

이단계 유화중합에 의한 PBA-g-SAN 합성과 입자 형태학

김정수[†] · 구은희^{*}

충남대학교 고분자공학과, ^{*}(주)럭키 고분자연구소

(1994년 1월 26일 접수)

Synthesis and Particle Morphology of PBA-g-SAN by Two-Stage Emulsion Polymerization

Jeong Soo Kim[†] and Eun Hoi Koo^{*}

Dept. of Polymer Engineering, Chungnam National University, Taejeon 305-764, Korea

^{*}R & D Center, Lucky Ltd, Science Town, Taejeon 305-343, Korea

(Received January 26, 1994)

요약 : 폴리부틸아크릴레이트(PBA) 라텍스 입자에 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체(SAN)가 그라프트된 삼원공중합체를 유화중합하고 입자의 형태학을 관찰하였다. 여러가지 중합방법이나 조건의 변화에 관계없이 PBA/SAN 고분자 짝을 유화중합할 경우는 항상 초기단계의 POO(polymeric oil-in-oil)형 입자를 거쳐 딸기형의 입자들이 형성되었다. PBA 고무상 속에 분산되어 있는 SAN 입자의 크기는 일단계에서 형성된 PBA 입자의 내부 점도가 감소할수록 커진다. 또 친수성 개시제의 닛 효과는 관찰할 수 없었다.

Abstract : Terpolymer in which copolymer of styrene and acrylonitrile(SAN) was grafted on poly(butyl acrylate)(PBA) was synthesized by two-stage emulsion polymerization and their particle morphology was investigated. The raspberry-shaped particles were always formed via polymeric oil-in-oil(POO) particles irrespective of polymerization methods and conditions. The diameter of SAN particles dispersed in PBA rubber particle increased with decrease of viscosity of PBA particles formed in the first stage. The anchoring effect of water-soluble initiator was not observed.

서론

유화중합에 의하여 형성되는 중합체 라텍스 입자의 미세구조는 라텍스를 가공하여 이용할 경우에 열전도의 유변학적 성질이나 필름의 성형성, 표면장력 등에 영향을 미칠 뿐만 아니라 용집과정을 거쳐 최종적으로 얻어지는 수지의 여러 물성에까지 영향을 미치는 중요한 인자로 작용한다. 그런데 라텍스 입자의 미세구조는 단량체와 고분자를 포함한 유화중합계의 여러가지 물리, 화학적 성질에 의하여 달라지며, 특히 둘 이상의 단량체를 사용하고 다단계법에 의하여 유화중합하는 경우 라텍스 입자의

형태는 구형으로부터 벗어난 경우가 많다.¹

이러한 라텍스 입자의 형태학에 영향을 미치는 중요한 인자로는 단량체나 고분자의 친수성 혹은 친유성, 고분자의 T_g , 분자량, 가교도 또는 그들 간의 상용성, 중합할 때의 방법이나 입자의 내부점도 등이 있다. 2단계 유화중합에 있어서 순차적으로 형성되는 고분자 I과 고분자 II가 서로 상용성이 있고 그들 사이에 친수성이 비슷할 때 나타나는 가장 혼한 구조는 핵-껍질(core-shell) 구조이며² 이러한 구조가 나타나는 대표적인 고분자 짝으로 PEA/PMMA, PS/PMMA, PBA/PMMA 등을 들 수 있다. 만약에 두 고분자간에 상용성이 전

혀 없고 고분자 I이 단량체 II에 의하여 전혀 팽윤 되지도 않는 경우 위의 핵-겉질 구조는 핵과 겉질 사이에 경계가 분명한 양과 겉질(onion skins) 구조가 된다고 할 수 있다. 그러나 두 고분자 사이에 상용성은 없으나 단량체 II가 고분자 I을 팽윤시키는 경우 고분자의 종류 및 중합의 조건에 따라 반달형(half-moon), 샌드위치형, 당과형(confetti), 딸기형(raspberry)등의 이상한 구조를 가진 입자가 형성되기도 한다. 이러한 형태가 나타나는 대표적인 예로는 PEA/PS, PBA/PS, PMMA/PS가 있으며 유사한 여러 경우가 국내외의 여러 연구진에 의해 밝혀져 왔다.³⁻⁸ 또 경우에 따라서는 조성의 변화에 의하여 IPN이나 반전된 핵-겉질(inverted core-shell) 구조등이 나타날 수도 있다.^{9,10}

본 연구에서는 먼저 유화중합에 의하여 PBA 고무 라텍스 입자를 합성하고 이어서 스티렌과 아크릴로니트릴 공중합체(SAN)를 PBA에 그라프트시킨 라텍스 입자를 합성하고 그들의 형태학을 관찰하였다. 특히 그라프트 반응의 초기단계에 일어나는 여러 형태학의 변화와 그 원인을 여러 반응 조건 및 반응물의 변화를 통하여 주로 연구하였다. 이와 같은 시스템은 잘 알려진 ABS 수지와 유사한 것으로 ABS의 폴리부타디엔 대신에 PBA가 강화 고무 입자로서의 역할을 한다. 그리하여 ABS와 비교하여 일반 물성이 다소 떨어지나 내후성은 훨씬 뛰어난 장점이 있으며 공업적으로 생산되어 사용되는 경우 AAS 혹은 ASA 수지라고 부르기도 한다.

실 험

시 약. 본 연구에서 사용한 단량체인 스티렌, 부틸아크릴레이트, 메틸메타크릴레이트와 유화제인 SLS(sodium lauryl sulfate)는 공업용을 그대로 사용하였으며, Table 1과 Table 2에 나타나 있는 바와 같이 그외의 중합에 필요한 각종 화합물은 시약용을 그대로 사용하였다.

폴리부틸아크릴레이트(PBA)의 합성. 80℃로

Table 1. Weight Parts of Ingredients and Polymerization Condition for the Preparation of Poly(n-butyl acrylate) Rubber Latex in 1st Step

Ingredients	Seed	Growth-step
BA	9.9	89.1
BDMA	0.1	0.9
Water	75.0	150.0
SLS	0.06	0.12
APS	0.03	0.20

BA : n-butyl acrylate

BDMA : 1,3-butanediol dimethacrylate

SLS : sodium lauryl sulfate

APS : ammonium persulfate

Bath Temperature : 80℃

유지되는 수조에 4리터 4구 플라스크를 장치하고 Table 1에 나타난 처방대로 씨앗(seed) 단계의 증류수, SLS, BA, BDMA를 넣고 반응기 내부온도가 80℃에 이르면 개시제인 APS를 넣는다. 증류수가 주입되고 난 후부터 반응기는 질소 기류로 계속하여 세척하여 산소를 제거하였다. Table 1에 나타나 있는 바와 같이 형성된 PBA 입자의 크기를 가능한 한 균일하게 하기 위하여 먼저 단량체의 10%만을 중합하여 씨앗 입자로 사용하였다. 성장 단계에서는 모든 화합물들을 혼합 교반하여 에멀전 상태를 유지하면서 유량을 조절할 수 있는 주입펌프를 사용하여 연속적으로 주입하였으며 플라스크 속으로 주입되는 양은 Table 1에 나타난 양의 10배이다. 적외선 건조 등으로 고형분의 무게를 달아 계산한 수율은 씨앗 중합이나 성장단계 중합이나 모두 97% 이상의 값을 기록하였다.

SAN의 그라프트 중합. 2리터 4구 플라스크를 사용하였고 그외의 반응조건들은 PBA 중합의 경우와 같다. 즉 연속중합인 경우에는 PBA 라텍스만 미리 반응기 속에 넣어 교반한다. 그외의 모든 화합물들은 별도의 교반장치에 의해 외부에서 계속 교반하여 에멀전 상태를 유지하고 주입펌프를 사용하여 반응기 속으로 넣어 준다. 회분식 중합법에서는 PBA 라텍스 주입 후 교반하면서 증류수, SLS, 단량체를 넣고 반응기의 온도가 80℃에 이르면 개시제인 APS나 BPO를 넣어 중합한다. 실

Table 2. Weight Parts of Ingredients and Polymerization Condition for the Graft-polymerization of SAN on PBA in 2nd Step

Ingredients (wt. parts)	Run No.							
	1	2	3	4	5	6	7	8
RBA(solid base)	40	40	40	40	40	40	40	40
ST	45.6	0	9.12	9.12	9.12	45.6	45.6	39
AN	14.4	0	2.88	2.88	2.88	14.4	14.4	21
MMA	0	12	0	0	0	0	0	0
Toluene	0	0	0	0	0	8	0	0
SLS	0.15	0.03	0.03	0.03	0.03	0.15	0.45	0.15
APS	0.15	0.03	0.03	0	0.03	0	0	0
BPO	0	0	0	0.03	0	0	0	0
Water	210	125	125	125	125	210	210	210
Method	C	C	A	B	B	C	C	C

BPO : benzoyl peroxide, Bath Temperature : 80°C

A : Absorption of monomers into PBA latex for 20 hours before polymerization

B : Batch addition of mixture emulsion into PBA latex.

C : Continuous addition of mixture emulsion into PBA latex for 5 hours.

제 반응기 속으로 주입되는 양은 Table 2에 나타난 양의 5배이다. 입자의 형태에 영향을 미치는 여러 요소들을 분석하기 위하여 1번 반응을 기준으로 하고 나머지 반응 2에서 반응 8까지 유사한 방법으로 중합하였으나 조금씩은 차이가 나며 Table 2에 이들이 요약되어 나타나 있다. 반응 1에서는 다섯 시간 동안 SAN의 그래프트 반응을 위한 혼합 에멀전을 주입하였고 한 시간마다 TEM 관찰을 위한 라텍스 시료를 채취하였다. 자세한 형태학의 관찰은 초기단계가 적절하므로 그후의 반응 2, 3, 4, 5는 단량체의 총합이 반응 1의 1/5이 되도록 하였고 따라서 한 시간만에 연속주입이 끝난다. 반응 2에서는 비교를 위하여 고분자 II로 전혀 다른 PMMA를 택하였고, 반응 3에서는 단량체의 팽윤효과를 관찰하기 위하여 PBA 라텍스를 개시제 첨가전에 20시간 단량체로 팽윤 처리하였다. 반응 4에서는 개시제의 닛 효과(anchoring effect)를 관찰하기 위하여 수용성이 없는 벤조일 퍼옥시드(benzoyl peroxide)를 개시제로 사용하였다. 반응 5에서는 연속주입법이 아닌 회분식 주입법으로 중합하였으며 반응 6에서는 그래프트 중합전에 PBA 라텍스를 톨루엔으로 충분히 팽윤하였다. 또 반응 7에서는 반응1보다 3배 많은 양의 유

화제를 사용하였고 반응8에서는 보다 많은 양의 아크릴로니트릴이 들어간 SAN 공중합체를 그래프트 시켰다.

입자의 전자현미경 사진 및 그들의 분석. 투과전자현미경 사진은 JEOL JEM-100CX로 관찰하였다. 라텍스 입자는 종류수로 고형분이 0.1% 정도 되도록 희석하고 탄소가 증착된 구리망(copper grid)으로 퍼서 상온에서 건조한 후 관찰 되었다. SAN 입자를 분석하기 위하여 최소한 20개 이상의 PBA-g-SAN 입자를 선택하였으며 이 속에 분산된 SAN 입자의 입자경은 0.01 μ m 간격으로 0.015 μ m에서 0.105 μ m까지 열 단계로 나누어 그 중에 어디에 속하는지를 판별하였다.

결과 및 고찰

이단계 유화중합에 있어서 먼저 중합된 고분자 I 라텍스 입자의 존재하에 단량체 II가 중합되면 서론에서 기술한 바와 같이 여러가지 인자에 의하여 여러가지 형태의 미세구조를 가진 라텍스 입자가 형성된다. 그 중에서도 본 연구와 유사한 형태로 단량체 II의 유화중합이 진행됨에 따라 POO형의 입자를 거쳐 딸기형의 입자로 성장해 가는 고분자

작으로는 PMMA/PS, PEA/PS, PBA/PS와 같은 것들이 알려져 있다. Okubo등의 연구에 의하여 밝혀진 바와 같이 PS/PMMA 짝은 단순한 핵-겉질의 입자구조를 가지나 친유성이 큰 폴리스티렌이 나중중합되는 PMMA/PS의 경우 위와 같이 POO형, 딸기형의 입자가 형성된다.⁸

PBA/SAN 조성변화에 따른 입자 형태학의 변화. 본 연구에서는 BDMA(1,3-butanediol dimethacrylate)를 가교제로 하여 유화중합에 의해 PBA 고무를 먼저 합성하고 여기에 다음 단계로 SAN 공중합체를 그래프트시켜 PBA-g-SAN 삼원공중합체를 합성하였다. 그래프트 반응은 연쇄이동(chain transfer) 반응을 통하여 PBA의 카보닐 그룹에 인접한 수소의 탈취를 통하여 대부분 일어난다고 알려져 있다. 그런데 이러한 PBA-g-SAN의 경우에도 앞의 몇 종류 고분자 짝의 이단계 유화중합에서 나타난 바와 같이 그래프트 중합 초기의 POO형 입자를 거쳐 결국은 딸기형의 라텍스 입자를 형성하는 것이 전자현미경의 관찰 결과로부터 확인되었다. Fig. 1은 기준 반응이라 할 수 있는 반응 1에서 매 시간마다 채취된 시료의 전자현미경 사진이며 사진 밑의 숫자는 PBA에 대하여 반응이 진행됨에 따라 증가하는 SAN의 무게비를 나타내고 있다. SAN의 유화중합 속도에 비하여 첨가되는 혼합 에멀전의 주입 속도가 매우 느리기 때문에 숫자상으로 나타난 단량체의 비는 곧 중합된 고분자인 SAN의 비를 나타내는 것으로 보아도 관계가 없다. SAN이 그래프트 중합되기 전의 순수한 PBA 상태인 PBA/SAN=40/0의 경우는 그림에서 알 수 있듯이 PBA의 T_g 가 낮아 상온에서 경계선이 선명하지 아니한 입자로 나타나며 입자의 크기도 측정하기가 힘들다. 그러나 Fig. 1의 PBA/SAN=40/12에서 있듯이 SAN이 중합되면서 이들은 PBA 속에 분리된 영역으로 사진 속에서 좀더 짙은 색으로 나타남을 알 수 있다. 반응이 더욱 더 진행됨에 따라 PBA/SAN=40/24, 40/36처럼 SAN 영역은 더욱 더 성장하고 나중에는 딸기형으로 성장하였음을 알 수 있다.

반응조건 변화에 따른 입자 형태학의 변화. 딸기형의 라텍스 입자 형성 요인을 보다 세밀히 관찰하기 위하여 단량체의 양이 일정하게 40/12가 되도록 고정하고 다른 조건을 변화하여 중합한 것이 반응 2에서 반응 5까지이다. 그 결과는 Fig. 2에 나타나 있다. 단량체 II로 MMA를 사용한 경우인 반응 2에서는 우선 POO형의 입자가 생성되지 않는다. 이는 단량체인 MMA 뿐만 아니라 그것으로부터 형성된 PMMA도 PBA보다는 친수성이 커서 물과의 계면장력이 감소하고 따라서 PMMA가 입자 외부로 분포하려는 경향 때문에 나타나는 현상으로 볼 수 있다.⁹ Fig. 1이나 Fig. 2의 경우에는 다른 경우에서처럼 옅은 색의 PBA상이 전혀 나타나지 않는데 이로부터 이단계 고분자 II인 PMMA가 모두 입자의 겉질 부분에 분포하고 입자형성은 전형적인 핵-겉질 형으로 생성되었음을 알 수 있다. 그러나 Fig. 2의 반응 3, 4, 5는 PBA/PMMA 짝과는 크게 차이가 나지만 모두 POO형의 입자가 형성된다는 점에서는 차이를 발견할 수 없다.

Okubo 등은 이러한 POO형 입자의 형성 과정을 고분자 II보다도 핵을 구성하고 있는 고분자 I의 높은 친수성으로 설명하고 있다.⁸ 본 연구에서 채택된 PBA/SAN 고분자 짝에서 나타나는 입자의 이상형을 설명하기 위해서는 SAN, 스티렌과 아크릴로니트릴 단량체 혼합물, 단량체 혼합물에 의하여 팽윤된 PBA와 SAN에 대한 물과의 계면장력을 정확히 측정해야만 한다. 그러나 POO형의 입자를 거쳐 딸기형의 입자가 형성되는 과정이 이미 Okubo등에 의하여 밝혀진 PBA/PS 고분자 짝에서 나타난 현상과 같고 PBA, PMMA, SAN의 용해도 파라미터는 각각 8.8, 9.5, 9.6(cal/cm³)^{1/2}이므로¹¹ 이러한 입자 형태학을 나타내는 주 원인은 본 시스템에서도 SAN과 비교해 PBA의 높은 친수성 때문인 것으로 예상된다. 이러한 것에 기초를 둔다면, 위의 POO형 입자나 딸기형 입자는 친수성이 큰 PBA 핵을 중합하고 나서 그 후 상대적으로 친수성이 작은 SAN 겉질 고분자가 형성되므

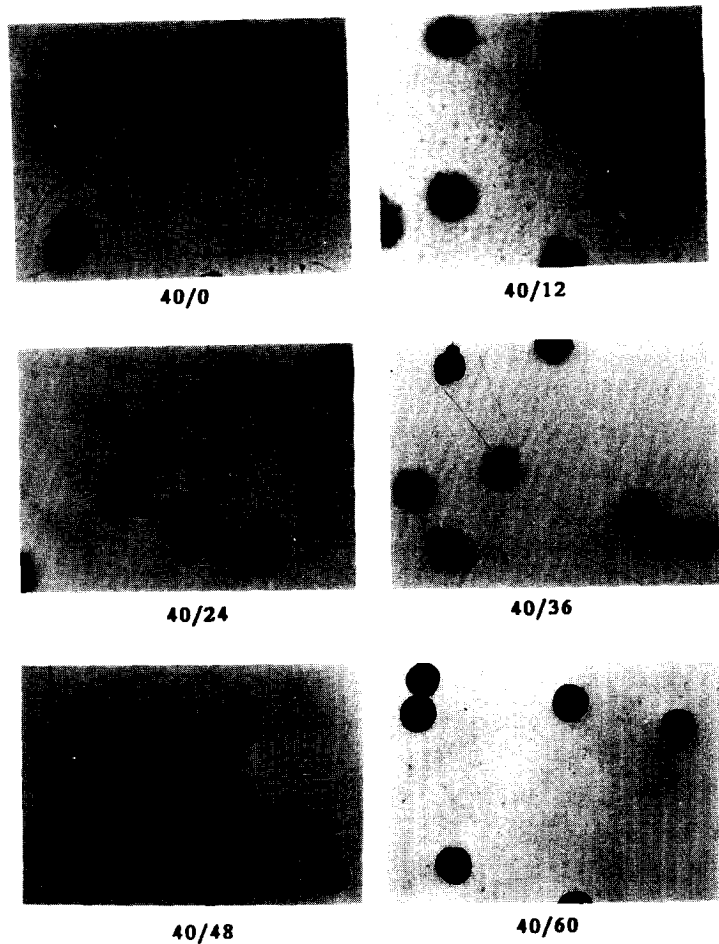


Fig. 1. Change of apparent particle shape during 2nd stage polymerization of Run No. 1. The numbers below the pictures denote PBA/SAN weight ratios.

로 껌질 고분자가 입자의 외부에 균일하게 분포하는 것이 힘들기 때문에 발생하는 것으로 설명이 된다. 이러한 형태학은 반응 3, 4, 5와 같은 변화된 실험에서도 언제나 나타난다. 반응 3에서는 개시제가 첨가되기 전에 스티렌과 아크릴로니트릴 단량체 혼합물로 20시간 PBA 라텍스를 처리한 경우인데 PBA 입자 내에 분산된 SAN 입자의 크기나 상태가 반응 1과 큰 차이가 없다. 이는 단량체와 PBA가 서로 상용성이 없어 PBA 입자의 팽윤에 의한 입자의 내부점도가 감소하지 않기 때문이다. 반응 4에서는 수용성 개시제인 APS 대신에 유용성 개

시제인 BPO를 사용 하였다. APS를 개시제로 사용하는 경우 PBA 입자 표면에 POO형으로 분산된 SAN의 말단을 구성하고 있는 것은 주로 SO_4 그룹이라 할 수 있다. SO_4 와 같은 친수성 그룹이 라텍스 입자의 표면에 분포하려는 경향을 갖 효과 (anchoring effect)라 하는데 반응 4는 이러한 닻 효과가 POO형 입자 형성의 가장 중요한 원인인지 아닌지를 관찰하기 위해서다. 결과에 나타난 바와 같이 이 경우도 입자의 모양이나 크기가 반응 1과 차이가 없다. 그러므로 수용성 개시제의 닻 효과는 POO형 입자 형성의 주원인이 아님을 알 수 있다.

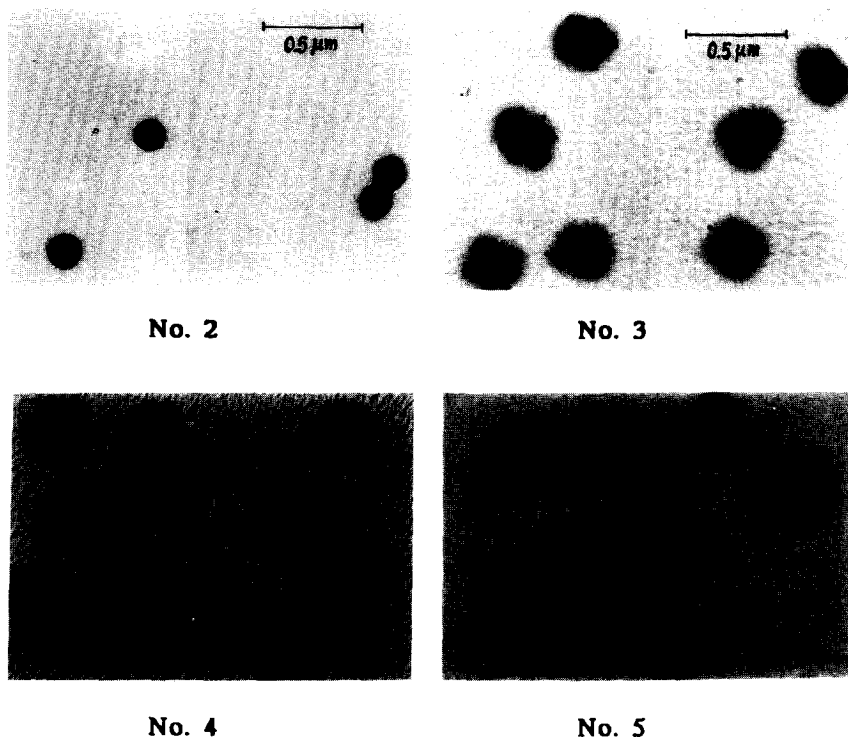


Fig. 2. Electron micrographs of emulsion particles with PBA/SAN=40/12 by different polymerization methods.

No. 2 : PMMA grafting on PBA,

No. 3 : Preliminary absorption of monomers into PBA,

No. 4 : Initiation by BPO,

No. 5 : Batch addition of monomers.

반응 5는 단량체 II 에멀전을 회분식(batch)으로 첨가한 경우이다. 이 경우도 의 모양이나 크기는 반응 1과 큰 차이가 없다. 그러므로 POO형 입자는 중합방법의 차이에 관계없이 항상 PBA/SAN 쪽에서는 생성됨을 알 수 있다.

반응 6에서는 톨루엔으로 PBA 입자를 충분히 팽윤시킨 후 단량체 에멀전을 주입하여 중합을 시작하였다. 이 경우는 Fig. 3에 나타난 바와 같이 PBA 속에 분산된 SAN입자의 크기는 반응 1과 비교해 훨씬 크며, 따라서 그 수는 훨씬 적다. 이 현상은 PBA 입자가 톨루엔에 의하여 팽윤되면 입자의 내부점도가 크게 감소하고 그 결과로 중합된

SAN 입자의 유동성이 증가하여 입자들끼리 서로 뭉쳐서 일어 나는 현상으로 설명될 수 있다. 입자의 내부 점도는 톨루엔의 양이 많으면 많을수록 감소한다. 톨루엔의 증가에 따른 SAN 입자의 수가 감소하고, 또 반응이 진행됨에 따라 분산된 SAN 입자들의 수가 감소해 가는 경향이 Fig. 4에 나타나 있다.

반응 7에서는 단량체 에멀전에 첨가되는 유화제의 양을 반응 1과 비교해 3배 증가 시켰다. 이 경우에는 Fig. 5에 나타난 바와 같이 SAN 입자의 크기가 작으며, 따라서 그 수는 많다. 이러한 현상은 PBA/PS 고분자 쪽에서 PS/물의 계면장력이

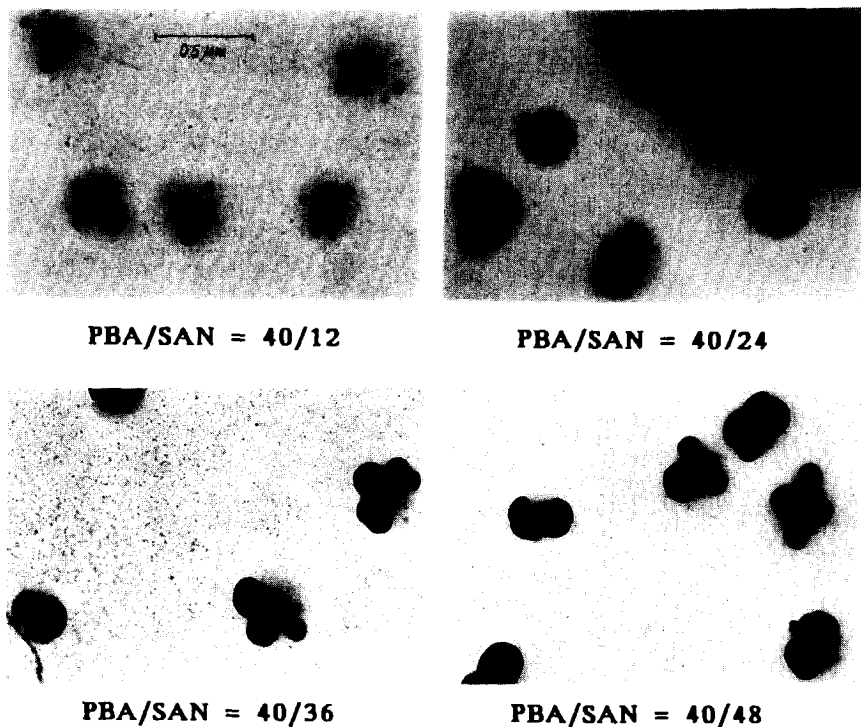


Fig. 3. Electron micrographs of latex particles of Run No. 6 in which toluene was used as a swelling agent for PBA.

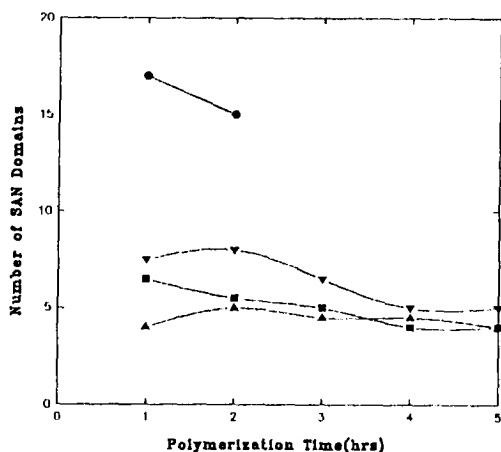


Fig. 4. Variation of average number of SAN domains in PBA particles as a function of polymerization time. Amounts of toluene to PBA as swelling agents are 0% (●), 10% (▼), 20% (■) and 30% (▲) respectively.

PBA/물의 계면장력보다 크기 때문에 POO형의 입자가 생긴다는 사실과 관련이 있는 현상이다. 즉 유화제의 양이 증가함에 의하여 물과 입자와의 계면장력이 감소하며 그 결과로 보다 넓게 겹칠 고분자인 SAN이 입자 표면을 덮을 수 있으며 만약에 더욱 더 계면장력이 감소하면 PBA/PMMA와 같은 핵-겹질 구조도 가능해진다는 것을 나타내고 있다.

반응 8에서는 공업적인 면에서 SAN 수지로서 일반적으로 수용될 수 있는 최대한까지 아크릴로니트릴의 양을 증가시켰다. 이 경우에도 POO형 입자를 거쳐 팔기형 입자를 형성하는 성질은 변함이 없었다. 또 입자의 크기나 모양이 반응 1과 비교해 뚜렷한 차이를 보이지 않아 전자현미경 사진이나 입자 분석결과를 수록하지 않았다.

SAN 입자의 수 및 크기. 이상과 같은 몇가지

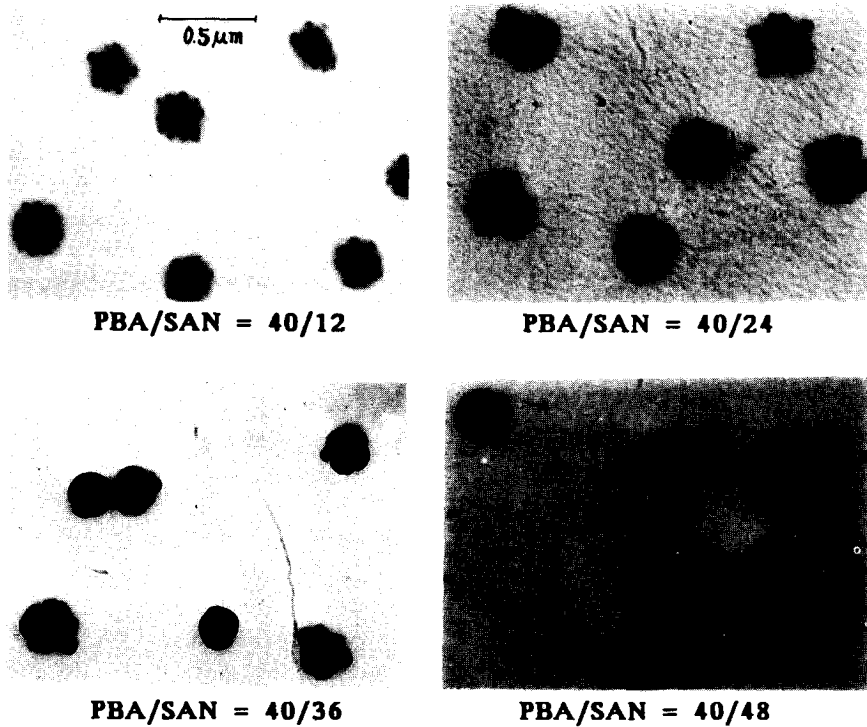


Fig. 5. TEM micrographs of latex particles from Run No. 7 in which SLS was three times more charged than Run No. 1.

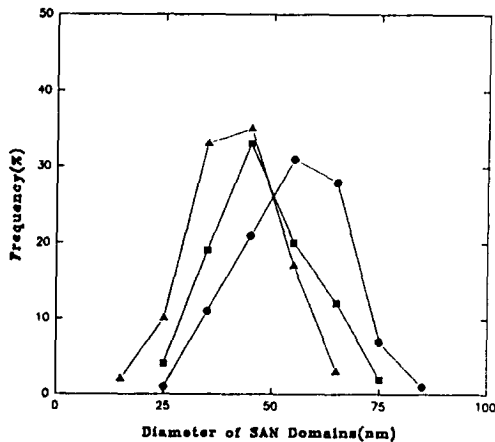


Fig. 6. Domain size distribution of SAN in PBA particles at constant ratio of PBA/SAN=40/12 with different polymerization methods and conditions. $\blacktriangle$; Run No. 1, $\bullet$; Run No. 3, $\blacksquare$; Run No. 4

반응을 통하여 PBA/SAN 이단계 유화중합 시 형성되는 초기단계의 POO형 입자 및 딸기형의 입자는 여러 조건의 변화와 관계없이 항상 형성되며 입자의 내부점도나 계면장력의 증감에 의하여 분산된 SAN 입자의 수나 크기가 영향을 받음을 알 수 있다. Fig. 6과 7에서는 각 반응에 있어서 초기단계인 PBA/SAN=40/12에서 입자 속에 존재하는 SAN 입자의 크기 분포를 종합적으로 나타내었다. 유화제를 많이 넣고 중합한 반응 7의 경우 비교적 직경이 작은 SAN 입자들이 분포함을 알 수 있고 톨루엔에 의하여 SAN 그래프트 중합 전에 PBA가 팽윤된 경우인 반응 6의 경우 비교적 큰 SAN 입자들이 분포되어 있음을 알 수 있다.

결 론

1. 이단계 PBA/SAN 그래프트 중합에 있어서

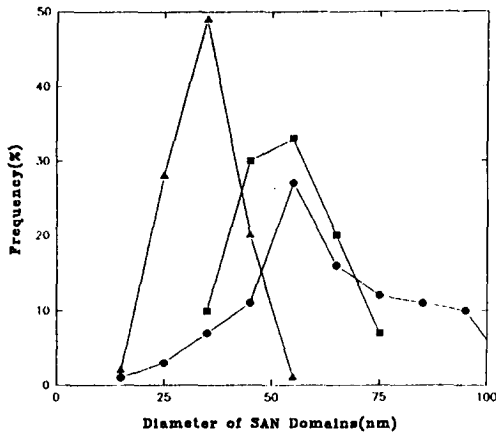


Fig. 7. Domain size distribution of SAN in PBA particles at constant ratio of PBA/SAN=40/12 with different polymerization methods and conditions.

■; Run No. 5, ●; Run No. 6, ▲; Run No. 7

SAN/PBA 비가 낮을 때인 초기단계에는 항상 POO형의 입자가 형성되며 이는 반응이 진행됨에 따라 팔기형의 입자로 전환된다.

2. POO형 입자의 형성에 있어서 수용성 개시제인 APS의 닛 효과는 크지 않다.

3. PBA 속에 분포하고 있는 SAN 입자의 입자경은 PBA의 내부점도에 반비례한다.

4. 유화제의 양이 많아지면 SAN 입자의 입자경은 감소한다.

참 고 문 헌

1. M. Okubo and T. Matsumoto, "고기능 에멀전 라텍스", p.21, CMC, Tokyo, 1983.
2. M. R. Grancio and D. J. Williams, *J. Polym. Sci. A1*, **8**, 2617 (1970).
3. 이미경 · 김광웅 · 문탁진, *폴리머*, **15**, 563(1991).
4. I. Cho and K-W. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 1903 (1985).
5. M. Okubo, M. Ando, A. Yamada, Y. Katsuta, and T. Matsumoto, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **19**, 143 (1981).
6. M. Okubo, Y. Katsuta, and T. Matsumoto, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **18**, 481 (1980).
7. M. Okubo, Y. Katsuta, and T. Matsumoto, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **20**, 45 (1982).
8. M. Okubo, A. Yamada, and T. Matsumoto, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **16**, 3219 (1980).
9. D. I. Lee and T. Ishikawa, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **21**, 147(1983).
10. J. Sionakide, L. H. Sperling, and D. A. Thomas, *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, 1179 (1970).
11. J. Brandrup and E. H. Immergut, "Polymer Handbook", Ed. by John Wiley & Sons, vol. IV, p. 338 New York, 1975.