

Styrenic Polymer 연구(1), Poly(styrene-co-maleic anhydrides)의 이미드화와 열적 성질

안태완 · 박이순* · 이상수 · 김기현*

서울대학교 공업화학과
*경북대학교 고분자공학과
(1992년 2월 11일 접수, 1992년 2월 29일 채택)

Studies on the Styrenic Polymers(1), Imidization of Poly(styrene-co-maleic anhydrides) and Their Thermal Properties

Tae-Oan Ahn, Lee-Soon Park*, Sang-Soo Lee and Gi-Heon Kim*

Department of Chemical Technology Seoul National University and

*Department of Polymer Science Kyungpook National University

(Received February 11, 1992; accepted February 29, 1992)

요 약 : Poly(styrene-co-maleic anhydride), SMA를 DMF 용매에 약 10% (w/w) 용액으로 한 다음 aniline, p-toluidine 및 p-chloroaniline 등으로 maleic anhydride 반복 단위를 imide화 하였다. 이미드화에 있어서 환화 탈수제(cyclodehydration agents)를 사용하였으며 최적 반응조건은 다음과 같았다. (a) 반응온도 : 80°C (b) 환화 탈수제의 몰비 : SMA내 anhydride/acetic anhydride/sodium acetate/triethyl amine = 1.0/2.0/0.2/1.1. 생성된 imide-modified SMA(SMI) 시료들은 이미드화도가 증가됨에 따라 T_g 가 증가하였으나 그 변화 정도는 크지 않았다. SMI의 T_g 는 이미드화에 사용된 아민의 종류에 따라 aniline < p-toluidine < p-chloroaniline의 순으로 T_g 가 증가하였다.

Abstract: Poly(styrene-co-maleic anhydride) was reacted with aromatic amines such as aniline, p-toluidine, and p-chloroaniline in 10% (w/w) DMF solution to convert maleic anhydride units into maleimides. Optimum reaction conditions for cyclodehydration step of imide ring formation were : (a) reaction temp. of 80°C (b) mole ratios of cyclodehydration agents : anhydride units in SMA/acetic anhydride/sodium acetate/triethyl amine = 1.0/2.0/0.2/1.1. T_g of SMI(imide modified SMA) was increased with increasing degree of imidization, but T_g leveled off in the early stage of imide content. And T_g of SMI was increased with the following order of amines used for imidization reagents : aniline < p-toluidine < p-chloroaniline.

1. 서 론

ABS(ancrylonitrile-butadiene-styrene) 수지는 polybutadiene latex에 styrene과 acryloni-

trile을 graft 중합시켜 만든 고무상(rubber phase)이 thermoplastic matrix인 SAN에 적절한 입자 크기로 분산된 열가소성 수지로서 다양한 성형 재료로 사용되고 있다[1, 2]. ABS의 내

열성을 향상시키기 위해 몇 가지 방법이 쓰였는데, 그 중 하나는 matrix polymer인 SAN의 styrene 단량체를 더 높은 유리 전이 온도(T_g)를 나타내는 α -methyl styrene으로 바꾸어 주는 것이다[3, 4]. 두번째로는 styrene과 acrylonitrile에 maleic anhydride와 같은 단량체를 추가하여 3원 공중합체를 만드는 방법이 있다[5]. 세번째로는 ABS수지를 분자쇄내에 이미드환을 가지는 polyglutarimide[6] 혹은 polycarbonate[7]와 같은 높은 T_g 를 가지는 고분자와 블렌드해 주는 것이다.

본 연구에서는 세번째의 방법의 일환으로서 쉽게 얻을 수 있는 poly(styrene-co-maleic anhydride), SMA 수지를 aniline과 같은 방향족 아민으로 이미드화 하는 방법과 그 결과로 생성되는 imide-modified SMA, 즉 SMI의 열적 성질을 조사하였다. Ikuma 등은 ABS의 내열성 향상을 목적으로 styrene과 N-aromatic maleimide의 bulk 중합에 관한 특허를 발표하였으며[8], Aoki는 SMA과 SMA 및 SMI의 블렌드에 관한 연구에서 두 고분자간의 부분적 상용성에 대해 보고하였다[9]. 또 Krawiec 등도 styrene과 N-phenylmaleimide의 공중합에 관해 보고한 바 있다[10]. 그러나 본 연구에서처럼 SMA의 고분자 반응을 통한 이미드화 및 이의 열적 성질에 관한 보고는 드물다.

2. 실험

2. 1. 시 약

이미드화 반응에 사용한 아민은 aniline, p-chloroaniline 및 p-toluidine으로서 Aldrich사의 시약급을 증류하여 정제하였다. Sodium acetate(NaOAc)는 Aldrich사 시약급을 실험전 120°C oven에서 하루정도 건조시켜 사용하였다. DMF 및 triethylamine(TEA)도 시약급을 4A molecular sieve를 사용 수분을 제거한 후 사용하였다. 이외에 acetic anhydride(Ac_2O), THF, n-hexane, methanol 등은 시약급을 그대로 사용하였다. 이미드화에 사용한 SMA 수지의 제원은 Table 1과 같다.

Table 1. SMA's Used in the Experiments

Designation	MW	MA content (mol%)	Maker
H 50	350,000	50	Aldrich
H 15	120,000	15	Arco Chem
L	1,900	25	Aldrich

2. 2. Imide-Modified SMA(SMI)의 합성

SMA 수지를 몇 회 나누어 DMF에 순차적으로 투입하여 녹였으며, 그 총량은 가교화 반응을 배제하기 위하여 용매에 대해 10%(w/w) 이하로 하였다. 질소 분위기 하에서 SMA 용액을 넣은 4구 반응조에 적정량의 아민을 30분간에 걸쳐 넣고 상온에서 약 3시간 동안 반응시켰다[11, 12]. 이 반응용액에 Ac_2O , NaOAc 및 TEA를 계획된 일정량 만큼 넣고, 환류 응축기를 설치한 후, 온도 및 시간을 변화시키면서 반응시켰다. 반응물은 약 10배의 비용매인 메탄올에 적하하여 침전을 얻고, 이것을 여과하여 분리한 후, THF에 용해 및 n-hexane에 침전을 3~4회 반복하여 세정하였다. 세정된 시료는 40°C 진공오븐에서 3일간 건조하였다.

2. 3. 분 석

2. 3. 1. CHN 원소 분석

Aniline, p-chloroaniline 그리고 p-toluidine과 SMA의 반응 정도를 알아보기 위하여 CHN의 원소 분석을 하였으며, 기기는 일본 Yanaco사의 MT-2 CHN Corder를 사용하였다.

2. 3. 2. 핵자기 공명 분석(NMR)

SMA의 이미드화 정도의 정량 및 free acid의 검증을 위하여 핵자기 공명분석을 하였다. 시료는 d_6 -DMSO에 녹였으며, 내부 표준시약으로는 TMS를, 기기는 독일 Bruker사의 AC-80 FT-NMR spectrophotometer를 사용하였다.

2. 3. 3. 적외선 분광 장치(IR)

단량체는 액상인 경우 KBr 디스크 사이에 점적한 상태로, 고상인 경우 KBr과 함께 분말을 만든 다음 200kg/m²의 압력으로 약 0.1mm의 두께를 갖는 펠렛 상태로 만들어 일본

Shimadzu사의 IR-410 diffraction grating IR spectrophotometer로 적외선 분광 분석을 하여 그 순도를 기준의 자료와 비교 검사하였다[13].

고분자는 THF에 약 1.5wt%로 녹인 후 KBr 디스크 위에서 직접 박막을 만들어 적외선 분광 분석을 하였다. 사용한 기기는 일본 JASCO사의 IR-810 IR spectrophotometer이었다.

2. 3. 4. 시차열 분석(DSC)

Perkin-Elmer DSC-4를 이용하여 고순도의 질소 기류하에서 실험을 하였다. 시료의 양은 10mg으로 하여 알루미늄 팬속에 고르게 퍼뜨려 열접촉이 좋게한 후, 뚜껑을 닫고 승온 속도 20 °C/min로 50°C에서 300°C 사이의 열량변화를 2~3회 측정하여, 변화를 보이는 구간의 중간지점들의 평균값으로 T_g 를 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 이미드화 반응 개요 및 분석

SMA 수지내의 maleic anhydride 반복 단위와 아민의 이미드화 반응은 Fig. 1에 나타낸 것과 같이 2단계로 진행되며, step 1 및 step 2로 지칭하였다. 첫 단계 반응은 잘 진행되나 두번째 단계는 고분자에서의 입체 장애 등으로 인해 쉽게 일어나지 않는다. 이미드화 반응으로의 전환율을 구하기 위해 시료를 THF에 완전히 녹인 후 KBr 디스크 위에서 직접 박막을 만들어 적외선 분광 스펙트럼 분석을 하였다. Fig. 2에서 SMA 자체 (a)는 1780 cm^{-1} 와 1860 cm^{-1} 의 전형적인 anhydride double peak를 볼 수 있다. 그리고 아민과 반응시킨 후 (b)에는 1715 cm^{-1} 의 이미드 peak와 미처 고리화가 일어나지 못한 부분의 존재를 알려주는 1680 cm^{-1} 의 free acid내 carbonyl peak와 820 cm^{-1} 의 -NH-wagging peak를 볼 수 있으며, 반응이 완결된 상태(c)에서는 (b)스펙트럼에 비해 상대적으로 1715 cm^{-1} peak는 증가하면서 동시에 820 cm^{-1} , 1680 cm^{-1} peak는 크게 감소하였음을 알 수 있다. 이 3가지 스펙트럼에서의 1715 cm^{-1} peak의 증가와 820 cm^{-1} peak의 증가 및 감소를 통해 이미드기로의 전환 정도를 볼 수 있으며 전환율은 반응 전후에서 변화가 없는 700 cm^{-1} 의

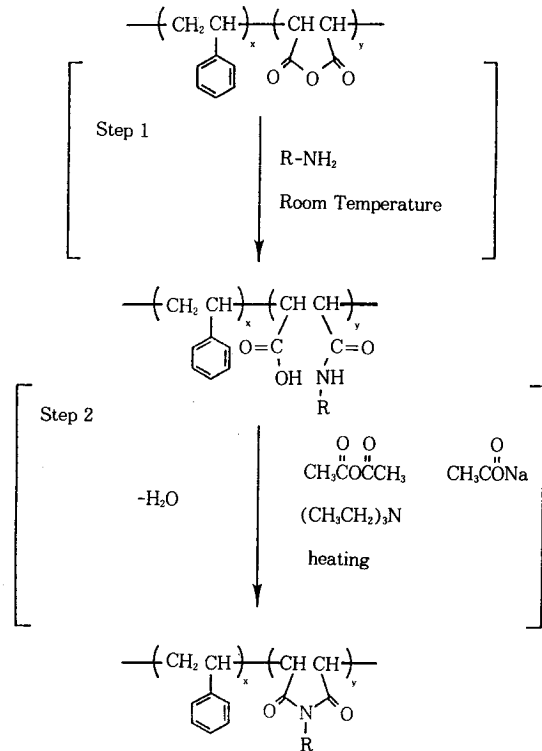


Fig. 1. Overall reaction scheme.

monosubstituted benzene ring의 out of plane bending peak의 흡광도(absorbance)를 기준으로 삼아 각 peak의 흡광도를 평균화(normalization)시켜 박막의 두께 및 분석 시료의 농도에 의한 흡광도의 변화를 배제시킨 값을 이용하여 구하였다.

한편 이미드기로의 절대 전환율을 구하기 위해, 적외선 분광 분석에서 고리화가 완결되었음을 안 시료를 골라 원소 분석과 핵자기 공명 분석을 행하였다. 시료의 핵자기 공명 스펙트럼은 d₆-DMSO에 녹인 상태에서 얻었으며 Fig. 3에 그 중 대표적인 것을 수록하였다. Fig. 3에서 p-totuidine으로부터 합성된 SMI의 NMR 분석 결과를 보면 7.0~8.0ppm 부근에서 2가지 종류의 phenyl기가 보이는데, 이것은 각각 styrene 반복 단위의 phenyl기(7.1ppm)와 이미드기에 속한 phenyl기(7.4ppm)로서 이 두 peak의 면적비로부터 이미드화도를 구할 수 있다. 즉 styrene과 이미드기내 phenyl기 간의 수소 개수의

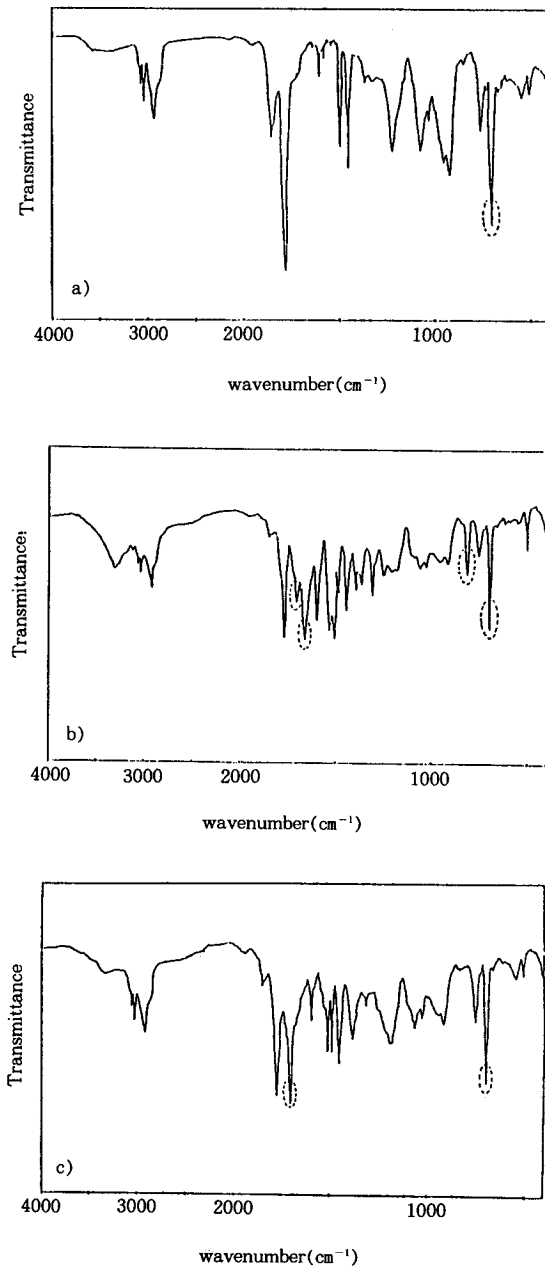


Fig. 2. IR Spectra of imidization reactions.
 a) before the reaction,
 b) incomplete imidization
 c) after reaction

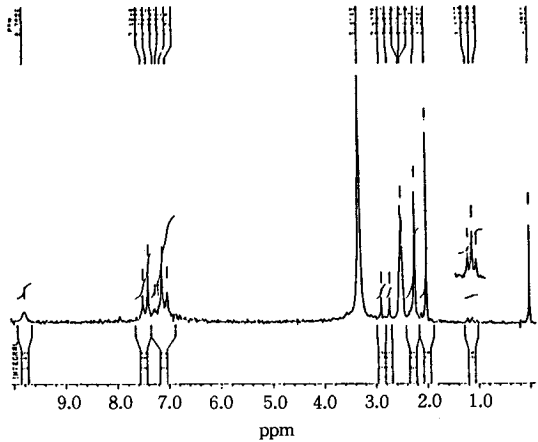


Fig. 3. Typical NMR spectrum of SMI.

비가 5 : 4이므로 이로부터 다음과 같은 식(1)이 얻어진다.

$$TI = \frac{5}{4} \times \frac{50 \times S_{TI}}{S_{St}} \quad (1)$$

TI : mol% of p-tolyl maleimide in SMI
 S_{St} : Integration of styrene phenyl group
 S_{TI} : Integration of p-tolyl group

또한 이미드기에만 N이 1개 존재하므로, 원소 분석에서 구한 시료내의 N함량을 다음의 식(2)~(4)에 대입하여 이미드기의 함량을 구할 수 있다.

$$PI = \frac{(9806 + 6.08 \times \alpha) \times N}{1400.67 - 75.11 \times N} \quad (2)$$

$$TI = \frac{(9806 + 6.08 \times \alpha) \times N}{1400.67 - 89.14 \times N} \quad (3)$$

$$CI = \frac{(9806 + 6.08 \times \alpha) \times N}{1400.67 - 110.56 \times N} \quad (4)$$

PI : mol% of phenyl maleimide in SMI
 TI : mol% of p-tolyl maleimide in SMI
 CI : mol% of p-chlorophenyl maleimide in SMI
 α : mol% of styrene in SMA
 N : mol% of nitrogen in elemental analyzed sample

이와 같은 분석 결과를 비교해 볼 때, 이미드

화도는 적외선 분광 분석, 원소 분석 그리고 핵자기 공명 분석 모두 거의 같았으나, 원소 분석의 경우 전환율이 다소 더 크게 나타난 경우도 있었다. 이는 시료의 세척 과정이 완전하지가 못하여 과량으로 사용한 아민의 일부가 잔존한 결과로 추정된다.

3. 2. 이미드화 반응요소의 영향

3. 2. 1. 이미드화의 Cyclodehydration 반응 단계 및 기초실험

일반적으로 저분자 물질의 경우 anhydride와 아민과의 반응은 저온에서도 쉽게 진행된다. 그러나 고분자 물질의 경우는 확산 속도가 낮고 반응점 부근에서의 입체 장애가 있으므로 훨씬 높은 온도 및 더 긴 반응 시간이 요구된다. 이미드화 반응은 앞서 Fig. 1에서 두 단계로 나누었는데, cyclodehydration 단계 즉 step 2가 주로 문제가 된다. 본 실험에서는 step 2의 반응을 촉진시키기 위해 acetic anhydride(Ac_2O), sodium acetate($NaOAc$) 및 triethylamine (TEA)을 사용하였는데, 이를 쓴 이유는 Fig. 4에 나타낸 바와같이 $NaOAc$ 에 의해 maleamic acid 단위로부터 carboxylate가 생성되고, 이것은 Ac_2O 와 반응하여 maleamic acid anhydride 중간체를 생성하여 cyclization 반응을 촉진해 주기 때문이다(14). 먼저 이미드화의 첫단계인 축합 반응에 대한 기초 실험으로부터, step 1의 경우 반응 온도는 실온, 반응 시간은 약 3~4 시간 정도이면 충분함을 알았다. Step 1 반응의 step 2에 대한 영향을 최소화하기 위하여 다음의 반응에 있어서 step 1의 반응조건은 상기와 같이 고정하였다. 다음 step 2에 있어서 반응온도가 $60^{\circ}C$ 이하의 경우 반응 시간을 10시간 이상으로 하여도 상당량의 미환화 구조가 존재함을 IR로부터 확인하였다. 그러나 $100^{\circ}C$ 이상의 고온의 경우는 반응 시간은 단축되나 이미드 이외의 isoimide 이성질체의 생성 및 anhydride 구조의 분해 가능성 때문에 제외하였다. 기초실험 결과, step 2의 경우 반응온도는 $80^{\circ}C$ 가 주어진 시간내에 적합한 반응온도임을 확인하였으며, 이 온도 조건을 고정하여 다음 절에 논의하는 각 반응 요소의 영향을 조사하였다.

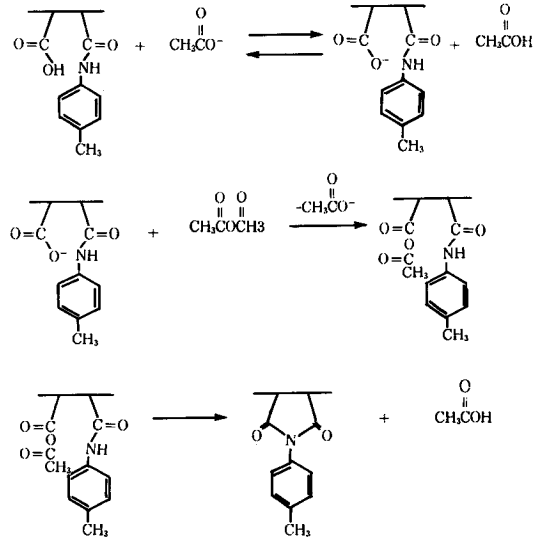


Fig. 4. Reaction scheme for the cyclodehydration step of imide ring formation.

3. 2. 2. Cyclodehydration Agents의 영향

이미드화의 두번째 단계인 이미드 환 형성을 위하여 Fig. 4의 reaction scheme에 나타낸 cyclodehydration agent들의 영향을 검토하였다. 첫번째로 acetic anhydride의 역할은 maleamic acid anhydride 중간체를 형성하여 acetate 이온이라는 좋은 leaving group을 제공함으로써 인접한 이미드기의 nucleophilicity를 증진시킨다는 점이다. SMA의 maleic anhydride 반복 단위 1 mole 당, 아민으로서 p-toluidine을 3 mole, $NaOAc$ 를 0.2, TEA를 1.1 mole의 비율로 고정하고 Ac_2O /maleic anhydride mole비를 변화시켰을 때 이미드 전환율에의 영향이 Table 2 및 Fig. 5에 나타나 있다. 위 data로부터 SMA내 anhydride양에 대해 acetic anhydride 사용량은 약 2배 정도가 적합함을 알 수 있다.

두번째로 sodium acetate의 역할은 maleamic acid 단위로부터 carboxylate 이온을 형성하여 acetic anhydride와의 반응을 촉진시키는 것으로서, Table 3에 보는 것과 같이 SMA의 anhy-

dride/p-toluidine/Ac₂O/TEA = 1/3/2/1.1의 조건에서 NaOAc를 사용하면 사용하지 않은 경우에 비해 이미드화가 현저히 증가한 결과를 얻어졌으며, SMA내 anhydride에 비해 약 0.2배 정도에서부터는 이미드화도가 일정한 수치를 나타내었다.

세번째로 triethylamine의 경우는 1차나 2차 아민에 비해 훨씬 강한 nucleophile로서, 1차적으로는 sodium acetate에서 생긴 acetic acid의 활성 수소(acidic proton)를 빼앗아 acetate 이온을 재생하여 가역 반응인 전체 반응 양상을 anhydride 중간체 형성 쪽으로 이동시키는 조촉매 역할을 하며, 2차적으로는 직접 sodium acetate의 역할도 일부 수행한다. 조촉매로서 triethylamine의 작용 결과를 Table 4에 나타내었으며 이로부터 triethylamine의 사용량은 SMA내 anhydride 양에 비해 mole비로 약 1.0 - 1.1배 정도가 됨을 알 수 있다.

Table 2. The Effect of Acetic Anhydride on the Cyclodehydration

Ac ₂ O/anhydride	0.0/1	0.5/1	1.0/1	1.6/1	2.0/1	3.0/1
1715cm ⁻¹ /700cm ⁻¹	0.000	0.301	0.376	0.539	0.593	0.619
820cm ⁻¹ /700cm ⁻¹	NR*	0.277	0.192	0.052	0.0161	0.0216

* reaction condition :

anhydride/p-toluidine/NaOAc/TEA = 1/3/
0.2/1.1

reaction time of step 1 = 3 hrs.

reaction temperature of step 1 = RT

reaction time of step 2 = 4 hrs.

reaction temperature of step 2 = 80°C

NR : no reaction

이상으로 cyclodehydration agent들의 영향을 고찰하였다. 다음으로는 이미드화에 사용하는 아민의 종류에 따른 영향에 관한 것인데 SMA의 anhydride/Ac₂O/NaOAc/TEA = 1/2/0.2/1.1의 비율 및 Table 4와 같은 반응 온도 및 시간의 조건하에서 아민으로서 p-toluidine과 aniline에 대한 이미드화 전환율을 비교하여 보면 Fig. 6과 같다. 여기에서 p-toluidine의 경우 an-

iline에 비해 약 1.5배 더 효율적인데 이것은 methyl기에 의한 전자 공여효과가 작용한 결과로 해석된다.

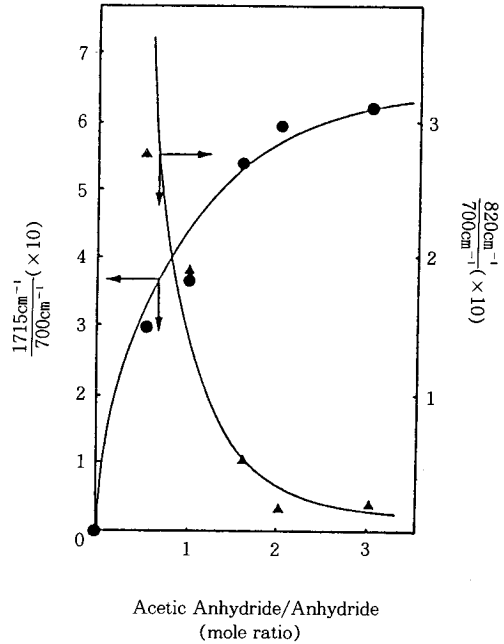


Fig. 5. The effect of acetic anhydride on the cyclodehydration.

Table 3. The Effect of Sodium Acetate on the Cyclodehydration

NaOAc/Anhydride	0.05/1	0.1/1	0.2/1	0.4/1
1715cm ⁻¹ /700cm ⁻¹	0.352	0.450	0.593	0.583

* reaction condition :

anhydride/p-toluidine/Ac₂O/TEA = 1/3/2
/1.1

reaction time of step 1 = 3 hrs.

reaction temperature of step 1 = RT

reaction time of step 2 = 4 hrs.

reaction temperature of step 2 = 80°C

Table 4. The Effect of Triethylamine on the Cyclodehydration

TEA/Anhydride	0.0/1	0.5/1	1.1/1	2.5/1
1715cm ⁻¹ /700cm ⁻¹	0.244	0.483	0.593	0.618
820cm ⁻¹ /700cm ⁻¹	0.451	0.0381	0.0161	0.0501

* reaction condition :

anhydride/p-toluidine/Ac₂O/TEA = 1/3/2/
0.2

reaction time of step 1 = 3 hrs.

reaction temperature of step 1 = RT

reaction time of step 2 = 4 hrs.

reaction temperature of step 2 = 80°C

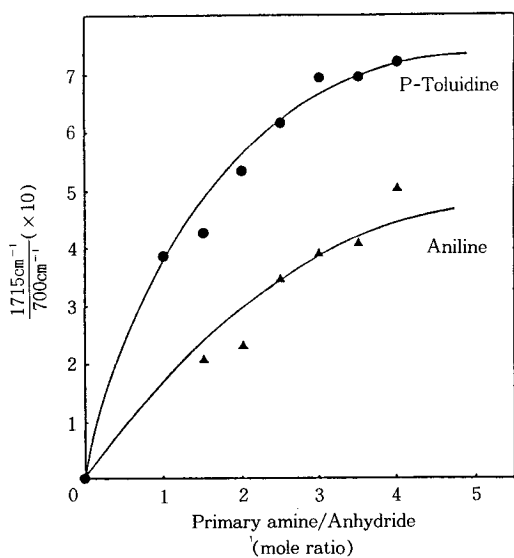


Fig. 6. The effect of primary amine on the imidization.

3. 3. SMI의 열적 성질

분자량이 다른 SMA 시료들을 몇 종류의 amine을 사용하여 이미드화 하였으며, 사용한 아민들에 따른 이미드화 전환율을 Table 5에 나타내었다. 또 Fig. 7에는 수평균 분자량이 1900, MA 함량이 25 mole%인 SMI 시료들의 DSC 열분석도가 나타내었는데, 이미드화도가 증가함에 따라 T_g는 소폭 증가함을 알 수 있으며 아민의 종류에 거의 영향을 받지 않음을 볼

수 있다. 반면에 분자량이 큰 SMA 시료를 이용한 Fig. 8의 열분석도 및 Table 5의 결과를 보면, 이미드화도에 따른 T_g의 상승의 그 변화 정도가 크지 않으나 아민의 종류에는 상당한 영향을 받아, 측쇄의 기가 phenyl < p-tolyl < p-chlorophenyl의 순으로 T_g가 증가하였다. 우선 이미드화도의 영향에 있어서 이미드화도가 높아짐에 따라 T_g의 상승폭이 크게 나타나지 않은 것은 anhydride나 imide 단위가 모두 환구조를 가지고 있으므로, 단일 결합 주위의 회전 에 의한 고분자쇄의 conformation의 변화에는 거의 같은 영향을 준다고 해석할 수 있다. 단, 높은 이미드화도가 유리한데, 고분자 개질의 면에서 볼 때 화학적으로 이미드기가 anhydride기보다 훨씬 더 안정하기 때문이다. 한편 고분자량의 SMI에 있어서 아민의 종류에 따라 T_g가 상당한 영향을 받음은 고분자쇄의 conformation의 영향뿐 아니라 고분자-고분자 상호작용 등 다른 요소가 작용하기 때문이라고 생각된다.

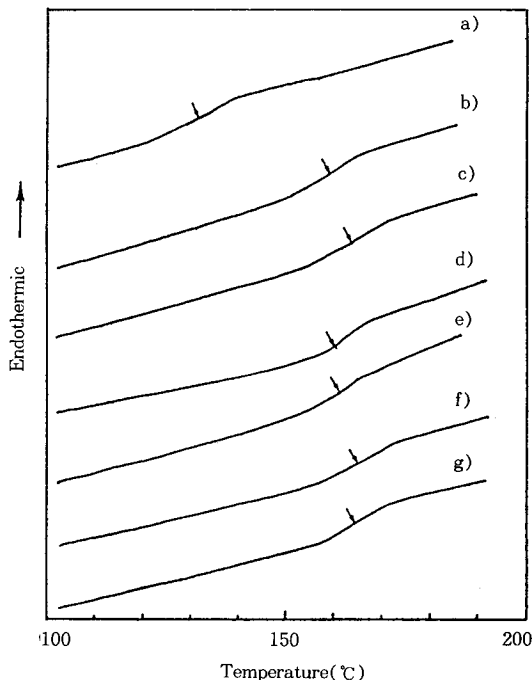


Fig. 7. DSC thermogram of L series samples of Table 5.

a) L, b) LA 1, c) LA 4, d) LT 1, e) LT 2, f) LT 3, g) LT 4.

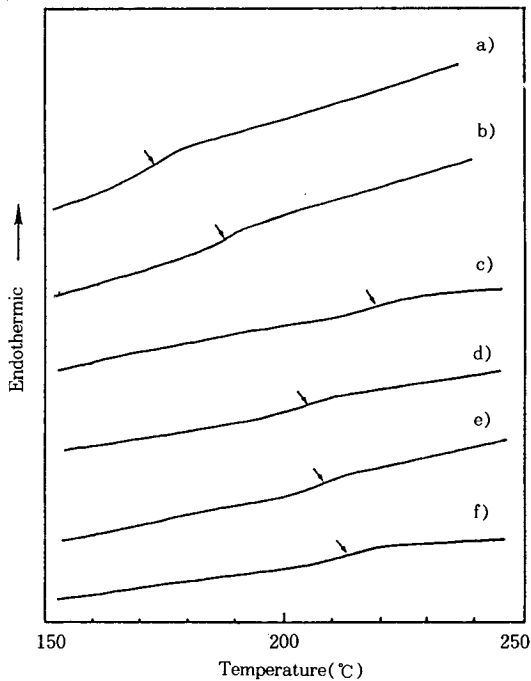


Fig. 8. DSC thermogram of H series samples of Table 5.

a) H 50, b) HA, c) HC, d) HT 1, e) HT, f) HT 5

Table 5. Characterization of Various SMI's

Designation	SMA	MA (mol%)	MI (mol%)	Conversion (%)	T _g (°C)
HT 1	H50	25.94	24.06 ^a	48.12	205.0
HT 3	H50	13.68	36.32 ^a	72.64	207.0
HT 5	H50	2.48	47.52 ^a	95.04	211.5
HC	H50	8.45	41.55 ^a	83.10	219.7
HA	H50	4.49	45.51 ^c	91.02	186.5
LT 1	L	16.80	8.20 ^a	32.80	159.5
LT 4	L	7.94	17.06 ^a	68.24	164.0
LA 1	L	16.97	8.03 ^c	32.12	158.3
LA 4	L	10.28	14.72 ^c	58.88	163.0

a : N-tolyl maleimide unit
 b : N-chlorophenyl maleimide unit
 c : N-phenyl maleimide unit

4. 결론

Poly(styrene-co-maleic anhydride)를 몇 종류의 방향족 아민을 사용하여 이미드화 하였으며 생성된 imide-modified SMA(SMI) 시료들의 열적 성질을 조사하였으며 결론은 다음과 같다.

- (1) 이미드화 반응은 축합 반응의 일단계와 탈수 고리화의 2단계로 나누어 조사하였으며, 1단계 반응은 상온에서 3-4hr 반응으로 충분하였으나, 2단계 반응은 반응 온도 이외에 환화 탈수(cyclodehydration agent) 및 사용한 아민 종류에 관계되어 전자 공여기를 가진 p-toluidine이 aniline보다도 빠른 이미드화를 보였다.
- (2) 2단계 반응에서의 최적 조건은 다음과 같았다.
 - (a) 반응 온도 : 80°C
 - (b) 환화 탈수제의 몰비 :
 SMA내 anhydride/acetic anhydride/sodium acetate/triethyl amine = 1.0/2.0/0.2/1.1
- (3) 생성된 SMI 시료들은 이미드화도가 증대됨에 따라 T_g가 증가하였으나 그 변화 정도는 크지 않았다.
- (4) SMI의 T_g는 이미드화에 사용된 아민의 종류에 영향을 받았으며 aniline < p-toluidine < p-chloroaniline의 순으로 T_g가 증가하였다.

감사의 글

본 연구는 동일문화 장학재단 및 산학 협동재단의 연구비 지원에 의해 이루어졌으므로 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. D. Kulich, P. Kelly and J. Pace, *Ency. Polym. Sci. Tech.* **1**, 388-426(1985).
2. *Mod. Plast. Ins.*, **13**(1), 29(1983).
3. *Eur. Patent* 164, 874(1985).

4. D. Fles et. al., *J. Polym. Sci. Part A*, **27**, 3227(1989)
5. Ger. Patent 2, 747, 822(1979)
6. W. H. Stass, U. S. Patent 4,436,871(1984)
7. J. D. Keitz, J. W. Barlow and D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 3131(1984).
8. S. Ikuma, Y. Aoki and N. Watanabe, U. S. Patent 4, 598, 126(1986)
9. Y. Aoki, *Macromolecules*, **21**, 1277(1988).
10. W. Krawiec et. al., *Makromol. Chem.* **116** (10), 2141(1989).
11. S. R. Turner et. al., *J. Polym. Sci.*, **22**, 2281 (1984).
12. J. F. Keana, *J. Org. Chem.*, **48**, 2261 (1983).
13. The Aldrich Library of IR Spectra, Third Ed., (1981).
14. C-P Yang and S-S Wang, *J. Polym. Sci. Part A*, **27**, 15(1989).