

NMR에 의한 고무의 構造解析과 定性 定量分析

허 동 섭*

1. 서 언

오늘날 核磁氣共鳴(NMR)은 分子構造의 解析에 가장 有力한 수단의 하나로 꼽히고 있다.

SBR, NBR, EPDM등에서 볼 수 있는 바와 같이 몇 monomer單位로된 共重合體가 많고 BR, IR, CR등의 diene monomer로된 고무는 重合時에 *cis*-1,4, *trans*-1,4, 3,4, 1,2등의 異性構造가 생기며 이러한 異性構造를 한 成分으로하는 一種의 共重合體로 된것이 많다. 고무의 micro構造는 단순히 diene polymer 및 diene copolymer 중의 異性構造를 의미하는 것도 있으나 넓은 의미에서는 고무狀重合體의 一次構造로 보는 것이다. 즉 共重合組成 또는 異性構造의 비율, 분자 사슬 중 monomer單位의 配列(連鎖分布), 分子量에 의한 組成의 變化(組成分布), monomer單位의 結合方向(結合의 머리, 꼬리), 立體規則性 등과 이외에도 결사슬, 말단基, 고리화등 일반적인 구조 문제도 포함되는 것이다. 이러한 미세구조의 解析方法에는 ¹H- 및 ¹³C-NMR, GPC, 熱分解-GC, TLC, IR 또는 FT-IR등이 代表的으로 이용되며 고무에 대한 새로운 方法이 점차 활발히 개발되고 있어 소개하고자하며 또 이러한 micro構造가 고무의 성질에 미치는 영향

2~3가지도 살펴보고자한다.

Micro 構造解析에 앞서 고무를 鑑識하는데에 NMR이 어느 정도로 이용되는가를 살펴보고자 하며 여러 문헌을 소개하므로써 참고되기를 원한다.

2. NMR의 概要

NMR에서는 分子를 구성하는 元素의 磁氣의 性質을 이용하여 分子構造의 해석을 가능하게 한다.

原子核의 磁氣의 性質은 磁氣moment μ S 또는 스핀量子의 表1로 표시할 수 있다. ¹H(프로톤)이나 ¹³C과 같이 $I = \frac{1}{2}$ 을 갖는 核에 外部磁場의 세가 H_0 를 加하면 磁氣moment는 磁場에 配向하는 方向(安定狀態)과 반대방향(不安定狀態)으로 나누어 진다. 핵은 자장이 없는 상태와 비교하여 安定상태에서는 $-\mu H_0$, 불안정상태에서는 $+\mu H_0$ 의 相互作用 에너지를 갖는다. 단 μ 는 μS 의 磁場方向의 성분이다. 따라서 兩準位の 에너지差 ΔE 는 식(1)로 나타낼 수 있다.

$$\Delta E = 2 \mu H_0 \dots \dots \dots (1)$$

에너지 準位가 다른 두 狀態가 공존하는 系에 외부자장과 직각방향으로 $2 \mu H_0$ 에 相當하는 에너지를 갖는 高周波磁場을 가해주면 두 狀態사

*국립공업시험원

이에 遷移가 일어난다. 고주파자장의 진동수를 ν 그 에너지를 $h\nu$ 로 표시하면 결국 에너지의 흡수 또는 방출이 일어나는 조건은

$$h\nu = 2\mu H_0 \dots\dots\dots (2)$$

로 나타낼 수 있다.

다수의 핵이 熱平衡에 도달되면 각 準位에 놓이는 狀態數는 Boltzmann 分布則에 따라 식 (3)이 성립된다.

$$\frac{N_- - N_+}{N_-} \simeq \frac{2\mu H_0}{kT} \dots\dots\dots (3)$$

여기에서 N_- , N_+ 는 각각 낮은 에너지 상태와 높은 에너지 상태의 수이다. 식 (3)은 어느 정도의 $N_- > N_+$ 임을 나타내는 것이고 결과적으로는 흡수가 관측된다. 한번 에너지를 얻어 높은 에너지 수준(바닥상태)으로 되돌아가는, 다시 말하면 비복사과정에 의하여 에너지 상태의 전이를 일으키는 현상을 核緩和現狀(nuclear relaxation process)이라하며 한편 공명흡수가 계속되어 $N_- = N_+$ 로 되면 그 이상의 흡수는 관측되지 않게 된다(飽和現狀). 다시 말하면 NMR현상을 일으킬 수 있는 핵이 없기때문에 spectrum의 세기가 약해지면서 넓어지고 결국은 관측되지 않는다. 그런데 H_0 를 2.35 Tesla (磁氣線束密度的 MKSA단위 (T), 1T=1 Wb/cm², CGS 전자기단위의 가우스와의 관계는 1T=10⁴G 즉 23,500 gauss)로 고정시키면 식 (2)에서의 공명주파수(공명을 일으키기 위하여 흡수해야 할 주파수)는 ¹H의 경우는 100 MHz, ¹³C의 경우는 25 MHz 부근이 된다. 이것은 核種에 따라 磁氣moment가 달라지기 때문이다.

또 同種核에서도 공명주파수가 반드시 같아지는 것은 아니다. 그것은 핵이 위치한 環境이 분자 내에서 달라지므로 본래 작용해야 할 H_0 가 부분적으로 電子에 의한 가로막기 효과(Shielding effect) 때문이다. 분자 내의 핵은 원래의 상태 그대로 존재하는 것이 아니고 각각 結合電子로 둘러 싸여져 있고 전자들이 회전하면서 매우 약한 자장을 형성한다.

이 유도자장이 가로막기 효과의 크기가 되어

나타난다. 이 유도자장은 외부 자기장에 수직인 방향에서 형성되므로 외부자기장에 대하여 반자기성(diamagnetic)이다. 이처럼 회전하고 있는 전자의 반자기성 효과로 인하여 외부자기장을 가로막음으로서 핵이 받는 실제의 유효자기장의 세기는 공명주파수에 대응하는 자기장의 세기보다 약하게된다. 그러므로 가로막는 자기장의 세기만큼 더 강한 자기장을 걸어 주어야만 비로소 공명을 일으킬 수 있게 된다. 이와같은 전자의 가로막기 효과는 핵 주위에 있는 전자밀도의 크기에 의존한다. 따라서 유효 자기장과 전자의 가로막기와의 관계식은 다음과 같다.

$$H_{\text{eff}} = (1 - \delta)H_0 \dots\dots\dots (4)$$

여기서 H_{eff} 는 유효자기장의 세기, δ 는 전자의 가로막기 상수이다. δ 값이 클수록 핵이 받는 H_{eff} 는 감소하므로 그 만큼 더 강한 자기장을 걸어주어야 한다. δ 는 분자내에 존재하는 핵의 결합상태에 따라 흡수선의 위치가 조금씩 변한다. 이것을 화학적 이동(chemical shift)이라 한다. 이러한 현상 때문에 NMR의 구조해석에 유효하게되며 spectrum 측정시에는 진동자장의 주파수 또는 외부자장을 변화시키면서 공명조건을 찾는 것이다. H_0 를 고정하고 ν 를 변화시킬 경우를 周波數掃引, ν 를 고정시키고 H_0 를 변화시킬 경우를 磁場掃引이라 한다.

화학적 이동은 상대적인 尺度로 표현된다. 절대적인 尺度를 사용하게 되면 磁場과 그에 수반되는 진동수를 항상 표현해야하며 장치에 따라서도 달라지므로 보편적인 spectrum으로 비교하기가 불가능하기 때문이다. 現在는 습관상 전자가 가로막기 효과가 가장 큰 TMS(tetra-methyl silane)를 기준물질로 하고 그것으로부터의 흡수선의 위치 차이를 측정하므로써 확인하고 있다. 지금 H_0 를 고정시켰을 때 TMS의 진동수(ν_{TMS})와의 사이에 $\Delta\nu$ 차가 생긴다고 하면 $\Delta\nu$ 를 ν_{TMS} 로 나눈 값은 핵의 환경적 고유값으로 된다. 다만 ν_{TMS} 에 비해 $\Delta\nu$ 는 작은 수치이므로 $\Delta\nu/\nu_{\text{TMS}}$ 에 10⁶을 곱한 값 즉 ppm (part per million)을 화학적 이동 단위로 한다.

$$\delta = \frac{\Delta\nu}{\nu_{TMS}} \times 10^6 \text{ (ppm)} \dots\dots\dots (5)$$

일반적인 유기화합물에서는 ¹H핵의 화학적 이동은 약 10 ppm이고 ¹³C핵은 약 200 ppm의 범위이다. ¹H의 흡수선 위치(δ) 대신에 $\tau = 10 - \delta$ 단위를 사용할 수도 있다. 이 때 TMS의 위치는 10 ppm으로 정의된다. τ 값은 + 또는 - 값을 가질 수 있는데 τ 값이 크면 전자의 가로막기 효과가 크다는 것을 의미한다.

TMS를 기준물질로 사용하는 이유는

- ① 대단한 화학적 안정성과 시료와의 비반응성
- ② 대부분의 유기 용매와 잘 혼합된다.
- ③ 매우 예민한 단일 흡수선을 나타낸다.
- ④ 휘발성이 커서 혼합된 미량의 시료를 쉽게 회수할 수 있다.
- ⑤ 공명 흡수선의 위치가 다른 유기화합물보다 높은 자기장에서 나타난다.
- ⑥ 磁氣的 等方性(isotropic) 구조이다.

그 밖에 NMR의 중요한 정보로 스핀-스핀 결합에 기인한 피크의 분열과 핵의 수, 피크 면적간의 비례관계를 들 수 있다. Fig. 1은 에틸알콜의 ¹H-NMR spectrum이다. 용매는 중클로로포름(CDCl₃)을 사용한 것이다. 에틸알콜에 존재하는 5개의 프로톤은 각각의 환경이 서로 다르기 때문에 화학적 이동이 달라져서 3 종류로

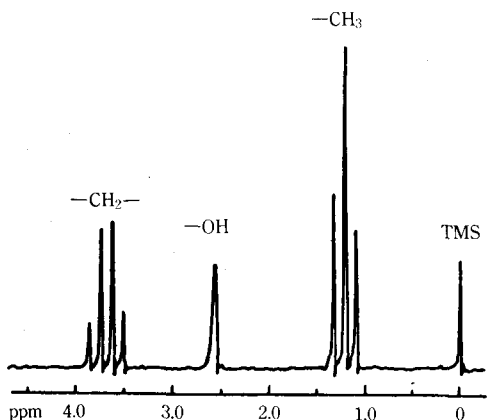


Fig. 1 에틸알콜의 ¹H-NMR spectrum.

분리된다. 게다가 3 종류 중 -CH₃와 -CH₂-는 인접하고 있으므로 서로 영향을 미치고 피크는 각각 3개, 4개로 분열되고 그들의 강도는 1:2:1 또는 1:3:3:1로 된다. 이러한 현상을 스핀-스핀 갈라짐이라고 한다. 서로의 위치관계를 아는데에 유효한 정보가 된다. -OH의 프로톤은 산소 핵이 사이에 끼여 있으므로 영향을 받지 않는다.

이상은 극히 간단한 설명으로서 NMR에 대한 원리, 장치에 대한 상세한 내용은 전문서적을 참고하시기 바랍니다.

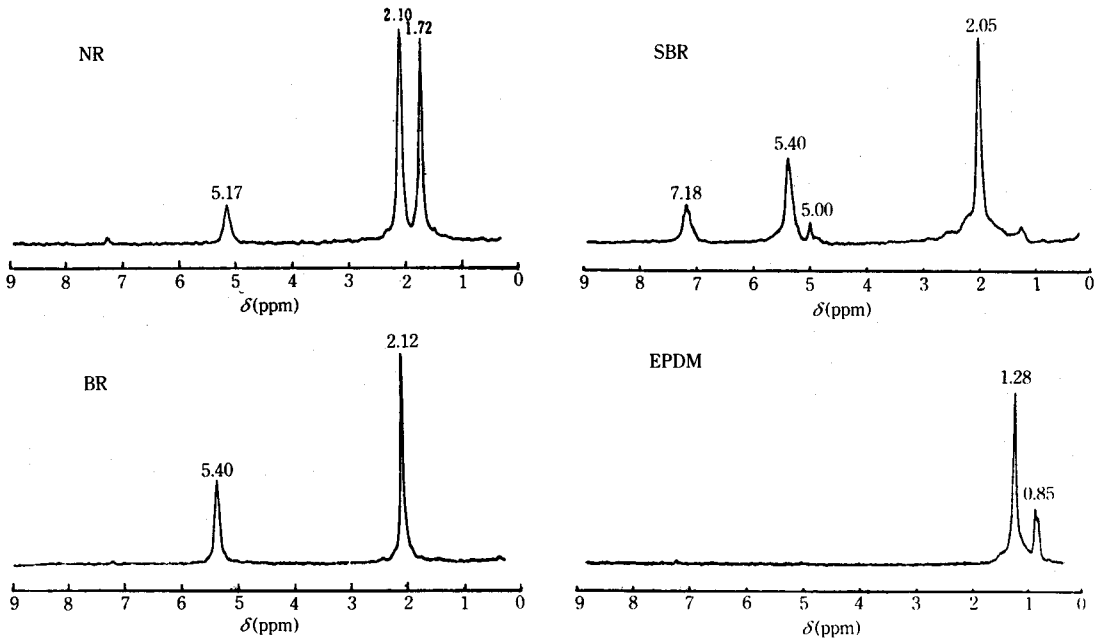
3. 高分解能 ¹H-NMR에 의한 고무分析

고무의 ¹H-NMR은 일반적으로 용액상태로 하여 측정한다. 용매는 시료의 spectrum과 겹치는 것을 방지하기 위하여 프로톤을 갖지 않은 용매이어야 한다. 그러므로 4염화탄소, 중클로로포름(CDCl₃) 등이 많이 사용된다.

Fig. 2에 NR, BR, SBR 및 EPDM의 ¹H-NMR spectrum을, 표 1에 일반 원료고무의 화학적 이동을 종합하였는데 어느것이나 CDCl₃에 녹여 100 MHz에서 측정한 것이다.

대다수의 고무에서 볼 수 있는 5.1~5.5ppm의 -CH=형 프로톤과 SBR중 스티렌의 벤젠핵에 있는 프로톤이 전자밀도를 반영하여 低磁場側에 출현하고 있지 않은가를 살펴보면 -CH₂- 및 -CH₃ 프로톤의 β 位의 상태 변화에 의한 미묘한 차이를 고려하여 각 고무의 스펙트럼의 특징을 파악할 수가 있다. 그렇지만 폴리부타디엔이나 폴리이소프렌에서와 같이 *cis* 혹은 *trans* 구조를 갖는 것은 각 구조의 양적 비율은 구하기가 곤란하다.

加黃고무를 架橋된 그대로의 상태에서 ¹H-NMR을 측정하면 고분해능 스펙트럼은 얻을 수 없다. 따라서 加黃고무를 鑑識할 때는 100~200°C 정도로 加熱한후, 溶媒抽出한 시료의 스펙트럼으로 定性, 定量한다. Fig. 3은 NR, SBR, BR

Fig. 2 각종 원료고무의 $^1\text{H-NMR}$ spectrum.Table 1. 대표적인 원료고무의 NMR해석 (CDCl_3 용액)

$\delta(\text{ppm})$	프로톤	단량체 單位	고무
0.80~0.9	$-\text{CH}_3$	Propylene	EPDM
1.15	$-\text{CH}_3$	Isobutylene	IIR
1.28	$-\text{CH}_2-$	Ethylene, propylene	EPDM
1.42	$-\text{CH}_2-$	Isobutylene	IIR
1.70~1.75	$-\text{CH}_3$	1, 4-Isoprene	NR, IR
2.10~2.25	$-\text{CH}_2-$	Acrylonitrile	NBR
	$-\text{CH}_2-$	1, 4-Isoprene	NR, IR
5.00	$=\text{CH}_2$	1, 4-butadiene	BR, SBR, NBR
	$=\text{CH}_2$	1, 2-butadiene	SBR
5.17	$=\text{CH}=\text{}$	1, 4-Isoprene	NR, IR
5.4~5.5	$=\text{CH}=\text{}$	1, 4-butadiene	BR, SBR, NBR
7.1~7.2	$=\text{C}_6\text{H}_5$	styrene	SBR

주) 화학적 이동은 대표적인 프로톤 피크값을 기준으로 하고 적은 피크는 생략하였음.

3成分 blend 배합가황물을 가열하여 可溶化한 부분의 NMR 스펙트럼이다.¹⁾

미리 BR/SBR, NR/SBR 등에 대해서도 같은 스펙트럼을 얻은 다음에 각 피크를 分割한 位置를 정해두고 대응하는 프로톤의 面積値로 부터 組

成比를 정하고 있다. 실제로는 스티렌, 부타디엔, 이소프렌의 각 monomer 單位와 實測値는 비교적 잘 일치되고 있다. Fig. 3에서 화살표는 이소프렌의 메틸기에 기인한 프로톤 量을 구할때 積分의 開始點과 終點을 나타낸 것이다.

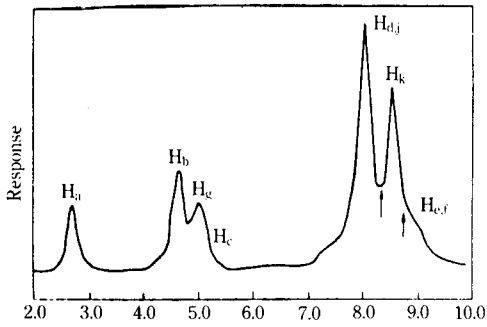


Fig. 3 NR, BR, SBR blend 加黃物에서 加熱抽出시킨 고무의 NMR spectrum.

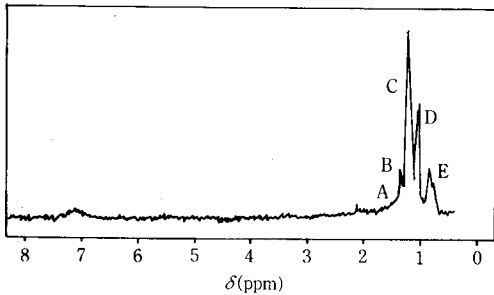


Fig. 4 Cl-IIR, EPDM, SBR, NR 4成分 blend 加黃物에서 벤젠으로 추출된 未加黃成分의 spectrum.

- A : CH (EPDM) B : CH₂ (Cl-IIR)
- C : CH₂ (EPDM) D : CH₃ (Cl-IIR)
- E : CH₃ (EPDM)

한편 加黃고무 중의 未加黃物을 벤젠으로 抽出하고, 얻은 스펙트럼을 Fig. 4에 나타냈다.²⁾ 加黃物은 클로로부틸고무, EPDM, SBR, NR의 4成分 blend배합물이다. A, B, C, D로 나타낸 각 피크는 각 고무의 CH₁, CH₂, CH₃의 각 프로톤에 대응하므로 未反應物中의 混合比는 용이하게 定量 가능하다.

4. ¹³C-NMR에 의한 고무 分析

¹H-NMR에 대한 연구는 1960년대 까지 거의

완료되었고 1970년대부터 ¹³C-NMR의 연구가 활발하게 되고 있다. 특히 고분자는 거의가 탄화수소를 기본으로하고 있으므로 프로톤만이 아니라 ¹³C에 대해서도 많은 정보가 얻어져야 보다 상세한 구조해석이 가능해진다. 그럼에도 기기의 보급이 늦어진 것은 ¹³C핵의 감도가 현저하게 낮기 때문이다. 감도가 낮은 이유는 ¹³C핵의 천연존재비가 1.1%에 불과하다는 점과 磁氣moment가 프로톤의 1/4정도인 점 등을 들 수가 있다. 그러나 최근의 급속한 electronics의 발달로 충분한 spectrum 측정이 가능하게 되었다.

2절에서 NMR spectrum을 얻는 방법으로서 高周波磁場의 주파수를 연속적으로 변화시켜 측정한다고 하는 의미에서 CW法(Continuous Wave)에 대해 기술했으나 강도를 보다 높이기 위해서는 PFT法(Pulse Fourier Transform)이 좋다. PFT法에서는 대상이 되는 ¹³C핵에 강력한 pulse 磁場을 작용시켜 들뜨게한후 감쇄하는 橫磁化 시간에 관한 關數를 周波數關數에 Fourier變換함에 따라 CW法과 비슷한 spectrum을 얻는다. Pulse자장을 照射할 때마다 얻어지는 감쇄신호는 컴퓨터에 의해 수시로 Fourier變換시켜 주파수 관수의 형으로 積算한다.

이 방법으로는 넓은 주파수대역을 단시간에 관측할 수 있기 때문에 ¹³C의 농도에 맞는 積算 시간이 관측시간과 거의 대응된다.

¹³C핵은 存在比가 적으므로 同一核種間의 스핀-스핀 결합이 관측되지 않는다. 또 프로톤에 비해 緩和시간이 길고 화학적 이동이 큰점 등도 특징이라 spectrum의 해석이 잘 되고있다. 그러나 한편 ¹³C핵은 주위의 프로톤과 스핀-스핀 짝지음(spin-spin coupling)을 갖기때문에 ¹³C-NMR에서는 이것을 해소하기 위해서 프로톤 짝풀림(decoupling) 조작을 실시하여야한다. 프로톤과의 스핀-스핀 짝지음은 프로톤만을 선택적으로 飽和시키므로서 소실시킬 수가 있다. 프로톤 짝풀림은 또 nuclear over hauser effect (nOe)를 일으킨다. 飽和로 인하여 프로톤의 에너지 준위 분포와 같게하면 ¹³C핵의 스핀의 이동이 효과적으로 일어나고 스핀의 밀도분포는 넓어진

다. 그 결과 에너지가 높은 상태의 수는 감소하고
照射되는 자장에서부터 보다 에너지를 흡수하기
쉽게 한다. 결과적으로는 감도를 높이는 것이되

지만 반면 정량에 지장을 주게 된다.

최근 ^{13}C -NMR의 보급과 함께 고무狀고분자
의 응용에도 성행되고 있다. 지금까지의 보고로

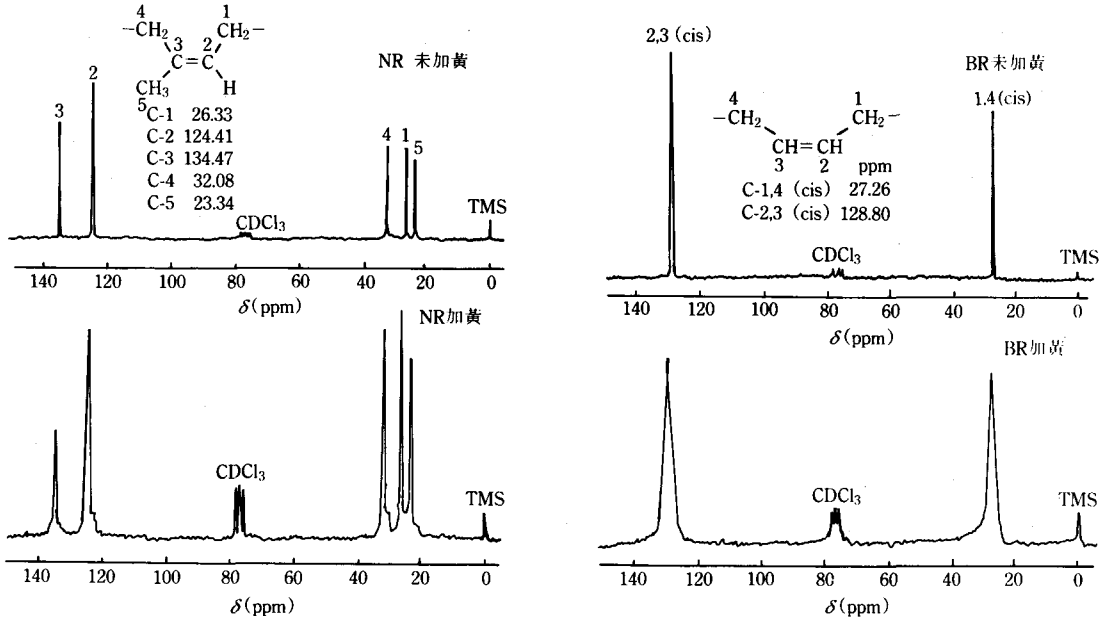


Fig. 5 NR, BR의 ^{13}C -NMR spectrum.

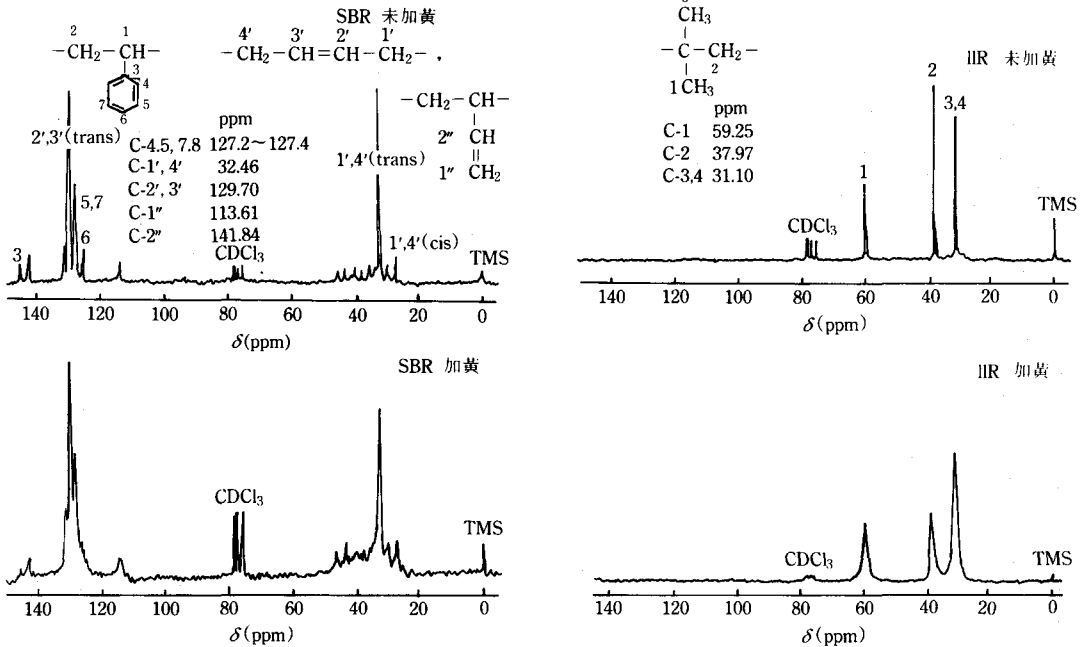


Fig. 6 SBR, IIR의 ^{13}C -NMR spectrum.

는 주로 다음에 설명할 미세구조의 해석을 목적으로 사용되어 왔으나 ^{13}C 핵의 특징을 살리면 가황고무와 같은 겔狀 물질에서도 용매에 팽윤된 채로 NMR의 spectrum을 얻을 수가 있다. Fig. 5 및 6에 대표적인 고무의 미가황물과 가황물(CDCl_3 에 팽윤)의 ^{13}C -NMR spectrum을 나타내었다. 미가황물에서는 커다란 피크만으로 한정되어 있다. 또 IIR 중에는 약간의 이소프렌이 함유되어 있으나 거의 관측되지 않는다.

가황고무는 분자운동이 꽤 속박되기 때문에 흡수선에 폭이 생긴다. 그렇지만 피크의 위치는 거의 변화하지 않으므로 정성분석으로 충분히 활용된다. 또 최근에는 더욱 진진되어 glass 狀 고분자를 그대로의 상태에서 측정가능한 magic angle spinning법(MAS) ^{13}C -NMR 측정방법³⁾도 개발되어 固狀인 고무 가황물을 液狀化하는 등의 前處理 없이 그대로 측정가능하다.

5. NMR에 의한 고무의 micro 구조 分析

5.1. 組成

폴리부타디엔은 *cis*-1,4, *trans*-1,4, 1,2, 세 종류의 異性構造를 단위로 하는 共重合體에 상당한다. 각 구조의 含有率은 적외흡수 스펙트럼,⁴⁾ ^1H -NMR,⁵⁾ ^{13}C -NMR,⁶⁻⁷⁾ 열분해-가스 크로마토그래피⁸⁾ 등으로 분석되는데 적외흡수법이 가장 일반적이다. Fig. 7에서 보듯이 *cis*-1,4 구조는 741 cm^{-1} , *trans*-1,4 구조는 967 cm^{-1} , *trans*-1,2 구조는 911 cm^{-1} 에서 特性吸收띠가 나타난다(Table 2). 실제 계산으로는 각 띠의 흡광도로부터 組成을 구하는 관계식을 이용하면 편리하다.^{9,10)} 加黃物도 분석가능하다.^{11,12)} 적외흡수법에 의한 분석치는 어느 범위에서 ^1H -NMR 또는 ^{13}C -NMR에 의한 값과 잘 일치된다.^{5,13,14)}

폴리이소프렌에서는 *cis*-1,4, *trans*-1,4, 3,4, 1,2, 네 종류의 이성구조가 존재한다. 각 구조의 함유율은 보통 ^1H -NMR^{5,15)}로 측정된다. Fig. 8에서 보듯이 ^1H -NMR 스펙트럼에는 1,4, 3,4

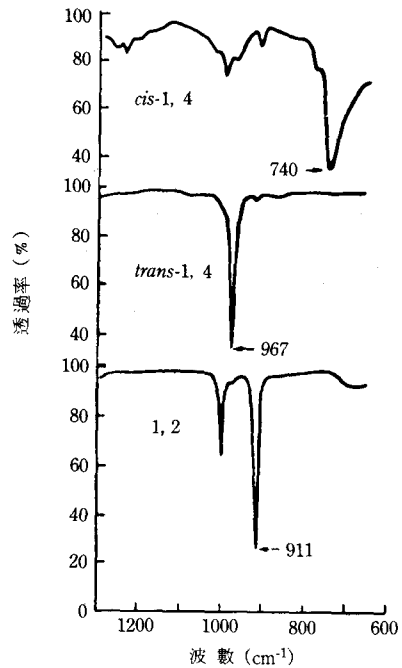


Fig. 7 폴리부타디엔의 IR spectrum⁴⁾ (CS_2 용액)

Table 2. 폴리부타디엔의 IR 흡광계수⁴⁾

micro구조 \ 波數(cm^{-1})	967	911~913	733~741
<i>cis</i> -1, 4	0.0609	0.0107	0.573
<i>trans</i> -1, 4	2.33	0	0
1, 2	0.0828	2.67	0.0231

또는 1,2의 각 구조에서 특유한 $=\text{CH}$, $=\text{CH}_2$ signal이 $5.2\sim 4.8\text{ ppm}$ 에, *cis*-1,4에서 특유한 $-\text{CH}_3$ signal이 1.74 ppm 에, *trans*-1,4, 및 3,4에서 특유한 $-\text{CH}_3$ signal이 $1.65\sim 1.69\text{ ppm}$ 에 나타나기 때문에, signal의 강도비를 측정하여 각 구조의 비율을 구한다(Table 3). ^{13}C -NMR로도 각 구조비를 구할수 있다.^{6,16)} 적외흡수법으로는 *cis*-1,4와 *trans*-1,4의 비율을 정확히 구하기는 어렵다.

IIR중의 이소프렌 단위 혹은 EPDM중의 제3 성분 등 2중결합을 갖는 미량의 共重合成分 分析은 요오드적정법,¹⁷⁻¹⁸⁾ 2중결합에의 첨가반응¹⁹⁻²¹⁾ 등 화학적방법이 잘 이용된다. EPDM의

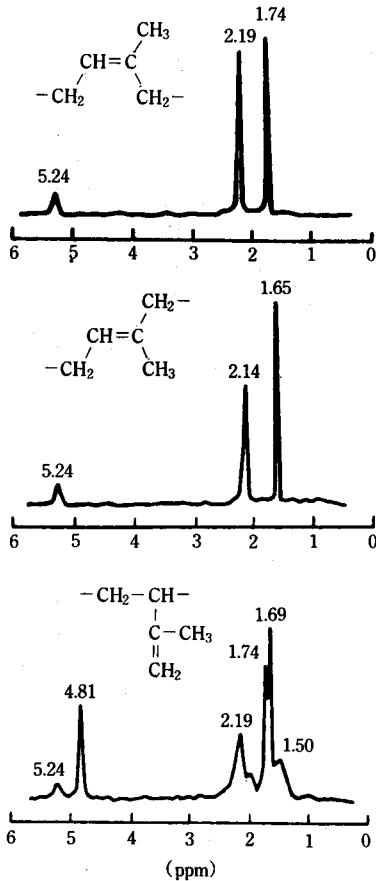


Fig. 8 폴리이소프렌의 $^1\text{H-NMR}$ spectrum⁵⁾

Table 3 폴리이소프렌의 $^1\text{H-NMR}$ signal 해석^{5,15)}

Micro 구조	Proton	$\delta(\text{ppm})$ C Cl ₄ 중에서	$\delta(\text{ppm})$ C ₆ H ₆ 중에서
1, 4	=CH-	5.08	5.24
	-CH ₂ -	{ 1.98(cis) 1.94(trans)	{ 2.19(cis) 2.14(trans)
	-CH ₃	{ 1.66(cis) 1.56(trans)	{ 1.74(cis) 1.65(trans)
3, 4	=CH ₂	4.68	4.81
	-CH ₂ -	1.25	1.50
	=CH-	1.98	2.12~2.21
	-CH ₃	1.63	1.69
1, 2	=CH ₂ -	4.90	
	=CH-	5.56	
	-CH ₂ -	1.25	
	-CH ₃	0.93	

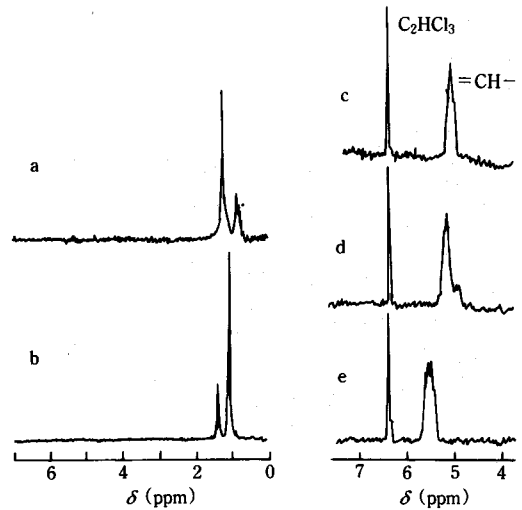


Fig. 9 IIR 및 EPDM의 $^1\text{H-NMR}$ spectrum²⁵⁾
 a, EPDM b, IIR c, IIR 中 이소프렌(積算測定)
 d, EPDM 中의 에틸리텐 노르보넨(積算測定)
 e, EPDM 中의 시클로펜타디엔(積算測定)
 (C₂HCl₃는 강도측정용 내부표준)

경우에서는 적외흡수법도 이용된다.^{22~24)} 보통 $^1\text{H-NMR}$ 측정으로는 Fig. 9의 a, b에서와 같이 1%이하인 성분의 분석은 곤란하지만, 시료에다 강도비를 측정하기 위한 내부표준물질을 첨가한 후에 積算 측정하면 定量分析을 할 수 있다.^{25, 80)}

5.2. 連鎖分布

共重合體의 연쇄가 random, block 또는 交互分布인지를 정량적으로 표현하는 방법으로서, 분자사슬의 각 성분배열을 dyad 또는 triad 등 各種 연쇄의 存在分率로 나타내거나, 각 단위의 평균 연쇄길이를 나타내는 수가 많다.

에틸렌-프로필렌 共重合體인 EPM 및 EPDM중의 에틸렌과 프로필렌 단위의 연쇄분포는 적외흡수,^{26,27)} 열분해-가스크로마토그래피,²⁸⁾ 열분해-질량분석,²⁰⁾ ¹³C-NMR^{30~33)} 등으로 구해지는데, ¹³C-NMR이 가장 자세하다. EPDM중의 제3성분은 미량이므로 EPDM과

EPM은 ^{13}C -NMR 스펙트럼으로 구한다. Fig. 10의 각 signal은 에틸렌 및 프로필렌 단위의 각종 연쇄분율이나 monomer 반응성비의 적분값($r_1 \cdot r_2$)이 구해진다.³¹⁾ 더우기 프로필렌 단위의 결합 방향을 고려한 각 단위부가의 조건부 확률도 구할 수 있다.³³⁾

스티렌-부타디엔 共重合體인 SBR중의 스티렌 및 부타디엔 단위의 연쇄분포는 ^{13}C -NMR^{34~37)}로 알 수 있고, 스티렌 단위만의 연쇄분포는 ^1H -NMR³⁸⁾로 알 수 있다. SBR은 부타디엔 단위의 이성구조를 고려하면 4성분 공중합체에 상당하므로 각 연쇄를 반영한 ^{13}C -NMR 스펙트럼은 매우 복잡하다. 이것을 單純化하기 위해 SBR중의 부타디엔 단위를 수소화하여 스티렌, 1,4 구조 및 1,2 구조의 3성분 공중합체로 분석하는 방법이 실용적이다. Fig. 11의 수소화 SBR의 ^{13}C -NMR 스펙트럼은 3성분의 각종 연쇄로 해석된다(표 5). 이 관계로 스티렌, 1,4 구조 및 1,2 구조의 평균 연쇄길이도 구해진다.³⁴⁾ 그림 12의 SBR의 ^1H -NMR 스펙트럼에서는 페닐기 양성자에 의한 signal의 분열로 연쇄길이에 영향이 미친다.⁴⁰⁾ 이 signal을 波形分離하여 스티렌 단위의 연쇄분포를 추정할 수가 있다.³⁸⁾

폴리이소프렌의 연쇄분포도 ^{13}C -NMR로 알 수 있고, *cis*-1,4와 *trans*-1,4 구조의 연쇄분포,⁴⁾ 3,4와 1,4구조의 연쇄분포,^{42~43)} 및 *cis*-1,4, *trans*-1,4, 3,4구조의 연쇄분포¹⁶⁾,^{44~45)}가 분명하게 되어 있다. Fig. 13에서 보듯이, 1,4구조의 폴리이소프렌의 ^{13}C -NMR 스펙트럼에서는 *cis*-

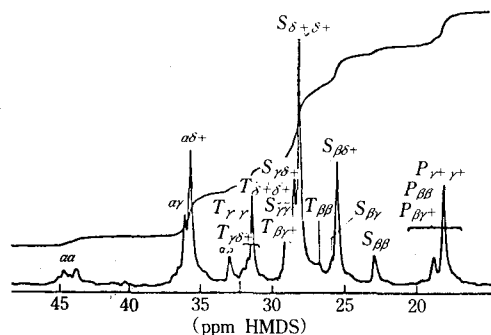
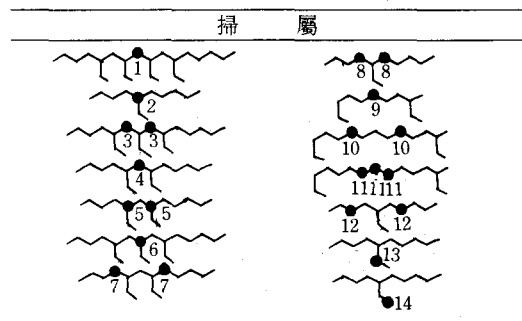


Fig. 10 EPDM의 ^{13}C -NMR spectrum³³⁾

Table 4. EPM의 ^{13}C -NMR signal 해석

種 類	^{13}C -NMR 화학적 이동	掃 屬
S _{αα}	44.6-43.7	連鎖長 1의 CH ₂
S _{ββ}	32.9	連鎖長 2의 CH ₂
S _{αγ}	b,35.9,36.4	連鎖長 3의 CH ₂
S _{αδ+}	35.5	連鎖長 3以上の CH ₂
S _{ββ}	22.7	連鎖長 3의 中央 CH ₂
S _{βγ}	25.8	連鎖長 4의 中央 CH ₂
S _{βδ+}	25.4	連鎖長 4以上の 中央 CH ₂
S _{γγ}	28.8	連鎖長 5의 中央 CH ₂
S _{γδ+}	28.4	連鎖長 5以上の 中央 CH ₂
S _{δ+δ+}	28.0	連鎖長 6과 6以上の 中央 CH ₂
T _{αβ+}	c(38.9)	└┬
T _{ββ}	27.0	└┬┬┬,└┬┬┬
T _{βγ+}	b,29.0,28.8	└┬┬,└┬┬┬┬┬┬
		└┬┬┬┬┬┬┬┬┬
T _{γγ}	31.6	└┬┬┬┬┬┬┬┬┬
T _{γδ+}	31.6	└┬┬┬┬┬┬┬┬┬
		└┬┬┬┬┬┬┬┬┬
T _{δ+δ+}	31.3	└┬┬┬┬┬┬┬┬┬
		└┬┬┬┬┬┬┬┬┬
P _{αβ+}	c(22.9)	T _{αβ+} (└┬)에 부가된 CH ₃
P _{ββ}	b,19.8,19.6, 18.9,18.7	T _{ββ} (└┬┬┬,└┬┬┬)에 부가된 CH ₃
P _{βγ+}	18.7	T _{βγ+} (└┬┬┬,└┬┬┬┬┬┬ etc)에 부 가된 CH ₃
P _{γγ+}	18.2	T _{γγ} , T _{δδ+} , T _{δ+δ+} 에 부가된 CH ₃

Table 5. 水素化 SBR의 ^{13}C -NMR signal 해석



1,4-*trans*-1,4의 dyad 연쇄를 반영한 signal 분열이 나타나고, C₁ 메틸렌 탄소에 의한 signal로부터 *cis*-1,4-*trans*-1,4, *trans*-1,4-*trans*-1,4, *cis*-1,4-*cis*-1,4, *trans*-1,4-*cis*-1,4의 각 연쇄의 분율이 구해진다(Table 6).⁴¹⁾ 3,4구조가 존재할 경우에는 2중결합을 수소화하여 ^{13}C -NMR 스펙트럼을 측정하고, 1,4-3,4의 연쇄분포를 찾

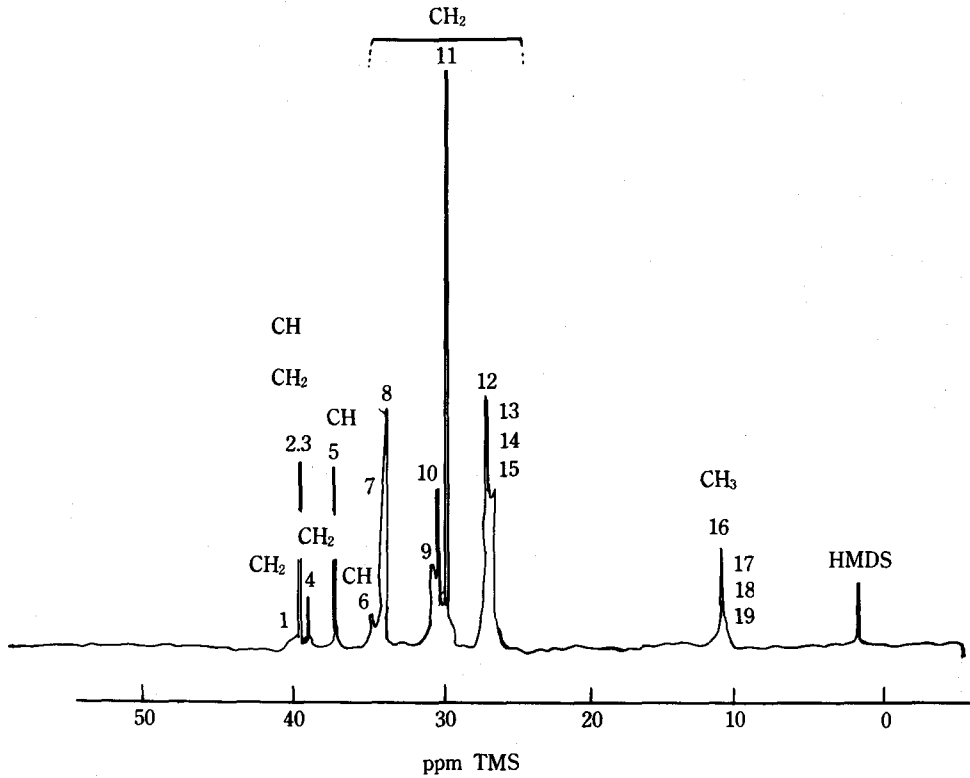


Fig. 11 水素化 SBR의 ^{13}C -NMR spectrum³⁹⁾

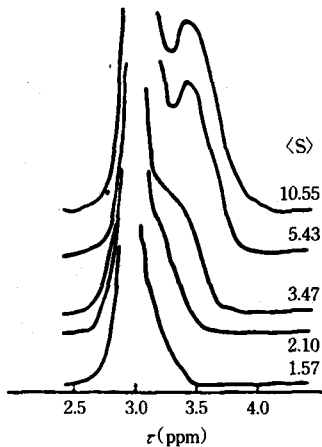
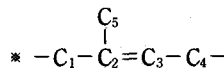


Fig. 12 SBR의 페닐기 프로톤에 의한 signal의 형상과 스티렌 평균연쇄길이 관계⁴⁰⁾

Table 6. *cis*-1, 4~*trans*-1, 4 폴리이소프렌의 ^{13}C -NMR signal 해석⁴¹⁾

탄소*	화학적 이동 (ppm, TMS)			
	<i>trans-trans</i>	<i>cis-trans</i>	<i>trans-cis</i>	<i>cis-cis</i>
C ₁	39.67	39.91	32.01	32.25
C ₂	134.38	134.55	134.68	134.85
C ₃	26.69	~26.55	~26.45	26.36



는 방법이 실용적이다.⁴²⁻⁴³⁾ Fig. 14에서 수소화 폴리이소프렌의 ^{13}C -NMR 스펙트럼은 1, 4와 3, 4구조의 triad 연쇄로 해석되고, 1, 4 및 3, 4구조를 중심으로 하는各種 triad 연쇄분율을 구할 수가 있다(Table 7).⁴²⁾

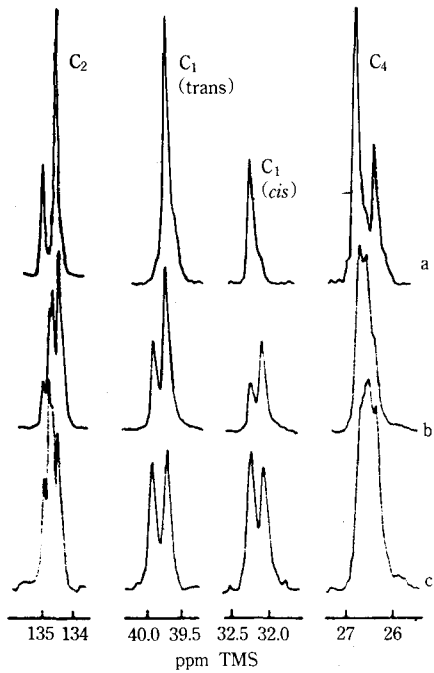


Fig. 13 1,4 폴리이소프렌의 ^{13}C -NMR spectrum 41)

a) : *cis*-1,4, *trans*-1,4 혼합물 (Chikl IR)
 b)c) : *cis*-1,4 ~ *trans*-1,4 異性化 폴리이소프렌

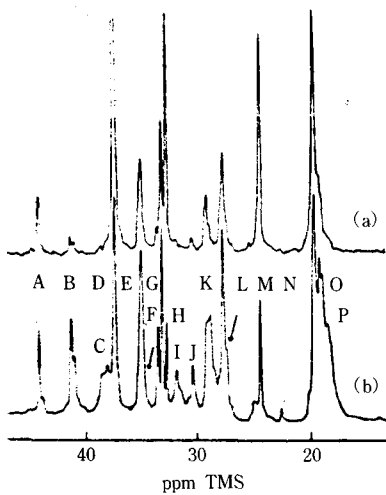
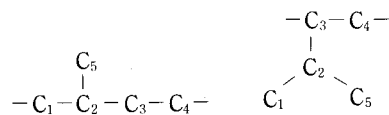


Fig. 14 水素化 폴리이소프렌의 ^{13}C -NMR spectrum 42)

a) : 3,4 구조가 22% 인 것
 b) : 3,4 구조가 48% 인 것

Table 7. 水素化 폴리이소프렌의 ^{13}C -NMR signal 석 41)

連鎖	炭素番號*	Signal	화학적 이동 (ppm)
i 1,4-1,4-1,4	1	D	37.47
	2	H	32.84
	3	D	37.47
	4	M	24.51
	5	N	19.83
ii 1,4-1,4-3,4	1	D	37.47
	2	G	33.25
	3	E	35.09
	4	L	27.84
	5	N	19.83
iii 3,4-1,4-1,4	1	E	35.09
	2	G	33.25
	3	D	37.47
	4	M	24.51
	5	N	19.83
iv 3,4-1,4-3,4	1	E	35.09
	2	F	33.64
	3	E	35.09
	4	L	27.84
	5	N	19.83
v 1,4-3,4-1,4	1,5	O	19.34
	2	K	29.32
	3	A	44.39
	4	L	27.84
	vi 1,4-3,4-3,4	1,5	P
2		K	29.32
3		B	41.43
4		I	31.96
vii 3,4-3,4-1,4		1,5	P
	2	K	29.32
	3	B	41.43
viii 1,4-3,4-3,4	4	L	27.84
	1,5	P	18.61
	2	K	29.32
	3	C	38.13
	4	I	31.96
		J	30.58



폴리부타디엔의 *cis*-1, 4와 *trans*-1, 4구조의 연쇄분포는 $^1\text{H-NMR}^{13,46\sim 48)}$ 및 $^{13}\text{C-NMR}^{16,49\sim 50)}$ 로 찾을 수 있다. 보통 60~220MHz $^1\text{H-NMR}$ 측정에서는 *cis*-1, 4와 *trans*-1, 4구조의 구별은 곤란하지만 =CH 및 -CH₂ 프로톤 signal을 교대로 짝풀림하므로써 연쇄분포를 반영한 signal의 분열이 나타난다. Fig. 15에서와 같이 =CH양성자에 의한 signal은 짝풀림 측정으로 *cis*-1, 4와 *trans*-1, 4 피크로 분리되고, 다시 각각은 *cis*-1, 4와 *trans*-1, 4의 triad연쇄에 의한 분열을 나타낸다.^{46~47)} 한편 1, 4폴리부타디엔의 $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼에서는 Fig. 16에서 볼 수 있듯이 *cis*-1, 4와 *trans*-1, 4 구조의 연쇄분포를 반영한 =CH 탄소signal이 분열한다. 각 signal의 강도비로부터 *cis*-1, 4~*cis*-1, 4, *cis*-1, 4~*trans*-1, 4, *trans*-1, 4~*cis*-1, 4, *cis*-1, 4~*trans*-1, 4, *trans*-1, 4~*cis*-1, 4, *trans*-1, 4~*trans*-1, 4의 dyad연쇄분율을 구할 수가 있다.^{49~50)}

1, 2구조를 포함한 경우에는 2중결합과 수소화함으로써 $^{13}\text{C-NMR}$ 을 측정하는 방법은 1, 4 및 1, 2구조의 평균연쇄길이를 구하는데 유용하다.⁵¹⁾ 모든 이성구조를 함유할 경우 $^{13}\text{C-NMR}$

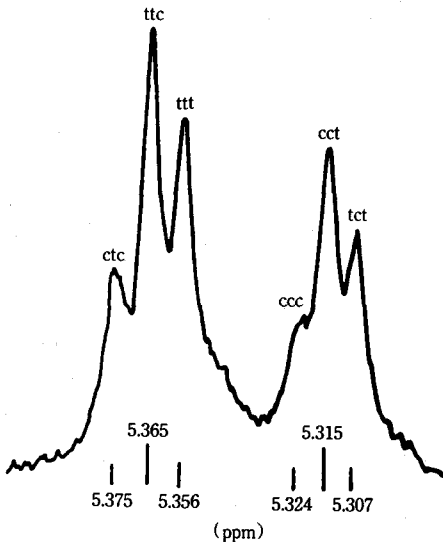


Fig. 15 n-Bu₂B₂ 중합 부타디엔의 decoupling $^1\text{H-NMR}$ spectrum (=CH proton)⁴⁶⁾

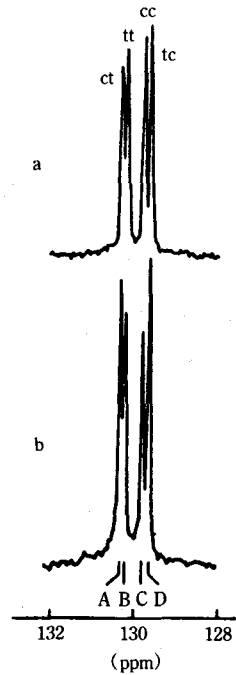


Fig. 16 1, 4 폴리부타디엔의 $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum⁴⁹⁾

- a) : *cis*-1, 4~*trans*-1, 4 異性化 폴리부타디엔
- b) : *cis*-1, 4~*trans*-1, 4 equibinary 폴리부타디엔

스펙트럼은 매우 복잡하지만 연쇄분포와의 대응이 조사되고 있다.^{8,14,52~55)} 폴리부타디엔을 오존분해했을 때에 1, 4-1, 4 결합에서 생성되는 석신디알데히드를 정량하고 1, 4-1, 4 dyad 연쇄분율을 구하는 것도 가능하다.⁵⁶⁾

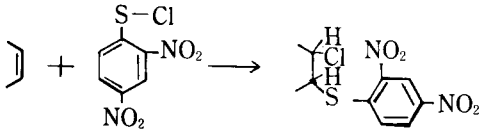
그 외의 고무로서 아크릴로니트릴-부타디엔 공중합체,^{57,58)} 폴리클로로프렌⁵⁹⁾ 및 프로필렌-부타디엔 공중합체⁶⁰⁾도 $^{13}\text{C-NMR}$ 에 의한 연쇄분포해석이 되고 있다. 弗素系共重合體에 대해서는 $^{19}\text{F-NMR}$ 로 측정할 방법이 있다.^{61~63)}

5.3. 組成分佈

공중합체의 조성은 분자량에 따라 변화할 경우가 있으며 분자량 분포와 더불어 조성분포는 공중합체의 성질을 지배하는 중요한 요인으로

생각된다. 조성분포는 分別法, 얇은막크로마토그래피(TLC), 겔크로마토그래피(GPC), 密度勾配遠心法 등으로 알 수 있다.⁶⁴⁾

EPDM 중 제3성분의 조성분포를 측정하는 방법으로는 GPC법이 유효하다. 제3성분의 2중결합부분에 아래식과 같이 2, 4-디니트로벤젠을



포닐클로라이드를 부가시켜, 자외흡수에 의한 검출이 가능하도록 한 다음 示差屈折計와 자외검출계를 접속시킨 GPC로 EPDM의 크로마토그램을 측정하면, Fig. 17 에서와 같이 분자량분포와 각 분자량의 공중합체의 2중결합성분분포, 즉 2중결합성분의 분자량 의존성을 구할 수 있다.⁶⁴⁾ 이 방법은 IIR중의 이소프렌 단위의 조성분포해

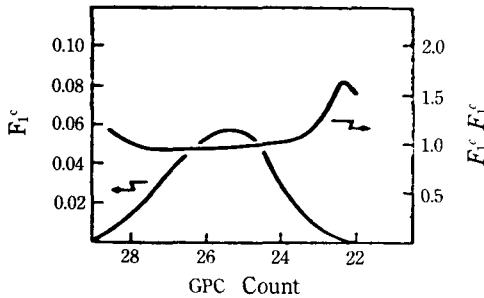


Fig. 17 EPDM의 ethyldene norbonene 二重結合의 分布⁶⁴⁾

F_1^c : polymer의 무게 분율
 F_1^o : 二重結合의 무게 분율

석에도 응용할 수 있다.⁶⁴⁾ 또 폴리부타디엔의 水酸基末端數가 분자량에 따라 어떻게 변화하는가를 확인하는 경우에도 같은 방법을 이용할 수 있다.^{65~66)} SBR의 조성분포는 TLC로 찾는 방법이 유효하다.⁶⁷⁾

5.4. 結合方向, 立體規則性

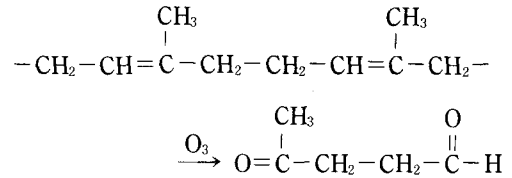
일반 polymer와 같이 공중합체에서도 머리-

꼬리결합 외에 머리-머리 및 꼬리-꼬리결합이 존재한다. 폴리이소프렌의 경우에는 1, 4구조와 3, 4구조의 양쪽에 결합 방향의 문제가 있다. 폴리이소프렌을 오존분해하면 1, 4결합의 방향에 따라 다음의 생성물이 얻어진다.

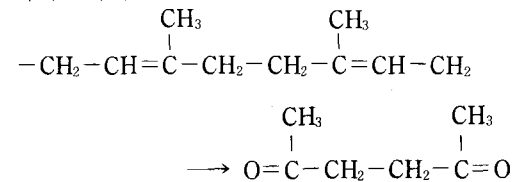
이것을 가스크로마토그래피로 정량하면 각 결합 방향의 비율을 구할 수 있다.⁶⁸⁾ 열분해-가스 크로마토그래피법(P-GC)⁶⁹⁾으로 3, 4 및 1, 4구조의 결합방향의 확인도 시도할 수 있다. 위에서 기술한 ¹³C-NMR로도 연쇄분포의 해석과 동시에 결합방향도 결정할 수 있다.^{16, 42)} 또한 폴리이소프렌중의 3, 4구조의 입체규칙성도 ¹³C-NMR로 확인할 수 있다.⁷⁰⁾

에틸렌-프로필렌 공중합체 중의 프로필렌 단위의 결합방향도 ¹³C-NMR로 연쇄분포를 해석할 때와 동시에 결정된다. 공중합체중의 프로필렌 단위의 입체규칙성에 대해서는 ¹³C-NMR⁷¹⁾ 및 ¹H-NMR⁷²⁾에 의해 알 수 있다.

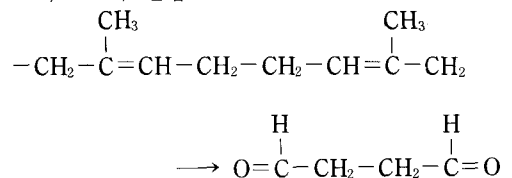
머리-꼬리 결합 :



머리-머리 결합 :



꼬리-꼬리 결합 :



6. Micro 구조와 物性과의 관계

未加黃 고무 및 加黃 고무의 특성에 위의 各種 構造가 영향을 미칠 수 있다고 알고 있다. Micro 구조로 현저하게 영향을 주는 예로서는 polymer의 融點을 들 수가 있다. Table 8~9에서 BR 및 IR의 融點은 cis-1, 4 구조 함유율의 저하와 함께 급속히 저하한다.⁷³⁾ 이 融點의 변화는 조성뿐만 아니라, 다른 micro 구조도 관여하고 있다. Fig 18에서 볼 수 있듯이, BR의 融點과 조성의 관계는 融媒系에 의해서도 변화하는 것은, 연쇄분포나 조성분포, 혹은 cis-1, 4, 이외의 이성구조분포가 작용하고 있음을 암시한다.

마이크로구조의 영향은 폴리머의 結晶性에도 미친다. Fig 19에서 볼 수 있듯이 cis-1, 4 폴리소프렌을 저온에서 結晶化시켰을 경우의 결정화속도와 결정화도는 cis-1, 4 구조함유율 외에 연쇄분포 또는 1, 4 구조의 결합방향이 관여하고 있음도 추정되고 있다.⁷⁵⁾

加黃 고무에서도 伸張시켰을 때의 결정성과 融點은 micro 구조가 예민하게 반영됨을 알 수 있다.⁷⁶⁾ 더우기 加黃 고무의 각종 역학적 성질에도 micro 구조의 영향이 나타난다고 보고되어 있고,

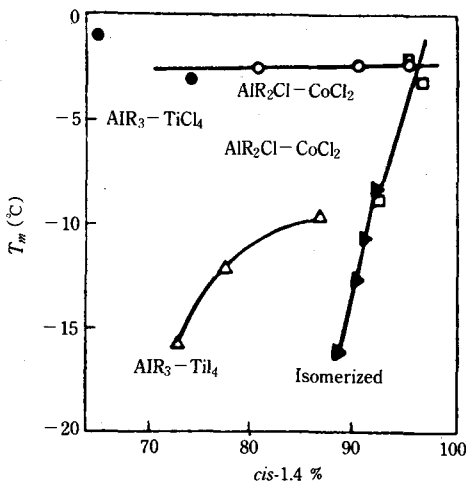


Fig. 18 각종 촉매계에 의한 폴리부타디엔의 cis-1, 4 %와 융점과의 관계⁷⁴⁾

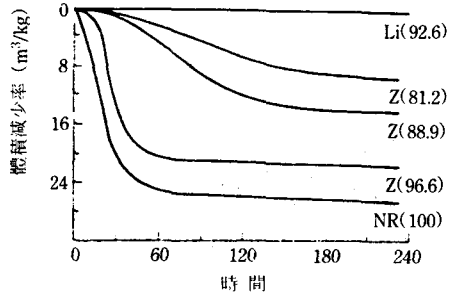


Fig. 19 Cis-1, 4 폴리소프렌의 結晶化速度 (-25°C 結晶化, Li: 리튬系 開始劑에 의한 IR, Z: 지그라系 開始劑에 의한 IR, NR: 천연고무, () 内の 수치는 cis 1, 4 % 임

Table 8. cis-1, 4 폴리부타디엔의 융점⁷³⁾

촉매계	cis-1, 4 함유율(%)	융점(°C)
TiI ₄ -AlR ₃	93	-8
TiI ₄ -AlR ₃	94	-6.5
CoCl ₂ -AlR ₂ Cl	97	+0.5
CoCl ₂ -AlR ₂ Cl	98.5	+1.0

주) DTA 측정 (승온 속도 0.15°C/min)

Table 9. cis-1, 4 폴리소프렌의 융점⁷³⁾

촉매계	cis-1, 4 함유율(%)	융점(°C)
Lithium	92	없음
Ziegler	96	1
"	96	1.7
"	97	6.5
천연고무	>98	13.5

주) DTA 측정 (-25°C, 20시간 결정화, 승온속도 0.08°C/min)

77~79) 이들의 상관관계를 해명할 필요성이 인식되고 있다.

참 고 문 헌

1. D. W. Carlson, G. Altenau, *Anal. Chem.*, 41, 969 (1969).

2. D. W. Carlson, L. J. Gaeta, G. C. Raines, A. G. Altenau, *Rubber Age*, **63**, (1972).
3. J. Schaefer, E. O. Stejskal, Buchahl, *Macromolecules*, **10**, 384 (1977).
4. b. Morero, A. Santanbrogio, L. Porri, F. Ciampelli : *Chem. Ind. (Milano)*, **41**, 758 (1958).
5. Y. Tanaka, Y. Takeuchi, M. Kobayashi, H. Tadokoro : *J. Polymer. Sci., A-2*, **9**, 43 (1971).
6. M. W. Duch, D. M. Grant : *Macromolecules*, **3**, 165 (1970).
7. 荒木靖豪, 吉本敏雄, 今成司, 竹内誠 : 高分子化學, **29**, 397 (1972).
8. T. Shono, K. Shinra : *Anal. Chim. Acta*, **56**, 303 (1971).
9. 大塚齊之助, 田中康之, 吉本敏雄, 藤森淳 : 高分子, **13**, 252 (1964).
10. 木下雅悦, 天津降行編 : 高分子合成 實驗法 p. 45~53, 化學同人 (1972).
11. W. A. Bishop : *J. Polymer Sci.*, **55**, 827 (1961).
12. 林順之助, 古川淳二, 山下晋三 : 高分子化學, **23**, 531 (1966).
13. Y. Tanaka, H. Sato, K. Hatada, Y. Terawaki, H. Okuda : *Makromol. Chem.*, **178**, 1823 (1977).
14. P. T. Suman, D. D. Werstler : *J. Polymer Sci.*, **13**, 1963 (1975).
15. J. P. Kistler, G. Friedman, B. Kaempt : *Bull. Soc. Chim. France*, 4579 (1967).
16. H. Sato, A. Ono, Y. Tanaka : *Polymer*, **18**, 580 (1977).
17. M. E. Tunnicliffe, D. A. Mackillop, R. Hank : *Europ. Polymer J.*, **1**, 259 (1965).
18. W. Cooper, D. E. Eaves, M. E. Tunnicliffe, G. Vaughan : *Europ. Polymer J.*, **1**, 121 (1965).
19. M. E. Tunnicliffe : *J. Appl. Polymer Sci.*, **14**, 827 (1970).
20. I. C. McNaill : *Polymer*, **4**, 15 (1963).
21. R. McGuchan, I. C. McNaill : *J. Polymer Sci., A-1*, **4**, 2051 (1966).
22. R. J. deKock, A. Veermans : *Makromol Chem.*, **95**, 179 (1966).
23. R. J. Sonnenfeld, G. R. Kahle, O. G. Buck : *J. Appl. Polymer Sci.*, **13**, 365 (1969).
24. C. Tosi, F. Ciampelli, N. Cameli : *J. Appl. Polymer Sci.*, **16**, 801 (1972).
25. Y. Tanaka, H. Sato, Y. Ozeki, M. Ikeyama, T. Sato : *Polymer*, **16**, 709 (1975).
26. G. Bucci, T. Simonazzi, *J. Polymer Sci., C7*, 203 (1964).
27. H. V. Drushel, J. S. Ellerbr, R. C. Cox, L. H. Lane : *Anal. Chem.*, **40**, 370 (1968).
28. L. Michajlov, H. J. Cantow, P. Zugenmaier : *Polymer*, **12**, 70 (1971).
29. G. Nencini, G. Ginliani, S. Salvatori : *J. Polymer Sci.*, **B3**, 483 (1965).
30. W. O. Crain, Jr., A. Zambelli, J. D. Roberts : *Macromolecules*, **4**, 330 (1971).
31. C. J. Carman, C. E. Wilkes : *Rubber Chem. Technol.*, **44**, 781 (1971).
32. Y. Tanaka, K. Hatada : *J. Polymer Sci., A-1*, **11**, 2057 (1973).
33. C. J. Carman, R. A. Harrington, C. E. Wilkes : *Macromolecules*, **10**, 536 (1977).
34. J. C. Randall : *J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed.*, **15**, 1451 (1971).
35. A. R. Katritzky, D. E. Weiss : *J. Chem. Soc. Perkin II*, **21**, 27 (1975).
36. A. L. Segre, K. Delfini, F. Conti : *Polymer*, **16**, 338 (1975).
37. F. Conti, M. Delfini, A. L. Segre : *Polymer*, **15**, 539 (1974).
38. V. D. Mochel, B. L. Johnson : *Rubber Chem. Technol.*, **43**, 1138 (1970).
39. J. C. Randall : Polymer Sequence Determination, Carbon-13 NMR Method, p.47-53, Academic Press (1977).
40. F. A. Bovey, G. V. D. Tiers, G. Filipovich : *J. Polymer Sci.*, **38**, 73 (1959).
41. Y. Tanaka, H. Sato : *Polymer*, **17**, 113 (1976).
42. Y. Tanaka, H. Sato, A. Ogura : *J. Polymer Sci. Polymer. Chem. Ed.*, **14**, 73 (1976).

43. Y. Tanaka, H. Sato : *Polymer*, **17**, 413 (1976).
44. D. H. Beebe : *Polymer*, **19**, 231 (1978).
45. A. S. Khatchaturov, E. R. Dolinskaya, L. K. Prozenko, E. L. Abramenko, V. A. Kormor : *Polymer*, **18**, 87 (1977).
46. E. R. Santee, Jr., V. D. Mochel, M. Morton : *J. Polymer Sci., B*, **11**, 453 (1973).
47. E. R. Santee, Jr., L. O. Malotky, M. Morton : *Rubber Chem. Technol.*, **46**, 1156 (1973).
48. K. Hatada, Y. Terawaki, H. Okuda, Y. Tanaka, H. Sato : *J. Polymer Sci., B*, **12**, 305 (1974).
49. Y. Tanaka, H. Sato, M. Ogawa, K. Hatada, Y. Terawaki : *J. Polymer Sci., B*, **12**, 369 (1974).
50. K. F. Elgert, B. Stützel, P. Frenzel, H. J. Cantow, R. Streck : *Makromol. Chem.*, **170**, 257 (1973).
51. J. C. Randall : *J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed.*, **13**, 1975 (1975).
52. J. Furukawa, E. Kobayashi, N. Katsuki, t. Kawagoe : *Makromol. Chem.*, **175**, 237 (1974).
53. F. Conti, M. Delfini, A. L. Segre, D. Pini, L. Porri : *Polymer*, **15**, 816 (1974).
54. K. F. Elgert, G. Quack, B. Stützel : *Polymer*, **15**, 612 (1974).
55. K. F. Elgert, G. Quack, B. Stützel : *Makromol. Chem.*, **176**, 759 (1974).
56. J. Furukawa, E. Kobayashi, Y. Iseda, T. Yoshimoto, K. Sakamoto : *Polymer J.*, **2**, 371 (1971).
57. A. R. Katritzky, D. E. Weiss : *J. Chem. Soc. Perkin II*, 1542 (1974).
58. P. Kuzay, w. Hoffman, W. Sauer, W. Kimmer : *Faserforschung Textil.*, **26**, 219 (1975).
59. C. J. Carman : *Makromolecules*, **7**, 789 (1974).
60. R. C. Ferguson : *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 2416 (1960).
61. D. D. Lawson, J. D. Ingham : *J. Polymer Sci.*, **B6**, 181 (1968).
62. K. Ishigure, Y. Tabata, K. Oshima : *Macromolecules*, **6**, 584 (1973).
63. 寺町信哉, 永澤滿 : 共重合I 反應解析, p. 206~225, 高分子學會編, 培風館 (1975).
64. J. N. Anderson : *J. Appl. Polymer Sci.*, **18**, 2819 (1974).
65. J. N. Anderson, S. K. Baczek, H. E. Adams, L. E. Vescelius : *J. Appl. Polymer Sci.*, **19**, 2255 (1975).
66. S. K. Baczek, J. N. Anderson, H. e. Adams : *J. Appl. Polymer Sci.*, **19**, 2269 (1975).
67. N. Donkai, t. Miyamoto, H. Inagaki : *Polymer J.*, **7**, 577 (1975).
68. H. J. Hackathorn, M. J. Brock : *Rubber Chem. Technol.*, **45**, 1295 (1972).
69. M. Galin : *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A7**, 873 (1973).
70. Y. Tanaka, H. Sato : *J. Polymer Sci., B*, **14**, 335 (1976).
71. A. Zambelli, G. Gatti, C. Sacchi, W. O. Crain, J. D. Roberts : *Macromolecules*, **4**, 475 (1971).
72. 武上善信, 鈴木俊光, 近藤俊夫, 三谷勝男 : 高分子化學, **29**, 198 (1972).
73. W. Cooper, R. K. Smith : *J. Polymer Sci.*, **A1**, 159 (1963).
74. K. W. Scott, G. S. Trick, R. H. Mayer, W. M. Saltman, R. M. Pierson : *Rubber Plastics Age*, **42**, 175 (1961).
75. M. J. Brock, M. J. Hackathorn : *Rubber Chem. Technol.*, **45**, 1303 (1972).
76. Y. Tanaka, H. Tadokoro : *Polymer J.*, **1**, 656 (1970).
77. J. N. Short, V. Thornton, G. Kraus : *Rubber Chem. Technol.*, **32**, 614 (1959).
78. G. Natta, P. Corradini : *J. Polymer Sci.*, **39**, 29 (1959).
79. M. Brazzone, G. Corradini, F. Amato : *Rubber Plastics Age*, **46**, 278 (1965).
80. D. M. Chong, I. J. Gardner, H. C. Wang, paper of Rubber division, ACS, oct. (1989), paper No. 83.