

티올초산에 의한 폴리초산비닐모노티올의 합성시 연쇄이동상수의 측정: II

이 서 용[†] · 신 영 조

부산대학교 고분자공학과

(1995년 9월 28일 접수)

Determination of the Chain Transfer Constant in the Synthesis of Poly(vinyl acetate) mono Thiol by Thiolacetic Acid: II

Se-Yong Lee[†] and Young-Jo Shin

Department of Polymer Science and Engineering,

Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

(Received September 28, 1995)

요약: 초산비닐과 티올초산의 자유 라디칼 중합을 메틸알코올 용액중에서 중합 개시제로서 아조비스이소부티로니트릴을 사용하여 행하였다. 수평균중합도는 gel permeation chromatography (GPC)-viscometry방법에 의해 측정하였으며, 아울러 연쇄이동상수는 Mayo의 방정식으로 구하였다. 초산비닐에 대한 티올초산의 연쇄이동상수는 온도 60°C에서 0.186이었다. 이 값은 초산비닐과 티올초산에 대한 자유 라디칼 중합의 활성을 예측하는 효과적인 지표인 자임을 알았다. 따라서 티올초산은 자유 라디칼 중합에서 연쇄이동제 뿐만 아니라 티올기의 유용한 공급물질로서도 실용적으로 사용 가능함을 알았다.

ABSTRACT: Free radical polymerization of thiolacetic acid onto vinyl acetate was investigated in the methyl alcohol medium by using 2,2'-azobisisobutyronitrile as initiator. The number-average degree of polymerization were measured by gel permeation chromatography (GPC)-viscometric method. In addition, the chain transfer constant(C_X) was determined by using the Mayo equation. It was determined to be 0.186 at 60°C. It was found that chain transfer constant was an effective ordering factors as a forecast of free radical polymerization reactivity for vinyl acetate and thiolacetic acid. Therefore, it was also shown that thiolacetic acid can be commercially used as not only a chain transfer agent for poly(vinyl acetate) mono thiol (PVACT) but also a effective compound for thiol functional group in the free radical polymerization.

Keywords: free radical polymerization, vinyl acetate, thiolacetic acid, chain transfer constant, Mayo equation.

서 론

초산비닐(vinyl acetate; VAc)은 1912년 Mylo와 Wole에 의해 발견되었으며 비닐단량체들 중에서도 가장 많이 연구된 단량체로서 라디칼, 양이온, 음이온 그리고 레독스, 촉매 등 수많은 종류의 개시제에

의해서 그 중합거동이 연구되고 있다. 특히 VAc의 중합반응의 특징은 전형적인 자유 라디칼 중합반응으로서 매우 반응성이 풍부하며 성장라디칼의 활성이 대단히 높아 연쇄이동이 용이하게 일어나므로 이 특성을 이용하여 중합시에 고분자말단에 관능기를 도입하는 방법이 주목을 받고 있다.¹⁻³

연쇄반응에 의한 중합은 개시, 성장, 정지 및 연쇄이동 등의 과정으로 진행된다. 한편 연쇄이동은 성장하는 중합체의 활성자리가 단량체, 생성중합체, 용매 등으로 이동하여 일어난다. 아울러 연쇄이동제를 첨가하였을 때에는 분자량이 연쇄이동제의 농도에 의존하고 연쇄이동제를 첨가하지 않았을 경우에는 중합전환율이 시간에 의존한다. 이때 연쇄이동제로서는 S-H, O-H, C-H, C-Cl, C-Br 등이 있으며 티올(S-H)화합물은 비활적 연쇄이동상수가 크나, 결합력이 약해 연쇄이동제로서 가장 적절한 물질로 알려져 있다.⁴⁻⁸

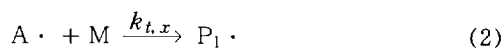
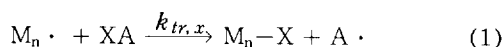
연쇄이동상수를 측정하는 방법은 크게 3가지가 있는데, 첫째는 Mayo 방정식과⁹⁻¹¹ 같이 생성된 중합체의 수평균중합도를 이용하여 구하는 방법이고, 두 번째는 Gregg¹²이나 Kolthoff 등과¹³ 같이 질산은 전류(amperometric)적정 방법이다. 세 번째는 Walling 등과¹⁴ 같이 방사화학적으로 미반응 메르캅탄의 농도를 이용하여 구하는 방법 등이 있다.

본 연구는 궁극적으로 반응성의 수용성 비닐알코올 변성 계면활성제 (poly(vinyl alcohol) mono thiol; PVALT)를 제조할 목적에 있으므로 VAc의 중합시 상당히 많이 발생하는 중합열을 효율적으로 제어하고 공업적인 용용을 고려하여 메틸알코올을 용매로 하여 용액중합을 행하였다. 즉, 반응개시제로서 아조비스이소부티로니트릴 (2,2'-azobisisobutyronitrile; AIBN)을 사용하고 첨가제로서 연쇄이동체인 티올초산 (thiolacetic acid; TAA)의 농도를 변화시켜 사용하여 VAc를 자유 라디칼 중합함으로써 말단에 티올기를 함유하는 각각의 반응성의 폴리초산비닐모노티올 (poly(vinyl acetate) mono thiol; PVACT)을 합성하였다(Scheme 1). 아울러 gel permeation chromatograph(GPC)-viscometry방법으로써 수평균중합도를 측정하여 Mayo 방정식으로써 그 연쇄이동상

수를¹⁴⁻¹⁹ 구함으로써 VAc의 자유 라디칼 중합에 관한 이들 첨가제의 효과에 대하여 검토하였다.

이론적 배경

연쇄이동반응은 본질적으로 수소를 빼내는 반응 (hydrogen abstraction)으로서 식 (1)과 같이 라디칼 치환반응으로 표시되며, 식 (2)와 같이 성장반응과 경쟁하면서 일어난다.



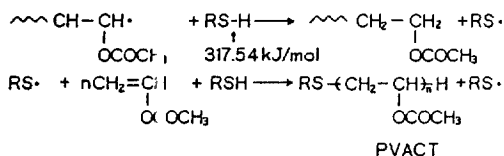
여기서 XA는 단량체, 개시제, 용매 그리고 연쇄이동제 등이며, X는 이동되는 원자나 화학종이다. 연쇄이동반응은 XA와 같이 중합체에 존재하는 모든 물질과 성장라디칼의 반응으로 일어난다. 특히 이러한 반응이 생기기 쉬운 XA와 같은 물질을 중합도 조절제(regulator), 조절제(modifier) 또는 텔로젠(telogen)이라 하며, 주로 RSH와 같은 메르캅탄류가 많이 사용된다. 그러면 연쇄이동 반응속도는 식 (3)과 같이 표현된다.

$$R_{tr} = k_{tr} [M \cdot] [XA] \quad (3)$$

여기서 k_{tr} 은 연쇄이동 속도상수이다.

연쇄이동반응은 생성 중합체의 분자량을 저하시키며 분자수를 증가시키는 반응으로서, 이와 같은 반응을 수반하는 경우에는 동력학적 사슬길이는 변화하지 않고 중합속도도 저하하지 않는다. 용매, 단량체, 개시제 그리고 연쇄이동제에의 연쇄이동 속도상수를 각각 $k_{tr,S}$, $k_{tr,M}$, $k_{tr,I}$, $k_{tr,X}$ 라고 두면 식 (4)와 같이 나타낼 수 있다.

$$\overline{DP}_n = \frac{R_p}{\left(\frac{R_i}{2}\right) + k_{tr,M}[M \cdot][M] + k_{tr,S}[M \cdot][S] + k_{tr,I}[M \cdot][I] + k_{tr,X}[M \cdot][X]} \quad (4)$$



Scheme 1

여기서 $[M]$, $[S]$, $[I]$ 및 $[X]$ 는 각각 단량체, 용매, 개시제 그리고 연쇄이동제의 몰농도를 표시하며 분모의 첫 항은 결합에 의한 정지반응 속도를 나타낸다. 또한 성장라디칼의 연쇄이동이 일어나기 쉬운 정도는 성장반응의 속도상수 k_p 에 대한 비 즉, 요소반응들의 속도상수 비로써 온도에 의존하는 연쇄이동상수 C 로 나타내며 무차원을 가진다. 단량체, 용매, 연쇄이동제 그리고 개시제에 대한 연쇄이동상수를 각각 C_M , C_S , C_X 및 C_I 라고 두면 식 (5)와 같이 정의된다.

$$C_M = \frac{k_{tr,M}}{k_p}, C_S = \frac{k_{tr,S}}{k_p}, C_X = \frac{k_{tr,X}}{k_p}, C_I = \frac{k_{tr,I}}{k_p} \quad (5)$$

대체로 단량체계의 연쇄이동상수 C_M 은 $10^{-5} \sim 10^{-4}$, 용매에의 연쇄이동상수 C_S 는 $10^{-6} \sim 10^{-2}$, 개시제에의 연쇄이동상수 C_I 는 $10^{-6} \sim 10^{-3}$ 그리고 연쇄이동제에의 연쇄이동상수 C_X 는 10 정도의 값을 가진다.

식 (4)와 (5)를 결합하면 식 (6)과 같이 Mayo 방정식이 유도된다.²⁰

$$\frac{1}{\overline{DP}_n} = \frac{k_t R_p}{k_p^2 [M]^2} + C_M + C_S \frac{[S]}{[M]} + C_X \frac{[X]}{[M]} + C_I \frac{k_t R_p^2}{k_p^2 k_d [M]^3} \quad (6)$$

여기서 $\overline{DP}_n$ 은 연쇄이동제가 존재할 때에 얻어진 중합체의 수평균중합도이다. 식 (6)을 단순화하기 위해서 다음을 가정한다.²¹

- (1) 모든 새로운 자유라디칼 $X \cdot$ 의 반응은 성장 고분자 라디칼들의 생성에 의한다.
- (2) 모든 고분자 라디칼들은 그 크기에 무관하게 동일한 반응성을 가진다.
- (3) 모든 속도상수들은 용매에 무관하다.
- (4) 개시와 연쇄이동에 의한 단량체의 소비는 연쇄성장반응과 비교하여 무시한다.
- (5) 고분자 라디칼들의 정상상태 농도는 빠르게 안정된다 ($d[P_1 \cdot]/dt = 0$).

위의 가정들이 적용되면, Scheme 1에 대한 이상적인 속도관계는 식 (7)과 같다.

$$\left(\frac{1}{\overline{DP}_n} - \frac{1}{\overline{DP}_{n0}} \right) = \sum C_X \cdot \frac{[X]}{[M]} \quad (7)$$

여기서 $\overline{DP}_{n0}$ 은 연쇄이동제가 존재하지 않을 때에 얻어진 중합체의 수평균중합도이다.

식 (7)을 $(\overline{DP}_n)^{-1}$ 과 $[X]/[M]$ 으로 그래프에 도시하면 절편 $(\overline{DP}_{n0})^{-1}$ 과 기울기 C_X 를 갖는 직선이 된다.

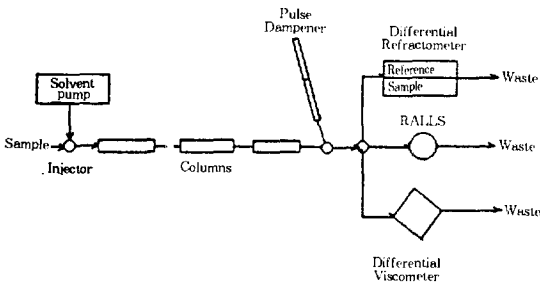
실 험

폴리초산비닐모노티올(PVACT)의 합성. 이 중합 반응에 사용한 시약류는 전보와²² 같이 합성·정제하였다. 아울러 폴리초산비닐(PVAc)과 각각의 PVACT는 자유 라디칼 중합에 의하여 분자량이 다른 6종의 시료를 다음의 반응 예와 같이 합성하였다. 즉 질소가스 분위기 하의 4구 플라스크에 VAc 3.485 mole과 MeOH 2.497 mole을 투입하고 AIBN 1.827 mmole을 MeOH 0.312 mole에 용해시켜 가한 후 TAA 2.956 mmole을 MeOH 0.156 mole에 용해시켜 가했다. 이어서 반응물이 점조액상이 되면 각 치방전에서의 잔량 TAA를 MeOH 0.156 mole에 용해시켜서 70분 동안 적가 하였다(Table 1). 이때 중합정지제로서 1 mL의 5% 히드로퀴논 메틸알코올 용액을 첨가하였다. 중합조건은 교반속도 300 ± 3 rpm, 중합 반응시간 6 ± 0.1 hrs, 중합 반응온도 $60 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 로 설정하였다.

수평균분자량의 측정. GPC-viscometry방법을 사용하였다. GPC(Waters Model 410)분석에서 3개의 linear mixed-bed 컬럼(American Polymer Standards Co.)을 직렬 연결하여 사용하였으며 그 구조는 Fig. 1과 같다. 이때 용매이동상(solvent/mobil phase)은 흡착 효과로 인한 band broadening 현상을 최소화하기 위하여 이동상 변형제인 BHT 0.05%를 함유하는 tetrahydrofuran (THF)을 사용하여 유속을 1 mL/min으로 유지 하였으며 컬럼과 검출기의 온도는 30°C 로 설정하였다. 시료의 농도(dn/dc)는 0.047 mL/g로 일정하게 하였으며, injection

Table 1. Polymerization Recipe

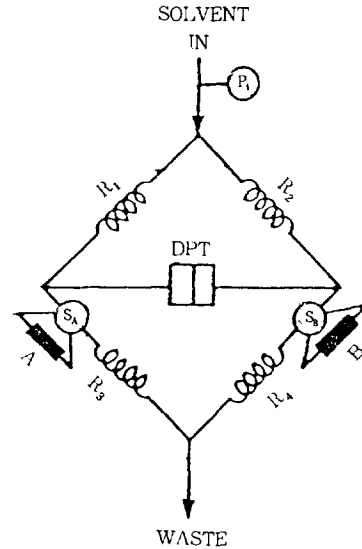
Sample No. ($\overline{DP}_n$)	Ingredients	Parts
<i>Constant parameters</i>		
	Vinyl Acetate	3.485 mole
	Methyl Alcohol	3.121 mole
	2,2'-Azobisisobutyronitrile	1.218mmole
<i>Variable parameters</i>		
A ($\overline{DP}_{n0}$)	Thiolacetic Acid	0.00mmole
B ($\overline{DP}_{n1}$)		39.41mmole
C ($\overline{DP}_{n2}$)		59.12mmole
D ($\overline{DP}_{n3}$)		78.82mmole
E ($\overline{DP}_{n4}$)		98.53mmole
F ($\overline{DP}_{n5}$)		118.24mmole

**Fig. 1.** Block diagram of GPC-viscometry system including DV (differential viscometer) detector.

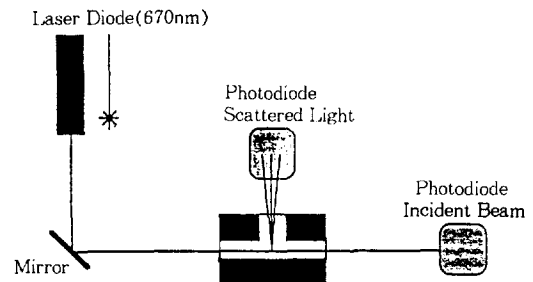
volume은 100 μ L로 유지하였다. 아울러 Fig. 2와 같은 시차형 점도검출기(differential viscometer detector; DV, Viscotek Model 250)와 Fig. 3과 같은 광산란 검출기(light angle laser light scattering; RALLS, Viscotek Model 600) 그리고 굴절률 검출기(refractive index detector; RI, Viscotek Model Y501)를 병렬 연결한 triple detector system (RI-Viscometer-RALLS)을 사용하였다.²³ 표준시료는 분자량 400,000 및 IV 1.25 dL/g의 폴리스티렌을 사용하여 universal calibration curve를 작성하였다.²⁴⁻²⁷

결과 및 고찰

GPC-Viscometry 방법에 의한 특성결정. 본 실험에서 합성한 각각의 시료 중합체에 대한 RI, DV 그리고 RALLS의 triple detector chromatogram을 Fig. 4에 나타내었다. 이 그림들로부터 각 검출기의



R_1, R_2, R_3, R_4 = Matched SS Capillary Tubing
 A, B = Solution Holdup Reservoirs
 S_A, S_B = Switching Valve
 P_i = Solvent inlet Pressure Transducer
 DPT = Differential Pressure Transducer

Fig. 2. Simplified schematic of RALLS detector.**Fig. 3.** Simplified schematic of differential viscometer.

피크면적($mV \times mL$)을 환산하여 universal calibration curve에 의해서 구한 각각의 시료에 대한 수평균분자량과 중량평균분자량 그리고 분자량분포도를 계산하여 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 분자량분포($\overline{M}_w/\overline{M}_n$)는 1.54~1.77 사이에 존재하므로 분자량분포 지수가 비교적 좁은 “ordinary fractionated polymers”의 범위에 해당하고 있어 분별(fractionation)은 실시하지 않았다. 분자량은 TAA를 첨

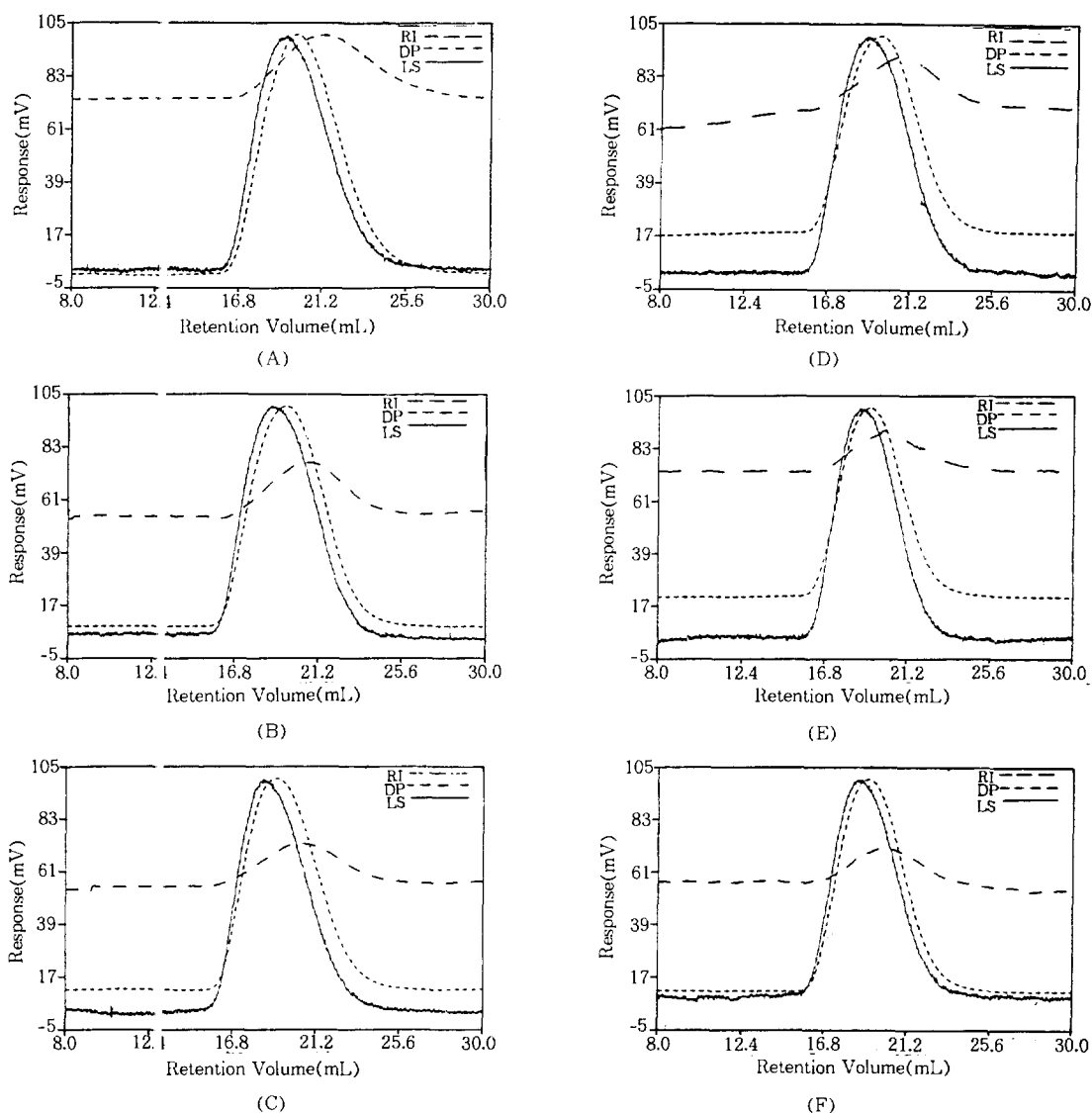


Fig. 4. Triple detector chromatogram of poly(vinyl acetate) mono thiol(Sample No. : A~F).

Table 2. Average Molecular Weights and Molecular Weight Distributions of PVACT

Sample No.	A	B	C	D	E	F
Code	($\overline{DP}_{n0}$)	($\overline{DP}_{n1}$)	($\overline{DP}_{n2}$)	($\overline{DP}_{n3}$)	($\overline{DP}_{n4}$)	($\overline{DP}_{n5}$)
$\overline{M}_n$	189,000	182,800	178,400	173,700	172,900	166,900
$\overline{M}_w$	291,400	301,500	275,200	306,700	296,900	285,400
$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	1.54	1.65	1.54	1.77	1.72	1.71

$\overline{M}_w$ and $\overline{M}_n$ represent weight and number-average molecular weights

가하지 않은 A시료(PVAc)가 가장 높았으며 B, C, D, E, F의 순서로 낮게 나타났다. 이것으로 연쇄 이동제 TAA의 첨가량이 증가할수록 각각의 시료에 대한 분자량은 감소함을 알 수 있었다.

Mayo 방정식의 적용. Mayo 방정식에 의한 VAc에 대한 TAA의 연쇄이동상수 C_X 를 측정하기 위하여 TAA 존재하에서의 각각의 PVACT의 수평균중합도의 역수값 $(\overline{DP}_n)^{-1}$ 을 첫째, TAA와 VAc의 몰비 $[X]/[M]$ 와 둘째, TAA 및 MeOH와 VAc

의 mole비의 합 $[L]/[M]$ 에 대하여 Fig. 5와 6에 각각 도시하였다. Pichot 등에² 의하면 Fig. 5는 식 (6)에서 $C_S[S]$, $[M]$ 항을 무시할 경우에 적용되며, Fig. 6은 식 (6)에서 $C_S[S]/[M]$ 항을 무시할 수 없는 경우에 적용된다.

개시제의 영향 본 실험에서 고려되어야 할 사항은 각각의 시료 중합체들을 용액중합으로 합성하여 실험적으로 구한 연쇄이동상수는 연쇄이동제와 고분자 라디칼 사이의 모든 형식의 연쇄이동반응을 합한데 있다. 그러나 이러한 사항은 무시하여도 무방할 것으로 판단된다. AIBN의 분해에 의한 자유 라디칼의 생성량은 이소부티로 니트릴 라디칼 외에 테트라메틸숙신 산디니트릴(tetra methyl succinic acid dinitrile) 뿐만 아니라 결합에 의해 메타크릴로니트릴과 불균등화에 의해 이소부티로니트릴이 생성되기 때문에 AIBN의 분해는 용매나 무관하며 정확하게 1차반응에 따른다. 즉 중합과정 중 개시제의 농도가 일정하고, 개시제의 효율이 단량체의 농도와 무관하면 중합은 1차반응으로 진행되므로 중합반응 속도는 단량체 농도에 비례한다. 그러므로 AIBN은 반응속도나 평균중합도의 측정에 유용하다. Potnis 등에²⁸ 의하면 60°C에서 VAc에 대한 AIBN의 C_I 는 5.5×10^{-2} 로서 유기과산화물류의 개시제보다도 연쇄이동상수가 낮은 값을 가진다. 그러므로 AIBN을 개시제로 사용할 경우에는 개시제 및 연쇄이동상수 C_I 를 0으로 간주하여도 무방하므로 용액중합에서의 연쇄이동상수의 측정에 유용하다.

용매의 영향. 라디칼 중합에서 용매가 성장하는 고분자 라디칼과 이동반응을 일으키게 되어 수평균중합도가 감소하게 되나 중합속도는 변화하지 않는다. 이동상수가 큰 용매에 있어서는 이동부분을 말단기로 가진 낮은 분자량의 생성물이 많이 생기게 되는 이른바 텔로머화(telemerization) 현상이 생기나, 60°C에서 VAc에 대한 MeOH의 연쇄이동상수 C_S 는 Olive 등과²⁹ Mitsumoto 등에³⁰ 의하면 2.26×10^{-4} , Sakurada 등에² 의하면 4.3×10^{-4} , Clarke 등에³² 의하면 6.0×10^{-4} 로서 다른 어느 용매보다도 연쇄이동상수 C_S 가 낮은 값을 가지며 연구자들 간에 일관된 값을 보고 하고 있으므로 용액중합에서의 연쇄이동상수의 측정에 유용하다.

연쇄이동상수의 측정. Mayo 방정식에 의하면

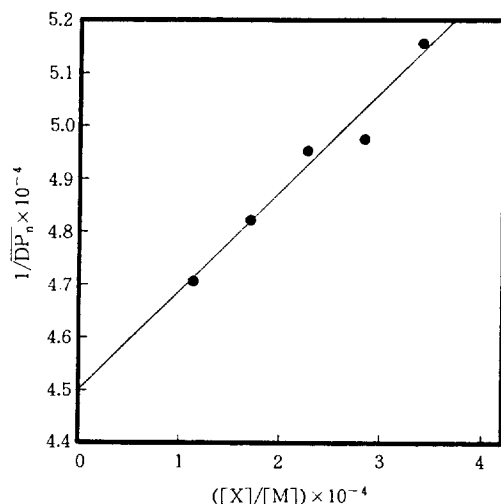


Fig. 5. Plot of $(\overline{DP}_n)^{-1}$ versus $([X]/[M])$ of poly (vinyl acetate) mono thiol in methyl alcohol at 60°C.

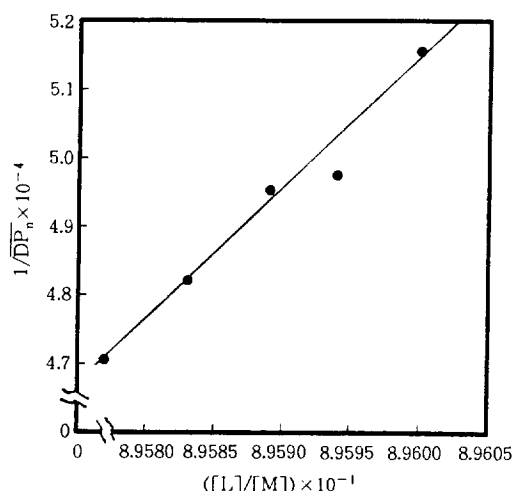


Fig. 6. Plot of $(\overline{DP}_n)^{-1}$ versus $([L]/[M])$ of poly (vinyl acetate) mono thiol in methyl alcohol at 60°C.

$(\overline{DP}_n)^{-1}$ 은 Fig. 5와 6의 직선의 절편 값에 해당되며, 이 그림들의 절편 값은 각각 4.5017×10^{-4} 와 -0.16535 이다. 본 실험에서는 $(\overline{DP}_n)^{-1}$ 은 4.5517×10^{-4} 으로서 Fig. 5의 절편 값과 약 1%의 오차로 잘 일치한다. 이 결과로부터 VAc에 대한 MeOH의 연쇄이동상수 C_S 는 무시할 수 있으며, Fig. 5로부터 직선의 방정식을 최소자승법으로³³ 구하면 식 (8)과 같다.

$$y = 0.18584 x + 4.5017 \times 10^{-4} \quad (8)$$

그러므로 식 (7)에 근거하여 구한 VAc에 대한 TAA의 연쇄이동상수 C_X 는 0.186으로 판명되었다.

일반적으로 60 °C에서 연쇄이동제의 연쇄이동상수 C_X 가 100 정도이면 중합금지제, 10 정도이면 중합도 조절제로 사용된다. 특히 1 정도의 연쇄이동상수를 가지는 연쇄이동제는 중합반응에 있어서 중합도 조절에 유용하다. 60 °C에서 보고된 황화합물들의 연쇄이동상수는 S-(2-hydroxyethyl)esters는³⁴ 0.0132로서 최저값을, 1-butanethiol은^{14,34} 48로서 최고값을 가진다. VAc에 대한 TAA의 연쇄이동상수 C_X 0.186은 TAA가 중합도 조절제 뿐만 아니라 전보에서와²² 같이 폴리비닐 알코올 고분자말단에 티올관능기를 가지는 반응성 계면활성제(PVALT)의 제조에서 중간 물질인 PVACT의 합성시에 티올기의 공급원으로서도 유용하게 사용될 수 있음을 시사하고 있다.

결 론

초산비닐(vinyl acetate; VAc)을 메틸알코올(methyl alcohol; MeOH) 용액에서 AIBN을 개시제로 사용하고 첨가제로서 티올초산(thiolacetic acid; TAA)을 연쇄이동제로 하여 자유 라디칼 중합을 행하였다. VAc에 대한 TAA의 연쇄이동상수를 GPC-viscometry방법으로써 수평균중합도를 측정하여 Mayo 방정식으로 산출한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. VAc에 대한 TAA의 연쇄이동상수의 측정에서 개시제 AIBN과 용매 MeOH의 영향을 무시할 수 있었다.

2. 중합온도 60 °C에서 VAc에 대한 TAA의 연쇄이동상수 C_X 는 0.186으로 판명되었다.

3. VAc에 대한 TAA의 연쇄이동상수값은 TAA가 PVAc에 티올관능기의 도입을 위한 티올기의 공급원으로서 적절한 물질임을 합리적으로 입증하고 있다.

NOMENCLATURE

C_I : chain transfer constant of initiator
 C_M : chain transfer constant of monomer
 C_S : chain transfer constant of solvent

C_X : chain transfer constant of chain transfer agent

$\overline{DP}_n$: number average degree of polymerization in the presense of transfer agent

$\overline{DP}_{n0}$: number average degree of polymerization in the absence of transfer agent

[I]: molar concentration of initiator

f : initiator efficiency

k_d : rate constant of initiator decomposition

k_p : rate constant of propagation

$k_{t,X}$: termination rate constant

k_{tr} : chain transfer rate constant

$k_{tr,I}$: velocity constant of chain transfer with initiator

$k_{tr,M}$: velocity constant of chain transfer with monomer

$k_{tr,S}$: velocity constant of chain transfer with solvent

$k_{tr,X}$: velocity constant of chain transfer with chain transfer agent

[M]: molar concentration of monomer

$\overline{M}_n$: number average molecular weight

$\overline{M}_w$: weight average molecular weight

R_p : rate of propagation

R_t : rate of termination with coupling

R_{tr} : rate of chain transfer reaction

[S]: molar concentration of solvent

[X]: molar concentration of chain transfer agent

참 고 문 헌

1. S. Y. Lee, H. S. Sim, B. K. Kim, and Y. J. Shin, Annual Spring Meeting of Poly. Soc. of Korea, 1995.
2. C. Pichot, R. Pellicer, P. Grossetete, and J. Guillot, *Makromol. Chem.*, **185**, 113 (1984).
3. T. Okaya, *Polymer (Japan)*, **37**, 682 (1988).
4. E. N. Zilberman, *J. M. S.-Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C35**(1), 47 (1995).
5. T. Y. Xie, A. E. Hamielec, P. E. Wood, and D. R. Woods, *Polymer*, **32**, 537 (1991).
6. T. Y. Xie, A. E. Hamielec, P. E. Wood, and D. R. Woods, *ibid.*, **32**, 1098 (1991).

7. T. Y. Xie, A. E. Hamielec, P. E. Wood, and D. R. Woods, *ibid.*, **31**, 1696 (1991).
8. C. E. Hoyle, R. D. Hensel, and M. B. Grubb, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **22**, 1865 (1984).
9. F. R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 2324 (1943).
10. R. A. Gregg and F. R. Mayo, *Discuss. Faraday Soc.*, **2**, 328 (1947).
11. F. R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 6133 (1953).
12. R. A. Gregg, D. M. Alderman, and F. R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 3740 (1948).
13. I. M. Kolthof and W. E. Harris, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **18**, 61 (1946).
14. C. Walling, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2561 (1948).
15. L. O. Moore, *Macromolecules*, **16**, 357 (1983).
16. L. O. Moore, *ibid.*, **16**, 359 (1983).
17. L. O. Moore, *ibid.*, **21**, 3122 (1988).
18. G. F. Meijs, E. Rizzardo, and S. H. Thang, *Macromolecules*, **21**, 3122 (1988).
19. O. F. Solomon and I. Z. Ciuta, *J. Appl. Polym. Sci.*, **6**, 683 (1962).
20. G. Odian, "Principles of Polymerization", 3rd ed., 243~245, Wiley-Interscience Pub., New York, 1991.
21. K. C. Berger and G. Brandrup, "Polymer Handbook", 3rd ed., eds. by J. Brandrup and E. H. Immergut, p. 1181~1141, Wiley-Interscience Pub., New York, 1939.
22. S. Y. Lee, H. S. Sim, and Y. J. Shin, *Polymer(Korea)*, **19**, 883 (1995).
23. ASTM D5225-92, Standard Test Method for Measuring Solution Viscosity of Polymers with a Differential Viscometer.
24. H. Benoit, Z. Grubisic, and P. Rempp, *J. Polym. Sci., Polym. Letters*, **5**, 753 (1967).
25. M. A. Haney, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 3023 (1985).
26. M. A. Haney, *ibid.*, **30**, 3037 (1985).
27. T. K. Park and J. O. Lee, *Polymer(Korea)*, **15**, 311 (1991).
28. S. P. Potnis and A. M. Deshpande, *Makromol. Chem.*, **153**, 139 (1972).
29. G. H. Olive and S. Olive, *Fortschr. Hochpolymer. Forsch.*, **2**, 496 (1961).
30. M. Matsumoto and M. Maeda, *J. Polym. Sci.*, **17**, 438 (1955).
31. I. Sakurada, Y. Sakaguchi, and K. Hashimoto, *Kobunshi Kagaku*, **19**, 593 (1962).
32. J. T. Clarke, R. O. Howard, and W. H. Stockmayer, *Makromol. Chem.*, **44/46**, 427 (1961).
33. J. B. Crumpler and J. H. Yoe, "Chemical Computations and Errors", p. 127, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1965.
34. G. Hardy, J. Varga, K. Nytrai, I. Tsajlik, and L. Zubonyai, *Vysokomol. Soedin.*, **6**, 758 (1964).