

성장단계 고분자쇄의 변환반응

김 정 수

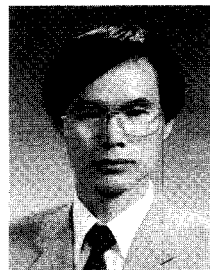
1. 서 론

고분자 물질은 생산량으로 볼 때 4대 범용수지를 중심으로 한 단중합체(homopolymer)가 거의 대부분을 점유하고 있으며 공중합체의 경우도 라디칼중합에 의한 랜덤 공중합체가 대부분을 차지하고 있다. 그러나 고분자재료가 플라스틱을 중심으로 섬유, 고무 등의 일반용에서 특수한 물성이나 기능을 가진 재료로 사용이 확대되면서 정교하게 디자인된 특수한 구조의 고분자가 필요하게 되었고, 그러한 구조의 고분자를 만들기 위한 합성기술이 확립되지 않으면 디자인된 고분자의 구조는 그림의 떡에 불과할 수도 있다. 합성단계에서 고분자의 구조를 원하는 데로 조정할 수 있는 기술로 해결되어야 할 많은 것들이 있지만 그중의 대표적인 것으로는 생체내에서 일어나는 DNA나 단백질의 합성에서 처럼 정교한 서열의 제어나, 입체규칙성의 완전한 제어를 들 수 있다. 표 1에는 1984년 일본 고분자과학 분야의 중사자를 상대로 1984년을 기점으로 향후 50년 이내에 달성될 것으로 예상하고 있는 여러 기술 중에서 고분자 합성이나 고분자의 반응과 관련된 항목들을 나열하고 있다.¹ 앞으로 이들의 예상이 어느정도 맞아 떨어질지, 또 고분자의 합성을 전공하는 학자들의 예상은 여기에서 얼마나 차이가 나는지 관찰하고 토의해 볼 만한 일이다.

생체계에서의 고분자 합성은 거의 완벽하게 프로그램된대로 진행되지만 일반 공업적인 합성에 있어서는 아직 이 정도의 정교성에는 훨씬 못 미친다. 그러나 현대 고분자 합성기술의 진보와 함께 미세구조의 콘트롤이 합성단계에서 가능하게 되었으며 정교하게 구조제어가 된 블록공중합체의 합성은 그러한 기술의 대표적인 예의 하나이다. 각 블록의 분자량이 잘 제어되고 부반응이 비교적 일어나지 않는 전형적인 블록공중합체의 합성법은 음이온

표 1. 금후 50년 이내에 달성 가능하다고 생각되는 50건의 기술중 고분자 합성 및 반응관련 분야 8건

항 목	구체적인 사항
완전한 서열제어 중합법의 발명	공중합반응에 있어서 단량체의 서열을 완전히 제어하거나 임의의 1차구조를 가진 고분자를 생물체의 힘을 빌어 합성하는 방법을 발명한다.
입체규칙성 100%의 고분자합성법의 발명	100% 이소택틱 폴리프로필렌과 같은 완전한 입체규칙성 고분자의 합성방법이 발명된다.
순수한 이차원 고분자 합성법의 발명	흑연과 같은 순수한 2차원 평면으로 성장시켜 중합하는 고분자합성법이 발명된다.
초고분자량 고분자의 합성	분자량 1조 이상 고분자량의 직쇄상 고분자가 합성된다.
인공광합성에 의한 고분자의 직접합성	물이나 공기(CO ₂ , N ₂)를 원료로 빛에너지에 의해 당이나 단백질과 같은 고분자를 직접 합성하는 방법이 발명된다.
셀룰로오스의 전합성	셀룰로오스가 완전히 인공적으로 합성된다.
가역적중합 및 해중합 고분자의 합성	특정한 조건에서는 중합되며 다른 조건에서는 단량체로 용이하게 해중합되는 도미노형 고분자라 불리는 가역적중합, 해중합 기능의 범용성 고분자가 합성된다.
자기수복력이 있는 고분자의 합성	예를들면 방사선에 의하여 일정한 수준까지 열화가 되었을 때 스스로 복구되어 성능이 회복되는 고분자가 합성된다.



김정수

1979 서울대학교 섬유공학과(학사)
 1981 한국과학기술원 화학과(석사)
 1981~ (주)럭키 중앙연구소
 1985
 1990 스투트가르트대학 화학과
 (이학박사)
 1991~ 충남대학교 고분자공학과 부교수
 현재

Transformation Reactions of Propagating Polymer Chains

충남대학교 고분자공학과(Jeong-Soo Kim, Department of Polymer Sci. & Eng., Chungnam National Univ., Goong-Dong 220, Yusung-Gu, Daejeon 305-764, Korea)

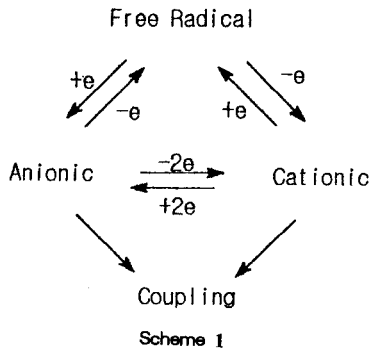
표 2. 성장단의 종류에 따라 분류된 중요한 연쇄중합형 단량체들의 일반적인 중합성

Monomers	Polymerization Mechanism			
	radical	anionic	cationic	metal-complex
Ethylene	●		○	●
Propylene				●
Butadiene	●	○		●
Isoprene	○	○		●
Styrene	●	○	○	●
Vinylchloride	●			○
Vinylidenechloride	●			
Tetrafluoroethylene	●			
Vinyl Ethers			●	○
Vinyl Carbazoles	●			○
Vinylpyrrolidone	●		○	
Vinyl Esters	●			
Acrylic Acid Esters	●			
Methacrylic Acid Esters	●			○
Acrylonitrile	●	○		
Cyclopentene				●
Oxiranes(EO, PO)		●	○	○
Tetrahydrofuran		○	●	○
ε-Caprolactam		●	●	○
Lactones		○	○	○
Cyclic Siloxane(D ₃ , D ₄)	●	○		○
Cyclic Phosphazene		○		

※ 도형 ●는 공업화된 중합법을 나타내며, 표에 나타난 중합성은 일반적인 경향을 나타낸 것이며 절대적인 원칙을 나타내지는 않는다.

리빙 중합법이다. 그러나 음이온 중합에 의하여 일반적인 연쇄중합형의 단량체들이 모두 중합이 가능한 것이 아니라서 보다 다양한 블록공중합체 고분자 화합물의 합성을 위해서는 음이온 중합법이 아닌 다른 방법을 사용해야 하는 경우가 많다. 표 2에는 고분자 화학 교재들에 나타나는 단량체의 전형적인 연쇄중합 방법을 보여주고 있다.

성장하고 있는 고분자쇄의 변환반응이란 다음 도표에 나타난 바와 같이 어떤 한 형태로 성장하고 있는 활성이 있는 고분자의 성장단을 다른 형태의 활성 성장단으로 바꾸어 주는 반응을 말한다.



Scheme 1

리빙 고분자의 합성으로는 전형적으로 음이온 중합법이 사용되며 그 특징은 성장속도에 비하여 매우 빠른 개

시반응으로 분자량 분포가 매우 좁은 고분자가 얻어진다는 것은 잘 알려진 사실이다. 그러나 리빙 양이온 중합은 종결반응이나 뒷물림(back-biting)과 같은 부반응으로 인하여 음이온 중합처럼 유용하지는 않으나 최근에 Higashimura 등에 의하여 발표된 요오드 음이온/요오드(iodide/iodine) 개시제에 의한 비닐에테르의 양이온 리빙중합과 같은 진전이 있었다.² 더군다나 최근에는 리빙 라디칼 중합법과 같은 매우 유용하고 흥미있는 중합법이 연구되고 있는데 이는 본 잡지의 다른 저자의 총설을 참고하기 바란다.

이와 같이 연쇄중합법에 있어서 라디칼, 음이온, 양이온, 혹은 지글러-나타형 개시제 중에서 특별히 한두 종류의 개시제에 의하여 중합이 잘 일어나는 단량체가 있으며 서로 다른 단량체간의 공중합체의 합성을 위해서는 성장하고 있는 고분자쇄의 성장단을 다른 성장단으로 변환할 수 있어야만 보다 다양하고 정교한 구조의 고분자를 디자인하고 합성하여 실제 계획한 생성물을 얻는 것이 가능해지게 된다. 본 총설에서는 이러한 성장단의 변환과정을 기술하고자 한다.

하지만 본고에서는 블록공중합체의 합성에 있어서 연쇄중합의 변환과정을 통한 공중합법만을 기술하고자 한다. 블록공중합체의 합성법 중에서 주목할 필요가 있는 기술로 소위 말하는 텔레켈릭 고분자(telechelic polymer)나 거대단량체(macromer)를 이용한 블록공중합체의 합성기술이 있다.³ 이 기술은 연쇄중합의 변환과정과 비슷한 점도 있으나 고분자의 말단그룹을 주로 화학반응에 의하여 중합가능한 반응성 그룹으로 변환하고 이렇게 합성된 거대단량체, 올리고머, 혹은 고분자를 다음 공중합 반응에 이용하는 기술로 성장단의 라디칼, 음이온, 양이온을 반응기 내에서 다른 성장단으로 변환하는 본 총설의 내용은 과는 구분하고자 한다. 본 총설의 내용은 1991년에 출간된 Stewart의 총설을 중심으로 재편집, 첨가하여 구성하였다.⁴ 그리고 본 총설에는 보다 광범위한 사람들에게 변환반응에 대한 기술의 전달을 목적으로 하고 있기 때문에 변환반응의 가장 기본적인 것들만 골랐으며 또한 자료들도 대부분 1990년 이전에 발표된 것들로 구성되어 있다.

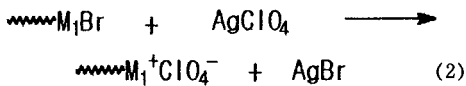
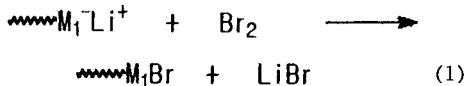
2. 본 론

2.1 음이온에서 양이온으로의 변환

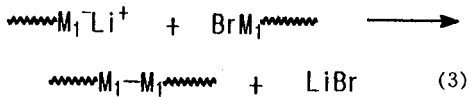
음이온 리빙중합은 좁은 분자량 분포의 선형고분자를 얻을 수 있는 전형적인 방법이나 사용할 수 있는 단량체가 스티렌이나 부타디엔 등의 극히 제한된 친전자성 단량체에만 응용될 수 있다는 단점이 있다. 1980년 대에 등장한 그룹전달 중합법(group transfer polymerization)과 그의 유사한 중합기술의 발명으로 아크릴 류의 단량체

까지 응용되고는 있으나 아직까지 제한이 많다. 음이온에서 양이온으로의 변환은 폴리스티렌, 폴리이소프렌, 폴리부타디엔 등과 같은 음이온 중합블록에서 THF, 옥세탄(oxetane), 카프로락탐(caprolactam), N-비닐 카바졸(N-vinyl carbazole) 등의 양이온 중합성 단량체의 합성으로 전환하는데 유용하게 이용될 수 있다.

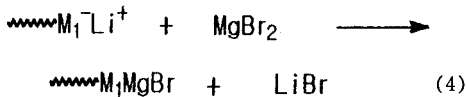
이 변환의 원리는 성장단계의 음이온 말단을 할로젠 화합물로 처리하고 이를 다시 할로젠을 제거하는 물질과 반응시켜 양이온 활성상태로 변환하는 기초적인 유기화학 반응에 두고 있다(식 1, 2).



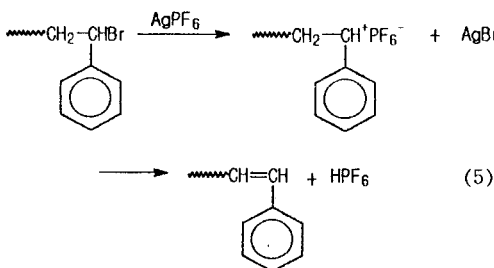
그러나 위와 같은 반응에 의하여 형성된 블록공중합체 수율은 60%를 넘지 않는다고 하는데 그 가장 중요한 원인으로 다음 식 3과 같은 Wurtz 결합반응을 지적하였다.⁵



이와 같은 Wurtz 결합반응을 피하기 위하여 Grignard 시약형으로 전환한 후 브롬으로 처리하는 방법이 있다(식 4).⁶



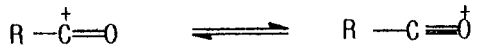
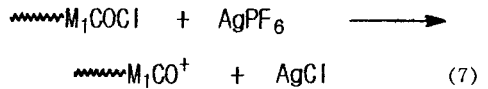
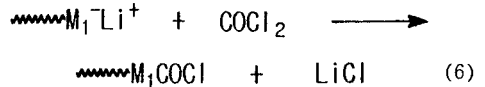
이러한 반응에 의하여 95% 이상의 브롬을 말단그룹에 함유한 폴리스티렌이 얻어질 수 있다고 한다.⁷ 이어서 브롬함유 말단그룹을 양이온 활성종으로 변환하는데 있어서는 베타 위치의 수소 탈착에 의한 수율의 저하가 수반된다(식 5).^{8,9}



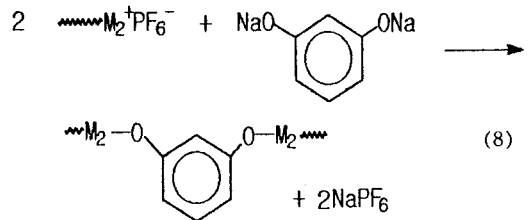
이러한 반응은 브롬 대신에 브롬 유기화합물인 m-xylene dibromide로 음이온 성장단을 처리함으로써 막을 수

있는데 식 1에서 브롬 대신에 m-xylene dibromide가 반응한 경우 식 5의 과정에서 탈착이 일어날 베타 위치의 수소가 존재하지 않음을 이해할 수 있을 것이다.⁸

Franta 등은 할로젠 대신에 포스젠을 처리하여 oxocarboanion을 경유한 변환반응을 발표하였다. 이는 공명구조에 의하여 oxocarboanion이 carbocation보다 안정하기 때문에 이단계의 반응이 빠르고 깨끗함을 이용한 것이다.¹⁰

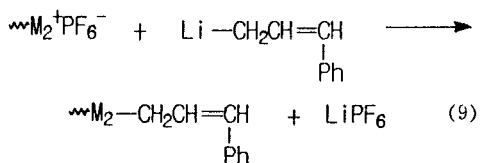


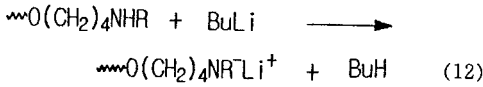
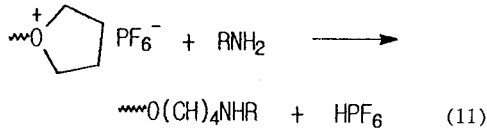
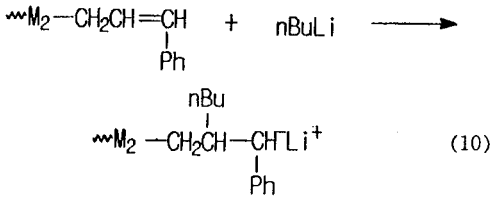
이와 같이 음이온 중합 블록에서 양이온 중합 블록공중합체로 변환된 AB 형의 고분자는 이기능성의 결합체로 처리함으로써 ABA 형의 블록공중합체가 될 수도 있는데 그 예로 다음과 같은 것이 있다.¹¹



2.2 양이온에서 음이온으로의 변환

이 변환반응은 앞의 경우와는 반대로 주로 사용되는 단량체는 앞의 경우와 같다. 그러나 앞의 경우와 비교하여 높은 수율의 블록공중합체를 합성할 수 있는 방법은 알려져 있지 않으며 많은 량의 양이온 중합 단중합체가 형성된다고 한다. 그 이유는 양이온 성장단에서 음이온 성장단으로 변환하는 좋은 방법이 발견되어 있지 않기 때문이며 보고된 결과들은 모두 20%에서 30%의 수율을 나타내고 있다.¹² 알려진 대표적인 예로 다음 식 9에서 10까지 나타난 리튬시나메이트를 양이온 성장단에 반응시켜 스티렌 말단기를 도입하고 이어 이를 음이온 개시제로 처리하는 앞의 방법과 아민화합물로 처리한 후 음이온 개시제로 처리하는 뒤의 방법이 있다(식 11, 12).^{13,14}





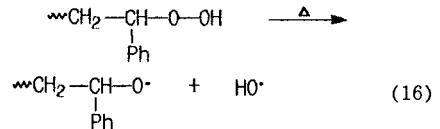
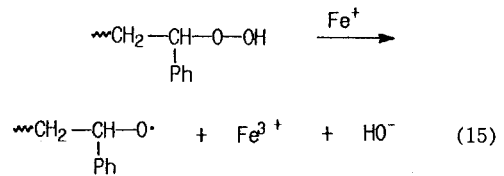
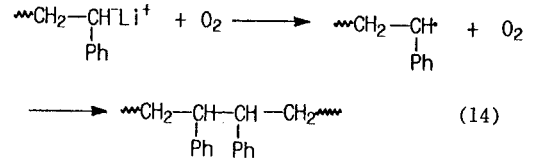
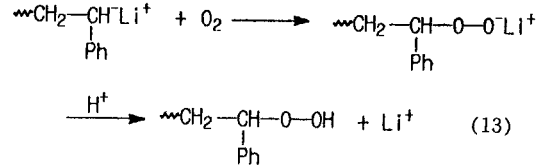
그러나 모두다 수율이 낮고 불순물로 오염된 생성물을 형성하므로 많이 연구되고 개선되어야 할 변환반응이라고 볼 수 있다.

위의 두 경우와 같이 성장단을 다른 종류의 성장단으로 변환하여 블록공중합체를 합성하는 방법을 간접법에 의한 방법이라고 한다면 양이온 성장단 및 음이온 성장단을 직접 결합하여 블록공중합체를 합성하는 것이 가능하다는 것을 짐작할 수 있을 것이다. 이러한 방법을 직접법이라고 하는데 많은 경우 변환반응보다는 수율은 높으나 양이온성 고분자와 음이온성 고분자의 정확한 당량의 측정이 실험실 수준에서 스케일업 됨에 따라 더욱 힘들어지고 결합반응과 경쟁적인 부반응도 예상보다는 많이 일어난다고 한다. 어쨌든 이러한 방법은 본 총설의 핵심에서 벗어나므로 생략하기로 한다.

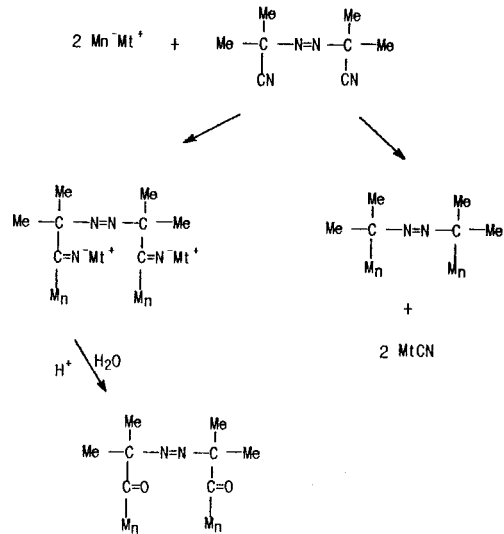
2.3 음이온 성장단에서 라디칼 성장단으로의 변환

본 과정의 변환은 하나의 전자가 이동함으로써 일어날 수 있는 반응으로 가장 광범위하게 연구된 변환과정이다. 공업적으로 라디칼 중합이 가능한 유용한 단량체의 종류가 많기 때문에 음이온 중합의 중요성과 결부되어 많이 연구될 가치가 있는 변환과정이라 볼 수 있다. 초기의 기술은 산소, 아지도화합물, 과산화물로 음이온 중합을 종결시키는 과정에 집중되었다. 음이온 중합의 연구에 지대한 공헌을 한 Swarc는 1956년에 음이온 성장단이 산소의 처리에 의하여 수소 과산화물의 말단이 형성됨을 발견하였다.¹⁵ 이것의 반응과정은 식 13, 14와 같이 나타낼 수 있는데 산소 음이온의 생성과 함께 형성된 라디칼 성장단끼리 반응하여 결합이 일어나는 식 14와 같은 부반응에다 수소 과산화물의 분해에 의해 생성된 수산기 라디칼이 첨가되는 단량체의 단중합체를 형성하여 변환과정의 수율이 매우 낮음이 밝혀졌다.

성장단을 AIBN과 반응시키면 음이온 상대이온의 선택에 따라 부반응이 거의 일어나지 않는 고분자 결합물이



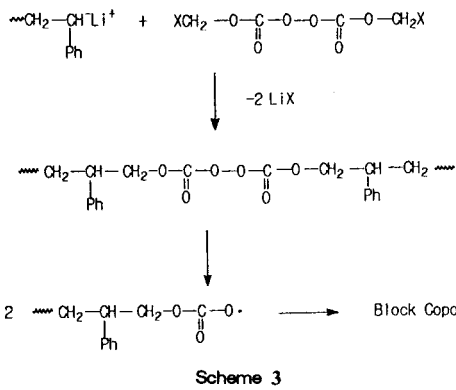
생성되는 것으로 알려져 있다. 고분자쇄 사이에 끼어든 아조 화합물은 다음 단계의 라디칼 중합을 개시할 수 있으나 자세한 결과가 알려져 있지 않다.^{16,17}



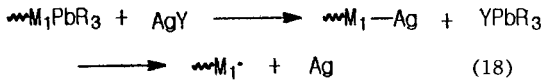
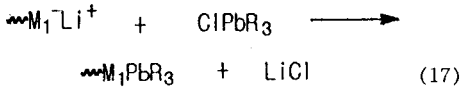
Scheme 2

또 다른 방법으로 성장단을 과산화물 개시제와 반응시키는 과정이 도표 3과 같이 가능하나 음이온 성장단이

직접 카보닐 그룹을 친핵성 공격하여 수율이 떨어진다고 한다.¹⁸

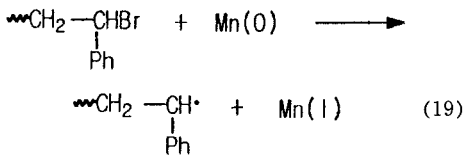


또 다른 방법으로 금속과 탄소간에 매우 약한 유기금속 결합이 형성되어 쉽게 라디칼이 형성되는 반응을 이용할 수 있는데 은이나 납을 함유한 화합물이 이용된다.¹⁹



이 반응에 의한 블록공중합체의 반응도 정량적인 수를 과는 거리가 먼데 그 가장 중요한 원인으로 유기금속결합의 분해로 형성된 라디칼의 수명이 완전히 공단량체를 개시하기에는 너무 짧기 때문이라고 알려져 있다. 그리하여 반응성이 매우 큰 탄소-은 착체를 다른 유기금속 화합물로 대체한 경우의 예들이 알려져 있다. 이 경우에도 비슷한 성질의 금속들이 사용된 유기금속결합이 성장단에 생성되는데 납, 수은을 함유한 화합물이 많이 시도된 것으로 나타나 있다.^{20,21}

또 다른 방법으로는 음이온 양이온 성장단간의 변환에서 나타났듯이 브롬 말단그룹을 가지게끔 처리된 음이온 성장단으로부터 라디칼을 발생시키는 방법이 있다.^{22,23}

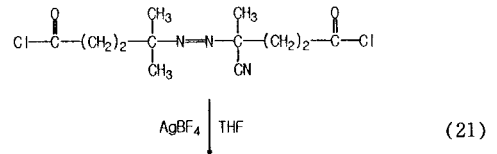
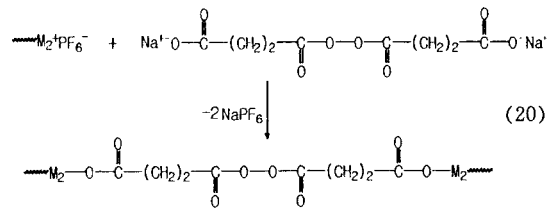


이러한 반응을 경유한 공중합은 고분자 개시제의 역할을 하는 첫단계의 고분자를 정제하면 라디칼 공중합 반응

을 방해하는 많은 부반응이 제거되어 80% 정도까지의 높은 수율로 블록공중합체가 얻어지는 최신기술로 알려져 있다.²⁴

2.4 양이온 성장단에서 라디칼 성장단으로의 변환

음이온 리빙중합에 비하여 양이온 리빙중합은 상대적으로 많은 부반응을 수반하고 THF 외에는 광범위하게 기술이 확립된 경우도 없어 양이온 성장단을 라디칼 성장단으로 변환하는 방법도 음이온의 경우에 비해서는 별로 알려져 있지 않다. 다음에 나타난 두 가지 예를 보면 그 방법은 쉽게 이해할 수 있으리라 생각한다. 그러나 어느 경우이든 공중합체의 수율은 잘 알려져 있지 않거나 매우 낮은 것으로 알려져 있다.²⁵

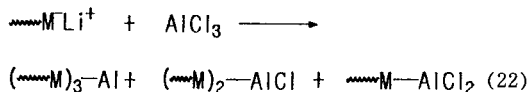


이와 같이 음이온 혹은 양이온 성장단을 라디칼 성장단으로 변환하는 경우에 비하여 그 반대인 라디칼 성장단에서 이온성 성장단으로 변환하는 과정은 거의 알려져 있지 않다. 이는 라디칼 중합과 이온성 중합은 중합의 메커니즘상의 분류에 있어서 같은 종류의 연쇄중합법임에도 불구하고 그 과정은 많은 차이가 난다는 점을 고려하면 그 이유를 짐작할 수 있을 것이다. 즉 라디칼 중합에 있어서는 이온중합과 비교하여 개시반응은 느린 반면에 성장반응은 매우 빠른 특징이 있다. 모든 개시체가 동시에 개시반응을 진행하고 이어 동시에 성장단이 되는 이온중합과는 달리 라디칼 중합에서는 라디칼 성장단의 발생, 소멸이 전 중합기간에 일어나며 성장단의 수명도 매우 짧다. 그러므로 이 짧은 수명의 라디칼 성장단을 이온성 성장단으로 변환하는 것은 어렵다. 그러나 최근에 등장한 라디칼 리빙중합은 그 중합거동이 리빙 이온중합과 같아 이들이 어느정도 확립되고 나면 라디칼 성장단을 이온성 성장단으로 변환하는 기술들이 등장할 것으로 저자는 예상하

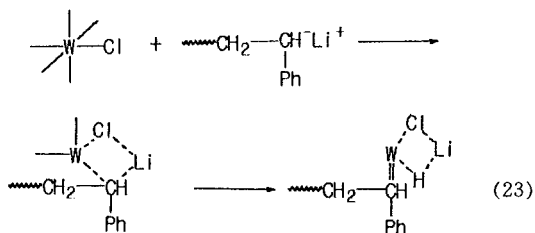
고 있다.

2.5 그외의 여러 가지 변환

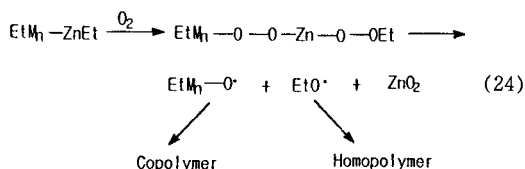
지글러-나타 촉매를 이용한 중합법은 공업적으로 매우 중요하다. 지글러-나타형 촉매의 전형적인 예로 $TiCl_4$ 와 알킬알루미늄의 결합에 의한 활성종의 발생을 들 수 있는데 이온성 성장단으로 부터 지글러-나타형 성장단으로의 변환은 단순한 전자의 전달과정 만으로는 설명하기는 곤란하다. 음이온 성장단으로 부터 알킬알루미늄형과 같은 기능의 고분자 활성종은 다음과 같은 반응으로 생성될 수 있으며 이는 $TiCl_4$ 와 결합하여 다음 단계의 단량체가 삽입이 가능한 활성종으로 전환되게 된다.²⁶



비슷한 원리에 의하여 음이온 성장단은 메타시시스 성장단으로 전환될 수도 있다. 잘 알려진 바와 같이 전형적인 메타시시스 촉매는 WCl_6 나 $MoCl_6$ 와 같은 주촉매와 $Sn(CH_3)_4$ 와 같은 조촉매의 결합으로 구성된다. 음이온 성장단이 메타시시스 중합형 성장단으로 변환되는 과정을 다음 식에서 참조하길 바란다.²⁷

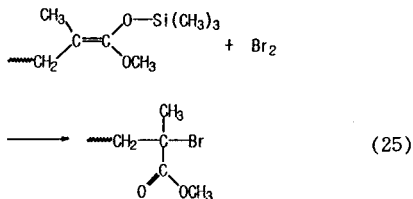


공업적으로 유용한 지글러-나타형 성장단은 또 공업적으로 가장 중요한 라디칼 성장단으로 변환될 수도 있다. 이 과정의 예로 다음과 같은 성장단의 산소 처리를 들 수 있는데 변환 자체는 꽤 효과적임에도 불구하고 과산화물의 분해로 인하여 많은 량의 단중합체가 형성됨을 알 수 있다.²⁸



그룹전달 중합법은 음이온 중합의 일종으로 볼 수도 있는데 이도 브롬의 처리에 의하여 브롬을 말단에 함유한 고분자로 바뀔 수 있다.²⁹

이렇게 형성된 고분자는 앞의 식 19에서 처럼 망간화



합물의 조사에 의하여 라디칼 성장단으로 전환될 수 있음을 알 수 있다.

3. 결 론

지금까지 여러 가지 고분자 성장단의 변환기술을 알아 보았다. 고분자 성장단은 유기화학적인 견지에서 가장 불안한 상태의 중간체로 볼 수 있으며 대부분의 경우 이를 순수하게 분리해 내는 것이 어렵다. 불안한 상태의 성장단은 곧 다른 화합물의 첨가에 의하여 원하는 성장단으로 변환할 수 있지만 일반적으로 높은 반응성 때문에 많은 불순물이 생성되기도 한다. 또 변환후의 공중합 과정에서 많은 경우 단중합체가 생성됨을 알 수 있었다. 그러므로 아직까지는 이러한 변환기술이 공업화된 경우는 없으나 서두에 서술한 바와 같이 고분자의 합성기술은 점점 더 정교하게 디자인된 화합물의 실현으로 갈 수 밖에 없으므로 앞으로 이러한 기술은 중요성을 더해갈 것으로 예상된다. 그리고 변환을 위한 보다 효율적이고 깨끗한 새로운 방법들이 발견될 것이다. 이러한 기술의 가장 중요한 응용분야는 여러 형태의 새로운 블록공중합체의 합성으로 이어질 것이며 고분자와 고분자간의 반응이나 고분자를 이용한 개시반응 기술과 같은 텔레켈릭 고분자의 응용과 병행하여 블록공중합체를 합성하는 가장 중요한 기술로 자리잡게 될 것이다.

참 고 문 헌

1. 고분자학회 회지편집위원회(일본), "21세기의 고분자과학과 기술", CMC, 1984.
2. T. Higashimura and M. Sawamoto, *Adv. Polym. Sci.*, **62**, 49 (1984).
3. E. J. Goethals, "Telechelic Polymers: Synthesis and Applications", CRC Press, Boca Raton, 1989.
4. M. J. Stewart, "New Methods of Polymer Synthesis", Ed. by J. R. Ebdon, p. 107, Chapman & Hall, New York, 1991.
5. F. J. Burgess, A. V. Cunliffe, D. H. Richards, and D. C. Sherrington, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **14**, 471 (1976).
6. F. J. Burgess and D. H. Richards, *Polymer*, **17**, 1020 (1976).
7. F. J. Burgess, A. V. Cunliffe, J. R. MacCallum, and D. H.

- Richards, *Polymer*, **18**, 719 (1977).
8. F. J. Burgess, A. V. Cunliffe, J. R. MacCallum, and D. H. Richards, *Polymer*, **18**, 726 (1977).
 9. F. J. Burgess, A. V. Cunliffe, J. R. MacCallum, and D. H. Richards, *Polymer*, **18**, 733 (1977).
 10. E. Franta, J. Lehmann, L. C. Leibel, and S. Penczek, *J. Polym. Sci.*, **56**, 139 (1976).
 11. D. H. Richards, *Brit. Polym. J.*, **12**, 89 (1980).
 12. D. H. Richards, *ACS Symp. Ser.*, **286**, 87 (1985).
 13. P. Cohen, M. J. M. Abadie, F. Schué, and D. H. Richards, *Polymer*, **23**, 1105 (1982).
 14. P. Cohen, M. J. M. Abadie, F. Schu, and D. H. Richards, *Polymer*, **23**, 1350 (1982).
 15. M. Szwarc, *Nature*, **178**, 1168 (1956).
 16. Y. Vinchon, R. Reeb, and G. Riess, *Eur. Polym. J.*, **12**, 317 (1976).
 17. G. Riess and R. Reeb, *Polym. Prepr.*, **21**, 55 (1980).
 18. Z. Nicolova-Nankova, F. Palacin, F. Raviola, and G. Riess, *Eur. Polym. J.*, **11**, 301 (1975).
 19. M. J. M. Abadie, F. Schu, T. Souel, and D. H. Richards, *Polymer*, **22**, 1076 (1981).
 20. T. Souel, F. Schué, M. J. M. Abadie, and D. H. Richards, *Polymer*, **14**, 1292 (1977).
 21. W. E. Lindsell, D. M. Service, I. Soutar, and D. H. Richards, *Brit. Polym. J.*, **19**, 255 (1987).
 22. C. H. Bamford, G. C. Eastmond, J. Woo, and D. H. Richards, *Polymer*, **23**, 643 (1982).
 23. G. C. Eastmond, K. J. Parr, and J. Woo, *Polymer*, **29**, 950 (1988).
 24. M. Niwa, N. Higashi, and M. Okamoto, *J. Macromol. Sci.*, **A25**, 445 (1988).
 25. A. Akar, A. C. Aydogan, N. Talinli, and Y. Yagei, *Polym. Bull.*, **15**, 293 (1986).
 26. P. Cohen, M. J. M. Abadie, F. Schué, and D. H. Richards, *Polymer*, **22**, 1316 (1981).
 27. A. J. Amass and D. Gregory, *Brit. Polym. J.*, **19**, 263 (1987).
 28. E. Agouri, C. Favier, R. Laputte, Y. Philardeau, and J. Rideau, *Symposium on Block and Graft Copolymerization: Preprints*, p. 55, GFP, Mulhouse, 1972.
 29. G. C. Eastmond and J. Grigor, *J. Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **7**, 375 (1986).