

에너지화 결합제인 Poly(glycidyl nitrate)의 중합에 관한 연구

전 용 구 · 김 재 경 · 함 덕 순 · 권 영 환 · 김 진 석

국방과학연구소, 1-3-5

(1992년 10월 28일 접수)

A Study on the Polymerization of Energetic Poly(glycidyl nitrate)

Young-Gu Cheun, Jae-Kyung Kim, Derk-Soon Ham, Young-Hwan Kwon, and Jin-Seuk Kim

1-3-5, Agency for Defense Development, Taejeon, P. O. Box 35, Yuseong, 305-600, Korea

(Received October 28, 1992)

요 약 : 복합화약인 plastic-bonded explosives(PBX's)에 적용할 에너지 함유 선폴리머인 poly(glycidyl nitrate)(PGN)을 합성하고, 열역학적 변수를 측정하였다. Epichlorohydrin(EP)을 출발물질로 glycidyl nitrate(GN)를 합성하였고, 이를 양이온 개환중합하여 PGN을 합성하였다. GC를 이용하여 중합도중 반응하지 않은 단량체의 농도를 측정하였으며, 이로부터 반응속도, 각 반응온도에서 구한 천정온도(T_c)로부터 열역학적 변수를 계산하였다. GN의 주입속도와 개시제 및 촉매의 양을 조절하여 PGN을 중합하였으며, PGN의 수평균 분자량($\bar{M}_n$)은 1400이고 polydispersity는 1.31이었다. OH 당량은 0.8 eq/kg이며, T_g 가 -31.9°C , 점도가 300 poise인 특성을 나타내었다.

Abstract : We synthesized energetic poly(glycidyl nitrate)(PGN) for plastic-bonded explosive and measured its thermodynamic parameters. Glycidyl nitrate(GN) as a monomer was synthesized from nitration of epichlorohydrin(EP), and then polymerized by cationic ring opening polymerization. The unreacted monomer concentration was measured by GC. Thermodynamic parameters were obtained from the ceiling temperature(T_c) values of 1 mole monomer at each reaction temperature. We varied feed rate of monomer, concentration of initiator and monomer to control molecular weight and polydispersity of PGN. Number average molecular weight($\bar{M}_n$), polydispersity, hydroxyl number and glass transition temperature, viscosity of PGN were 1400, 1.31, 0.8 eq/kg, -31.9°C , and 300 poise respectively.

서 론

에너지함량이 증대된 복합화약등에 적용할 수 있는 에너지화 결합제로 azide기를 함유한 glycidyl azide polymer(GAP), nitrate기를 함유한 PGN등 oxirane류에 대한 연구가 진행되고 있다.^{1,2} Azide기

를 함유한 glycidyl azide(GA)는 외부의 자극에 대한 감도(sensitivity)가 민감하고, 생성열(ΔH_f)이 양의 값을 갖는 불안정한 화합물이다. 그러므로 GAP의 합성은 GA를 양이온 개환중합하는 공정보다는 epichlorohydrin(EP)를 양이온 개환중합한 후 생성된 prepolymer를 azide화하는 공정으로 연구되었다.³

반면에 EP를 니트로화하여 합성한 GN의 ΔH_f 는 음의 값을 가지며 GN의 양이온 중합에 대한 연구가 보고되어 있으나,⁴ 합성방법과 분자량 조절등의 문제점으로 중단되었다.³ 본 연구에서는 GN 합성방법 개선 및 양이온 중합반응에 따른 열역학적 parameter등을 규명하였다. 상기의 열역학적 조건으로부터 촉매등을 개선한 활성화 모노머 중합(Activated monomer polymerization) 방법으로 정상분포의 분자량을 갖는 prepolymer인 PGN의 합성방법을 연구하고자 한다.

실험방법

시 약. 출발물질로서 Janssen사의 특급시약인 EP($\text{OCH}_2\text{CHCH}_2\text{Cl}$)를 사용하였으며, 촉매로서 Aldrich사의 특급시약인 boron trifluoride etherate ($\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$)를 실험전에 127°C 에서 증류하여 사용하였다. 분자량 조절제로서는 Merck사의 일급시약인 1,4-butanediol(1,4-BD)을 60°C 에서 2시간 이상 감압(10 mmHg) 증류하였다. Aldrich사의 특급시약인 tetraline을 Gas chromatography(GC)의 표준물질로 사용하였고, triethylamine을 중화제로 사용하였다. 용매로서는 Merck사의 특급시약인 1,2-dichloroethane을 정제하지 않고 사용하였다.

GN의 합성. 반응용기인 1/의 3구 플라스크에 dropping funnel, thermocouple 및 condenser를 설치한 후 항온조의 온도를 0°C 로 조절하였다. EP 1 mol과 H_2O 1 mol을 넣고 자석교반기로 교반하면서 69% 질산 1 mol을 dropping funnel을 이용하여 서서히 가한 다음 4시간 동안 교반하여 반응을 종결시켰다. 반응후 40%의 NaOH 수용액을 서서히 가하여 중화시키고, 생성된 GN을 분액깔때기를 이용하여 3~4회 증류수로 세척하여 분리한다. 분리된 GN을 65°C , 10 mmHg에서 감압증류하였으며, 반복증류한 GN의 수율은 약 60% 정도였다. 원소분석(계산치; C : 30.25%, H : 5.41%, N : 11.76%, 실험치; C : 30.23%, H : 5.05%, N : 11.75%), GC, ^1H -NMR 및 ^{13}C -NMR spectrum 등으로 순도 99.5%

이상임을 확인하였다.

PGN의 중합. 산촉매하에 GN의 개환반응에 의한 PGN의 중합은 Schlenk tube 반응기에 건조된 질소 가스를 주입한 후 magnetic stir bar를 넣고 고무 septum으로 밀봉하여 항온조내에서 실험하였다. 주사기로 GN 5.35 g, 용매 1,2-dichloroethane 5.36 g을 넣은 후 충분히 교반한다. 촉매용액 3.20 g을 주입하여 용액내에서 단량체의 농도를 3.5 mol, 촉매의 농도를 11.6 mmol로 조절하였다. 각 반응온도($20, 10, 0, -10^\circ\text{C}$)에서 중합반응중에 일정한 시간 간격으로 주사기로 반응액을 취하여 평량한 후 과량의 triethyl amine으로 반응을 종료시키고, 표준시료인 tetraline을 첨가한 다음 GC를 이용하여 미반응 GN 양을 구하였다. GN양으로부터 개환반응속도를 구하였으며, 미반응 GN의 양을 구한 대표적인 예를 Table 1에 나타내었다. Triethylamine을 함유한 PGN은 자가운 메탄을 수용액내에서 분리하였으며, 반복 세척하여 무게가 일정할 때까지 건조하였다. 1,4-BD는 중합반응속도 측정 실험에서는 사용하지 않았고 분자량을 조절할 때만 주입하였다.

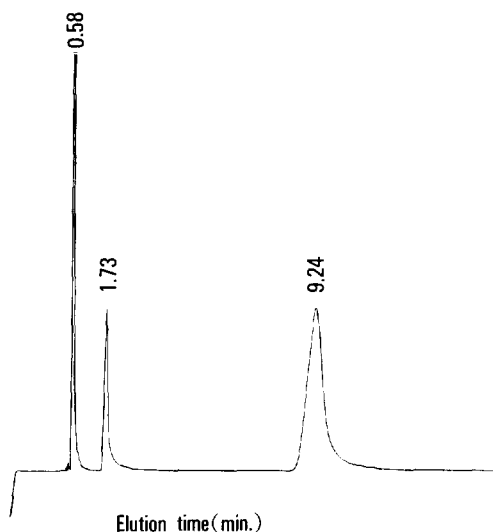
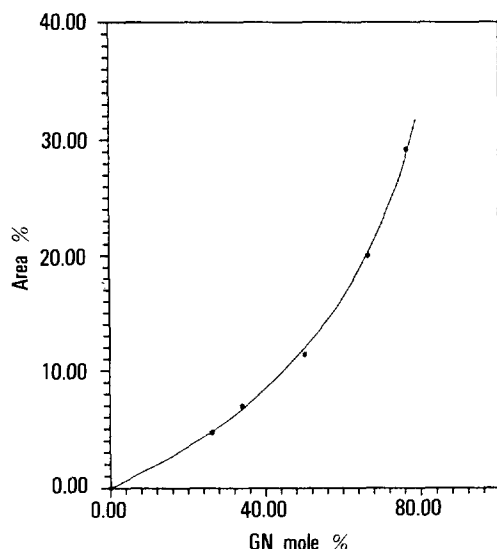
기기분석. GC(Hewlett Packard 5880A)를 이용하여 중합반응 중에 미반응 GN의 농도를 측정하였고, 이로부터 반응도를 계산하였다. GN과 표준물질인 tetraline과의 대표적인 분리곡선을 Fig. 1에 나타내었으며, 이를 이용하여 Fig. 2와 같이 검정곡선을 만들고 이로부터 반응중에 남아있는 GN의 함량을 계산하였다. Column으로는 100% methyl silicone 이 충전된 OV-101(Hewlett Packard, Part No. 19 001 A-D12)을 사용하였으며, FID detector를 사용하였다. 이때 elution time 0.58에서 용매인 1,2-dichloroethane, 1.73에서 GN, 9.28에서 tetraline이 나타났다.

Perkin Elmer사의 FT-IR model 1600을 사용하여 적외선분광분석을 하였다. Brucker사의 200 MHz를 사용하여 ^1H -NMR과 ^{13}C -NMR 분석을 하였으며, CDCl_3 를 용매로 사용하였고, 표준물질로서 tetramethylsilane(TMS)를 사용하였다.

Waters사의 겔투과크로마토그래피(GPC)를 사용

Table 1. Typical Data of GN Polymerization(Reaction Temperature : 0°C, $[M]_0 = 3.63$ mol, $[cat]_0 = 11.6$ mmol)

Reaction Time(hrs)	Sample Wt.(g)	Tetraline Wt.(g)	Area % (GN)/(GN+Tet.)	GN content in sample(mol)	[GN] mol	Conversion %
0	0.85	0.208	18.78	0.0029	3.625	0.00
0.25	0.43	0.105	19.42	0.0015	3.608	0.47
0.50	0.45	0.106	19.66	0.0015	3.574	1.40
0.93	0.31	0.107	14.18	0.0010	3.496	3.55
2.50	0.43	0.104	16.15	0.0013	3.083	14.96
3.50	0.39	0.102	13.61	0.0010	2.534	30.10
4.50	0.24	0.100	8.42	0.0005	2.308	36.34
6.83	0.56	0.102	15.66	0.0011	2.085	41.49
10.00	0.60	0.105	15.49	0.0011	1.965	45.81
23.00	0.48	0.110	12.29	0.0009	2.000	44.82
26.00	0.49	0.103	13.43	0.0010	2.018	44.35

**Fig. 1.** Gas chromatogram of glycidyl nitrate and tetraline.**Fig. 2.** Calibration curve of glycidyl nitrate from the mixture of glycidyl nitrate and tetraline.

하여 분자량측정을 하였으며, column으로 100, 100, 500 Å의 ultrastaygel이 충전된 column을 사용하였고, THF를 용매로 사용하여 0.5 wt% 용액으로 제조하여 실험하였다.

Mettler사의 TA4000을 이용하여 DSC 및 TGA 모드로 PGN의 열분해 및 유리전이온도를 측정하였다.

결과 및 고찰

반응속도 및 열역학적 특성. GN의 개환중합 반응속도측정을 산촉매인 $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ 하에서 -10, 0, 10, 20°C의 온도에서 측정하였다. 이 결과를 이용하여 반응시간에 따른 반응도(conversion)를 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 3의 반응시간과 반응도의 곡선에서 반응온도

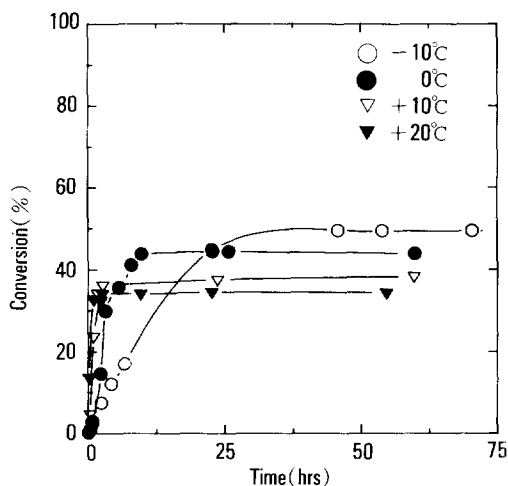


Fig. 3. Time-conversion curves for polymerization of glycidyl nitrate : $[M]_0 = 3.5M$, $[BF_3 \cdot OEt_2] = 11.6 \text{ mM}$; solvent is dichloroethane.

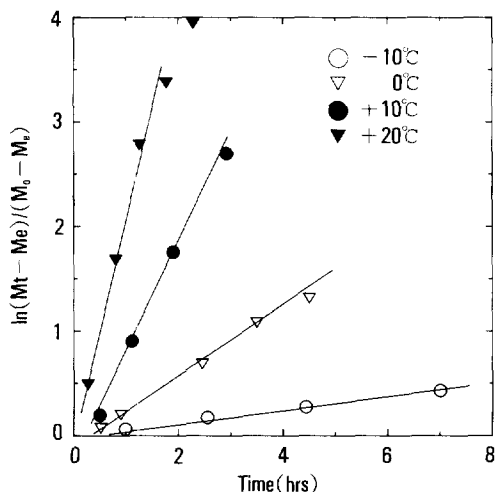


Fig. 4. First-order kinetic plots for glycidyl nitrate polymerization.

가 상승함에 따라서 평형상태에 도달하는 시간은 빠르나 평형상태에서의 반응도는 낮아졌다. 낮은 반응 온도에서는 점진적으로 중합반응속도는 느려졌지만, 평형상태에서의 반응도는 증가됨을 나타낸다. 단량체가 반응하여 중합되는 반응은 식(1)과 같이 간단히 표시할 수 있으며, 중합속도식은 (2)와 같다.



$$\ln \frac{[M]_t - [M]_e}{[M]_0 - [M]_e} = -k_p [C] t \quad (2)$$

여기서 $[M]_0$ 는 최초의 단량체 농도이고, $[M]_t$ 는 반응시간 t 에서 단량체의 농도, $[M]_e$ 는 평형상태에서의 단량체의 농도이며 k_p 는 촉매의 농도(oxonium ion의 농도) $[C]$ 를 사용하여 중합할 때의 속도상수이다.

Fig. 4에는 Fig. 3의 결과를 식(2)를 이용하여서 중합의 초기 즉 낮은 반응도에서 반응속도결과를 나타낸 것이다. 이때 반응초기에는 직선성을 잘 나타내지만, 반응이 진행됨에 따라 직선성을 벗어남을 알 수 있으며, 이는 반응이 평형상태에 도달하기 때문이다. 반응초기에는 1차 반응식을 잘 따르며, Fig. 4의 기울기로부터 구한 각 반응온도에 대한 속도상수를 Table 2에 나타내었다. 이 반응속도상수는 dioxepane류의 양이온 개환중합반응보다 적은 값을 나타냈으며, 활성화에너지 값은 유사하였다.⁵ Table 2의 속도상수 k_p 를 각 반응온도에 대하여 Arrhenius plot하면 Fig. 5와 같으며 이 직선의 기울기로부터 계산한 활성화 에너지를 Table 2에 나타내었다.

각 중합반응에서 평형상태의 GN에 대한 평형농도 $[M]_e$, 수평균중합도 P_n 과 평형상수 K_e 와의 관계는 식(3)과 같다.

$$K_e = \frac{1}{[M]_e} \frac{P_{n-1}}{P_n} \quad (3)$$

중합도가 클 경우 P_{n-1} 과 P_n 이 거의 같으므로, K_e 는 반응하지 않은 단량체의 평형농도 $1/[M]_e$ 와 같으며 열역학적 변수들은 아래와 같이 나타낼 수 있다.

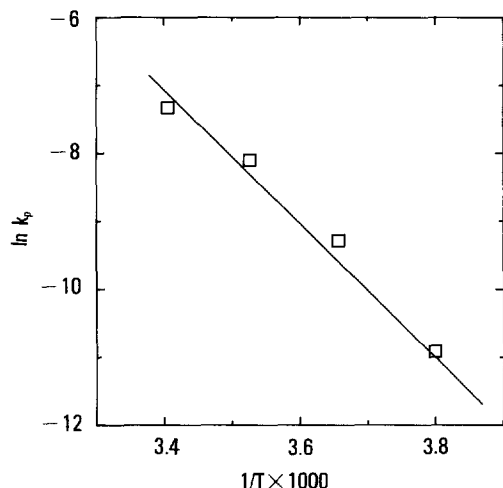
$$\begin{aligned} \Delta G &= -RT \ln K_e = RT \ln [M]_e \\ &= \Delta H - T\Delta S = 0 \text{ (at ceiling temperature)} \end{aligned} \quad (4)$$

$$T_c = \frac{\Delta H}{\Delta S + R \ln [M]_e} \quad (5)$$

$$\Delta H_{ss}^0 = \frac{\Delta \ln k_p}{\Delta T} RT^2 \quad (6)$$

Table 2. Equilibrium Polymerization of PGN

Temperature (°C)	Conversion %	$[M]_e$, mol	K_e , M^{-1}	ΔG_{ss}^0 , kcal/mol	$k_p \times 10^3$, (Msec) $^{-1}$	E_a , (Kcal/mole)
20	34.5	2.37	0.42	0.381	56.98	21.01
10	38.2	2.22	0.45	0.411	26.38	
0	45.1	2.00	0.50	0.473	7.93	
-10	49.7	1.90	0.53	0.511	1.55	

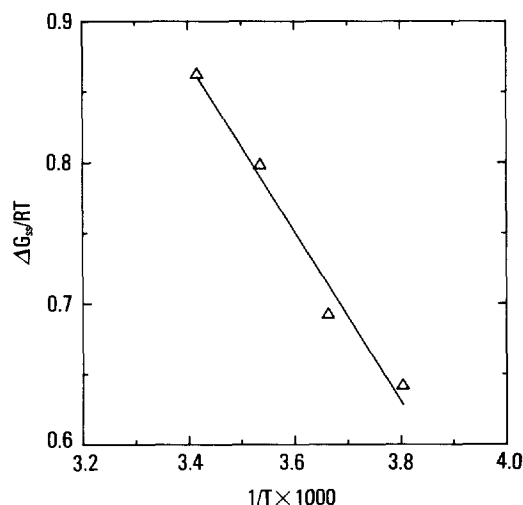
**Fig. 5.** Arrhenius plots of $\ln k_p$ vs T^{-1} for polymerization of glycidyl nitrate.

식(4)로부터 ΔG 가 0일때 중합반응과 해리반응은 평형상태이며, 이 때를 천정온도(ceiling temperature)인 T_c 라고 하며, 미반응 단량체의 농도가 1 mol일때를 나타낸다. Table 3에는 식(4), (5), (6)의 열역학적인 관계식에서 구한 ΔG , K_e , $[M]_e$ 를 요약하였다. Table 3에서 ΔG_{ss}^0 는 양의 실험온도구간에서 양의 값을 나타내었으며, 반응온도는 T_c 보다 높은 온도임을 알 수 있다.

Table 2의 결과에 의하면 평형상태에서 미반응 단량체의 농도는 반응온도구간내에서 1 mol보다 큼을 알 수 있다. GN에 대한 개환중합반응의 열역학적변수를 $-\Delta H_{ss}^0/RT$ 와 T^{-1} 로 도시하면 Fig. 6과 같으며, 여기에서 구한 $-\Delta H_{ss}^0$ 와 $-\Delta S_{ss}^0$ 를 Table 3에 나타내었다. Table 3에서 GN 1 mol이 남아있는 천정온도는 -70°C 근처임을 확인하였으며, 중합초기농도에서 반응이 진행되지 않는 천정온도는 약 91°C 였

Table 3. Thermodynamic Parameters of Polymerization

Monomer	$-\Delta H_{ss}^0$, cal/mole	$-\Delta S_{ss}^0$, eu	$T_{cl. 1mol}$, $^\circ\text{K}$	$T_{c2. initial}$, $^\circ\text{K}$
GN	1021.3	5.2	196.45	364

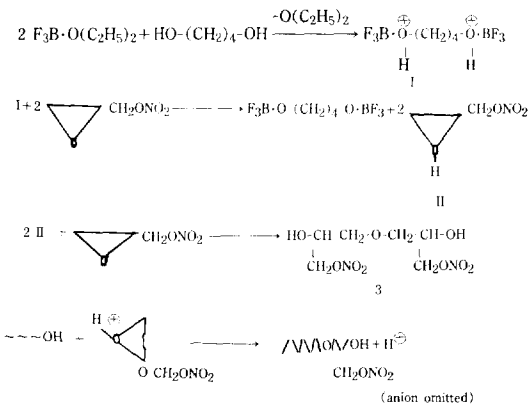
**Fig. 6.** Variation of $\Delta G_{ss}/RT$ vs T^{-1} for polymerization of glycidyl nitrate.

다.

PGN의 분자량 조절반응. 일반적으로 양이온 개환중합반응에서 cyclic oligomer의 생성이 문제점으로 나타난다.^{3,6} 본 실험에서도 GPC분석결과 분자량이 약 1500 정도에서 반응의 주생성물이 나타나고, 단량체가 4~6개 정도인 cyclic oligomer로 판단되는 pentamer와 hexamer가 부반응에 의하여 나타남을 알 수 있었다. 따라서 본 실험에서는 부생성물을 억제하고 분자량의 분포가 좁은 분산도(polydispersity)의 PGN을 합성하기 위한 반응조건을 연구

하기 위하여, $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 와 1,4-BD를 먼저 반응시켜서 생성되는 diethylether를 제거한 후 모노머 GN을 주입하는 활성화 모노머 중합(activated monomer polymerization) 방법으로 실험하였다.

개시촉매로 Lewis산인 $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 를 사용하였고, 분자량은 개시제인 1,4-BD의 양으로 조절하였다. 이 반응에 대한 반응경로는 아래와 같다. 촉매와 개시제를 넣고 반응시킨 후 생성된 $\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 를 감압하여 제거한다. 여기에 GN을 서서히 주입하여 반응을 진행시킨다. GN을 천천히 주입하여 반응용액중에 활성화되지 않은 GN이 존재하지 않게 할 경우 이 반응은 아래와 같이 활성화 모노머 중합방법으로 진행되어 진다.



GN의 개환중합반응은 bulk 중합의 경우 매우 빠르게 일어나고, 이때 많은 반응열이 생성되며, 이 반응열에 의하여 폭발적인 반응이 일어난다고 알려져 있다.⁷ 본 실험에서 30% 용액중합을 한 결과 많은 반응열이 생성되었으며, 이 반응열에 의한 부생성물이 생성됨을 확인할 수 있었다. 이를 개선하기 위하여 Table 4와 같이 반응조건으로 실험하였다. 개시제인 $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 와 1,4-BD를 용액내에서 충분히 반응시킨후 GN 모노머를 서서히 첨가함으로써 반응열과 부반응을 조절할 수 있었다. 이 모노머 활성화 중합반응으로 반응도를 98%까지 증가시킬 수 있고, 분자량 조절 및 부반응을 줄일 수 있었으며, 이 결과를 Table 4에 나타내었다.

Fig. 7은 반응도에 따른 분자량의 변화를 측정한 결과이며, 반응도가 높아짐에 따라서 분자량이 증가하다가 약 50% 정도 반응한 후부터 분자량이 다시 감소함을 볼 수 있다. 이것은 oxirane의 화학구조적인 특성에 의하여 분자량이 커짐에 따라서 PGN 사슬중앙에 존재하는 에테르기의 산소와 oxonium 이온교환반응(back-biting 혹은 unzip)이 진행되고, 이때 cyclic oligomer가 생성되기 때문에 분자량이 커지지 않는 것으로 알려져 있다.⁶

촉매의 농도를 조절하여 합성한 PGN의 GPC 결과를 Fig. 8에 나타내었으며, 촉매의 양이 과량이거나 적을때는 분자량분포가 커진다는 것을 알 수 있다. Fig. 9에는 monomer의 비를 조절하여 합성한

Table 4. Reaction Conditions of Polymerization for Glycidyl Nitrate

Sample No.	Composition GN/BD/ $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	Addition Time(hrs)	GPC M_n	Poly- dispersity	Conversion %
PGNB-1	25/1/0.1	3.0 hrs	1460	1.36	>98%
PGNB-2	25/1/1	3.0 hrs	1823	1.31	>98%
PGNB-3	25/1/2	3.0 hrs	1670	1.38	>98%
PGNB-4	25/1/4	3.0 hrs	1090	1.31	>98%
PGNB-5	10/1/2	1.3 hrs	940	1.46	>98%
PGNB-6	15/1/2	1.8 hrs	1120	1.43	>98%
PGNB-7	40/1/2	4.8 hrs	1690	1.45	>98%
PGNB-8	50/1/2	6.0 hrs	1800	1.68	>98%

30% solution polymerization at 20°C

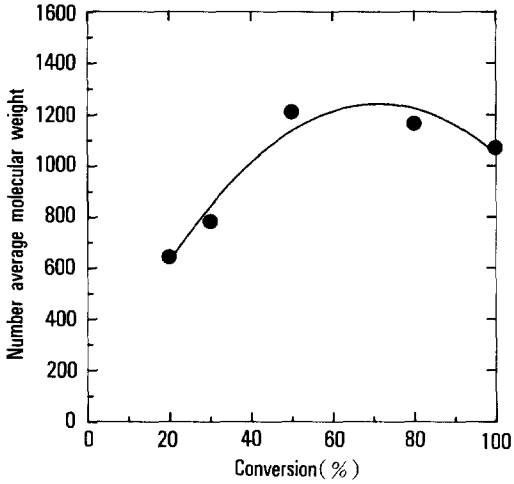


Fig. 7. Number average molecular weight variation with conversion; $[\text{Diol}]/[\text{Cat}] : 1/2$.

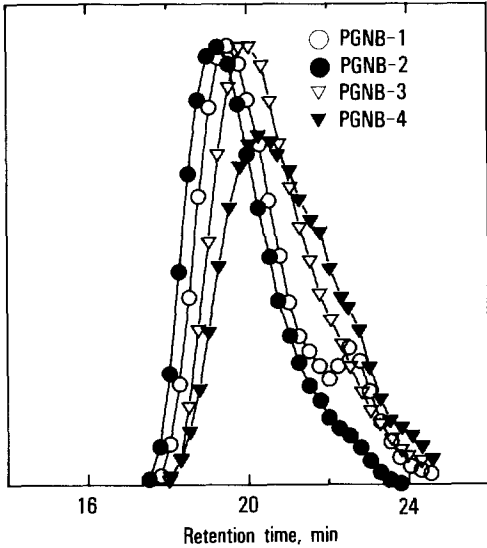


Fig. 8. GPC curves for poly(glycidyl nitrate) ; variation of catalyst concentration.

결과인데 monomer/BD의 비가 약 25 : 1일때까지는 분자량이 증가하였으나, monomer/BD의 비가 더 클 때는 분자량이 다시 감소함을 볼 수 있다. 이 결과에서 PGN은 부반응 때문에 분자량이 큰 중합체를 합성하기 어려움을 알 수 있다.

Fig. 10과 11에는 위에서 합성한 PGNB-2의 ^1H -NMR과 ^{13}C -NMR 분석결과이다. 주사슬내에 있는

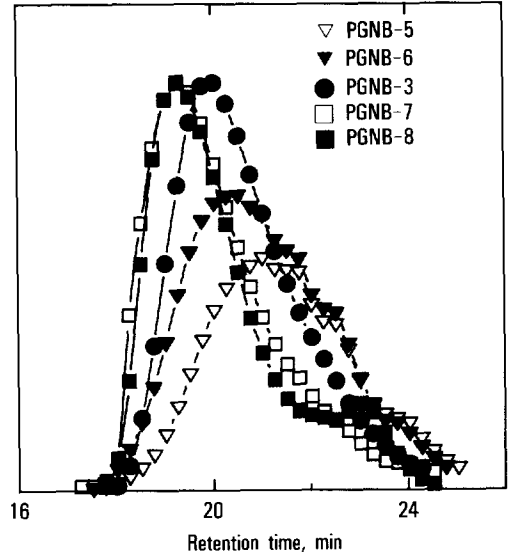


Fig. 9. GPC curves for poly(glycidyl nitrate).

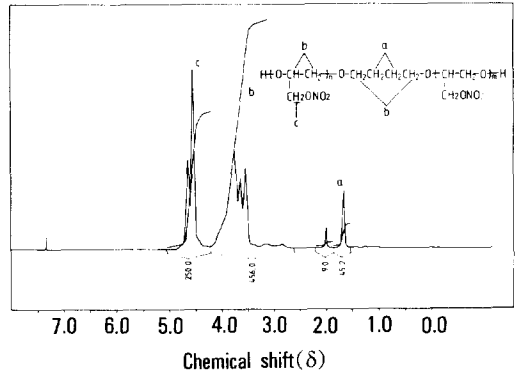


Fig. 10. ^1H -NMR spectrum of poly(glycidyl nitrate).

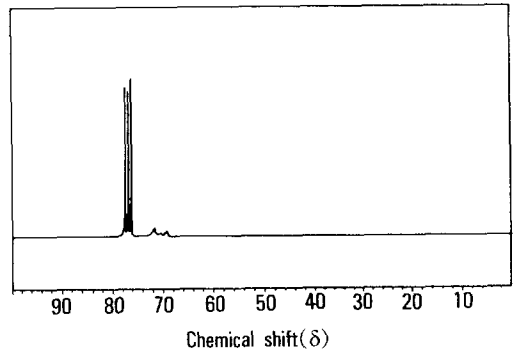


Fig. 11. ^{13}C -NMR spectrum of poly(glycidyl nitrate).

-CH-CH₂-O는 3.8~3.49 ppm에서 나타나고, nitrate기 옆에 있는 메틸렌기는 4.7~4.45 ppm에서 나타났다. 또 GN이 개환될때 아래와같은 두가지 방법으로 개환될 수 있으며, B와 같이 개환되면 PGN의 말단에 1차알코올이 생성되고, A와 같이 반응이 진행되면 2차 알코올이 생성된다. 1차 알코올일 경우 HO-CH₂~의 탄소는 약 63 ppm 근처에서 spectrum이 예상되나, ¹³C-NMR 분석결과에서 피크가 없음을 확인하였고, 따라서 A와 같이 대부분 개환됨을 알 수 있다.

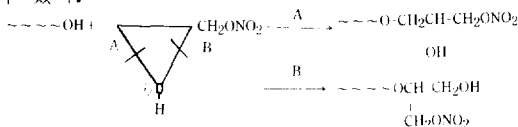


Fig. 12에는 위에서 합성한 PGN의 유리전이온도를 DSC를 이용하여 조사한 결과를 나타내었으며, 분자량이 증가함에 따라서 사슬말단(chain end)의 농도가 감소하기 때문에 T_g는 증가하였다. PGN의 열적특성은 DSC와 TGA를 이용하여 고온에서 열분해현상을 관찰하였으며, 이를 Fig. 13에 나타내었다. 약 187℃에서부터 열분해가 시작되며, 이때 발열량은 약 423 cal/g 정도로서 에너지화 prepolymer로서의 특성을 잘 나타내었다.

Table 5는 Table 4의 PGNB-2의 시료에 대한 특

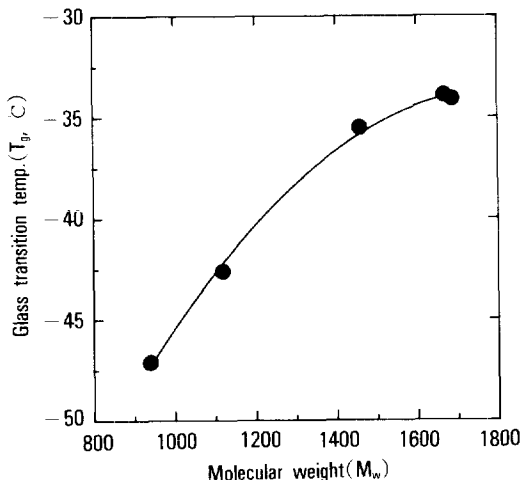


Fig. 12. Glass transition temperature-molecular weight of poly(glycidyl nitrate).

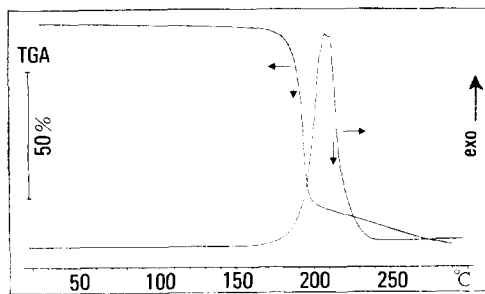


Fig. 13. DSC and TGA curves for poly(glycidyl nitrate).

Table 5. Properties of PGN-2

Molecular Weight (M _w)	≈ 1800
Polydispersity	1.31
Density	1.43 g/cc
Heat of Combustion	3446 cal/g
Heat of formation	-68 Kcal/mole
Heat of explosion	423 cal/g
OH index	0.80 eq/kg
Decomposition onset	187.8°C
T _g	-31.9°C
E _{a, decomposition}	104.5 Kcal/g
Viscosity	300 ps

성분석표이며, 앞으로 scale-up 공정에 적용할 대표적인 조성이다.

결 론

Epichlorohydrin을 출발물질로 glycidyl nitrate를 합성하였고, 이를 양이온 개환중합하여서 poly(glycidyl nitrate)(PGN)을 합성하였으며, PGN 합성 반응조건을 연구하였다. PGN의 중합속도 및 열역학적 변수들을 구하고, 이로부터 분자량분포가 정규분포 곡선 형태를 갖는 반응조건을 구하였다.

1. 산촉매하에서 반응온도가 높으면 평형에 도달하는 시간이 짧아지고 반응도가 낮은 반면에 반응온도가 낮으면 반응도는 높으나 평형에 도달하는 시간은 길다.

2. GN의 양이온 개환중합에서 천정온도는 약 -76°C 였으며, $-\Delta H_{ss}$ 는 1021.3 cal/mol , $-\Delta S_{ss}$ 는 5.2 eu 였다.

3. PGN의 합성은 GN의 주입속도, 개시제, 촉매의 양을 조절 및 활성화 모노머 중합 방법으로 부반응을 억제하여 PGN의 분자량과 분자량분포를 조절하였으며, 합성된 대표적인 PGN은 분자량이 약 1800, polydispersity가 1.31, T_g 는 -31.9°C 이고 점도가 300 ps , 당량은 0.8 eq/kg 이었다.

참 고 문 헌

1. G. E. Manser, U. S. Patent, 4,483,978 (1984).
2. G. E. Manser, U. S. Patent, 4,393,199 (1983).
3. R. L. Willer, R. S. Day, American Defense Preparedness Association, International Symposium, Session 3B, 257 (1989).
4. C. Eamon, G. Peter, M. Ross, P. Norman, and S. Malcom, American Defense Preparedness Association, International Symposium, Session 3B, 234 (1989).
5. J. C. Chien, Y. G. Cheun, and C. P. Lillya, *Macromolecules*, **21**, 870 (1988).
6. Y. Okamoto, ACS Symposium, Series 286, 361 (1985).
7. S. Abe, M. Ito, and K. Namba, *Die Makromolekulare Chemie*, **134**, 121 (1970).