

고분자량 PPS의 합성 및 물성

박 이 순[†] · 이 수 창 · 이 태 형 · 전 재 영*

경북대학교 고분자공학과, *선경인더스트리(주)

(1997년 1월 14일 접수)

Synthesis of High Molecular Weight PPS and Its Properties

Lee-Soon Park[†], Soo-Chang Lee, Tae-Hyung Lee, and Jae-Young Jeon*

Department of Polymer Science, Kyungpook Nat'l Univ., Taegu 702-701, Korea

*SunKyung Industries(Ltd.)

(Received January 14, 1997)

요약: 선형 고분자량 PPS의 합성을 위한 중합 조건의 조사를 통하여 최적 조건은 단량체의 농도 2.5 mole/L, 첨가제로서의 NaOH 투입량 0.01~0.03 mol/1 mol Na₂S, 단량체 몰비 ([Na₂S]/[DCB]) 1.01/1~1/1.03로 나타났다. 선형 PPS의 중합조건을 토대로 가지형 PPS의 합성시 TCB의 함량이 증가됨에 따라 분자량 (M_w)은 TCB가 Na₂S 1 mole 대비 0.005, 0.01, 0.02 mol로 증가할수록 분자량 (M_w)이 각각 25300, 49100 및 144000 g/mol로 현저히 증가하였다. TCB 단량체를 이용하여 210 °C 1-chloronaphthalene 용매에 가용인 성질을 가진 가지형 구조의 PPS를 합성하면 가공성의 향상 (T_m 의 감소), 내열성의 향상 (T_g 의 증가) 등의 이점이 있으며, 선형 PPS 대비 결정성의 감소는 약 25% 정도로 크게 나타나지 않았다.

ABSTRACT: From the reaction condition study of linear high molecular weight poly(*p*-phenylene sulfide) (PPS), the optimum conditions were found to be monomer concentration 2.5 mol/L NMP, NaOH content as additive 0.01~0.03 mol/1 mol Na₂S, and [Na₂S]/[DCB] mol ratio 1.01/1~1/1.03. Under these reaction conditions, substitution of a small amount of 1,4-dichlorobenzene (DCB) with 1,2,4-trichlorobenzene (TCB), for example 0.005, 0.01, 0.02 mol TCB, gave branched type PPS with M_w of 25300, 49100, 144000 g/mol, respectively. Branched type PPS which was completely soluble in 1-chloronaphthalene at 210 °C had lower T_m , higher T_g and 25% lower degree of crystallinity compared to linear PPS.

Keywords: poly(*p*-phenylene sulfide), PPS, high molecular weight, branched type PPS.

서 론

특수 엔지니어링 플라스틱의 하나인 poly(*p*-phenylene sulfide), PPS는 열안정성 및 기계적 성질이 뛰어나며 우수한 내약품성과 동시에 난연성을 가지고 있어^{1,2} 성형품, 코팅, 필름 등 다양한 용도로 쓰이고 있다.^{3,4} PPS의 합성에 관해서는 몇 가지 방법들이 문헌에 보고되었지만,⁵⁻⁹ *N*-methyl-2-pyrrolidinone을 용매로 하고 *p*-dichlorobenzene과 sodium sul-

fide를 고온(260~270 °C 정도), 고압 하에서 반응시켜 PPS를 얻는 Phillips Petroleum 사의 방법이 현재 공업적으로 사용되고 있다.³ 이 중합법으로 합성된 virgin PPS 수지는 분자량 및 용융 점도가 낮아 직접 사용되지 못하며 보통 중합 후 공기(산소) 존재 하에서 가열경화(heat curing)한 다음 성형재료로 이용되고 있다. 산소 존재 하에서 PPS의 용점보다 약간 낮은 온도에서 가열하는 공정에 의해 PPS는 갈색을 띄게 되며 가지(branch) 구조의 PPS가

생성되어 분자량이 증가한다고 알려져 있다.¹²⁻¹⁶ 따라서 가열경화 공정을 거치지 않고 중합반응의 개선을 통하여 백색도가 향상된 고분자량의 PPS를 얻으려는 연구가 활발히 진행되고 있다.¹²⁻¹⁶

본 연구에서는 고분자량의 PPS를 얻기 위하여 단량체의 농도, 첨가제로서의 NaOH 투입량 및 단량체 물 비 등 중합조건에 영향을 조사하였으며 이들을 토대로 *p*-dichlorobenzene 단량체 이외에 소량의 1,2,4-trichlorobenzene 단량체를 첨가하여 가열경화 공정을 거치지 않고 고분자량의 PPS를 얻는 중합방법에 대해 조사하였다. 그리고 얻어진 PPS 시료들의 열적 성질 및 결정화도에 대해서도 조사하였다.

실 험

시 약. 본 실험에 사용된 sodium sulfide trihydrate ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)는 선경 인더스트리(주)에서 제공받은 것을 사용하였고 단량체인 *p*-dichlorobenzene (DCB) 및 1,2,4-trichlorobenzene (TCB)은 Aldrich Chemical사의 시약급을 그대로 사용하였다. 중합 용매인 *N*-methyl-2-pyrrolidinone (NMP)은 CaH_2 존재 하에서 감압 증류하여 사용하였다.

중합반응. 먼저 N_2 기체 순환 튜브 및 Dean-Stark trap이 장치된 250 mL 삼구 플라스크에 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 및 160 mL의 NMP 용매를 넣고 190 °C까지 가열하여, 1 mole의 sodium sulfide (Na_2S) 대비 1.5 mole의 물이 남도록 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 의 결정수를 탈수하였다. 이때 Dean-Stark trap을 통해 회수된 물의 양은 탈수하려고 하는 결정수의 양과 거의 일치하였다. 이렇게 하여 얻어진 Na_2S /NMP 용액을 Ar gas 차단 하에서 기계식 교반기 및 온도, 압력 지시계가 장치된 내용적 600 mL의 고압 반응기(Parr Instrument Co., Model 4843)에 넣고 약 120 °C로 냉각시켰다. 여기에 40 mL의 NMP에 용해된 *p*-dichlorobenzene을 (혹은 1,2,4-trichlorobenzene을 함께) 가하고 반응기를 닫은 후 반응기 내부를 Ar로 세 번 치환하였다. 그리고 반응물을 85 rpm의 교반속도로 반응온도인 265 °C까지 90분에 걸쳐서 승온시킨 후 5시간 동안 반응시켰다. 반응이 끝난 후 반응기를 얼음물로 급냉하여 반응을 중단하였다. 얻어진 중합체는 1 L의 메탄올과 1 L의 증류수(80

°C)에 반복 세척하고 vacuum oven(100 °C)에서 24시간 이상 건조한 후 수율 측정 및 분석에 사용하였다.

중합체의 물성 측정. 합성된 중합체의 확인에는 원소분석기(Carlo Erba model 1106) 및 FT-IR(Midac사)을 사용하였다. 원소분석치는 시료 0.5~1.5 mg을 1200 °C의 연소온도에서 세 번 측정하여 평균값으로 얻었고, 중합체의 이론치($\text{C}=66.0\%$, $\text{H}=4.6\%$, $\text{S}=29.4\%$)와 거의 같은 값을 얻었으며 KBr을 사용한 FT-IR 특성 피크들로는 3062 cm^{-1} 에 C-H stretching vibration, 1460 cm^{-1} 과 1560 cm^{-1} 에 C=C stretching vibration, 및 820 cm^{-1} 에 C-H bending vibration 피크들을 확인하였다.

중합체의 분자량은 Shodex GPC column(AT-80M/S)과 UV detector가 장치된 고온 gel permeation chromatograph(Senshu Scientific Co. Ltd., SSC VHT-7000)를 사용하여 측정하였다. Eluent는 1-chloronaphthalene을 사용하고 column 온도 210 °C, flow rate 1.0 mL/min의 조건에서 분석을 하였으며 calibration은 폴리스티렌 표준시료로 하였다. 또한 Mark-Houwink-Sakurada 식의 상수값¹⁰ 및 분자량을 알고 있는 시료(Tohpren[®], $M_w=24100$, $M_w/M_n=5.26$)를 사용하여 검량 곡선을 보정하였다.

중합체의 열분석은 DSC(DuPont 2000 thermal analyzer)를 사용하여 수행하였다. DSC 측정에 있어서 열이력을 제거하기 위하여 용점(T_m)보다 30 °C 높은 온도까지 20 °C/min로 가열(1st run)하여 1분간 등은 처리한 후 액체 질소로 급냉시키고 다시 20 °C/min로 승온(2nd run)하여 thermogram을 얻었다. 그리고 2nd run에서 20 °C/min로 냉각하여 T_{mc} (melt crystallization temperature)를 얻었다. DSC 분석에 있어서 시료의 열용량 변화(ΔC_p)의 절반이 일어나는 온도를 유리전이온도(T_g)로 정하였고 결정화 피크와 용융 피크의 극대점에서의 온도를 T_c 와 T_m 으로 하였고 피크의 면적을 각각 ΔH_c 와 ΔH_f 으로 사용하였다. 중합체의 결정화도를 측정하기 위하여 X-선 회절장치(Phillips PW3710)를 사용하였다. X-ray diffraction pattern은 30 KV/20 mA의 조건에서 Ni 필터를 통과한 $\text{CuK}\alpha$ 선을 조사하여 $15^\circ < 2\theta < 3^\circ$ 의 범위에서 얻었다.¹⁷

결과 및 고찰

PPS 및 PPS 유도체들의 이전 논문에서 중합온도, 중합계내 물의 함량 등이 중합체의 수율 및 중합도에 어떤 영향을 미치는지를 살펴보았다.^{18,19} 본 실험에서는 이들 실험의 결과를 토대로 하여 중합온도를 265 °C, 중합계내 물의 함량을 1.5 mole H₂O/1 mole Na₂S로 고정한 후 단량체 농도, 첨가제로서 NaOH의 함량 및 단량체 몰비 등 중합조건을 변화시킴에 따라 PPS 중합반응에 어떠한 영향이 나타나는지를 조사하였다. 그리고 여기에서 얻어진 최적 중합조건을 토대로 하여 DCB 단량체의 소량을 TCB로 대체하여 고분자량의 가지형 PPS를 합성할 때 TCB의 함량에 따른 분자량, 결정화도 및 열적 성질의 변화에 대해 조사하였다.

단량체 농도의 영향. PPS의 합성시 몇 가지 반응조건의 영향이 복합적으로 나타나므로 이들을 체계적으로 변화시켜가며 조사할 필요가 있다. 따라서 중합온도를 265 °C, 중합계내 물의 함량을 1.5 mol H₂O/1 mol Na₂S, [Na₂S]/[DCB] 단량체의 몰비를 1/1.03, 첨가제로서 NaOH의 양을 0.01 mol NaOH/1 mol Na₂S로 고정한 다음 NMP 용매 중 Na₂S 및 DCB 단량체의 농도를 1.0, 1.5, 2.0 및 2.5 mol/L로 바꾸면서 얻어지는 PPS 단독 중합체의 수율 및 분자량을 조사하였다. Table 1에서 단량체 농도가 증가됨에 따라 수율과 무게평균 분자량(M_w)이 점차 증가하였는데 이것은 중합반응이 축합합 반응 경로를 따름을 나타내고 있다. 단량체의 농도가 2.5 mol/L일 때 무게평균 분자량(M_w)은 19300 g/mol로 가장 높았으나 이 때에는 중합계내 압력이 140 psi로 높게 나타나고 중합계내의 점도 상승으로 인해 교반의 어려움이 생기므로 다음의 중합반응조건 조사에 있어서는 단량체의 농도를 2 mol/L로 하여 실험하였다.

첨가제로서 NaOH의 영향. 공업적인 PPS 합성에 있어서 반응 초기에는 Na₂S·xH₂O가 NMP 용매에 녹아 있으므로 반응 medium은 강 염기성을 띄고 있으나 반응계내의 부반응에 의하여 반응 종료 후에는 약 산성으로 medium의 성질이 변화하게 된다.^{15,20} 그리고 단량체인 sodium sulfide내에 일부 존재하는 NaSH를 Na₂S로 바꾸기 위하여 일반적으로 소량의 NaOH를 반응 초기에 투입하여 중합반응을 시키고

Table 1. Effect of Monomer Concentration on the Yield and Molecular Weight of PPS

sample No.	monomer conc. (mol/L NMP)	yield (%)	M_w	M_w/M_n
PPS-1	1.0	91.3	12900	4.89
PPS-2	1.5	94.0	14800	5.13
PPS-3	2.0	96.0	17000	5.14
PPS-4	2.5	95.9	19300	5.25

Reaction condition : Reaction temp.(265 °C), reaction time (5hr), monomer mol ratio ([Na₂S]/[DCB]=1/1.03), dehydration level (1.5 mol H₂O/1 mol Na₂S), NaOH content (0.01 mol NaOH/1 mol Na₂S).

Table 2. Effect of NaOH as Additive on the Yield and Molecular Weight of PPS

sample No.	amount of NaOH (x mol/1 mol Na ₂ S)	yield (%)	M_w	M_w/M_n
PPS-5	0.01	96.8	15800	4.59
PPS-6	0.03	99.3	17400	4.71
PPS-7	0.05	98.4	14600	4.85
PPS-8	0.10	99.6	17300	5.20

Reaction condition : Reaction temp.(265 °C), reaction time (5 hr), monomer mol ratio ([Na₂S]/[DCB]=1/1.03), dehydration level (1.5 mol H₂O/1 mol Na₂S), monomer concentration ([Na₂S], [DCB]=2 mol/L NMP).

있다. 따라서 PPS 단독중합시 NaOH 함량의 영향을 조사하기 위하여 중합온도, 중합시간, 중합계내 물의 함량, [Na₂S]/[DCB] 단량체 몰비를 앞 절과 같이 하고 NMP 용매 중 Na₂S 및 DCB 단량체 농도를 2 mol/L로 고정한 다음 NaOH 투입량을 Na₂S 1 mol 대비 0.01~0.10 mol로 변화시키면서 중합체 수율 및 분자량에 대한 영향을 조사하였다. Table 2에서 NaOH의 투입량이 증가함에 따라 수율 및 분자량은 증감이 교차하여 일률적인 경향성은 없으나 세정 후 얻어진 PPS의 백색도는 NaOH 함량이 Na₂S 대비 0.05 mol 이상이 되는 경우 회색이 첨가되어 떨어짐을 볼 수 있다. 그리고 증류수 세정과정에서 PPS slurry의 점도가 증가하여 여과시간이 증가되는 현상도 관찰되었다. 따라서 PPS 합성시 NaOH의 첨가량은 Na₂S 1 mol 대비 0.01~0.03 mol NaOH가 적정임을 알 수 있었다.

[Na₂S]/[DCB] 단량체 몰비의 영향. 다른 반응조건들은 앞 절과 동일하게 한 다음 NaOH의 함량을 0.03 mol NaOH/1 mol Na₂S로 고정하고 [Na₂S]/

Table 3. Effect of Monomer Mole Ratio on the Yield and Molecular Weight of PPS

sample No.	monomer mole ratio (Na ₂ S/DCB)	yield (%)	M_w	M_w/M_n
PPS- 9	1.05/1	29.7	1060	1.62
PPS-10	1.03/1	28.5	1090	1.59
PPS-11	1.01/1	96.2	32400	6.12
PPS-12	1/1	98.6	23100	3.74
PPS-13	1/1.01	98.0	19900	5.51
PPS- 6	1/1.03	99.3	17400	4.71
PPS-14	1/1.05	98.3	15500	4.93
PPS-15	1/1.10	97.6	13100	4.26

Reaction condition : Reaction temp.(265 °C), reaction time (5 hr), NaOH content (0.03 mol NaOH/1 mol Na₂S), dehydration level (1.5 mol H₂O/1 mol Na₂S), monomer concentration (2.0 mol/L NMP).

[DCB] 단량체 몰비를 1.05/1~1/1.10의 범위까지 변화시키면서 중합체의 수율 및 분자량 변화를 조사하였다. Table 3에서 보듯이 DCB가 과량으로 투입되었을 경우에는 10 mol%의 초과까지 분자량 (M_w) 이 서서히 감소하였지만, Na₂S의 경우는 DCB 대비 3 mol% 과량으로 투입되어도 수율 및 분자량이 급격히 감소하였다. 최근 Fahey 등은 model compound들을 이용한 PPS의 중합반응 mechanism에 관한 실험에서 PPS의 중합반응은 halogen 치환 aromatic 화합물에 대한 thiolate anion의 nucleophilic aromatic substitution 반응 기구로 일어나며 고분자의 성장이 step polymerization을 따른다고 보고하였다.²¹ Fahey 등의 실험결과를 본 실험과 연계하여 설명을 해보면 축중합 반응에 있어서 단량체 몰비의 불균형으로 수율 및 분자량의 감소가 당연히 예측되어지지만 Na₂S와 DCB의 과량에 따라 차이가 있는 것은, DCB (b.p.=174 °C)의 경우 265 °C의 중합온도에서 상당량이 기상에서 존재할 수 있는 반면 Na₂S의 경우 용액내에 존재하기 때문인 것으로 해석되었다. Na₂S가 DCB 대비 약 1 mol% 과량일 때가 1 : 1의 당량보다 분자량이 높은 것은 투입되는 Na₂S·3H₂O 단량체 중 일부 소량은 NaSH로 존재하고 또 중합 초기 Na₂S의 일부가 용매인 NMP와 반응하여 thiolate anion을 형성하기 때문에²¹ 실질적으로 반응에 참여하는 Na₂S량은 당량비에 가깝게 되어지는 것으로 생각되었다.

TCB/DCB 공단량체를 이용한 가지형 PPS의 합성

Table 4. Effect of TCB/DCB Mole Ratio on the Yield and Molecular Weight of Branched Type PPS

sample No.	amount of TCB (χ mol/1 mol Na ₂ S)	yield (%)	M_w	M_w/M_n
PPS- 6	0	99.3	17400	4.71
PPS-16	0.005	99.8	25300	6.31
PPS-17	0.01	98.6	49100	11.79
PPS-18	0.02	98.5	144000	30.67
PPS-19	0.04	99.8	18600	8.03

Reaction condition : Reaction temp.(265 °C), reaction time (5 hr), NaOH content (0.03 mol NaOH/1 mol Na₂S), dehydration level (1.5 mol H₂O/1 mol Na₂S), monomer mole ratio([Na₂S]/[DCB]=1/1.01).

및 성질. 앞 절의 PPS 단독중합 시 중합조건을 토대로 하여, DCB 단량체의 소량을 3 관능성인 1,2,4-trichlorobenzene (TCB)로 치환한 다음 Na₂S와 공중합시킴으로써 가지 (branch)형 PPS를 합성하고 이들의 성질을 조사하였다. 즉 전체 단량체 농도를 2.0 mol/L NMP, 첨가제로서 NaOH 투입량을 0.03 mol NaOH/1 mol Na₂S, 중합계내 물의 함량을 1.5 mol H₂O/1 mol Na₂S, [DCB+TCB]/[Na₂S] 단량체 몰비를 1/1.01로 고정하고 DCB 대신에 TCB를 0.5~4 mol% 까지 치환시켰을 때 중합체 수율 및 분자량 변화를 조사하였으며 결과를 Table 4에 나타내었다. Table 4에서 TCB의 함량이 증가됨에 따라 수율은 큰 변화가 없었지만 분자량(M_w)은 DCB 대신 TCB가 0.5, 1, 2 mol%로 치환될 때 각각 25300, 49100 및 144000 g/mol로 현저히 증가하였다.

Table 4에서 TCB의 함량이 4 mol%인 경우 중합체는 가교반응의 진행으로 통상의 PPS계 중합체가 210 °C에서 1-chloronaphthalene 용매에서 용해되는 것과는 달리 용해되지 않는 현상을 나타내었다. 따라서 중합체의 분자량은 이중에서 1-chloronaphthalene 용매에 용해되는 부분만을 나타내었으며 18600 g/mol로 낮게 나타났다. 또 Table 4에서 합성된 중합체의 polydispersity index(M_w/M_n) 값도 TCB의 함량이 증가되면 높아져 가지형의 PPS가 합성됨을 알 수 있었다.

TCB를 이용한 가지형 PPS 중합체 중에서 대표로 2 mol% TCB를 사용하여 중합된 시료(PPS-18)의 DSC thermogram을 Fig. 1에 그리고 시료의 결정

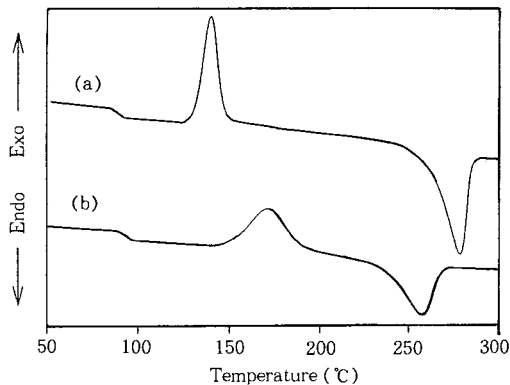


Figure 1. DSC thermograms of TCB/DCB/Na₂S copolymerization samples; (a) PPS-6 sample (PPS homopolymer) and (b) PPS-18 sample (TCB 0.02 mol/DCB 0.98 mol/Na₂S 1 mol).

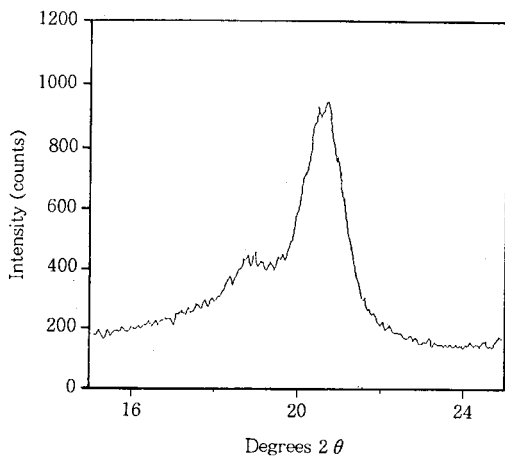


Figure 2. X-ray diffraction pattern of PPS-18.

성 분석을 위한 X-ray diffraction pattern을 Fig. 2에 나타내었다. 나머지 시료들의 DSC 열분석 및 X-선 회절 실험결과는 Table 5에 정리하였다. Table 5에서 공중합체의 T_g 는 TCB 함량에 따라 PPS 단독 중합체($T_g=89^\circ\text{C}$)보다 많게는 약 10°C 가까이 증가하고 용점(T_m) 및 용융열(ΔH_m)은 서서히 감소하는 경향을 보였다. 가지형 구조의 PPS-18 시료를 선형 PPS(PPS-6)와 비교해 볼 때 분자량은 약 8배, T_g 는 5°C 증가되었으며 T_m 은 21°C 감소되었다. 그리고 PPS-18 시료의 결정성은 X-선 회절 실험결과 선형의 PPS 단독 중합체(PPS-6)보

Table 5. DSC Thermal and X-ray Diffraction Data of TCB/DCB/Sodium Sulfide Copolymerization Sample

sample No.	T_g ($^\circ\text{C}$)	T_{cc} ($^\circ\text{C}$)	ΔH_{cc} (J/g)	T_m ($^\circ\text{C}$)	ΔH_f (J/g)	T_{mc} ($^\circ\text{C}$)	ΔH_{mc} (J/g)	crystallinity (%) (by X-ray)
PPS- 6	88.6	139.3	32.5	278.3	49.3	227.0	51.3	64.6
PPS-16	91.1	145.2	29.1	272.6	40.7	193.4	38.3	54.2
PPS-17	92.2	154.9	30.9	267.1	38.0	176.4	35.4	52.3
PPS-18	93.8	171.1	32.0	257.3	30.5	154.1	18.3	48.3
PPS-19	99.1	172.3	7.3	237.1	6.4	140.8	0.7	-

다 25% 정도 감소되었다. 한편 같은 PPS-18 시료에 있어서 DSC의 ΔH_f 값에 따른 결정성의 감소는 38%로 X-선 회절실험의 경우보다 크게 나타났는데, 이것은 DSC 실험의 경우 용융된 중합체 시료를 급냉한 다음 2차로 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 승온시키면서 ΔH_f 값을 구하였기 때문으로 생각되었다. 이상을 종합하여 볼 때 TCB 단량체를 이용하여 210°C 1-chloronaphthalene 용매에 가용인 성질을 가진 가지형 구조의 PPS를 합성하면 가공성의 향상(T_m 의 감소), 내열성의 향상(T_g 의 증가)의 이점이 있으며, 선형 PPS 대비 결정성의 감소는 약 25% 정도로 크지 않았다.

결론

선형 PPS의 합성시 최적 중합조건은 단량체의 농도는 2.5 mole/L , 첨가제로서의 NaOH 투입량은 Na₂S 1 mole 대비 0.01~0.03 mole, 단량체 몰비 ($[\text{Na}_2\text{S}]/[\text{DCB}]$)는 1.01/1~1/1.03으로 나타났다. 가지형 PPS의 합성에 있어서는 TCB의 함량이 Na₂S 1 mole 대비 0.005, 0.01, 0.02 mole로 증가할수록 분자량(M_w)이 각각 25300, 49100 및 144000 g/mol로 현저히 증가되었다. 소량의 TCB 단량체를 이용하여 합성된 PPS는 T_m 의 감소, T_g 의 증가가 관찰되었으며 결정성은 선형 PPS 대비 25% 정도 감소되는 것으로 나타나 통상의 선형 PPS virgin polymer를 합성한 후 다시 heat curing하여 분자량을 향상시키는 방법을 대체할 가능성이 있다고 생각되었다.

감사의 글: 본 연구는 과학기술처 1996년도 선도

기술 개발 사업 연구비 지원에 의한 것으로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. M. Margolis, "Engineering Thermoplastics", Marcel Dekker, New York, 1985.
2. S. R. Sandler and W. Karo, "Polymer Synthesis", vol. 3, Academic Press, New York, 1980.
3. J. T. Edmonds, Jr. and H. W. Hill, Jr., U. S. Patent 3,354, 129 (1967).
4. R. W. Lenz, C. E. Handlovits, and H. A. Smith, *J. Polym. Sci.*, **58**, 351 (1962).
5. E. Tsuchida, H. Nishide, K. Yamamoto, and S. Yoshida, *Macromolecules*, **20**, 2030 (1987).
6. E. Tsuchida, H. Nishide, K. Yamamoto, and S. Yoshida, *Macromolecules*, **20**, 2315 (1987).
7. E. Tsuchida, F. Suzuki, E. Shouji, and K. Yamamoto, *Macromolecules*, **27**, 1057 (1994).
8. D. R. Fagerburg, J. J. Watkins, and P. B. Lawrence, *Macromolecules*, **24**, 4033 (1991).
9. Y. F. Wang and A. S. Hay, *Macromolecules*, **29**, 5050 (1996).
10. C. J. Stacy, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 32,3959 (1986)
11. M. Wejchan-Judek and B. Perkowska, *Polym. Deg. & Stab.*, **38**, 261 (1992).
12. M. Ito, M. Onda, S. Ona, and H. Inoue, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 1484 (1990).
13. R. W. Campbell and H. D. Yelton, U. S. Pat. 4,024,118 (1977).
14. R. W. Campbell and J. T. Edmonds, Jr., U. S. Pat. 4,038,259 (1977).
15. R. W. Campbell, U. S. Pat., 3,919,177 (1975).
16. Y. Iizuka, T. Iwasaki, T. Katto, and Z. Shiiki, U. S. Pat. 4,645,826 (1987).
17. D. G. Brady, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 2541 (1976)
18. S. C. Lee and L. S. Park, *Polymer(Korea)*, **19**, 707 (1995)
19. S. C. Lee and L. S. Park, *Polymer(Korea)*, **19**, 867 (1995)
20. A. B. Port and R. H. Still, *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, 1145 (1979).
21. D. R. Fahey and C. E. Ash, *Macromolecules*, **24**, 4242 (1991)