

스티렌 - 아크릴산 공중합체의 들뜬이합체 연구

李妍姬·姜聖哲·金康鎭[†]

고려대학교 이과대학 화학과

(1989. 8. 24 접수)

Excimer Studies on Copolymer of Styrene-Acrylic Acid

Yoen-Hee Lee, Sung Chul Kang, and Kang-Jin Kim[†]

Department of Chemistry, Korea University, Seoul 136-701, Korea

(Received August 24, 1989)

요 약. 스티렌과 아크릴산을 azobisisobutyronitrile 개시제로 사용하여 free radical 반응으로 스티렌-아크릴산의 공중합체(PSAA)를 합성하고, PSAA에 Eu^{3+} 를 치환시킨 PSAA-Eu 착물을 합성하였다. PSAA와 PSAA-Eu 착물을 최대흡수 파장인 260 nm에서 들뜨게하여 형광방출 스펙트럼을 조사해본 결과, 스티렌의 몰비가 증가함에 따라 294 nm에서 나타나는 단위체 띠는 감소하고, 330 nm에서 보이는 들뜬이합체 띠는 증가하였다. PSAA-Eu, PSAA-Tb 그리고 PSAA-Eu-Tb의 들뜬이합체 형광세기가 비슷하므로, 금속이온의 종류는 PSAA의 들뜬이합체에 크게 영향을 미치지 않는 것을 알 수 있었다. 들뜬이합체 형성에 대한 세 가지 다른 이론적 모델들을 사용하여 실험결과들에 적용함으로써 격리된 스티렌에서 격리되지 않은 스티렌으로 에너지 이동이 일어날 수 있다는 것을 알 수 있었다.

ABSTRACT. Copolymers (PSAA) of styrene-acrylic acid were prepared through a free radical mechanism using azobisisobutyronitrile as an initiator. The fluorescence emission spectra of PSAA and the styrene-acrylic acid copolymers complexed with Eu^{3+} (PSAA-Eu) were studied. The excimer fluorescence, centered at 330 nm, increases when the styrene mole fraction increases. Since the excimer fluorescence intensities of PSAA-Eu, PSAA-Tb and PSAA-Eu-Tb were almost same, it appears that the kind of metal ion does not affect the excimer fluorescence. An interpretation of the results which takes into account the statistical composition of the copolymers, indicates that energy migration can occur from isolated to non-isolated styrene units.

서 론

이온이 포함되어 있는 합성고분자에 대한 관심이 지난 수십년에 걸쳐 빠르게 성장하고 있는 까닭은 상업적으로 응용분야가 다양하고 학문적으로도 흥미가 있기 때문이다¹. 특히 방향족 치환기를 가지고 있는 고분자는 들뜬이합체(excimer) 방출을 내는 특성을 갖고 있다. Excimer는 일반적으로 3-3.5 Å의 거리에서 서로 평행한 샌드위치 형태로 되어 있다고 보고있다². Forster와 Kasper³의 형성메카니즘, 압력, 온도, 염의 변화에 따른 excimer 세기에 관한 연구가 진행되어 왔다⁴⁻¹⁰.

이온이 포함된 고분자의 가장 흥미있는 특징 중의 하나는 이온결합들이 집합상태를 이룬다는 것이다. 이온집합이 많아지고 비이온성 물질로 덮히면 이온송이(cluster)로도 존재 가능하다¹¹. 이온송이나 고분자의 형태를 알아내는 탐침으로 회토류이온이 자주 쓰인다. 이것은 회토류이온의 분광학적 특성을 이용하면 단백질의 구조나 기능을 알아낼 수 있다는데 기초를 두고 있다. 형광을 방출하는 회토류 이온을 결합시켜 단백질내의 결합자리, 결합자리 사이의 거리, 에너지 전달, 단백질 형태 등의 정보를 얻을 수 있다. 생물학적 고분자

물질에서 구조적 정보를 얻을 수 있다는데 자극받
이 이온이 포함된 합성고분자의 구조적 특성 및 형
태를 규명하는데 희토류이온이 유용하다.

본 연구에서는 스티렌-아크릴산 공중합체
(PSAA)를 성분별로 중합하여 이것들의 들뜬이합
체 형광세기를 Eu^{3+} 와 착물을 이룬 PSAA-Eu의
들뜬이합체 형광세기와 비교하였다. 그리고
tetrahydrofuran 용액속에서 들뜬이합체 형광에
대한 단위체 형광의 비를 공중합체의 성분에 대한
함수로 분석하였다.

실 험

시약 및 기구. 스티렌 및 아크릴산은 각각
Kanto사와 Fisher사의 특급시약, azobisisobu-
tyronitrile(AIBN)은 Wako사의 특급, Eu_2O_3
는 Sigma사의 99.9% 순도의 시약, Tb_4O_7 은
Aldrich사의 99.9% 순도의 시약, tetrahy-
drofurane(THF)은 Tedia사의 분광학용 시약,
1,4-dioxane은 Shinyo사의 특급시약을 사용하
였고 파이렉스로 만든 중합관을 사용하여 중합하
였다. 형광 스펙트럼은 Hitachi사의 650-60 형광
분광 광도계로, 흡수 스펙트럼은 Shimadzu사의
UV-240을 사용하여 얻었다.

스티렌-아크릴산 공중합체(PSAA) 합성. 스
티렌, 아크릴산, AIBN을 반응 물비에 따라 중합
관에 넣고 중합관을 서서히 열린 후 관속의 공기를
빼내고 다시 녹여 단위체들속에 있던 기포를 없앤
다. 이런 과정을 5회 반복하여 황산트랩을 통과시
킨 질소기체를 채워 넣고 20시간 동안 60°C 항온
조속에서 중합시켰다. 합성된 공중합체 중 스티
렌 : 아크릴산의 물비가 90 : 10, 85 : 15, 80 : 20,
75 : 25는 메틸에틸케톤으로 녹여 과량의 메탄올로
재결정하여 하얀 고체를 얻었다. 그리고 70 : 30,
65 : 36, 60 : 40, 55 : 45 공중합체는 메틸에틸케
톤에 녹인 후 디에틸에테르로 재결정하였다. 순도
를 높이기 위해 재결정 과정을 4회 반복하였고 재
결정한 공중합체는 먼저 50°C 오븐에서 24시간 말
린 후 50°C 진공오븐에서 3일간 말려 데시케이터
에 보관하였다.

란탄족의 염의 합성. Eu^{3+} 와 Tb^{3+} 를 PASS
와 반응시킬 때 Eu_2O_3 와 Tb_4O_7 은 메틸에틸케톤

혹은 메탄올에 잘 녹지 않으므로 잘 녹을 수 있는
염의 형태인 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ 로 바꾸어 주
었다. Eu_2O_3 , Tb_4O_7 을 각각 1g씩 달아 50m/
진한 질산에 녹인 다음 온도를 150°C 까지 서서히
올리면서 질산을 날려보냈다. 염의 형태가 완전히
바뀔 때까지 3회 이상 반복하였다.

PSAA-Eu 착물합성. 성분이 다른 각각의
PSAA에 대하여 아크릴산이 완전히 치환될 정도
로 Eu^{3+} 의 무게를 달아서 반응시켰다. PSAA 0.
5g을 메틸에틸케톤 20m/에 녹인 후 메탄올과
메틸에틸케톤 1 : 1 혼합용액에 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
를 녹였다. 두 용액을 혼합해서 100 m/ 플라스크
에 넣고 1시간 동안 저으면서 실온에서 반응시킨
후 PSAA-Eu 착물을 과량의 증류수에 침전시켜
재결정하였다. 침전물을 여과한 후 증류수와 메탄
올 혼합용액에 12시간 이상 저으면서 세척한 후
진공오븐에서 50°C 로 24시간 동안 말렸다.

결과 및 고찰

PSAA의 조성결정. 폴리스티렌을 1,4-diox-
ane에 녹인 용액의 흡광도를 기준으로 하여 합성
한 중합체의 성분을 조사하였다. $1.0 \times 10^{-4} M$
PSAA 용액에서는 최대 흡수파장이 247 nm에서
나타나 스티렌 단위체의 흡수 스펙트럼과 비슷한
경향을 보였지만 바탕선이 점차 아래로 내려가 정
량적으로 관찰하기 어려웠으므로 PSAA의 $1.0 \times$
 $10^{-3} M$ 용액으로 결정한 스티렌 성분을 Table 1에
나타내었다.

PSAA의 형광방출 스펙트럼. PSAA는 260
nm에서 가장 큰 흡수를 보였다. 260 nm에서 들

Table 1. Composition of styrene-acrylic acid copolymer determined by the U.V. absorption spectrum

Feed, mole %			Found, mole %	
styrene	acrylic acid	AIBN	styrene	acrylic acid
90	10	0.1	76.9	23.1
85	15	0.1	74.5	25.5
80	20	0.1	73.1	26.9
75	25	0.1	67.5	32.5
70	30	0.1	60.0	40.0
65	35	0.1	53.9	46.1
60	40	0.1	51.9	48.1

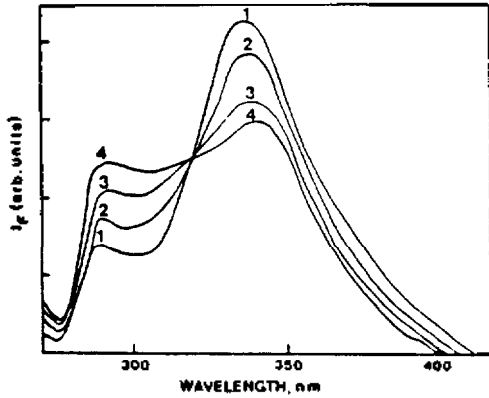


Fig. 1. Fluorescence spectra of PSAA copolymers in THF solution at room temperature. Styrene/acrylic acid composition: 1; 90/10, 2; 85/15, 3; 80/20, 4; 75/25.

뜨게 하면 294 nm 에서 중합체의 벤젠고리에 의한 단위체 띠가 나타나고 330 nm 부근에서 넓은 흡수 띠를 갖는 들뜬이합체의 형광방출 띠가 나타난다. THF 에 녹인 $3.1 \times 10^{-3} M$ PSAA 의 형광방출 스펙트럼을 Fig. 1에 나타내었다. 스티렌의 몰분율이 증가함에 따라 들뜬이합체의 형광세기는 증가하고, 단위체의 형광세기는 감소하는 것을 볼 수 있다.

조성이 다른 PSAA 에 대하여 각각의 농도에 따라 들뜬이합체 형광세기를 관찰하여 Fig. 2에 나타내었다. PSAA 의 농도를 스티렌의 농도로 환산하여 들뜬이합체의 형광세기를 관찰해 본 결과 스티렌의 농도가 같더라도 아크릴산이 많이 들어간 공중합체는 아크릴산이 스티렌 사이에 들어갈 확률이 커지므로 들뜬이합체를 더 적게 형성하는 것을 알 수 있다.

들뜬이합체 형광세기 해석. 앞의 실험결과에서 보았듯이 아크릴산 단위는 에너지 이동과 들뜬이합체 형성과정을 방해하는 일종의 간격관 역할을 하는 것으로 보인다.

스티렌 M 과 아크릴산 A 의 공중합체 구조는 pair 인 M-M 과 M-A, 또 triad 인 M-M-M, M-M-A 그리고 A-M-A 의 수에 의하여 나타낼 수 있다. David 등의 방법으로 본 실험에서 사용한 공중합체에 대하여 계산한 pair 와 triad 의 몰분율을 Table 2에 실었다¹². Table 2에서 스티렌

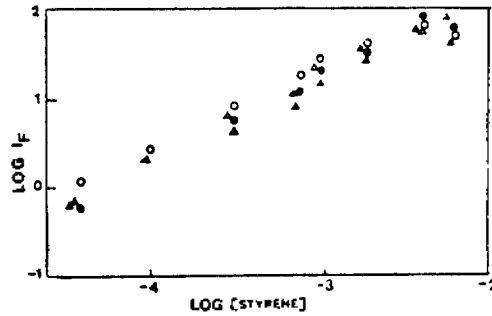


Fig. 2. Fluorescence emission intensities of various PSAA copolymers in THF solution at 330nm as a function of styrene concentration. ○; 90/10, ●; 85/15, △; 80/20, ▲; 75/25.

Table 2. Statistical composition of styrene(M) acrylic acid(A) copolymers vs. the mole fraction of M, x

x	f_{M-M}	f_{M-M-M}	f_{M-M-A}	f_{A-M-A}
52	0.102	0.038	0.314	0.648
60	0.182	0.092	0.423	0.485
67	0.258	0.148	0.474	0.378
73	0.330	0.204	0.495	0.301
76	0.369	0.235	0.500	0.265

단위체, M 의 조성은 Table 1의 결과를 이용하였고 스티렌과 아크릴산 공중합체에 대한 반응성비는 각각 0.15와 0.25를 사용하였다¹³.

들뜬이합체 형성 메카니즘에 대하여 지금까지 밝혀진 이론적인 모형은 세 가지가 있다. 첫번째 모형은 들뜬이합체의 형성이 단지 중합체속에 있는 벤젠고리의 양에만 의존한다는 것으로 한 사슬속에서 벤젠고리의 어떠한 pair 도 거리에 관계없이 들뜬이합체를 형성한다는 것을 의미한다. 두번째 모형은 벤젠고리 사이에 다른 단위체가 들어가면 탄소수가 3을 넘으므로 벤젠간의 거리가 멀어져 들뜬이합체를 형성할 수 없다는 것에 기초를 두었다. 들뜬이합체는 벤젠고리가 근접해 있을 때 형성이 가능하므로 들뜬이합체 형광세기는 격리되지 않은 벤젠의 몰분율에 비례한다는 모형이다. 그리고 세번째 모형은 두번째 모형에 에너지이동 개념을 도입한 것으로 들뜬이합체의 형광세기가 가까이 있는 벤젠고리의 양에만 의존하는 것이 아니라 다른 영역에서 흡수한 빛이 들뜬이합체 형성

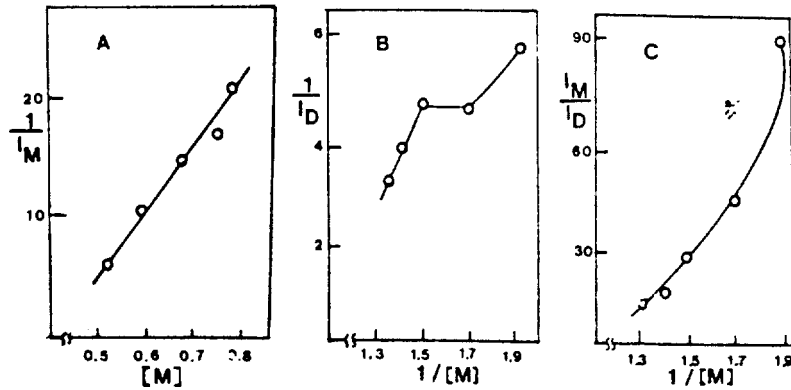
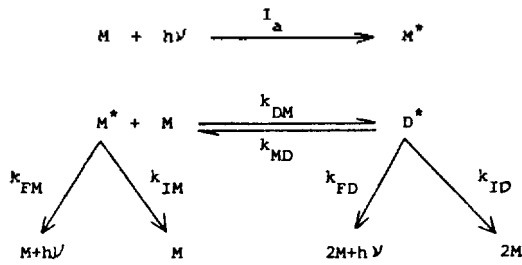


Fig. 3. Fluorescence intensities of monomer(A), excimer(B), and ratio of monomer to excimer(C) as a function of styrene units.

에 적당한 베젠고리로 이동할 수 있다는 것이다.

이와 같은 세 가지 모형을 실험적인 결과에 적용시켜 본 연구와 어느 정도 일치하는지 조사하여 보았다.

Birks의 표기법¹¹⁾을 가지고 용액속에 있는 저분자량 물질에 대해 전개했던 속도론적 scheme을 들뜬이합체 형성에 적용하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.



여기서 k_{FM} 와 k_{IM} 는 단위체의 복사와 비복사 붕괴 상수; k_{DM} 와 k_{MD} 는 들뜬이합체의 형성 및 해리 상수; k_{FD} 와 k_{ID} 는 들뜬이합체의 복사와 비복사 붕괴 상수이다.

들뜬단위체 M^* , 들뜬이합체 D^* 에 대해 정류상태를 가정하고, $k_M = k_{FM} + k_{IM}$, $k_D = k_{FD} + k_{ID}$ 라 놓고, 단위체에 의한 형광세기를 I_M , $[M]$ 을 스티렌의 몰분율이라하면 I_M 은 다음과 같은 식으로 표시된다¹¹⁾.

$$I_M = k_{FM}(M^*) = \frac{I_a k_{FM}(k_D + k_{MD})}{k_M(k_D + k_{MD}) + k_D k_{DM}(M)} \quad (1)$$

같은 방법으로 들뜬이합체에 의한 형광세기를 I_D 라 하면 다음과 같은 식이 얻어진다.

$$I_D = k_{FD}(D^*) = \frac{I_a k_{FD} k_{DM}(M)}{k_M(k_D + k_{MD}) + k_D k_{DM}(M)} \quad (2)$$

식 (1)과 (2)에 의하여 들뜬이합체의 형광세기에 대한 단위체의 형광세기의 비가 얻어진다.

$$I_M \frac{I_M}{I_D} = \frac{k_{FM}(k_D + k_{MD})}{k_{FM} k_{DM}(M)} \quad (3)$$

I_M^{-1} , I_D^{-1} 그리고 I_M/I_D 에 대한 실험적 결과를 식 (1)~(3)에 따라 $[M]$ 또는 $[M]^{-1}$ 에 대해 그려서 직선관계가 얻어지면 이 모형은 들뜬이합체 형성을 잘 설명하는 것이다. I_M 및 I_D 의 세기를 David 등¹²⁾의 식에 따라 구하고 위 식에 따라 Fig. 3에 그렸다. 스티렌의 몰분율에 따라 I/I_M 은 거의 직선관계를 나타낸다고 보여지지만 I/I_D 와 I_M/I_D 는 직선관계에서 벗어나는 것을 알 수 있다. 이것으로 들뜬이합체 형성에 대한 확률이 전체 농도에 의존할 뿐 아니라 사슬속에서의 그것들의 분포에도 의존하는 것을 알 수 있다.

두번째 모형에서는 스티렌이 A-M-A 처럼 아크릴산 단위체간에 삽입되며 들뜬이합체를 형성할 수 없는 반면 A-M-M 혹은 M-M-M와 같은 형태의 격리되지 않은 스티렌은 들뜬이합체를 형성할 수 있다고 보는 것이다. 격리되지 않은 스티렌 단위의 분율은 $1-f_{AMA}$ 이다. $I(1-f_{AMA})$ 와 $I(f_{AMA})$ 는 각각 격리되지 않은 자리와 격리된 자리에서 흡

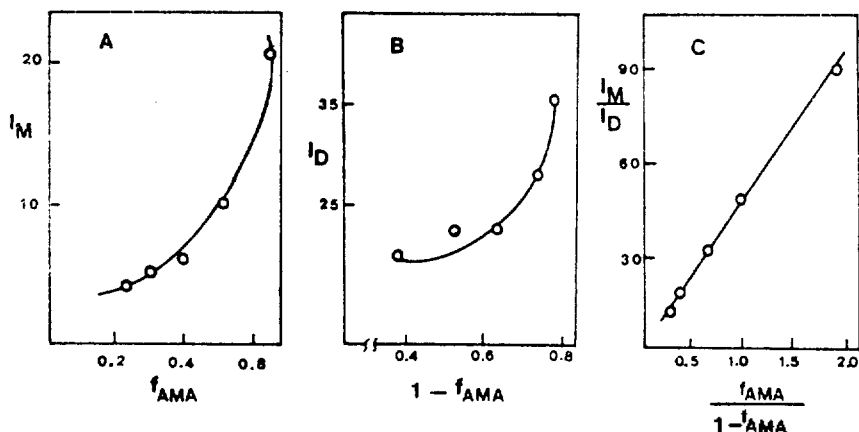


Fig. 4. Fluorescence intensities of monomer(A), excimer(B), and ratio of monomer to excimer(C) as a function of a fraction of styrene units.

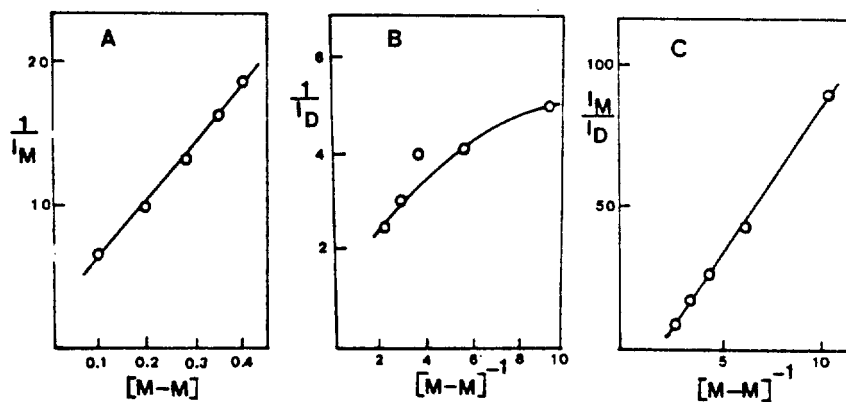


Fig. 5. Fluorescence intensities of monomer(A), excimer(B), and ratio of monomer to excimer(C) as a function of styrene units which form pairs, M M.

수된 에너지이다. 들뜬이합체는 단지 이웃하는 벤젠고리 사이에서 형성된다고 가정했기 때문에 들뜬이합체 형성의 속도는 M에 의존하는 것이 아니고, 또 새로운 반응속도상수, k_{DM} 을 도입한다. 단위체의 형광세기가 격리된 스티렌에 의한 첫번째 항과 격리되지 않은 스티렌에 의한 두번째 항으로 이루어져 있는 것이 식 (4)에 나타난다. 들뜬이합체 형광세기는 식 (5)와 같이 나타낼 수 있고, 식 (4)와 (5)로부터 I_M/I_D 를 구할 수 있다. 이와 같은 식을 이용하여 실험결과를 그려보면 Fig. 4를 얻을 수 있다.

$$\text{Model 2: } I_M = b_1 I(f_{AMA}) + c_1(1 - f_{AMA}) \quad (4)$$

$$I_D = c_2 I(1 - f_{AMA}) \quad (5)$$

여기서 b_1, c_1, c_2 는 속도상수들로 이루어진 값이다¹².

격리된 스티렌의 물분율과 단위체 형광세기의 관계는 직선이 아니며, 또 격리되지 않은 스티렌의 물분율에 따라 들뜬이합체의 형광세기도 직선 관계에서 벗어난다. 그러나 I_M/I_D 를 그려보면 직선관계를 나타내므로 이 모형이 들뜬이합체 형성을 설명하는데 크게 잘못된 것이 아니라 보완해야 할 요소가 있다는 것을 보여준다. 이것은 A-M-A 형태로 격리된 발색단에서 받은 에너지가 격리되지 않은 영역으로 이동되어 직접 빛을 받지 않더라도 들뜬이합체를 형성할 수 있다는 것을 암시하여 준다.

세번째 모형에서 이면 스티렌 단위에 의해 흡수된 에너지가 들뜬이합체를 형성하기에 적당한 이웃 단위체의 pair에 이동할 수 있다는 것을 가정했다. 이와 같은 pair의 수는 중합체에 있는 pair인 M-M의 수에 비례한다. 식 (1)~(3)의 M 대신 M-M을 대입하면 식 (6), (7)을 얻는다.

$$\text{Model 3: } \frac{1}{I_M} = \frac{1}{I_a} (b_2 + c_3 [M-M]) \quad (6)$$

$$\frac{1}{I_D} = \frac{1}{I_a} (b_3 + c_4 [M-M]^{-1}) \quad (7)$$

여기서 b_2 , b_3 , c_3 , c_4 는 속도상수들로 이루어진 값들이다¹².

실험결과를 식 (6), (7) 및 I_M/I_D 를 그려보면 Fig. 5에 나타났듯이 거의 직선관계가 성립한다.

세 가지 모형에 대한 그림들이 직선관계에서 완전히 벗어나지 않는 것은 이 모형들이 실제적인 들뜬이합체 형성에 어느 정도 가깝게 접근한다는 것을 알 수 있다. 세번째 모형의 Fig. 5B는 약간 직선관계에서 벗어나지만 다른 모형에 비해 대부분 잘 맞는 것으로 보아 이 모형이 가장 들뜬이합체 형성을 잘 설명하는 것 같다.

이와 같은 모형을 미루어 보아 들뜬이합체 형성은 전체 스티렌 농도에만 의존하는 것이 아니고, 격리되지 않은 스티렌 단위체에만 비례하는 것도 아니며, 에너지이동에 의한 영향을 고려하는 것이 가장 적합하다는 것을 알 수 있다.

PSAA-Eu 착물의 형광방출 스펙트럼. PSAA와 Eu^{3+} 와의 착물인 PSAA-Eu도 260nm에서 가장 큰 흡수를 보였다. THF에 조성별로 PSAA-Eu를 녹여서 만든 $3.0 \times 10^{-3} M$ 용액의 형광방출 스펙트럼을 조사한 결과 PSAA와 유사하게 들뜬이합체 형광세기는 스티렌의 물분율이 증가함에 따라 증가했으나, 단위체의 형광세기는 감소하였다. 또, 아크릴산의 물분율이 많아짐에 따라 들뜬이합체 형광세기의 감소가 더 커지는 경향을 Table 4에서 볼 수 있다.

이와 같은 결과는 PSAA에 Eu^{3+} 가 들어가 착물을 이루이 아크릴산을 잡아당기는 역할을 해서 중합체의 형태가 변화하므로 스티렌간의 위치가 바뀌어 들뜬이합체를 이루지 못하게 되어 일어나는 것이라고 말할 수 있다. 또, 한 영역에 있는 스

Table 4. Relative fluorescence intensities(I_M) of excimer of polymer in THF at $\lambda_{ex} = 260 \text{ nm}$.

Polymer	I_M	Polymer	I_M
PSAA (90:10)	35.0	(90:10) PSAA-Eu	36.0
PSAA (85:15)	30.4	(85:15) PSAA-Eu	28.3
PSAA (80:20)	29.5	(80:20) PSAA-Eu	22.0
PSAA (75:25)	23.2	(75:25) PSAA-Eu	20.2
PSAA (70:30)	23.0	(70:30) PSAA-Eu	16.3
PSAA (65:35)	19.0	(65:35) PSAA-Eu	12.1
PSAA (60:40)	20.0	(60:40) PSAA-Eu	11.3

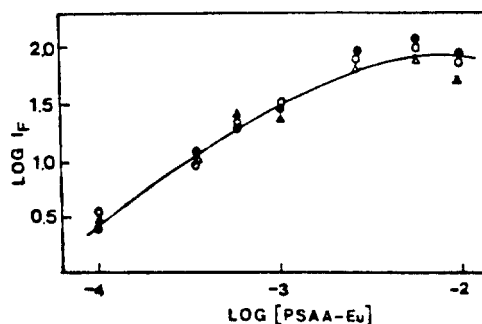


Fig. 6. Effect of metal ions on the excimer fluorescence intensities of PSAA-M complex in THF solution as a function of complex concentration. M = Eu^{3+} (○); Tb^{3+} (△); $\text{Eu}^{3+} + \text{Tb}^{3+}$ (●)

티렌이 빛을 흡수하여 들뜬이합체 형성에 적당한 구조를 가지고 있는 영역으로 에너지가 이동되는데 Eu^{3+} 가 들어와 이와 같은 에너지이동을 방해하는 에너지 덩어리로 작용하여 들뜬이합체 형성을 못하게 하는 것으로도 추측된다. 그리고 PSAA에 Eu^{3+} 가 들어가 들뜬이합체의 형광방출을 Eu^{3+} 가 흡수하면 에너지 전달로 인하여 일종의 소광현상이 일어날 수 있다. 이와 같은 에너지전달은 시료가 고체일 때 잘 관찰되는 것이지만 Eu^{3+} 가 많이 들어감으로 인해서 용액 내에서도 적은 양이나마 일어나는 것으로 생각된다.

PSAA에 있는 아크릴산의 수소이온을 Eu^{3+} 나 Tb^{3+} 이온으로 치환시키거나, 혹은 Eu^{3+} 와 Tb^{3+} (1:1)의 혼합이온으로 치환시켜 농도별로 들뜬이합체 띠의 세기를 Fig. 6에 보였다. 이것으로 금속이온의 종류는 들뜬이합체 형성에 크게 관여하지 않은 것을 알 수 있다. 묽은 농도에서 $5.0 \times 10^{-3} M$ 농도까지는 직선적으로 들뜬이합체 형광세

기가 농도에 따라 증가하지만 그 이상의 진한 농도에서는 일반적인 경우와 마찬가지로 농도 소광현상을 나타낸다.

본 연구는 1988년도 한국과학재단의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 깊은 감사를 드립니다.

인용문헌

1. (a) R. Li, Ph. D, Dissertation, Polytechnic Institute of New York, 1983; (b) A. Eisenberg and M. King, "Ion-Containing Polymers", Academic Press, New York, 1977; (c) L. Holliday, Ed., "Ionic Polymers", Applied Science, London, 1975.
2. J. S. Aspler and J. E. Guillet, *Macromolecules*, **12**, 1082 (1979).
3. T. Forster and K. Kasper, *Z. Electrochem.*, **59**, 977 (1955).
4. F. Hirayama, *J. Chem. Phys.*, **42**, 3163 (1965).
5. N. J. Turro and T. Okubo, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 7224 (1981).
6. D. Phillips and A. J. Roberts, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **77**, 2725 (1981).
7. S. Ito, M. Yamamoto, and Y. Nishijima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 35 (1981).
8. Y. Wang, M.C. Crawford, and K. B. Eisenthal, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 5824 (1982).
9. D. H. Park and K. J. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **7**, 42 (1986).
10. A. Torikai, Y. Sekigawa, and K. Fueki, *Polymer Degradation and Stability* **21**, 43 (1988).
11. Y. Okamoto, Y. Ueba, N.F. Dzhaniybekov, and E. Banks, *Macromolecules*, **14**, 71 (1981).
12. C. David, M. Lempereur, and G. Geuskens, *European Polymer J.* **9**, 1315 (1973).
13. J. Brandrup and E. H. Immergut, "Polymer Handbook", Interscience, New York, 1966.