

α -Methylstyrene-수소화 Isoprene 디블럭 공중합체의 합성 및 분석

김민종·노시태*·임승순

한양대학교 섬유공학과, * 화학공학과

(1992년 1월 11일 접수)

Synthesis and Characterization of α -Methylstyrene-Hydrogenated Isoprene Diblock Copolymer

Min Jong Kim, Si Tae Noh*, and Seung Soon Im

Dept. of Textile Eng., College of Eng., Hanyang Univ. Seoul, 133-791 Korea

*Dept. of Chem. Eng., College of Eng. & Sci., Hanyang Univ. Ansan, 425-791 Korea

(Received January 11, 1992)

요약 : 스티렌계/올레핀계 비상용성 중합체 블렌드의 상용화제로 사용하기 위하여 α -methylstyrene-isoprene 블럭공중합체를 음이온 중합법으로 합성하고 디엔블럭을 수소화시켰다. 음이온 중합의 개시제로는 n-butyllithium을 중합용매로는 THF를 사용하였으며 α -methylstyrene블럭 중합시는 -78°C 에서, isoprene블럭은 상온에서 중합하였다. Isoprene블럭의 수소화에는 가압반응기내에서 Pd/C촉매를 사용하였다. 블럭 공중합체의 분자량은 GPC를 이용하여 산출하였으며, 블럭 중합체 내의 상대 블럭 길이와 isoprene내의 미세 구조는 IR 및 ^1H NMR을 이용하여 분석하였다. 합성된 4종의 블럭 공중합체의 분자량은 각각 65K, 80K, 99K 및 144K이었으며 분자량분포(\bar{M}_w/\bar{M}_n)와 분자량 순서에 따라 1.2, 1.03, 1.06 및 1.07의 값을 나타냈다. ^1H NMR 분석 결과에 따라 α -methylstyrene/isoprene 상대 블럭 길이는 분자량 크기 별로 45/55, 65/35, 46/54 및 25/75의 비율을 이루고 있음을 알 수 있었다. 또한 Isoprene 블럭의 미세 구조는 70% 이상이 3,4 부가반응으로 이루어져 있으며, isoprene의 수소화는 70~75%임을 알 수 있었다.

Abstract : Poly(α -methylstyrene)(P α MS)-hydrogenated polyisoprene(PI) block copolymers with different compositions were synthesized by sequential monomer addition technology in anionic living polymerization and hydrogenation reaction, in order to be used as a compatibilizer for immiscible styrenic/olefinic polymer blends. First block of P α MS was polymerized at -78°C under high vacuum with n-butyllithium initiator in THF, but PI block was propagated at room temperature. Hydrogenation of isoprene block was carried out with Pd/C catalyst under H_2 pressure. Weight average molecular weight(\bar{M}_w) and polydispersity of the diblock copolymers were determined by gel permeation chromatography(GPC). Characterization of relative block length and microstructure of PI was carried out with IR and ^1H NMR. Four diblock copolymers with \bar{M}_w of 65K, 80K, 99K and 144K and polydispersity of 1.2, 1.07, 1.06 and 1.07 respectively, were synthesized. The relative block compositions

(P α MS/PI ratio) of the copolymers was showed as 45/55, 65/35, 46/54 and 25/75 by weight, but over 70% of microstructure of PI block was 3,4-addition linkage. The extent of hydrogenation of isoprene units was about 70~75%.

서 론

음이온 중합법은 고진공, 고순도의 정제처리 및 저온이 요구되는 등 매우 까다로운 중합법이지만 분자량이나 분자량 분포 및 중합체내의 연쇄구조를 정밀하게 제어 할수 있는 가장 좋은 수단이다.^{1,2} Szwarc에 의해서 몇 종류의 단량체들에 대한 중합 반응에서 living mechanism이 발견된 이래 anionic living polymerization에 대한 체계적인 연구와 함께 다양한 종류의 단량체들이 음이온 중합으로 중합되어왔다.³ 특히 McGrath는 합성화학 측면에서 올레핀계 단량체와 스티렌, 부타디엔계의 비극성 단량체 및 카르보닐기를 갖는 극성 단량체를 망라한 음이온 중합기구를 체계적으로 검토하였으며,^{4,5} Morton은 합성 기술적 측면에서 음이온 중합법과 중합기구를 고찰하였다.² 이들 방법은 다른 중합법으로 합성할 수 없거나 분자 수준의 제어가 극히 어려운 특이한 구조의 중합체의 제조에 유용하다. 여러가지 물성의 개질제로 활용이 가능한 OH 또는 COOH기 말단 거대 분자의 합성(telechelic polymer)이나 특이한 성상과 물성을 표시하는 star-shaped polymer 및 상용화제나 열가소성 탄성체로 이용 가능한 다양한 종류의 블럭공중합체 합성 등이 좋은 예라 할 수 있다.^{6~11} 최근에는 음이온 중합시 리간드로서 알칼리 금속을 이용하여 극성 단량체의 부반응을 효과적으로 억제 한 아크릴계 블럭 공중합체의 합성과 기능화에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.^{12~14} 이 중에서도 서로다른 화학적 구조를 갖는 단량체들의 음이온 중합으로 얻어지는 블럭공중합체는 구성성분 블럭들의 interaction parameter나 상대적 블럭길이에 따라 microphase separation, order-disorder transition 또는 triblock에서의 물리적 가교와 같은 특이한 거동과 물성을 표시하기 때문에 학문적 공업적 관심의 대상이 되어왔다. 폴리스티렌계-부타디엔계 블럭공

중합체는 학문적인 면에서 가장 폭넓게 합성 연구되어 왔을 뿐 아니라 공업적 측면에서도 비상용성인 폴리스티렌/폴리올레핀계 블렌드물의 상용화제나 열가소성 탄성체로서의 응용을 목적으로 제조 공급되고 있다.

그러나 α -methylstyrene은 스티렌에 비하여 높은 가격과 낮은 천정온도 등으로 인하여 공업적 응용빈도가 낮으며 스티렌계 수지의 T_g 상승을 목적으로 일부가 사용되는 실정이다. 학문적 측면에서도 α -methylstyrene을 이용한 연구는 스티렌계 공중합체에 비하여 매우적다. 그러나 음이온 중합의 경우 α -methylstyrene의 낮은 천정온도를 이용하면 생산 반응 속도를 느리게 조절 할 수 있을 뿐만 아니라 블럭공중합체의 제조시 반응기내의 불순물 제거가 용이 하므로 좁은 분자량 분포를 갖는 중합체를 합성할 수 있다. 본 연구에서는 이러한 특성을 이용하여 아직까지 비교적 연구가 많지 않은 α -methylstyrene-수소화 isoprene 블럭공중합체의 물성과 중합체 블렌드에서의 상용화 효과를 검토하기 위하여 음이온 중합법과 수소화반응을 이용하여 poly(α -methylstyrene-isoprene) 블럭공중합체의 합성을 시도하였다.

블럭공중합체는 break seal을 이용하여 순차적으로 반응시켰으며 이소프렌의 수소화에는 가압반응기를 이용하여 Pd/C촉매와 10기압의 수소분위기에서 반응시켰다. 합성된 중합체는 분자량, 분자량분포 및 상대블럭길이와 isoprene 미세구조의 분석을 행하였다.

실 험

시약 및 정제. 단량체들과 용매는 일급시약을 구입하여 정제하여 사용하였다. 중합용매로 사용한 tetrahydrofuran(이하 THF)은(Junseisa) 일급시약을

상압증류 한 다음 Na(s)와 naphthalene(중량비 3 : 1)을 첨가하여 2~3회 degassing하면서 정제하였다. Dark brown색상을 유지한 채로 보관하였으며 중합 반응 직전에 직접 transfer시켜서 사용하였다. Isoprene은 일급시약을 상압증류 후 sodium dispersion을 첨가한 다음 degassing하고 0°C에서 30분 정도 반응시켜 불순물은 제거한 다음 septum이 붙어있는 glass 앰플에 transfer시켜 저장하고 -20°C에서 보관하였다. α -Methylstyrene은 일급시약을 상압증류 한 다음 소량의 CaH_2 (S)를 첨가하여 2~3일동안 수분을 제거하였으며 2~3회 반복하여 degassing하였다. 일차 건조된 단량체를 다시 dibutylmagnesium이 들어 있는 flask에 transfer시켜 불순물을 완전히 제거시킨 다음 break seal이 장착되어 있는 flask 앰플에 저장한 다음 -20°C로 보관하였다. 개시제로 사용한 n-butyllithium은 1.6M hexane 용액(Merk사 특급시약)을 사용하였고 dibutylmagnesium은 0.7M heptane 용액(Alfa사 특급시약)을, sodium dispersion은 30 wt%-toluene 용액(Janssen사 특급시약)을 사용하였다. 수소화 반응촉매로는 5% Pd/C(Aldrich 1급)를 구입하여 사용하였다.

단량체 앰플의 제작. α -Methylstyrene-isoprene 블럭공중합체의 합성시 전체 분자량을 30K, 40K, 60K 및 70K로 설계하고 두블럭간의 분자량비를 80/20, 50/50 및 20/80로, 전체 블럭중합체의 무게로 15g이 되도록 설계하기 위하여 (1)식을 이용하여 각 단량체별, 블럭 길이별 및 분자량별 소요부피를 산출하였다.

$$\text{분자량} = \frac{\text{Wt. of monomer(grams)}}{\text{moles of initiator}}$$

$$= \frac{M_m}{N_i} = \frac{d_m \times V_m}{M_i \cdot V_i} \quad (1)$$

여기서 M_m , d_m , V_m 은 단량체의 무게, 밀도, 부피이고, N_i , M_i , V_i 는 개시제의 몰수, 농도 및 부피이다. 계산된 부피별로 단량체용 break seal 앰플을 제작하고 정제된 단량체 저장 앰플을 연결시키고 고진공 상태로 만든 다음 액체질소를 이용하거나 경사

법(앰플이 달린 가지 전체를 기울여서 정제된 monomer를 flask로부터 적정된 앰플로 이동 시킨다)을 이용하여 앰플을 제작하였으며 -20°C에서 보관하였다.

블럭공중합체의 합성. 단량체 앰플을 장착한 중합용기를 진공라인에 부착한 후 약 250 ml의 정제된 THF를 진공증류법을 이용하여 중합용기로 이동시킨 후 온도를 40~45°C로 상승시킨 상태에서 α -methylstyrene을 투입하고 소요량의 n-butyllithium 개시제를 주사기를 이용하여 투입하였다. 빠르게 교반하면서 dry ice-isopropylalcohol bath를 이용하여 반응기의 온도를 -78°C로 유지하면서 12시간정도 반응시킨다. 이때 생성된 living polymer는 붉은 색상을 갖으며 2차 모노머인 isoprene을 투입하면 orange색을 띠게된다.¹⁵ 중합이 완료되면 degassing된 MeOH를 투입하여 반응을 정지시키고 반응용액을 다량의 메탄올 용액에 투입하여 블럭공중합체를 석출시킨다. 석출된 시료는 상온 진공하에서 48시간 이상 건조시킨 후 질소를 충전하고 -20°C 부근에서 보관하였다.

이소프렌 블럭의 수소화. 가압 반응기를 사용하였으며 THF에 합성한 블럭공중합체를 용해한 후 촉매로서 5%-Pd/C를 블럭 공중합체의 중량에 대하여 5%를 넣고 H_2 분위기로 만든 후 H_2 -500 psi 50°C에서 수소화하였다.^{16,17} 압력계의 눈금이 내려가면 수소를 더 주입하는 방법으로 더 이상 눈금이 내려가지 않을 때까지 대략 4~5시간 반응시켰다.

분 석. 합성한 디블럭 공중합체의 분자량과 분자량 분포는 GPC(Shimadzu LC-6A)를 사용하여 38°C에서 측정하였으며 polystyrene standard를 사용하고 THF를 carrier solvent로 하였다. 블럭 공중합체의 미세구조 분석과 공중합체 내 블럭길이를 산출하기 위하여 IR(Perkin Elmer 1430)과 ^1H NMR(Bruker AN-200, 500 MHz)을 사용 하였다.

결과 및 고찰

음이온 중합반응 기구와 (P α MS-PI)블럭공중합체의 합성. n-Butyllithium개시제에 의한 α -me-

thylstyrene블럭의 성장반응과 2차 모노머인 isoprene단량체의 부가 및 성장반응에 대한 음이온 living polymerization에서는 반응물의 불순물이 없고 THF

와 같은 polar aprotic solvent를 사용하는 경우 성장 음이온의 회합이 극히 적기 때문에 중합 반응은 극히 명료하게 진행된다.¹⁸

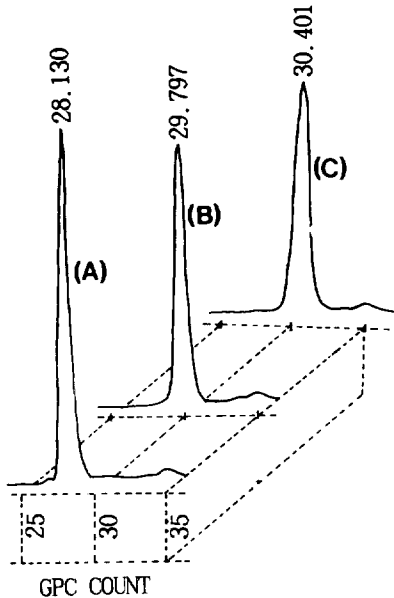


Fig. 1. GPC chromatogram of diblock copolymer synthesized by anionic living polymerization : (A) P α MS-PI-700 (B) P α MS-PI-310 (C) P α MS-PI-230.

Fig. 1에 이와같은 음이온 중합법으로 합성한 P α MS-PI 블럭공중합체들에 대한 GPC chromatogram을 도시하였다. 모든 중합체의 GPC곡선이 선명하게 monomodal한 모양을 표시하고 있고 서로 다른 elution time에서 나타나고 있어 서로 다른 분자량을 가지며 각 성분의 동중중합체에 의해서 거의 오염되지 않음을 알 수 있다. GPC측정으로부터 산출한 이들 블럭공중합체의 수평균 분자량과 중량평균 분자량 및 분자량 분포를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 블럭공중합체의 분자량이 작은 경우에 분자량 분포가($\overline{M}_w/\overline{M}_n$) 약간 넓어지는 경향을 보이지만 전체적으로 1.1 이하의 매우 좁은 값을 보이고 있어 반응 도중 불순물에 의한 정지반응이 거의 없어 회합은 MWD와 무관함을 알 수 있다.

Table 1. Average Molecular Weight and Polydispersity of Diblock Copolymer

Block copolymer	Aver. Mole. Wt.		Polydispersity M_w/M_n
	M_n	M_w	
P α MS-PI-65	53K	65K	1.20
P α MS-PI-80	75K	80K	1.07
P α MS-PI-99	93K	99K	1.06
P α MS-PI-144	135K	144K	1.07

(P α MS-PI)블럭중합체의 미세구조와 블럭길이, 음이온 중합시 디엔 단량체인 isoprene은 여러 가지 부가반응이 가능하다. Fig. 2에 이러한 부가반응에 대한 PI블럭내의 가능한 미세구조를 표시하였

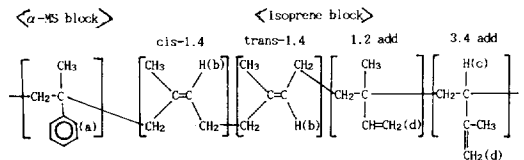


Fig. 2. The microstructures and characteristic hydrogen of diblock copolymer. (a) : aromatic-H(5H), b : internal olefinic-H(1H), (c) : tertiary-H(1H), (d) : terminal olefinic-H(2H).

Table 2. The Characteristic Absorption Spectra in Block Copolymer

Functional group	IR absorption peak Frequency(cm^{-1})	Type of hydrogen	H-NMR signal Chemical shift(ppm)
(b) internal olefin	840 cm^{-1}	(a) aromatic ring	5H, δ 7.2 ppm
cis/trans 1,4		(b) internal olefin	
(d) terminal olefin	903 cm^{-1}	cis/trans 1,4 addition	1H, δ 5.7 ppm
1,2 addition		(d) terminal olefin	
3,4 addition	885 cm^{-1}	3,4/1,2 addition	2H, δ 4.8 ppm

다. 그러나 일반적으로 isoprene은 입체장에 때문에 1,2부가반응이 극히 적으며(<1%), 극성용매에서 반응하는 경우 1,4부가반응보다는 3,4부가반응이 우선적으로 진행된다.¹⁹⁻²¹

따라서 실제적으로 P α MS-PI블럭공중합체 제조시 PI블럭내에 존재하는 미세구조는 cis/trans-1,4부가반응에 의한 internal olefin구조와 3,4부가에 의한 terminal olefin구조이다. 이들 각 미세구조의 IR및 NMR 특성 흡수대를 Table 2에 표시하였다.^{22,23} Fig. 3은 본실험에서 합성한 여러 P α MS-PI 블럭중합체의 미세구조 분석을 위하여 동일한 조건에서 합성한 동종 중합체 PI, P α MS와 P α MS-PI 블럭중합체의 적외선 흡수 spectrum을 비교 표시한 것이다.

PI의 흡수대에서 isoprene의 1,4부가반응에 의한 internal olefin에 해당하는 840 cm⁻¹에서 약한 흡수와 3,4부가에 의한 terminal olefin의 885 cm⁻¹에서 강한 흡수가 일어나고 있지만 903 cm⁻¹에 해당하는 흡수가 나타나지 않아 1,2부가반응이 거의 일어나지 않음을 알 수 있다. 그러나 P α MS의 IR spectrum에서 900 cm⁻¹부근의 흡수가 일어나고 있어 실제 P

α MS-PI블럭공중합체의 경우 모두 840 cm⁻¹, 885 cm⁻¹ 및 903 cm⁻¹에서 흡수를 표시하고 있다. 그러나 PI블럭길이가 50%에 해당하는 P α MS-PI-65인 경우 903 cm⁻¹와 885 cm⁻¹의 비율이 적으나 PI블럭길이가 20%인 P α MS-PI-31인 경우 903 cm⁻¹에서의 흡수가 크게 나타나 903 cm⁻¹에서의 흡수는 P α MS에 의한 것임을 쉽게 짐작할 수 있다.

한편 P α MS블럭길이와 PI의 블럭길이는 Table 2의 NMR 특성흡수대의 상대적 면적비와 GPC측정에 의한 분자량으로부터 (2)식을 이용하여 산출할 수 있다.

$$W_{\alpha MS}(\%) = \frac{M_{\alpha MS} \times X_{\alpha MS}}{M_{\alpha MS} \times X_{\alpha MS} + M_I(1 - X_{\alpha MS})} \quad (2)$$

여기서 $W_{\alpha MS}$ 는 P α MS블럭의 중량 퍼센트, $M_{\alpha MS}$ 와 M_I 는 α -methylstyrene과 isoprene의 분자량이다.

$X_{\alpha MS}$ 은 Table 2의 α -methylstyrene, isoprene의 1,4 부가 및 3,4 부가 구조에 의한 NMR 특성 흡수대를 각 $A_{\alpha MS}$, $A_{3,4}$ 및 $A_{1,4}$ 로 놓으면 블럭 공중합체 전체 흡수몰수 A_T 는 (3)식으로 표시되므로

$$A_T = A_{\alpha MS}(\delta : 7.2 \text{ ppm})/5 - A_{3,4}(\delta : 4.8 \text{ ppm})/2 + A_{1,4}(\delta : 5.7 \text{ ppm})/1 \quad (3)$$

α -methylstyrene의 몰분율 $X_{\alpha MS}$ 는 (4)식으로 표시된다.

$$X_{\alpha MS} = A_{\alpha MS}/5 \times A_T \quad (4)$$

한편, PI블럭중 비닐기 함량(terminal olefin) $W_{3,4}$ (%)는 (2), (3) 및 (4)식으로 구한 PI의 중량분율로부터 (5)식을 이용하여 구할 수 있다.

$$W_{3,4}(\%) = \frac{X_{3,4}}{X_{3,4} + X_{1,4}} \quad (5)$$

여기서 $X_{3,4} = A_{3,4}/2 \cdot A_T$, $X_{1,4} = A_{1,4}/A_T$ 이다.

Fig. 4은 블럭간의 중량비가 50% 정도인 P α MS-PI-65블럭공중합체의 H-NMR흡수 스펙트라를 PI 및 P α MS 동종중합체의 스펙트라와 비교 표시한 것이

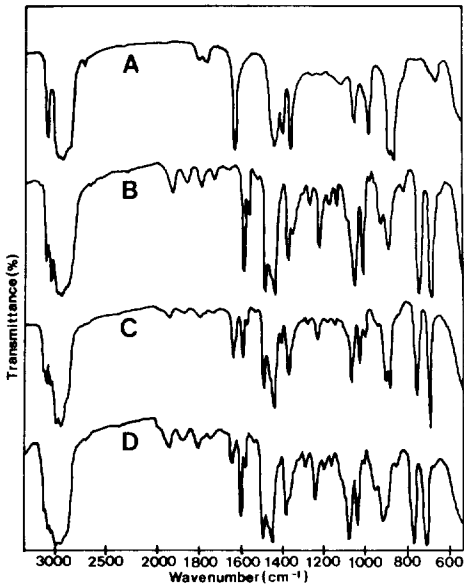


Fig. 3. IR spectrum of homopolymers and diblock copolymers A : PI-500, B : P α MS-500, C : P α MS-PI-650, D : P α MS-PI-310.

다. δ : 7.2 ppm에서 MS의 벤젠 흡수 peak와 δ : 5.7 ppm 및 δ : 4.8 ppm에서 isoprene블록내의 1,4 부가에 해당하는 internal olefin 및 3,4부가에 의한 terminal olefin의 특성 흡수대가 독립적으로 잘 나타나고 있어 상대적블록길이 계산이나 미세구조 분

석이 가능함을 알 수 있다. 이와같은 계산으로부터 각 블록 공중합체의 상대적 블록 길이와 미세구조 분석 결과를 Table 3에 표시하였다.

이소프렌 블록의 수소화 반응. Polyisoprene 블록의 수소화를 확인하기 위하여 수소화반응 전후 블록공중합체 시료에 대한 IR스펙트럼과 NMR스펙트럼을 Fig. 5와 Fig. 6에 나타내었다. IR스펙트럼의 경우를 보면 이소프렌 동중고분자(PI)와 수소화 전의 블록공중합체(CPI)에서 볼 수 있는 1640 cm^{-1} 부근의 C=C 에 의한 특성피크와 1000 cm^{-1} 부근의 olefinic

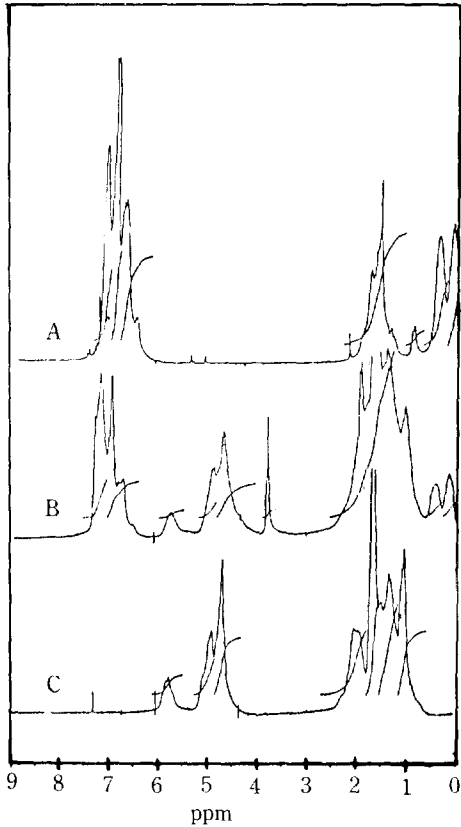


Fig. 4. H-NMR spectrum of homo(P α MS), homo(PI) and P α MS-PI block copolymer, A : P α MS-500, B : P α MS-PI-650, C : PI-500.

Table 3. Relative Block Composition and Microstructure Contents of P α MS-PI Block Copolymer

Block copolymer	Mol. Wt. of Block		α MS/Isop. (Wt%)	Isoprene	
	α MS	Isop.		1.4	3.4
P α MS-PI-65	29K	36K	45/55	34	76
P α MS-PI-80	52K	28K	65/35	29	71
P α MS-PI-99	53K	53K	46/54	27	73
P α MS-PI-144	108K	108K	25/75	27	73

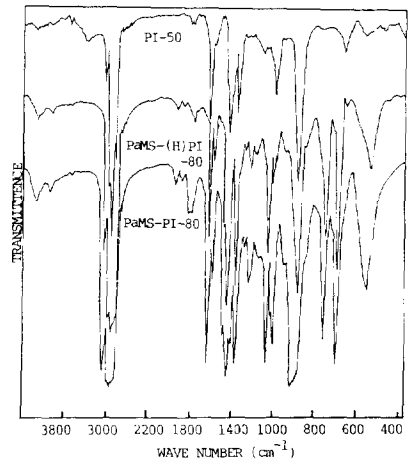


Fig. 5. Comparison of IR spectra for block copolymer and hydrogenated block copolymer.

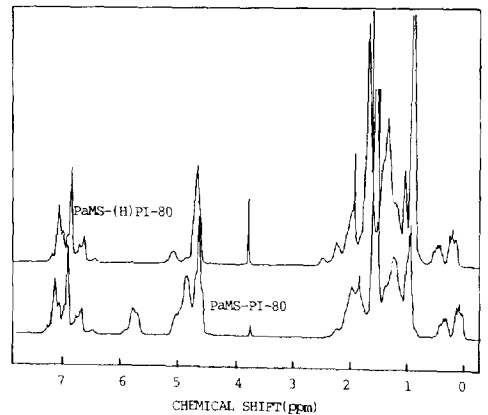


Fig. 6. Comparison of NMR spectra for block copolymer and hydrogenated block copolymer.

C-H(out of plane bending)에 의한 특성피크가 수소화한 블럭공중합체(HCP1)에서 줄어들었음을 확인할 수 있었다. 또한 Fig. 6의 스펙트럼을 보면 1,4-부가 이소프렌의 수소에 의한 5.7 ppm 부근의 특성피크가 소멸되었으며, 3,4-부가 이소프렌에 의한 4.8 ppm 부근의 특성피크도 현저히 감소된 것으로 보아 동일한 시료와 같은 양의 시료를 채취하여 실험한 결과 수소화가 60~70% 정도 진행되었음을 알 수 있었다.

결론

Anionic mechanism을 이용하여 전체 분자량과 블럭길이가 서로 다른 4종의 α -methylstyrene-isoprene diblock copolymer를 합성하였다. 중합반응에서 break seal을 사용하고 개시 반응은 α -methylstyrene의 천정 온도 부근에서 진행시킴으로써 분자량 분포가 상당히 좁은 공중합체($\overline{M}_w/\overline{M}_n=1.04-1.2$)가 얻어짐을 확인할 수 있었다. 또한 극성 용매(THF)를 사용한 본 연구의 경우 합성된 diblock 공중합체 내의 isoprene 블럭의 미세구조는 80% 정도가 3,4부가 반응으로 이루어진 것을 확인할 수 있었다. Pd/C 촉매에 의한 isoprene 블럭의 수소화 반응에서는 수소화가 75% 정도 진행되었음을 알 수 있었다.

감사의 글 : 본 연구는 한국과학재단의 연구지원(1991년)에 의하여 이루어진 일부이며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. M. Morton and L. J. Fetters, *Rubber Chem. Technol.*, **48**, 359 (1975)
2. M. Morton, "Anionic Polymerization, Principles and Practice", Academic Press, Inc., NY, 1983.
3. M. Szwarc, "Ions and Ion Pairs in Organic Reactions"; Wiley-Interscience : New York, Vol. 1, 1972 ; Vol. 2, 1974.
4. M. Morton, J. E. McGrath, and P. C. Juliano, *J. Polym. Sci.*, **C26**, 99 (1969).
5. R. D. Allen, T. E. Long, and J. E. McGrath, *Polym. Bull.*, **15**, 127 (1986).
6. J. E. L. Roovers and S. Bywater, *Macromolecules*, **7**, 443 (1974).
7. P. Lutz, P. Masson, G. Beinert, and P. Rempp, *Polym. Bull.*, **12**, 79 (1984).
8. D. J. Kinning, E. L. Thomas, D. B. Alward, L. J. Fetters, and D. L. Handlin, Jr, *Macromolecules*, **19**, 1288 (1986).
9. M. R. Tant, J. H. Sung, G. L. Wilkes, J. Horrión, and R. Jerome, *Polymer*, **27**, 1815 (1986).
10. S. D. Smith, *Polym. Prepr.(Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **29**, 48 (1988).
11. R. P. Quirk, S. H. Guo, M. Alsamarraie, F. I. Hoover, *Polym. Prepr.(Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **29**, 298 (1988).
12. R. Jerome, R. Forte, S. K. Varshney, R. Fayt, and Ph. Teyssie, In Recent Advances in Mechanistic and Synthetic Aspects of Polymerization ; Fontanille, M., Guyot, A., Eds. ; NATO ASI, Ser.C, 215, 101 (1987).
13. T. Ouhadi, R. Jerome, R. Forte, R. Fayt, and Ph. Teyssie, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **28**, 2233 (1990).
14. S. K. Varshney, J. P. Hauteker, R. Fayt, R. Jerome, and Ph. Teyssie, *Macromolecules*, **23**, 2618 (1990).
15. G. S. Whitby and H. L. Stephens, Report CR-3133 (1952), NTIS, U. S. Dep. Commer., Off. Tech. Serv., PB Rep. PB 118310 (1955).
16. T. M. Krigas, J. M. Carella, M. J. Struglinski, B. Crist, and W. Graessley, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **23**, 509 (1985).
17. H. J. Harwood, D. B. Russell, J. J. A. Verthe, and J. Zymonas, *Die Makromol. Chem.*, **163**, 1 (1973).
18. S. L. Rosen, "Fundamental Principles of Polymeric Materials", John Wiley & Sons, New York (1981).
19. C. A. Ureneck, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **9**, 2273 (1971).
20. T. A. Antkowiak, A. E. Oberster, A. F. Halasa, and D. P. Tate, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **10**, 1319 (1972).
21. L. E. Forman, in "Polymer Chemistry of Synthetic Elastomers"(J. P. Kennedy and E. Tornqvist, eds.), Part II, pp. 552, 567-569. Wiley(Interscience), New York, 1969.
22. M. Kraft, Struktur und Absorptions-spektroskopie der kunststoffe, verlag Chemie (1973).
23. 入門 高分子 特性 解析, 日本 高分子 學會 (1983).