

2-Methyl Imidazole에 의한 3,4,5,6-Tetrahydrophthalic Anhydride의 중합반응

박 인 환 · 정 진 철*

한국화학연구소 고분자 제2연구실 · *포항공과대학 화학금속 · 재료공학과
(1989년 10월 17일 접수)

Spontaneous Polymerization of 3,4,5,6-Tetrahydrophthalic Anhydride by 2-Methyl Imidazole

In Hwan Park and Jin Chul Jung*

Korea Research Institute of Chemical Technology, P. O. Box 9, Daedeog-Danji, Daejeon, 305-606, Korea

**Pohang Institute of Science & Technology P. O. Box 125, 790-600, Korea*

(Received October 17, 1989)

요 약 : 무수 3,4,5,6-테트라하이드로프탈산(THPA)은 2-메틸이미다졸(MI)에 의해 자발적으로 중합이 되며 반응시 이산화탄소 가스가 유리되어 나왔다. 중합체 형성 반응의 기구를 확실히 알 수는 없었지만 중합반응은 전하이동착물(CTC)을 경유하여 일어났다. 반응초기에 형성된 CTC는 중합체로의 수율이 증가할 수록 감소되어 소멸되었다. 적외선 분광분석에 의해 생성된 중합체의 정성적인 구조확인을 해 본 결과, THPA 성분에 기인되는 1840 cm^{-1} 의 무수물 피크가 소멸되어 있어 중합체 성분중 THPA에서 오는 무수물 구조가 개열이 되었다고 사료되었다. 중합체 형성 반응과 그 분자량 그리고 중합반응시 방출되는 이산화탄소 가스 량들은 MI에 대한 THPA의 비율 및 반응 온도가 높을 수록 증가되었다. 중합반응에서 얻어진 중합체들은 겔여과를하여 분자량 별로 수거하였는데 모두 MI 성분이 포함되어 있었다.

Abstract : 3,4,5,6-Tetrahydrophthalic anhydride (THPA) was spontaneously polymerized and decarboxylated by 2-methyl imidazole (MI). The polymerization was found to occur through formation of a charge-transfer complex (CTC) detected by UV spectrophotometer, although its exact role in the mechanism is uncertain. The formation of CTC was observed to decrease with increasing the yield of polymerization. The structure of the polymer was examined by IR spectroscopy and the result showed to disappear an anhydride peak of 1840 cm^{-1} caused by THPA component. In relation to this polymerization, the formation of the polymer, its molecular weight and the content of carbon dioxide evolved in the polymerization increased with increasing the relative amount of THPA to MI and the polymerization temperature. By fractionating the polymer through gel filtration, polymers with various molecular weights which contain the group of MI were separated.

서 론

70년대 초반부터 간헐적으로 유기염기 성분에 의한 각종 무수물류의 중합반응에 대한 연구가^{1~10} 이루어져 왔는데 최근들어 이들 반응물들이 에폭시 성형물 (EMC) 제조에 있어서 잠재촉매로 이용^{11~12}되기 시작함으로써 EMC에 대한 잠재촉매로 아민, 이미다졸, 포스핀 성분들과 각종 무수물류의 아다트가 제조되고 고온 조건에서만 이용할 수 있게 되어 촉매가 포함된 제품상태로 반응성 EMC의 보관 및 수송이 가능하게 되었다. 이들 아다트류와 관련된 연구로 Evtushenko등¹³은 이들의 중합반응에는 높은 활성화 에너지가 필요하고, 아민류와 무수물류를 같은 몰로 혼합하면 착물이 형성된다고 주장하였으나 이에 대한 증명은 하지 못하였다. 또 Okamoto등⁴은 이미다졸과 *p*-벤조퀴논을 섞어 오랜시간 실온에 방치시키면 CTC의 자외선 스펙트럼이 370 nm에서 나타난다고 보고하였다. 또한 Araki등⁵은 이미다졸 유도체와 무수말레산 (MAN)의 중합반응에서 이 반응이 자발적으로 일어나며 반응시 이산화탄소 가스가 발생하는데 이는 CTC 형성을 경유한 반응이라고 밝혔다. 이들의 경우 중합반응 준부자체에만 관심을 두었지 그 반응후 용도개발에 대한 연구가 전혀 없었다. MAN과 이미다졸류의 아다트반응은 아다트 자체가 탄화되기도 할 정도로 대단히 격렬한 반응이기 때문에 대부분 열경화물을 포함하는 불균일 성분의 중합체가 얻어진다. 더구나 이들은 Diod, TR, IC등에 이용되는 EMC 봉지제의 경화반응에 대한 잠재촉매로써 사용하는 경우 촉매의 불균일성 때문에 열악한 봉지효과를 나타내었다.¹⁴ 상기의 관련 연구동향에서 살펴본 바와 같이 유기염기 성분에 의한 각종 무수물의 중합반응에 대한 연구는 CTC 형성에 따른 반응 생성물의 확인이 주종을 이루어 왔다.

따라서 본 연구에서는 방향족 무수물로는 MAN에 비하여 입체 장애가 커서 반응속도 조절이 용이한 무수 3,4,5,6-테트라하이드로프탈산 (THPA)과 유기염기 성분으로는 2-메틸이미다졸 (MI)을 선정하고

중합반응을 시켜 비교적 균일한 중합체를 얻었다. 그 중합도중에 CTC의 존재를 자외선 스펙트럼으로 확인하였으며 반응시간 경과에 따른 중합물의 수율을 유기염기 성분과 방향족 무수물간의 몰 비율, 반응 온도 및 시간에 따라 살펴보았다. 또 이들의 중합반응중에 발생하는 이산화탄소 가스량을 기존의 유사 중합기구와 관련시켜 보았으며, 중합체들을 칼럼여과를 통해 분자량 크기에 따라 각 분율로 분리 수거하고 성분을 분석함으로써 중합체는 여러가지 구조의 혼합된 성분일 가능성이 큼을 설명하였다.

실 험

시 약

MI (m.p. 142°C)는 Shikoku Chemicals사의 것으로 벤젠의 비점에서 용해한 후 여과하고 50°C에서 재결정한 후 40°C 진공 오븐에서 24시간 건조하여 썼으며 THPA (m.p. 70°C)는 Aldrich사의 것으로 별도의 ¹H-NMR 분석결과 순도는 95.2%였으며 정제없이 이용하였고 기타 용매 및 시약은 증류, 건조 후 사용하였다.

기 기

반응물의 CTC 존재확인을 위해서는 시료의 농도를 0.01 g/ml로서 클로로포름에 용해하여 Shimadzu사의 자외선 분광계 240을 썼으며 그것의 정성적인 구조확인 및 분자량 측정들은 Shimadzu사의 적외선 분광계 435와 클로로포름을 용매로하여 Perkin Elmer사의 증기압 삼투압계 115를 각각 이용하였다. 각 중합물의 C, H, N 성분 분석을 위해서는 Perkin Elmer사의 원소분석기 240을 사용하였다.

중합체의 합성

질소 기류하, 환류냉각기가 달린 플라스크에서 클로로포름 (용질의 5배 사용)을 용매로하고 실험조건에 따라 30~60°C의 반응온도에서 일정시간을 유지하여 중합반응을 시킨 후 THPA/MI 등의 단위체만을 모두 녹이는 용매로 아세토니트릴에 부어 넣어 THPA나 MI 성분을 제거하고 석출하는 고체 성분만 여과건조한 후 중합체로 하였다.

이산화탄소 가스 발생량

중합반응시 발생하는 이산화탄소 가스 량의 평량은 반응초기 조건의 THPA/MI 등의 총중량을 측정 후 반응 종료후에 이에 대한 중량감소율을 측정함으로써 원료 총중량에 대한 중량 감소 비율을 퍼센트(%)로 나타내었다.

중합체의 분리

중합체중 미반응 상태의 THPA나 MI를 제거하고 분자량 별로 분율시료를 수집하기 위하여 클로로포름의 각 중합체 용액을 직경 1.5 cm, 길이 50 cm의 칼럼에 이온교환수지 (Sigma사의 Sephadex G-10)를 충전시켜 일정시간마다 시료를 분별수거하여 각 시료 용액을 건조시키고 난뒤 각 중합체의 성분 분석을 위한 시료로 하였다.

결과 및 고찰

MAN과 MI간의 중합반응⁵은 CTC 형성을 경유하여 중합체가 형성된다고 알려져 있다. 이들 반응은 일반적으로 중합속도가 대단히 빠르기 때문에 중합체 형성과정을 중간중간 확인하기가 어렵다. 따라서 본연구에서는 반응성이 좀 떨어지는 유사 구조로 MAN 대신 THPA를 중합대상으로 선정하였다. 즉 THPA와 MI 사이에도 MAN과 MI 사이에서 처럼 용액 상태의 일정온도 조건에서 반응시간 경과에 따라 CTC를 이룰 가능성이 있으며 이들 반응물의 CTC 형성을 자외선 스펙트럼을 이용한 흡광도 변화로 알아 볼 수가 있을 것이다.⁵ 따라서 우선 이들 두 성분간에 CTC 형성을 살펴보기 위하여 THPA와 MI의 물 비율이 2:1이 되게하고 중합반응 온도를 60°C로 유지하면서 반응개시로 부터 30분 간격으로 일정량의 시료를 분취함과 동시에 자외선 스펙트럼에 의한 CTC 흡광도 변화를 관찰하였는데 그 결과는 Fig. 1과 같았다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 반응개시로 부터 시간이 경과되면서 반응물질들의 CTC 피크가 280 nm에서 나타났다. 이 피크는 60분 후를 정점으로 점차 줄어들기 시작하여 반응 120분 후에는 CTC 피크가 전혀 보이지 않았다. 다시말하면

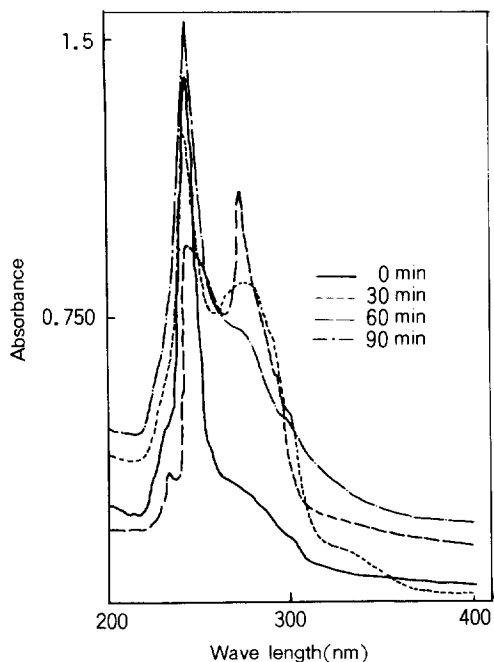


Fig. 1. Change of UV spectra upon reaction time in polymerization of THPA/MI (3/1) using chloroform at 60°C.

THPA나 MI의 자외선 스펙트럼 (각기 1개의 피크로 동일위치에서 나타나며 λ_{max} 242 nm임) 만을 나타내는 반응초기 조건과 같은 CTC 형성이 전혀 나타나지 않았다. 즉 반응초기에는 CTC 형성이 되었다가 중합반응이 진행되면서 소멸되기 때문으로 사료되었는데 CTC의 소멸시간은 중합반응 종료시간 (이 반응조건에서는 120분 소요)과도 관련이 있음을 보였다.

클로로포름을 용매로하여 THPA나 MI의 물 비율 및 반응온도 변화에 따른 일정시간 경과후 수율을 관찰해 본 결과는 Fig. 2 및 Fig. 3과 같았다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 THPA/MI의 물 비율을 3:1로 하여 반응시킬때는 반응시간이 60분만 되어도 수율이 점근선으로 되어 반응 출발 물질중 THPA의 함량이 많을 수록 반응속도와 수율이 높아짐을 보였다. 그러나 별도 실험에 의하여 THPA와 MI의 물 비율이 1:1인 경우의 중합반응시는 THPA가 1:1

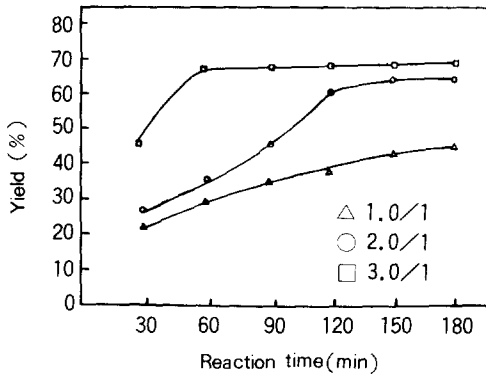


Fig. 2. Effect of mol ratio upon reaction yield in polymerization of THPA/MI using chloroform at 60°C.

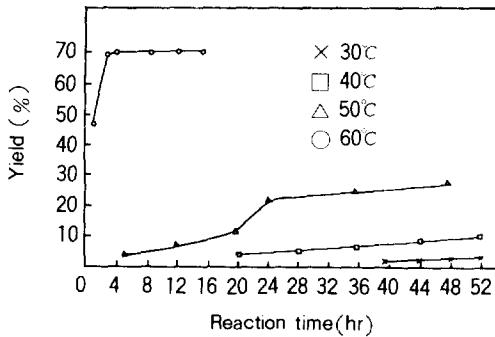


Fig. 3. Effect of temperature upon reaction yield in polymerization of THPA/MI (3/1) using chloroform.

비율 이상이 포함된 THPA/MI 중합체가 생성될 가능성도 있고 하여 반응속도는 물론 일정시간 경과후 수율이 모두 낮았다.¹⁴ 30~60°C 범위로 반응온도 변화에 따른 일정시간 경과후 수율의 변화를 살펴보면 Fig. 3과 같았다. 중합반응은 반응온도가 높을수록 일정시간 경과후 수율이 높아짐을 보였다. 따라서 THPA와 MI의 몰 비율중 THPA가 많이 포함될수록 또 동일 몰 비율 조건에서는 반응온도가 높을수록 반응속도가 빠르고 일정시간 경과후 수율이 높아지는 경향을 보였다.

일반적으로 유기 염기 성분에 의한 방향족 무수물의 중합반응은 용액 반응이나 melt 반응시 어느 조건이든 간에 격렬하게 반응이 되면서 이산화탄소 가스가 발생한다. THPA와 MI의 몰 비율에 따른 이산

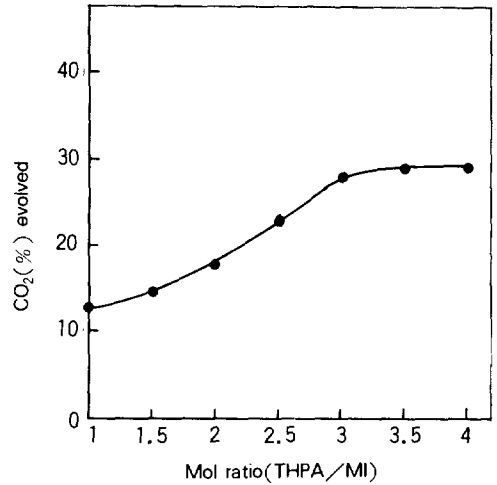


Fig. 4. Effect of the content of CO₂ evolved upon mol ratio in polymerization of THPA/MI using chloroform at 60°C.

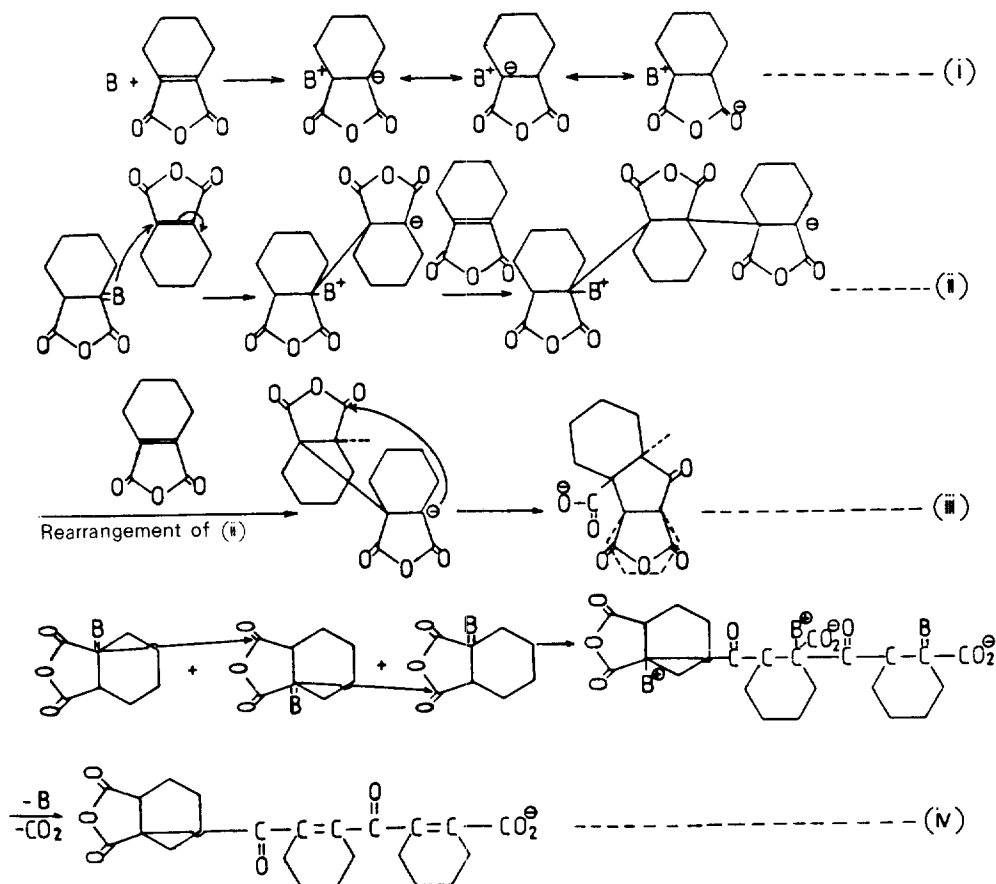
화탄소 가스의 발생량을 반응출발 물질에 대한 중량 감소율(wt%)로 살펴본 결과는 Fig. 4와 같았는데 이들 중합체 조성중 THPA의 함량이 증가할수록 이산화탄소 가스의 발생으로 인한 중량감소가 커짐을 보였다. 즉 MAn과 MI의 중합에서처럼 생성된 중합체 성분중 THPA의 일부 성분이 이산화탄소 가스로 방출되었다고 사료되었다.

또 별도의 실험으로 THPA와 유사한 구조로써 무수물환에 C=C 구조가 없는 무수 헥사하이드로-4-메칠프탈산, 무수 헥사하이드로프탈산등의 무수물류와 이미다졸류를 아다트 반응시킨 결과 IR 분석에 의해서는 1840cm⁻¹ 부근 피크들의 소멸로 무수물류의 개열반응이 관찰되었지만 상기와 같은 반응온도 범위에서는 THPA/MI 아다트 반응에서와는 달리 이산화탄소 가스의 발생이 없었고 중합체가 얻어지지 않았다. 그러므로 이들 경우와는 달리 중합체가 이루어지는 THPA나 MI간의 아다트 반응은 THPA 성분중 무수물환의 C=C 구조가 반응점이 되리라 여겨지며 이것을 Zweifel등¹⁵에 의해 추정된 유기 염기 성분에 의한 MAn의 C=C 구조 공격에 의한 중합기구와 관련을 지어 생각해 볼 수 있다. 즉 유기 염기 성분에 의해 무수물류를 중합반응시킬 경우도 중합

체를 얻기 위해서는 MAn과 같이 부수물환에 C=C 구조를 가지거나 THPA처럼 MAn 구조가 포함되는 부수물 형태라야만 가능하며 그 경우 MAn의 경우와 마찬가지로 Betain $\longleftrightarrow$ Ylide 형성¹⁷을 이루고 다음과 같은 세가지 경로로 중합반응이 진행될 수 있을 것이라고 사료된다. 즉 (ii) 및 (iii) 식과 같이 연결 반응^{16,17}이 형성되거나 (iv) 식과 같은 반응경로에 의해 중합반응과 동시에 이산화탄소 생성^{17~19}이 뒤따르거나 하는 혼합된 반응기구에 의해 일어난다고 볼 수가 있다. 그러므로 중합반응이 진행중이거나 종결된 후 중합체의 구성 성분들을 한가지 화학구조식으로 나타낼 수가 없게 된다. 또 여기서 얻어진 중합체들은 (ii)~(iv) 과정의 반응기구들에서 오는 구조들이 다른 혼합물들로써 구조 및 분자량들이 유사하여 어느 과정의 성분이든간에 쉽게 분리해낼 수

없는 것이 일반적이다. 따라서 최근에도 MAn과 피리딘과의 아달트 반응을 H¹ 및 C¹³-NMR로 분석하고 상기항에서 제안된 반응기구에 따른 예상된 모델화합물과 관련하여 비교 관찰을 하였으나 맞지 않았다고 보고한 바가 있다.²⁰

상기의 추정 중합반응 기구와 관련하여 얻어진 생성물 (Table 2의 B-4 시료)에 대한 IR 및 H¹-NMR 분석결과는 Fig. 5 및 Fig. 6과 같았는데 Fig. 5의 IR 분석에서는 THPA 성분에서 오는 1840cm⁻¹ 부근의 피이크가 소멸되어 부수물 피이크가 개열되어 있음을 나타내었고¹⁵ 추정중합반응 경로 (iv) 식과 관련하여 1680cm⁻¹의 THPA 성분의 C=C 피이크와 1630cm⁻¹의 MI 성분의 C=N 피이크등이 나타났으며 Fig. 6의 H¹-NMR 분석에서는 3.3~3.5 ppm에서 MI 성분과 THPA 성분의 C=C 구조간에 중합반응으로 인한



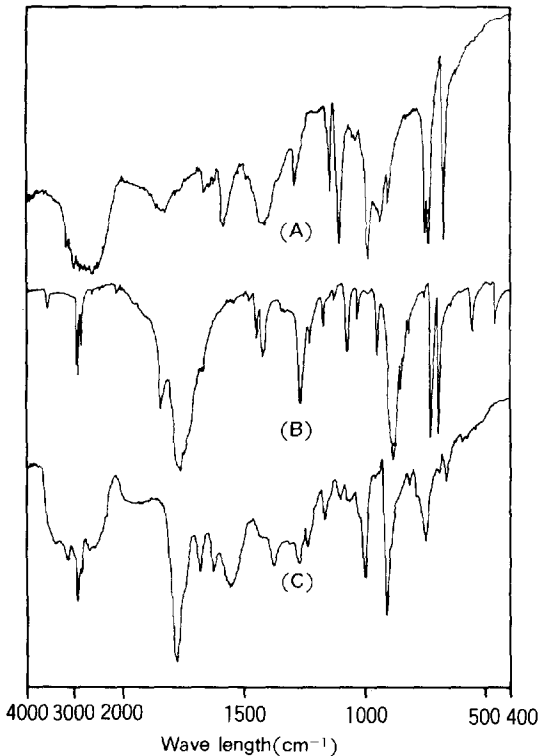


Fig. 5. IR spectra of polymer obtained from the reaction of MI and THPA : (A) MI, (B) THPA, (C) polymer (B-4).

C-H 피이크가 새로이 나타나서 상기 추정중합반응 경로 (ii) 및 (iv) 식과 관련하여 미개열 상태의 HHPA 구조가 일부 존재함을 보였다. 이는 1840cm^{-1} 부근의 피이크가 소멸된 상기의 Fig. 5의 IR 분석 결과와는 다른면을 나타내었다. 또 이들 추정중합반응 경로들과 관련하여 12.5 ppm 에서는 $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ 의 피이크가 나타나서 중합반응으로 생성된 HHPA 구조의 무수물 피이크가 일부 개열이 이루어져 나타나는 것으로 사료되었다. 따라서 상기에서 언급한 추정중합반응 기구중 (ii)~(iv) 식으로 예상될 수 있는 생성물의 구조를 Fig. 5 및 Fig. 6의 IR 및 ^1H -NMR 분석결과와 비교하여 볼 때 만약 이들의 중합반응이 (ii) 및 (iii) 식의 추정중합반응기구에 의해서만 중합반응이 일어난다고하면 Fig. 5의 THPA 성분중 $\text{C}=\text{C}$ 피이크는 모두 소멸되거나 크게 감소하여야 한다.

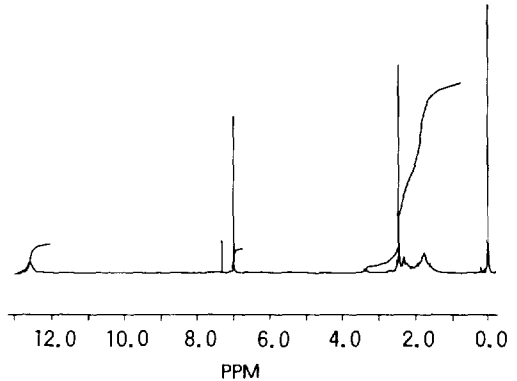


Fig. 6. ^1H -NMR spectrum of polymer (B-4) obtained from the reaction of MI and THPA.

그러나 Fig. 5의 IR 분석에 의해서는 1680cm^{-1} 부근의 $\text{C}=\text{C}$ 피이크 (HHPA 구조의 경우 이 피이크가 존재하지 않음)가 그대로 존재하고 있기 때문에 이 중합반응은 추정중합반응 기구중 (iv) 식으로는 상기 Fig. 5 및 Fig. 6의 IR 및 ^1H -NMR 분석 결과를 모두 만족시키는 편이지만 (ii) 및 (iii) 식에 의해서는 일부 분석결과 밖에는 만족시킬 수가 없게 된다. 때문에 Fig. 5 및 Fig. 6의 IR 및 ^1H -NMR 분석에서 나타난 바와 같은 특성 피이크들을 모두 인지하려면 (iv) 식의 추정중합반응기구를 반드시 고려하여야만 한다. 여기서 Fig. 5의 THPA/MI의 몰 비율에 따른 이산화탄소 가스 발생량과 관련하여 상기의 추정중합반응기구중 (ii)~(iv) 식을 상관지어 보면 중합체 성분 중 THPA 함량이 많을 수록 이산화탄소 가스의 발생량이 많은 것과 관련되었고 이 경우는 중합반응이 결국 (iv) 식 쪽으로 기울어진다고 보여졌다. 즉 MAn과 MI의 중합에서처럼 생성된 중합체 성분 중 THPA의 일부 성분이 이산화탄소 가스로 방출되었다고 사료되었다.

각 중합체 성분의 중합도(분자량), 조성등을 살피기 위하여 THPA와 MI의 몰 비율을 3:1로 하여 30분 및 120분 반응후에 얻은 생성물들을 이온교환수지를 이용, 칼럼 여과를 하여 각각 60분 및 35분 간격으로 분리 수집함으로써 각 분율의 수거량을 알아보고 각 분율에 대한 원소분석을 하여 출발물질과

각 분율을 살펴본 결과를 Table 1 및 Table 2와 같았다. Table 1에서 보는 바와 같이 30분 반응후의 생성물 즉 반응초기 단계의 생성물은 분자량이 큰 것부터 먼저 수거가 되었으며 분자량들은 모두 그다지 크지 않고 반응초기의 THPA와 MI의 몰 비율이 3 : 1인데도 이상태에서는 1 : 1 정도로 반응이 되어 있음을 알 수 있었고 A-3, A-4의 분율시료는 분자량 크기로 보아 THPA나 MI등의 단위체들로 여겨진다. 또한 동일 조건에서 120분 반응후 얻은 생성물을 상기와 동일한 방법으로 칼럼 여과를 하고 분리 수거

Table 1. Gel Filtration of the Product Gained by Mixing of THPA/MI (3/1) for 30 Minutes

Fraction	Fraction (%)	MW ^a	Elemental Analysis			Melting Point ^c (°C)
			C (%)	H (%)	N (%)	
A-1	30.1	280	67.36	6.01	15.64 (45.8) ^b	54-70
A-2	14.9	230	67.24	5.89	13.81 (40.4)	53-69
A-3	36.5	150	68.56	6.15	18.61 (54.5)	51-68
A-4	18.5	100	69.01	6.27	19.84 (58.1)	50-67
A-5	—	—	—	—	—	—

^aa value measured by VPO.

^ba weight fraction (%) converted by MI component.

^ca value measured by using capillary.

Table 2. Gel Filtration of the Product Gained by Mixing of THPA/MI (3/1) for 120 Minutes

Fraction	Fraction (%)	MW ^a	Elemental Analysis			Melting Point ^c (°C)
			C (%)	H (%)	N (%)	
B-1	17.3	490	66.12	5.41	7.43 (25.0) ^b	62-76
B-2	14.7	390	66.49	5.50	8.63 (29.1)	61-74
B-3	14.5	370	67.27	5.70	12.48 (36.5)	63-73
B-4	14.0	350	67.26	5.81	13.10 (38.4)	56-71
B-5	9.5	220	67.58	6.01	14.94 (43.8)	55-70
B-6	23.1	170	68.35	6.15	17.45 (51.1)	54-69
B-7	6.9	100	68.45	6.35	25.20 (73.8)	—
B-8	—	—	—	—	—	—

^aa value measured by VPO.

^ba weight fraction (%) converted by MI component.

^ca value measured by using capillary.

함으로써 각 분율량을 알아보고 각 분율시료에 대한 원소분석을 하여 출발물질과 각 분율의 원소 함유량 비교 및 각 생성물중의 MI 분율을 살펴본 결과는 Table 2와 같았다. 이 경우도 역시 분자량이 큰 것부터 먼저 분리 수거가 되었는데 이때는 Table 1의 경우와는 달리 분자량은 상대적으로 큰 편이었고 B-6, B-7 분율시료들은 역시 미반응 단위체들이라고 사료된다. 여기서 생성된 각 분율은 B-1, B-2를 제외하고는 소멸된 이산화탄소 가스 분율을 고려해도 THPA와 MI의 몰 비율은 모두 반응초기 조건인 3 : 1 보다 대부분 작았으며 THPA와 MI의 몰 비율이 증가함에 따라 중합반응은 더욱 많이 진행되었지만 반응 초기 조건과 같은 몰비율에 의한 중합 반응이 진행되기 어려웠던 것으로 여겨진다. 여기서 별도의 계산으로 각 분율의 분자량 변화에 따른 각 중합체 예상구조를 상기항에서 언급한 추정중합반응기구와 관련지어 Table 1 및 Table 2의 실제 원소분석 결과들과 비교해 보았는데 이 경우 어느 분율도 예상치와 실측치가 일치하는 것이 없었다. 따라서 본 연구에서 얻어진 각 분율의 중합체들은 추정된 중합반응기구¹⁶로 봐서 여러가지 구조의 혼합물일 가능성이 있음을 나타내었다.

또 한편 MI에 의한 THPA의 중합반응시 THPA와

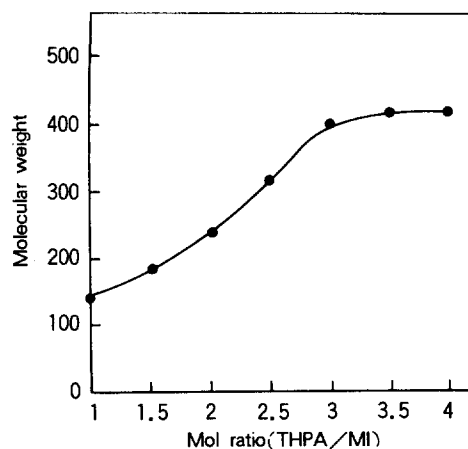


Fig. 7. Effect of molecular weight upon mol ratio in polymerization of THPA/MI using chloroform at 60°C.

MI의 몰 비율을 바꾸어 가면서 그 생성물의 평균 분자량을 측정해 본 결과가 Fig. 7과 같았는데 THPA/MI의 몰 비율이 3:1인 경우까지는 점차적으로 중합체의 분자량이 증가함을 나타내었고 THPA와 MI의 몰 비율이 3:1을 넘는다해도 분자량 증가에는 그다지 영향이 없는 것을 나타냈다. 이것은 이들의 중합반응시 THPA와 같이 입체 장애가 큰 단위체들이 부가되는 것과 무관하지 않다고 사료되었다.

결 론

MI에 의한 THPA의 중합반응은 CTC를 경유하여 일어났는데 반응초기에 형성된 CTC는 중합반응의 진행과 함께 감소되면서 소멸되었다. 중합체 형성반응은 MI에 대한 THPA의 몰 비율 및 반응온도가 높을수록 좋았으며 모든 중합반응에는 이산화탄소 가스의 방출이 뒤따랐는데 중합체의 형성량이 많아질수록 그 정도는 더하였다. 중합반응시 발생하는 이산화탄소 가스 방출과 관련하여 중합체에 대한 IR 분석을 하였는데 중합체에 포함된 THPA 성분의 무수물이 개열되어 있음을 알아내었다. 생성된 중합체를 질여과하여 여러 분율로 나눌 수 있었는데 여기서는 중합체 생성물에 대한 분자량 변화를 살필 수 있었다.

참 고 문 헌

1. W. Klopffer and W. Willicks, *Macromol. Chem.*, **115**, 156 (1968).
2. S. D. Starova, I. P. Chikhacheva, and S. S. Medveden, *Mosk Inst Tonkai Khim Teknol.*, **70**, 222 (1970).

3. I. D. Kalikhmm, M. I Cherkashin, and A. A. Berlin, *Vysokomol. Soyed.*, **7**, 1456 (1971).
4. M. Okamoto and F. Trakahashi, *Nippon Kagaku Zasshi*, **92**, 1202 (1971).
5. M. Araki, K. Kato, J. Koyanagi, and S. Machida, *J. Macromol. Sci-Chem.*, **A11**, 1039 (1977).
6. B. G. Ronsy, *J. Org. Chem.*, **44**, 2093 (1979).
7. P. H. Henriche, L. R. Whitlock, R. Sochor, and J. S. Tan, *Macromol.*, **13**, 1375 (1980).
8. K. Kouno, C. Ogawa, Y. Shinomura, H. Yan, and Y. Veda, *Chem. Pharm. Bull.*, **29(2)**, 301 (1981).
9. R. A. Mahamoud, A. Ahamed, and M. Mostafa, *Indian J. Chem. Sect.*, **A22A**, 787 (1983).
10. R. A. Mahamoud, A. Ahamed, and M. Mostafa, *Indian J. Chem. Belg.*, **92(11-12)**, 923 (1983).
11. Japan Patent, 57-9739 (1982).
12. Japan Patent, 60-94457 (1985).
13. G. T. Evtushenko, L. Ya. Moshinskii, and T. V. Beletskaya, *Vysokomol. Soedin., Ser. A*, **16**, 1343 (1974).
14. J. C. Jung and I. H. Park, KRICT Report BSI 86-0081 (1986).
15. 堀口 博, 赤外吸光圖說總覽, 三共出版(株) (1975).
16. H. Wurm, W. Regel, and M. L. Hallensleben, *Macromol. Chem.*, **180**, 1581 (1979).
17. H. Zweifel, J. Loliger, and T. Volker, *Macromol. Chem.*, **153**, 125 (1972).
18. V. I. Schopov, *Macromol. Chem.*, **137**, 293 (1970).
19. H. Zweifel and T. Volker, *Macromol. Chem.*, **170**, 141 (1973).
20. G. Ricca and F. Severini, *Polymer*, **29**, 880 (1988).