

첨가제 및 공중합을 이용한 고분자량 PPS의 합성 및 물성

박이순[†] · 이태형 · 광규대* · 차일훈* · 이서용**

경북대학교 고분자공학과, *SK 케미칼(주), **대구기능대학 환경기술학과

(1997년 11월 3일 접수)

Synthesis of High Molecular Weight PPS by Copolymerization and Additives

Lee-Soon Park[†], Tae-Hyung Lee, Kyu-Dae Kwak*, Il-Hoon Cha*, and Seo-Yong Lee**

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

**Department of Environmental Technology, Taegu Polytechnic College, Taegu 703-015, Korea

[†]e-mail : lspark@bh.kyungpook.ac.kr

(Received November 3, 1997)

요약: 고분자량의 poly(*p*-phenylene sulfide) (PPS)의 합성을 위하여 1,4-dichlorobenzene (DCB)에 소량의 3관능성 단량체 1,2,4-trichlorobenzene (TCB)를 공단량체로 하여 sodium sulfide와의 공중합 및 sodium acetate 또는 lithium acetate를 첨가제로 NMP용매에 투입하여 DCB와 sodium sulfide로부터 PPS를 합성하였다. 우선 3관능성 단량체를 사용한 공중합에서는 TCB의 투입량이 증가함에 따라 분자량(M_w)이 증가하였으며 가교화가 이루어지지 않고 210 °C에서 1-chloronaphthalene에 완전히 녹는 가지형 PPS($M_w=144000$ g/mol)를 합성할 수 있는 TCB의 최적 투입량은 2.0 mol%로 나타났다. 또 TCB를 이용한 가지형 구조의 PPS는 T_g 의 증가로 내열성이 향상되었으며 T_m 의 감소로 가공성이 향상되었다. 그리고 alkali metal carboxylate계 첨가제를 통한 선형 PPS 단독 중합체의 합성에서는 sodium acetate의 경우 투입량이 sodium sulfide 1 mole대비 0.3 mole일 때 분자량이 35000 g/mol로 최고치를 나타내었으며 lithium acetate를 사용한 경우에는 투입량이 0.5 mole일 때 분자량이 21500 g/mol로 나타났으며 sodium acetate가 lithium acetate보다 분자량 증가와 수율 측면에서 효과가 큼을 알 수 있었다.

ABSTRACT: For the synthesis of high molecular weight poly(*p*-phenylene sulfide), PPS, sodium sulfide was copolymerized with 1,4-dichlorobenzene (DCB) and a small amount of 1,2,4-trichlorobenzene (TCB). In another approach sodium acetate or lithium acetate was incorporated into NMP solvent as additive for the homopolymerization of DCB and sodium sulfide. In the copolymerization utilizing trifunctional TCB comonomer, the highest molecular weight of a branched type PPS($M_w=144000$ g/mol) which was still completely soluble in 1-chloronaphthalene solvent at 210 °C was obtained at TCB content of 2 mol% in DCB/TCB mixture. The resulting branched type PPS sample showed higher T_g and lower T_m than homo-PPS sample prepared under similar condition. In the alkali metal carboxylate additive method, the highest M_w 's of homo-PPS were 35000 g/mol with 0.3 mol of sodium acetate as additive (based on 1 mol of sodium sulfide) and 21500 g/mol with 0.5 mol of lithium acetate, respectively. Sodium acetate was more effective than lithium acetate as additive in the PPS polymerization from the view point of yield and M_w of PPS.

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

서 론

열안정성 및 기계적 성질이 뛰어나며 우수한 내약품성과 동시에 난연성을 가져 다양한 용도로 쓰이고 있는 PPS의^{1,2} 합성에 관해서는 몇 가지 방법들이 문헌에 보고되었지만,³⁻⁷ *N*-methyl-2-pyrrolidinone (NMP)를 용매로 하고 1,4-dichlorobenzene (DCB)과 sodium sulfide를 260 °C 정도의 고온하에서 반응시키는 Phillips Petroleum사의 방법이 현재 공업적으로 사용되고 있다.⁸ 이 중합법으로 합성된 virgin PPS 수지는 분자량 및 용융 점도가 낮아 바로 사용될 수 없으며, 산소(공기) 존재 하에서 T_m 보다 약간 낮은 온도에서 가열경화(heat curing)한 다음 성형재료로 이용되고 있다.^{9,10} Virgin PPS는 가열경화하는 동안 산화, 가교 등 chain extension 반응에 의해 가지구조의 PPS가 생성되며 분자량이 증가하여 성형에 적합한 용융 점도를 가지게 된다고 알려져 있다. 따라서 가열경화 공정을 거칠 필요없이 중합반응의 개선을 통하여 고분자량의 PPS를 얻으려는 연구가 활발히 진행되고 있다.¹¹⁻¹⁵

본 연구에서는 중합 반응의 개선을 통하여 고분자량의 PPS를 얻기 위하여 두가지 방법을 검토하였다. 한가지 방법은 DCB 단량체 외에 3관능성인 1,2,4-trichlorobenzene (TCB) 단량체를 소량 첨가하여 sodium sulfide와 반응시킴으로써 생성되는 고분자의 구조가 PPS와 거의 같은 반복 단위를 갖되, 3차원 망상 구조까지는 가지 않게 가지화된 고분자(branched polymer)로 유도하여 PPS의 고분자량화를 시도하였다. 두 번째 방법은 sodium sulfide와 DCB 이외에 NMP 용매에 첨가제로서 sodium acetate 또는 lithium acetate를 첨가하여 PPS를 중합하는 방법에 대해 조사하였다. PPS의 합성에서 sodium acetate 또는 lithium acetate와 같은 alkali metal carboxylate를 sodium sulfide 단량체와 거의 같은 mol비로 첨가하여 중합 반응을 할 경우 분자량이 증가된다는 보고가¹⁶⁻¹⁹ 있어 이에 대하여 반응조건의 변화와 함께 검토를 하였다.

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 1,4-dichlorobenzene (DCB) 및 1,2,4-trichlorobenzene (TCB)과 첨가제로 사용된 sodium acetate와 lithium acetate는 Aldrich Chemical사의 시약급을 그대로 사용하였다. 중합 용매인 *N*-methyl-2-pyrrolidinone (NMP)은 CaH_2 존재 하에서 감압 증류하여 사용하였다. 생성된 중합체의 정제 및 회수에 사용된 methanol과 acetone은 덕산약품공업(주)의 시약급을 정제 없이 사용하였고 부산물인 NaCl의 세척에 사용된 물은 증류수를 사용하였다.

가지형 구조의 고분자량 PPS의 합성. 질소(N_2)기체 순환 튜브 및 Dean-Stark trap이 장치된 250 mL 삼구 플라스크에 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 53.84 g (0.4 mol), NMP 160 mL, NaOH 0.48 g (0.012 mol), H_2O 43.25 g (2.4 mol)을 투입하였다. 다음 반응물을 190 °C 까지 가열하여 sodium sulfide (Na_2S) 1 mol 대비 1.5 mol의 물이 남도록 탈수를 하였다. 이때 Dean-Stark trap을 통해 회수된 물의 양은 탈수하려고 하는 양과 거의 일치하였다. 이렇게 하여 얻어진 Na_2S /NMP 용액을 아르곤 가스 차단하에서 기계식 교반기 및 온도, 압력 지시계가 장치된 내용적 600 mL의 고압 반응기(Parr Instrument Co.)에 넣고 여기에 1,4-dichlorobenzene과 1,2,4-trichlorobenzene을 합하여 0.412 mol ($[\text{DCB} + \text{TCB}]/[\text{Na}_2\text{S}] = 1.03 \text{ mol/1 mol}$) 투입하고 40 mL의 NMP 용액을 가한 후 반응기를 닫고 반응기 내부를 아르곤 가스로 세 번 치환하였다. 그리고 반응물을 85 rpm의 교반속도로 반응 온도인 265 °C까지 90분에 걸쳐서 승온시킨 후 5시간동안 반응시켰다. 반응이 끝난 후 반응기를 얼음물로 급냉하여 반응을 중단하였다. 얻어진 중합체는 1 L의 메탄올과 1 L의 증류수(80 °C)에 반복 세척하고 진공건조기(100 °C)에서 24시간 이상 건조한 후 수율 측정 및 분석에 사용하였다.

Alkali Metal Carboxylate를 사용한 선형 PPS의 합성. 가지형 PPS의 공중합의 경우와 같이 질소(N_2)기체 순환 튜브 및 Dean-Stark trap이 장치된 250 mL 삼구 플라스크에 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 53.84 g, NMP 160 mL, NaOH 0.48 g, H_2O 43.25 g을 투입하고 190 °C까지 가열하여 1 mol의 sodium sulfide (Na_2S) 대비 1.5 mol의 물이 남도록 탈수를 하

였다. 얻어진 Na_2S /NMP 용액을 아르곤 기체 차단 하에서 교반반응기에 넣고 DCB 59.4 g ($[\text{DCB}]/[\text{Na}_2\text{S}]=1.01 \text{ mol}/1 \text{ mol}$), NMP 40 mL를 반응기에 가한 후 sodium acetate (NaOAc) 또는 lithium acetate (LiOAc)를 Na_2S 1 mol 대비 0.1에서 1.2 mol까지 변화시켜 투입하였다. 아르곤 가스로 치환된 반응기 속의 반응물을 85 rpm으로 교반하여서 반응온도인 265 °C 까지 90분에 걸쳐서 승온시킨 후 5 시간동안 반응시켰으며 얻어진 중합체는 1L의 메탄올과 1L의 증류수 (80 °C)에 반복 세척하고 진공건조기 (100 °C)에서 24시간 이상 건조하였다.

중합체의 물성 측정. 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 표준 시료로 하였다. 또한 Mark-Houwink-Sakurada 식의 상수값 및 분자량을 알고 있는 시료 (Tohpren[®], $M_w=24100$, $M_w/M_n=5.26$)을 사용하여 검량 곡선을 보정하였다.

중합체의 열분석은 DSC (DuPont 2000 thermal analyzer)를 사용하여 수행하였다. DSC 측정에 있어서는 열이력을 제거하기 위하여 melting temperature (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 T_g (glass transition temperature), T_{cc} (cold crystallization temperature) 및 T_m 을 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 T_g 로 정하였고 결정화 피크와 용융 피크의 위치와 면적을 측정하여 최대 피이크에서의 온도를 T_c 와 T_m 으로, 피이크의 면적을 각각 ΔH_c 와 H_f 으로 사용하였다.

결과 및 고찰

TCB/DCB 공단량체를 이용한 가지형 PPS의 합

성 및 성질. DCB 단량체의 소량을 3관능성인 1,2,4-trichlorobenzene (TCB)로 치환한 다음 Na_2S 와 공중합 시킴으로써 가지형 PPS를 합성하고 이들의 성질을 조사하였다. 즉 전체 단량체 농도를 NMP 1 L당 2.0 mol, 첨가제로서 NaOH 투입량은 Na_2S 1 mol 대비 0.03 mol, 중합계내 물의 함량은 Na_2S 1 mol 대비 1.5 mol, $[\text{DCB}+\text{TCB}]/[\text{Na}_2\text{S}]$ 단량체 몰비를 1.03/1로 고정하고 DCB 대신에 TCB를 0.5 ~ 3 mol% 까지 치환시켰을 때 중합체 수율 및 분자량 변화를 조사하였으며 결과를 Table 1에 나타내었다.

TCB의 투입량이 증가함에 따라 가지화가 이루어져 분자량 (M_w)이 증가하였으며 TCB의 투입량이 2.5 mol% 이상인 경우 가교반응의 진행으로 통상의 PPS계 중합체와는 달리 시료의 일부가 210 °C에서 1-chloronaphthalene 용매에서 용해되지 않는 현상을 나타내었다. 따라서 2.5 mol% 이상부터는 가용 부분만을 분리하여 분자량을 측정하였다. 이 방법에 의한 PPS의 중합에 있어서는 DCB 및 TCB 공단량체 중 TCB의 함량이 약 2 mol%일 때 최고의 분자량을 가지고 210 °C에서 1-chloronaphthalene에 완전히 가용인 PPS 시료가 얻어지는 것이 관찰되었다.²⁰ 또 Table 1에서 합성된 중합체의 polydispersity index (M_w/M_n) 값은 TCB의 함량이 증가되면 높아져 가지형의 PPS가 합성됨을 알 수 있었다.

소량의 TCB 공단량체를 이용하여 합성된 가지형 PPS 중합체의 DSC 열분석 결과를 Table 2와 Fig. 1에 그리고 DSC thermogram들을 Fig. 2에 각각

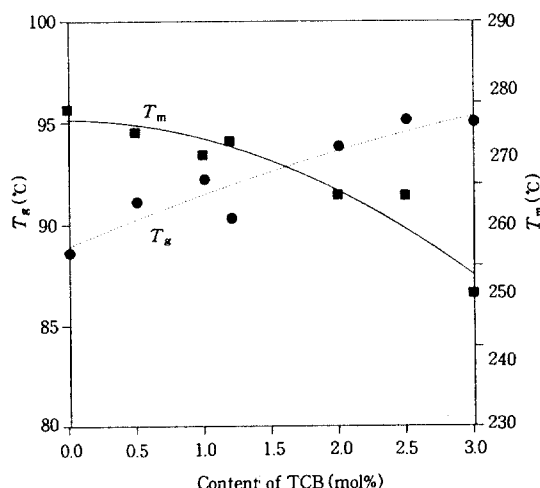
Table 1. Effect of 1,2,4-Trichlorobenzene as Comonomer on the Yield and Molecular Weight of PPS

sample no.	$[\text{TCB}]/[\text{Na}_2\text{S}]$ (mol/mol)	yield (%)	M_w (g/mol)	M_w/M_n
Homo-PPS	0/1.0	99.3	17400	4.71
TPPS-1	0.005/1.0	99.8	25300	6.31
TPPS-2	0.010/1.0	98.6	49100	11.79
TPPS-3	0.012/1.0	86.1	54600	12.47
TPPS-4	0.020/1.0	98.5	144000	30.67
TPPS-5	0.025/1.0	91.0	1300000	-
TPPS-6	0.030/1.0	92.1	1000000	-

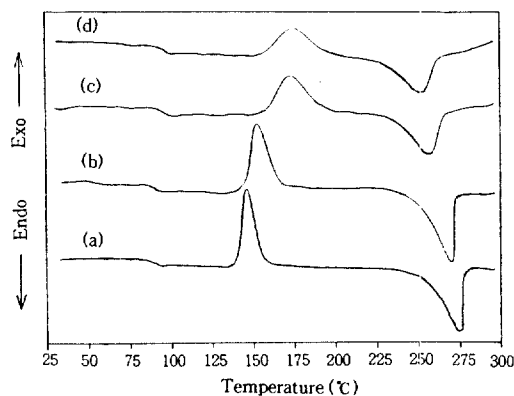
Reaction temperature ; 265 °C, Reaction time ; 5 hr, Dehydration level : $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Na}_2\text{S}]=1.5 \text{ mol}/1.0 \text{ mol}$, Mole ratio of monomer ; $[\text{DCB}+\text{TCB}]/[\text{Na}_2\text{S}]=1.03 \text{ mol}/1.0 \text{ mol}$, NaOH amount ; $[\text{NaOH}]/[\text{Na}_2\text{S}]=0.03 \text{ mol}/1.0 \text{ mol}$.

Table 2. Thermal Data of TCB/DCB/Sodium Sulfide Copolymerization Samples

sample no.	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_m (°C)	ΔH_f (J/g)	T_{mc} (°C)
Homo PPS	88.6	139.3	278.3	49.3	227.0
TPPS-1	91.1	145.2	272.6	40.7	193.4
TPPS-2	92.2	154.9	267.1	38.0	176.8
TPPS-3	90.3	144.9	270.5	38.0	189.9
TPPS-4	93.8	171.1	257.3	30.5	154.1
TPPS-5	95.1	171.7	257.1	31.3	-
TPPS-6	95.0	173.1	233.0	30.1	-

**Figure 1.** Effect of TCB comonomer on the T_g and T_m of resulting PPS samples.

나타내었다. 합성된 PPS시료의 T_g 는 공단량체 중 TCB의 함량이 증가할 수록 증가하는 경향을 보였으며 용점 (T_m)과 용융열 (ΔH_f)은 TCB의 함량이 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었다. TCB의 사용량이 증가함에 따라 중합체의 T_g 가 증가하는 것은 가지구조를 형성함에 따라 분자량이 증가하는 것에 기인한 것으로 생각되며, 용점과 용융열의 감소는 TCB의 함량이 증가할수록 가지화의 증가로 인하여 PPS의 결정화도가 감소하기 때문으로 생각되었다. Fig. 2의 DSC thermogram들에서 TCB의 함량이 증가함에 따라 결정화 피크가 낮은 온도로 이동하여 넓어지고 용융열은 감소하였다. 그러나 TCB가 약 2 mol% 사용된 TPPS-4시료는 분자량이 중합체 대비 약 8.3배가 증가되었으나 210 °C에서 1-chlorona-

**Figure 2.** DSC thermogram of TCB/DCB/Na₂S copolymerization samples. (a) Homo-PPS, (b) TPPS-2, (c) TPPS-4, (d) TPPS-6.

phthalene에 완전히 가용일 뿐만 아니라 ΔH_f 의 비로서 판단한 결정화도에 있어서도 약 62%의 결정성을 유지하는 특성을 나타내었다.²⁰ 또 Fig. 2에서 PPS시료들의 T_{cc} 는 TCB의 함량이 증가함에 따라 높아지는 것을 볼 수 있다.

Sodium Acetate, Lithium Acetate 첨가제의 영향. PPS 중합에 있어서 alkali metal carboxylate를 첨가제로 사용하였을 때 분자량이 증가된다는 보고가 있다.¹⁶⁻¹⁹ 본 실험에서는 sodium acetate (NaOAc)와 lithium acetate (LiOAc)를 사용하여 PPS 중합반응에의 영향을 조사하기 위하여 전체 단량체 농도를 NMP 1L당 2.0 mol, 첨가제로서 NaOH 투입량은 Na₂S 1 mol 대비 0.03 mol, 중합계 내 물의 함량은 Na₂S 1 mol 대비 1.5 mol, [DCB]/[Na₂S] 단량체 몰비를 1.01/1로 고정하고 NaOAc와 LiOAc의 함량을 Na₂S 1 mol 대비 0.1~1.2 mol 까지 변화시키며 중합을 하였다.

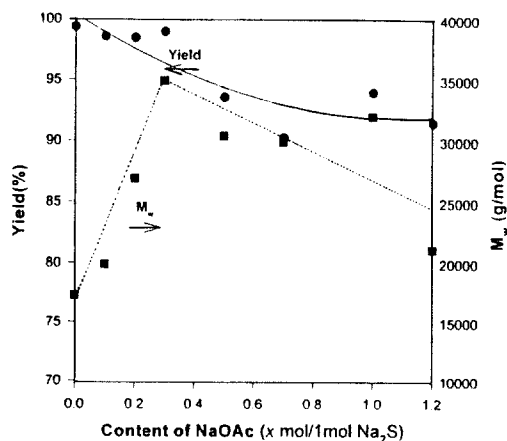
먼저 NaOAc 투입량에 따른 PPS 시료의 수율 및 분자량 변화를 Table 3과 Fig. 3에 나타내었다.

NaOAc 첨가제의 투입량이 증가함에 따라 수율은 소량 감소 (99.35~91.4%)하는 경향을 보였으며 분자량 (M_w)은 NaOAc의 투입량이 Na₂S 1 mol 대비 0.3 mol까지는 증가하다가 0.3 mol 이상에서는 감소하는 경향을 보였다. NaOAc 첨가제의 함량이 Na₂S 1 mol 대비 0.3 mol일 때 생성된 PPS시료의 분자량은 35000 g/mol로 NaOAc를 첨가제로 사용하지 않은 PPS 단독중합 때보다 2배 정도 증가하였는데 이

Table 3. Effect of Sodium Acetate as Additive on the Yield and Molecular Weight of PPS

sample no.	[NaOAc]/[Na ₂ S] (mol/mol)	yield (%)	M_w (g/mol)	M_w/M_n
Homo-PPS	0/1.0	99.3	17400	4.71
SPPS-1	0.1/1.0	98.5	20000	4.78
SPPS-2	0.2/1.0	98.4	27000	7.63
SPPS-3	0.3/1.0	98.9	35000	7.77
SPPS-4	0.5/1.0	93.5	30500	10.48
SPPS-5	0.7/1.0	90.2	30000	11.10
SPPS-6	1.0/1.0	93.9	32100	11.37
SPPS-7	1.2/1.0	91.4	41200	9.17

Reaction temperature; 265 °C, Reaction time; 5hr, Dehydration level; [H₂O]/[Na₂S]=1.5 mol/1.0 mol, Mole ratio of monomer; [DCB]/[Na₂S]=1.01 mol/1.0 mol, NaOH amount; [NaOH]/[Na₂S]=0.03 mol/1.0 mol.

**Figure 3.** Effect of sodium acetate as additive on the yield and molecular weight of PPS.

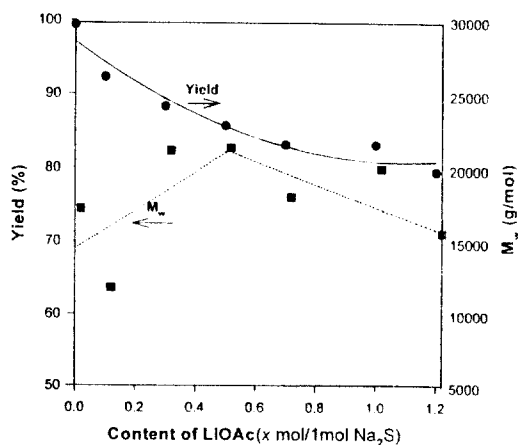
것은 sodium acetate가 NMP를 주성분으로 한 중합 매체의 극성을 증가시켜 S_NAr (nucleophilic aromatic substitution) 반응기구에 의한 thiolate anion의 반응성을 증가시키는데 기인한 것으로 생각되었다.

Table 4와 Fig. 4에는 LiOAc 첨가제에 따른 PPS 중합체의 수율 및 분자량 변화를 나타내었다. LiOAc 첨가제의 효과는 NaOAc보다 크지 않았으며 LiOAc의 투입량이 Na₂S 1 mol 대비 0.5 mol일 때 생성된 PPS시료의 분자량이 21500 g/mol로 가장 높게 나타났다. 그리고 LiOAc는 투입량이 증가함에 따라 수

Table 4. Effect of Lithium Acetate as Additive on the Yield and Molecular Weight of PPS

sample no.	[LiOAc]/[Na ₂ S] (mol/mol)	yield (%)	M_w (g/mol)	M_w/M_n
Homo-PPS	0/1.0	99.3	17400	4.71
LPPS-1	0.1/1.0	92.2	12000	7.28
LPPS-2	0.3/1.0	88.18	21300	10.46
LPPS-3	0.5/1.0	85.57	21500	11.34
LPPS-4	0.7/1.0	83.03	18200	8.41
LPPS-5	1.0/1.0	83.0	20100	6.74
LPPS-6	1.2/1.0	79.4	15700	5.82

Reaction temperature; 265 °C, Reaction time; 5 hr, Dehydration level; [H₂O]/[Na₂S]=1.5 mol/1.0 mol, Mole ratio of monomer; [DCB]/[Na₂S]=1.01 mol/1.0 mol, NaOH amount; [NaOH]/[Na₂S]=0.03 mol/1.0 mol.

**Figure 4.** Effect of lithium acetate as additive on the yield and molecular weight of PPS.

율의 감소 (99.3~79.4%)가 NaOAc보다 크게 나타남이 관찰되었다.

결론

고분자량의 PPS를 얻기위한 두가지 방법에 대해 조사를 하였다. 먼저 sodium sulfide와 1,4-dichlorobenzene (DCB)로 이루어지는 PPS의 중합 반응에 소량의 3관능성인 단량체 1,2,4-trichlorobenzene (TCB)를 투입할 경우 생성되는 PPS는 PPS 단독 중합체 대비 분자량 (M_w)이 약 8.3배까지 증가하였으며 가교화가 이루어지지 않고 분자량의 증가를 가

저울 수 있는 TCB의 최적 투입량은 2.0 mol%로 나타났다. 또 TCB를 이용하여 가지형 구조의 PPS를 합성하면 분자량 뿐 아니라 T_g 가 향상되고 T_m 이 PPS 단독중합체 대비 약 21 °C 감소되어 가공성의 향상 및 충분한 결정성 (PPS 단독중합체 대비 약 62%)을 유지하는 특성을 나타내었다. 따라서 이러한 PPS의 중합법은 통상의 선형 PPS virgin resin을 합성한 후 다시 가열경화에 의하여 분자량을 향상시키는 방법을 대체할 가능성이 있다고 생각되었다.

둘째로 alkali metal carboxylate계 첨가제를 통한 선형 PPS의 분자량 증가에서는 sodium acetate의 투입량이 0.3 mol일 때 분자량이 35000 g/mol로 최고치를 나타내었다. Lithium acetate를 사용한 경우에는 투입량이 0.5 mol일 때 분자량이 21500 g/mol로 나타났다. PPS중합체의 수율은 sodium acetate와 lithium acetate의 투입량이 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었는데 sodium acetate의 경우 수율의 감소가 비교적 적었으나 lithium acetate의 경우는 수율이 99.3에서 79.4%로 비교적 크게 나타났다.

감사의 글: 이 논문은 과기처 지원 선도기술개발사업 (06-01-11)의 위탁연구로 이루어졌으며 이에 감사드리는 바입니다.

참 고 문 헌

1. J. M. Margolis, "Engineering Thermoplastics", Marcel Dekker, 1985.
2. S. R. Sandler and W. Karo, "Polymer Synthesis", vol. 3, Academic Press, 1980.
3. E. Tsuchida, H. Nishide, K. Yamamoto, and S. Yoshida, *Macromolecules*, **20**, 2030 (1987).
4. E. Tsuchida, H. Nishide, K. Yamamoto, and S. Yoshida, *Macromolecules*, **20**, 2315 (1987).
5. E. Tsuchida, F. Suzuki, E. Shouji, and K. Yamamoto, *Macromolecules*, **27**, 1057 (1994).
6. D. R. Fagerburg, J. J. Watkins, and P. B. Lawrence, *Macromolecules*, **24**, 4033 (1991).
7. Y. F. Wang and A. S. Hay, *Macromolecules*, **29**, 5050 (1996).
8. J. T. Edmonds, Jr. and H. W. Hill, Jr., U.S. Pat. 3,354, 129 (1967).
9. R. G. Rohlfing, U. S. Pat. 3,717,620 (1973).
10. M. Wejchan-Judek and B. Perkowska, *Polym. Deg. & Stab.*, **38**, 261 (1992).
11. R. W. Campbell and L. E. Scoggins, U. S. Pat. 3,869, 434 (1975).
12. R. W. Campbell, U. S. Patent 3,966,688 (1976).
13. S. C. Lee and L. S. Park, *Polymer(Korea)*, **19**, 685 (1995).
14. L. S. Park, S. C. Lee, and J. I. Nam, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **34**, 2117 (1996).
15. L. S. Park, S. C. Lee, and J. I. Nam, *Polymer*, **37**(8), 1339 (1996).
16. S. C. Lee, T. H. Lee, and L. S. Park, *Polymer(Korea)*, **21**, 369 (1997).
17. R. W. Campbell and H. D. Yelton, U. S. Pat. 4,024,118 (1977).
18. R. W. Campbell and J. T. Edmonds, Jr., U. S. Pat. 4, 038,259 (1977).
19. R. W. Campbell, U. S. Pat. 3,919,177 (1975).
20. J. Y. Jeon, L. S. Park, S. C. Lee, and T. H. Lee, Korea Pat. 97-53766 (1997).