

Kaminsky 촉매계로 제조한 폴리프로필렌의 미세구조

이철규

청주대학교 이공대학 환경공학과
(1996. 2. 14. 접수)

Microstructure of Polypropylene Prepared with Kaminsky Catalyst System

Cheal-Gyu Lee

Department of Environmental Engineering, Chongju University, Chongju 360-764, Korea

(Received Feb. 14, 1996)

요약 : 본 논문에서는 Kaminsky 촉매계($\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 와 MAO(methylaluminoxane))를 합성하여 60°C에서 폴리프로필렌을 중합하였다. 본 연구에서는 중합한 폴리프로필렌의 미세구조를 ^{13}C NMR 분석 결과로부터 meso와 racemo I 구조가 나타난 것으로 보아 폴리프로필렌의 2, 1-삽입은 Kaminsky 촉매에 의해 입체 특이적으로 조절됨을 알 수 있다. 그리고, 2, 1-삽입 후에 체인 말단에 1, 2-삽입되는 폴리프로필렌은 입체 특이적인 조절이 덜 됨을 알 수 있다.

Abstract : Kaminsky catalyst system($\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ and MAO(methylaluminoxane)) was prepared. Propylene was polymerized at 60°C in this system. The microstructure was studied by using the ^{13}C NMR spectrometer. From the ^{13}C NMR data, the 2, 1-insertion of propylene was controlled stereospecific by Kaminsky catalyst due to the structures of meso and racemo I. After the 2, 1-insertion of propylene, 1, 2-insertion of the chain end was less stereospecifically controlled by the catalyst.

Key words : Kaminsky catalyst system, stereospecific, regiospecific, microstructure

1. 서론

균일계 촉매는 불균일계 촉매보다 용이하게 촉매의 구조적 특성을 변화시킴으로써 활성 및 입체 규칙성을 증가시킨 중합체를 제조할 수 있을 뿐만 아니라, 중합체의 물리적 특성을 다양하게 조절할 수 있는 장점을 가지고 있기 때문에 올레핀 중합 연구 분야는 세계적인 관심의 대상이 되고 있다.¹ 특히, Kaminsky 촉매계의 발명은 올레핀 중합에 대한 균일계 유기금속 화합물 촉매 연구 분야로 학계 및 산업계의 관심을 집중시켰으며, 촉매의 분자 구조 및 methylaluminoxane

(MAO)와의 작용, 그리고 중합체의 분석을 통한 활발한 연구는 새로운 촉매의 개발을 가능하게 하였고, 올레핀 중합체의 활성이나 입체 규칙성을 높이고, 다양한 특성을 가지는 기능성 고분자의 설계와 중합 공정 개발 등 산업화 단계에 이르렀다.²⁻⁴

중합체에 대한 NMR 스펙트럼의 chemical shift assignment는 중합 메커니즘의 통계적 모델에 관한 연구 및 실험된 stereosequence resonance에 관한 연구로부터 밝혀져 왔다.⁵⁻⁸ 폴리프로필렌의 ^{13}C NMR bands는 다섯 인접 monomer unit를 기본단위로 할 경우 10개의 stereospecific arrangement(입체 배열)로 구

분될 수 있으며 통계적 모델에 의한 atactic polymer의 methyl pentad resolution에서는 mrrm과 rrrr pentad가 같은 chemical shift를 가지므로 단지 아홉 개의 bands가 관측된다.

Group 4B bis(cyclopentadienyl) M(IV) 유도체 (M=Ti, Zr)와 MAO를 사용하여 생성된 폴리프로필렌은 atactic이며^{9,11}, 25, 0, -45°C의 온도에서 Cp₂Ti(Ph)₂ 촉매에 의하여 중합된 폴리프로필렌의 methyl pentad 영역의 ¹³C NMR 스펙트럼 연구에 의해 0°C에서 rr triad의 intensity는 25°C보다 급격히 감소하였다. -45°C에서는 isotactic sequence(mmmm)가 급격히 증가하고 mmmr mrrm을 제외하고는 다른 band들은 거의 나타나지 않는다. Ewen 등은 이 온도 범위에서 이론적인 Bernoullian statistical equation과 실험적인 intensity를 비교하여 중합의 입체 특이성 메카니즘은 가장 늦게 삽입된 모노머 configuration의 steric inversion에 의해 지배되는 chain-end control mechanism이라고 보고하였다.^{8,11,12}

Et(Ind)₂TiCl₂를 합성하면 rac과 meso 형태의 입체 이성질체가 얻어진다. Et(Ind)₂TiCl₂ 촉매로 -60°C에서 중합한 폴리프로필렌은 methyl triad의 상대적 intensity로 볼 때 56%의 광학 활성 rac-Et(Ind)₂TiCl₂와 44%의 광학 비활성 meso-Et(Ind)₂TiCl₂에 의하여 제조된 것이며, 63%의 isotactic 폴리프로필렌과 37%의 atactic 폴리프로필렌이 생성되는 것으로 보아 촉매의 광학 활성과 폴리프로필렌의 구조의 비율이 일치하며 rac과 meso 입체 이성질체는 propagation과 termination이 같은 속도로 일어남을 알 수가 있다. 그리고 pentane으로 추출한 폴리프로필렌은 methyl pentad 구조와 intensity의 분석으로부터 isotactic microstructure를 가지며, 중합의 입체 특이성 메카니즘은 촉매의 광학 활성이 입체 선택성을 조절한다고 보고하였다.¹²

Brinzingger 등은 광학활성을 가지는 ansa compound인 rac-Et(Ind)₂ZrCl₂와 rac-Et(IndH)₂ZrCl₂를 합성하였고, Kaminsky와 Ewen 등은 Et(Ind)₂ZrCl₂/MAO와 Et(IndH)₂ZrCl₂/MAO가 입체 선택성 폴리프로필렌의 중합에 활성을 나타냄을 보고한 바 있다.^{13~17} 이와 같이 촉매가 입체 선택성을 나타내는 것은 광학 활성을 가진 ansa-indenyl 리간드가 Zr 금속 이온에 결합함으로써 Re 또는 Si의 enantiomorphic

face가 생기고, 비닐 모노머가 Re 또는 Si면을 선택적으로 배위하고 삽입되는 enantiomorphic site control에 의해 입체 화학적 작용이 일어나기 때문이다.

Woo 등은 공촉매, MAO와 Cp₂ZrCl₂ 촉매계에 있어서 에틸렌 중합의 활성화 에너지는 5.9±0.7kcal/mol이었으며, 활성화 에너지는 11.6±0.4kcal/mol임을 보고하였다.^{18~21}

본 논문에서는 rac-Et(Ind)₂ZrCl₂ 촉매와 MAO를 합성하고 촉매의 활성점에서 폴리프로필렌이 중합되는 고분자 사슬의 성장 메카니즘에 대한 정보를 얻기 위하여 생성된 폴리프로필렌의 미세구조를 ¹³C-NMR 방법으로 연구하고자 하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1. 시약 및 기기

사용되는 폴리프로필렌은 (주)대한 유화가 제공한 것을 Fisher사의 RIDOX 산소 제거관과 분자체관을 통과하여 수분과 산소 성분을 제거한 후 사용하였고, 용매로 쓰이는 톨루엔(Baker Analyzed Reagent)은 나트륨 금속을 넣어 질소 중에 환류시킨 다음 사용하였다. THF는 Baker Analyzed Reagent의 제품을 사용했고 Lithium aluminum hydride(LiAlH₄)를 이용하여 증류한 후 사용하였다. Indene, n-butyllithium, hexa methyl phosphoric triamide(HMPA), 1, 2-dibromoethane, NH₄Cl, MgSO₄, CuSO₄·5H₂O, ZrCl₄, AlMe₃(TMA) 등은 Aldrich사에서 구입하여 정제 과정 없이 사용하였다. 또한 분석에 사용한 기기는 Bruker AM-300 FT-NMR Spectrometer, JEOL JMS-DX 303 mass spectrometer, Bruker AMX-500 FT-MHz spectrometer를 사용하였다.

2.2. 촉매 합성

2.2.1. MAO(methylaluminoxane)

물을 TMA에 부가할 때 -60°C에서 약 1시간 동안 dropwise시켜서 MAO를 제조하였다. MAO는 H₂O와 TMA간의 제어된 가수분해방법으로 제조하여야 하며, 완전한 반응이 일어날 경우는 극심한 발열반응으로 불꽃이 생기면서 aluminum oxide가 생긴다. 따라서, 부분 수화반응을 시켜야 한다. MAO가 용해되어 있는 톨루엔 용액을 일정량 취한 후, 톨루엔을 제거한 다음

MAO를 완전히 산화시켜서 얻어진 Al_2O_3 를 중량 측정 법으로 알루미늄의 농도를 구한다.

2.2.2. 1, 2-Bis(3-indenyl)ethane

유기 리간드인 1, 2-bis-(3-indenyl)ethane은 THF / HMPA 혼합 용매에서 indenyllithium과 1, 2-dibromoethane을 반응시켜 합성하였다.¹³⁻¹⁷

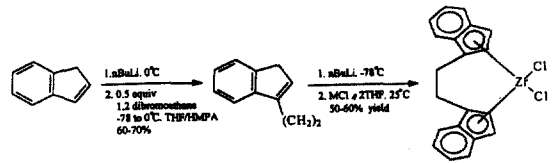
N_2 분위기하의 $0^\circ C$ 에서 Indene(23.2g, 0.2mol)을 350mL의 건조 THF에 녹인 용액을 교반하면서, n-butyllithium(88mL, 2.5M hexane solution)을 30분 동안에 걸쳐서 가하였다. 그리고 이 용액에 HMPA(38mL, 0.22mol)를 가한 짙은 적갈색 용액을 $-78^\circ C$ 로 냉각하고, 50mL의 THF에 포함된 1, 2-dibromoethane(9.5mL, 0.11mol)을 1시간 동안 가하였다. 심홍색의 용액을 상온으로 서서히 올린 다음 다시 $0^\circ C$ 로 온도를 낮추고 포화된 NH_4Cl (100mL) 용액을 가하였다. $30\sim 60^\circ C$ 에서 두 층으로 분리된 용액을 petroleum ether로 희석하고, 상등액인 유기층을 물로 여러 번 씻은 다음 포화된 $CuSO_4$ 용액을 가하여 HMPA를 제거하였다. 그리고 상등액인 유기층에 $MgSO_4$ 를 가하여 물 성분을 제거하고 여과한 다음 감압 농축하여 얻어진 oily solid를 에탄올 용액으로 결정화하여 1, 2-bis(3-indenyl)ethane을 얻었다.

1, 2-bis(3-indenyl)ethane을 $CDCl_3$ 에 녹여 1H NMR의 spectrum을 얻었으며, 또한 1, 2-bis(3-indenyl)ethane의 mass spectrum도 얻었다.

합성한 백색의 1, 2-bis(3-indenyl)ethane을 1H NMR로 측정 한 스펙트럼에서 NMR peak들은 문헌상에 보고된 7.48(d, 2H) 7.40(d, 2H) 7.31(t, 2H) 6.29(s, 2H) 3.35(s, 4H) 2.95ppm(s, 4H) 값과 일치하게 나타났다. 1, 2-bis(3-indenyl)ethane의 mass 스펙트럼에서 parent ion의 m/e가 258에 나타났다. 이상과 같이 1H NMR 스펙트럼과 mass 스펙트럼의 결과로부터 원하는 1, 2-bis(3-indenyl)ethane이 합성되었음을 알 수 있었다.

2.2.3. $Et(Ind)_2ZrCl_2$

Bridge가 공유결합된 고리 리간드를 포함하는 ansa-metallocene 유도체는 입체적으로 견고하고 광학 활성을 가지는 유기 금속 화합물로 광학 활성 hydride 나 alkyl-transfer agent로 사용된다. 본 실험에서는 THF adduct 형태의 zirconium tetrachloride ($ZrCl_4 \cdot 2THF$) 용액을 교반하면서 THF 용액상의 bis(indenyl)ethane 음이온 리간드로 서서히 가하여



Scheme 1.

ethylenebis(indenyl)zirconium dichloride를 합성하였고¹³⁻¹⁷, 그 구조를 Scheme 1에 나타내었다.

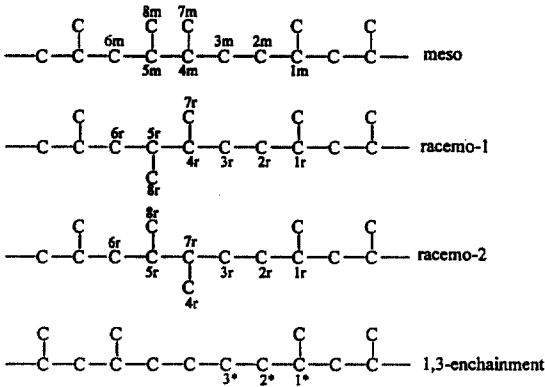
$ZrCl_4$ (49g, 21mmol)을 three-neck flask에 넣은 후 $-196^\circ C$ 로 냉각하고 THF(60mL)를 넣었다. 50mL THF 용액에 bis(indenyl)ethane(5.53g, 21mmol)을 녹이고, $-78^\circ C$ 에서 butyllithium(2.5M, 19mL hexane solution)을 약 15분 동안 가한 후에 상온으로 온도를 올리면 암적색의 용액이 되며, 상온에서 $ZrCl_4 \cdot 2THF$ 와 혼합하여 2시간 정도 교반한 후 HCl gas를 bubbling하고 과량의 HCl gas를 진공으로 제거하였다. 이때 생성된 bright-yellow 침전물을 4N HCl, water, ethanol, diethyl ether로 충분히 씻어 생성물을 얻었다.¹³⁻¹⁷

합성한 밝은 황색의 $Et(Ind)_2ZrCl_2$ 를 $CDCl_3$ 에 녹인 후 TMS(tetra methyl silane)을 넣은 다음 1H NMR의 spectrum을 얻었다.

$Et(Ind)_2ZrCl_2$ 의 mass spectrum은 합성한 밝은 황색의 $Et(Ind)_2ZrCl_2$ 를 $CDCl_3$ 에 녹인 후 1H NMR로 찍은 spectrum에서 spectrum에 나타난 peak들은 7.1~7.6ppm에서 indenyl ligand의 C_6 ring의 8H, 6.19와 6.57ppm에서 indenyl ligand에 있는 C_5 ring의 2H, 3.74ppm에서 bridge된 C_2H_4 의 4H가 나타났으며 이미 발표된 문헌의 데이터와 잘 일치하였다.¹⁴

$Et(Ind)_2TiCl_2$ 의 NMR spectrum에서 ethylene bis indenyl 리간드에 포함된 cyclopentadienyl의 α , β proton peak가 6.49와 6.91ppm, 그리고 6.07과 6.74ppm에서 나타난 것은 입체 이성질체가 존재하는 증거가 되며, $Et(Ind)_2ZrCl_2$ 의 NMR spectrum에서 proton peak의 위치가 6.19와 6.57의 한 쌍으로 나타나는 것은 입체 이성질체가 존재하지 않는 것을 나타내 준다.¹⁴

$Et(Ind)_2ZrCl_2$ 의 mass 스펙트럼에서 parent ion의 m/e가 416~422이고, isotope distribution이 나타났으며 Brintzinger 등이 보고한 문헌값과 잘 일치하였다. 이상의 1H NMR 스펙트럼과 mass 스펙트럼의 결



Scheme 2.

분리되어 나타났으며 정상적인 1, 2-삽입에 소량의 2, 1-삽입이 일어나는 위치 불규칙성 구조 단위가 포함되어 있고 가능한 구조를 Scheme 2에 나타내었다.

Meso는 폴리프로필렌의 정상적인 1, 2-삽입이 입체 규칙적으로 이루어지는 두 개의 프로필렌 단위체에 이어 2, 1-삽입이 입체 규칙적으로 이루어지고 다시 정상적인 1, 2-삽입이 입체 규칙적으로 이루어지는 구조를 나타내고, racemo-1은 폴리프로필렌의 정상적인 1, 2-삽입이 입체 규칙적으로 이루어지는 두 개의 프로필렌 단위체에 이어 2, 1-삽입이 입체 규칙적으로 이루어지고 다시 정상적인 1, 2-삽입이 입체 불규칙적으로 이루어지는 구조를 나타낸다. 또한 racemo-2는 폴리프로필렌의 정상적인 1, 2-삽입이 입체 규칙적으로 이루어지는 두 개의 프로필렌 단위체에 이어 2, 1-삽입이 입체 불규칙적으로 이루어지고 다시 정상적인 1, 2-삽입

이 입체 규칙적으로 이루어지는 구조를 나타낸다.

Meso와 racemic 두 가지 형태의 입체 불규칙성 단위는 Zambelli, Kashiwa, Ewen 등에 의하여 연구되어 왔으며, racemic 형태의 입체화학 배열에서는 두 가지 다른 형태의 입체 불규칙적인 배열이 연구되어지고 있다.^{8,23,24} Racemo-1의 구조의 특징은 2, 1-삽입이 입체 특이성에 의하여 생긴 것이고, racemo-2의 구조는 2, 1-삽입이 비입체 특이성에 의하여 생긴 것이다. Kashiwa 등은 위치 불규칙한 racemic 구조를 예측하기 위하여 가능한 구조에 대하여 chemical shift를 계산하였으며, 이 값을 본 실험에서 구한 chemical shift와 비교하여 Table 1에 나타내었다.

Table 1에 나타난 chemical shift값은 Kashiwa 등이 계산한 chemical shift의 비교로부터 racemo-1의 구조와 일치함을 알 수 있다.

2, 1-삽입과 1, 3-삽입의 비율은 다음 식으로부터 구하였다.

$$2, 1\text{-insertion}(\%) = \frac{0.5 \cdot I_{\alpha\beta}}{I_{\alpha\alpha} + I_{\alpha\beta} + I_{\alpha\delta}} \times 100 \dots\dots\dots(1)$$

$$1, 3\text{-insertion}(\%) = \frac{0.5 \cdot I_{\alpha\beta}}{I_{\alpha\alpha} + I_{\alpha\beta} + I_{\alpha\delta}} \times 100 \dots\dots\dots(2)$$

여기에서 $\alpha\alpha$ 는 6m, 6r, 그리고 입체 규칙적인 1, 2-삽입 사이에 나타나는 CH₂의 탄소를 의미하며, $\alpha\beta$ 는 3m, 2m, 그리고 2r로 1, 2-삽입과 2, 1-삽입 사이에 존재하는 CH₂ 탄소를 의미하며, $\alpha\delta$ 는 1, 3-enchainment

Table 1. Chemical shift of regioirregular structure

peak no.	carbon species	chemical shift (ppm)		
		obs.	calc.	
			this work	racemo-1
1r	CH	31.08	31.32	31.27
2r	CH ₂	35.25	35.09	35.01
3r	CH ₂	32.33	32.13	32.28
4r	CH	38.73	38.08	37.60
5r	CH	34.36	34.92	35.20
6r	CH ₂	43.07	43.19	43.63
7r	CH ₂	14.86	15.34	16.05
8r	CH ₃	15.47	15.12	14.76

에 나타나는 2* 탄소들을 의미한다. 계산에 사용된 I_{ms} 는 40.96, 43.07, 46.40ppm에 나타나는 peak 세기의 합이고, I_{ss} 는 30.24, 32.33, 35.25, 35.74ppm에서 나타나는 peak 세기의 합이며, I_{ss} 는 37.25에 나타나는 peak의 세기이다.

위 식의 계산으로부터 2, 1-삽입은 1.09%값을 나타내었으며, meso와 racemic의 비율은 6m : 6r peak의 비교로부터 16 : 7의 값으로 나타났다. Fig. 1에 나타난 작은 peak들 중 meso 구조에 의한 chemical shift는 1m~8m($\delta = 31.29, 35.74, 30.24, 38.16, 35.58, 40.96, 17.36$, 그리고 17.54ppm)의 위치에 각각 나타났다. 또한, 1, 3-enchainment에 의해서 생긴 것은 1*~3*($\delta = 30.67, 37.25$, 그리고 27.60ppm)에서 확인되었다. 또한 1, 3-enchainment는 0.33%를 나타내었다. 그리고 a~d의 peak는 폴리프로필렌의 사슬 말단기를 나타낸다.

Et(Ind)₂ZrCl₂/MAO 촉매계를 사용하여 60°C에서 중합한 폴리프로필렌을 ¹³C NMR로 분석한 methyl pentad 영역의 스펙트럼을 Fig. 2에 나타내었다.

¹³C NMR methyl pentad 영역의 스펙트럼에서 mmmm : mmrr : mrrm의 비율이 대략적으로 2 : 2 : 1의 값으로 통계적 모델에서 enantiomorphous sites에

의하여 조절됨을 나타내었다. 그리고 폴리프로필렌의 methyl carbon resonance는 mmmm, mmmr, mmrr, mrrm+rmmr, rrrr, mrrm 등의 6개 peak가 잘 구분되어 나타났고, 분율이 0.81, 0.09, 0.05, 0.01, 0.01, 그리고 0.02로써 전형적인 isotactic 폴리프로필렌의 peak 형태를 나타낸다. 또한, mm이 0.90, mr이 0.07, 그리고 rr이 0.03을 나타내고 methyl pentad intensity 중에서 mmmm peak의 intensity가 0.81로 가장 강하게 나타났으며 Isotactic Index가 0.94의 고입체 규칙성을 나타내었다.

4. 결론

본 연구에서는 Kaminsky 촉매계로 알려져 있는 Et(Ind)₂ZrCl₂/MAO 촉매계를 합성하여 프로필렌 중합을 수행하였다. 60°C에서 액상 중합한 폴리프로필렌의 ¹³C NMR 스펙트럼의 분석 결과, meso와 racemic 형태 2, 1-삽입과 1, 3-삽입된 monomer unit [-(CH₂)₄-] 등 탄소 사슬의 입체와 위치 규칙성 및 입체와 위치 불규칙성의 단위체가 존재함을 확인하였다. 또한 ¹³C NMR 결과로부터 정상적인 1, 2-삽입 후

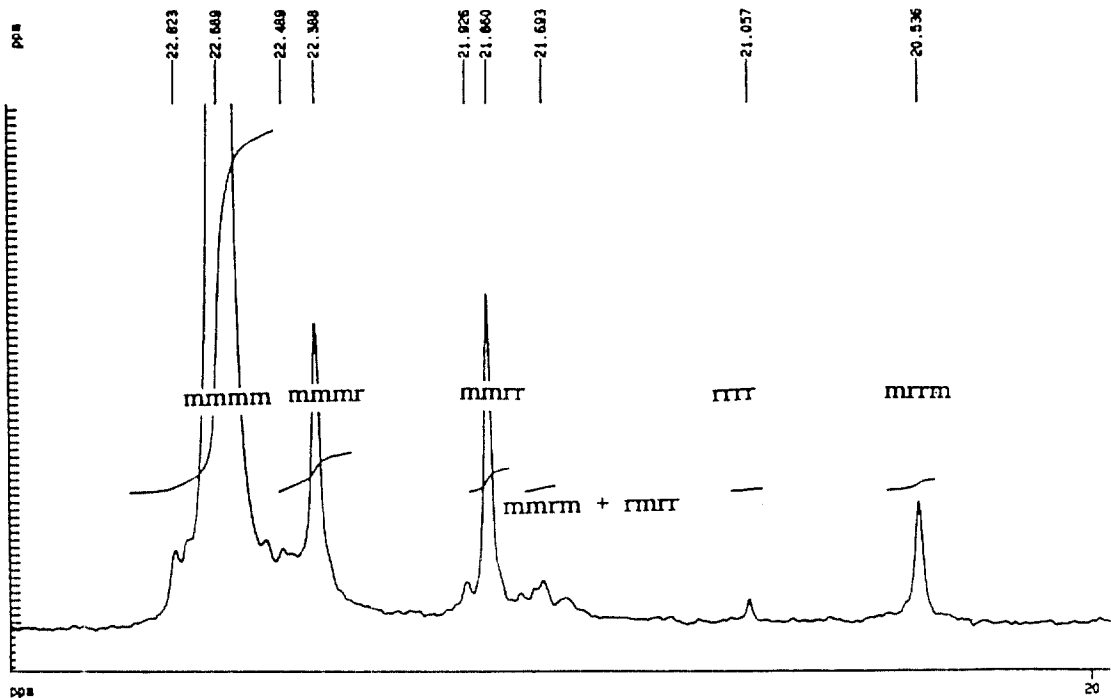


Fig. 2. ¹³C NMR spectrum of the methyl region for polypropylene at 60°C

에 2, 1-삼입되는 프로필렌 단위체의 입체조절은 meso와 racemo 1 구조의 존재로부터 촉매에 의해 입체규칙적으로 조절됨을 알 수 있고, 2, 1-삼입된 후에 1, 2-삼입되는 프로필렌 입체조절은 meso와 racemic의 비율을 나타내는 6m : 6r의 peak 크기가 16 : 7로 racemic 구조가 존재함으로써 정상적인 1, 2-삼입의 meso 구조보다 덜 입체 규칙성을 나타냄을 알 수 있다. 이러한 결과는 근접한 2개의 메틸기에 의하여 입체 장애를 받으므로 덜 입체규칙적으로 조절되는 것으로 설명할 수 있다.

감사의 글

본 연구는 청주대학교 학술연구보조비 지원으로 이뤄졌으며, 이에 깊은 감사를 드립니다.

참고문헌

1. M. Antberg, V. Dolle, R. Klein, J. Rohrmann, W. Spaleck, and A. Winter, "Proceedings of Internatioanl Symposium on Recent Development of Olefin Polymerization Catalysts", T. Keii and K. Soga eds., Kodansha Elsevier, Tokyo, p. 501, 1990.
2. W. Kaminsky, K. Kulper, H. H. Brintzinger, and F. R. W. P. Wild, *Angew. Chem.*, **97**, 507 (1985).
3. J. A. Ewen, "Catalytic Polymerization of Olefins", T. Keii and K. Soga eds., Kodansha Elsevier, Tokyo, p. 271, 1986.
4. J. C. W. Chien, G. H. Llinas, M. D. Rausch, G. Y. Lin, and H. H. Winter, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 8569(1991).
5. A. Zambelli, P. Locatelli, G. Bajo and A. Bovey, *Macromolecules*, **8**, 687(1975).
6. C. Wolfsgruber, G. Zannoni, E. Rigamonti and A. Zambelli, *Makromol. Chem*, **176**, 2765(1975).
7. T. Askura, Y. Nishiyama and Y. Doi, *Macromolecules*, **20**, 616(1987).
8. A. Grassi, A. Zambelli, L. Resconi, E. Albizzati and R. Mazzocchi, *Macromolecules*, **21**, 617 (1988).
9. H. Shnn and W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.*, **18**, 99(1988).
10. P. Pino and R. Mulhaupt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **19**, 859(1980).
11. J. A. Ewen, Workshop on Present State and Trend in Olefin polymerization. Como. Italy (1989).
12. G. Natta, I. Pasquon and A. Zambelli, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1488(1962).
13. W. Roll, L. Zsolnai, G. Hutter and H. H. Brinzinger, *J. Organomet. Chem.*, **65**, 322(1987).
14. F. W. R. P. Wild, M. Masiucioneck, G. Hutter and H. H. Brinzinger, *J. Organomet. Chem.*, **63**, 288(1985).
15. F. E. R. P. Wild, L. Zsulnai, G. Hutter and H. H. Brinzinger, *J. Organomet. Chem.*, **233**, 232 (1982).
16. H. Scnutenhaus and H. H. Brinzinger, *Angew. Chem.*, **91**, 837(1979).
17. S. Collins, B. A. Kuntz, N. J. Taylor and D. G. Ward, *J. Organomet. Chem.*, **21**, 342(1988).
18. H. K. Choi and S. I. Woo, Polymer Society of Korea, Fall Symp., Paper No P2-1(1991).
19. H. K. Choi, C. G. Lee, T. K. Han, D. W. Chung and S. I. Woo, The Polymer Society of Korea, Fall Symp., Paper No. 1PS-22(1992).
20. T. K. Han, C. G. Lee, H. K. Choi, D. W. Chung and S. I. Woo, The Polymer Society of Korea, Fall Symp., Paper No. 1P2-12(1992).
21. H. N. Cheng and M. A. Bennett, *Makromol. Chem.*, **188**, 135(1987).
22. A. Mizuno, T. Tsutsui and N. Kashiwa, *Polymer*, **33**, 254(1992).
23. T. Tsutsui, N. Ishimaru, A. Mizuno, A. Toyota and N. Kashiwa, *Polymer*, **30**, 1350(1989).
24. H. N. Cheng and M. A. Bennet, *Makromol. Chem.*, **190**, 1931(1989).