

4-Methyl-1-Vinylnaphthalene과 Styrene의 양이온 공중합

신 홍 건 · 강 동 필 · 하 창 식 · 이 진 국 · 조 원 제*

부산대학교 고분자공학과

(1991년 8월 1일 접수)

Cationic Copolymerization of 4-Methyl-1-Vinylnaphthalene and Styrene

Hong Kun Shin, Dong Pil Kang, Chang Sik Ha, Jin Kook Lee, and Won Jei Cho*

Department of Polymer Science and Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

*To whom all correspondence should be addressed.

(Received August 1, 1991)

요 약 : 4-Methyl-1-vinylnaphthalene(4-MeV₁N)은 4-methyl-1-(1-naphthylethyl)chloride (4-MeN₁EC)를 탈염소화 반응시켜 합성하였다. 4-MeN₁EC는 1-methylnaphthalene을 출발물질로 하여 4-methyl-1-acetonaphthone, 4-methyl-1-(1-naphthyl)ethanol을 합성하고 4-methyl-1-(1-naphthyl)ethanol과 PCl₅를 반응시켜 합성하였다. -70°C, -50°C, -25°C 및 0°C에서 TiCl₄를 개시제로 하여 4-MeV₁N의 양이온중합에 대한 전환률 그리고 poly(4-methyl-1-vinylnaphthalene)의 고유점도와 T_g를 구하였다. 4-MeV₁N의 전환률과 얻어진 중합체의 고유점도 값은 온도가 증가할수록 감소하였으며 중합체의 T_g 값은 148°C이었다. 또한, -50°C에서 TiCl₄를 사용하여 CH₂Cl₂에서 4-MeV₁N과 styrene의 양이온 공중합반응에 대한 단량체반응성을 구하였다. 공중합체 조성은 UV spectroscopy를 사용하여 구하였으며, Kelen-Tüdös식에 의해 구한 단량체반응성비 값은 r₁(4-MeV₁N)=4.00이고 r₂(styrene)=1.75이었다.

Abstract : 4-Methyl-1-vinylnaphthalene (4-MeV₁N) was synthesized by the dehydrochlorination of 4-methyl-1-(1-naphthylethyl)chloride, which had been prepared from 1-methylnaphthalene through the formation of intermediates, 4-methyl-1-acetonaphthone and 4-methyl-1-(1-naphthyl)ethanol. Cationic homopolymerization of 4-MeV₁N was carried out with titanium tetrachloride as a catalyst in dichloromethane at four different temperatures, ranging from -70°C to 0°C. The conversion and the intrinsic viscosity were increased as the temperature decreased. The observed glass transition temperature of the homopolymer was 148°C. Copolymerization of 4-MeV₁N and styrene was also carried out at -50°C under the same experimental condition. The copolymer composition was determined by UV spectroscopy. The reactivity ratios of 4-MeV₁N and styrene were estimated as r₁(4-MeV₁N)=4.00 and r₂(St)=1.75, respectively, by the Kelen-Tüdös method.

서 론

양이온 공중합에서 단량체의 반응성은 개시제의 종류, 용매 및 반응온도 등에 의존한다. Isobutene의 유도체들,^{1~7} indene유도체들,^{8~12} vinyl ether유도체들,¹³ styrene유도체들^{14~19} 및 2-vinylnaphthalene과 styrene의 양이온 공중합,^{20,21} 그리고 1 및 2-vinylnaphthalene과 α -methylstyrene의 양이온 공중합²² 등에 있어서 중합조건에 따른 단량체의 물성에 관한 연구는 문헌에 보고되어 있다.

이 중에서 특히 1-vinylnaphthalene계는 다핵방향족의 구조적 특성으로 인해 높은 T_g 를 갖는 내열성 재료로 활용될 것이 예상되어 그 치환체들의 양이온 단독중합 및 styrene과의 공중합이 큰 관심을 끌어들였다. 1-vinylnaphthalene 및 4위치에 Cl, F, Br 등의 할로젠 원소들이 치환된 1-vinylnaphthalene 치환체의 합성과 styrene의 양이온 공중합이 보고된 바 있다.^{20,21} 그러나, 4위치에 할로젠 원소 이외의 알킬기가 치환된 단량체의 합성과 양이온중합에 대해서는 보고된 바가 없다.

따라서, 본 연구에서는 4위치에 알킬기중 methyl기가 치환된 4-methyl-1-vinylnaphthalene(4-MeV₁N)을 합성하여 -70°C, -50°C, -25°C 및 0°C에서 TiCl₄를 개시제로 사용하여 중합하였으며 중합률, 고유점도 및 T_g 를 구하였다. 또한 -50°C에서 TiCl₄를 개시제로 사용하여 4-MeV₁N과 styrene의 양이온 공중합반응에 대한 단량체 반응성비를 구하였다.

실 험

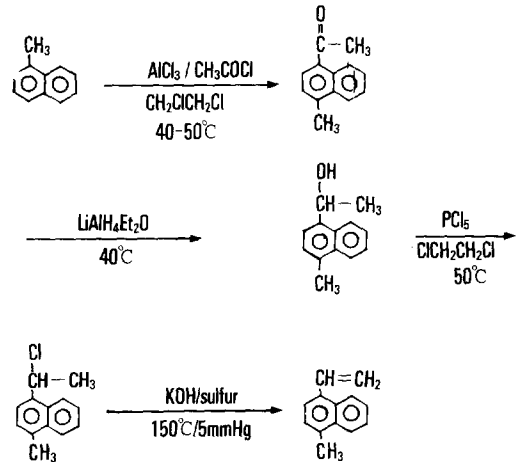
시 약

1-Methylnaphthalene은 Aldrich 1급 시약을 사용하였다. 1,2-dichloroethane과 diethyl ether는 Aldrich제 1급 시약을 molecular sieve (4Å)로써 전처리 후에 사용하였다. dichloromethane은 Hayashize 일급시약을 문헌²⁰과 같은 방법으로 증류수, 10% KHSO₄ 수용액, 증류수의 순서로 씻은 다음 P₂O₅로 탈수하고 P₂O₅ 존재하에서 질소기류하에서 두번 증

류하여 중간유분(b. p. 39.5-40°C)을 사용하였다. chloroform은 Hayashize 특급시약을 진한 황산, 증류수, 10% NaOH 수용액 그리고 증류수의 순서로 씻고 P₂O₅로 탈수한 후 P₂O₅의 존재하에 질소기류하에서 두번 증류하여 중간유분(b. p. 60-61°C)을 사용하였다. titanium tetrachloride는 Wako제 특급시약을 소량의 동분말을 가하여 4시간 동안 환류시킨 후 질소기류하에서 증류정제한 것을 사용하였다.

4-Methyl-1-Vinylnaphthalene(4-MeV₁N)의 합성

4-MeV₁N의 합성 scheme을 요약하면 다음과 같다.



Scheme I

4-Methyl-1-acetonaphthone의 합성²³ : 1,2-dichloroethane에 AlCl₃를 넣은 후 5분이상 분산시키고 반응온도를 15-20°C로 하여 acetyl chloride를 넣어서 5분이상 활성을 시킨다. 적량의 1,2-dichloroethane에 용해시킨 1-methylnaphthalene (30g)을 10분간 적가한 후 40-50°C에서 1시간 정도 반응시켰다. 반응물을 10% HCl수용액(얼음물)으로서 가수분해시키고 5% NaHCO₃로 중화시켜서 증류수로 중성이 될 때까지 씻은 후 MgSO₄를 가하여 하룻밤 방치한 다음 감압증류하여 붉은 오렌지색의 4-methyl-1-acetonaphthone을 얻었다. 이것을 n-hexane에 녹여서 약

간의 분말활성탄을 가하여 탈색시킨 후 여과한 다음 약간 농축하여 재결정 하였다. 수율은 90%이고, m. p. 는 35-36°C이었다.

IR spectrum의 1650 cm⁻¹에서 C=O peak를 확인 하였다.

4-Methyl-1-(1-naphthyl)ethanol의 합성 : diethyl ether에 LiAlH₄(2.4g)을 넣어서 20분이상 분산시키고 반응온도를 40°C로 유지하면서 4-methyl-1-acetonaphthone(30g)을 diethyl ether에 녹여서 30분동안 서서히 적가하고 2시간 이상 반응시킨 후 하룻밤 방치하였다. 5% H₂SO₄(얼음물 0°C)로써 가수분해시키고 1% NaHCO₃ 수용액에 중화시킨 후 증류수에서 결정시켰다. 결정을 여과지로 여과한 후에 완전히 건조시키고 n-heptane에 한 두방울의 MeOH을 넣어서 재결정시켰다. 수율은 95%이고 m. p. 는 77°C이었으며 순도는 99.5%이었다.

IR spectrum의 1650cm⁻¹에서 C=O에 기인된 peak가 없었고 3300cm⁻¹에서 OH peak, 1120 cm⁻¹에서 C-O에 기인한 peak를 확인하였다. 원소 분석 결과는 다음과 같다.

Anal : Calc. (%) for C₁₂H₁₄O : C, 83.83 ; H, 7.53

Found (%) : C, 83.35 ; H, 7.59

4-Methyl-1-(1-naphthylethyl)chloride의 합성 : 1, 2-dichloroethane에 PCl₅(36.9g)을 10분이상 분산시킨후 1, 2-dichloroethane에 4-methyl-1-(1-naphthyl)ethanol (30g)을 녹여서 50°C에서 20분이상 서서히 적가한 다음 50°C에서 1시간 정도 반응시켰다. 반응물을 증류수로 씻어서 염을 제거하고 5% NaHCO₃ 수용액으로 중화시킨 후 증류수로 씻은 다음 MgSO₄를 넣어서 하룻밤 방치하였다. 이것을 여과한 후 1, 2-dichloroethane을 감압증류하여 제거시킨다음 남은 생성물을 다시 n-hexane에 녹여서 4-methyl-1-(1-naphthyl)ethanol을 재결정하여 분리하였다. 여액에서 n-hexane을 감압증류하여 제거한 후 주황빛의 끈끈한 액체를 petroleum ether에서 재결정하여 4-methyl-1-(1-naphthylethyl)chloride를 얻었다. 수율은 75%이었고 m. p. 는 39-40°C이었다.²⁴

IR spectrum의 3300cm⁻¹에서 -OH peak가 없었고 570 cm⁻¹에서 C-Cl에 기인된 peak를 확인하였다.

4-MeV₁N의 합성 : 100 ml의 Claisen flask에 10g의 4-methyl-1-(1-naphthylethyl)chloride와 4.1g의 KOH 및 미량의 황가루를 넣은 후 질소를 capillary를 통해서 넣어주면서 150°C/5mmHg에서 탈염산반응을 진행시켰다. 이때 반응 진행 상태를 보면서 빛을 차단시켜주고 얼음물로써 증류되어 나오는 물질을 냉각시켜 무색 액체의 4-MeV₁N을 얻었다. 수율은 60%이었고, 순도는 99%이었으며 원소분석 결과는 다음과 같다.

Anal : Calc. (%) for C₁₃H₁₂ : C, 92.86 ; H, 7.10

Found (%) : C, 92.68 ; H, 7.10

양이온 중합

4-MeV₁N의 양이온 단일중합 : dichloromethane에 용해한 0.1 M의 4-MeV₁N용액 50 ml를 역삼각 사구 플라스크에 넣고 개시제로 2×10⁻³ M의 TiCl₄를 가한 다음 질소기류하에서 -70°C, -50°C, -25°C, 0°C에서 5분간 중합하였다.

중합된 용액을 10배의 methanol에 침전시켜 glass filter(1G₃)로 여과 분리 후 진공 건조기에서 항량이 될 때까지 건조한 다음 중합체의 conversion을 구하여 Table 1에 나타내었다.

Styrene의 양이온중합 : dichloromethane에 녹인 0.1 M의 styrene용액을 역삼각 사구 플라스크에 넣고 개시제로 2×10⁻³ M의 TiCl₄를 가한 다음 4-MeV₁N의 중합의 경우와 같은 방법으로 중합하여 처리한 후 중합체의 conversion을 구하였다.

4-MeV₁N과 Styrene의 양이온공중합 : dichloromethane에 녹인 0.1 M의 4-MeV₁N과 0.1 M의 styrene을 각각 상이한 농도비로 역삼각 사구 플라스크에 넣고 TiCl₄를 개시제로 2×10⁻³ M를 첨가한 후 질소 기류하에서 -50°C에서 conversion이 10%가 넘지 않도록 중합시간을 경험적으로 조절하여 일정시간 중합시켰다. 얻어진 공중합액은 단독중합에서와 같은 방법으로 처리하여 공중합체를 얻었다.

구조 확인

4-MeV₁N을 얻기 위해 합성된 4-methyl-1-acetophenone과 4-methyl-1-(1-naphthyl)ethanol의 구조는 IR Spectrophotometer(Perkin-Elmer 1330)과 Elemental Analyzer(Perkin-Elmer 240C)로 확인하였다. 4-MeV₁N의 구조는 IR Spectrum과 원소분석 및 ¹H-NMR Spectrophotometer(Hitachi 220)로 확인하였다.

Poly(4-MeV₁N)의 점도측정

-70, -50, -25, 0°C에서 중합하여 얻은 poly(4-methyl-1-vinylnaphthalene)을 0.02-0.05g을 상온에서 toluene에 완전히 용해시킨 다음 30±0.02°C로 유지되는 항온조(Yamata Uni-thermo bath, Model BR-61)속에서 Cannon Fenske 점도계를 사용하여 중합체들의 점도를 측정하였다.

Poly(4-MeV₁N)의 열분석

-70°C에서 중합한 poly(4-MeV₁N)단독 중합체 10 mg을 알루미늄펜에 넣고 뚜껑을 덮은 다음 압착한 후 승온속도를 20°C/min로 하여 열적성질을 측정하였다.

결과 및 고찰

4-MeV₁N 및 Poly(4-MeV₁N)의 합성

합성한 4-MeV₁N의 구조는 IR과 ¹H-NMR spectrum으로 확인하였다. IR Spectrum의 3020 cm⁻¹에서 방향족 C-H, 2950 cm⁻¹에서 지방족 C-H, 1640 cm⁻¹에서 CH=CH₂의 신축진동과 850-750 cm⁻¹에서 방향족 C-H의 면의 변각진동을 확인하였다. Fig. 1에 4-MeV₁N의 ¹H-NMR spectrum을 나타내었다. Fig. 1의 2.65 ppm에서 -CH₃, 5.42 ppm에서 H_a, 5.67 ppm에서 H_b, 7.25 ppm에서 H_x 그리고 7.2-8.2 ppm에서 naphthalene의 수소를 확인하였으며 J_{ab}는 1.5 H_z, J_{ax}는 1H_z, J_{bx}는 17H_z이었다.

그리고 Poly(4-MeV₁N)에 대한 IR spectrum의 1640 cm⁻¹에서 -CH=CH₂의 신축진동에 기인된 peak가 중합에 의하여 없어졌음을 확인하였으며 Poly(4-MeV₁N)의 NMR spectrum에서 5.42-5.67

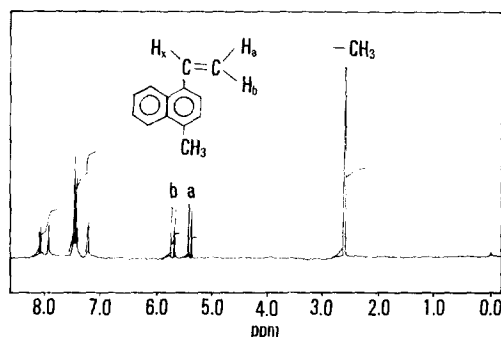


Fig. 1. ¹H-NMR spectrum of 4-methyl-1-vinylnaphthalene in CDCl₃.

Table 1. Conversion in the Cationic Homopolymerization of 4-Methyl-1-Vinylnaphthalene with TiCl₄ in Dichloromethane and Intrinsic Viscosity of Poly(4-MeV₁N). Polymerization Condition : [M]=0.1 M, [TiCl₄]=1×10⁻³ M, Polymerization time : 5 min

| Temp °C | % Conversion | [η] (100ml/g) |
|---------|--------------|---------------|
| 0 | 75 | 0.39 |
| -25 | 87 | 0.45 |
| -50 | 94 | 0.48 |
| -70 | 98 | 0.52 |

ppm에서 -CH=CH₂에 기인된 peak가 중합에 의하여 없어졌음을 확인하였다.

4-MeV₁N의 중합 및 중합체의 열분석

4-MeV₁N의 전환률에 대한 온도의 영향을 검토하기 위하여 4-MeV₁N을 -70°C, -50°C, -25°C, 0°C에서 단일중합시켰다. 각각의 온도에서 구한 전환률을 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 알 수 있는 것처럼 -70°C에서 전환률이 98%로서 양이온중합성이 아주 좋음을 알 수 있다.

그리고, 중합온도가 낮아질수록 중합률은 직선적으로 증가함을 알 수 있다. 이러한 현상은 양이온 중합에서 활성중심인 양이온부분의 안정화정도에 기인되는 것으로 이해되고 있으며 대부분의 양이온중합에서 얻어진 결과와 일치하고 있다.

일반적으로 선형 중합체의 고유점도와 분자량과의 관계는 Mark-Houwink 식 [μ]=KM^a에 의하여 잘 알려져있다. 중합체의 고유점도 [μ]는 상대점도

μ_{rel} 을 측정하여 구할 수 있다. 4-MeV₁N의 양이온중합에서 온도에 따른 분자량의 변화를 구하기 위해 -70°C, -50°C, -25°C, 0°C에서 중합하여 얻은 poly(4-MeV₁N)의 고유점도를 구하여 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 알 수 있는 것처럼 중합체의 고유점도는 중합온도가 낮아질수록 증가함을 알 수 있으며 고온에서 보다 저온에서 분자량이 큰 중합체를 얻을 수 있음을 알 수 있다.

Poly(4-MeV₁N)의 유리전이온도(T_g)를 구하기 위해서 Poly(4-MeV₁N)의 DSC thermogram을 Fig. 2에 나타내었으며 Fig. 2에서 구한 Poly(4-MeV₁N)의 T_g 는 148°C이었다. 이 값의 타당성을 비교하기 위하여 관련이 있는 중합체들의 T_g 를 Table 2에 나타내었다.

Table 2에서 알 수 있는 것처럼 polystyrene의 T_g 는 100°C이지만^{24~26} 4위치에 메틸기가 치환된 poly(4-methylstyrene)의 T_g 는 문헌에 따라^{26~29} polystyrene의 T_g 보다 작거나 같은 값을 갖는 것으로 보고되어 있다. Poly(1-vinylnaphthalene)의 T_g 는 154°C로 보고되어 있으며³⁰ poly(4-methyl-1-vinylnaphthalene)의 T_g 는 148°C이므로 값의 크기는 다르지만 polystyrene과 Poly(4-methylstyrene)에서와 같은 경향을 가짐을 알 수 있다.

4-MeV₁N과 Styrene의 공중합

양이온 중합에서 단량체의 반응성은 개시제의 종류, 용매 및 중합온도에 의존한다. 따라서 4-

MeV₁N과 styrene의 양이온 공중합체에 대한 단량체의 반응성을 검토하기 위하여 TiCl₄를 개시제로 그리고 dichloromethane을 용매로 사용하여 -50°C에서 4-MeV₁N과 styrene을 양이온 공중합하였다. 공중합체의 분석법은 문헌^{31,32}에 보고되어 있다. U. V. 분석용 chloroform에 일정량의 poly(4-MeV₁N)과 polystyrene을 각각 용해시킨 용액의 U. V. Spectrum을 Fig. 3에 나타내었다.

Figure 3의 295 nm에서 공중합체의 4-MeV₁N 단위를 정량하였다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이 295 nm에서 poly(4-MeV₁N)의 비흡광계수는 37.8이고 polystyrene의 비흡광계수는 0.03이었다. 따라서 chloroform에 녹인 농도가 다른 poly(4-MeV₁N)과 polystyrene의 여러가지 혼합용액에 대한 흡광도를 295 nm에서 측정하였다. 고유흡광계수와 poly(4-MeV₁N)함량을 나타낸 검량선으로부터 식(1)을 얻었다.

Table 2. Comparison of Glass Transition Temperature

| Polymers | T_g (°C) | References |
|-----------------------------------|------------|----------------|
| Polystyrene | 100 | 24, 25, 26 |
| Poly(4-methylstyrene) | 93, 101 | 26, 27, 28, 29 |
| Poly(1-vinylnaphthalene) | 154 | 30 |
| Poly(4-methyl-1-vinylnaphthalene) | 148 | this work |

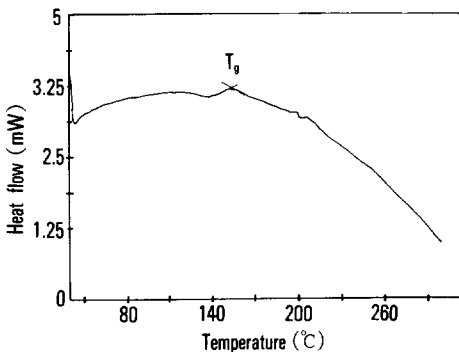


Fig. 2. DSC thermogram of poly(4-methyl-1-vinylnaphthalene).

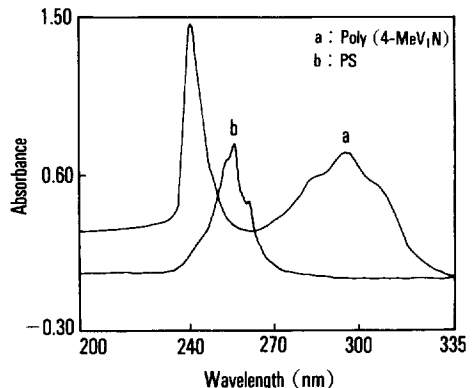


Fig. 3. UV spectra of poly(4-methyl-1-vinylnaphthalene) and polystyrene in chloroform.

Table 3. Determination of r_1 and r_2 for the Cationic Copolymerization of 4-Methyl-1-Vinylnaphthalene(M_1)/Styrene(M_2) in CH_2Cl_2 at -50°C [M]=0.1 M, $[\text{TiCl}_4]=5 \times 10^{-3}$ M, $r_1=4.0$ and $r_2=1.75$

| $X=M_1/M_2$ | $Y=m_1/m_2$ | $F=X^2/Y$ | $G=X(Y-1)/Y$ | α^*+F | $\eta=G/(\alpha+F)$ | $\xi=F/(\alpha+F)$ |
|-------------|-------------|-----------|--------------|--------------|---------------------|--------------------|
| 0.19 | 0.17 | 0.21 | -0.93 | 0.74 | -1.26 | 0.28 |
| 0.47 | 0.59 | 0.37 | -0.33 | 0.90 | -0.37 | 0.41 |
| 0.92 | 1.76 | 0.48 | 0.40 | 1.01 | 0.40 | 0.48 |
| 1.78 | 4.14 | 0.77 | 1.35 | 1.30 | 1.04 | 0.59 |
| 4.00 | 11.76 | 1.36 | 3.66 | 1.89 | 1.94 | 0.72 |

$$*\alpha = \sqrt{F_{\min} \times F_{\max}}$$

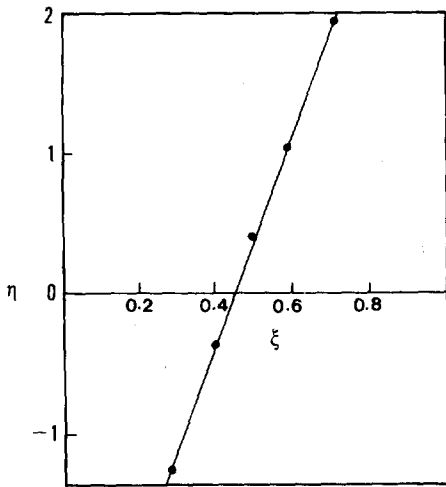


Fig. 4. Kelen-Tüdös plot for the cationic copolymerization of 4-methyl-1-vinylnaphthalene(M_1) and styrene(M_2) at -50°C ($r_1=4.0 \pm 0.1$ and $r_2=1.75 \pm 0.1$).

$$\epsilon = 37.8X + (1-X)0.03 \quad (1)$$

여기서 ϵ 는 주어진 과정에서 공중합체의 고유흡광 계수이고 X 는 공중합체내의 4-MeV₁N단위의 몰분율이다. 중합체내 4-MeV₁N 단위의 농도를 U.V. spectroscopy로 정량하여 Kelen-Tüdös 식(2)³³에 넣어서 계산한 값들을 Table 3에 나타내었다.

$$\eta = (r_1 + \frac{r_2}{\epsilon}) \epsilon - \frac{r_2}{\alpha} \quad (2)$$

여기서 η , ϵ 및 α 는 Table 3에 정리되어 있다. Table 3을 Fig. 4에 plot하였다. Fig. 4에서 구한 4-MeV₁N(M_1)과 styrene(M_2)의 단량체 반응성비

의 값은 r_1 (4-MeV₁N)은 4.00이고 r_2 (styrene)는 1.75이었다. 4-MeV₁N의 양이온은 4-MeV₁N 단량체와의 반응이 styrene단량체와의 반응보다 잘 일어날 수 있으며 styrene의 양이온은 styrene단량체와의 반응이 4-MeV₁N 단량체와의 반응보다 또한 잘 일어남을 알 수 있다. 또한 $r_1 \times r_2 = 7.0$ 이므로 이들 공중합체의 구조는 block형에 가까운 구조를 가질 것으로 생각된다.

결론

1-Methylnaphthalene을 출발물질로 하여 4-methyl-1-acetonaphthone, 4-methyl-1-(1-naphthyl)ethanol, 4-methyl-1-(1-naphthylethyl)chloride를 합성하여 최종적으로 4-methyl-1-vinylnaphthalene을 합성하고 얻어진 4-Methyl-1-vinylnaphthalene을 dichloromethane속에서 TiCl_4 를 개시제로 사용하여 -70°C , -50°C , -25°C , 0°C 에서 양이온중합하였다. -70°C 에서 4-methyl-1-vinyl-naphthalene의 전환율은 98%이었으며 온도가 증가할수록 전환율은 감소하였다.

중합온도가 증가할수록 얻어진 poly(4-methyl-1-vinylnaphthalene)의 고유점도 값은 감소하였으며 -70°C 에서 얻어진 poly(4-methyl-1-vinylnaphthalene)의 고유점도 값은 0.52이었고 고온에서보다 저온에서 분자량이 큰 poly(4-methyl-1-vinylnaphthalene)을 얻을 수 있다. 얻어진 T_g 값은 148°C 이었다.

용매로서 dichloromethane과 촉매로서 TiCl_4 를 사

용하여 -50°C 에서 4-methyl-1-vinylnaphthalene(M_1)과 styrene(M_2)을 양이온 공중합한 결과 단량체반응성비 값은 $r_1(4\text{-MeV}_1\text{N})=4.00$ 이고 $r_2(\text{St})=1.75$ 이었다.

참 고 문 헌

1. B. Brunovollmert, "Polymer Chemistry," Springer Verlag, New York, p. 44, 1973.
2. A. D. Jenkins and A. Ledwith, "Reactivity, Mechanism and Structure in Polymer Chemistry," John Wiley & Sons, p. 16, 1974.
3. F. S. Dainton and G. B. B. M. Sutherland, *J. Polym. Sci.*, **4**, 37 (1949).
4. J. P. Kennedy and R. M. Thomas, *J. Polym. Sci.*, **A-1**, 331 (1963).
5. Y. Imanishi, H. Imamura, and T. Higashimura, *Kobunshi Kagaku*, **27**, 247 (1970).
6. H. Imamura, T. Higashimura, and S. Okamura, *J. Polym. Sci.*, **A-3**, 2455 (1965).
7. S. Okamura, T. Higashimura, Y. Imanishi, R. Yamamoto, and K. Kimira, *J. Polym. Sci., part C*, **16**, 2365 (1967).
8. E. Marechal, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **268C**, 1121 (1969).
9. C. Zaffran and E. Marechal, *ibid*, **3521** (1971).
10. J. Tortai and E. Marechal, *ibid*, **2673** (1971).
11. A. Anton and E. Marechal, *ibid*, **3772** (1971).
12. J. Zweggers and E. Marechal, *ibid*, **1157** (1972).
13. H. Yuki, K. Hadata, and M. Takeshita, *J. Polym. Sci.*, **A-1**, 667 (1969).
14. C. G. Overberger and V. G. Kamath, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 446 (1963).
15. C. G. Overberger, L. H. Arnold, and J. J. Taylor, *ibid*, **73**, 5541 (1951).
16. C. G. Overberger, R. J. Ehring, and D. Tanner, *ibid*, **76**, 772 (1954).
17. A. Anton and E. Marechal, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **268 C**, 3753 (1971).
18. Y. Monomura and M. Mitch, *Mcromol. Chem*, **86**, 119 (1968).
19. E. Marechal, C. Bit, and P. Sigwalt, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **11**, 3487 (1966).
20. Won Jei Cho, Ph. D. Thesis, The University of Paris VI, (1978).
21. W. J. Cho, C. B. Bunnel, and E. Marechal, *J. Polym. Sci.*, **18**, 1991 (1980).
22. S. T. Oh, H. Lee, and W. J. Cho, *Polymer(Korea)*, **10**, **7**, 699 (1986).
23. K. J. Ivin and R. H. Spensley, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A-1**, 653 (1967).
24. A. J. Kovacs, *J. Polym. Sci.*, **30**, 131 (1958).
25. G. M. Martin, S. S. Rogers, and L. Mandelkern, *J. Polym. Sci.*, **20**, 579 (1956).
26. K. R. Dunhan, J. W. Faber, J. Vandenberghe, and W. F. Fowler, *J. Appl. Polym. Sci.*, **7**, 897 (1963).
27. T. E. Davies, *British Plastic*, **32**, 283 (1959).
28. V. Frosini and P. L. Magagnini, *Eur. Polym. J.*, **2**, 129 (1968).
29. L. C. Corrado, *J. Chem. Phys.*, **50**, 2260 (1969).
30. D. P. Kang, C. S. Ha, and W. J. Cho, *J. Polym. Sci., part A*, **27**, 1401 (1989).
31. C. C. Price, B. D. Halpern, and S. T. Voong, *J. Polym. Sci.*, **6**, 575 (1953).
32. E. J. Meehan, *J. Polym. Sci.*, Part **A-1**, 175 (1946).
33. T. Kelen and F. Tüdös, *J. Macromol. Sci. Chem*, **A-9**, 1 (1975).