

Styrene-Methyl Methacrylate 블록 공중합체가 (Poly(phenylene oxide)/Polystyrene)과 Poly(styrene-co-acrylonitrile)의 계면 장력에 미치는 영향

이 용 옥·김 호 철*·조 원 호†
서울대학교 섬유고분자공학과, *효성 T&C 중앙연구소
(1997년 9월 13일 접수)

The Effect of Styrene-Methyl Methacrylate Block Copolymers on the Interfacial Tensions between (Poly(phenylene oxide)/Polystyrene) and Poly(styrene-co-acrylonitrile)

Yong Uk Lee, Ho Cheol Kim*, and Won Ho Jo†

Department of Fiber and Polymer Science, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

*Central Research Institute, Hyosung T&C Co., Anyang 430-080, Korea

(Received September 13, 1997)

요약: Styrene-methyl methacrylate 블록 공중합체가 (poly(phenylene oxide)/polystyrene) (PPO/PS)와 poly(styrene-co-acrylonitrile) (SAN)의 계면 장력에 미치는 영향을 imbedded fiber retraction (IFR) 방법을 이용하여 측정하였다. 블록 공중합체가 첨가됨에 따라 (PPO/PS)와 SAN의 계면 장력은 저하하였으며 블록 공중합체의 methyl methacrylate 블록의 길이가 긴 경우에 더욱 현저한 저하를 나타내었다. 블록 공중합체를 함유한 SAN에 가했을 경우가 (PPO/PS) 매트릭스에 가한 경우보다 더 낮은 블록 공중합체의 농도에서 더 큰 계면 장력의 감소를 나타내었다. 이러한 결과들은 주사전자현미경 (SEM)에 의한 모폴로지 관찰결과와 잘 일치하였다.

ABSTRACT: The effect of styrene-methyl methacrylate block copolymers on the interfacial tensions between (poly(phenylene oxide)/polystyrene) (PPO/PS) and poly(styrene-co-acrylonitrile) (SAN) was examined by the imbedded fiber retraction (IFR) method. It was found that the interfacial tension between (PPO/PS) and SAN decreases with increasing the amount of the block copolymer and the block copolymer containing longer PMMA block is more effective in reduction of interfacial tension than the block copolymer of shorter PMMA block. When the block copolymers were added into SAN fiber, the reduction in interfacial tension was larger as compared with the case when the block copolymers were added to the (PPO/PS) matrix. These results were very consistent with the results of SEM observations: more regular and finer dispersion was observed when the block copolymers were added to the blend system.

Keywords: interfacial tension, block copolymer, IFR method.

서 론

공업적으로 사용되고 있는 많은 수의 고분자 블렌드는 비상용성 다성분계이며 이러한 고분자 블렌드는

일반적으로 상호 보완적인 구성 고분자들의 고유한 물성 외에도 비상용성에 기인하는 특징적인 상구조의 형태 (morphology)에 따라 독특한 물성이 부가적으로 나타나게 된다.^{1,2} 비상용성 다성분계 블렌드의 경

우 최종적으로 요구되는 물성을 발현하기 위해서는 거시적으로 균일하다고 할 수 있을 정도의 작은 상구조를 나타낼 수 있는 적절한 계면 장력과, 외부에서 가해지는 응력과 변형을 상구조의 파괴없이 완화시킬 수 있는 계면 접착력이 필요한 것으로 알려져 있다. 그러므로 두 고분자간의 계면 장력은 비상용성 고분자의 상구조 형성에 가장 중요한 인자이며, 따라서 고분자간의 계면 장력을 실험적으로 정확하게 측정하려는 노력이 오랫동안 많은 연구자들에 의하여 행하여져 왔다.³

그러나 고분자 물질의 경우 저분자 물질과는 달리 높은 용융점도로 인해 평형상태에 도달하기까지 긴 시간이 요구되며, 그에 따른 열분해의 가능성 때문에 보통의 방법에 의한 고분자의 계면 장력 측정은 용이하지 못하며, 따라서 제한된 몇몇 방법들만이 사용되어 왔다. 고분자 물질의 계면 장력 측정 방법은 크게 평형상태 측정법 (equilibrium method)과 동적 방법 (dynamic method)으로 나뉘어 질 수 있는데 그 중 평형상태 측정법인 pendant drop method나⁴⁻⁷ sessile drop method,⁸ capillary rise method⁹ 등은 모두 측정에 시간이 오래 걸리고 고점도의 고분자에는 적용하기에 많은 제한이 따른다. 최근에는 dynamic method를 사용하여 계면 장력을 측정하는 연구가 활발히 진행되고 있는데, 그러한 방법들로는 Palierne 이¹⁰⁻¹² 제안한 방법, breaking thread method¹³⁻¹⁵ 및 imbedded fiber retraction (IFR)¹⁶⁻²¹ 방법 등을 들 수 있다. Palierne이 제안한 방법은 각 상들의 선형 점탄성 성질, 분산상의 크기 분포, 그리고 계면 장력의 함수로 나타내어지는 선형 점탄성 조성 방정식 (linear viscoelastic constitutive equation)과 실험적으로 얻어진 점탄성 및 분산상의 크기분포 자료들의 fitting에 의해 계면 장력을 측정하는 방법이다. Breaking thread method는 섬유형태의 용융된 고분자의 capillary instability를 이용하는 방법이며 IFR 방법은 매트릭스에 삽입된 단섬유의 수축 (retraction)을 시간별로 측정하여 계면 장력을 얻는 방법이다.

블록 공중합체 또는 그래프트 공중합체에 의한 비상용성 고분자 블렌드의 상구조 조절에 관한 연구는 여러 연구자들에 의해 진행되어 왔으며 일반적으로 공중합체의 구조가 단순할수록 그 상용화 효과는 큰 것으로 알려져 있으나, 실험적인 방법으로 공중합체에 의한 계면 장력의 변화를 직접 측정된 연구는 드물다.^{21,22}

본 연구에서는 A와 B의 비상용성 고분자 블렌드 계에 A, B와 각각 상용성을 가지는 C와 D로 이루어져 있는 블록 공중합체를 첨가하였을 경우의 계면 장력의 변화를 관찰하기 위하여 계면 장력 측정은 IFR 방법으로, A와 B 고분자로는 poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide)(PPO)/polystyrene (PS)와 poly(styrene-co-acrylonitrile)(SAN)을 그리고 C/D 블록 공중합체로는 styrene-methyl methacrylate 블록 공중합체 (PS-*b*-PMMA)를 사용하였다.

실 험

시료. PS-*b*-PMMA는 *sec*-butyllithium을 개시제로 하여 문헌에 제시된 바와 같이 음이온 리빙중합법으로 합성하였다.²³ 실험에 사용된 시약은 특급 시약을 사용하였으며 문헌에 제시된 표준방법에 의해 정제하여 사용하였다.²⁴ 블록 공중합체는 PMMA블록의 길이에 따라 SM1과 SM2로 지칭하였다. PPO, PS, SAN 고분자는 상업용으로 생산되는 것을 추가 정제없이 사용하였다. 본 실험에 사용된 고분자 시료들의 특성을 Table 1에 제시하였다.

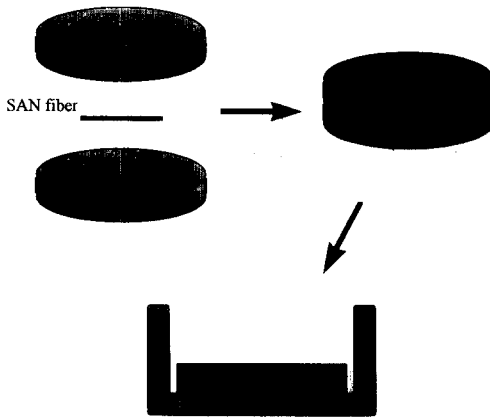
Zero-Shear 점도 측정. 매트릭스와 섬유를 구성하는 고분자의 zero-shear 점도는 cone and plate fixture를 사용하여 RMS 800으로 측정하였다. 240 °C에서 oscillatory mode로 측정된 η' 값을 zero-shear 영역으로 외삽하여 얻었으며 각 고분자의 zero-shear 점도를 Table 1에 제시하였다.

시편 준비. 모든 시료는 60 °C 진공 중에서 5일간 건조하였다. SAN 섬유는 질소 기류하에서 melt pool로부터 직접 당겨올려 만들었으며 만드는 과정에서 생겼을 수 있는 잔류 응력을 없애주기 위해 150 °C에서 10분간 annealing한 후 사용하였다. PPO/PS 블렌드는 30/70 비율로 클로로포름 용액 상태에서 혼합한 후 과량의 메탄올에 침전시켜서 얻었으며 (PPO3로 지칭한다.), 이것을 압축 성형 방법으로 두께 1 mm, 반지름 20 mm의 디스크 형태로 만들어 매트릭스로 사용하였다. 블록 공중합체는 SAN 섬유 또는 PPO3 매트릭스상에 첨가되었다.

Imbedding 및 Retraction 관찰. PPO3 매트릭스 내에 SAN 섬유를 파묻기 위하여 Fig. 1에 보이는 것처럼 섬유를 매트릭스 디스크 사이에 위치시킨 후

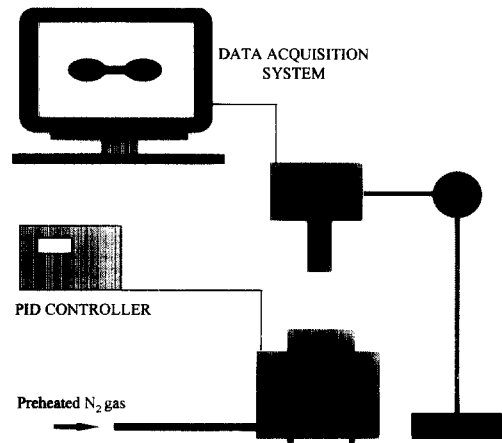
Table 1. Characteristics of Polymers Used in This Study

	molecular weight (Mw) (kg/mol) ^a	polydispersity	zero-shear viscosity (Pa s)	source
homopolymers				
polystyrene (PS)	27	2.79	232.3	Cheil Ind.
poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) (PPO)	3.5	-	4824.8 ^b	General Electric Co.
poly(styrene- <i>co</i> -acrylonitrile) (SAN) ^c	13	-	226.1	LG Chem.
PS- <i>b</i> -PMMA copolymers				
SM1	122(PS/PMMA:64/58)	1.07	-	synthesized
SM2	74(PS/PMMA:64/10)	1.06	-	synthesized

^a Determined by GPC.^b Zero-shear viscosity of PPO/PS 30/70 blend.^c AN content : 24 mol%.**Figure 1.** Schematic procedure for sample preparation.

파이렉스로 된 시료 용기에 넣고 170 °C로 승온시켜 매트릭스를 녹여 섬유를 완전히 파묻었다. 이때 불순물과 섬유 주변에 기포가 생기지 않도록 각별히 주의한다. Fig. 2에 보이는 바와 같은 측정 장치로 파이렉스 시료 용기를 240 °C로 승온하여 그 온도에서 섬유의 시간에 따른 길이와 모양의 변화를 관찰하였다. 섬유의 길이와 모양의 변화는 산소와의 접촉에 의한 열분해를 막아주기 위해 미리 예열된 질소가스를 purging하는 동안 Ultimage software가 장착된 Macintosh 컴퓨터에 연결되어 있는 CCD 카메라를 이용하여 관찰하였다. 계면 장력은 시료당 5회를 측정하여 평균값 및 오차범위를 나타내었다.

계면 장력 측정 (IFR Method). IFR 방법은 용융 상태에서 두 고분자간의 계면 장력을 매트릭스내에 파묻혀 있는 섬유형태의 고분자의 수축으로부터 측정

**Figure 2.** Schematic diagram of IFR apparatus.

하는 방법이다. Cohen 등에¹⁷ 의하면 고분자 매트릭스내에 파묻힌 섬유의 수축은 수축의 driving force 인 계면 장력과 섬유의 기하학적 형태에 의해 좌우되는 점도 저항의 평형에 의해 결정된다. 상세한 이론적 배경은 타 문헌에¹⁶⁻¹⁸ 보고되어 있으며 간략히 정리하면 아래와 같다.

섬유의 형태를 양 끝단이 반구 형태인 원통형 (cylinder with hemispherical caps)으로 가정하면 섬유의 수축에 의한 형태 변화는 표준화된 원통 (normalized cylinder) 반경 r 의 함수로 나타내어질 수 있다.

$$f(r) = \frac{3}{2} \ln \left[\frac{(1+r+r^2)^{1/2}}{1-r} \right] + \frac{3^{3/2}}{2} \tan^{-1} \left[\frac{3^{1/2} r}{2+r} \right] - \frac{1}{2} r - 4r^{-2} \quad (1)$$

여기에서 $r=R/R_0$ 이며 R 은 시간 t 에서의 원통 반경, R_0 는 $t=\infty$ 에서의 반경으로 섬유 부피 V_f 와 관계식 $(3/4V_f/\pi)^{1/3}$ 로부터 계산될 수 있다. 수축 과정중 시간 t 에 대한 r 을 측정할 수 있으며 $f(r)$ 과 t 와는 식 (2)로 나타내어진다.

$$f(r) = \lambda^{-1} t + f(r_e) \quad (2)$$

여기에서 $r_e=R_e/R_0$, $\lambda=\eta_e R_0/\gamma_{12}$ 이며 R_e 는 시간 $t=0$ 에서의 반경이다. η_e 는 유효 점도로 $\eta_e=(\eta_m+\alpha\eta_f)/(1+\alpha)$ 로 표시될 수 있으며, α 는 실험적으로 1.7의 값을 가지며 η_f 와 η_m 은 각각 섬유와 매트릭스의 zero-shear 점도이다. 계면 장력은 식 (2)의 $f(r)$ 과 t 의 플롯에서 직선의 기울기로부터 구해진다.

모폴로지 관찰. PPO3와 SAN을 30/70 비율로 Mimi-Max molder (CS-MMX, Custom Scientific Instruments, Inc.)를 이용하여 240 °C에서 용융 혼련하였다. 블록 공중합체의 영향을 살펴보기 위하여 1, 3 및 5 wt%의 블록 공중합체를 첨가, 혼련하여 관찰하였다. 블랜드 시료를 액체질소 중에서 과단하여 그 단면을 주사전자현미경 (scanning electron microscopy, Jeol JSM-840A)으로 관찰하였다. SEM 사진을 Ultimage software를 이용하여 분산상의 평균 크기와 크기 분포를 관찰하였다.

결과 및 고찰

계면 장력. Fig. 3은 PPO3 매트릭스내에 파묻힌 SAN 섬유의 시간 경과에 따른 수축 과정의 모양 변화를 찍은 사진이다. 초기의 원통형 섬유형태에서 수축 과정 중간에 약간 dumbbell 형태를 거쳐 구형으로 모양이 변화해 가는 것을 관찰할 수 있다. 수축 과정 중간의 원통 형태에서 약간 벗어난 dumbbell 형태로의 편향은 IFR 방법의 가정에 일치되지 않는 부분이며, 이러한 현상은 상대적으로 용융 점도가 낮은 SAN을 섬유로 사용하는 경우 그 반대의 경우보다 편향을 줄일 수 있다. 식 (2)에 따라 PPO3/SAN 계에 대한 $f(r)\eta_e R_0$ 와 시간 t 의 플롯을 Fig. 4에 나타내었다. 이 플롯의 직선의 기울기는 계면 장력 γ_{12} 를 나타내고 있으며 PPO3와 SAN의 경우 그 값은 2.1 ± 0.27 dyn/cm으로 측정되었다. PPO3와 SAN의

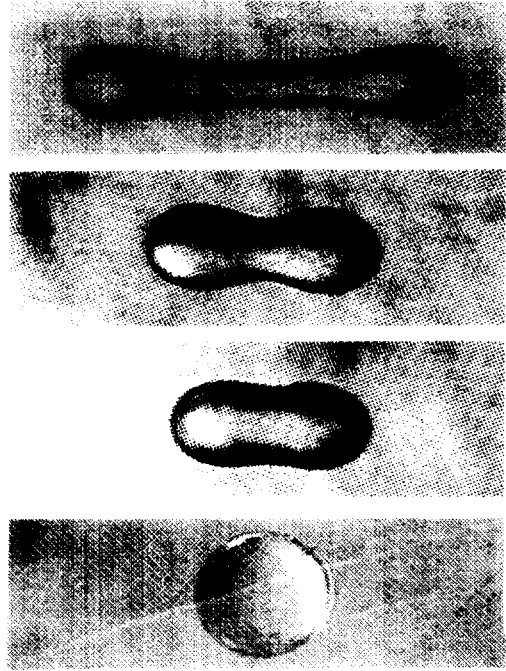


Figure 3. Sequence of photographs of a retracting SAN fiber in PPO3 matrix.

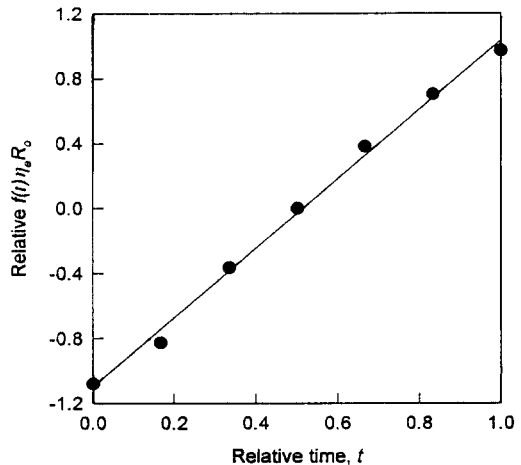


Figure 4. A plot of $f(r)\eta_e R_0$ vs. time t for PPO3/SAN.

계면 장력값은 문헌에 보고된 바는 없으나 IFR 방법으로 측정된 PS/PMMA의 계면 장력¹⁶ 1.1 ± 0.28 dyn/cm와 PC/PMMA의 계면 장력¹⁸ 1.44 ± 0.16 dyn/cm 값과 비교하면 합리적인 값으로 생각된다.

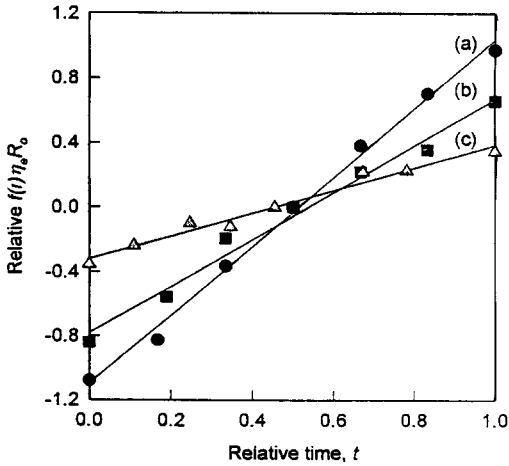


Figure 5. Plots of $f(r)\eta_e R_0$ vs. time t for PPO3/SAN: (a) without SM1; (b) 1 wt% SM1 added; (c) 3 wt% SM1 added. SM1 is added into the PPO3 matrix.

Fig. 5는 SM1 블록 공중합체를 PPO3 매트릭스내에 1 wt% 및 3 wt% 첨가했을 경우의 PPO3/SAN 계의 $f(r)\eta_e R_0$ 값과 시간 t 의 플롯이다. 전술한 바와 같이 직선의 기울기로부터 계면 장력 γ_{12} 을 구할 수 있으며, SM1 블록 공중합체의 양이 1, 3 wt%로 증가함에 따라 직선의 기울기가 작아지는 경향을 볼 수가 있다. 즉 블록 공중합체 SM1을 첨가함에 따라 계면 장력이 작아지는 경향을 나타낸다. 이러한 결과는 이미 보고된²⁵ 서로 상용성이 없는 A와 B의 블렌드에 A, B와 각각 상용성을 가지는 C와 D로 구성된 블록 공중합체 (C-b-D)를 가했을 경우 블록 공중합체가 계면 활성을 나타내어 상용화 효과를 나타내는 사실과 잘 일치하고 있다. PMMA블록의 길이가 다른 두 종류의 블록 공중합체 SM1과 SM2에 대하여 블록 공중합체의 첨가량에 따른 계면 장력의 감소를 나타내면 Fig. 6과 같다. 두 종류의 블록 공중합체가 각각 계면 장력에 미치는 영향을 비교해 보면 상대적으로 PMMA블록의 길이가 긴 SM1이 첨가되었을 경우가 SM2가 첨가된 경우보다 더 큰 계면 장력의 저하를 나타내어 SM1의 경우 약 3 wt%의 블록 공중합체를 첨가하였을 때 약 64%의 계면 장력의 저하를 가져오나, SM2의 경우는 5 wt% 첨가시에 약 45%의 계면 장력 저하를 나타낸다. 이 결과는 A/B/C-b-D계의 경우 블록 공중합체에 의한 계면 활성 효

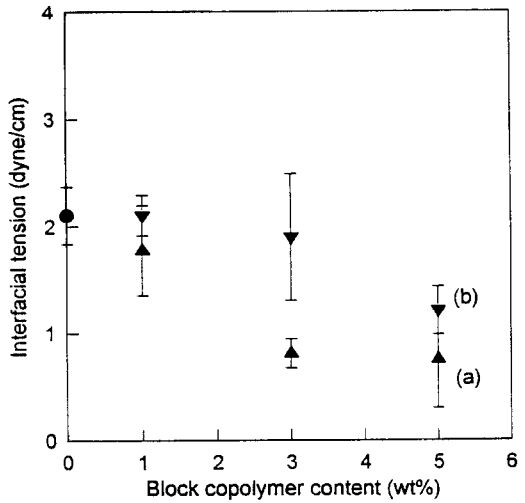


Figure 6. Interfacial tension as a function of block copolymer content in the PPO3 matrix of PPO3/S5/AN: (a) SM1; (b) SM2.

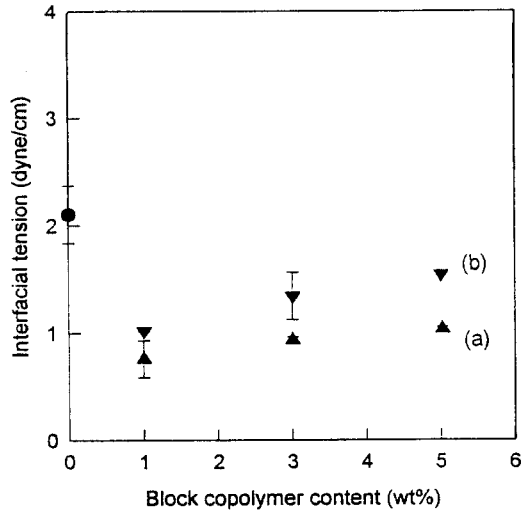


Figure 7. Interfacial tension as a function of block copolymer content in the SAN fiber of PPO3/SAN: (a) SM1; (b) SM2.

과는 A와 C, B와 D의 분자량의 비에 상관없이 나타나나 계면 장력의 감소 정도는 블록 공중합체 내의 해당 블록의 분자량이 클수록 더 효과적이어서 SM1의 경우((SM1의 PMMA)/SAN=58/13)가 SM2의 경우((SM2의 PMMA)/SAN=10/13)보다 더 큰 계면 장력의 감소를 가져오는 것을 나타낸다.

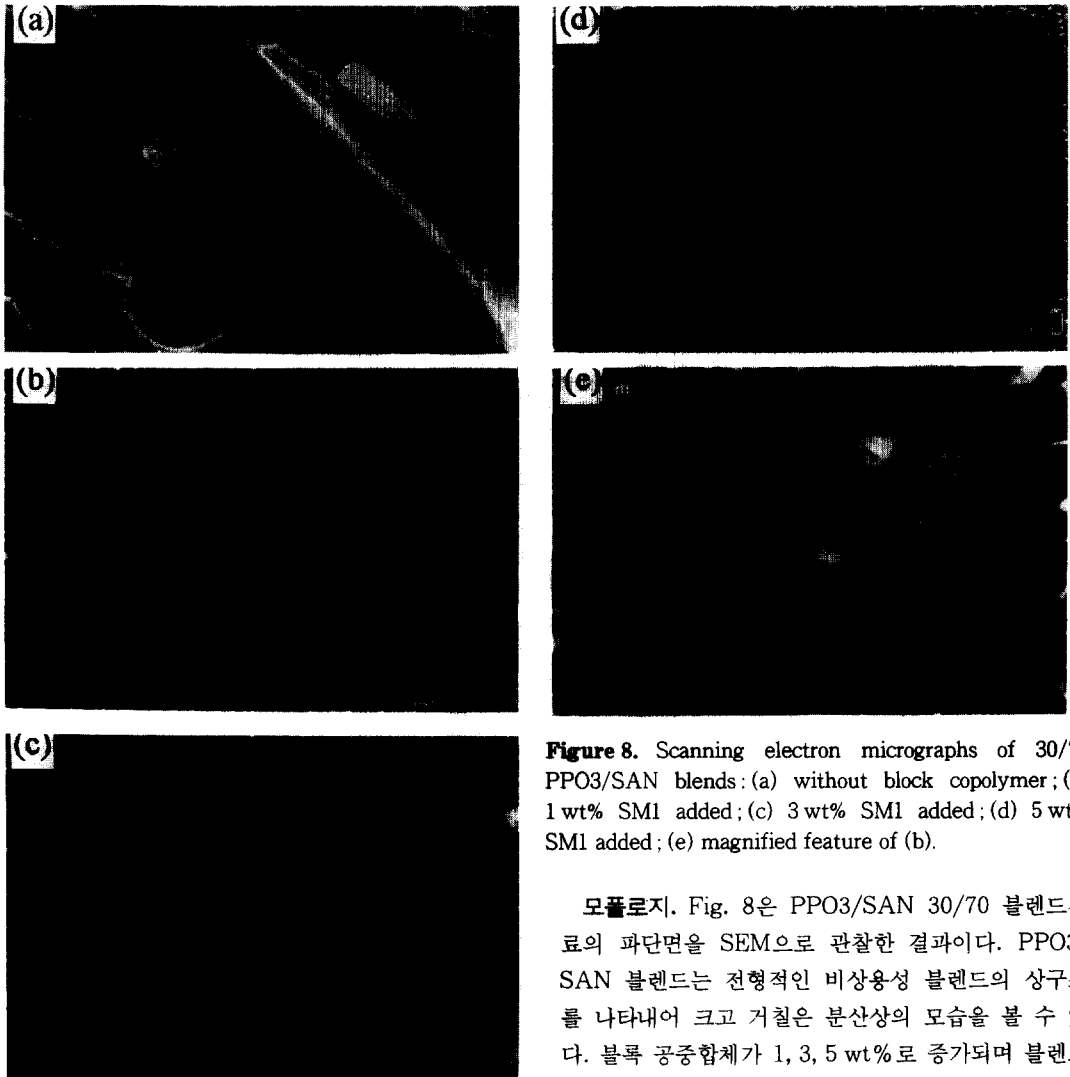


Figure 8. Scanning electron micrographs of 30/70 PPO3/SAN blends: (a) without block copolymer; (b) 1 wt% SM1 added; (c) 3 wt% SM1 added; (d) 5 wt% SM1 added; (e) magnified feature of (b).

Fig. 7은 SAN 섬유내에 블록 공중합체 SM1과 SM2를 첨가했을 때의 계면 장력의 변화를 나타낸 것이다. 1%의 블록 공중합체를 첨가함에 따라 SM1 경우는 약 64%, SM2의 경우는 약 55%의 감소를 보이고 있다. 이와 같이 SAN 섬유내에 블록 공중합체를 첨가했을 경우 소량의 블록 공중합체에 의해서도 계면 장력의 저하가 현저한 것은 상대적으로 점도가 낮은 SAN 섬유 내의 블록 공중합체가 좀 더 빠르게 PPO3/SAN의 계면으로 이동한 것에 기인하는 것으로 생각된다.

모폴로지. Fig. 8은 PPO3/SAN 30/70 블렌드시료의 파단면을 SEM으로 관찰한 결과이다. PPO3/SAN 블렌드는 전형적인 비상용성 블렌드의 상구조를 나타내어 크고 거칠은 분산상의 모습을 볼 수 있다. 블록 공중합체가 1, 3, 5 wt%로 증가되며 블렌드에 첨가됨에 따라 분산상인 PPO3의 상모양이 더욱 균일해지고 작아지는 것을 볼 수 있다. 또한 계면을 확대해 보면(Fig. 8 (e)) 블록 공중합체를 첨가한 경우에 분산상과 연속상의 계면에 상호작용 흔적을 관찰할 수 있어 계면 접착력이 향상되었음을 알 수 있다. Fig. 9는 Ultimage software를 이용한 분산상의 크기분포를 나타낸 것이다. 블록 공중합체가 각각 1, 3 wt% 첨가되었을 경우에 SM1 블록 공중합체를 첨가한 경우가 SM2 블록 공중합체를 첨가한 경우보다 더 작고 보다 균일한 분산상의 분포를 보인다. 비상용성 혼합물의 분산상의 크기와 계면 장력간의 상관 관계에 대한 연구는^{26,27} 오랫동안 진행되어 왔으

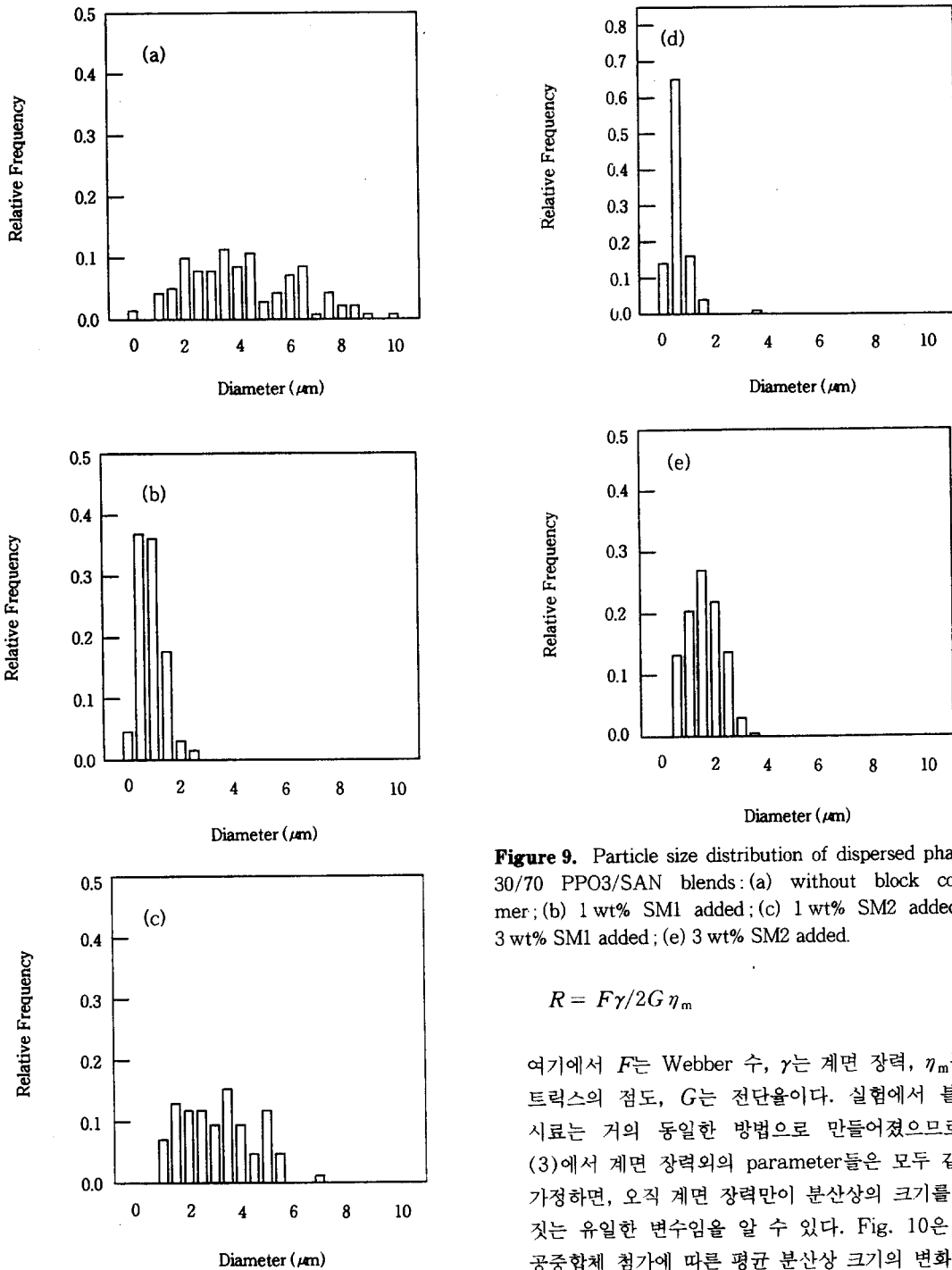


Figure 9. Particle size distribution of dispersed phase in 30/70 PPO3/SAN blends: (a) without block copolymer; (b) 1 wt% SM1 added; (c) 1 wt% SM2 added; (d) 3 wt% SM1 added; (e) 3 wt% SM2 added.

$$R = F\gamma/2G\eta_m \quad (3)$$

여기에서 F 는 Webber 수, γ 는 계면 장력, η_m 는 매트릭스의 점도, G 는 전단율이다. 실험에서 블렌드 시료는 거의 동일한 방법으로 만들어졌으므로 식 (3)에서 계면 장력외의 parameter들은 모두 같다고 가정하면, 오직 계면 장력만이 분산상의 크기를 결정짓는 유일한 변수임을 알 수 있다. Fig. 10은 블록 공중합체 첨가에 따른 평균 분산상 크기의 변화를 나타낸 것이다. 즉 블록 공중합체의 함량이 증가할수록 평균 분산상의 크기가 감소하며 SM1의 경우가 SM2

며, Taylor의 식에 따르면 분산상의 평균 크기 R 은 다음과 같은 간단한 식으로 주어진다.

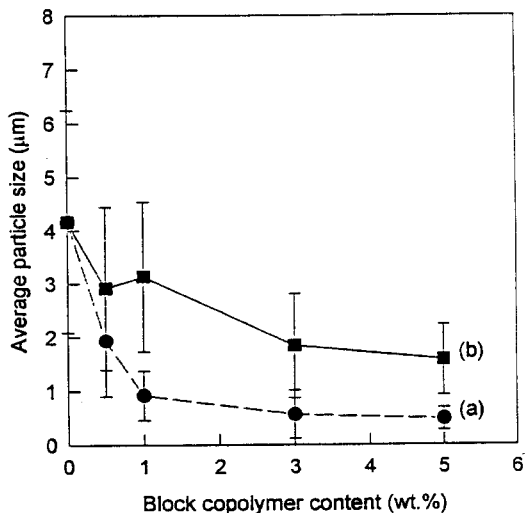


Figure 10. Average particle size of dispersed phase in 30/70 PPO3/SAN blends as a function of block copolymer contents : (a) SM1 ; (b) SM2.

의 경우보다 평균 분산상의 크기 감소가 더욱 현저하였다. 이러한 SEM의 결과는 앞의 계면 장력 측정의 결과 (Fig. 6 및 7)와 매우 잘 일치함을 알 수 있다.

결 론

Styrene-methyl methacrylate 블록 공중합체가 (PPO/PS)와 SAN의 계면 장력에 미치는 영향을 IFR 방법을 이용하여 측정하였다. 블록 공중합체가 첨가됨에 따라 PPO3와 SAN 사이의 계면 장력은 감소하였다. 계면 장력의 감소는 블록 공중합체의 methyl methacrylate 블록의 길이가 긴 경우에 더 컸으며, 섬유상인 SAN내에 블록 공중합체를 가했을 경우가 PPO3 매트릭스내에 가한 경우보다 더 현저한 계면 장력의 감소를 나타내었다. 이러한 결과들은 SEM 관찰에 의한 분산상의 크기 및 분포 변화의 관찰 결과와 잘 일치하였다.

참 고 문 헌

1. D. R. Paul and S. Newman eds., "Polymer Blends", Academic Press, New York, 1978.
2. D. R. Paul and L. H. Sperling, "Multicomponent Poly-

- mer Materials", American Chemical Society, Washington, 1986.
3. S. Wu, "Polymer Interface and Adhesion", Marcel Dekker, New York, 1982.
4. S. Wu, *J. Phys. Chem.*, **74**, 612 (1970).
5. R. J. Roe, *J. Coll. Int. Sci.*, **31**, 228 (1969).
6. S. H. Anastasiadis, J. K. Chen, and J. T. Koberstein, *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 1410 (1986).
7. K. H. Nam and W. H. Jo, *Polymer*, **36**, 19, 3727 (1995).
8. T. Sakai, *Polymer*, **6**, 659 (1965).
9. H. Edward, *J. Appl. Polym. Sci.*, **12**, 2213 (1968).
10. D. Graebing, R. Muller, and J. F. Parlierne, *Macromolecules*, **26**, 320 (1993).
11. C. Lacroix, M. Bousmina, P. J. Carreau, B. D. Favis, and A. Michael, *Polymer*, **37**, 2939 (1996).
12. J. F. Parlierne, *Rheol. Acta*, **29**, 204 (1990).
13. S. Tomotika, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A150**, 322 (1935).
14. D. C. Chappellear, *Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., Polym. Prepr.*, **5**, 363 (1964).
15. P. H. M. Elemans, J. M. H. Janssen, and H. E. H. Meijer, *J. Rheol.*, **34**, 1311 (1990).
16. C. J. Carriere, A. Cohen, and C. B. Arends, *J. Rheol.*, **33**, 681 (1989).
17. A. Cohen and C. J. Carriere, *Rheol. Acta*, **28**, 223 (1989).
18. C. J. Carriere and A. Cohen, *J. Rheol.*, **35**, 205 (1991).
19. R. L. Sammler, R. P. Dion, C. J. Carriere, and A. Cohen, *Rheol. Acta*, **31**, 554 (1992).
20. P. C. Ellingson, D. A. Strand, A. Cohen, R. L. Sammler, and C. J. Carriere, *Macromolecules*, **27**, 1643 (1994).
21. J. Kirjava, T. Rundqvist, R. Holsti-Mittinene, M. Heino, and T. Vainio, *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 1069 (1995).
22. D. J. Ihm and J. L. White, *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 1 (1996).
23. M. Morton, "Anionic Polymerization: Principles and Practice", Academic Press, New York, 1983.
24. D. D. Perrin and W. L. F. Armarego, "Purification of Laboratory Chemicals", Pergamon Press, 1988.
25. W. H. Jo, H. C. Kim, and D. H. Baik, *Macromolecules*, **24**, 2231 (1991).
26. S. Wu, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 335 (1987).
27. T. Tang and B. Huang, *Polymer*, **35**, 281 (1994).