

## 비닐에스테르 수지의 합성촉매에 관한 연구

홍 석 표 · 최 상 구

전북대학교 공과대학 공업화학과  
(1991년 5월 15일 접수)

### A Study on Synthesis Catalysts for Vinylester Resin

Suk-Pyo Hong and Sang-goo Choi

Department of Chemical Technology, Chonbuk National University,  
Chonju 560-756, Korea  
(Received May 15, 1991)

#### 요 약

합성촉매로 triethylamine(TEA), triethylbenzyl ammonium chloride(TEBAC), cetyltrimethyl ammonium bromide(CTMAB) 등의 아민 및 chromium acetyl acetate(CAA), triphenylantimony(TPA) 등의 유기금속화합물을 사용하여 합성촉매가 비닐에스테르수지의 합성 및 물성에 미치는 영향을 연구하였다. 반응성, 경화시간, 저장안정성 등을 고려해 볼 때, 촉매의 적절한 사용량은 methacrylic acid(MAA)에 대하여 아민계의 경우에는 1.7~2.2%(중량 %), 유기금속계의 경우에는 2.5~3.1%(중량 %)였다. 촉매의 반응성은 TEA > TEBAC > CTMAB > CAA > TPA 의 순이었으며, 촉매의 온도의존성은 110 °C 이상에서 크게 나타났다. 수지의 저장안정성은 합성 후 TPA 를 MAA 에 대하여 2.0 % (중량 %) 이내의 범위에서 첨가하였을 때, 경화시간의 지연됨이 없이 개량되었다.

**Abstract :** Vinylester was synthesized in the presence of amine and metal catalysts, such as triethylamine (TEA), triethylbenzyl ammonium chloride (TEBAC), cetyltrimethyl ammonium bromide (CTMAB), chromium acetyl acetate (CAA), and triphenylantimony (TPA). Appropriate use of amine and organometal catalysts were 1.7~2.2% (Wt. %), 2.5~3.1% (Wt. %) of charged methacrylic acid (MAA) in respect of reactivity, gel-time, and storage stability. The Order of reactivity was TEA > TEBAC > CTMAB > CAA > TPA. Temperature independence of catalyst showed more large deviation above 110 °C. Storage stability could be improved without delay of gel-time by adding TPA in 2.0% (Wt. %) of charged MAA after synthesis.

#### 1. 서 론

비닐에스테르수지[1~3]는 일반 불포화폴리에스테르수지에 비하여 저온 및 고온에서의 경화성, 내약

품성, 기계적강도 등이 우수한 관계로 화학공장의 저장탱크, 이송 파이프, 덕트 등에 광범위하게 사용되고 있다. 제조방법은 일반적으로 에폭시수지에 메타크릴산(MAA)를 부가반응시키고 반응말기에 스

티렌 단량체 (SM) 를 희석시켜 제조한다[4~6]. 합성촉매로는 여러가지 아민류[7~8] 및 금속류[9]가 사용되고 있다. 그러나 비닐에스테르수지는 일반적으로 불포화폴리에스테르수지에 비하여 저장안정성이 불량한 것이 문제점으로 되어 있다[10]. 그 이유는 MAA 의 이중결합이 다른 불포화결합에 비하여 비교적 약한 관계로 저장중 반응되기 때문인데, MAA 의 중합금지제에 대해서는 L. B. Levy[11] 및 J. J. Kurland [12] 등이 methylhydroquinone 및 phenothiazine 등 [13]을 사용하여 연구한 바 있다. 그러나 일반적으로 중합금지제[13~14]를 사용하면 저장안정성은 개선되지만 반면에 상대적으로 경화시간 (gel-time) 은 길어져 결과적으로는 작업성을 떨어뜨리게 된다. 본 연구에서는 아민계 촉매인 triethylamine (TEA), triethylbenzyl ammonium chloride (TEBAC)[15], cetyltrimethyl ammonium bromide (CTMAB) 와 금속계 촉매인 chromium acetyl acetate (CAA)[16~17], triphenylantimony (TPA)[17] 등을 적절히 혼합사용하여 위와 같은 문제점을 해결하고자 하였다.

## 2. 실험

### 2. 1. 시약

에폭시 수지는 Dow Chem. Co. 의 DER661 (당량 : 475~575) 을 사용하였고, 비닐단량체로는 Mitsubishi Rayon Co. 의 methacrylic acid (MAA) 를 사용하였다. 합성촉매로는 Aldrich Chemical Co. 의 triethylamine (TEA), triethyl benzyl ammonium chloride (TEBAC), cetyltrimethyl ammonium bromide (CTMAB), chromium acetyl acetate (CAA), triphenylantimony (TPA) 등을 사용하였다. 중합금지제로는 Eastman Chem. Co. 의 toluhydroquinone (THQ) 를 사용하였다. 경화제로는 MEKPO (methyl ethyl ketone peroxide, 55% in dioctylphthalate) 를 사용하였다. 경화촉진제로는 Co-octoate (1% in toluene) 와 N, N-dimethylaniline (DMA, 10% in toluene) 을 사용하였다.

### 2. 2. 합성

1) 4 구 플라스크속에 에폭시수지 (DER 661) 100.0g 을 80 °C 이하로 가열하면서 소량씩 넣어 용융시킨 다음, 각각의 반응온도 (90 °C, 100 °C, 110 °C, 120 °C, 130 °C) 로 승온하였다.

2) MAA/에폭시의 당량비가 1.1/1.0 이 되도록 MAA 18.0 g 을 정확히 평량하여 합성촉매 0.10~0.72 g (MAA 의 중량에 대하여 1.0~4.0 % 의 범위임) 과 균일하게 혼합하였다.

3) THQ 0.027 g (MAA 의 중량에 대하여 0.15 % 에 해당함) 을 에폭시 수지속에 넣었다.

4) 각각의 반응온도에서 1 시간 동안 촉매와 MAA 의 혼합액을 균일하게 에폭시 수지에 적하시켰다. 이때, 반응에 의하여 발생하는 반응열은 냉각수로 제거하였다.

5) 각각의 반응온도에서 정온반응하여 산가 (acid value) 가  $10 \pm 1$  이 되면 반응을 중단시키고, 스티렌 단량체 (SM) 39.5~118.0 g (전체 희석수지중 25~50 % 를 차지함) 을 넣고 고속교반시키면서 혼합한 다음  $30 \pm 5$  °C 까지 냉각수로 냉각시킨 후 포장하였다.

### 2. 3. 물성시험

1) 분석 : 합성수지의 구조분석은 IR (Perkin-Elmer 283 B) 및 NMR (Bruker) 을 사용하였다. 분자량 측정은 GPC (Waters Associates Inc.) 를 사용하였는데, 유동상으로는 THF (tetrahydrofuran) 를 사용하였고, 표준물질로는 분자량 800~40,000 을 가진 폴리스티렌을 사용하였다.

2) 산가 (acid value) 측정 : ASTM D 1980-67 에 따라 알코올성 KOH 로 측정하였다.

3) 경화시간 (gel time) : ASTM D 2471 의 시험방법에 따라 25 °C 의 물속에서 측정하였으며, 배합비는 합성수지 100.0 g 에 대하여 MEKPO 2.0 g, Co-octoate 3.0 g, DMA 0.5 g 으로 하였다.

4) 저장안정성 : 0.5 리터의 도금된 철제용기에 수지를 3/4 채운 후 밀봉하여 70 °C 의 기름중탕속에서 흔들어주면서 방치하여 수지액의 초기경화시간 (initial-gel-time) 을 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3. 1. 구조 분석 및 분자량

비닐에스테르수지는 에폭시수지의 에폭시드에 MAA 의 카르복실기가 아민이나 금속촉매 존재하에 부가반응되어 Fig. 1 에서 보는 바와 같이 에스테르결합이 형성됨으로서 합성된다. 비닐에스테르수지가 강한 내식성을 갖는 것은 첫째, 에폭시수지의 비스



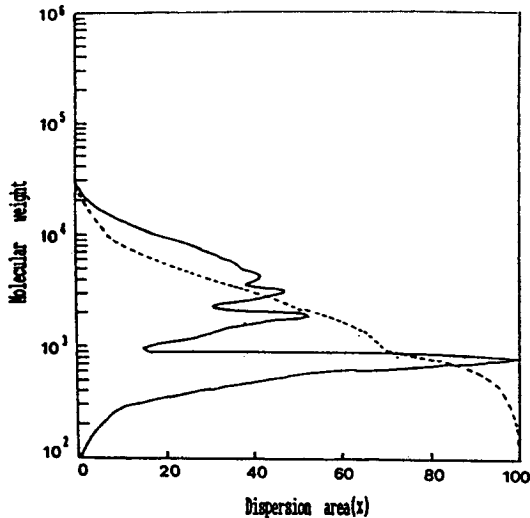


Fig. 4. Molecular weight of vinyl ester: dispersion area (—); cumulation area (----). Resin composition: DER 661/MAA=1.0/1.1 (E. W. ratio). Catalyst: TEBAC, 2% of MAA weight. Reaction temperature: 110 °C. Test method: Gel permeation chromatography (column: ultrastyrigel, mobil phase: tetrahydrofuran, flow rate: 1.0 ml/min, pressure: 200~2500 psi, standard: polystyrene of MWt. 800~400,000)

### 3. 2. 촉매 반응성

Fig. 5는 산가가  $10 \pm 1$  이 될 때 까지의 반응시간을 촉매의 양 및 종류별로 나타낸 것이다. 반응성의 크기는 TEA > TEBAC > CTMAB > CAA > TPA의 순이었고, 반응시간으로 볼 때 아민은 금속에 비하여 반응성이 2 배 정도 컸다. 금속촉매의 경우에는 촉매량이 증가함에 따라 거의 같은 비율로 감소하였지만, 아민 촉매의 경우에는 촉매함량 2.8%까지는 반응시간의 감소폭이 컸으나 그 이상에서는 완만하였다. 이것은 반응시간이 경과함에 따라 에폭시나 MAA 등과 같은 원료 제조시 촉매성분으로 사용된 금속이나 기타 불순물이 촉매독으로 작용하여, 염소나 브롬과 염상태로 존재하는 아민의 활성을 점차 떨어뜨리기 때문이라고 생각된다[6]. 반면에 금속은 촉매로서의 활성은 작지만 반응수지와 결합되는 부반응이 아민에 비하여 적게 일어나기 때문에 지속적으로 촉매기능을

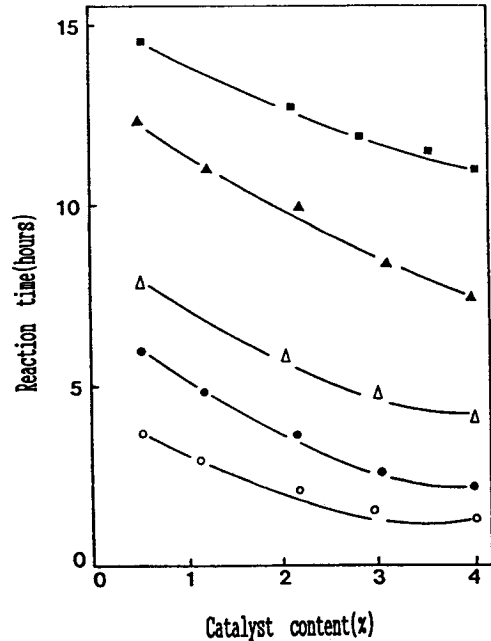


Fig. 5. Reaction time vs. catalyst content at 110 °C TEA (○); TEBAC (●); CTMAB (△); CAA (▲); TPA (■). Resin composition: DER 661/MAA=1.0/1.1 (E. W. ratio). Catalyst content: 0.5~4.0% of MAA weight. Final acid value:  $10 \pm 1$  (solid content).

발휘하기 때문이라고 생각된다[18]. 촉매를 넣는 방법으로는 직접 에폭시 수지쪽에 넣는 것보다는 적하시키는 단량체 (MAA) 에 촉매를 넣는 것이 더 합리적인 방법이었다. 그 이유는 촉매를 비닐단량체에 넣었을 경우에는 촉매가 MAA와 염을 형성하여 분산성이 좋아지기 때문이며, 또한 균일한 양의 MAA 적하에 따라 알맞은 촉매농도를 유지할 수 있어서 낮은 발열을 유도하여 반응이 안정하게 진행되기 때문이다. 반대로 촉매를 에폭시 수지쪽에 직접 넣을 경우에는 초기에 적하된 MAA 농도가 적은 상태에서 에폭시 수지에 녹아있는 과량의 촉매가 에폭시드끼리의 교환반응을 일으키거나, 촉매가 중합금지제와 반응하여 수지의 겔화를 촉진시키기 때문이다. 아민촉매를 4% 이상의 과량으로 사용하거나, 촉매가 용해되어 있는 MAA 혼합액을 한꺼번에 너무 많이 적하했을 때에는 MAA의 부가반응이 급속하게 일어나 많은 발열이

생겨나고, 이로 인하여 MAA의 이중결합이 파괴되어 겔(gel)이 형성되었다.

Fig. 6은 반응온도에 따른 촉매의 반응성을 산가  $10 \pm 1$ 까지의 반응시간으로 측정된 것이다. 반응시간은 급속촉매인 TPA가 촉매활성이 작은 관계로 가장 길었고, 3급 아민인 TEA가 3급 아민염인 TEBAC나 CTMAB에 비하여 더 짧은 반응시간을 나타내었다. 반응은  $110^\circ\text{C}$  이상일 때 보다 활발하게 일어났다는 것을 알 수 있었는데, 예를들어  $90^\circ\text{C}$ 에서보다는  $110^\circ\text{C}$ 에서 반응시켰을 때 반응시간은 2배 이상 단축되었다. 반응이 이론적으로 계산한 이론말기산가인 10 이하까지 진행되는 데에는 아민촉매는  $90\sim 130^\circ\text{C}$ 의 온도에서 5~12시간이 걸렸다. 그렇지만 급속촉매는  $100^\circ\text{C}$  이상에서 반응시켰을 때 겨우 12시간

이내에 완결시킬 수 있었다. 촉매의 종류에 관계없이  $130^\circ\text{C}$  이상의 경우에는 반응이 급격하게 일어나 MAA의 적하시 발생하는 발열을 제어하지 못하여 중합금지제로 THQ 0.15%를 사용했음에도 불구하고 수지는 1~2시간 이내에 겔(gel)이 되었다. 그 이유는 반응이 고온에서 진행되었기 때문에 에폭시-MAA 간의 정상적인 부가반응이 일어날 때, MAA끼리의 이중결합 파괴에 의한 라디칼반응, 에테르화반응, 에스테르교환반응 등의 부반응도 동시에 일어나 분자량이 급속으로 증가하고 가교밀도가 상승하였기 때문인 것으로 판단된다[6].

Fig. 7은 반응시간에 따른 반응도를 나타낸 것이다. 반응도는 시간별로 산가(acid value)를 측정하여 아래와 같은 전화율에 관한 식으로 구하였다.

$$\text{전화율}(\%) = \frac{\text{측정산가}}{100 \left( 1 - \frac{\text{초기산가}(99.9) - \text{이론말기산가}(10)}{\text{초기산가}(99.9) - \text{이론말기산가}(10)} \right)}$$

반응도는 TEA > TEBAC > CTMAB > CAA > TPA의 순이었다. 아민계촉매는 MAA의 적하시간인

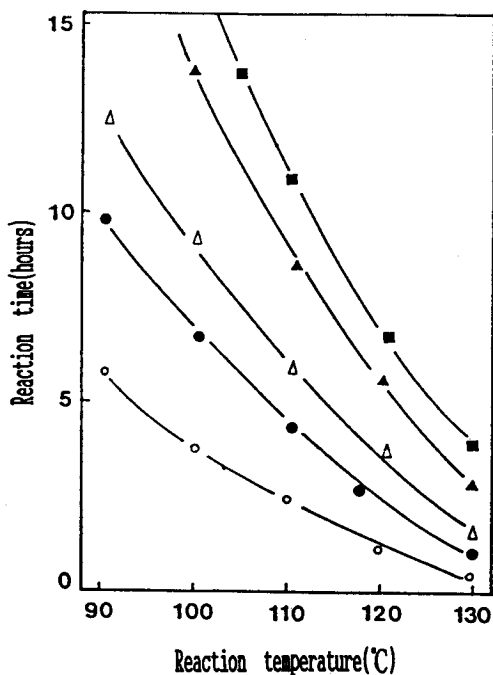


Fig. 6. Reaction time vs. reaction temperature on various catalysts: TEA (○); TEBAC (●); CTMAB (△); CAA (▲); TPA (■). Resin composition: DER 661/MAA=1.0/1.1 (E. W. ratio). Catalyst content: amine 2%, organo metal 3% of MAA Weight. Final acid value:  $10 \pm 1$  (solid content).

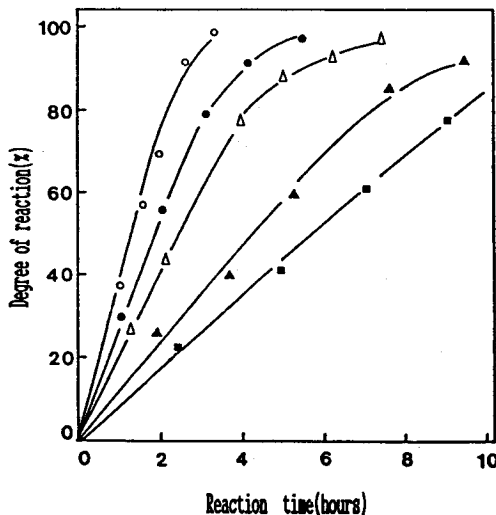


Fig. 7. Degree of reaction vs. reaction time at  $110^\circ\text{C}$  TEA (○); TEBAC (●); CTMAB (△); CAA (▲); TPA (■). Resin composition: DER 661/MAA=1.0/1.1 (E. W. ratio). Catalyst content: amine 2%, organo metal 3% of MAA Weight.

초기 1 시간 동안에는 거의 유사한 반응도를 보였으나 점차 시간이 경과됨에 따라 촉매의 종류에 따라 차이 나타내었다. 금속촉매는 시간이 경과함에 따라서 거의 일정한 증가를 보여주었는데, TPA의 경우에는 촉매활성의 부족으로 반응시간 9~10 시간 후에 겨우  $80 \pm 3\%$ 의 낮은 반응도를 나타내었다. 전화율 90% 이후의 반응말기에는 전화율의 증가가 느리게 나타났는데, 이것은 이미 반응이 어느정도 진행되어 분자량은 커진 반면에 미반응된 관능기의 수는 적어졌기 때문인 것으로 판단된다. 또한 전화율은 반응 온도가 높을수록 높은 값을 나타내었는데, 아민계 촉매의 경우 반응개시 3시간 후에  $90^\circ\text{C}$ 의 것은 20~50%의 반응도를 보인 반면에  $110^\circ\text{C}$ 의 것은 60~90%을 나타내었다. 그리고 반응물의 색상은 초기에는 무색이었지만 반응이 진행됨에 따라 금속촉매의 것은 녹색을 나타내었고, 아민은 붉은색을 나타내었는데 TEA의 경우에는 거의 적색을 나타내었다. 이와 같이 촉매에 따라 색변화가 일어나는 것은 정확히 밝혀지지지는 않았지만 고온에서 공기폭로에 의하여 수지가 산화되거나, 발색단을 가진 촉매성분과 수지사이에 착염이 형성되기 때문인 것으로 알려져 있다[22].

### 3. 3. 경화시간 (gel-time)

Fig. 8은 합성촉매의 사용량에 따른 경화시간 (Gel-time)을 나타낸 것이다. 합성촉매의 량이 증가됨에 따라 경화시간은 단축되었는데, 이것은 촉매가 경화반응의 촉진제로서 작용되었기 때문인 것으로 풀이된다. 경화시간은 TPA > CTMAB > TEBAC > TEA > CAA 순으로 길게 나타났는데, CAA와 TEA는 함량증가에 따라 경화시간을 현저하게 단축시키는데 반하여 아민염이나 TPA는 효과가 적은 편이었다. 일반적으로 단량체의 경우 MAA는 SM에 비하여 라디칼 중합속도가 7배 이상 빠르다고 알려져 있다 [19]. MAA와 SM의 혼합물에서는 MAA 양이 증가되면 경화시간은 빨라지게 된다. 같은 원리로 저당량의 에폭시수지를 사용할 경우에는 당량대 당량반응의 원칙에 비례하여 MAA의 량은 상대적으로 늘어나게 되므로 경화시간은 빠르게 나타났다. 반대로 SM의 양이 증가될수록 반응성의 부족으로 경화시간은 길게 나타났는데, SM을 25%에서 50%로 2배로 증량시킬 때 경화시간은 2.2배로 늘어났다[1].

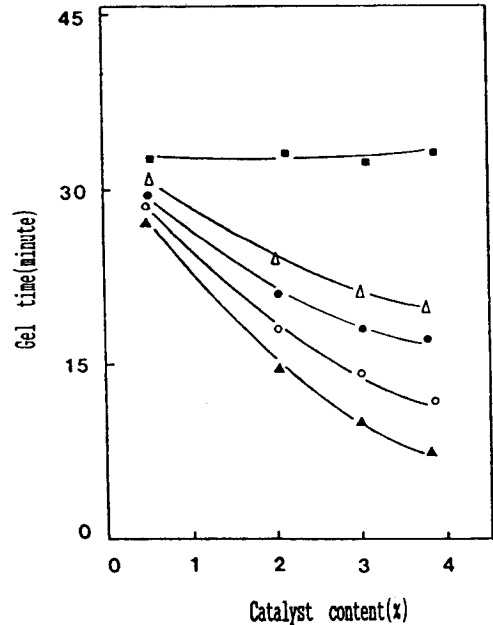


Fig. 8. Gel time vs. catalyst content at  $25^\circ\text{C}$  TEA (○); TEBAC (●); CTMAB (△); CAA (▲); TPA (■). Final acid value:  $10 \pm 1$  (solid content). Styrene content: 45% (Wt. %). Curing composition: resin/MEKPO (55% in DOP)/Co-octoate (1% in toluene)/DMA (10% in toluene) = 100/2.0/3.0/0.5.

비닐에스테르수지는 경화될 때 많은 발열을 내는데, 발열온도는  $96^\circ\text{C} \sim 136^\circ\text{C}$ 를 나타내었고, 경화시간이 짧을수록 높은 온도를 나타내었다. 경화물의 색상은 전체적으로 붉은 색을 나타내었는데, 경화물의 투명도는 아민 (TEA) 보다는 아민염 (TEBAC, CTMAB) 일 때가 더 높았다. 그리고 표면경화에 있어서는 아민염 (TEBAC, CTMAB)은 경화물의 표면에 점착성을 남겼지만[7] CCA나 TPA를 사용한 것은 양호하였다. 경화시 소포성은 경화시간이 10분 이하인 것은 표면에 약간의 기포를 남겼으나 경화시간 15분 이상인 것들은 깨끗한 표면을 나타내었다.

Fig. 9는 Fig. 8에서 보여준 바와 같이 TPA는 경화시간에 별 영향을 미치지 않는다는 사실을 근거로 하여, 여러가지 촉매들로 합성한 수지에 TPA를 MAA 증량에 대하여 2% 이내에서 첨가하여 경화시간을 측정하는 것이다. TPA의 함량이 증가함에 따라 경화

시간은 약간의 증가를 보였지만 그 차이는 거의 미미한 상태였다. 이것으로 보아 TPA는 경화속도를 촉진시키는 다른 합성촉매들의 조촉매로서의 작용은 하지 않음을 알 수 있었다. 그리고 TPA는 약한 활성으로 인하여 과산화물과 같은 경화제의 존재하에서 급속도로 다량 발생하는 라디칼의 가교반응은 제어하지 못한다는 것을 알 수 있었다.

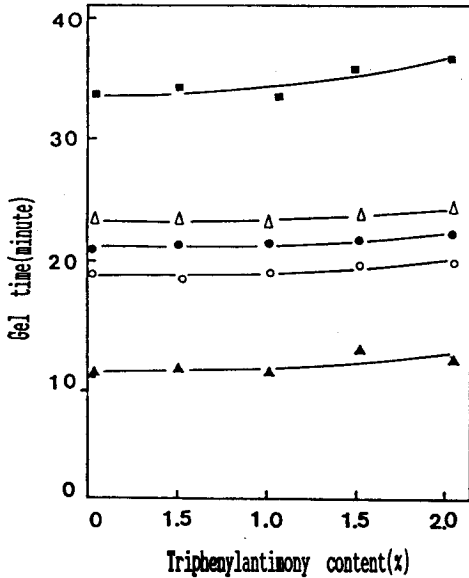


Fig. 9. Gel time vs. Triphenylantimony content at 25 °C TEA (○); TEBAC (●); CTMAB (△); CAA (▲); TPA (■). Final acid value :  $10 \pm 1$  (solid content). Stryne content : 45% (Wt. %). Catalyst content : amine 2%, organo metal 3% of MAA Weight. Curing composition : Resin/MEKPO/Co-octoate/DMA = 100/2.0/3.0/0.5.

### 3. 4. 저장안정성

Fig. 10은 경화제를 포함하지 않은 수지에 대하여 열에 의한 저장안정성을 70 °C에서 촉진시험으로 측정하는 것이다. 저장안정성은 TPA > CTMAB > TEBAC > CAA > TEA 순으로 길게 나타났다. 합성촉매의 함량이 증가됨에 따라 TEA나 CAA는 현저하게 저장안정성이 떨어졌으며, 아민염은 약간의 저하현상을 나타내었다. 그러나 TPA는 촉매함량의 증가에

따라 더 긴 저장안정성을 나타내었다. 여기서 TEA나 CAA를 사용한 것의 저장성이 불량한 이유는 용액속에서 양이온으로 하전된 TEA나 CAA 등이 불포화결합의  $\pi$ 결합에 대하여 전자유도효과를 일으켜 전자대의 편재화를 유발시켜 라디칼의 생성속도를 촉진시키기 때문[23]이라고 생각된다. 라디칼에 의한 가교반응을 지연시키기 위해서는 일반적으로 중합금지제를 사용해야 하지만 과다하게 사용할 경우에는 경화시간을 지연시켜 작업성을 떨어뜨리는 문제를 발생시킨다[14, 20~21]. 그리고 TPA가 저장안정성을 양호하게 하는 것은 TPA는 비교적 활성이 낮은 촉매이며 열안정성이 좋기 때문에 다른 촉매들처럼 라디칼의 발생을 촉진시키지 않으며, 또한 비공유된 전자를 가지고 있는 안티몬이 생성된 라디칼과 이온적으로 서서히 결합하여 라디칼의 농도를 감소시켜주는 중합금지제로 작용하기 때문인 것[8]으로 풀이된다.

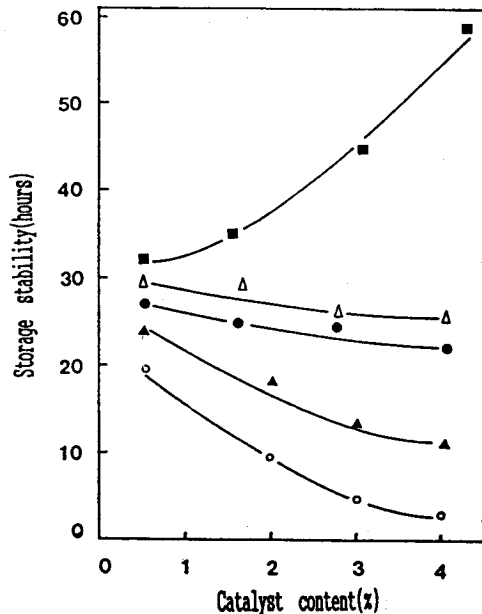


Fig. 10 Storage stability vs. Catalyst content at 70 °C TEA (○); TEBAC (●); CTMAB (△); CAA (▲); TPA (■). Test method : measured initial gel time in oil bath at 70 °C. Inhibitor : toluhydroquinone, 0.15% of MAA weight. Final acid value :  $10 \pm 1$  (solid content). Stryne content : 45% (Wt. %).

Fig. 11은 TPA가 Fig. 10에서 나타난 바와 같이 비닐에스테르수지의 저장 안정성을 양호하게 한다는 것을 근거로하여, MAA에 대하여 아민계 촉매 2%, 금속촉매 3%를 사용하여 수지를 합성한 후에 TPA를 MAA에 대하여 2% 범위 내에서 첨가하여 수지의 저장안정성을 비교한 것이다. 저장안정성은 TPA의 양이 증가함에 따라서 점차 증가하였다. 아민염의 경우에 TPA 2%를 사용했을 때가 사용하지 않았을 때보다 평균 3배의 증가를 보여주었고, CCA나 TEA의 경우에는 이보다 작은 2배의 증가를 보여주었다. 실험한 촉매중에서 TEA를 제외한 TEBAC, CTMAB, CAA는 수지합성 후 TPA를 MAA 증량에 대하여 각각 2.0% 이내의 범위로 첨가할 경우, 일반적으로 불포화수지에서 필요한 70°C의 고온축진시험에서 60시간 이상의 저장안정성[20]을 얻을 수 있었다.

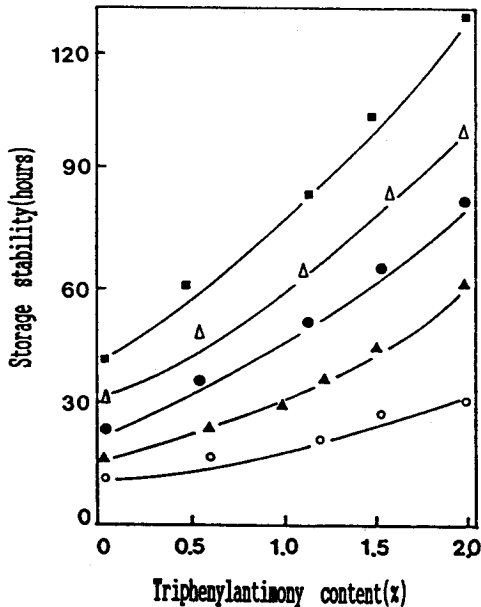


Fig. 11 Storage stability vs. triphenylantimony content at 70°C: TEA (○); TEBAC (●); CTMAB (△); CAA (▲); TPA (■). Catalyst content: amine 2%, organo metal 3% of MAA Weight. Test method: measured initial gel time in oil bath at 70°C. Inhibitor: toluhydroquinone, 0.15% of MAA weight. Stryne content: 45% (Wt. %).

#### 4. 결 론

합성촉매로 아민계인 triethylamine (TEA), triethylbenzyl ammonium chloride (TEBAC), cetyltrimethyl ammonium bromide (CTMAB) 과 금속계인 chromium acetyl acetate (CAA), triphenylantimony (TPA) 등을 사용하여, 촉매가 비닐에스테르수지의 합성 및 물성에 미치는 영향을 연구한 결론은 다음과 같다.

1. 촉매의 반응성은 TEA > TEBAC > CTMAB > CAA > TPA의 순이었다.
2. 촉매의 적절한 사용량은 반응성, 경화시간, 저장안정성 등을 고려해 볼 때, methacrylic acid (MAA)에 대하여 아민계의 경우에는 1.7~2.2% (중량%), 유기금속계의 경우에는 2.5~3.1% 였다.
3. 촉매의 온도의존성은 110°C 이상에서 크게 나타났다.
4. 수지의 저장안정성은 수지합성 후 TPA를 MAA 증량에 대하여 2% (중량%) 이내에서 첨가하였을 때, 70°C에서 60시간 이상을 나타내었다.

#### 참 고 문 헌

1. Dow Chemical Co., Technical Bull., 1987.
2. U. S. Pat. 3,301,743.
3. U. S. Pat. 3,594,247.
4. W. H. Linow and C. R. Bearden, 21st SPI Reinforced Plastics/Composites Conference, Paper 1-D (1966).
5. I. K. Varma, *Angew. Makromol. Chem.* **130**, 191 (1985).
6. M. Yoshino, M. Shibata, *J. of Paint Tech.*, **44**, 116 (1972).
7. Japan Pat. 45-15, 988.
8. N. G. Barker and N. H. Cromwell, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 1051 (1951).
9. F. Leblainvaux and P. J. Madec, *Polymer Bull.*, **13**, 237 (1985).
10. T. Awaji and D. Atobe, U. S. Pat. **4**, 129,609 (1978).
11. L. B. Levy, *J. Polymer Sci. Polym. Chem. Ed.*, **23**, 1505 (1985).



12. J. J. Kurland, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **18**, 1139 (1980).
13. Eastman Chemical Co., Technical Bull., 1986.
14. UK Pat. GB 2,025,996A.
15. B. S. Rao, P. J. Madec, and E. Marechal, *Polymer Bull.*, **16**, 153 (1986).
16. U. S. Pat. 4,200,705.
17. A. K. Banthia and I. Yilgor, *Polymer Preprints*, **22**, 209 (1981).
18. G. A. Alexander, "Catalysis, in Encyclopedia of Chemical Technolog" Vol. 4, 2nd ed, Interscience Publishers, John Wiley and Sons, Inc., New York, p. 534 (1964).
19. R. Z. Greenley, "Free Radical Copolymerizations of Vinyl Monomer" Polymer Handbook, 3rd, Interscience Publication, John Wiley and Sons, Inc., New York, p. 267 (1989).
20. U. S. Pat. 3,256,226.
21. U. S. Pat. 4,246,498.
22. R. L. Pruett, *Adv. Organometal. Chem.*, **17**, 1 (1979).
23. J. W. Baker, "Electronic Theories of Organic Chemistry", Oxford University Press, p. 105 (1966).