

Poly(ethylene-co-acrylic acid) 공중합체의 화학적 개질 및 광화학반응

채 규 호[†] · 조 치 훈

전남대학교 고분자공학과

(1994년 10월 28일 접수)

Chemical Modification of Poly(ethylene-co-acrylic acid) Copolymer and Their Photochemical Reactions

Kyu Ho Chae[†] and Chi Hoon Cho

Department of Polymer Engineering, Chonnam National University, Kwangju 500-757

(Received October 28, 1994)

요 약 : Poly(ethylene-co-acrylic acid) 공중합체에 SOCl_2 를 반응시켜 acyl chloride기를 도입시킨 다음 phenol, 아닐린, acetophenone oxime을 각각 반응시켜 개질시켰다. acyl chloride 기가 도입된 공중합체에 페놀을 Friedel-Crafts 반응시킨 결과 phenyl ester화된 공중합체가 주로 얻어졌으며 여기에 자외선을 쬐이면 photo-Fries 전위반응이 일어나 케톤기가 생성되었다. N-phenylamide 기가 도입된 공중합체에 254nm의 자외선을 조사하면 아미드의 C-N 결합이 분해되어 페닐 케톤기가 생성되었고 광가교반응이 일어났다. 또한 acetophenone oxime 기가 도입된 공중합체에 자외선을 쬐이면 N-O 결합의 분해에 의해 생성된 라디칼끼리의 짝지음 반응으로 인해 광가교반응이 일어났고 수소추출반응에 의해 -COOH 기가 생성되었다.

Abstract : Acyl chloride group was introduced to poly(ethylene-co-acrylic acid) copolymer by the reaction with SOCl_2 . Three kinds of modified copolymer were prepared by reacting the chlorinated copolymer [I] with phenol, aniline, and acetophenone oxime respectively. Phenyl esterified copolymer [II] was obtained by Friedel-Crafts acylation reaction of phenol with the chlorinated copolymer [I]. Upon irradiation of copolymer [II] with 254nm UV light, a hydroxyphenyl ketone group was produced as a result of photo-Fries rearrangement. Irradiation of N-phenylamidated copolymer [III] with 254nm UV light resulted the formation of aminophenyl ketone group and cross-linking via photocleavage of the amide C-N bond. Upon irradiation of acetophenone oxime esterified copolymer [IV] with 254nm UV light, cross-linking by radical coupling reaction and formation of -COOH group by hydrogen abstraction reaction took place as a result of photocleavage of the N-O bond.

Keywords : polyethylene, modification, photo-crosslinking, photochemical reaction.

서 론

최근에는 저밀도 및 고밀도 폴리에틸렌 뿐만 아니라 가교된 폴리에틸렌도 산업용 고분자로서 널리

사용되고 있다. 이러한 고분자들은 전선이나 케이블의 전기절연재, 열수축파이프, 열수축튜브, 그리고 필름 또는 발포제품 등에 쓰이고 있다. 폴리에틸렌을 적당히 가교시키면 열적 안정성과 전기방

전에 대한 저항성, 용매, 크리프, 응력균열 등에 대한 내성이 현저히 증가하게 된다. 대부분의 공업적인 가교 폴리에틸렌의 생산방법은 전자선 또는 감마선을 사용하거나 peroxide 또는 alkoxy silane에 의한 화학적인 방법을 사용하고 있다.

가교를 시키는 다른 방법 중의 하나는 자외선을 이용하는 것이다. 자외선을 이용한 광가교 반응은 반도체 또는 화상 형성용 포토레지스트 분야 뿐만 아니라, 페인트, 접착제, 잉크, 표면코팅, 복합체 등과 같은 내용제성, 내열성 또는 우수한 기계적 성질이 요구되는 여러분야에서 매우 다양하게 이용되고 있다. 폴리에틸렌을 자외선에 의해 가교시키는 방법은 1950년대부터 연구되어 왔으며¹ 여러가지 방법이 발표되었다.² 예를 들면 광증감제를 이용하여 폴리에틸렌, 폴리비닐알코올 등을 광가교시키거나³ 에틸렌과 광증감기를 가진 단량체와의 공중합체를 광가교 시키는 방법⁴ 또는 폴리에틸렌에 광개시제와 가교제를 넣고 용융상태에서 자외선을 쬐이는 방법^{5~8} 등이 보고되었다. 이러한 빛에 의한 광가교반응을 이용하면 열반응과는 달리 자외선 경화과정에서 분해나 산화가 적게 일어나고 매우 효율적으로 반응이 일어나며 자외선을 다루기가 쉽고 생산비가 절감되며 열에 의한 재료의 변형이 없는 등의 여러가지 잇점이 있다.

본 실험실에서는 고분자의 광화학반응 및 응용에 대한 연구를 진행해 오고 있으며^{9~11} 이 논문에서는 가교된 폴리에틸렌을 합성하는 광화학적인 방법을 모색하기 위하여 폴리에틸렌계 공중합체의 하나인 poly(ethylene-co-acrylic acid)를 화학적으로 개질시켜 3종의 빛에 민감한 관능기인 phenyl ester, phenyl amide, acetophenone oxime ester가 도입된 고분자를 합성하였고 이것들의 광화학반응에 대하여 연구하였다.

실 험

시약과 용매. Ethylene-co-acrylic acid 공중합체는 acrylic acid 함량이 20%인 Aldrich 화학회

사제 시약을 사용하였으며 2,3-butanedione monoxime과 1-phenyl-1,2-propanedione-2-oxime도 같은 회사제 시약을 사용하였다. Thionyl chloride는 산 및 불순물을 제거하기 위하여 quinoline을 가한 후 분별증류하여 사용하였다. DMF는 NaOH를 가한 다음 증류하여 사용하였고, xylene은 P₂O₅ 상에서 분별증류하여 사용하였다. 그리고 acetophenone oxime은 acetophenone에 NH₂OH·HCl을 반응시켜¹² 합성하여 사용하였다.

기기. 자외선/가시광선 흡수 분광기는 오스트레일리아 Varian 회사제 Cary-1을 사용하였으며, 적외선 흡수 분광기는 일본 Shimadzu 회사제 모델 430과 영국의 Mattson 회사제 Polaris TM FT-IR을 사용하였다. DSC는 미국 Perkin-Elmer 회사제 모델 7을 사용하였다. 광화학반응기는 미국 The Southern New England California Ultraviolet 회사제의 Rayonet 광반응기 모델 RPR-100을 사용하였으며 반응물에 자외선이 일정하게 조사될 수 있도록 merry-go-round 장치로 반응물을 회전시키면서 반응시켰고 반응기 내부의 온도는 냉각팬에 의하여 실내온도로 유지하였다.

Poly(ethylene-co-acryloyl chloride)의 합성.

개질된 공중합체 [I]의 합성 : Ethylene-co-acrylic acid 공중합체 1.0g을 xylene 100mL에 녹이고 DMF 2.5mL을 넣은 다음 10mL의 thionyl chloride를 가한 후 80℃로 유지시키면서 하루동안 환류시켰다. 반응이 끝난 후 감압증류하여 미반응의 thionyl chloride와 용매를 제거한 후 남은 고체를 무수 아세톤으로 3번 헹구어 낸 다음 사용하였다.

Poly(ethylene-co-phenyl acrylate)의 합성.

개질된 공중합체 [II]의 합성 : 1g의 공중합체 [I]을 xylene 100mL에 녹인후 aluminum chloride 분말 1g을 첨가한 다음 한시간 정도 저어준다. 이 혼합물에 페놀 1mL를 가한 후 24시간 동안 환류시켰다. 반응이 끝난 후 감압증류하여 용매를 제거하고 메탄올로 2번, 0.1N HCl 용액으로 2번, 증류수로 1번 세척하여 고분자를 얻었다.

Poly(ethylene-co-phenyl acrylamide)의 합성.

개질된 공중합체 [III]의 합성 : 아닐린 4mL를 xylene 5mL에 녹여 적하깔대기에 넣은후 chloride기를 도입한 공중합체 [I] 1g, 피리딘 2mL, 100mL의 xylene를 넣은 용액에 실온에서 적하시켰다. 실온에서 24시간 반응시키고 나서 메탄올에 침전시켜 고분자를 얻었다.

Poly(ethylene-co-acetophenone oxime acrylate)의 합성.

개질된 공중합체 [IV]의 합성 : 1g의 공중합체 [I]을 xylene 100mL에 녹인 후 triethylamine 3mL를 첨가한다. 여기에 1.5g의 acetophenone oxime을 xylene 20mL에 녹여 얼음중탕에서 적하시킨다. 적하가 끝나면 40℃에서 24시간 동안 반응시키고 아세톤에 침전시켜 고분자를 얻었다.

개질된 공중합체의 광화학 반응.

자외선 흡수 스펙트럼의 측정 : 고체상태에서 자외선 조사에 따른 자외선 흡수 스펙트럼의 변화를 관찰하기 위해 개질된 공중합체 0.05g을 THF 10mL에 녹이고 자외선셀에 코팅하여 100℃ 오븐에서 1분간 건조한 다음 254nm 자외선을 조사시킨 후 측정하였다. 자외선 조사시 시료는 광원으로 부터 5cm 위치에 고정시켰다.

적외선 difference 스펙트럼의 측정 : 개질된 공중합체 0.1g을 THF 5mL용액에 녹인 후 유리판에 casting하여 필름을 만든 다음 254nm의 자외선을 조사하기 전과 3시간 동안 조사 후의 적외선 difference 스펙트럼을 관찰하였다.

공중합체 [III]의 잔막울 측정 : THF에 녹인 공중합체 [III]를 자외선셀에 casting하여 254nm에서의 흡광도를 일정하게 맞추고 100℃의 오븐에서 건조시켰다. 시간을 변화시켜 가면서 자외선을 조사한 후 THF에 1분동안 담그고 100℃에서 2분동안 건조시킨 후 등흡수점인 239nm에서의 흡광도의 변화로서 잔막울을 측정하였다.

공중합체 [IV]의 잔막울 측정 : 0.1g의 공중합체 [IV]를 100mL의 xylene에 녹이고 커버글라스에 균일하게 도포한 다음 오븐에서 건조시키고 이때의

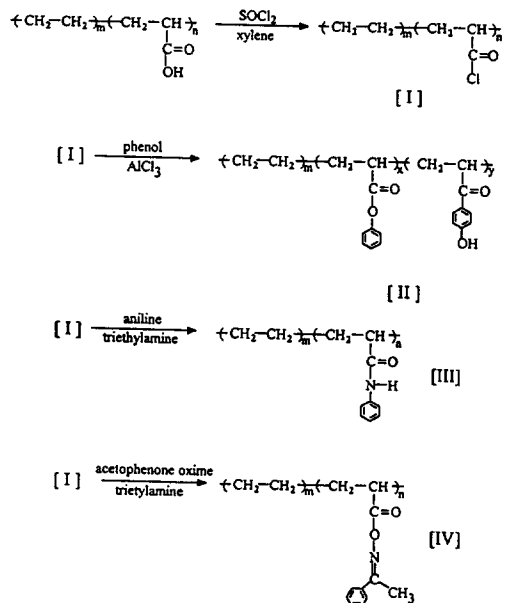
무게(W_1)를 측정하였다. 254nm의 자외선을 조사한 후 60℃의 xylene에서 5분간 담근 다음 건조시켜 무게(W_2)를 측정하였다. 커버글라스의 무게를 W_3 라고 할 때 잔막울은 다음 식과 같이 계산하였다.

$$\text{잔막울}(\%) = 100 \times (W_2 - W_3) / (W_1 - W_3)$$

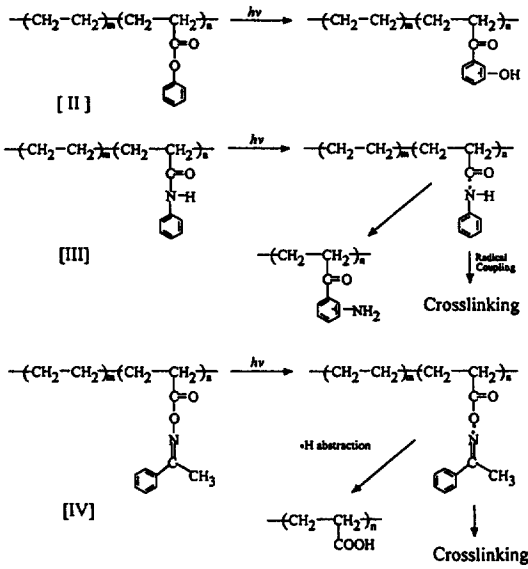
결과 및 고찰

공중합체의 개질. Ethylene-co-acrylic acid 공중합체는 xylene, THF 또는 시클로헥산과 THF의 5:5 혼합용매에 녹았다. 이 공중합체에 광민감기를 도입시키기 위하여 Scheme 1에 보인 바와 같이 개질시켰다. 즉 공중합체를 xylene에 녹이고 SOCl_2 와 반응시켜 acyl chloride 기가 도입된 공중합체 [I]을 만든 다음 이것에 각각 페놀, 아닐린, acetophenone oxime을 반응시켜 공중합체 [II], [III], [IV]를 얻었으며 합성여부는 적외선 스펙트럼으로 확인하였다.

Acyl chloride 기가 도입된 고분자[I]은 약간의 젤화가 일어났으나 xylene에 녹았으며 KBr pellet에 코팅시켜 얻은 적외선 흡수 스펙트럼은 Fig. 1



Scheme 1.



Scheme 2.

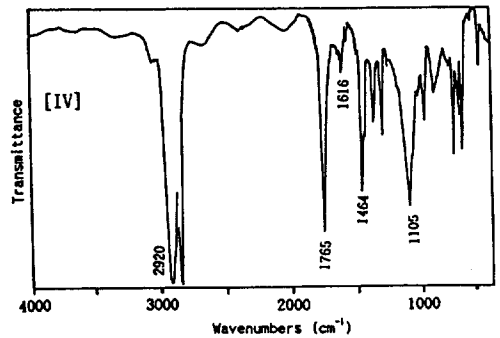
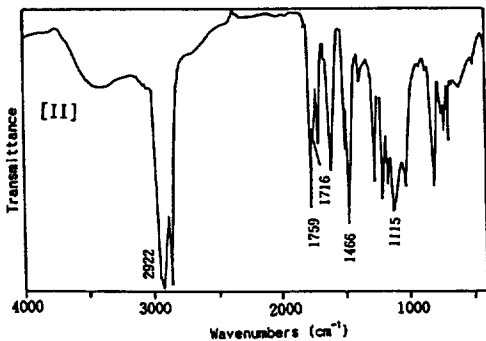
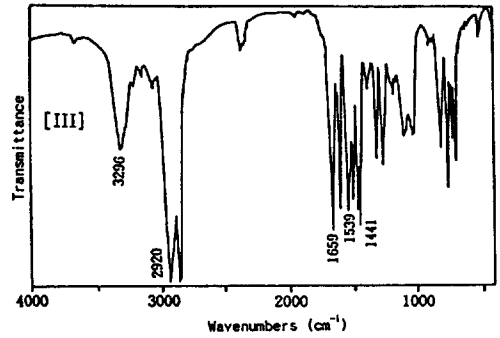
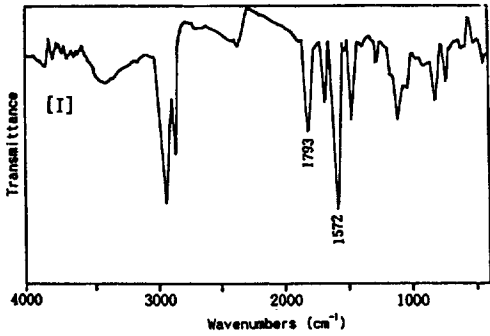


Fig. 1. [I]:IR spectrum of modified copolymer [I], and [II]:that of modified copolymer [II].

Fig. 2. [III] :IR spectrum of modified copolymer [III], and [IV]:that of modified copolymer [IV].

의 [I]과 같다. 1700cm^{-1} 에서 나타나는 $-\text{COOH}$ 의 카보닐기에 의한 흡수띠가 없어지고 1793cm^{-1} 에서 acylchloride에 의한 카보닐기가 나타난 것으로 보아 합성되었음을 알 수 있었다. 공중합체 [I]은 고체상태에서는 비교적 안정하였다.

공중합체 [II]는 페놀에 acyl chloride 기가 도입된 공중합체 [I]을 Friedel-Crafts acyl화 반응시켜 얻었다. 공중합체 [II]는 THF와 xylene에 약간 녹았다. Fig. 1의 [II]는 공중합체 [II]의 적외선 흡수 스펙트럼으로서 3450cm^{-1} 에서 $-\text{OH}$ 기, 1759cm^{-1} 에서 에스테르의 카보닐기 그리고 1716cm^{-1} 에서 방향족 케톤기가 나타났다. 이 결과로 볼 때 페놀과 공중합체 [II]의 Friedel-Crafts acyl화 반응에서는 주로 에스테르가 얻어지고¹³ 아주 적은 양의 케톤기가 생성됨을 알 수 있었다.

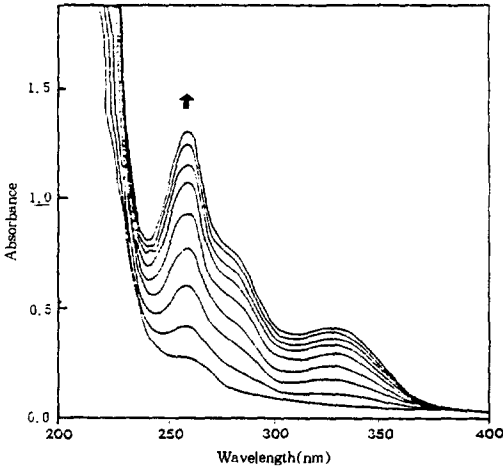


Fig. 3. UV absorption spectral changes of modified copolymer [II] film on the quartz plate upon irradiation with 254nm UV light for 0, 1, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30min.

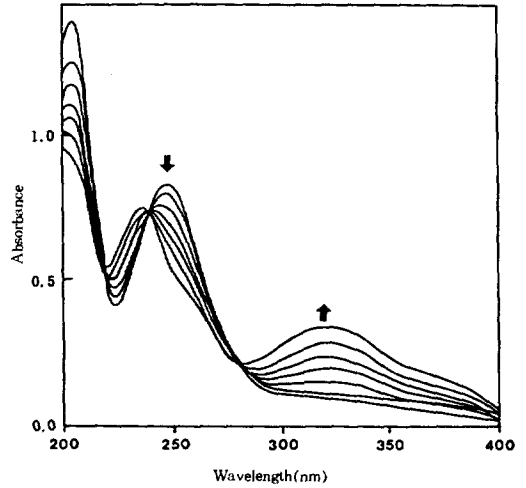


Fig. 5. UV absorption spectral changes of modified copolymer [III] film on the quartz plate upon irradiation with 254nm UV light for 0, 1, 3, 5, 7, 10min.

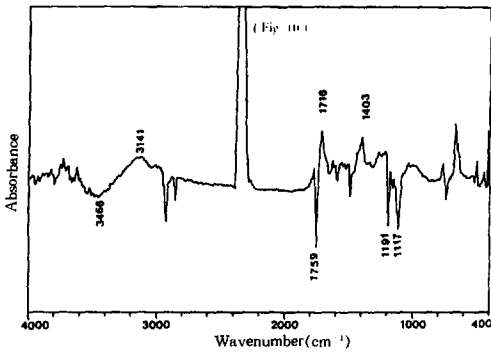


Fig. 4. Difference spectrum of modified copolymer [II] between before and after irradiation with 254nm UV light for 3hrs under air.

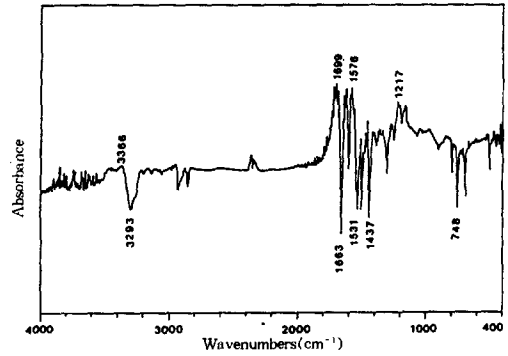


Fig. 6. Difference spectrum of modified copolymer [III] between before and after irradiation with 254nm UV light for 3hrs under air.

공중합체 [III]는 acyl chloride 기가 도입된 공중합체 [I]과 아닐린을 반응시켜 얻었으며 THF와 xylene에 녹았다. Fig. 2의 [III]은 페닐 아미드기가 도입된 공중합체 [III]은 적외선 흡수 스펙트럼으로서 3296cm⁻¹에서 N-H기의 신축운동에 의한 흡수띠가 나타났고 1659cm⁻¹에서 아미드-I, 1539cm⁻¹에서 아미드-II, 1441cm⁻¹에서 아미드-III의 흡수띠가 나타났다.

공중합체 [IV]는 공중합체 [I]에 acetophenone oxime을 반응시켜 얻었으며 합성된 공중합체는

THF와 xylene에 녹았다. Fig. 2의 [IV]는 공중합체 [IV]의 적외선 흡수 스펙트럼으로서 3045cm⁻¹에서 방향족 C-H 신축운동에 의한 흡수띠, 1765cm⁻¹에서 에스테르 카르보닐기, 1105cm⁻¹에서 C-O-N결합에 의한 흡수띠가 나타난 것으로 보아 합성되었음을 확인하였다.

개질된 공중합체의 광화학반응. 페놀에 acyl chloride 기가 도입된 공중합체 [I]을 Friedel-Crafts acyl화 반응시켜 얻은 공중합체 [II]는 적외선 흡수 스펙트럼에 의해 주로 페닐 에스테르화

되었음을 알았으며 이것의 필름에 254nm의 자외선을 조사시킨 시간에 따른 자외선 흡수 스펙트럼의 변화를 관찰한 결과는 Fig. 3과 같다. 자외선 조사시간에 따라 흡광도가 전체적으로 증가하였으며 이것은 고분자 내의 페닐 에스테르기가 photo-Fries 전위반응이 일어나 케톤기가 생성되기 때문이다. 260과 327nm의 최대흡수 파장에서 모두 흡광도가 증가하고 있는데 이것은 260nm의 흡광도 증가는 para 위치로의 재배열에 기인하고, 327nm에서의 증가는 ortho 위치로의 재배열에 기인한다. ¹⁴ 공중합체 [II]의 자외선 조사에 따른 구조변화를 관찰하기 위하여 고분자 필름에 자외선을 조사시키기 전과 254nm 자외선을 3시간 조사시킨 후 적외선 difference 스펙트럼을 측정 한 결과는 Fig. 4와 같다. 1759cm⁻¹에서 에스테르 카르보닐기가 감소되고, 1716cm⁻¹에서 방향족 카르보닐기가 증가하였다. 이 결과는 자외선을 조사함에 따라 photo-Fries 재배열이 일어나 방향족 케톤기가 생성되기 때문이다. 이 고분자는 유기용매에 대한 용해도가 좋지 못하기 때문에 자외선 조사에 따른 가교반응 여부를 관찰하기가 어려웠다.

페닐 아마이드기가 도입된 공중합체 [III]의 필름에 254nm의 자외선을 조사시킨 시간에 따른 자외선 흡수 스펙트럼의 변화를 관찰한 결과는 Fig. 5와 같다. 250nm 부근의 영역에서는 흡광도가 감소하였고, 320nm 부근에서는 흡광도가 증가하고 있으며 238과 278nm에서 등흡수점이 관찰되

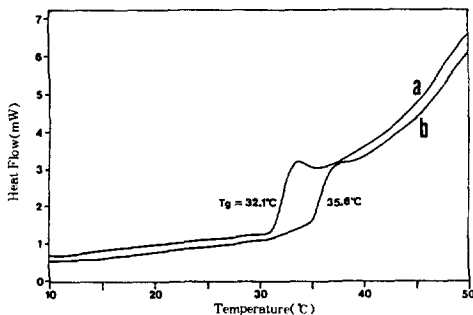


Fig. 7. DSC thermogram of modified copolymer [III] (a) before and (b) after irradiation with 254nm UV light for 10hrs.

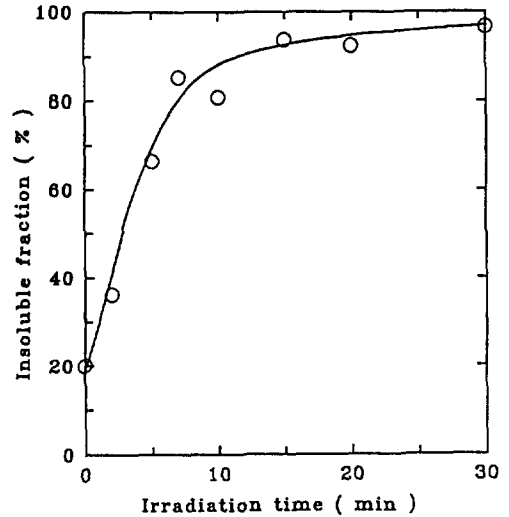


Fig. 8. Insoluble fraction of modified copolymer [III] as a function of irradiation time. Dipping was carried out with THF for 1 min at room temperature.

었다. 이 결과는 공중합체 [III]에 자외선을 조사시키면 아마이드 결합의 절단에 의한 photo-Fries 형의 전위반응이 일어나 방향족 케톤기가 생성되기 때문이다. 공중합체 [III]의 자외선 조사에 따른 구조변화를 관찰하기 위하여 필름에 자외선을 조사시키기 전과 254nm의 자외선을 3시간 조사시킨 후의 적외선 difference 스펙트럼을 관찰한 결과는 Fig. 6과 같다. 3293cm⁻¹에서 N-H 신축운동에 의한 흡수띠는 감소하였으며, 1663cm⁻¹에서 아마이드-I 밴드, 1531cm⁻¹에서 아마이드-II 밴드, 1437cm⁻¹에서 아마이드-III 밴드에 해당하는 흡수띠는 감소하였고, 1699cm⁻¹에서 방향족 케톤기에 해당하는 새로운 흡수띠가 나타났다. 이 결과로부터 공중합체 [III]에 자외선을 조사하면 아마이드 결합이 절단되어 방향족 케톤기가 생성됨을 알 수 있다.

공중합체 [III]에 자외선 조사에 따른 열적 성질의 변화를 관찰하기 위하여 자외선 조사전과 254nm의 자외선을 10시간 동안 조사한 후에 DSC로 T_g의 변화를 관찰한 결과는 Fig. 7과 같다. 자외선을 조사시키기 전에는 32.1°C에서 T_g

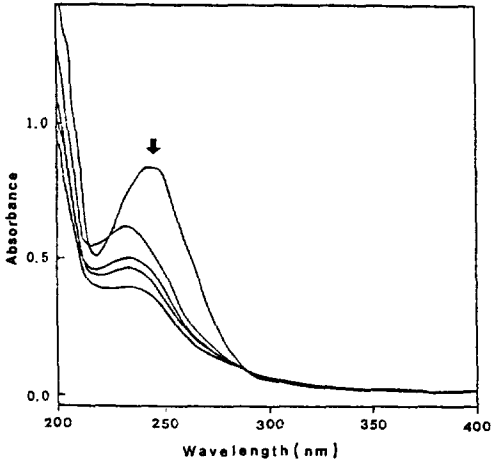


Fig. 9. UV absorption spectral changes of modified copolymer [IV] film on the quartz plate upon irradiation with 254nm UV light for 0, 1, 5, 7, 10min.

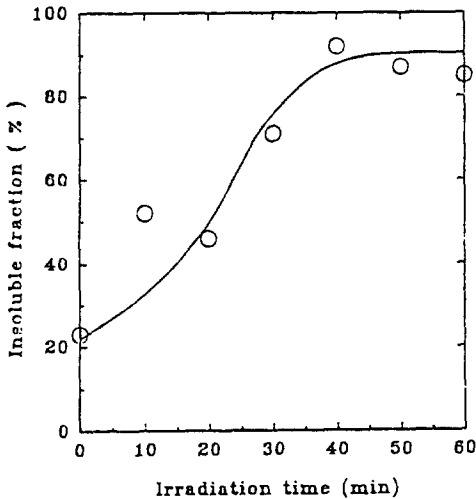


Fig. 10. Insoluble fraction of copolymer [IV] as a function of irradiation time. Dipping was carried out with xylene for 5 min at 60°C.

가 관찰되었으며 자외선을 10시간 조사시킨 후에는 35.6°C에서 T_g 가 나타났다. 일반적으로 T_g 의 상승과 가교도 사이에는 비례적인 관계가 성립한다고 알려져 있으며¹⁵ 따라서 이와같이 자외선 조사에 따라 T_g 가 증가하는 이유는 광가교반응이

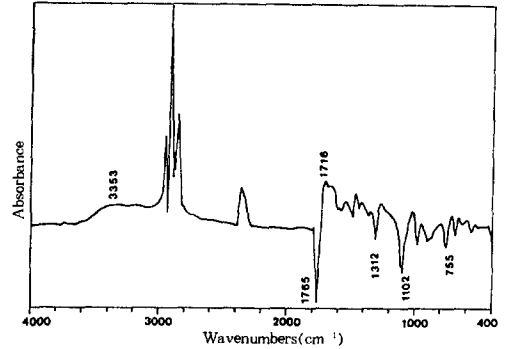


Fig. 11. Difference spectrum of modified copolymer [IV] between before and after irradiation with 254nm UV light for 3hrs under air.

일어나기 때문으로 설명된다. 또한 공중합체 [III]의 광가교반응을 관찰하기 위하여 자외선을 조사에 따른 잔막울(insoluble fraction)을 관찰한 결과는 Fig. 8과 같다. 254nm의 자외선을 조사함에 따라 잔막울이 증가하였으며 따라서 광가교반응이 일어남을 알 수 있었다.

개질된 공중합체 [IV]의 필름에 254nm의 자외선을 조사시킨 시간에 따른 자외선 흡수 스펙트럼의 변화를 나타낸 결과는 Fig. 9와 같다. 스펙트럼에서 자외선의 흡광도가 조사시간에 따라 전체적으로 감소하는 경향을 나타냈는데 이것은 자외선을 조사함에 따라 고분자내의 acetophenone oxime 에스테르기가 분해되기 때문이다. 공중합체 [IV]의 광가교반응을 관찰하기 위하여 254nm의 자외선 조사시간에 따른 60°C의 xylene 용액에서 잔막울을 측정된 결과는 Fig. 10과 같다. 조사시간이 증가함에 따라 잔막울은 점차 증가하였으며 40분 정도 조사한 후에는 가교반응이 거의 완결되었다. 이 결과는 자외선 조사에 의해 광가교반응이 일어남을 보여주고 있다.

공중합체 [IV]의 자외선 조사에 따른 구조변화를 관찰하기 위하여 고분자 필름에 254nm의 자외선을 공기중에서 3시간동안 조사하고 자외선 조사 전과 후의 적외선 difference 스펙트럼을 측정된 결과는 Fig. 11과 같다. 1765cm⁻¹에서 옥심 에스테르 카보닐기에 의한 흡수띠가 감소되었으며

1102cm⁻¹ 에서 C-O-N 결합의 흡수띠가 감소하였다. 또한 3500-3200cm⁻¹ 부근에서 -OH 결합의 신축운동에 의한 흡수띠가 증가되었고 1716cm⁻¹에서 -COOH의 카보닐기에 의한 흡수띠가 증가되었다. 이 결과는 acetophenone 옥심 에스테르기를 가진 공중합체 [IV]가 자외선을 받으면 N-O 결합이 절단되고 여기서 생성된 라디칼 짝지음 반응에 의해서 가교가 일어나거나 carboxyl 라디칼이 수소를 추출하여 산이 생성되는 과정을 거치는 것으로 설명할 수 있다.

결 론

Poly(ethylene-co-acrylic acid) 공중합체를 화학적으로 개질시켜 3종의 빛에 민감한 관능기를 도입한 고분자를 합성하고, 254nm 자외선을 조사한 후 이들의 광화학반응을 연구한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 페닐 에스테르기가 도입된 공중합체 [II]에 자외선을 쬐이면 photo-Fries 전위반응이 일어나 고분자사슬에 o-와 p-hydroxyphenyl 케톤기가 생성되었다.

2. 페닐 아마이드기가 도입된 공중합체 [III]에 자외선을 쬐이면 C-N 결합의 분해로 인해 생성된 라디칼의 photo-Fries 전위반응으로 인해 페닐 케톤기가 생성되었으며 라디칼 끼리의 짝지음반응으로 인해 광가교가 일어났다.

3. Acetophenone oxime 에스테르기가 도입된 공중합체 [IV]는 oxime기의 N-O 결합이 분해되어 생성된 라디칼에서 수소추출반응이 일어나 산이 생성되었고 라디칼 끼리의 짝지음반응으로 인해 가교가 일어났다.

감사의 글 : 이 논문은 1992년도 한국과학재단

의 특정기초연구비(과제번호 92-2500-05-01-3)에 의해 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. G. Oster, G. K. Oster, and H. Moroson, *J. Polym. Sci.*, **34**, 671 (1959).
2. B. Ranby, Y. L. Chen, B. J. Qu, and W. F. Shi, "Photoinduced Crosslinking of Polyethylenes and Unsaturated Polyesters", *Polymers for Advanced Technology*, M. Lewin, Ed., pp. 162-181, VCH, New York, 1988.
3. M. J. Roedel, U. S. Patent 2,484,259 (1949).
4. S. Tocker, U. S. Patent 3,214,492 (1965).
5. Y. Qing, X. Wenying, and B. Ranby, *Polym. Eng. Sci.*, **31**, 1561 (1991).
6. Y. Qing, X. Wenying, and B. Ranby, *Polym. Eng. Sci.*, **31**, 1567 (1991).
7. B. J. Qu and B. Ranby, *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 701 (1993).
8. B. A. Qu and B. Ranby, *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 711 (1993).
9. K. H. Chae and Y. J. Oh, *J. Photopol. Sci. Tech.*, **7**, 183 (1994).
10. K. H. Chae, J. S. Park, and J. S. Chung, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **14**, 655 (1993).
11. K. H. Chae, I. J. Park, and M. H. Choi, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **14**, 614 (1993).
12. R. Adams, J. R. Johnson, and C. F. Wilcox, JR., in "Laboratory Experiments in Organic Chemistry", 7th ed., p. 262, Macmillan Publishing Co., Inc., New York, 1979.
13. J. March, "Advanced Organic Chemistry", 4th Ed., p. 540, John Wiley & Sons Inc., New York, 1992.
14. S. K. L. Li and J. E. Guillet, *Macromolecules*, **10**, 840 (1977).
15. L. E. Nielson, *J. Macromol. Sci., Part C3*, **69** (1969).