

셀룰로오스에 아크릴산의 방사선 그래프트 반응과 암모니아의 흡착 특성

박 중 신·권 오 현*·노 영 창†

한국원자력연구소 방사선응용연구실, *한양대학교 대학원 공업화학과

(1997년 4월 14일 접수)

Radiation-Induced Grafting of Acrylic Acid onto Cellulose and Its Ammonia Adsorption Characteristics

Jong Shin Park, Oh Hyun Kwon*, and Young Chang Nho†

Radiation Application Dept., Korea Atomic Energy Research Institute, Taejeon 305-606, Korea

*Department of Industrial Chemistry, Graduate School, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received April 14, 1997)

요약: 흡착제의 기초 소재로서 셀룰로오스를 선택하고 단량체로서는 아크릴산을 방사선 그래프트 반응시켜 흡착제를 합성하였다. 방사선 조사선량, 조사시료의 저장온도, 반응온도, 반응시간, 단량체의 농도 및 금속염의 농도 등이 그래프트율에 미치는 효과에 대해 고찰하였다. 셀룰로오스를 방사선 조사함으로써 생성한 자유라디칼의 수명은 저장온도에 크게 의존하여서 상온에서 보관한 시료를 그래프트시키면 20일까지 그래프트율이 감소하지만 -130 °C에서 보관한 시료는 보관시간에 관계없이 거의 일정한 값을 나타냈다. 그래프트 반응중 단일중합체의 생성을 줄이기 위해 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 및 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 를 그래프트 용액에 첨가하였는데 사용한 금속염 중에서 $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 이 그래프트 반응에 가장 효과적이었다. 그래프트한 시료 (6.79 mmol/g)의 암모니아 흡착량은 기존의 활성탄소, 활성탄소 섬유나 실리카 겔과 같은 기존 흡착제에 비하여 월등히 높은 흡착능을 지니고 있었으며, 아크릴산의 그래프트율이 90~130%일 때 가장 높은 흡착능을 지니고 있었다

ABSTRACT: An attempt was made to synthesize an adsorbent by the radiation grafting of acrylic acid (AAc) onto cellulose. The effects of the absorbed dose, the AAc concentration, reaction temperature, reaction time, metallic salt concentration, and storage temperature of irradiated sample on the grafting yield were determined. The grafting extent was found to be dependant on storage condition of irradiated cellulose, and the grafting yield at room temperature was found to decrease rapidly with storage time. On the other hand, the grafting yield at storage temperature -130 °C remained constant until 20 days. To prevent homopolymerization, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ were added to the grafting solution. $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ was found to be the most effective salt. The adsorption capacity of ammonia gas by AAc-grafted cellulose having 6.79 mmol/g was much higher than that of activated carbon, activated carbon fiber or silica gel. AAc-grafted cellulose ranging from 90 to 130 grafting percent showed effective adsorption properties for ammonia.

Keywords: acrylic acid, grafting, radiation grafting, homopolymer, cellulose.

서 론

방사선 조사에 의한 고분자 재료의 합성이나 개질은 방사선이 고체 중에서도 저온에서도 용이하게 화학반응을 일으키게 할 수 있는 특징이 있어서 화학적 방법으로 가공할 수 없는 고기능성 고분자 재료나 첨단소재 개발에 중요한 수단이 되고 있다. 방사선 그래프트 중합법은 고분자막이나 직포, 부직포, 합성지 등의 기존 소재의 특성을 손상하지 않고 이온이나 탈취성분의 흡착기능을 도입하는 특징을 갖게 할 수 있어서 우라늄,¹ 중금속 포집재료^{2,3} 등의 기능성 고분자 물질의 제조기술, 환경 공해물질의 처리기술 등에 이용이 가능하다.

방사선 그래프트 방법은 크게 전조사법과⁴⁻⁶ 동시조사법으로⁷⁻¹⁰ 나눌 수 있으며, 이들은 각각 다른 특징을 갖고 있다. 전조사법은 고분자 재료를 먼저 조사하여 라디칼을 생성시킨 다음 단량체와 접촉하여 그래프트 반응을 진행시키기 때문에 단일중합체 생성이 적은 반면 조사량이 많아야 하는 단점이 있다. 반면 동시조사법은 단량체와 고분자 재료를 동시에 방사선에 조사시켜 그래프트시키기 때문에 조사량은 적어도 되지만 단량체 역시 라디칼이 생성되어 단일중합체가 많이 생성되는 단점이 있다.

동시조사법에서는 고분자의 자유라디칼 수율이 단량체의 수율보다 클 때 높은 그래프트 퍼센트를 기대할 수 있다. 하지만 아크릴산이나 아크릴레이트 등의 단량체들은 라디칼 수율이 비교적 높은 것으로 알려져 있기 때문에 동시조사법에 의한 그래프트 반응은 매우 어렵다. Mehta 등은¹¹ 전조사법에 의한 아크릴산의 폴리프로필렌에 대한 그래프트 반응에서 그래프트율을 높이기 위하여 아크릴산을 잘 용해시키는 물과 메탄올을 용매로 사용하여 용매의 효과를 조사하여 물이 가장 좋은 용매임을 보고하였는데, 메탄올 용매에서는 생성된 라디칼이 메탄올에 전이됨으로써 그래프트 반응이 억제되는 반면 물에서는 이러한 라디칼 전이현상이 전혀 진행되지 않기 때문으로 설명하고 있다. G. K. Kostov 등은¹² 아크릴산의 tetrafluoroethylene-ethylene 공중합체에 대한 그래프트 반응에서 $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하여 단일중합체의 형성을 억제시키면서 그래프트 반응을 진행시켜 그래프트율을 향상시켰으며, 금속염이 존재할

경우 그래프트 반응 억제 영향에 대하여 Collinson 등은¹³ 성장 고분자에 생성된 전자가 금속양이온의 불완전한 d-orbital로 이동함으로써 소멸되기 때문인 것으로 설명하고 있다.

한편 셀룰로오스를 방사선 전조사한 후 단일중합체의 생성을 억제하기 위하여 그래프트 용액에 금속염을 첨가하여 저장온도에 따른 그래프트율의 변화, 산의 첨가효과, 아크릴산 그래프트 셀룰로오스의 암모니아 흡착특성에 대한 체계적인 연구는 현재까지 보고된 바 없다.

따라서 본 연구에서는 흡착제의 기초 소재로서 셀룰로오스를 선택하고 단량체로서는 아크릴산을 방사선 그래프트 반응시켜 흡착제를 합성하였다. 방사선 조사선량, 조사시료의 저장온도, 반응온도, 반응시간, 단량체의 농도 및 금속염의 농도 등이 그래프트율에 미치는 효과에 대해 고찰하였다.

실 험

시료 및 시약. 기재인 셀룰로오스는 영국 Whatman사의 여과지 No. 1을 사용하였고, 단량체인 아크릴산과 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 및 $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Mohr's salt) 등의 금속염은 Wako Pure Chemical사 제품, 그 밖의 시약은 1급 시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

방사선 조사에 의한 그래프트. 셀룰로오스를 3.0×4.0 cm (약 0.1 g) 크기로 절단한 시료에 한국원자력연구소에 설치되어 있는 Co-60 γ -선 (AECL type C-188)을 4.92 kGy/hr의 선량률로 10, 15, 20 kGy 조사하여 라디칼을 생성시킨 후 실온, -20°C , 그리고 -130°C 에 각각 보관하였다. 증류수에 적량의 금속염을 녹인 다음 아크릴산을 혼합하여 유리 앰플에 주입하였는데 혼합용액의 부피는 40 mL로 일정하게 하였다. 질소가스를 이용하여 10분간 퍼징시킨 다음 전조사 시료를 넣고 다시 10분간 퍼징시켰다.

적정 온도를 유지시킨 물중탕에 반응 앰플을 넣고 그래프트 반응을 수행하였다. 그래프트 반응 후, 앰플에서 셀룰로오스 시료를 꺼내어 60°C 이하의 순수한 물로 단량체 및 단일중합체를 제거하였다. 그리고 무게 감소가 없을 때까지 60°C 이하에서 감압건조한 다음 처음 시료무게에 대한 그래프트 중합 후의 무게

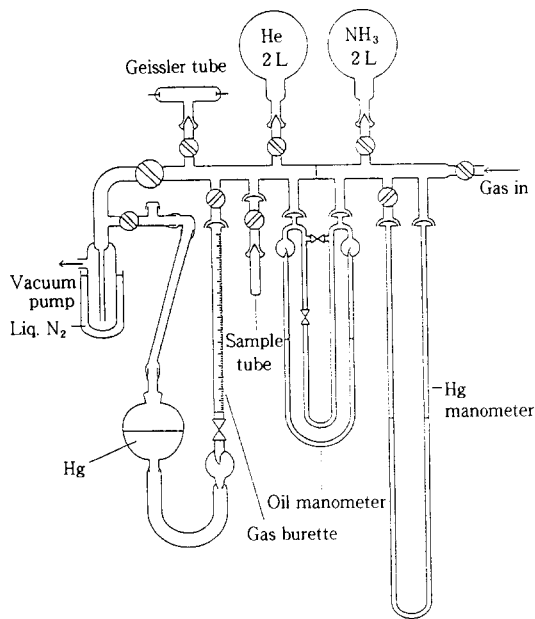


Figure 1. Apparatus for gas adsorption.

차로 아래와 같이 그래프트율을 계산하였다.

$$\text{그래프트율 (\%)} = \frac{W_g - W_0}{W_0} \times 100 \quad (1)$$

여기에서 W_g 와 W_0 는 각각 그래프트 셀룰로오스 (AAc-g-Cell)와 그래프트 반응전의 순수 셀룰로오스의 무게를 나타낸다.

AAc-g-Cell의 암모니아 흡착. 아크릴산이 그래프트된 셀룰로오스에 대한 암모니아 가스의 정적인 흡착시험은 Fig. 1에 도시한 BET 표면적 측정장치를 사용하여 암모니아 가스농도 200 mmHg, 절대온도 293 K에서 측정하였다. 암모니아는 고순도 가스를 사용하였으며 건조한 흡착용 시료의 무게를 측정 후 시간에 따른 흡착량을 측정하였다. 또한 5000 ppm의 암모니아 가스를 60 mL/min의 속도로 유입되는 시료관에서 90분 동안 흡착되는 암모니아 가스량을 측정하여 기존의 흡착제와 흡착 능력을 비교하였다.

결과 및 고찰

셀룰로오스에 방사선을 조사하면 자유라디칼이 생

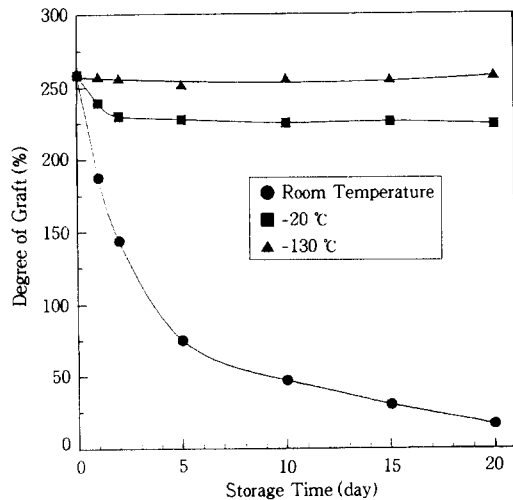


Figure 2. Effect of storage time on the grafting of AAc onto 15 kGy irradiated cellulose in 0.2 M H_2SO_4 and 5×10^{-5} M $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ solution at 30 °C for 1 hour. Monomer concentration ; 20%.

성되고, 주위에 산소가 존재할 경우 자유라디칼이 산소와 반응하여 diperoxide (POOP) 또는 hydroperoxide (POOH)가 생성된다. Fig. 2는 15 kGy로 전조사한 셀룰로오스 시료를 실온, -20 °C, 그리고 -130 °C에서 각각 보관한 후 보관시간에 따른 그래프트율의 감소로부터 방사선 조사시 생성된 라디칼의 안정도를 나타낸 그림이다. 실온에서 보관한 경우 조사 직후부터 급격한 그래프트율의 감소가 나타나고 있으나 -20 °C 및 -130 °C에서 보관한 시료는 초기에 약간의 그래프트율의 감소가 있지만 20일이 경과할 때까지 거의 일정함을 알 수 있었다. 이 결과로부터 방사선 조사로 인하여 셀룰로오스에 생성된 자유라디칼은 -20 °C 및 -130 °C에서 안정함을 알 수 있었다.

Fig. 3은 반응시간 및 조사선량이 그래프트율에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 아크릴산의 농도를 20 부피%로 일정하게 하고, 10, 15, 20 kGy로 전조사한 시료를 50 °C 물중탕에서 반응시간에 따른 그래프트율을 나타낸 그림이다. 반응 초기부터 2시간까지 거의 일정한 속도로 그래프트 반응이 진행되었으며, 조사선량이 많을수록 그래프트율은 높게 나타났다.

전조사한 셀룰로오스에 아크릴산을 그래프트 반응시킬 때, 그래프트 반응뿐만 아니라 라디칼이 단량체

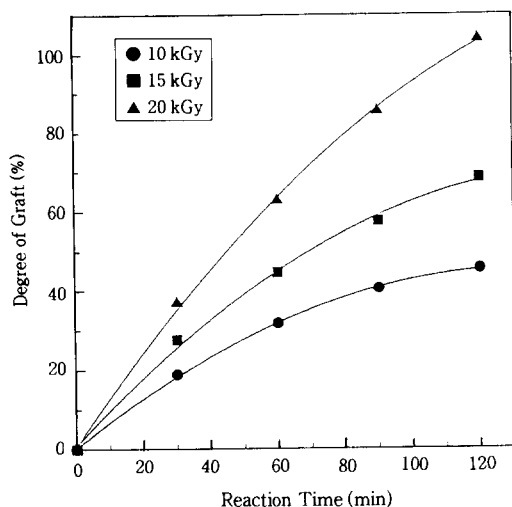


Figure 3. Effect of reaction time and irradiation dose on the grafting of AAc onto preirradiated cellulose at 50 °C in water. Monomer concentration; 20%.

에 전이되어 많은 양의 단일중합체가 생성되어 반응액이 젤화되는 경향이 있어서 효과적인 그래프트 반응이 어렵다. 반응액에 금속염을 첨가하면 단일중합체의 생성을 억제시키면서 그래프트 반응을 진행할 수 있지만, 그래프트율 역시 감소한다. 따라서 그래프트 반응에서 적정량의 금속염을 첨가하는 것은 매우 중요하다.

Fig. 4는 그래프트 반응 중 단일중합체의 생성을 줄이기 위해 단량체 농도 20 부피%인 용액에 각각 5×10^{-5} M의 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 및 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 를 그래프트 용액에 첨가하여 20 kGy로 전조사한 시료를 50 °C에서 그래프트 반응시킨 결과이다. 사용한 금속염 중에서 $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 이 그래프트 반응에 가장 효과적이었으며, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 를 첨가하면 그래프트율은 매우 낮게 나타났다.

Fig. 5는 그래프트율에 미치는 금속염의 농도 효과를 알아보기 위하여 20 kGy로 전조사한 셀룰로오스를 단량체 농도 20 부피%인 용액에 3종의 금속염을 각각 적정 농도로 첨가하여 50 °C에서 2시간 동안 그래프트 반응시킨 결과이다. 금속염의 농도가 낮을 때 높은 그래프트율을 나타냈으나 금속염의 농도가 증가하면 그래프트율은 급격히 감소함을 알 수 있었다. 이것은 그래프트 반응용액 중의 금속염의 농도가

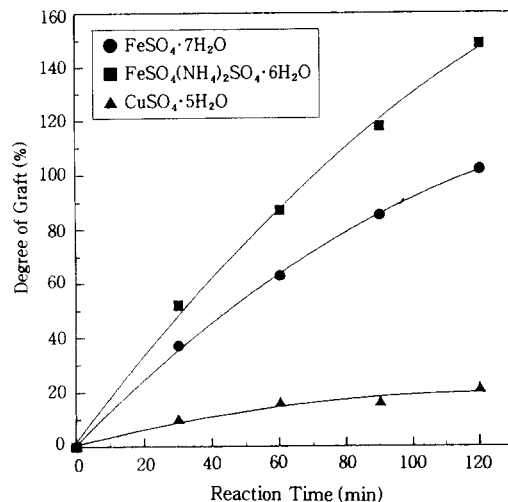


Figure 4. Effect of 5×10^{-5} M salt on the grafting of AAc onto 20 kGy irradiated cellulose at 50 °C in water. Monomer concentration; 20%.

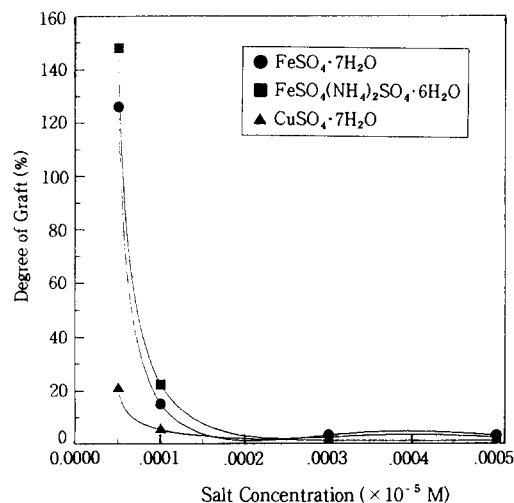


Figure 5. Effect of salt concentration on the grafting of AAc onto 20 kGy irradiated cellulose in water at 50 °C for 2 hours. Monomer concentration; 20%.

높으면 단일중합체의 생성을 억제시킬 뿐만 아니라 성장 중의 자유라디칼 역시 금속에 의하여 소멸되기 때문에 그래프트 반응이 일찍 종결된다는 것을 의미한다.

Fig. 6은 그래프트 반응온도가 그래프트율에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 30, 40, 50, 60 °C에서

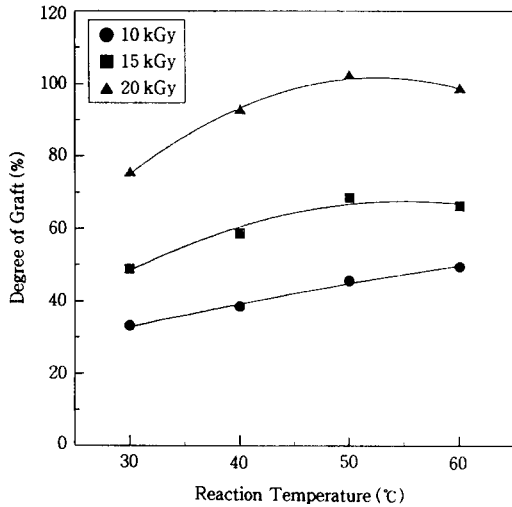


Figure 6. Effect of reaction temperature and irradiation dose on the grafting of AAc onto preirradiated cellulose at 50 °C in 5×10^{-5} M $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ solution. Monomer concentration ; 20%.

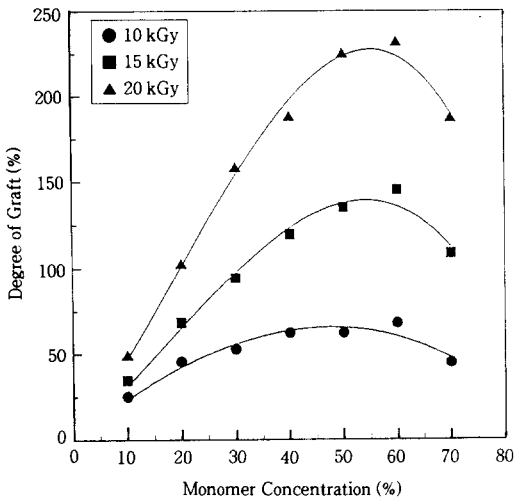


Figure 7. Effect of monomer concentration and irradiation dose on the grafting of AAc onto preirradiated cellulose at 50 °C in 5×10^{-5} M $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ solution of 2 hours.

그라프트 반응시킨 결과로서 반응온도가 상승할수록 그라프트율이 증가하는 경향을 나타냈으나 60 °C에서의 그라프트율은 50 °C와 큰 차이는 보이지 않았다.

Fig. 7은 단량체 농도가 그라프트율에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 단량체 농도를 10~70 부피%

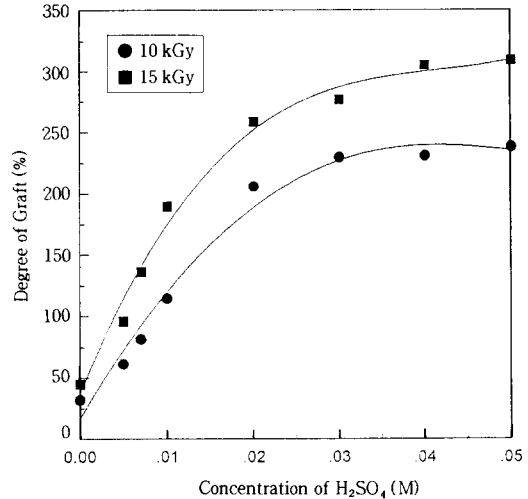


Figure 8. Effect of acid concentration on the grafting of AAc onto cellulose in 5×10^{-5} M $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ solution at 50 °C for 1 hour.

로 각각 달리하여 그라프트 반응시킨 결과를 나타낸 그림이다. 단량체 농도가 증가함에 따라 그라프트율 역시 계속 증가하여 60 부피%에서 최고점을 나타냈으며 70 부피%에서는 오히려 감소하였다. 이 최정점은 바로 Trommsdorff 효과에 의해서 유발되는 것으로 해석되며, 용매를 사용하는 그라프트 반응에서 일반적으로 나타나는 현상이다.¹⁴

그라프트 반응시 가능한 한 적은 조사량으로 높은 그라프트율을 얻는 것은 매우 중요하다. 본 연구에서는 그라프트율을 증가시키기 위하여 그라프트 용액에 산을 첨가하여 그 효과를 고찰하였으며, 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 그라프트 용액에 산을 첨가하지 않을 때 50% 미만의 그라프트율을 보였으나 산을 첨가하면 200% 이상의 그라프트율을 나타냈다. 또한 산의 농도가 증가할수록 그라프트율은 급격히 증가하였으나, 2×10^{-2} M 이상의 농도에서는 거의 변화가 없는 것으로 보아 2×10^{-2} M 정도의 황산을 그라프트 용액에 첨가하는 것이 최적 조건임을 알 수 있었다.

전조사법을 이용한 그라프트 반응에서 산의 첨가 효과는 1) 그라프트된 고분자의 벌크용액 내에서 용해작용, 2) 고분자 기재와 외부 액상간의 단량체의 분리계수 상승 등의 원인으로 그라프트 반응을 촉진시켜 주는 역할을 해주는 것으로 사료된다.

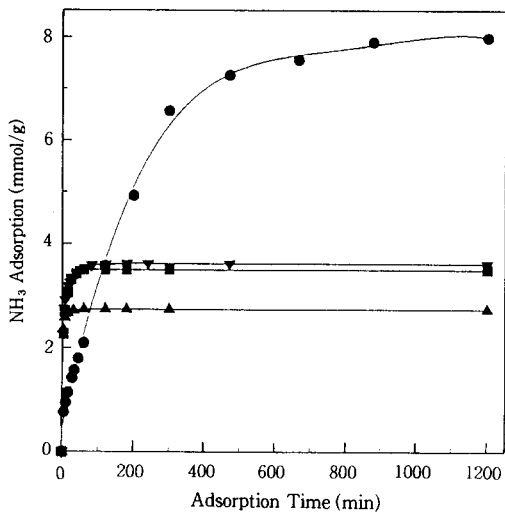


Figure 9. Comparison of ammonia adsorption capacity between acrylic acid-grafted polypropylene fabric and other adsorbents at 200 mmHg. (●); acrylic acid-grafted polypropylene, (■); activated carbon, (▲); silica gel, (▼); carbon fiber.

Fig. 9는 그래프트율이 95.9%인 AAc-g-Cell 시료의 암모니아 가스 흡착량을 기존의 흡착제인 활성탄, 실리카겔 및 탄소섬유 등과 비교한 그림이다. 활성탄과 탄소섬유의 흡착능은 거의 비슷하게 나타났으며, 기존의 흡착제는 초기에 빠른 속도로 진행되어 1시간 이내에 흡착반응이 종결되었다. 그러나 본 연구에서 합성한 AAc-g-Cell 시료는 비교적 느린 속도로 진행되었으나 20시간까지 계속 흡착하는 경향을 보였다. 이 결과로부터 AAc-g-Cell 시료는 낮은 농도의 암모니아 가스를 장시간 동안 흡착하는 경우에 유용함을 알 수 있었다. 암모니아 가스 압력이 200 mmHg에서 20시간 동안 흡착시킨 후의 최종 흡착량을 비교하여 Fig. 10에 도시하였다. 본 연구에서 합성한 AAc-g-Cell 시료는 단위무게당 155 mg 정도의 우수한 흡착능을 지니고 있었으며, 기존의 흡착제에 비하여 2~3배 정도의 우수한 흡착능을 지니고 있었다.

Fig. 11은 5000 ppm의 암모니아 가스를 분당 60 mL의 속도로 유입되는 시료관에서 90분 동안의 흡착량을 그래프트된 아크릴산의 양에 대하여 도시한 그림이다. 그래프트율이 90~130%일 때 가장 높은 흡착능력을 지닌 것으로 나타났으며, 그 이상의 그라

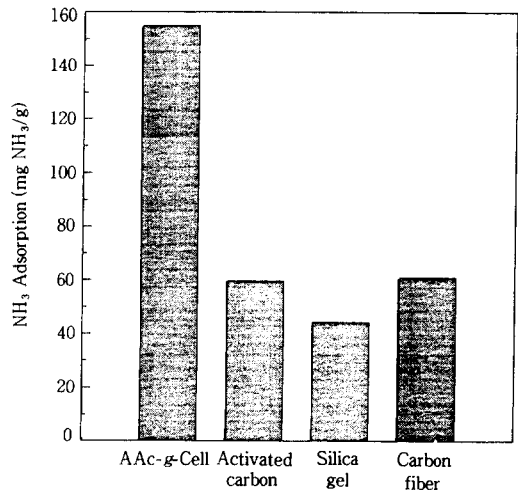


Figure 10. Comparison of the ammonia adsorption capacity between AAc-g-Cell and other adsorbents for 20 hours at 200 mmHg.

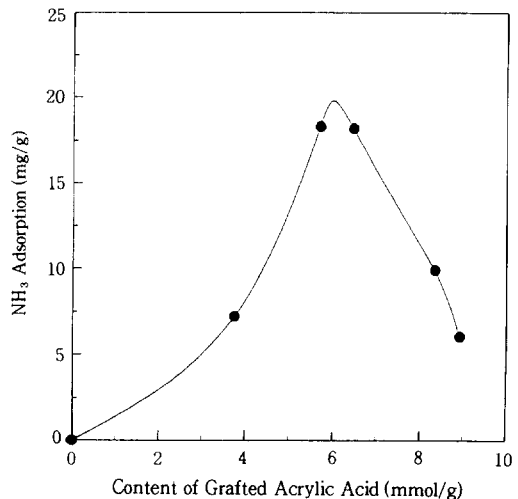


Figure 11. Plot of the ammonia adsorption of AAc-g-Cell for 90 min vs. the content of grafted acrylic acid. NH_3 gas concentration; 5000 ppm, flow rate; 60 mL/min.

프트율에서는 오히려 감소하는 경향을 보였다. 이와 같은 현상은 130% 이상의 그래프트율을 지닌 AAc-g-Cell는 셀룰로오스 자체의 유연한 성질보다는 폴리아크릴산 단일중합체의 특성이 우세하여 견고, 딱딱하고 충격시 부서지기 쉬운 상태로 암모니아 가스가 쉽게 침투하지 못하기 때문인 것으로 해석된

다. 이 결과로부터 암모니아 가스를 흡착시키기 위하여 셀룰로오스에 아크릴산을 그래프트시킬 때 최적 그래프트율은 90~130%임을 알 수 있었다.

결 론

전조사법을 이용하여 셀룰로오스에 증류수를 용매로 사용하여 아크릴산을 그래프트 반응시킬 때, 방사선 조사선량, 조사시료의 저장온도, 반응온도, 반응시간, 단량체의 농도, 금속염의 농도가 그래프트율에 미치는 효과 및 AAC-g-Cell의 암모니아 흡착특성 등에 대해 고찰하였다. 셀룰로오스에 방사선을 조사하면 자유라디칼이 생성되는데, 이 라디칼은 -130 °C에서 보관할 경우 최소한 20일까지 안정하였다. 조사선량이 증가할수록 그래프트율은 증가하였으며, 단일중합체의 생성을 억제시키기 위하여 첨가한 금속염 중에서 $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 이 그래프트 반응에 가장 효과적이었으며, 금속염의 농도가 증가할수록 그래프트율은 감소하였다. 그래프트 반응온도가 그래프트율에 미치는 영향을 조사하기 위하여 30, 40, 50, 60 °C에서 그래프트 반응시킨 결과 반응온도가 상승함에 따라 그래프트율이 증가하는 경향을 보였지만 60 °C에서의 그래프트율은 50 °C와 큰 차이는 보이지 않았다. 단량체의 농도가 60 부피%일 때 그래프트율은 최고점을 나타냈다. 그래프트 용액에 황산을 첨가하면 그래프트율이 증가하였는데, 산의 농도가 증가할수록 그래프트율은 급격히 증가하였으나 $2 \times 10^{-2} \text{ M}$ 이상의 농도에서는 별다른 상승효과를 나타내지 못한 점으로 보아 황산 첨가의 최적농도는 $2 \times 10^{-2} \text{ M}$ 임을 알 수 있었다.

암모니아 흡착량은 아크릴산의 그래프트율과 직접적인 함수관계를 나타냈으며, 기존의 흡착제인 실리카겔이나 활성탄 및 탄소섬유에 비하여 2배 정도의 흡착량을 나타냈다. 특히 기존의 흡착제가 빠른 시간

에 흡착반응이 종결된데 비하여 본 연구에서 합성한 AAC-g-Cell 시료는 2일 이상까지 서서히 흡착하는 경향을 나타냄으로써 저농도의 암모니아 가스를 장시간 흡착할 수 있는 장점을 지니고 있었다.

참 고 문 헌

1. T. Hori, K. Saito, S. Frusaki, T. Sugo, and J. Okamoto, *Chem. Soc. Japan*, **12**, 1792 (1986).
2. S. Tsuneda, K. Saito, and S. Furusaki, *J. Membrane Sci.*, **58**, 221 (1991).
3. J. Okamoto, T. Sugo, A. Katakai, and H. Omichi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 2967 (1985).
4. Y. C. Nho, T. Sugo, S. Tsuneda, and K. Makuuchi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 1269 (1994).
5. Y. C. Nho and J. H. Jin, *5th International Conference on Radiation Curing*, Dec. 14th, 1995.
6. G. H. Hsue and W. K. Huang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 1023 (1985).
7. Y. C. Nho, J. L. Garnett, and P. A. Dworjany, *J. Polym. Sci. : Polym. Chem.*, **31**, 1621 (1993).
8. *Ibid.*, **30**, 1219 (1992).
9. P. A. Dworjany, J. L. Garnett, M. A. Long, Y. C. Nho, and M. A. Khan, *Am. Chem. Soc. Symposium Series*, **527**, 103 (1993).
10. J. P. Lawler and A. Charlesby, *Rad. Phys. Chem.*, **15**, 595 (1978).
11. I. K. Mehta, S. Kumar, G. S. Chauhan, and B. N. Misra, *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 1171 (1990).
12. G. K. Kostov and A. N. Atanassov, *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 361 (1993).
13. E. Collinson, F. S. Dainton, D. R. Smith, G. J. Trudel, and S. Tazuke, *Discussions Faraday Soc.*, **29**, 188 (1960).
14. E. Trommsdorff, H. Kohle, and P. Lagally, *Makrol. Chem.*, **1**, 169 (1948).