

## 디비닐 화합물과 모노비닐 단량체와의 가교공중합

鄭 鎮 詰\*

### 1. 序 論

附加重合이전 縮重合이전 三官能性 이상의 單量體를 重合하게 되면 架橋重合體가 얻어진다는 것은 오래 전부터 잘 알려진 事實이다. 이 架橋重合體는 이온交換樹脂의 backbone polymer나 elastomer와 같은 重要的 用途를 가지고 있으므로 學問의으로도 많은 關心을 끌어 왔다. 架橋重合體를 利用하는 데에는 架橋點이 얼마나 많으며 어떠한 分布를 이루고 있는가를 아는 것이 重要하다. 架橋重合體를 製造하는 데에는 크게 나누어 두가지 方法이 있다. 卽 不飽和 polyester나 加硫고무같이 既成 重合體鎖를 後架橋시키는 方法과 여기서 論議하려는 三官能性 以上の 單量體를 重合시키는 方法이 그것이다. 이 중에서도 divinyl 化合物을 monovinyl 化合物과 共重合시키는 것은 가장 重要的 方法中の 하나로서 많은 研究의 對象이 되어 왔으며 架橋密度와 架橋體 分布를 理論의으로 計算하고, 實驗値와 比較한 研究事例가 많이 發表되었다. 그러나 架橋密度나 架橋體分布는 비단 重合收率이나 共重合 反應性比뿐만 아니라 重合反應中の 各 分子種의 擴散現像, 立體障礙效果 및 分子內結合에 의한 大型鎖形成 等の 諸要因에도 影響받으므로 아직도 이 문제가 完全히 究明되지 못하고 있는 實情이다.

Flory<sup>1~3</sup>가 1941년에 三官能性 以上の 單量體를 縮重合시킬 때의 gel point를 豫測할 수 있는 gelation 理論을 發表하고 이 理論을 附加重合에

도 適用할 수 있을 것이라고 示唆한 뒤로 Stockmayer<sup>4</sup>는 Flory 方法을 應用하여 重合反應에 參與하는 모든 官能基의 反應性이 同一하다는 假定下에 加硫化反應이나 附加共重合反應에도 適用할 수 있는 一般的인 理論을 展開하였다.

架橋共重合에 對한 最初의 實驗은 Walling<sup>5</sup>에 의해 이루어졌으며 그는 MMA와 ethylene glycol dimethacrylate와의 共重合實驗을 通하여 實際의 gel point는 理論上的의 gel point보다 훨씬 높은 重合收率에서 일어 난다는 것을 發見하였으나 그 原因을 究明하지는 못하였다. 實際의 gel point가 理論値보다 항상 늦어진다는 事實은 Loshaek-Fox<sup>6</sup>나 Simpson 등<sup>7~8</sup>에 의해서도 확인되었다. 이들은 glycol dimethacrylate나 diallyl phthalate의 共重合에 對하여 架橋密度와 gel point를 測定한 結果, 共重合에 投入된 divinyl 化合物의 작은 一部分이 架橋點을 이룰 뿐임을 發見하고 그 原因으로서 divinyl 化合物이 가진 두 개의 이중 결합(DB)中 하나만이 먼저 反應하여 重合體鎖에 매달려 存在하는 pendant double bond(PDB)가 分子間結合에 의한 架橋뿐만 아니라 同時에 分子內結合에 의한 cyclization을 일으키기 때문임을 指摘하였다. Howard<sup>9</sup>는 diallyl phthalate의 重合에 對하여 統計的인 方法으로 cyclization을 計算하고 計算結果가 Simpson의 實驗結果와 一致함을 確認하였다. 이로서 cyclization이 架橋効率을 떨어뜨려 Flory의 附加重合에 對한 gelation 理論이 잘 맞지 않는 한 原因이 됨이 밝혀졌다.

gel point가 늦어지고 架橋効率が 1보다 항상 작은 原因으로서 Aso<sup>10</sup>와 Minnema-Staverman<sup>11</sup>은 PDB가 이미 생긴 重合體鎖에 매달려 있

\*韓國科學技術研究所 高分子 研究室

으므로立體障得를 받게 되어 다른重合體鎖에 있는 PDB에擴散하여 들어가反應하기는 어렵고 같은鎖내에 있는 PDB와 더 쉽게反應할 것이라는點을 지적하였으나 Gordon<sup>12~15</sup>은 이와反對로 PDB에는 monovinyl分子가擴散해 들어가反應할 수 있으므로 PDB의立體障得는無視할 수 있다고主張하였다. 對稱性 divinyl單量體의 경우 PDB의立體障得에 의한擴散困難여부는 결국 PDB의反應性和關係되는 것으로서 PDB의反應性이 divinyl 단량체의 그것과 같은가 또는 다른가 하는 문제로 귀착된다. 이것은架橋共重合理論을數學的으로 처리하는 데에 많은 영향을 준다. Wesslau<sup>16</sup>는 대칭성 divinyl azomethine을 단량체로 한架橋共重合研究에서 styrene에對한 divinyl 단량체의 DB와 PDB의反應性이各各 0.22 및 0.27로서同一하다는 것을證明하였고 Brendlein<sup>17</sup>은 비슷한結果를確認하고 있다. 이結果는 비단 대칭성 divinyl 단량체 뿐만 아니라後述에서도 보는 바와 같이 다른形態의 단량체에對한共重合理論취급에도 중요한役割을 한다.

지금까지의架橋共重合研究에서 얻어진理論을要約하면 아래와 같다.

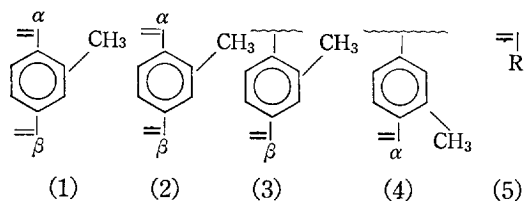
- 1) 實驗上的 gel point가 計算上的 gel point 보다 늦어지는理由는 주로 PDB의分子內結合에 의한 cyclization 때문이다.
- 2) PDB의反應性은 divinyl化合物의形態에 따라서 단량체 DB의反應性和 같게 놓을 수 있다.
- 3) gel point에 到達하기 以前의重合에서는 PDB의立體障得에 의한擴散困難은無視할 수 있다.

本稿에서는 以上の結論들을 利用하고 또 共重合收率 0—100%區間에對하여 전체重合系가均一하게存在한다는 또 하나의假定下에서 여러가지形態의 divinyl化合物를 monovinyl化合物과 共重合시킬 때의架橋密度와 共重合體組成 및 PDB含量이重合收率에 따라 어떻게變化하는가를 計算하는 方法을 提示하려고 한다. 架橋點分布는 각 共重合系에對하여 주어지는 共重合 parameter에 依해 定해지므로 별다른 고려를

할 필요가 없다.

## 2. 두 이중결합이 종속적反應性을 가지는 divinyl 화합물

이것은 2,5-divinyl toluene 같이 대칭성이 없으며 두 DB 사이에 conjugation이 있는 divinyl 화합물을 말한다.



(1), (2)의 구조로 부터 쉽게 알수 있는 바와 같이 두 DB는 서로 다른 고유한反應性을 가지나 일단重合에 의하여 한 DB가 열리게 되면 conjugation이 짧아지게 되므로 다른 DB의 반응성은 단량체의 반응성과는 달라지게 된다. 따라서 이러한 단량체를 공중합할 때는 위에서 보인 5개의 단량체가 관여하는五元共重合으로 취급<sup>18</sup>해야 된다. 여기서는 이를 취급하지 않기로 한다.

## 3. 두 이중결합이 독립적 반응성을 가지는 비대칭성 디비닐 화합물

이것은 두 DB 사이에 conjugation 없는 단량체



로서 예를 들면  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$ 와 같은 것이다. 이러한 divinyl 화합물은 DB 하나가 중합돼도 다른 DB의 반응성에 영향을 주지 않는다. 따라서 원칙적으로는 위의 구조 (1) — (5)까지에 대응하는 5가지의 DB가 공중합에 참여하지만 (2)와 (3) 및 (1)과 (4)의 DB들은 각각反應性이 같다고 가정할 수 있으므로 이 共重合은三元共重合으로 간략화된다.

### 가) 共重合 關係式

三元共重合 關係式은 잘 알려진<sup>18</sup> 바와 같이 (1)식으로表示된다.

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{M_1}{M_2} \cdot \frac{\frac{M_1}{r_{31}r_{21}} + \frac{M_2}{r_{21}r_{32}} + \frac{M_3}{r_{31}r_{23}}}{\frac{M_1}{r_{12}r_{31}} + \frac{M_2}{r_{12}r_{32}} + \frac{M_3}{r_{32}r_{13}}} \times$$

$$\frac{M_1 + \frac{M_2}{r_{12}} + \frac{M_2}{r_{13}}}{M_2 + \frac{M_2}{r_2} + \frac{M_3}{r_{23}}} \cdot \frac{\frac{M_1}{r_{31}r_{21}} + \frac{M_2}{r_{21}r_{32}} + \frac{M_3}{r_{31}r_{23}}}{\frac{M_1}{r_{13}r_{21}} + \frac{M_2}{r_{23}r_{12}} + \frac{M_3}{r_{13}r_{23}}} \times \frac{M_2 + \frac{M_1}{r_{23}} + \frac{M_3}{r_{23}}}{M_3 + \frac{M_1}{r_{31}} + \frac{M_2}{r_{32}}} \quad (1)$$

여기서  $M_1$ 은 monovinyl monomer의 순간농도이며  $M_2$ 와  $M_3$ 는 divinyl monomer의 두가지 형태의 DB의 순간농도이고  $r_{nm}$ 은 세가지 DB사이의 parameter들이다. 여기서  $M_n$ 이  $M_m$ 로부터 생기는 속도가  $M_m$ 이  $M_n$ 으로 부터 생기는 속도와 같다고 가정하면 (1)식은 (2)식으로 간략화 된다.

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{r_{12}M_1}{r_{21}M_2} \cdot \frac{M_1 + \frac{M_2}{r_{12}} + \frac{M_3}{r_{13}}}{M_2 + \frac{M_1}{r_{21}} + \frac{M_3}{r_{23}}} \quad (2)$$

$$\frac{dM_2}{dM_3} = \frac{r_{23}M_2}{r_{32}M_3} \cdot \frac{M_2 + \frac{M_1}{r_{21}} + \frac{M_3}{r_{23}}}{M_3 + \frac{M_1}{r_{31}} + \frac{M_2}{r_{32}}}$$

미분방정식 (2)는 (3)식에 주어진 관계들을 이용하면 단계적으로 computer를 써서 적분할 수 있다.

$$dM_1 + dM_2 + dM_3 = -M^\circ \alpha$$

$$M^\circ = M_1^\circ + M_2^\circ + M_3^\circ \quad (3)$$

$$M_2^\circ = M_3^\circ$$

여기서  $M_i^\circ$ 는 최초농도이며  $\alpha$ 는 共重合收率이다.

$(dM_1/dM_2)_j = X_j$ ,  $(dM_2/dM_3)_j = Y_j$  ( $j$ 는 integration step)라고 놓으면 (4)식의 관계들이 (2)식으로 부터 얻어진다.

$$(dM_i)_j = -\frac{M^\circ X_j Y_j d\alpha}{1 + X_j Y_j + Y_j}$$

$$(dM_2)_j = -\frac{M^\circ Y_j d\alpha}{1 + X_j Y_j + Y_j} \quad (4)$$

$$(dM_3)_j = -\frac{M^\circ d\alpha}{1 + X_j Y_j + Y_j}$$

$$\alpha = (1+j)d\alpha$$

따라서 미반응 DB의량은

$$M_i = M_i^\circ + \sum_{j=0}^j (dM_i)_j \quad (5)$$

로 주어지며 중합수율  $\alpha$ 에 이르기 까지 반응한 모든 DB의 총량에 대한 DB의 분율은

$$\bar{F}_i = \frac{M_i^\circ - M_i}{M^\circ \alpha} \quad (6)$$

로 表示된다.

#### 나) 架橋密度와 共重合體組成

單量體에 있는 DB 2와 3의 mol 수를  $M_2'$ 와  $M_3'$ , 重合體로 轉換된 DB 2와 3의 mol 수를 각각  $m_2$ 와  $m_3$ , 그리고 divinyl 單量體의 두 DB가 모두 反應하여 생긴 重合體內의 divinyl unit의 mole 수를  $m_c$ 라고 하고 또 이 DB들이 反應할 확율을 각각  $P_2$ ,  $P_3$ , 두 DB가 모두 反應하여 polymer內에서 架橋點을 이룰 확율을  $P_c$ 라고 한다면

$$M_2' = M_3'$$

$$= (1-P_2)(1-P_3)M_2^\circ$$

$$m_2 = (1-P_3)P_2M_2^\circ \quad (7)$$

$$m_3 = (1-P_2)P_3M_2^\circ$$

$$m_c = P_2P_3M_2^\circ$$

(7)식의 관계들이 주어진다. 관계식 (7)에서는 식 (8)이 얻어진다.

$$\frac{M_2'}{m_2} = \frac{m_3}{m_c} \quad (8)$$

여기서 mass balance를 보면

$$M^\circ \alpha \bar{F}_2 = m_2 + m_c \quad (9)$$

$$M^\circ \alpha \bar{F}_3 = m_3 + m_c \quad (10)$$

$$M_2' + M_3' + 2m_2 + 2m_3 + 2m_c = M^\circ f_{23}^\circ \quad (11)$$

$f_{23}^\circ$ : divinyl monomer 液中에 있는 DB의 最初 mol 分率

架橋密度: 重合體中에 들어 있는 架橋點의 mol 分率式 (8)~(11)에서

$$m_c = \frac{2M^\circ \alpha^2 \bar{F}_2 \bar{F}_3}{f_{23}^\circ} \quad (12)$$

가 얻어지므로 가교밀도  $\rho$ 는

$$\rho = \frac{2m_c}{m_1 + m_2 + m_3 + m_c}$$

$$= \frac{2m_c}{M^\circ \alpha}$$

$$= \frac{4\alpha \bar{F}_2 \bar{F}_3}{f_{23}^\circ} \quad (13)$$

으로 주어진다.

**PDB**: 중합체中에 들어 있는 divinyl unit 중 DB 를 가진 것의 mol 分率

$$\begin{aligned} \text{PDB} &\equiv \frac{m_2 + m_3}{m_1 + m_2 + m_3 + m_c} \\ &= \frac{1 - \bar{F}_1 - \frac{4\alpha \bar{F}_2 \bar{F}_3}{f_{23}^\circ}}{1 - \frac{2\alpha \bar{F}_2 \bar{F}_3}{f_{23}^\circ}} \end{aligned} \quad (14)$$

**divinyl unit** 의 함량: 共重合體內에 포함돼 있는 모든 divinyl unit 의 mol 分率

$$\begin{aligned} Q &\equiv \frac{m_2 + m_3 + m_c}{m_1 + m_2 + m_3 + m_c} \\ &= \frac{1 - \bar{F}_1 - \frac{2\alpha \bar{F}_2 \bar{F}_3}{f_{23}^\circ}}{1 - \frac{2\alpha \bar{F}_2 \bar{F}_3}{f_{23}^\circ}} \end{aligned} \quad (15)$$

#### 4. 두 二重結合이 獨立的 反應性을 가지는 對稱性 디비닐 單量體<sup>20~21</sup>

예를 들어 ethylene glycol dimethacrylate 같은 것이 여기에 屬하며 두 DB 사이에는 conjugation 이 없으므로 PDB 의 反應性은 앞의 例에서와 같이 divinyl monomer 의 한 DB 의 反應性과 同一하다고 간주할 수 있다. 따라서 이 共重合은 divinyl monomer, monovinyl monomer 및 PDB 의 세 가지 monomer 가 반응에 참여하지만 일반적으로 잘 알려진 二元共重合과 같이 두 개의 parameter  $r_1, r_2$  로 기술할 수 있다.

##### 가) 共重合 關係式

이 共重合은 言及한 바와 같이 二元共重合으로 취급할 수가 있으므로 共重合 關係式은 낮은 (16)式으로 주어진다.

$$\begin{aligned} \frac{dM_1}{dM_2} &= \frac{M_1}{M_2} \cdot \frac{r_1 M_1 + M_2}{r_2 M_2 + M_1} \\ &= \frac{F_1}{F_2} = \frac{f_1}{f_2} \cdot \frac{r_1 f_1 + f_2}{r_2 f_2 + f_1} \end{aligned} \quad (16)$$

다만 (16)식이 일반적인 二元共重合關係式과 다른 點은  $M_1, M_2$  가 monomer 分子의 순간농도가 아니고 DB 의 순간농도라는 점이다<sup>20~22</sup>.  $F_i$  는 반응한 DB 의 mol 分率이며  $f_i$  는 反應하지 않고

남아 있는 DB 의 mol 分率이다.

미분方程式 (16)은 식 (17)과 같은 完全解<sup>23</sup>를 가지고 있으나

$$\begin{aligned} \ln(1-\alpha) &= \frac{r_2}{1-r_2} \ln \frac{f_1}{f_1^\circ} + \frac{r_1}{1-r_1} \ln \frac{1-f_1}{1-f_1^\circ} \\ &+ \frac{r_1 r_2 - 1}{(1-r_1)(1-r_2)} \times \\ &\ln \frac{f_1 - (r_2 - 1) / (r_1 + r_2 - 2)}{f_1^\circ - (r_2 - 1) / (r_1 + r_2 - 2)} \end{aligned} \quad (17)$$

(18)식과 같은 mass balance 를 이용하여 (19)식과 같은 단계적 평균적분식을 이용할 수도 있다.

$$f_1 M - (M - dM)(f_1 - df_1) = F_1 dM \quad (18)$$

$$\begin{aligned} \bar{F}_1 &\equiv 1 - \bar{F}_2 \\ &= \frac{M_1^\circ - M_1}{M^\circ - M} \\ &= \frac{f_1^\circ - f_1(1-\alpha)}{\alpha} \end{aligned} \quad (19)$$

##### 나) 架橋密度와 共重合體組成

3의 나)항에서 보인 바와 유사하게 계산할 수 있으나 이 때는 divinyl monomer 의 두 DB 와 PDB 의 反應性이 같으므로  $P_2 = P_3 = P$  가 성립되어 다음과 같은 反應確率式이 얻어진다.

$$\begin{aligned} M_2' &= (1-P)^2 M_2^\circ \\ m_2 &= (1-P) P M_2^\circ \\ m_c &= P^2 \cdot \frac{M_2^\circ}{2} \end{aligned} \quad (20)$$

따라서

$$m_c = \frac{m_2^2}{2M_2'} \quad (21)$$

架橋密度

$$\rho = \frac{\alpha \bar{F}_2^2}{f_2^\circ} \quad (22)$$

**PDB**

$$\text{PDB} = \frac{1 - \frac{\alpha \bar{F}_2}{f_2^\circ}}{\frac{1}{\bar{F}_2} - \frac{\alpha \bar{F}_2}{f_2^\circ}} \quad (23)$$

**divinyl unit** 의 함량

$$Q = \frac{2 - \frac{\alpha \bar{F}_2}{f_2^\circ}}{\frac{2}{\bar{F}_2} - \frac{\alpha \bar{F}_2}{f_2^\circ}} \quad (24)$$

5. 두 二重結合이 종속적 反應性을 가지는 對稱性 디비닐 單量體

예를 들면 *p*-divinyl benzene 같은 것이 여기에 속한다. divinyl monomer 中の 두 DB는 對稱性이 있어서 같은 反應性을 가지고 있지만 두 DB 사이에 있는 conjugation 때문에 한 DB가 反應해 버리면 다른 DB의 反應性은 conjugation이 짧아지므로 divinyl monomer의 DB와는 다른 反應性을 나타내게 된다. Gibbs<sup>24</sup>는 이 경우에 대해서도 PDB의 反應性이 divinyl monomer DB의 反應性과 같다고 가정하였으나 이 가정은 무리이다.

가) 共重合 關係式

$M_1$ 을 monovinyl monomer의 DB 농도,  $M_2$ 를 divinyl monomer의 DB 농도,  $M_3$ 를 PDB 농도라고 하면 DB type 2는 divinyl monomer로서만 존재가능하며 共重合의 成長反應에서 radical과 反應하게 되면 두 개의 DB type 2에서 한 개의 DB type 3가 생긴다. 이 점을 고려하여 共重合 關係式을 유도하면 다음과 같다.

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{r_{12}M_1}{2r_{21}M_2} \cdot \frac{M_1 + \frac{M_2}{r_{12}} + \frac{M_3}{r_{13}}}{\frac{M_1}{r_{21}} + M_2 + \frac{M_3}{r_{23}}} \quad (25)$$

$$\frac{dM_3}{dM_2} = \frac{r_{32}M_3}{2r_{23}M_2} \cdot \frac{\frac{M_1}{r_{31}} + \frac{M_2}{r_{32}} + M_3}{\frac{M_1}{r_{21}} + M_2 + \frac{M_3}{r_{23}}} - \frac{1}{2}$$

나) 架橋密度와 共重合體 組成

$m_1$ 을 重合體에 들어 있는 monovinyl monomer unit 농도,  $m_2$ 를 重合體內에 있는 divinyl monomer의 두 DB 중 먼저 反應한 DB의 농도,  $m_3$ 를 重合體內에 있는 PDB의 농도라하면

$$\frac{dm_1}{dm_2} = \frac{2dM_1}{dM_2} \quad (26)$$

$$\frac{dm_3}{dm_2} = \frac{2dM_3}{dM_2} + 1 \quad (27)$$

이 成立한다. 이 때의 mass balance는 (28)식으로 주어진다.

$$dm_1 + dm_2 + dm_3 = -(dM_1 + dM_2 + dM_3)$$

폴리머 제 1권 제 2호 1977년 4월

$$= M^\circ d\alpha \quad (28)$$

重合體의 integral composition은 3의 경우 즉 독립적 DB를 갖는 비대칭성 divinyl monomer의 경우처럼 단계적인 적분방법으로 求할 수 있다.

$(dM_1/dM_2)_j = U_j$ ,  $(dM_3/dM_2)_j = V_j$  라면

$$(dm_1)_j = \frac{M^\circ U_j d\alpha}{U_j + V_j + 1}$$

$$(dm_2)_j = \frac{M^\circ d\alpha}{2(U_j + V_j + 1)} \quad (29)$$

$$(dm_3)_j = \frac{M^\circ (2V_j + 1) d\alpha}{2(U_j + V_j + 1)}$$

$$(dM_1)_j = -\frac{M^\circ U_j d\alpha}{U_j + V_j + 1}$$

$$(dM_2)_j = -\frac{M^\circ d\alpha}{U_j + V_j + 1} \quad (30)$$

$$(dM_3)_j = -\frac{M^\circ V_j d\alpha}{U_j + V_j + 1}$$

의 두 관계가 얻어지며 integral composition은 따라서

$$m_i = \sum_{j=0}^i (dm_i)_j \quad (31)$$

$$M_i = M_i^\circ + \sum_{j=0}^i (dM_i)_j \quad (M_3^\circ = 0) \quad (32)$$

로 간단히 주어진다.

架橋密度

$$\rho = \frac{2m_3}{m_1 + m_2 + m_3} \quad (33)$$

$m_i$ 는 (31)식에서 계산된다.

PDB

$$PDB = \frac{M_3}{m_1 + m_2} \quad (34)$$

$m_i$  및  $M_3$ 는 (31) 및 (32)식에서 계산 divinyl unit 含量

$$Q = \frac{m_1}{m_1 + m_2}$$

6. 結 言

지금까지 여러가지 divinyl monomer 형태별로 monovinyl monomer와의 공중합시 가교공중합 關係式을 세우고 이로부터 架橋密度, PDB含量, monomer 混合物 組成變化, divinyl unit 含量 같은 架橋共重合體에 重要한 事項들을 理論의으로 計算하는 方式을 보였다. 여기서 注意해야할 點은 이와 같은 計算의 根據는 重合系가 恒常均

一하게 存在한다는 假定에 있으므로 이들 計算은 事實上 divinyl monomer의 농도를 매우 적게 使用한 共重合에만 適用되며, 어떠한 理由에 서던지 架橋密度가 큰 共重合體가 系內에 생겨 系가 不均一하게 되면 이들 計算은 잘 맞지 않는다는 것이다. 또 架橋共重合體의 活用に 架橋密度 못지 않게 重要한 架橋點分布는 완전히 共重合 parameter에 의해 決定되므로 懸탁重合에 의해 이온交換樹脂를 合成할 때에는 이를 잘 考慮하지 않으면 안된다.

### 인 용 문 헌

1. P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 3083 (1941)
2. *Ibid*, **63**, 3091 (1941)
3. *Ibid*, **63**, 3096 (1941)
4. W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.*, **12**, 125 (1944)
5. C. Walling, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 441 (1945)
6. S. Loshaek & T. G. Fox, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 3544 (1953)
7. W. Simpson, T. Holt & R. J. Zetle, *J. Polymer Sci.*, **10**, 489 (1953)
8. *Ibid*, **18**, 335 (1955)
9. R. N. Howard, *J. Polymer Sci.*, **14**, 535 (1954)
10. C. Aso, *J. Polymer Sci.*, **39**, 475 (1959)
11. L. Minnema & A. J. Staverman, *J. Polymer Sci.*, **29**, 281 (1968)
12. M. Gordon & R. J. Roe, *J. Polymer Sci.*, **21**, 27 (1956)
13. *Ibid*, **21**, 39 (1956)
14. *Ibid*, **21**, 57 (1956)
15. *Ibid*, **21**, 75 (1956)
16. H. Wesslau, *Angew. Makromol. Chem.*, **1**, 56 (1967)
17. W. Brendlein, Doktorarbeit, T. H. Darmstadt, 1972
18. T. Alfrey, J. J. Bohrer & H. Mark, *Copolymerization*, Chapter IX, Interscience, New York 1952
19. A. Valvassori & G. Sartori, *Advan. Polymer Sci.*, **5**, 28 (1967)
20. J. C. Jung, to be published
21. D. Braun & W. Brendlein, *Makromol. Chem.*, **146**, 117 (1971)
22. R. H. Wiley & E. E. Sale, *J. Polymer Sci.*, **42**, 479 (1961)
23. I. Skeist, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 1781 (1946)
24. W. E. Gibbs, *J. Polymer Sci.*, **92**, 4809 (1964)