여 NMR 을 측정 하였고, 얇은막으로 만들어 IR 을 측정하고, Differential Scanning Calorimeter 를 써서  $T_m$  도 측정했다.

IDENTIFICATION

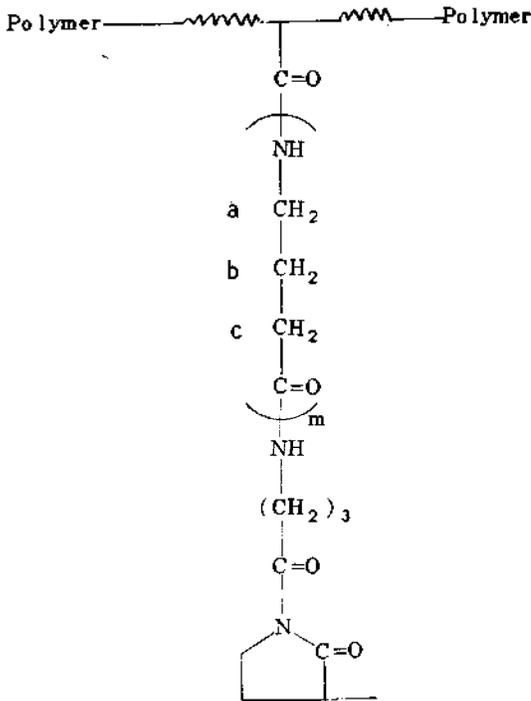
(1) Poly(NAP-Co-AN)



IR (KBr pellet)

Fig. 1 (unit : cm<sup>-1</sup>)

(2) GraftedNylon-4



NMR (solvent : formic acid)

Fig. 3(unit : δ)

a. 2.0 multiplet

b. 1.5 multiplet

c. 3.0 multiplet

IR(film)

Fig. 4 (unit : cm<sup>-1</sup>)

3400 : N-H stretching

1630 : amide CO stretching

1550 : amide H peak

DSC (Perkin-Elmer Model)

$T_m=259^\circ\text{C}$  (index value :  $257^\circ\text{C}$  (for linear nylon-4))

2890cm<sup>-1</sup> 은 C-H 신축진동에, 2240 은 C≡N 신축진동에, 1720cm<sup>-1</sup> 은 비닐기열의 C=O 신축진동에, 1660 cm<sup>-1</sup> 은 pyrrolidone 고리의 C=O 신

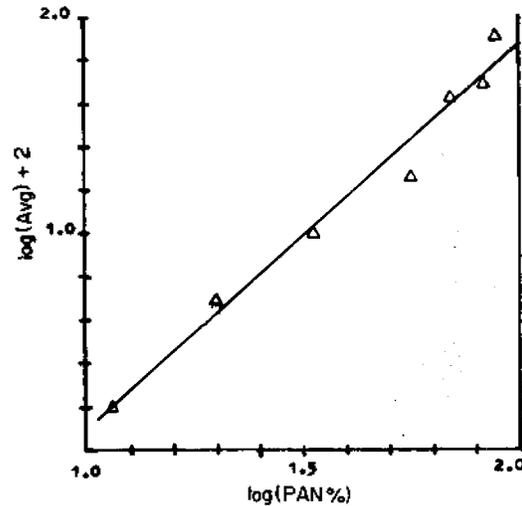


Fig. 2. IR working curve.

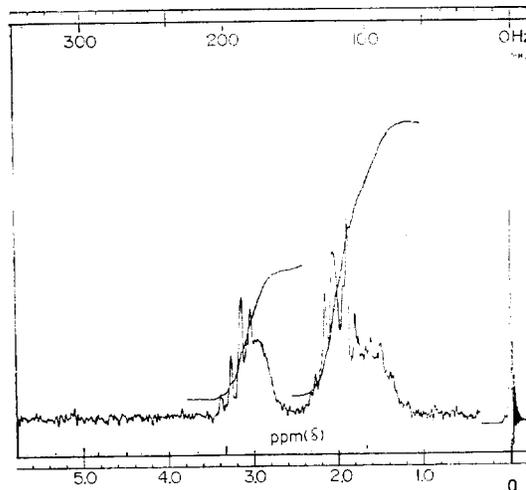


Fig. 3. NMR spectrum of grafted nylon-4.

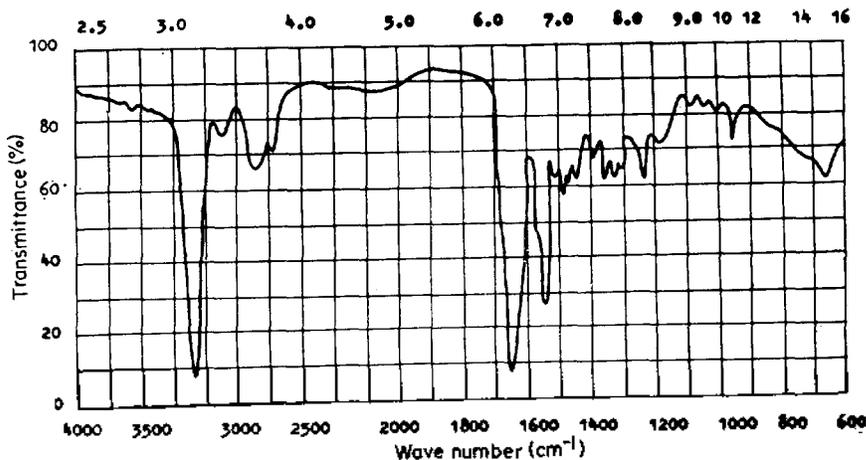


Fig. 4. IR spectrum of grafted nylon-4.

축진동에 해당된다.

위 IR 자료를 살펴보면, graft 시키지 않은 nylon-4의 IR 자료와 유사하다. 이는 아주 소량의 개시제를 사용하였기 때문에 개시제로 쓰인 혼성중합체의 peak가 나타나지 않는 것으로 생각된다. NMR과 DSC 자료에 대해서도 마찬가지로 설명이 가능하다.

**Percent Conversion과 Grafting Percent.**

NAP와 AN의 혼성중합체의 percent conversion은 이미 알려진 방법대로 구하였으며, 혼성중합체의 골격에 pyrrolidone을 음이온 graft 중합시킨 graft 혼성중합체의 grafting percent는 중합시킨 중합체시료를 건조시킨 후 전기분해기로 분해하여 무게를 달고, 이 시료를 80~90°C의 물에서 교반하면서 10시간 정도 이 반응의 단위체와 가용성 oligomer를 여과하여 제거하고, 그 나머지 중합체를 완전히 건조시킨 후, 무게를 달아서

$$\frac{\text{건조된 중합체의 무게 개시제내의 NAP의 무게}}{\text{개시제내의 NAP의 무게}} \times 100$$

으로부터 계산하여 구하였다.

**점도 측정.** Graft된 nylon-4의 점도는 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10 ml에 0.05 g의 시료를 녹인후, 형온조에서 25°C를 유지하면서 Cannon-Fenske Ostwald Viscometer 200을 사용하여 유속을 용매와 비교

Table 2. Analysis of NAP-AN copolymers.\*

Monomer charge in mole fraction		Conversion (%)	Copolymer composition in mole fraction	
NAP	AN		NAP	AN
0.2	0.8	6.8	0.358	0.662
0.3	0.7	9.6	0.454	0.546
0.5	0.5	10.9	0.642	0.358
0.6	0.4	10.1	0.722	0.278
0.7	0.3	12.9	0.796	0.204

\*Reaction conditions: [AIBN] = 1 × 10<sup>-3</sup> mole/l, 65°C; [NAP] = 1 × 10<sup>-1</sup> mole/l.

하므로써 고유점도를 구했다. 점도 측정시 3번 측정된 값이 0.1초대의 범위에 들어왔을 때의 평균치를 택하였다.

**결과 및 고찰**

**1. N-Acryloylpyrrolidone의 합성**

세척과정을 도입하므로써, 이미 보고된<sup>15</sup> 것 보다 수율이 20%증진되었고, 순도도 100%에 가까웠다.

**2. N-Acryloylpyrrolidone과 Acrylonitrile의 혼성중합**

**Monomer Reactivity Ratio.** 실제 공중합체의 IR에서 C≡N과 C=O의 흡광도 비율 비교하므로써 구한 각 단위체의 몰분율이 Table 2에 수록되어 있다.

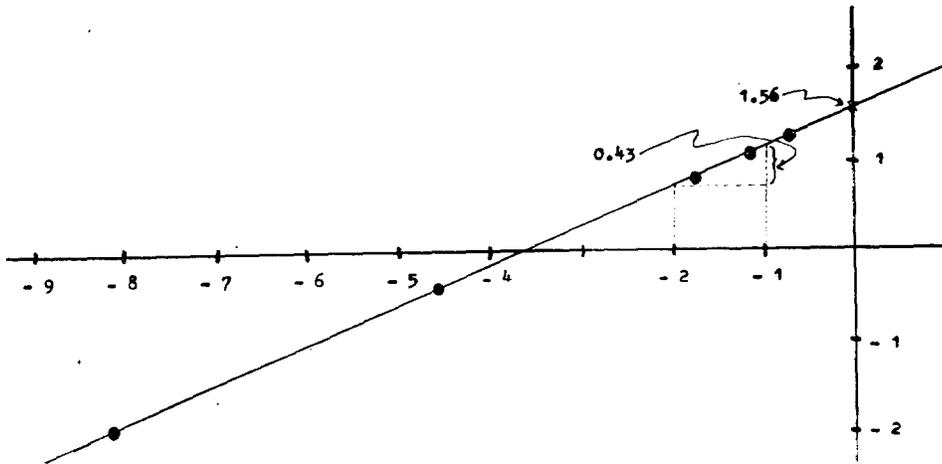


Fig. 5. Plot for obtaining monomer reactivity ratio.

이 값들을 Mayo와 Lewis가 유도한 식<sup>13</sup>에 대입해서 도시하면 직선이 얻어지고, 그 기울기가  $r_1$ 이며, 그 절편이  $r_2$ 이다. 이것을 Fig. 5에 표시하였다. 그것으로부터  $r_1$ 의 값 0.43과  $r_2$ 의 값 1.56을 얻었다.

**Polymeric Initiator로서의 혼성중합체.** 위로부터 구한 두 단위체의 반응성비로 볼 때, NAP는 AN보다 자신을 공격하는 경향이 크고, 반면 AN은 NAP를 공격하는 경향이 크다. 따라서 반응 초기에는 AN보다 NAP의 소모가 크며, 반응말기에 NAP의 양이 줄어들음에 따라 AN의 분포가 크리라 생각된다.

$r_1 \cdot r_2 = 0.671$ 이므로 혼성중합체의 전반적인 구조는 random 혼성중합체일 것이며, poly(NAP-Co-St)의  $r_1 \cdot r_2 = 0.525$ 보다 그 값이 큰 것으로 보아 acryloyllactam 관능기가 더 random하게 분포되어 있을 것이며, 더 좋은 개시제라고 생각된다.

### 3. Poly(NAP-Co-AN)을 개시제로 한 Pyrrolidone의 음이온 그래프트 중합

**중합 반응기구.** 개시제는 혼성중합체를 polymeric initiator (POIN)으로 사용하였으며, 단중합체 골격중의 acryloyllactam 관능기에서만 중합이 진행되므로, 다른 N-acryloyllactam 형태의 반응 기구<sup>9, 14, 15</sup>와 같다. 그러므로 중합속도식은 다음과 같이 구해진다. 즉 수소흡수 반응

이 carbonyl 탄소에 대한 pyrrolidone 음이온의 친핵성 공격보다 더 빠르다고 보고가 되어 있으므로<sup>14</sup>, 중합속도상수를  $K_p$ 라 두면, 중합속도 결정단계식은 다음과 같이 쓸 수가 있다.

$$\begin{aligned} \frac{d[M]}{dt} &= K_p(\text{POIN})(\text{Py anion}) \\ &= K_p(\text{POIN})\{[\text{KOH}] - (\text{POIN})\} \\ &= K_p[\text{KOH}](1-R)(\text{POIN}) \\ &= K_p[\text{KOH}]^2(1-R)R \end{aligned}$$

여기서  $R = (\text{POIN})/[\text{KOH}]$ ,  $0 < R < 1$ ;  $K_p$ : rate constant of polymerization; POIN: polymeric initiator; Py: pyrrolidone.

중합체내에는 pyrrolidone 음이온이 반드시 존재해야 하므로, 위 식에서 알 수가 있듯이 (POIN)이 [KOH]보다 크면 중합반응이 일어나지 않는다. 위식의 왼쪽항을 세로축에, 오른쪽항을 가로축에 최소자승법에 의해 도시하여 직선의 기울기로부터  $K_p$ 를 구할 수가 있다. 그것을 Table 3 및 Fig. 6에서 나타내었다.  $K_p$ 는 40°C일때  $2.82 \times 10^3$  (l/mole·min), 50°C일때  $2.73 \times 10^3$  (l/mole·min)로 구해졌다. 여기에서 보던 pyrrolidone의 음이온 중합에서 poly(NAP-Co-AN)이 다른 개시제의 경우<sup>15</sup>보다 훨씬  $K_p$ 가 큰 것을 알 수가 있다.

**그래프트 반응에 대한 시간의 영향.** Table 4를 보면 30 min까지 급격히 반응이 진행되어 그

라프트 퍼센트가 증가하나, 40 min 이상에서는 완만한 변화가 있고 60 min 이상에서는 오히려 그래프트 퍼센트가 감소하였다. 이것은 중합시간이 길어지면 그래프트된 nylon-4 사슬내의 amide 들끼리의 transamidation 에 의해서 그 사슬이 일부 끊어지거나 말단기에서 unzipping 현상이 일어나서 해중합이 촉진되는 것으로 생각하여 이와 같은 경우는 그래프트 퍼센트와 점도 간에 아무런 상호관련이 없다고 생각된다.

**그래프트 반응에 대한 KOH 농도의 영향.**

Table 5를 보면 KOH 농도가 3 mole%일때 최고의 그래프트 퍼센트와 고유점도를 보였고, 5 mole%부터는 감소하였다. 이 이유는 KOH 농도가 지나치게 크면 중합도중 해중합이 일어나기 때문이라고 생각된다.

점도는 그래프트 퍼센트가 클 수록 크게 나타났다.

**그래프트 반응에 대한 개시제의 영향.**

Table 6를 보면 1.0 gr까지는 그래프트 퍼센트가 증가하나 그 이후로는 감소하였다. 이것은 KOH 농도에 비해서 개시제인 혼성중합체의 농도가 크기 때문인 것으로 풀이된다.

**그래프트 반응에 대한 온도의 영향.**

Table 7을 보면 30 °C 부터 50 °C까지는 그래프트 퍼센

트가 증가하나 그 이후부터는 감소하고, 80 °C 이상은 중합이 거의 이루어지지 않았다.

Table 3. Values for obtaining rate constants of polymerization.

[KOH] (mole/l)	R	[KOH] <sup>2</sup> (1-R)R (mole <sup>2</sup> /l <sup>2</sup> )	-d[M]/dt (mole/l·min)		K <sub>p</sub> (l/mole·min)	
			40°C	50°C	40°C	50°C
1×10 <sup>-2</sup>	0.2	1.6×10 <sup>-5</sup>	0.65	0.81		
2×10 <sup>-2</sup>	0.2	6.4×10 <sup>-5</sup>	0.91	1.15	2.82	2.93
3×10 <sup>-2</sup>	0.2	14.4×10 <sup>-5</sup>	1.12	1.40	×10	×10
5×10 <sup>-2</sup>	0.2	40.0×10 <sup>-5</sup>	1.73	1.92		

\*Calculated by least square method

Table 4. Effect of grafting time on the graft copolymerization of 2-pyrrolidone<sup>b</sup>.

Run No.	Grafting time (min)	Grafting (%)
1	10	720
2	20	1426
3	30	2782
4	40	2810
5	60	2800
6	80	2610

<sup>b</sup> [Pyrrolidone]=1 M; [KOH]=0.03 M; Polymeric initiator: 1 g, Temp.: 50 °C.

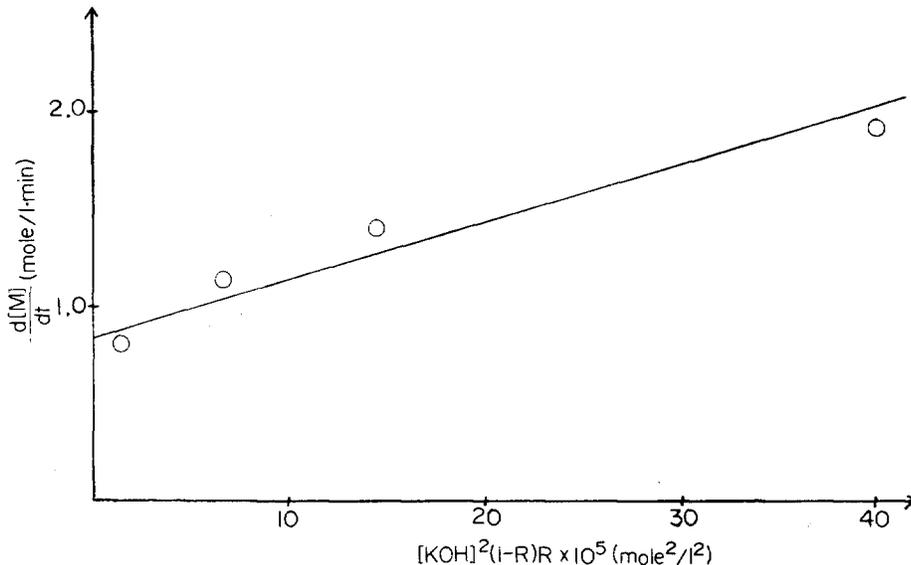


Fig. 6. Plot for obtaining rate constant of polymerization at 50 °C.

Table 5. Effect of KOH concentration on the graft copolymerization of 2-pyrrolidone.<sup>c</sup>

Run No.	KOH concentration ( $10^2 \times M$ )	Grafting (%)	Inherent viscosity
1	1	1053	0.92
2	2	2321	1.50
3	3	2782	1.83
4	5	2460	1.55

<sup>c</sup>[Pyrrolidone] = 1 M; Polymeric initiators: 1 g;  
Reaction time: 30 min; Temp.: 50 °C.

Table 6. Effect of polymeric initiator(POIN) on the graft copolymerization of 2-pyrrolidone.<sup>d</sup>

Run No.	POIN (gr)	Grafting (%)
1	0.50	1400
2	0.75	2100
3	1.00	2782
4	1.25	2700
5	1.50	2150
6	1.75	1900

<sup>d</sup>[Pyrrolidone] = 1 M; [KOH] = 0.03 M; Reaction time: 30 min; Temp.: 50 °C.

Table 7. Effect of temperature on the graft copolymerization of 2-pyrrolidone.<sup>e</sup>

Run No.	Temperature (°C)	Grafting (%)
1	30	2360
2	40	3261
3	50	2782
4	65	1210
5	80	620

<sup>e</sup>[Pyrrolidone] = 1 M; [KOH] = 0.03 M; Polymeric initiator: 1 g, Reaction time: 30 min.

Table 8. Effect of additives on the graft copolymerization of 2-pyrrolidone.<sup>f</sup>

Run No.	Grafting time (min)	Grafting (%)		
		Without additives	Addition of KI	Addition of LiSCN
1	10	720	1110	1203
2	20	1426	1617	1698
3	30	2782	2862	2910
4	40	2810	2870	2916

<sup>f</sup>[Pyrrolidone] = 1 M; [KOH] = 0.03 M; Polymeric initiator: 1 gr; Temp.: 50 °C.

이것은 온도가 증가함에 따라 중합 도중 해중합이 촉진되고, 또한 촉매인 pyrrolidone 음이온의 분해로 활성도가 급격히 감소되어 pyrrolidone의 음이온 그라프트 중합이 일어나는 것을 방해받기 때문이라 생각된다.

그라프트 반응에 대한 첨가제의 영향. Table 8을 보면 첨가제를 가했을 경우가 안가했을 경우보다 그라프트 퍼센트가 시간에 따라 급격히 증가하였다.

이것은 첫째로 첨가제를 가하지 않았을 때는 성장하는 그라프트 사슬이 수소결합으로 인해서 엉켜있으나, 첨가제를 가하면, 수소결합이 파괴되므로서 성장하는 그라프트 사슬의 말단에 대한 pyrrolidone 음이온의 공격을 쉽게 해주기 때문이고, 둘째로 첨가제가 pyrrolidone 음이온과 모종의 complex를 이루므로서 친핵성 공격을 강화시켜주기 때문으로 생각된다.<sup>3</sup>

위의 여러 결과들은 poly(NAP-Co-AN)이 poly(NAP-Co-St)보다 그라프트 퍼센트가 높음을 보여준다. 그러므로 poly(NAP-Co-AN)이 pyrrolidone의 음이온 그라프트 중합에 매우 좋은 개시제임을 알 수가 있다.

## REFERENCES

- O. Wichterle and V. Grefer, *J. Polym. Sci.*, **34**, 309 (1959).
- William B. Black, *U.S. Pat.*, 3, 174, 955 (1965).
- Y. Nitadori, P. Rempp and E. Franta, *Makromol. Chem.*, **179**, 941 (1978).
- P. J. Flory and J. R. Schaefgen, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 2709 (1948).
- P. J. Flory, *U.S. Pat.*, 2,524,045 (1950).
- M. Matzner, D.L. Schober and J.E. McGrath, *Eur. Polym. J.*, **9**, 469 (1973).
- C. B. Chapman and L. Valentine, *J. Polym. Sci.*, **34**, 319 (1959).
- W. O. Ney, Jr., W. R. Nummy and C. E. Barnes, *U.S. Pat.*, 2,638,463 (1953).
- G. S. Sur, S.K. Noh and S.K. Choi, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **19**, 223 (1981).
- S.K. Noh, G.S. Sur, and S.K. Choi, *J. Korean Chem. Soc.*, **24**, 64 (1980).

11. 日本分析化学会編, “機器にする化学分析”, 4版改正, p.125, 丸善(株), 1968.
12. F. R. Mayo and F. M. Lewis, *J. Amer. Chem. Soc.*, **66**, 1594 (1944).
13. F. R. Mayo and F. M. Lewis, *Chem. Revs.*, **46**, 191 (1950).
14. S. Barzakay, M. Levy and D. Vefsi, *J. Polym. Sci., Part B*, **3**, 601 (1967).
15. J. H. Park and S. K. Choi, *J. Korean Chem. Soc.*, **24**, 167 (1981).