Polymer(Korea) Published by the Polymer Society of Korea
Vol. 14, No. 4, 1990

페녹시에틸아크릴레이트와 다른 아크릴단량체와의 공중합

김 우 식·박 남 규*·남 춘 래
경북대학교 고분자공학과, *(주)코오롱기술연구소
(1990년 2월 19일 접수)

Copolymerizations of Phenoxyethylacrylate with Other Acrylates

Woo-Sik Kim, Nam-Kyu Park,* and Choon-Rai Nam
Dept. of Polymer Science, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea
**R & D Center, KOLON Industries, Inc., Gumi 730-030, Korea*
(Received February 19, 1990)

요 약 : 페녹시에틸아크릴레이트(PEA)－메틸메타크릴레이트(MMA)계와 PEA－메틸아크릴레이트(MA)계를 라디칼공중합하였고, 얻어진 공중합체의 조성을 핵자기공명스펙트럼으로 분석하였다. 구한 조성으로 부터 단량체반응성비 및 PEA에 대한 Alfrey-Price 식의 Q-e값을 다음과 같이 결정하였다. PEA(1)－MMA(2) : $r_1=0.20$, $r_2=1.95$, $Q_1=0.59$, $e_1=1.38$; PEA(1)－MA(2) : $r_1=1.05$, $r_2=0.92$, $Q_1=0.55$, $e_1=0.83$. 또 이들 공중합체의 점도와 열적성질을 측정하였고 그 결과는 다음과 같았다. 이들 공중합체의 inherent viscosity와 유리전위온도(T_g)는 PEA의 함유율이 증가할수록 떨어졌다. PEA－MMA공중합체의 열분해온도(T_d)는 PEA의 함유율이 증가할수록 상승하였으나 PEA－MA공중합체의 T_d는 PEA의 함량이 변하더라도 거의 변하지 않았다.

Abstract : Phenoxyethylacrylate(PEA) was radically copolymerized with methylmethacrylate(MMA) and methylacrylate(MA) in dimethylformamide at 60℃, respectively. The compositions of the copolymers were analyzed by nmr spectroscopy. The monomer reactivity ratios for the copolymerizations of the two systems and Alfrey-Price's Q and e values for PEA were determined as follows : PEA(1)－MMA(2) ; $r_1=0.20$, $r_2=1.95$, $Q_1=0.59$, $e_1=1.38$, PEA(1)－MA(2) ; $r_1=1.05$, $r_2=0.92$, $Q_1=0.55$, $e_1=0.83$. Also, the viscosity and thermal properties of the copolymers were measured. The inherent viscosity and the glass transition temperature were decreased with increasing PEA content in the copolymers, and the heat decomposition temperature was scarcely varied with increasing PEA content in PEA－MA copolymer, but increased in PEA－MMA copolymer.

서 론

아크릴단량체($CH_2=CHCOOR$)는 치환기 R이 여러가지로 달라질 수 있으므로 그 종류가 많고 그 용도도 다양하다. 용도로서 아크릴단량체의 고분자는 도료, 접착제, 고무, 호제등으로 널리 사용되어 오고 있고 최근에는 감광성고분자, 서방형의약용 고분자 등으로도 이용되고 있다. 그렇지만 기본적 아크릴단량체를 제외한 많은 아크릴레이트는 중합성이나 중합체의 기초적인 물성이 보고되어 있지 않은 상태이

다. 이것은 치환기 R이 달라져도 비닐중합의 반응기구상 반응중심이 치환기와 떨어져 있어서 반응중심의 중합성에 치환기 R의 영향이 크게 미치지 못한다고 생각할 수 있기 때문일 것이다. 그 이유야 어떠하든지간에 실제에 있어서 검토된 아크릴단량체는 치환기 R의 종류에 따라 단량체반응성비나 공명안정화도(Q)와 극성의값(e)이 상당히 다른 것을 polymer handbook과 같은 문헌에서 볼 수 있다.

최근에 페녹시에틸아크릴레이트는 공업적으로 제조되어 자외선 경화용 반응성희석제[1]로 이용되고 있으나 공중합 파라메타가 구해져 있지 않고 그 물성도 보고되어 있지 않다. 따라서 본 연구에서는 페녹시에틸아크릴레이트의 중합성을 정량적으로 다룰 수 있도록 하기 위해서 이 단량체의 공중합 파라메타를 조사하였고 아울러 생성공중합체의 점도와 열적성질도 조사하였다.

실 험

시 약

페녹시에틸아크릴레이트(PEA)는 공업용을 감압증류하여 정제하였고, 메틸메타크릴레이트(MMA)와 메틸아크릴레이트(MA)는 시약용을 감압증류하여 정제하였다. 중합용의 용매로 사용된 디메틸포름아미드(DMF)는 시약용을 황산마그네슘 존재하에 하룻밤동안 환류한 후 감압증류하였다.[2] 개시제로 사용된 아조비스이소부틸로니트릴(AIBN)은 일급시약을 메탄올로 2회 재결정하여 정제하였다. 공중합체용액의 침전제로서는 시약급 메탄올을 정제하지 않고 그대로 사용하였고 공중합체 점도측정용의 용매인 클로로포름도 시약급을 정제하지않고 그대로 사용하였다.

공중합

DMF가 5ml 들어 있는 중합관에 PEA－MMA계 및 PEA－MA계의 두단량체의 몰비를 달리하면서도 두단량체를 합친 양 2×10^{-2}몰과 AIBN 양 2.5×10^{-5}몰를 넣고 질소로 공기를 30분간 치환한 후 중합관을 봉하고 60℃에서 가열하였다. 중합시간은 PEA－MMA계에 대해서는 20～30분으로, PEA－MA계에 대해서는 15분정도로 하여 중합전환율을 10% 이하로 조절하였다. 여기서 중합전환율이라는 것은 단량체 무게에 대한 얻어진 중합체의 무게의 비를 말한다. 중합된 혼합물은 메탄올 400ml에 떨어뜨려서 침전된 공중합체를 분리하였다. 분리한 공중합체를 소량의 DMF에 녹여서 이 용액을 메탄올에 떨어뜨려서 재차 공중합체를 분리하였다. 분리한 공중합체는 50℃이하에서 감압건조하였다. 점도와 열분석용의 공중합체는 위와 동일한 조건에서 별도로 1.5시간 중합하여 제조하였다.

측 정

공중합체의 핵자기공명스펙트럼은 용매로 클로로포름-d_1을 사용하여 Varian EM 360 Model spectrometer로 측정하였고 공중합체의 시차열분석은 Perkin Elmer사의 DSC－Ⅱ Model의 시차주사열량계를 사용하여 질소기류하에 10℃/min의 속도로 승온시키면서 측정하였다. 또 공중합체의 열중량분석은 Perkin Elmer사의 TGS－Ⅱ 열중량분석기를 사용하여 질소기류하에서 10℃/min의 속도로 승온시키면서 측정하였다. 공중합체의 inherent viscosity는 용매로 클로로포름을 사용하여 25℃에서 농도를 0.5g/dl로 하여 Ubbelohde점도계로 측정하였다.

결과 및 고찰

공중합체의 확인 및 조성분석

단량체반응성비를 구하기 위해 단량체의 몰비를 달리하면서 중합전환율을 10%이하로 공중합한 PEA－MMA공중합체중에서 PEA와 MMA의 단량체 공급몰비 0.9 : 0.1인 계로 부터 얻어진 공중합체의 핵자기공명스펙트럼을 그림 1에 나타내었다. 이 스펙트럼의 적분비와 화학적이동, 그리고 PEA－MA 공중합체의 핵자기공명스펙트럼을 참조하여 Fig. 1의 1.05ppm부근의 피이크를 f탄소의 수소로, 1.7ppm부근의 피이크를 a탄소의 수소로, 2.4ppm부근의 피이크를 b탄소의 수소로, 3.6ppm부근의 피이크를 g탄소의 수소로, 4.1ppm과 4.2ppm부근의 피이

크를 c탄소와 d탄소의 수소로, 7.3ppm부근의 다중선 피이크를 e탄소의 수소로 각각 확인하였다.

PEA와 MA의 단량체공급몰비 0.3 : 0.7에서 중합전환율을 10%이하로 공중합한 PEA-MA공중합체의 핵자기공명스펙트럼을 Fig. 2에 나타내었다. 이 스펙트럼의 적분비와 화학적이동, 그리고 PEA-MMA공중합체의 핵자기공명스펙트럼을 참조하여 Fig. 2의 1.7ppm부근의 피이크를 a탄소의 수소로, 2.3ppm부근의 피이크를 b탄소의 수소로, 3.6ppm부근의 피이크를 f탄소의 수소로, 4.2ppm부근과 4.4

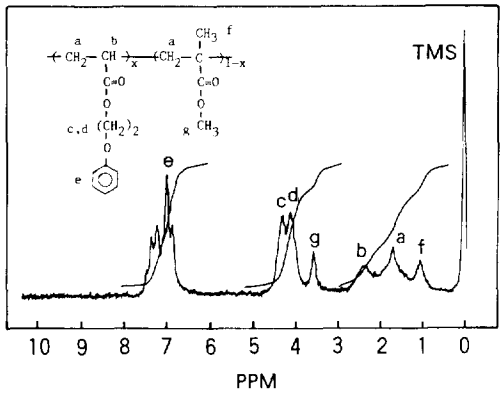

Fig. 1. NMR spectrum of PEA-MMA copolymer in $CDCl_3$ (monomer feed [PEA] : [MMA] = 0.9 : 0.1 in Table 1).

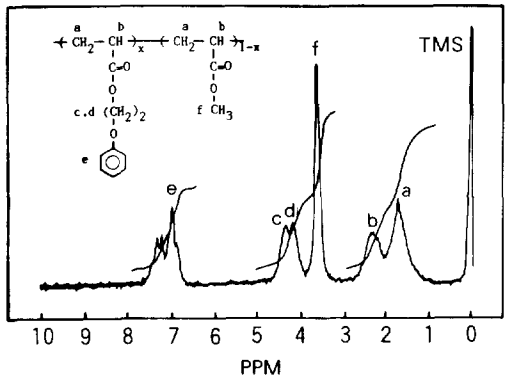

Fig. 2. NMR spectrum of PEA-MA copolymer in $CDCl_3$ (monomer feed [PEA] : [MA] = 0.3 : 0.7 in Table 1).

ppm부근의 피이크를 c탄소와 d탄소의 수소로, 7.2 ppm부근의 다중선 피이크를 e탄소의 수소로 각각 확인하였다.

PEA-MMA공중합체 및 PEA-MA공중합체의 핵자기공명스펙트럼이 확인되었고 두 스펙트럼의 e 피이크와 c+d+g(or f)피이크는 멀리 떨어져 있으므로 이들 피이크의 종이무게를 쉽게 측정할 수 있고 따라서 공중합체중의 PEA의 몰분율(X)은 피이크의 면적 즉 차드상의 피이크를 잘라낸 종이의 무게로부터 다음 식을 이용하여 구할 수 있다.

$$\frac{\text{c+d+g(or f)피이크의 종이무게}}{\text{e피이크의 종이무게}} = \frac{4x+3(1-x)}{5x}$$

구한 PEA-MMA공중합체의 조성과 PEA-MA공중합체의 조성을 Table 1에 나타내었다. Table 1의 단량체공급조성과 공중합체조성으로 부터 Fig. 3에 PEA-MMA계와 PEA-MA계의 공중합체조성곡선을 나타내었다. Fig. 3의 공중합체조성곡선을 보면 PEA-MMA공중합체에는 PEA가 MMA보다 훨

Table 1. Copolymerizations[a] of PEA(1) with Two Comonomers(2)

Exp. No.	Monomer Feed		Conversion	Copolymer Composition[b]	
	$[M_1]$ (mole%)	$[M_2]$ (mole%)	(wt. %)	$[m_1]$ (mole%)	$[m_2]$ (mole%)
PEA-MMA					
1	30.0	70.0	5.0	16.6	83.4
2	45.0	55.0	3.3	26.2	73.8
3	60.0	40.0	5.0	35.2	64.5
4	75.0	25.0	3.0	45.9	54.1
5	90.0	10.0	6.2	71.8	28.2
PEA-MA					
1	15.0	85.0	5.6	16.4	83.6
2	30.0	70.0	8.6	29.9	70.1
3	45.0	55.0	8.1	47.7	52.3
4	60.0	40.0	8.4	61.1	38.9
5	75.0	25.0	9.0	76.9	23.1

[a] Radically copolymerized in DMF at 60℃ in the presence of AIBN.

[b] Analyzed by NMR spectroscopy.

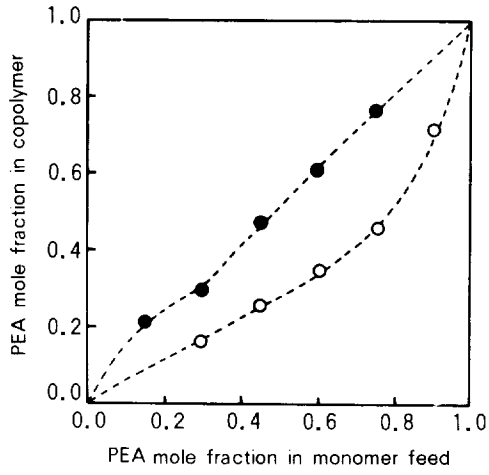

Fig. 3. Copolymer composition curves for PEA-MMA (○) and PEA-MA(●) systems.

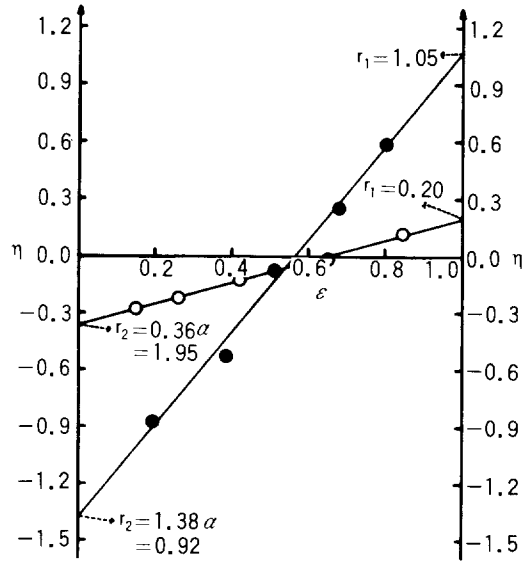

Fig. 4. Kelen-Tüdôs plots for copolymerizations of PEA-MMA(○) (α=5.42) and PEA-MA(●) (α=0.67) systems.

씬 적게 포함되는 것을 알 수 있다. 이 결과는 비닐기의 탄소에 직접 결합되어 있는 메틸기를 가지는 MMA는 PEA보다 공명안정화를 많이 하기 때문일 것이다. 반면에 PEA－MA공중합체에는 PEA가 MA보다 근소하게 많이 포함되는 것을 알 수 있다. 이 결과는 뒷부분에서 구한 공명안정화 값에서 보는 바와 같이 PEA의 공명안정화 값이 MA의 공명안정화 값보다 약간 크기 때문일 것이다. 이들 설명은 라디칼공중합에 있어서는 공명안정화가 큰 단량체가 작은 단량체보다 중합성이 크다는 사실에 근거한 것이다.[3]

단량체반응성비의 결정

단량체반응성비를 구하기 위해 Table 1의 단량체 공급조성중의 M_1의 몰%($[M_1]$)에대한 M_2의 몰%($[M_2]$)의 비와 공중합체중의 M_1의 몰%($[m_1]$)에 대한 M_2의 몰%($[m_2]$)의 비로 부터 Kelen-Tüdôs방법[4]의 α, ξ, η값을 구하고 ξ에 대해 η를 Fig. 4에 플로트하였다. 이 그림에서 보는 바와 같이 PEA－MMA계 및 PEA－MA계에 대한 플로트는 둘다 좋은 직선을 나타내었다. 이것은 이들 공중합계의 경우 생성된 공중합체를 핵자기공명스펙트럼으로 간편하게 분석하여 정확하게 단량체반응성비를 구할 수 있음을 뜻한다. 따라서 직선의 오른쪽 종축의 절편으로 부터 r_1을 구하였고 왼쪽 종축의 절편으로 부터 r_2를 구하였다. 그 결과는 PEA(1)－MMA(2)계에 대해서는 r_1이 0.20였고 r_2가 1.95였으며, PEA(1)－MA(2)계에 대해서는 r_1이 1.05였고 r_2가 0.92였다. 구한 단량체반응성비를 살펴 보면 PEA－MMA계는 PEA가 MMA보다 공중합성이 훨씬 작은 것을 알 수 있고 반면에 PEA－MA계는 PEA가 MA보다 공중합성이 근소하지만 약간 큰 것을 알 수 있다. 구한 단량체반응성비를 다른 아크릴레이트(1)－MMA(2)계의 단량체반응성비와 비교하기 위해 이미 보고된 몇가지 예를 들면 다음과 같다.

부틸아크릴레이트－MMA계[5] : $r_1=0.13$, $r_2=0.92$

벤질아크릴레이트－MMA계[6] : $r_1=0.19$, $r_2=2.23$

에틸아크릴레이트－MMA계[7] : $r_1=0.22$, $r_2=2.04$

2－니트로부틸아크릴레이트－MMA계[8] : $r_1=0.27$, $r_2=1.19$

2-클로로에틸아크릴레이트-MMA계[9] :
$r_1=0.37$, $r_2=2.15$
메틸아크릴레이트-MMA계[10] : $r_1=0.40$, $r_2=2.15$
페닐아크릴레이트-MMA계[11] : $r_1=0.46$, $r_2=1.54$

아크릴레이트(1)-MMA(2)계의 단량체반응성비는 위에서보는것처럼 r_1이 0.13에서 0.46까지 변하고 r_2가 0.92에서 2.23까지 변하므로 본 연구에서 구한 PEA-MMA계의 단량체반응성비는 이 범주안에 속하고 있다. 특히 본 연구의 PEA-MMA계의 단량체반응성비는 벤질아크릴레이트-MMA계 및 에틸아크릴레이트-MMA계의 단량체반응성비와 유사하다고 할 수 있다. 한편 보고된 아크릴레이트(1)-MA(2)계의 단량체반응성비의 예를 들면 다음과 같다.

2-클로로에틸아크릴레이트-MA계[12] :
$r_1=1.07$, $r_2=0.90$
2-히드록시에틸아크릴레이트-MA계[13] :
$r_1=0.90$, $r_2=0.94$

위에서 보는 것처럼 이 두공중합계의 단량체반응성비는 본 연구의 PEA-MA계의 단량체반응성비와 거의 비슷하다는 것을 짐작할 수 있다.

Q-e값의 결정

구한 단량체반응성비, MMA($Q=0.78$, $e=0.40$)와[14] MA($Q=0.45$, $e=0.64$)[14]의 Q-e값 및 Alfrey-Price식[15]을 사용하여 PEA의 Q-e값을 구하였다. 그 결과로서 PEA-MMA계로부터 구한 PEA의 Q값은 0.59, e값은 1.38였고 PEA-MA계로부터 구한 PEA의 Q값은 0.55, e값은 0.83였다.

PEA-MMA계로부터 PEA의 Q값을 구할때 PEA의 비닐기의 이중결합의 전자밀도가 MMA의 그 이중결합의 전자밀도보다 작다고 하여 계산하였다. 이것은 MMA가 전자를 이중결합쪽으로 밀어주는 메틸기를 가지기 때문이였다. 한편 PEA-MA계에서 PEA의 Q값을 구할때는 PEA의 비닐기의 이중결합의 전자밀도가 MA의 전자밀도보다 작다고 가정하여 계산하였다. 그 이유는 다음과 같다. 첫째 PEA의 비닐기의 이중결합의 전자밀도가 MA의 그것의 전자밀도보다 작다고 한 경우에 계산한 Q값(0.55)이 반대의 경우에 계산한 Q값(0.43) 보다는 PEA-MMA계로부터 구한 Q값(0.59)에 접근하기 때문이였다. 둘째 공중합조성곡선에서 조성을 보면 PEA가 MA보다 근소하지만 많고 따라서 PEA가 MA보다 반응성이 근소하게 큰 것을 의미하는데 만약 PEA의 비닐기의 이중결합의 전자밀도가 MA($Q=0.45$)의 그것의 전자밀도보다 크다고 가정하여 PEA의 Q값을 계산하면 위의 공중합조성곡선의 결과와 모순되는 Q값(0.43)이 되기 때문이였다. 이 가정은 라디칼공중합에 있어서는 Q값이 큰 단량체가 Q값이 작은 단량체보다 공중합체중에 많이 함유된다는 일반적인 이론에 근거한 것이다.[3] 셋째는 PEA의 비닐기의 이중결합의 전자밀도가 MA의 그것의 전자밀도보다 크다고하여 e값을 계산한다면 PEA는 α위치에 메틸기를 가지지 않지만 MMA는 α위치에 메틸기를 가지므로 PEA는 MMA보다 더 큰 e값을 가져야 할 것으로 생각되기 때문이였다. 이와 같이 하여 구한 PEA의 Q-e값은 이미 보고된 다음의 몇가지 아크릴레이트의 Q-e값[14]의 범주에 속하는 것을 볼 수 있다.

벤질아크릴레이트 : $Q=0.33$, $e=1.13$
부틸아크릴레이트 : $Q=0.38$, $e=0.85$
에틸아크릴레이트 : $Q=0.41$, $e=0.55$
2-클로로에틸아크릴레이트 : $Q=0.49$, $e=1.03$
2-니트로부틸아크릴레이트 : $Q=0.69$, $e=1.09$

구한 PEA의 Q-e값은 이미 보고된 다른 아크릴레이트의 Q-e값의 범위에 속하지만 PEA의 e값은 PEA의 Q값과는 달리 기준단량체가 MMA에서 MA로 바뀜에 따라 상당한 차이가 있다고 하겠다. 이것은 기준단량체의 차이와 입체장애를 고려하지 않은 Alfrey-Price식[15] 등에 기인할 것이다.

공중합체의 점도 및 열적성질

단량체의 반응성비를 구하기 위해 공중합체를 제조한 것과는 별도로 제조한 PEA-MMA공중합체 및 PEA-MA공중합체의 inherent viscosity를 측정한 결과를 Table 2에 나타내었고 Fig. 5에 Table 2의 inherent viscosity를 공중합체중의 PEA몰분율에 대

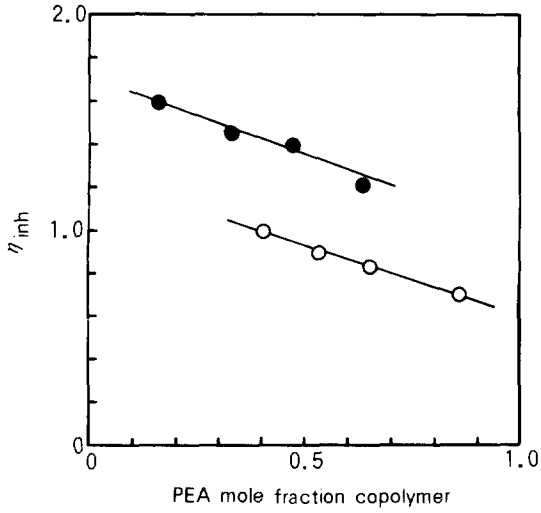

Fig. 5. Relations between PEA mole fractions in PEA-MMA(○) and PEA-MA(●) copolymers and their inherent viscosities.

Table 2. Inherent Viscosities(η_{inh}) and Thermal Properties of the Copolymers

Sample	Copolymer Composition[a,b] [m1] (mole%)	[m2] (mole%)	η_{inh}[c]	Tg[d] (℃)	Td[e] (℃)
PEA(1)-MMA(2)					
1	16.5	83.5	1.60	66.6	400
2	33.3	66.7	1.45	55.7	405
3	47.5	52.5	1.42	36.6	415
4	63.8	36.2	1.15	18.6	420
PEA(1)-MA(2)					
1	41.3	58.7	1.01	16.0	440
2	53.1	46.9	0.89	12.6	435
3	65.8	34.2	0.84	12.1	435
4	86.1	13.9	0.73	10.2	435

[a] Prepared in DMF at 60℃ in the presence of AIBN.
[b] Analyzed by NMR spectroscopy.
[c] Measured with Ubbelohde viscometer in chloroform (0.5g/dl) solution at 25℃.
[d] Glass transition temperature analyzed by DSC.
[e] Thermal decomposition temperature analyzed by TGA.

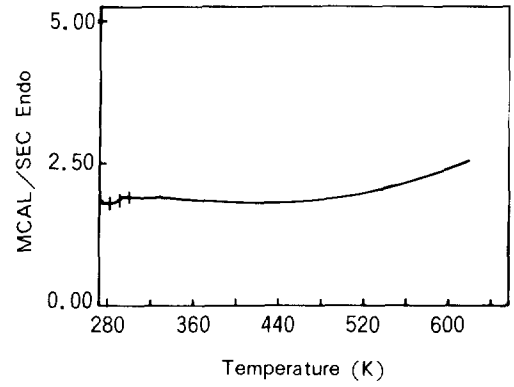

Fig. 6. DSC thermogram of PEA-MA copolymer (copolymer composition [PEA] : [MA]=41.3 : 58.7 in Table 2).

해 플로트하였다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 PEA-MA공중합체의 점도는 PEA-MMA공중합체의 점도보다 크고 이 두종류의 공중합체의 점도는 PEA성분이 증가할수록 감소하였다. 이 점도의 감소는 PEA가 MMA나 MA에 비하여 아마도 연쇄이동작용을 많이 하기 때문일 것이다. 이 결과는 PEA-MMA계와 PEA-MA계를 공중합할 때 생성되는 공중합체의 분자량조절에 기여할 것으로 생각된다.

Table 2에 있는 10종류의 시료중에서 대표적으로 PEA-MA공중합체 시료1의 DSC thermogram을 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 이 시료는 16℃ 부근에서 작은 피이크를 나타내었다. 이 피이크의 온도는 폴리메틸아크릴레이트의 유리전위온도(T_g)가 약 6℃인 것[16]을 고려하면 PEA-MA 공중합체의 T_g라 생각된다. 이 시료는 그림 6에서 보는 바와 같이 16℃부근의 작은 피이크이외에는 300℃까지는 전위온도를 나타내지 않았다. 이것은 라디칼중합으로 얻은 이 공중합체가 amorphous하여 아마도 융점은 나타나지 않기 때문일 것이다. Fig. 7에서는 Table 2의 10종류의 시료중에서 대표적으로 PEA-MMA공중합체 시료3의 TGA thermogram을 나타내었다. Fig. 7의 위의 곡선은 이 시료의 온도에 따른 중량감소에 해당하고 아래의 곡선은 이 시료의 온도에 따른 중량감소의 변화에 해당한다. 이 그림으로

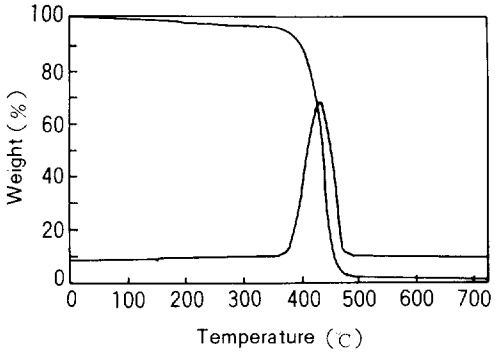

Fig. 7. TGA thermogram of PEA-MMA copolymer (copolymer composition [PEA] : [MMA]=47.5 : 52.5 in Table 2).

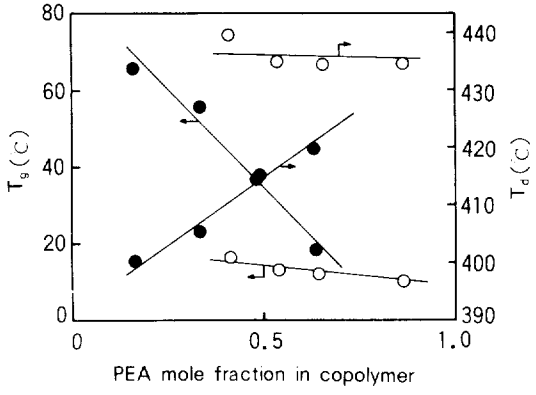

Fig. 8. Relations between PEA mole fractions in PEA-MMA(○) and PEA-MA(●) copolymers and their thermal properties (glass transition temperature and thermal decomposition temperature).

부터 열분해가 가장 심하게 일어나는 온도(T_d) 즉 피이크의 온도(415℃부근)는 초기분해온도(365℃부근)보다 훨씬 높다는 것을 알 수 있다.

5종류의 PEA－MMA공중합체와 5종류의 PEA－MA공중합체의 T_g와 T_d를 측정한 결과를 점도와 함께 Table 2에 나타내었다. Fig. 8에 Table 2의 T_g와 T_d를 공중체중의 PEA몰분율에 대해 플로트하였다. 이 그림에서 보는 바와 같이 PEA－MMA공중합체와 PEA－MA공중합체의 T_g는 PEA성분이 증가할수록 낮아졌다. 이것은 PEA성분이 이들공중합체의 유연성을 증가시켜주는 것을 의미한다. PEA－MMA공중합체의 T_d는 PEA성분이 증가하면 상승하였으나 PEA－MA공중합체의 T_d는 별로 변하지 않았다. T_d의 상승은 공중합체중의 PEA단위가 MMA단위보다 아마도 열에 대한 안정성이 크기 때문일 것이다. 한편 T_d가 변하지 않은 것은 공중합체중의 PEA단위와 MA단위가 열에 대한 안정성이 아마도 거의 같기 때문일 것이다.

결 론

PEA－MMA계와 PEA－MA계를 라디칼공중합하였고 얻어진 공중합체의 조성을 핵자기공명법으로 분석하였다. 분석한 조성으로부터 이들계의 단량체 반응성비 및 PEA의 Q-e값을 구하였고 그 결과는 다음과 같았다.

PEA(1)－MMA(2)

$r_1=0.20$ $r_2=1.95$

$Q_1=0.59$ $e_1=1.38$

PEA(1)－MA(2)

$r_1=1.05$ $r_2=0.92$

$Q_1=0.55$ $e_1=0.83$

또 이들 공중합체의 점도와 열적성질을 측정하였고 그 결과는 다음과 같았다. PEA－MMA공중합체 및 PEA－MA공중합체의 점도와 T_g는 PEA의 함유율이 증가할수록 감소하였다. PEA－MMA공중합체의 T_d는 PEA함유율이 증가할수록 증가하였으나 PEA－MA공중합체의 T_d는 PEA의 조성이 증가하여도 거의 변하지 않았다.

이 연구는 오운재단 연구비 지원에 의하여 이루어졌으며, 이에 심심한 사의를 표합니다.

참 고 문 헌

1. 大森英三, "機能性 acryl系 樹脂", Technology System, Tokyo, p115, 1986.
2. J. A. Raddick and W. B. Bunger, "Organic Solve-

nts", John Wiley & Sons, New York, p838, 1970.
3. R. B. Seymour and C. E. Carraher, Jr., "Polymer Chemistry", Marcell Dekker, New York and Basel, p325, 1981.
4. J. Kelen and F. Tüdôs, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A9 (1),** 1 (1975).
5. J. C. Bevington and D. O. Harris, *J. Polym. Sci.*, **B5,** 799 (1967).
6. D. Braun and G. Mott, Angrew, *Makromol. Chem.*, **18,** 183 (1971).
7. N. Grassie, B. J. D. Torrance, J. D. Fortune, and J. D. Gemmell, *Polymer,* **6,** 653 (1965).
8. A. Tanaka, K. Sasaki, Y. Hozumi, and O. Haskimoto, *J. Appl. Polym. Sci.*, **8,** 1787 (1964).
9. K. Noma, S. Emi, and N. Niwa, *Doshisha Daigaku Rikogaku Kenkyu Hokoku,* **18,** 28 (1977).
10. V. H. Zubov, L. I. Valuev, V. A. Kabanov, and V. A. Kargin, *J. Polym. Sci.,* **A1, 9,** 833 (1971).
11. J. San Roman and E. L. Madruga, *Eur. Polym. J.,* **18,** 481 (1982).
12. K. Noma, N. Higashi, M. Kobayashi, and M. Niwa, *Sci. Eng. Rev. Doshisha Univ.,* **21,** 141 (1981).
13. J. M. Catala, A. Nonn, J. M. Pujol, and J. Brossas, *Polym. Bull. (Berlin),* **15,** 311 (1986).
14. J. Brandrup and E. H. Immergut, "Polymer Handbook" 3rd, John Wiley & Sons, New York, II 1272, 1989.
15. T. Alfrey, Jr. and C. C. Price, *J. Polym. Sci.,* **2,** 101 (1947).
16. R. B. Seymour and C. E. Carraher, Jr., "Polymer Chemistry", Marcell Dekker, New York and Basel, p29, 1981.