

## 난연성 Acrylonitrile-Chloroprene-Styrene(ACS) 신소재의 합성과 물성

안 일 선 · 하 창 식 · 이 진 국 · 조 원 제

부산대학교 공과대학 고분자공학과  
(1991년 11월 19일 접수, 1991년 12월 23일 채택)

### Syntheses and Properties of the Newly Designed Acrylonitrile-Chloroprene-Styrene(ACS) Copolymers for the Improvement of Flame Resistance

Il-Seon Ahn, Chang-Sik Ha, Jin-Kook Lee and Won-Jei Cho

Dept. of Polymer Science and Engineering,  
Pusan National University, Pusan 609-735, Korea  
(Received November 19, 1991; accepted December 23, 1991)

**요 약 :** 과산화벤조일을 개시제로 하여 클로로프렌 고무에 아크릴로니트릴(AN)과 스티렌(ST)을 그래프트 공중합하였다. 합성된 그래프트 공중합체는 초산에틸/n-헥산, 아세톤/메탄올 및 디메틸포름아미드/메탄올 혼합용매를 사용하여 추출·분리하였다. 얻어진 그래프트 공중합체인 아크릴로니트릴-클로로프렌-스티렌(ACS)수지는 IR분광법으로 구조를 확인하였다. 그래프트 공중합체의 스티렌 대 아크릴로니트릴 몰비, 반응온도와 시간, 개시제농도, CR농도 및 용매의 영향을 고찰한 결과 그래프팅 효율은  $[ST]/[AN]$  몰비와 반응시간, 개시제 농도와 CR농도에 따라 증가하였다.

그래프트 공중합에서 클로로프렌의 농도는 9.6wt%, 단량체의 상대적 몰비,  $[ST]/[AN]=1.5$ , 반응시간은 40시간, 반응온도는 70°C가 최적 반응조건이었다.

아울러 최적반응조건으로부터 합성되어진 그래프트 공중합체의 열적성질·난연성·내후성 및 morphology도 측정조사하였다. 그 결과 난연성과 내후성 및 열적 안정성이 기존의 ABS나 AES보다 개선되었다.

**Abstract:** The Graft copolymerization of acrylonitrile(AN) and styrene(ST) onto chloroprene rubber(CR) were carried out with benzoyl peroxide(BPO) as an initiator. The synthesized graft copolymer(ACS) was separated from polymeric mixture by the extraction with ethyl acetate and n-hexane, acetone and methanol, dimethylformamide(DMF) and methanol mixed solvent systems. The graft copolymer obtained, acrylonitrile-chloroprene-styrene(ACS) was identified by IR spectrophotometer.

The effect of mole ratio of styrene to acrylonitrile, reaction time and temperature, initiator concentration, CR content and solvents on graft copolymerization were examined. It was observed that the grafting efficiency increased with  $[ST]/[AN]$  mole ratio and reaction time. The grafting efficiency increased with increasing initiator concentration and CR content. The maximum grafting efficiency was obtained when the mole ratio of  $[ST]/[AN]$  was 1.5 and reaction was made at 40hrs, and 70°C using chloroform/toluene mixed solvent. The thermal properties, light resistance and flammability of ACS were compared with those of ABS and AES. It was found that flame retardancy of related polymers increased in the order ACS>ABS>AES.

The thermal stability of ACS was greatly improved when compared with ABS or AES. Morphology of ACS was also investigated by using a transmission electron microscope(TEM).

## 1. 서 론

고분자 재료의 다양한 물성을 충족시키기 위하여 널리 사용되고 있는 방법 중 가장 일반적인 방법으로서 그래프트 공중합이 있으며, 그래프트 공중합체는 열적 및 기계적 성질을 향상시킬 수 있다는 것으로 보고되고 있다[1-7]. 대표적인 그래프트 공중합체인 acrylonitrile-butadiene-styrene(ABS)은 butadiene이 가지는 내충격성과 유연성에 acrylonitrile 및 styrene이 가지는 내열성과 내용제성 그리고 단단한 성질들이 적절히 조화되어 인장강도, 경도 및 내충격성 등이 우수한 열가소성 엔지니어링 플라스틱으로 널리 사용된다. 그러나 ABS는 난연성 및 butadiene의 이중결합단위로 인한 내광성과 내후성이 좋지 못한 결점을 지니고 있다.

따라서 본 연구는 이러한 결점을 보완하기 위하여 butadiene과 화학적으로 유사한 구조를 갖는 chloroprene(CR)을 이용하여 acrylonitrile과 styrene을 그래프트 공중합시켜 ABS에 비하여 물성이 향상될 것으로 예상되는 acrylonitrile-chloroprene-styrene(ACS) 그래프트 공중합체를 합성하였다. 한편 그래프트 공중합에 미치는 영향들 즉 단량체의 농도, 개시제의 농도, chloroprene의 농도, 중합온도, 중합시간 및 용매의 영향 등을 검토하였다. 또 합성된 ACS의 열적성질, 내광성, 내후성 및 난연성 등의 물리적 성질도 아울러 조사하였다.

## 2. 실험

### 2. 1. 시약

chloroprene(CR) : 일본전기화학(주)사제 Denka A-30(ML<sub>1+4</sub>=67±5)을 사용하였다.

acrylonitrile(AN) : 일본 Junsei사제 특급시약을 5% NaOH 수용액으로 3회 반복 세척한 후 증류수로 다시 세척한 다음 CaCl<sub>2</sub>로 탈수시

켜 감압증류한 중간유분(b.p=45°C/170mmHg)을 사용하였다.

styrene(ST) : Fluka사제 특급시약을 AN과 동일한 방법으로 처리한 후 감압증류한 중간유분(b.p=45°C/10mmHg)을 사용하였다.

benzoyl peroxide(BPO) : 일본 Hayashi사제 특급시약을 chloroform에 용해시켜 여과한 후 methanol에서 재결정시켜 진공건조하여 사용하였다. 이외 tetrahydrofuran(THF), dimethylformamide(DMF), toluene, acetone, n-hexane ethylacetate 등의 용매는 일본 Junsei사제 특급시약을 그대로 사용하였다.

### 2. 2. 그래프트 공중합체(ACS)의 합성과 분리

그래프트 공중합은 acrylonitrile-EPDM-styrene(AES)합성에서 이용한 방법을 응용하였다[8-12].

냉각기, 온도계, 적가용 분액여두, 교반기, 가스주입기가 부착된 분리형 사구 플라스크에 11g의 chloroprene을 150ml의 toluene에 완전히 용해시킨 다음, benzoyl peroxide(BPO)와 acrylonitrile 및 styrene을 적가하면서 그래프트 공중합시켰다. 이때 교반기는 600rpm의 속도로 일정하게 유지시켰다. 반응이 진행됨에 따라서 중합생성물로 인한 점도상승과 중합수율을 증대시키기 위하여 toluene을 계속 적가하였다.

반응이 완결된 후 중합 생성물은 methanol에서 침전시켜 여과하여 향량이 될 때까지 상온에서 진공건조시켰다.

또한 그래프트 공중합의 최적반응조건을 알기 위하여 여러가지 요인에 대한 그래프트 공중합 조건을 설정하였으며 이를 Table 1에 나타내었다.

한편 중합생성물은 Fig. 1에 도시된 과정에 따라 그래프트 공중합체를 분리하였으며 각 과정에서 분리한 생성가능성 중합물들은 필름으로 제조하여 Perkin Elmer사제 IR spectrophotometer(Model 1330)을 사용하여 확인하였다.

2. 3. 그라프트 공중합체(ACS)의 물리적 성질 측정

2. 3. 1. 열적성질

시료 100mg을 평량하여 알루미늄 pan에 넣어 압착시킨 다음 20°C/min의 승온속도를 유지하면서 Dupont사제 TGA(Model 9900)을 사용하여 열분해시켜 측정하였다.

2. 3. 2. 내광성

시료 2mg을 tetrahydrofuran용매에 용해시킨 용액을 무황변 우레탄으로 코팅시킨 은폐지 위에 도포시키고 applicator로 두께가 35µm 되게끔 필름으로 제작하여 상온에서 항량이 될 때까지 수일동안 건조시켰다. 건조된 필름은 5cm×10cm 크기로 절단하여 측정온도 60°C, 상대습도 65% 이하에서 Atlas사제 Fade-O-Meter를 사용하여 색차(color difference)를 측정하였다.

Table 1. Graft Copolymerization Conditions.

Conditions	Descriptions
Mole ratio of [ST]/[AN]	0.5, 0.75, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0, 4.0
Polymerization time(hrs.)	10, 15, 20, 30, 40, 50, 70, 90
Reaction temperature(°C)	60, 70, 80, 90
Initiator concentration(wt%) (BPO/Vinyl compounds)	0.1, 0.3, 0.6, 1.2, 2.4
Polychloroprene concentration(wt%) (CR/Vinyl compounds)	2.4, 4.8, 7.2, 9.6, 12.0, 14.4, 16.8, 19.2
Solvent system	Toluene=100 Acetone/Toluene=50/50 Ethylacetate/Toluene=50/50 THF/Toluene=50/50 DMF/Toluene=50/50 Chloroform/Toluene=50/50

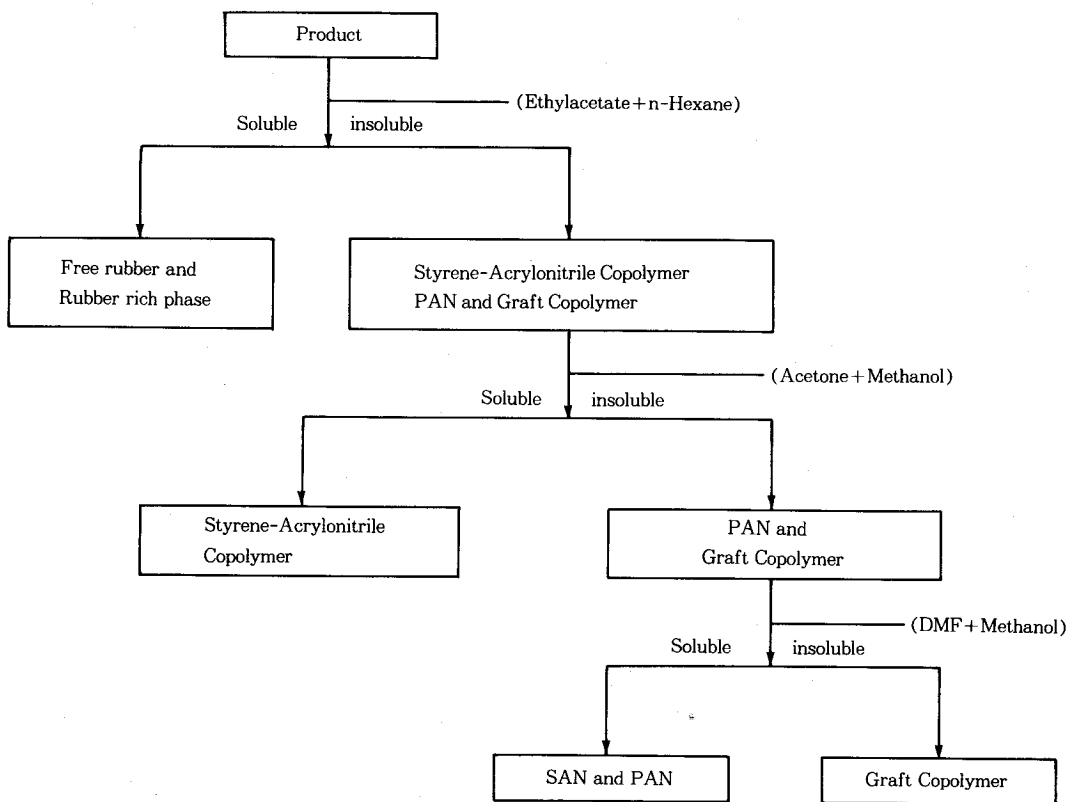


Fig. 1. Block diagram of graft copolymer isolation process.

2. 3. 3. 난연성 시험

합성된 그래프트 공중합체인 ACS의 난연성은 수직 및 수평시험을 통하여 측정하였다.

수직시험은 5inch×0.5inch×3mm인 시험시편을 제작하여 수직으로 고정시킨 다음 메탄 불꽃을 1 inch 높이로 조절하여 시험 시편의 하단 중앙부에 10초간 연소시킨 후 제거하고 시편의 계속적인 연소시간을 측정하여 난연성을 시험하였다.

수평시험은 수직시험과 동일한 시편에 1 inch 와 4 inch 지점에 각각 표선을 긋고 수평으로 설치한 후 메탄불꽃을 1 inch 높이에서 1 inch 지점까지 연소시킨 다음 불꽃을 제거하고 4 inch 지점까지 계속적으로 연소하는 시간을 측정하여 난연성을 시험하였다.

2. 3. 4. Morphology

시편의 morphology는 투과전자현미경(TEM; transmission electron microscope, JEOL100CX)으로 관찰하였으며, 시편은 Kato의 OsO<sub>4</sub> staining 기법[13]과 Matsuo의 2단계 절단법[14]에 의해 제조하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 그래프트 공중합체(ACS)의 구조 확인

그래프트 공중합 반응으로부터 얻은 생성물은 Fig. 1의 분리과정을 통하여 분리하였다. 그리고 이들 과정으로부터 분리되어진 중합생성물들은 모두 IR spectrum으로 확인하였다. 특히 마지막 분리과정인 DMF/methanol 혼합용매에 불용부분인 그래프트 공중합체 즉, ACS

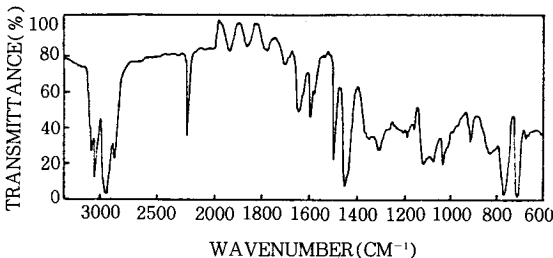


Fig. 2. IR spectrum of acrylonitrile-chloroprene-styrene(ACS) graft copolymer(film).

의 IR spectrum을 Fig. 2에 도시하였다. 그림의 3,000~3,100cm<sup>-1</sup>에서 방향족 및 지방족 비닐의 C-H 신축진동, 2,900cm<sup>-1</sup>에서 지방족 비닐의 C-H 신축진동, 2,250cm<sup>-1</sup>에서 -C≡N의 신축진동, 1,465cm<sup>-1</sup>에서 -CH<sub>2</sub>-의 scissoring, 800~700cm<sup>-1</sup>에서 방향족 C-H의 면외 변각진동과 C-Cl의 신축진동 등의 peak로부터 ACS의 구조를 확인하였다.

3. 2. 그래프트 공중합의 반응조건

3. 2. 1. 단량체 농도비에 따른 영향

Chloroprene에 대한 acrylonitrile과 styrene의 상대적 몰비[ST]/[AN]을 0.5에서 4.0까지 변화시키면서 그래프트 공중합시킨 결과를 Fig. 3에 도시하였다. 그림에서 [ST]/[AN]의 상대적인 몰비가 증가하면 전환율이나 그래프트 효율은 증가하나 몰비가 1.5이상에서는 그의 증가폭이 둔화하고 있다. 이러한 결과는 단량체의 반응성에 기인하는 것으로 50°C, 라디칼 중합반응에서 acrylonitrile의 (kp/kt)×10<sup>6</sup>=2.7이고 styrene의 (kp/kt)×10<sup>6</sup>=1.89로 보고되고 있다[15]. 따라서 chloroprene에 대한 styrene과 acrylonitrile의 라디칼 그래프트 공중합에서 일정시간에 styrene과 acrylonitrile이 거의 같은 수로 결합하기 위해서는 styrene이 acrylonitrile보다 1.4배 정도의 몰수가 필요하다는 사실과도 잘 일치하고 있다.

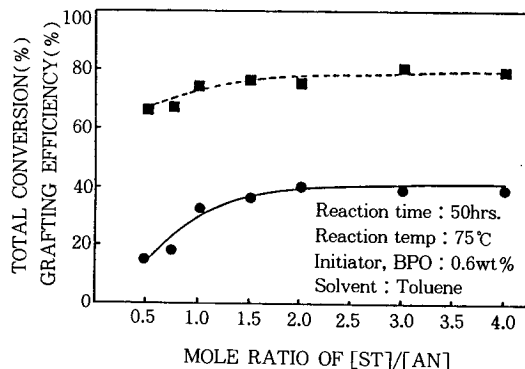


Fig. 3. Plot of total conversion (■) and grafting efficiency (●) vs. mole ratio of [ST]/[AN].

3. 2. 2. Chloroprene 농도에 따른 영향

Chloroprene의 농도가 그래프트 공중합에 미치는 영향을 Fig. 4에 도시하였다. 그림에서 chloroprene의 양이 증가함에 따라 총전환율은 거의 변화가 없었으나 그래프트 효율은 9.6wt. %에서 최대가 되었다. 이는 chloroprene의 농도가 증가하면 주쇄에 styrene과 acrylonitrile이 결합될 수 있는 반응 site가 증가하게 됨으로써 그래프트 효율이 증가하지만 어느 정도 이상이 되면 반응 site가 너무 많아짐으로써 한 단위당 결합되는 styrene이나 acrylonitrile의 양이 적어지게 되어 반응 생성물의 분리과정에서 rubber rich phase로 빠져 나오게 됨으로써 오히려 감소하게 되는 것이다.

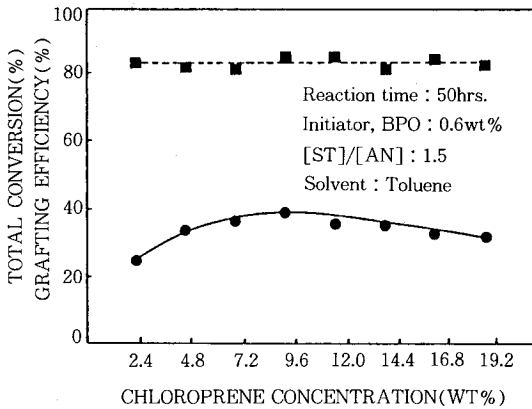


Fig. 4. Plot of total conversion (■) and grafting efficiency (●) vs. chloroprene concentration.

3. 2. 3. 개시제 농도에 따른 영향

개시제의 농도가 그래프트 공중합에 미치는 영향을 Table 2에 표시하였다. 표에서 총전환율의 경우는 개시제의 농도에 관계없이 계속적으로 증가를 보이고 있는데 이것은 개시제의 농도가 커짐에 따라 라디칼의 생성량이 증가하므로서 나타나는 현상이고, 그래프트 효율은 0.3wt %에서 최대가 되었다. 개시제의 농도가 0.3wt % 이상에서는 개시제의 활성이 커져 상대적으로 styrene-acrylonitrile 공중합체(SAN)나 이들의 homopolymer들이 오히려 많이 생성되므로 감소하는 현상으로 보인다. 또한 그래프트

되는 SAN의 분자량이 감소하는 것도 한 요인이 될 수 있을 것으로 생각된다.

Table 2. Effect of Initiator Concentration on the Graft Copolymerization of ST and AN onto CR; Reaction time : 50hrs, Reaction temp. : 75°C, [ST]/[AN] : 1.5, Solvent : toluene

Initiator concentration(wt.%) (BPO/Vinyl compounds)	Total conversion(%)	Grafting efficiency(%)
0.1	42.24	46.29
0.3	63.13	50.62
0.6	76.83	36.57
1.2	86.75	34.16
2.4	93.78	33.20

3. 2. 4. 반응시간 및 반응온도에 따른 영향

반응시간 및 반응온도에 대한 그래프트 공중합에 미치는 영향을 Table 3과 Fig. 5에 각각 도시하였다. 표에서 반응시간이 증가함에 따라 총전환율이나 그래프트 효율은 큰폭으로 증가하지만 40시간 이상에서는 둔화하고 있다. 또한 중합온도에 따른 영향에서는 총전환율은 80°C에서 최대가 되었으며 그래프트 효율은 70°C에서 최대가 되었다. 이러한 사실은 80°C에서 개시제가 최대활성을 갖게 됨으로써 오히려 styrene-acrylonitrile의 공중합체나 각각의 homo-

Table 3. Effect of Reaction Times on the Graft Copolymerization of ST and AN onto CR : [ST]/[AN] : 1.5, Solvent : toluene, Reaction temp. : 75°C, BPO : 0.6wt%

Reaction time(hr)	Total conversion(%)	Grafting efficiency(%)
10	39.70	11.94
15	52.95	19.59
20	60.03	22.65
30	67.16	27.40
40	71.47	32.80
50	76.83	36.57
70	90.98	42.10
90	94.48	49.83

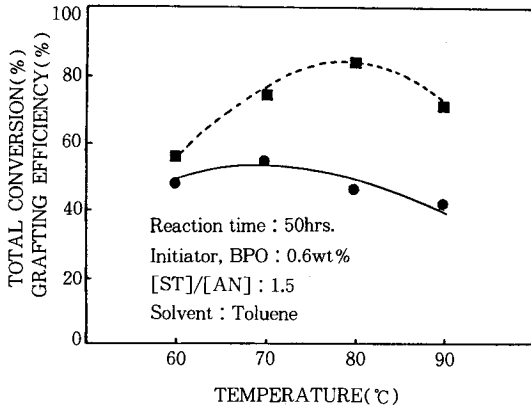


Fig. 5. Plot of total conversion (■) and grafting efficiency (●) vs. reaction temperature.

polymer생성이 촉진되는 것으로 판단되며 보다 낮은 70°C에서 최대의 그래프트 효율을 갖는다. 반응온도의 증가에 따라 그래프트되는 SAN의 분자량이 감소하는 것도 반응온도의 영향에서 그래프트효율이 최대값을 보이는 한 요인이라고 생각되나 보다 명확한 원인에 대해서는 더 상세한 연구가 필요하다고 사료된다.

3. 2. 5. 용매의 영향

그래프트 공중합에 미치는 용매의 영향을 알아보기 위하여 chloroprene을 비교적 잘 용해시키는 toluene을 공통 용매로 사용하고 반응과정에서 생성 가능한 여러가지 중합체를 용해시킬 것으로 예상되는 acetone, ethylacetate, THF, DMF 및 chloroform을 50:50으로 혼합하여 실험하고 이들의 결과를 Table 4에 도시하였다. 표에서 총전환율의 변화는 용매에 대하여 영향을 별로 받지 않고 있으나 그래프트 효율은 다소 차이가 있었다. 이러한 사실은 용매의 용해 능력에 기인하는 것으로 판단된다.

3. 3. 그래프트 공중합체(ACS)의 물리적 성질

3. 3. 1. 열적성질

Styrene과 acrylonitrile의 물비를 변화시키면서 그래프트 공중합시킨 ACS를 TGA로 열분해시킨 결과를 Table 5에 도시하였다. 그림에서 단량체의 상대적 물비 즉 [ST]/[AN]이 증가할수록 초기 분해온도는 점차 증가하고 분해온

Table 4. Effect of Solvent System on the Graft Copolymerization of ST and AN onto CR : Reaction time : 50hrs., Reaction temp. : 75°C, [ST]/[AN] : 1.5, BPO : 0.6wt%

Solvent System	Total Conversion (%)	Grafting efficiency (%)
Toluene	76.83	36.57
Acetone/Toluene 50/50	73.37	37.55
Ethylacetate/Toluene 50/50	74.45	34.90
THF/Toluene 50/50	72.31	25.87
DMF/Toluene 50/50	75.80	34.89
Chloroform/Toluene 50/50	72.19	41.51

도 800°C에서의 잔존량은 오히려 감소하고 있다. 이러한 사실은 chloroprene에 그래프트 되어진 acrylonitrile의 영향 때문인 것으로 판단되어지는데 PAN의 경우 200°C 이상에서는 nitrile의 중합반응에 의해 미량의 휘발성 물질을 발생하고, 350°C 이상에서는 환형성 반응에 의한 polypyridine ladder polymer를 형성하여 열적으로 안정한 구조를 갖는다는 보고와 잘 일치한다[16]. 이와 같은 PAN의 거동으로 인하여 AN의 함량이 많을 때는 초기분해온도는 낮아져 비하여 최종 분해온도는 가장 높고 800°C에서 분해 잔존량도 가장 많았다.

Table 5. Decomposition Temperatures for Various Samples

Samples*	Initial decomposition temp.(°C)	Final decomposition temp.(°C)	Weight residue at 800°C (%)
ACS(0.5)	203.2	593.8	48.70
ACS(0.75)	212.4	486.2	37.16
ACS(1.0)	303.0	474.8	61.49
ACS(1.5)	321.0	478.2	22.46
ACS(2.0)	323.5	493.1	4.74
ACS(3.0)	325.4	480.4	2.45
ACS(4.0)	331.1	481.6	2.16

\* The value of parentheses denotes the mole ratio of [ST]/[AN]

3. 3. 2. 내광성

Styrene과 acrylonitrile의 몰비를 증가시키면서 그래프트 공중합시킨 ACS의 Fede-o-Meter에 의해 얻은 색차(color difference)를 Fig. 6에 도시하였다. 그림에서 chlorprene 단독에 비하여 ACS는 내광성이 개선되어졌으며 [ST]/[AN]의 상대적 몰비가 증가할수록 색차 값이 적어짐으로써 내광성 또한 더 향상되는 것을 알 수가 있었다.

3. 3. 3. 난연성

기존의 acrylonitrile-butadiene-styrene(ABS) 공중합체, acrylonitrile-EPDM-styrene(AES)

Table 5. Flammability Test of Various Samples

	ABS	AES	ACS
Vertical Test	30sec. ↑	30sec. ↑	30sec. ↑
Horizontal Test	98.23sec.	90.39sec.	108.53 sec.

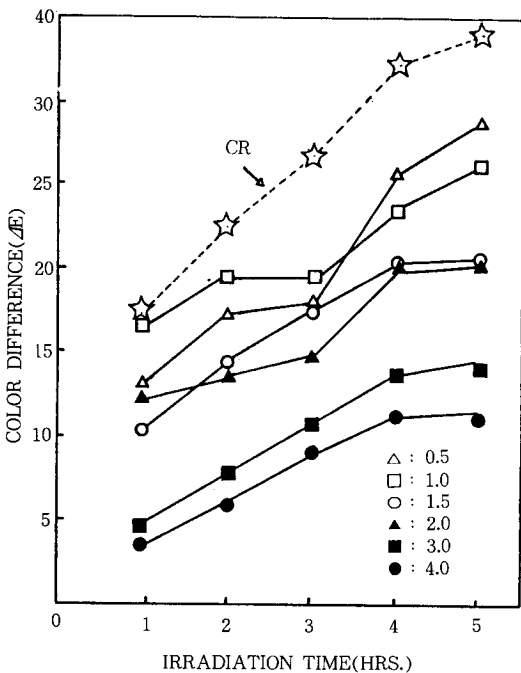
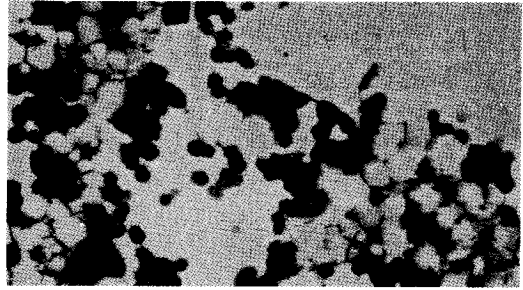
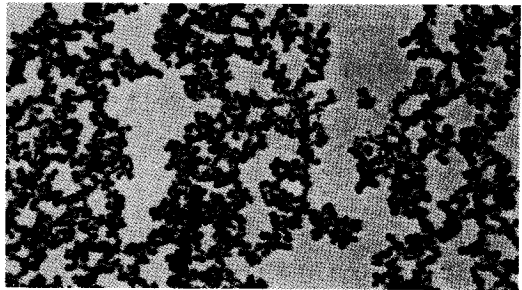


Fig. 6. Plot of color difference vs. irradiation time for various samples.



(1)



(2)

Fig. 7. TEM microphotographs of 50/50 CR/SAN blend. (1) and graft copolymer (ACS)(2).

공중합체 및 본 실험에서 합성된 그래프트 공중합체(ACS)를 수직 및 수평 실험에 의한 난연성을 비교하여 Table 6에 표시하였다. 그 결과 수직시험의 결과 ABS, AES 및 ACS는 동일한 값을 갖고 있으나 수평시험 결과 ACS가 난연성이 가장 우수한 것으로 나타났다.

3. 3. 4. Morphology

CR/SAN의 블랜드(50/50조성), 그리고 본 연구에서 합성된 그래프트 공중합체인 ACS의 TEM사진을 Fig. 7에 도시하였다. ACS인 경우 블랜드에 비하여 고무입자의 크기도 훨씬 작게 또한 그 분포도 상당히 균일하게 되어 있음을 보여주고 있다.

4. 결 론

Chlorprene에 대한 styrene 및 acrylonitrile의 라디칼 그래프트 공중합에서

1. [ST]/[AN]의 상대적 몰비가 1.5, chloroprene의 농도가 9.6 wt%, 개시제의 농도는 0.3 wt%에서 그래프트 효율이 가장 좋았으며
  2. 그래프트 공중합은 40시간, 70°C가 최적 반응 조건이었다.
  3. 용매에 따른 그래프트 효율은 chloroform/toluene(50:50) 혼합용매에서 최대로 나타났다.
  4. 그래프트 공중합체(ACS)의 열적 성질은 [ST]/[AN]의 상대적 몰비가 증가할수록 즉 AN의 함량이 적을수록 초기 분해온도는 증가하나 800°C에서 잔존량은 오히려 감소하였다.
  5. 그래프트 공중합체(ACS)의 내광성은 [ST]/[AN]의 상대적 몰비가 증가할수록 개선되어졌다.
  6. 난연성은 기존의 ABS나 AES보다 우수하였으며 ACS>ABS>AES 순이었다.
  7. 그래프트 공중합체가 CR/SAN 블렌드에 비하여 고무의 입자가 훨씬 작으면서 분산 상태도 균일하였다.
- \* 본 연구는 1988년도 한국학술진흥재단의 자유공모과제에 대한 학술연구보조비의 지원에 의해 이루어진 것입니다. 연구비를 지원하여 주신 한국학술진흥재단에 감사드립니다.

### 참 고 문 헌

1. M. F. Show, *J. Appl. Polymer Sci.*, **18**, 449(1974).

2. V. A. Kargin, *J. Polymer Sci.*, **33**, 1601(1978).
3. T. Sulzberg, *J. Appl. Polymer Sci., Part A-1*, **8**, 2747(1970).
4. H. Jabloner and R. H. Humma, *J. Polymer Sci., Part A-1*, **10**, 763(1973).
5. J. A. Blanchett and L.E. Nielsen, *J. Polymer Sci.*, **20**, 317(1956).
6. E. M. Bevilacqua, *J. Polymer Sci.*, **24**, 292(1957).
7. M. Matsuo, *Polymer Eng. Sci.*, **9**, 206(1963).
8. M. Morimoto, *J. Appl. Polymer Sci.*, **26**, 261(1981).
9. M. Morimoto, T. Saniijiki, H. Horiike and M. Furuta, U. S. Pat., 3,904,709(1975).
10. M. Morimoto, T. Saniijiki, H. Horiike and T. Oyamama, U. S. Pat., 3,876,730(1975).
11. M. Morimoto, T. Saniijiki, H. Horiike and T. Oyamama, U. S. Pat., 3,984,496(1976).
12. C. L. Meredith, R. E. Barrett and W. H. Bishop, U. S. Pat., 3,538,190(1970).
13. K. Kato, *J. Electron Micros.*, **14**, 220(1965).
14. M. Matsuo, C. Nozaki and Y. Jyo, *Polymer Eng. Sci.*, **15**, 668(1975).
15. J. Brandrup and E. H. Immergut, Eds., "Polymer Handbook", 2nd ed., Wiley, New York (1975).
16. K. J. Saunders, "Organic Polymer Chemistry", Chapman and Hall, London (1973).