

MgCl₂/2-Ethyl-1-hexanol/TiCl₄-Triethylaluminum 촉매에 의한 올레핀의 중합 : 3. 에틸렌과 1-헥센의 공중합

이동호·김진태·윤근병·민경은·박이순·임정철·엄달호*

경북대학교 공과대학 고분자공학과 · *대한페인트·잉크(주) 기술연구소
(1992년 8월 31일 접수)

Olefins Polymerization with MgCl₂/2-Ethyl-1-hexanol/ TiCl₄-Triethylaluminum Catalyst System : 3. Copolymerization of Ethylene and 1-Hexene

Dong-Ho Lee, Jin-Tae Kim, Keun-Byung Yoon, Kyung-Eun Min, Lee-Soon Park
Jeong-Cheol Lim, and Dalho Um*

Department of Polymer Science, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

*R & D Center, Daihan Paint & Ink Co., Ltd., Anyang 430-030, Korea

(Received August 31, 1992)

요약 : 염화마그네슘을 2-Ethyl-1-hexanol(EHA)에 녹인 용액으로부터 제조한 사염화티탄 담지촉매로 에틸렌/1-헥센 공중합체를 합성하였다. 이때 촉매의 제조에서 MgCl₂/EHA의 몰비는 1/6, 반응온도는 30°C, 반응시간은 2시간으로 고정하였다. 촉매의 TiCl₄ 재처리 및 중합조건 즉 촉매성분 농도비, 단량체의 공급비 등에 따른 촉매의 활성과 공중합체의 조성을 조사하였으며, 아울러 Lewis 염기인 diisobutylphthalate(DIBP) 및 phenyltriethoxysilane(PTES)의 영향도 조사하였다. 에틸렌/1-헥센 공중합시는 [TEA]/[Ti]의 농도가 증가할수록 활성은 증가하였고 [TEA]/[Ti]=25이하에서는 중합이 되지 않았다. 그리고 공중합체의 1-헥센의 함량은 [TEA]/[Ti]의 농도비가 100에서 최대를 나타내었다. Lewis염기를 첨가함에 따라 촉매의 활성과 1-헥센의 함량은 감소하였으며, Kelen-Tüdös 방법으로 구한 단량체의 반응성비는 MgCl₂/EHA/DIBP/TiCl₄-TEA/PTES 촉매계에서는 각각 r_E=70.8, r_H=0.08 이었다. 1-헥센의 함량에 변화에 따른 공중합체의 열적 및 기계적 성질도 조사하였다.

Abstract : The copolymerization of ethylene and 1-hexene with MgCl₂/EHA/TiCl₄-TEA catalyst system in hexane has been studied in which MgCl₂ was dissolved in 2-ethyl-1-hexanol(EHA). In the catalyst preparation, mole ratio of MgCl₂/EHA was fixed to be 1/6 and reaction temperature and time were 30°C and 2h, respectively. The effects of catalyst retreatment with TiCl₄, mole ratio of catalyst components, feed ratio of monomers and addition of Lewis bases, diisobutylphthalate(DIBP) and phenyltriethoxysilane(PTES), on the activity and composition of copolymers have been investigated. For ethylene/1-hexene copolymerization, activity increased with [TEA]/[Ti] (>25) and 1-hexene content

gave a maximum at $[TEA]/[Ti]=100$. With addition of Lewis bases, the activity and 1-hexene contents in copolymer decreased. The reactivity ratios obtained by Kelen-Tüdös method were $r_E=53.8$, $r_H=0.18$ for $MgCl_2/EHA/DIBP/TiCl_4-TEA/$ catalyst system and $r_E=70.8$, $r_H=0.08$ for $MgCl_2/EHA/DIBP/TiCl_4-TEA/PTES$ catalyst system. Thermal and mechanical properties of copolymer were also investigated with 1-hexene contents.

서 론

Ziegler-Natta 촉매를 사용하여 고밀도폴리에틸렌 (High Density Polyethylene ; HDPE), 선형저밀도 폴리에틸렌 (Linear Low Density Polyethylene ; LLDPE), 이소탁틱 폴리프로필렌, 에틸렌/프로필렌 공중합체, cis-1,4-폴리부타디엔 등과 같은 플라스틱 과 탄성체가 생산되고 있다.^{1,2}

특히 LLDPE는 공단량체로 1-부텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-데센 등을 사용한 에틸렌과의 공중합으로 얻어지는데, 공중합체에 포함된 공단량체의 양에 따라 밀도를 조절할 수 있으며, LDPE에 비해서 녹는점, 강성, 저온충격강도, 인장강도, 연신율 등이 높아서 필름용으로 상당한 시장성을 확보하고 있다. 본 연구실에서도 $Ti(OBu)_4-DECA$ 촉매계를 사용하여 에틸렌/1-부텐 공중합체의 제조와 성질 등을 조사하였다.³

본 논문에서는 알코올로 $MgCl_2$ 를 활성화시킬 때 알코올의 종류에 따른 변화를 조사하기 위한 연구의 일환^{4,5}으로, $MgCl_2/EHA/TiCl_4-TEA$ 촉매계를 이용하여 에틸렌/1-헥센 공중합체를 제조하였고 공중합체의 조성을 IR과 $^{13}C-NMR$ 로 조사하였다. 이때 중합조건 즉 촉매성분 농도비, 단량체의 공급비 등에 따른 촉매의 활성과 공중합체의 조성을 조사하였을 뿐만 아니라 첨가제인 Lewis 염기의 영향도 조사하였으며, 또 촉매의 제조시 사염화티탄의 반응횟수의 영향도 살펴보았다. 그리고 공중합체의 조성에 따른 밀도, 열적 성질, 기계적 성질 등의 변화도 조사하였다.

실 험

시 약

단량체인 에틸렌은 대한유화공업(주)에서 입수하여 사용하였고, 1-헥센(Janssen Chimica, Belgium)은 나트륨금속과 질소기류하에서 증류하여 사용하였으며, 그외의 시약은 전보⁵와 같은 것이었다.

촉매 제조

무수염화마그네슘 1g(10.5 mmol)을 질소분위기에서 삼구플라스크에 넣고 9.90 ml(63.0 mmol)의 2-ethyl-1-hexanol(EHA)을 가해 용매를 환류시키면서 용해시켰다. 이 용액을 실온까지 냉각하고 50 ml의 n-헥산으로 묽혀서 30°C에서 과량의 사염화티탄에 조금씩 가하면서 2시간 반응시켜 얻은 노란색 침전물을 충분히 씻어내고, 이 침전물을 n-헥산에 분산시켜 촉매로 사용하였다. 그리고 앞의 방법과 동일하나, 무수염화마그네슘을 용해시킬 때 내부 Lewis염기로 diisobutylphthalate(DIBP)를 EHA와 함께 첨가하여 촉매를 제조하였다. 사염화티탄으로 촉매를 재처리하는 경우에는 침전물에 다시 사염화티탄을 조금씩 가하여 반응시켰다. 촉매에 존재하는 티탄함량은 UV법으로 분석하였다.

공중합

공중합은 유리반응기를 사용하여 프로필렌/1-헥센의 경우⁶와 같은 방법으로 행하였다.

공중합체의 조성분석

에틸렌/1-헥센 공중합체(Ethylene/1-Hexene Copolymer ; EHC)에 포함된 1-헥센의 함량은 적외선 분광기(Midac FT-IR)와 $^{13}C-NMR$ 분광기(JEOL GX-90)를 사용하여 구하였다.

적외선 분광기로는 1380 cm^{-1} 부근의 CH_3 group의

bending 진동띠와 722 cm⁻¹부근의 CH₂ group의 rocking 진동띠의 상대적인 강도의 비를 이용하여 1-헥센의 함량을 구하였으며,⁷ 이때 사용한 검량선은 단일중합체인 폴리에틸렌과 폴리(1-헥센)을 일정한 몰비로 균일하게 섞어 만든 필름의 적외선 스펙트럼으로 부터 얻었다.

그리고 ¹³C-NMR 스펙트럼은 1,2,4,-trichlorobenzene/benzene-d₆(9/1부피)로 10% 고분자용액이 되게 한 시료로 부터 내부기준 물질로 hexamethyldisiloxane(HMDS)을 사용하여 120°C에서 얻었다. 이 때 ¹³C-NMR스펙트럼의 chemical shift는 Lindeman-Adams의 방법⁸에 의해 구하였다.

공중합체의 성질

밀도 측정 : Density Gradient Column(Daventest Ltd.)을 사용하여 전보⁶와 같은 방법으로 구하였다.

열적 성질 : DSC(Du pont DSC 2000)로 전보⁶와 같은 방법으로 측정하였다.

기계적 성질⁹ : 에틸렌/1-헥센 공중합체의 인장강도와 연신율은 Universal Testing Machine(Instron 4202, England)으로 전보⁶와 같이 측정하였으며, 1-헥센의 함량이 많을 경우에 시편을 만드는데 어려움이 있었기 때문에 1-헥센의 함량을 약 25% 미만으로 제한하였다.

결과 및 고찰

염화마그네슘을 담지체로 사용한 고효성 Ziegler-Natta 촉매의 제조에서 염화마그네슘과 EHA의 몰비를 1 : 6으로 하여², 염화마그네슘 용액과 사염화티탄을 30°C에서 2h 반응시켜 촉매를 얻었다.

이렇게 얻은 촉매로 에틸렌/1-헥센을 공중합할 때에 여러 조건에 따른 촉매의 활성과 공중합체(EHC)의 조성의 변화를 살펴보고, 공중합체의 성질 등도 조사하였다.

촉매 제조에서 사염화티탄 재처리의 영향

촉매의 사염화티탄 재처리에 따른 활성 및 공중합체의 1-헥센함량의 변화를 Fig. 1에 나타내었다.

Fig. 1에서 알 수 있듯이, 사염화티탄으로 한번 더

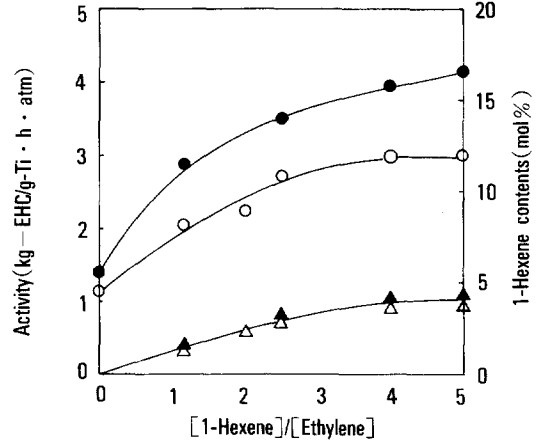


Fig. 1. Effects of TiCl₄ retreatment on activity(○, ●) and 1-hexene contents(△, ▲) of ethylene/1-hexene copolymer obtained with MgCl₂/EHA/DIBP/TiCl₄-TEA/PTES catalyst system. Copolymerization condition : medium, n-hexane 100ml, 30°C, 30min, [TEA]/[Ti]=50, [Ti]=0.3mmol/l, [PTES]/[TEA]=0.06. Precatalyst preparation condition : [DIBP]/[MgCl₂]=0.13, 30°C, 2hr, without TiCl₄ retreatment(○, ●), with TiCl₄ retreatment(△, ▲).

처리한 촉매의 활성이 더 크게 나타났다. 이러한 촉매활성의 증가는 사염화티탄으로 촉매를 한번 더 처리하면 비입체규칙성이며 저활성으로 촉매에 존재하는 EHA와 사염화티탄의 반응생성물이 사염화티탄에 의해 제거되기 때문으로 생각되었다.¹⁰

그리고 프로필렌/1-헥센 공중합체의 경우⁶처럼 사염화티탄을 재처리하여도 1-헥센의 함량은 거의 변화가 없었는데, 이는 에틸렌 및 1-헥센에 대한 활성점의 성질이 사염화티탄의 재처리에 의해서 변하지 않았다는 것을 의미하였다.

중합 조건

촉매성분 농도비의 영향 : Mg(OH)Cl-Ti(C₆H₅CH₂)₄/AlEt₂Cl 촉매계에서 촉매의 활성은 유기알루미늄화합물과 전이금속화합물의 농도비에 크게 의존하며, [TEA]/[Ti]비가 증가함에 따라 중합속도가 증가한다.¹¹

이와 같이 촉매성분의 농도비가 촉매의 거동에 영

향을 미치므로, 담지된 티탄촉매의 농도를 일정하게 두고 TEA의 농도를 변화시키면서 촉매의 활성과 공중합체의 1-헥센의 함량을 조사하여, 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2에서 알 수 있듯이, [TEA]/[Ti]의 몰비가 25이하에서는 중합체를 얻을 수 없었으며, [TEA]/[Ti]의 몰비가 25이상에서는 TEA의 농도가 증가할수록 촉매활성이 증가하는 경향을 볼 수 있었다. 즉 [TEA]/[Ti] 몰비의 증가에 따라 활성점의 수가 증가하여 활성이 증가하였다. 그러나 공중합체에 포함된 1-헥센의 함량은 [TEA]/[Ti]의 몰비가 100근처에서 최대치를 갖고 그 이상에서는 감소하는 경향을 볼 수 있었다. 이러한 현상은 과량의 TEA에 의해 Ti^{3+} 가 Ti^{2+} 로 과환원(over-reduction)됨에¹² 따라, 에틸렌에만 활성을 가진 Ti^{2+} 의 농도가 많아지게 되고 상대적으로 1-헥센의 활성점인 Ti^{3+} 의 농도가 감소하기 때문이라고 생각되었다.

첨가제인 Lewis염기의 영향: 내부 Lewis 염기(internal donor : 이하 ID로 표시)로 diisobutylph-

thalate(DIBP)를 첨가하여 촉매를 제조하고 외부 Lewis 염기(external donor : 이하 ED로 표기)로 phenyltriethoxysilane(PTES)를 사용하여, 에틸렌과 1-헥센의 공급비를 달리하여 공중합할 때에 ID 및 ED가 촉매의 활성과 공중합체의 1-헥센 함량이 미치는 영향을 조사하였다.

에틸렌과 1-헥센의 공중합체에서의 ID와 ED를 전혀 사용하지 않는 경우의 촉매 활성과 1-헥센의 함량을 조사하여 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 1과 3에서 알 수 있듯이 ID와 ED를 사용한 촉매의 활성과 공중합체의 1-헥센함량은 Lewis염기를 사용하지 않는 촉매보다 작다는 것을 알 수 있었다. 즉 Lewis염기가 첨가됨에 따라 촉매의 활성점의 수효가 감소하기² 때문에 촉매활성이 감소하였다. 그리고 에틸렌에 대해서만 활성을 가진 Ti^{2+} 에 비하여 1-헥센에 대해 활성을 가지는 Ti^{3+} 의 Lewis acidity가 보다 크므로 Lewis염기의 첨가에 의해 Ti^{3+} 활성점의 수가 보다 작아지기 때문에 1-헥센의 함량도 감소하게 되었다.

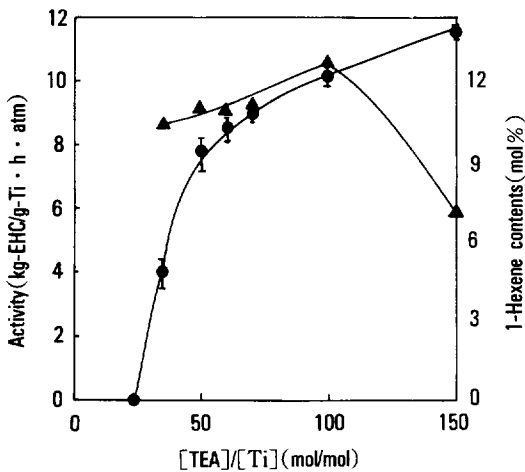


Fig. 2. Effects of [TEA]/[Ti] on activity(●) and 1-hexene contents(▲) of ethylene/1-hexene copolymer obtained with $MgCl_2/EHA/TiCl_4$ -TEA catalyst system. Copolymerization condition : medium, n-hexane 100 ml, 30°C, 30min, [Ti]=0.3mmol/l, $[C_6H_{12}]/[C_2H_4]=2.5$. Precatalyst preparation condition : 30°C, 2hr, without $TiCl_4$ retreatment.

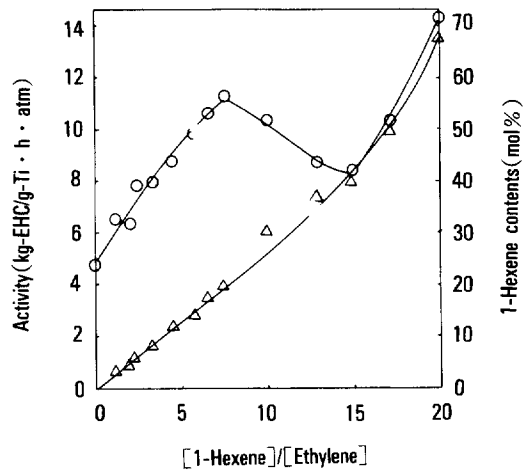


Fig. 3. Effects of feed ratios on activity(○) and 1-hexene contents(△) of ethylene/1-hexene copolymer obtained with $MgCl_2/EHA/TiCl_4$ -TEA catalyst system. Copolymerization condition : medium, n-hexane 100 ml, 30°C, 30min, [Ti]=0.3mmol/l, [TEA]/[Ti]=250. Precatalyst preparation condition : 30°C, 2hr, without $TiCl_4$ retreatment.

Table 1. Monomer Reactivity Ratios of Ethylene and 1-Hexene for Various Catalyst Systems.

Catalyst System	Polymerization Temp.(°C)	TiCl ₄ Retreat-ment	r _E	r _H	r _E ·r _H
MgCl ₂ /EHA/TiCl ₄ -TEA	30	no	53.8	0.18	9.68
MgCl ₂ /EHA/DIBP/TiCl ₄ -TEA/PTES	30	no	70.8	0.08	5.88

단량체의 공급비 : Fig. 1과 3에서 알 수 있듯이 1-헥센의 공급비가 커질수록 촉매의 활성 뿐만 아니라 공중합체 내의 1-헥센의 함량도 증가하였다. Fig. 3에서 적은 양의 1-헥센이 첨가될 때에 활성이 급격히 증가하는 것은 폴리에틸렌과 같은 결정성 중합체를 형성하는 단일중합계에 1-헥센이 첨가되어 성장중인 중합체의 결정성이 감소하고, 이로 인해 중합체내에서 단량체의 확산에 대한 저항이 감소하는 것¹³이 한 요인으로 판단된다.

그리고 위의 두 촉매계에 대하여 Kelen-Tüdös 방법¹⁴으로 구한 단량체의 반응성비를 Table 1에 나타내었다. 프로필렌/1-헥센 공중합계에서는 두 반응성비의 곱이 1보다 작아 random 공중합체임을 알 수 있었는데⁶, 에틸렌/1-헥센 계에 대한 반응성비의 곱은 1보다 크므로 블록성의 공중합체¹⁵가 생성됨을 알 수 있었다.

공중합체의 성질

밀도 : 선형저밀도폴리에틸렌(LLDPE)의 밀도는 조성에 따라 변하므로, 1-헥센의 함량에 따른 공중합체의 밀도를 측정하여 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4에서 알 수 있듯이 에틸렌/1-헥센 공중합체에서 1-헥센의 함량이 증가할수록 밀도가 감소하여 거의 일정한 값이 되었다. 공중합체에 있는 1-헥센의 양이 증가할수록 밀도가 감소하는 것은 1-헥센의 부틸기로 인하여 결정화도가 감소하기 때문이라고⁴ 생각되었다.

열적 성질 : 에틸렌/1-부텐 공중합체의 녹는점이 밀도 및 결정성의 감소에 따라 낮아지며,¹⁶ 가지 수

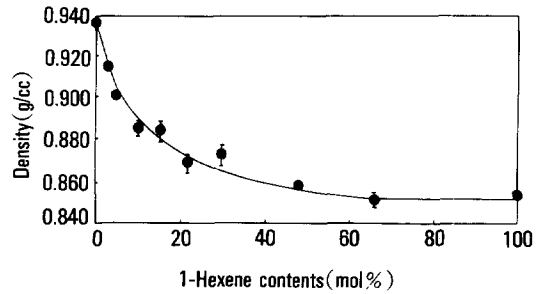


Fig. 4. Changes of density with 1-hexene contents of ethylene/1-hexene copolymers.

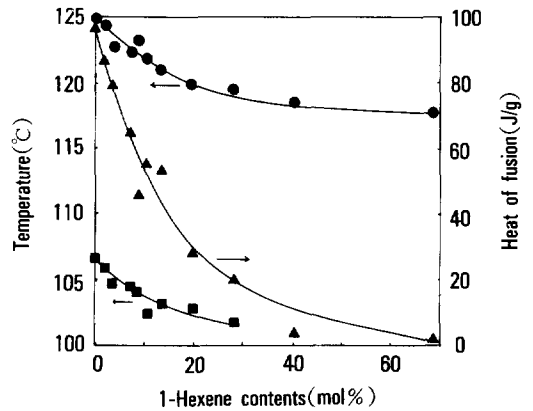


Fig. 5. Changes of crystallization temperature(■), melting temperature(●) and ΔH_m(▲) with 1-hexene contents of ethylene/1-hexene copolymer.

의 증가에 따라 결정도, 밀도, 녹는점 등이 감소한다.¹⁷ DSC로 공중합체의 열적 성질을 측정하였는데, cooling scan에서 T_c가 관찰되었으며 second heating scan에서 -60~-50°C의 T_g가 관찰되었다.

1-헥센 함량 변화에 따른 T_c, T_m 및 녹음열(ΔH_m)을 측정하여 Fig. 5에 나타내었다.

Fig. 5에서 알 수 있듯이 공중합체의 1-헥센 함량이 증가할수록 T_m과 ΔH_m이 감소하였는데, 이는 1-헥센에 의해 분자의 결정성이 감소하기 때문이라고 생각되었다.

Flory식¹⁸을 이용하여 구한 폴리에틸렌의 녹는점과 반복단위당 녹음열은 각각 400°K, 1160 cal/mole

of unit이었으며, 에틸렌/1-부텐 공중합체에 대한 404°K, 1060 cal/mole of unit의 값¹⁶과 크게 차이나지 않았다.

ΔH_m 을 이용하여 아래의 식으로 공중합체의 결정화도를 구하여⁷ Table 2에 주었다.

$$\text{결정화도}(\%) = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^*} \times 100$$

ΔH_m^* : 67.6 cal/g(100% 결정 폴리에틸렌의 녹음열)

Fig. 5에서 1-헥센의 함량이 30% 이상인 공중합체에서는 T_c 가 관찰되지 않았으나, 30% 미만의 1-헥센 함량에서는 1-헥센의 함량이 증가함에 따라 T_c 가 감소하였다. 그러나 프로필렌/1-헥센 공중합체에 있어서는 어떤 조성에도 T_c 가 나타나지 않았다.⁶ 이러한 차이는 에틸렌/1-헥센의 공중합체에서는 Ti^{2+} 에 의해 생성된 폴리에틸렌 단독중합체가 존재함에 기인한다고 생각되었다.

따라서 폴리에틸렌 단독중합체의 존재를 확인하기 위하여 얻어진 중합체를 적외선 분광기로 분석한 결과, 폴리에틸렌의 결정을 나타내는 doublet peak¹⁹를 720~730 cm^{-1} 에서 볼 수 있었다. 그리고 1-헥센 함량이 25%인 중합체를 n-heptane으로 추출하여 공중합체를 제거한 후에 ¹³C-NMR 분광기로 분석한 결과, 1-헥센 함량이 15%로 감소하였다. 이러한 결과로 얻어진 공중합체내에 폴리에틸렌의 단독중합체가 존재하는 것을 확인하였다.

에틸렌의 공중합에서 폴리에틸렌의 생성을 방지하는 것이 균일한 제품생산의 측면에서 중요하며, 촉매 설계의 다각적인 관점에서 이 문제의 연구를 계속할 예정이다.

기계적 성질²⁰: ① 1-헥센 함량의 영향; 에틸렌/1-헥센 공중합체에서 1-헥센의 함량을 변화시키면서 측정된 stress-strain(s-s) curve를 Fig. 6에 나타내었다.

Fig. 6에서 알 수 있듯이 1-헥센의 함량이 증가할수록 작은 응력에도 쉽게 변형이 일어나며, 1-헥센의 함량이 적은 경우에는 플라스틱의 전형적인 곡선을

나타내었다. 플라스틱의 선명한 yield point가 1-헥센의 함량이 증가함에 따라 사라지며, 같은 elongation에 대하여 1-헥센의 함량의 증가함에 따라 보다 작은 응력이 필요하다는 것을 알 수 있었다.

② 인장강도: 1-헥센의 함량변화에 따른 공중합체의 인장강도 변화를 Fig. 7에 나타내었다.

Fig. 7에서 알 수 있듯이 1-헥센의 함량이 증가됨에 따라 인장강도가 감소하는 경향을 알 수 있다.

Table 2. Degree of Crystallinity calculated from ΔH_m of Ethylene/1-Hexene Copolymers

1-Hexene Contents (mol%)	ΔH_m (J/g)	Degree of Crystallinity(%)
2.5	87.6	31.3
4.0	79.6	28.5
7.0	64.6	23.8
7.8	54.6	19.8
10.0	54.2	19.7
14.0	45.6	16.3
19.5	28.1	10.4
28.0	20.2	7.2
40.0	4.2	1.5
68.0	1.4	0.5

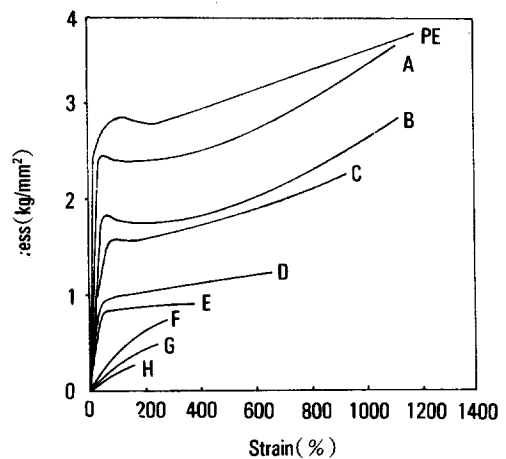


Fig. 6. Stress-strain curve of ethylene/1-hexene copolymer with various 1-hexene contents. 1-Hexene contents(mol %): PE(0), A(3), B(5), C(7), D(10), E(14), F(16), G(18), H(22).

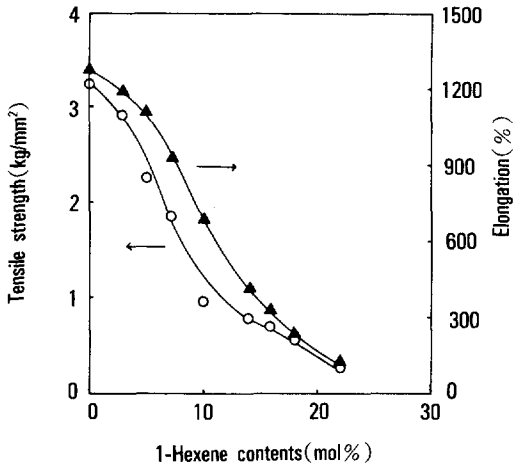


Fig. 7. Tensile strength(○) and elongation at break (▲) of ethylene/1-hexene copolymers with various 1-hexene contents.

이것으로 비결정성 영역인 1-헥센의 증가로 공중합체가 이상적인 감소 경향을 따르고 있음을 확인할 수 있었다.

③연신율 : 1-헥센의 함량에 따른 공중합체의 파단시 연신율을 측정하여 Fig. 7에 나타내었다. 프로필렌/1-헥센 공중합체에서는 1-헥센의 함량이 증가함에 따라 연신율이 증가하는 경향⁶을 보이는 반면에, 에틸렌/1-헥센 공중합체에서는 1-헥센 함량이 증가됨에 따라 연신율은 급격히 감소하였다.

결 론

MgCl₂/EHA/TiCl₄-TEA 촉매계를 이용한 에틸렌과 1-헥센의 공중합에서 촉매의 사염화티탄 재처리, 촉매성분의 농도비, Lewis염기 등이 촉매의 활성과 공중합체의 조성에 미치는 영향과 여러가지 공중합체의 성질을 조사하였다.

Lewis염기가 첨가되었을 때는 촉매의 활성과 1-헥센의 함량은 감소하였으며, 단량체의 공급비가 증가함에 따라 촉매의 활성과 1-헥센의 함량은 증가하였다. 그리고 단량체 반응성비의 곱이 1이상이므로 블록성의 공중합체가 얻어짐을 알 수 있었다.

밀도는 1-헥센의 함량이 증가할수록 감소하였고, 열적 성질은 T_c, T_g 및 T_m이 관찰되었으며 녹는점과 녹음열은 1-헥센 함량이 증가함에 따라 감소하고, 결정화도도 감소하였다.

기계적 성질은 1-헥센의 함량이 증가됨에 따라 인장강도, 연신율이 감소하는 경향을 보였다.

감사의 글 : 이 논문은 1987년도 교육부 지원 한국 학술진흥재단의 자유공모과제 학술연구조성비에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

1. J. Boor, Jr. "Ziegler-Natta Catalysts and Polymerization", Academic Press, New York, 1979, p. 264.
2. T. Keil and K. Soga, eds., "Catalytic Olefin polymerization", Kodansa, Tokyo, 1990.
3. D. H. Lee, K. E. Min, T. O. Ahn, *Polym. J.*, **8**, 973 (1987).
4. J. G. Do, Y. T. Jeong, D. H. Lee, *Polymer (Korea)*, **14**, 240 (1990).
5. D. H. Lee, K. C. Song, Y. T. Jeong, K. R. Ha, *Polymer (Korea)*, **16**, 61 (1992).
6. D. H. Lee, J. T. Kim, Y. T. Jeong, *Polymer (Korea)*, **16**, 451 (1992).
7. T. E. Nowlin, Y. V. Kissin and K. P. Wagner, *J. Polym. Sci., Part A*, **26**, 755 (1988).
8. L. P. Lindeman, J. Q. Adams, *Anal. Chem.*, **43**, 1245 (1971).
9. 안태완, 이동호, 조원제, "고분자 화학실험", 형설출판사, 서울, 1984, p. 120.
10. Y. T. Jeong, D. H. Lee and K. Soga, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **12**, 5 (1991).
11. J. C. W. Chien, J. T. T. Hsieh, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **14**, 1915 (1976).
12. V. Busico, P. Corradini, L. De Martino, A. Proto, V. Savino, *Makromol. Chem.*, **186**, 1279 (1985).
13. K. Soga, H. Yanagihara, D. H. Lee, *Makromol.*

- Chem.*, **190**, 995 (1989).
14. K. Soga, D. H. Lee, H. Yanagihara, *Makromol. Chem.*, **190**, 37 (1989).
15. H. G. Elias, "Macromolecules", 2nd Ed., Plenum Press, 1984, p. 760.
16. D. H. Lee, K. E. Min, C. W. Kim, *J. Korean Chem. Soc.*, **31**, 110 (1987).
17. F. C. Stehling, L. Mandelkern, *Macromolecules*, **3**, 247 (1970).
18. P. J. Foly, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, London, 1953, p. 568.
19. "The Infrared Spectra Atlas of Monomers and Polymers", Sadtler Research Lab., Philadelphia, 1984, p. 5.
20. 안태완, 이동호, 박이순, 이상원, 정한모, "고분자 물성" 대광문화사, 1989, p. 425.