

金屬-Vinyl 單位體 錯物の 重合舉動

馬 錫 一*

1. 序 言

1957年 Ziegler-Natta 觸媒^{1~4}의 開發에 依한 立體規則性 polyolefin의 合成이 成功되어 重合反應에 있어서 金屬觸媒의 重要性이 認識된 以來 長期間에 걸쳐 많은 研究가 이루어진 것은 周知의 事實이다. Bamford⁵等은 acrylonitrile의 radical 重合速度 및 重合物의 分子量이 LiCl의 存在에 크게 增加함을 觀察하고 이를 polymer radical과 Li⁺ ion의 錯物形成에 起因하는 것으로 說明한 바 있다. 그러나 上記한 報告들은 重合에 使用된 金屬鹽들이 觸媒量정도에 지나지 않는 것이었다. Imoto⁶ 等은 極性 pendant group을 갖는 vinyl 單位體, 例를 들면, methyl methacrylate(MMA)나 acrylonitrile(AN)等은 Zn-Cl₂와 錯物을 形成함을 밝히고 生成된 錯物을 單離하여 金屬鹽-單位體錯物 (以下錯物單位體)의 radical 重合을 行하고 重合速度 및 重合物의 分子量을 調査하여 極性 vinyl 單位體에 對한 金屬鹽의 效果를 報告한 바 있다. 錯物單位體에서는 重合舉動에 있어서 원래의 單位體와는 다른 反應性 또는 立體規制가 나타날 것으로 기대되는 바 現在까지 밝혀진 것중 重要한 結果를 大략 간추려보면

1. 重合反應性에 있어서 加速⁷ 또는 減速效果, 極性基의 가리움 效果, Q 및 e 值에 변동에 따르는 混性重合性의 變化에 依한 交互混性重合.
2. 重合物의 交體規則性에 있어서 단독 重合物의 짧은 범위내에서의 sequence 變化, 混性重合物의 cotacticity의 變化等を 들 수 있다.

一般的으로 유기金屬化合物인 配位觸媒를 使用하는 重合에서는 tacticity의 規制가 可能하나 極性 vinyl 單位體의 重合이나 混性重合이 곤란하며 반면 通常의 radical 重合 開始劑에 依한 重合에서는 단독 重合이나 混性重合은 용이하나 tacticity의 規制는 지극히 어려운 것으로 알려져 있는 바 極性 vinyl 單位體를 錯物化하면 重合速度의 減加速, 電子공여성 單位體인 styrene이나 butadiene 等과의 混性重合이 가능하며 配位重合觸媒나 通常의 radical 重合 두 方法으로서 이룰수 없는 특수한 vinyl 重合體의 合成이 可能하다^{8~10}.

本稿에서는 錯物單位體의 構造와 radical 重合舉動, 특히 錯物單位體의 conformation에 基礎를 두고 錯物單位體와 電子供與性 單位體 間의 相互作用 및 混性重合規制 mechanism에 對하여 考察하고자 한다.

2. 錯物 單位體의 合成 및 性質

極性基를 pendant group으로 갖고 있는 vinyl 單位體와 金屬鹽間의 錯物을 形成시키는 一般의인 方法은 金屬鹽을 單位體에 용해시킨 후 冷却하든가 또는 과잉의 單位體를 減壓下 溜去하면 錯物單位體가 析出되며 이를 그대로 重合시킬 수 있다. 現在까지 文獻에 報告된 重要한 錯物單位體를 간추려 表 I에 收錄하였다. 이들 錯物單位體는 一般的으로 흡습성이 크고 融點이 낮으며 極性 용매中에서 해리되어 ligand인 용매分子와 單位體가 치환되기 쉽다.

AN, methacrylonitrile (MAN) 또는 MMA等의 極性 vinyl 單位體가 金屬鹽과 錯物을 形成하면 IR spectrum에서 $\gamma_{C=N}$ 이 25~50 cm⁻¹ 高波數側으로, $\gamma_{C=O}$ 는 20~75 cm⁻¹ 低波數側으로 shift

*仁荷大學校 纖維工學科 (Suck Il Ma: Dept. of Textile Engineering, Inha University, Incheon Korea)

表 I. 錯物單位體의 組成 및 性質

錯物單位體	形 態	融 點	文 獻
ZnCl ₂ (AN)	白色非晶性	20~30	8, 14
ZnCl ₂ (AN) ₂	白色結晶	44~49	14
ZnCl ₂ (MAN)	白色非晶性	40	13
ZnCl ₄ (MAN)	白色狀晶	~40	8
SnCl ₄ (MAN) ₂	"	~40	8
ZnCl ₂ (MMA)	無色粕性液	~-15	15
ZnCl ₂ (MMA) ₂	"	~30	15
ZnBr ₂ (MMA) ₂	針狀晶	~ 0	16
SnCl ₄ (MMA)	無色, 液體	~-20	8, 15
SnCl ₄ (MMA) ₂	"	~-10	8, 15
AlCl ₃ (MMA)	白色固體	25.5~25.8	8
BF ₃ (MMA)	"	33.5~33.6	17
ZnCl ₂ (MVP) ₂		114~120	18
Zn(SCN) ₂ (MVP) ₂	結 晶	134~136	18
ZnCl ₂ (4-VP) ₂		124~128	19
ZnCl ₂ (2-VP) ₂		118~119	19
ZnCl ₂ (VPO) ₂	白色結晶	132	20
SnCl ₄ (VPO) ₂	"	203~204	20

MVP: 2-methyl-5-vinyl pyridine

4-VP: 4-vinyl pyridine

2-VP: 2-vinyl pyridine

VPO: vinyl diphenyl phosphine oxide

하는데 비하여 $\nu_{C=C}$ 는 단지 $3 \sim 5\text{cm}^{-1}$ 低波數側으로 shift하는데 그치므로單位體와金屬鹽의錯物은單位體의極性基인 nitrile基나 carbonyl基의非共有電子對(unshared electron pair)를 통하여 σ 결합을 이루는 것으로 판단되는데, 여기서金屬鹽은Lewis酸,極性單位體는Lewis鹽基로 간주된다. 또 NMR spectrum에서는 vinyl基의 proton이低磁場側에 $0.02 \sim 0.60\text{ppm}$ shift되는데, 이는金屬에配位함에 의하여 π 電子가極性基쪽으로 이끌려가 차폐가 감소된데에 기인되는 것으로 해석되며 따라서錯物을形成함에 따라單位體의電子受容性は增加된다.

3. 錯物單位體의 重合性

3.1. 單獨重合-重合速度的減加速現狀

極性 vinyl 單位體가金屬鹽과錯物을形成하면一般的으로 radical 重合速度 및 重合物의 분

子量이 현저히增加한다. 그反應의增加정도를單位體로서 MMA 및 MAN¹³을使用하였을 때를 기준으로 하여比較하면

$\text{ZnCl}_2(\text{MMA}) > \text{ZnCl}_2(\text{MMA})_2 > \text{SnCl}_4(\text{MMA})_2 > \text{SnCl}_4(\text{MMA}) > \text{MMA}$

$\text{ZnCl}_2(\text{MAN}) > \text{ZnCl}_2(\text{MAN})_2 > \text{SnCl}_4(\text{MAN})_2 > \text{SnCl}_4(\text{MAN}) > \text{MAN} > \text{TiCl}_4(\text{MAN})_2$

의結果가 얻어진다. 그러나, 2-vinylpyridine¹⁹과 같이金屬配位에依한立體障害로共役性이감소하는單位體 또는 TiCl_4 나 FeCl_3 ²⁰等과 같이 radical과反應하여 쉽게 환원될 수 있는金屬鹽의 경우는 오히려重合速度가 감소한다.錯物化에依한重合速度的減加速效果에對한說明으로서 Okamura^{21,22}等은 vinyl單位體의 $\pi-\pi^*$ transition band의 red shift의 자료로부터分子軌道論的處理를 통하여錯物單位體의共役性增加를計算하였으며 Bamford²³等은錯物單位體가會

합상태에 있음을 밝히고 이러한 會合狀態 內에서 單位體의 配列效果에 의해서 重合速度가 增加하는 것으로 說明하고 있다. Zubov²⁴ 등은 生長 radical의 말단이 金屬鹽을 매개로 하여 부가되는 單位體와 錯物을 形成함에 依한다고 推論하고 있으며 Gaylord^{25, 26} 등은 錯物單位體와 遊離狀態에 있는 單位體間에 電荷移動錯物 卽 [AN...AN-ZnCl₂], [AN...AN-AlEt_{1.5}Cl_{1.5}], [MMA...MMA-ZnCl₂] 또는 [MMA⁺...MMA-ZnCl₂] 등의 生成을 假定하고 電荷移動錯物의 diradical [·AN-AN-ZnCl₂·]에 依한 成長을 提案한 바 있으나 同種의 單位體가 一方은 電子공여체로서 他方은 電子受容體로 作用한다고 보기는 어려우며 실험적 근거도 提示된 바 없다. Bamford 등⁵은 Rotating sector 法에 依한 動力學的인 研究를 通하여 金屬鹽存在下의 極性 vinyl 單位體의 絶對重合速度定數를 측정한 바 있는데 開始 및 停止反應速度定數는 金屬鹽의 첨가에 依해서 別變動을 보이지 않으나 成長速度定數는 크게 增加함을 밝히고 金屬鹽 存在下에서 極性 vinyl 單位體의 重合速度 및 重合物의 分子量증가는 主로 金屬鹽 첨가에 따른 重合成長速度定數의 增加에 起因된을 主張한 바 있다. Mah^{7, 12} 등은 이를 좀더 明白하게 하기 위하여 ZnCl₂-AN 錯物單位體를 해리시킬 수 있는 極性溶媒인 물속에 용해시키고 赤外線分光分析으로 부터 얻어진 錯物生成平衡定數를 근거로한 動力學的 研究를 通하여 이 重合反應은 radical 機構에 따르며 重合反應速度는 重合系內에 存在하는 錯物單位體의 濃度에 依存함을 밝히고 錯物單位體의 重合加速現象을 錯物化함에 따른 單位體의 重合成長活性化 energy의 감소에 起因되며 이러한 活性化 energy의 감소는 錯物化에 依한 單位體의 共役性과 관련되어 있다는 것을 明白히 한 바 있다.

表 I 에서 보는 바와 같이 錯物單位體에는 1:1 및 1:2型이 있는데 1:1型과 1:2 錯物間의 重合速度에 큰 차이가 있다. ZnCl₂ 錯物의 경우 1:1 > 1:2, SnCl₄ 錯物의 경우 1:2 > 1:1의 관계를 보이고 있다. 中心金屬이 Zn(II)의 錯物單位體에서는 4 配位錯物, Sn(IV)의 錯物과 8 面體型 6 配位錯物 또는 三方兩錘形 錯物을 形成하

는 것으로 알려져 있는데 (그림 1 참조) 錯物單位體가 어떠한 형태를 取하는가에 따라서 錯物單位體의 反應性을 크게 달라질 것이 豫想된다.

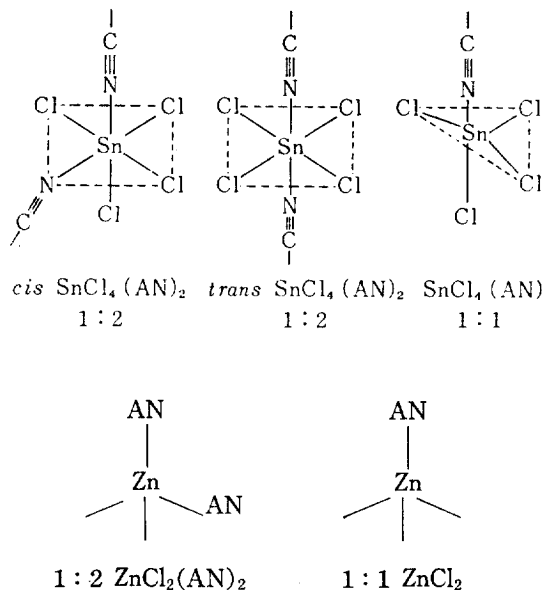


그림 1. 錯物單位體의 구조

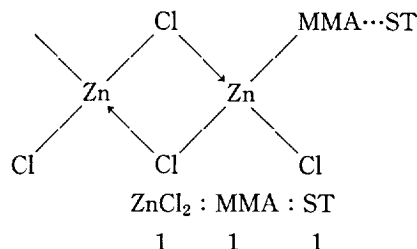
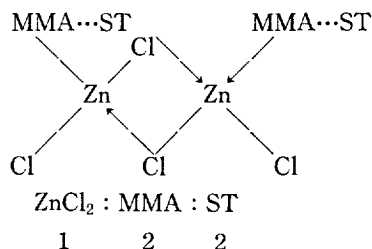
卽 1:1型 錯物의 重合은 錯物間成長만이, 1:2 錯物의 重合은 錯物內 및 錯物間重合이 同時에 일어날 수 있는데, 8면체 6배위형의 境遇 錯物內 重合速度에 있어서 trans와 cis 錯物間에는 큰 차이가 날 것이며 또한 이러한 錯物의 形態는 重合物의 tacticity도 크게 影響을 줄 것인바 이들 錯物單位體의 形態가 重合速度^{12, 14} 및 重合物의 立體規制^{16, 17}에 미치는 影響에 對한 報告가 있으나 아직 그 기구가 미해명인 채로 남아 있으며 앞으로 錯物單位體에 對한 錯物化學的인 基礎研究를 발판삼아 重合物構造와 관련된 흥미 있는 研究結果가 기대된다.

3.2. 混性重合-錯物單位體와 電子供與性 單位體間의 交互混性重合.

Acryl系의 單位體 例를 들면 AN이나 MA, MMA는 自身이 olefin과 交互混性重合을 할 능력이 없다. 그러나 acryl系의 單位體를 Lewis酸으로 作用할 수 있는 金屬鹽과 錯物을 形成시키면

容易하게 olefin과 交互混性重合을 形成함이 밝혀졌다. Hirooka²⁵ 등은 Lewis酸으로서 EtAlCl_2 를 사용하여 AN, MA, MMA 등과 styrene, propylene 등과 交互混性重合重合에 成功하였으며 Yabumoto²⁹ 등은 Lewis酸으로 ZnCl_2 를 사용하여 styrene과 AN의 交互混性重合물을 얻은 바 있다. 이보다 먼저 Imoto¹¹ 등도 ZnCl_2 를 Lewis酸으로 사용하여 MMA와 vinylidene chloride의 混性重合물을 合成한 바 있으나 交互混性重合물의 生成與否에 對한 지적을 하고 있지 않다. Hirooka²⁸ 등에 依하면 MMA를 EtAlCl_2 의 存在下에서 olefin과 직접 섞든가 또는 MMA를 EtAlCl_2 와 잘 錯化시킨 후 olefin과 重合시키면 -78°C 의 低溫에서 混性重合은 進行된다. Lewis酸으로서는 $\text{Et}_{1.5}\text{AlCl}_{1.5}$ 와 $i\text{-BuAlCl}_2$ 가 가장 좋으며 $\text{Me}_{1.5}\text{AlCl}_{1.5}$, Et_2AlCl 은 活性이 적고 Et_3Al , AlCl_3 , SnCl_4 , TiCl_4 , Et_2Zn , Et_3B 는 活性이 전혀 없다. 이와 같이 하여 propylene, styrene, ethylene, AN, MMA, MA 등이 混性重合하여 1:1의 交互混性重合體가 얻어진다, 이때 AN- EtAlCl_2 錯物單位體單獨으로는 重合이 進行되지 않으며 또한 propylene 단독으로서도 이 촉매로서는 cation 重合에 依한 油狀重合物밖에 얻어지지 않으며, 重合은 propionitrile과 같은 ligand의 存在로 禁止된다. 交互混性重合體는 X-線 해석으로서 random 混性重合體와 차이가 없었으나 NMR 分析에서는 MMA의 methoxy group의 proton이 3本으로 split되어 있어 5本の peak를 나타내는 random 重合體와 다르다. Ethylene-MA 交互混性重合體는 720cm^{-1} 의 吸收가 없어 $(\text{CH}_2)_5$ 以上の block는 存在하지 않음을 알 수 있다. Hirooka²⁸ 등은 重合기구로서 olefin이 MA- EtAlCl_2 이 錯物單位體와 다시 3成分으로 이루어지는 錯物이 重合하는 것으로 推論하고 있다. 3成分으로 이루어지는 錯物單位體의 重合에 依한 交代混性重合에 對한 確實한 證據는 Hirai⁸ 등에 依하여 報告된 바 있는데, 그들은 AN, MMA, MA와 ZnCl_2 의 1:1 및 1:2 錯物이 生成됨을 확인하고 이들의 錯物이 styrene과 $0\sim 30^\circ\text{C}$ 의 범위內에서 混性重合하여 1:1의 交互混性重合體를 形成함을 報告하고 있다. 生成되는 混性重合體는 1:2 ZnCl_2 -MMA 錯物單位體와

styrene 混性重合의 경우에는 立體規則性은 없으나 1:1 錯物單位體의 경우에는 coisotacticity가 높은 것이 얻어진다. 以上の 결과로 부터 MMA와 ZnCl_2 로 이루어지는 錯物單位體와 styrene이 電荷移動錯物을 形成하여 다음과 같은 3成分 電荷移動錯物이 生成되고 이 3成分錯物單位體의 重合이 進行되어 交互混性重合물이 얻어지는 것으로 說明하고 있다.



이러한 推論의 根據로 Hirai³⁰ 등은 ZnCl_2 와 AN, MMA 및 MAN로 이루어지는 錯物單位體의 benzene, toluene 및 styrene 등의 芳香族化合物에 對한 特異的인 용해현상을 들고 있는데, 卽 ZnCl_2 (AN)₂ 錯物은 benzene對 錯物狀態에 있는 AN의 mole比 1 以下の 量의 benzene에는 完全용해하지 않으며 mole比 1 에서는 均一한 용액이 되고, 1 以上에서의 系는 上下 2 층의 不均一系가 되는데 이때 ZnCl_2 는 全量 下層에 存在하며 下層의 AN對 benzene의 mole比는 恒常 1을 유지하며 대과잉의 benzene 存在下에서는 下層에 組成은 mole比로 表示할때 $\text{ZnCl}_2 : \text{AN} : \text{benzene} = 1 : 1 : 1$ 이 된다. $\text{ZnCl}_2(\text{AN})_2$ -styrene系의 下層液의 UV spectrum을 그림 2에 나타내었다. AN單獨, styrene 單獨, ZnCl_2 이 없는 AN-styrene系, 또는 ZnCl_2 -(propionitrile)₂-styrene系에서는 310nm 以上の 長波長에서 吸收가 없는데

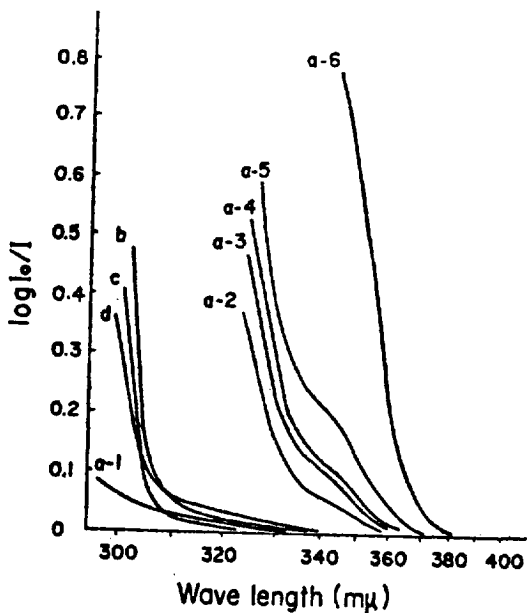
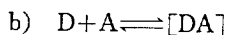
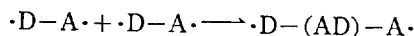
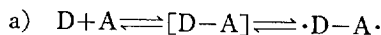


그림 2. $\text{ZnCl}_2(\text{AN})_2$ -St 계의 자외선 스펙트럼.
 $(\alpha-1)$ St/AN=0; $(\alpha-2)$ St/AN=0.25, $(\alpha-3)$ St/AN=0.67; $(\alpha-4)$ St/AN=1.0; $(\alpha-5)$ St/AN=2.3, $(\alpha-6)$ St/AN=9.0, (b) St; (c) pure AN-St (1:1); (d) $\text{ZnCl}_2(\text{PN})_2$ -St (1:1).

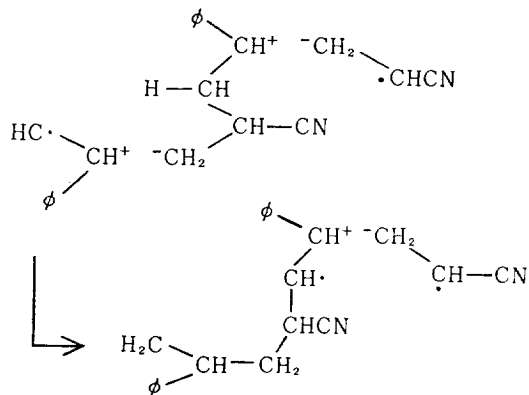
反하여 下層液에서는 320~350nm에 새로운 吸收가 나타나며 따라서 이 吸收는 配位에 依하여 電子受容性이 增加한 AN과 電子공여성의 styrene과의 相互作用에 依한 것으로 생각된다. 345 nm의 吸收를 利用한 연속變化法 (continuous variation method)으로 부터 ZnCl_2 -AN과 styrene이 1:1型 分子化合物을 形成하고 있음이 判明되었으며, 여기서 만약 電荷移動錯物의 CT band (charge transfer band)에 대한 Ketellar式이 成立한다면 이 電荷移動錯物의 生成平衡定數를 求할 수 있게 된다. 또한 $\text{ZnCl}_2(\text{MAN})_2$ -styrene系에 있어서도 같은 方法을 通하여 310~330nm에서 CT-band의 出現¹⁸이 확인되었다.

Gaylord³¹ 등은 St-MMA- $\text{Et}_{1.5}\text{AlCl}_{1.5}$ 系의 重合이 living 重合의 특징을 띄고 있다고 主張하고 있다. 即 重合度가 反應率과 같이 上昇하는 점과 反應의 完결 후에도 重合度가 上昇하는 점 등이 living radical의 coupling에 依한 것으로 해석할 수 있기 때문이다. 이때 重合하는 것은 St-AN-Lewis酸이나 AN-AN-金屬 halide도 混性重

합에 첨가하는 것으로 생각된다³². 왜냐하면 AN이 50% 以上の 混性重合體로 生成되기 때문이다. AN-AN-金屬 halide 자신은 重合하지 않으나 이것은 $[\text{AN}^+\cdots\cdots\text{AN}^-\cdots\cdots\text{EtAlCl}]$ 와 같은 錯物이 生成하여도 그 濃도가 적기 때문에 重合은 안되는 것으로 생각되며 St-AN- ZnCl_2 에서도 同一하다고 생각하고 있다³⁴. Gaylord는 가능한 mechanism으로서

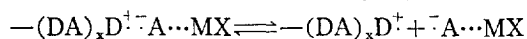


$\text{---DA} \cdot + [\text{DA}] \longrightarrow \text{DA}(\text{DA}) \cdot$ 의 2가지 가능성을 들고 (b)의 경로를 거치는 것으로 推論하고 있다. Gaylord는 EtAlCl_2 에 依한 styrene과 AN의 重合에 다음 式에서 보는 바와 같은 水素의 脫離로 生成되는 6員環 전이 狀態를 提案³⁵하고 있다.



이 重合을 CCl_4 中에서 行하여도 重合物에 鹽素가 포함되지 않는 것이 밝혀져 있으므로 開始 및 成長反應 모두 水素의 脫離로서 進行되는 것으로 結論을 내릴 수 있으나 기타의 실험적 근거는 없다. MMA의 ZnCl_2 錯物單位體와 styrene系에서는 無觸媒狀態에서 1:1 交互混性重合이 일어나며 同時에 styrene의 cation-단독重合도 同時에 일어나는데, 이 cation 重合은 30°C에서는 상당히 빠른 속도로 진행되나 0°C에서는 크게 억제되어 styrene/MMA의 mole比가 1일때 重合速度가 최대가 된다⁸. 金屬鹽을 MX, 錯物單位體를 $\text{A}\cdots\text{Mx}$ 電子공여성 單位體를 D라 하면 다음式에서 보는 바와 같이 溫度上昇 또는 希釋

에 의하여 成長 말단 電荷移動錯物이 해리되어 cation radical이 生成되고 이것에 의해 radical에 의한 交互混性重合 및 cation 單獨重合(styrene)이 開始된다고 해석할 수 있다³⁶. 卽



4. 結 論

錯物單位體는 單位體 자체의 反應性的 增加와 同時에 規制가 곤란한 radical 重合의 配位化學의 인 規制 및 單位體單位로 1~2 個의 sequence 規制를 가능하게 한다. 錯物單位體와 電子공여성 單位體 間에 廣義의 意味의 電荷移動錯物의 形成은 光化學的 規制를 가능케 하며 새로운 重合 및 附加反應을 開發토록 할 수 있기 때문에 現在 交互混性重合에 관한 研究가 活潑하게 추진되고 있다. 錯物單位體의 構造는 動的이며 立體規制를 高찰할 必要가 있다. 또 反應溶媒로 빈번히 利用되는 芳香族 및 其他의 電子공여성 化合物의 反應의 關與를 錯物單位體의 構造와 성질의 觀點에서 신중히 고려하지 않으면 안된다. 錯物單位體의 새로운 合成中間體 및 反應中間體로서의 意義는 그 多樣한 反應과 함께 앞으로 더욱 커질 것으로 기대된다. 끝으로 本稿에서는 引用되지 않았지만 金屬鹽-單位體의 錯物 및 그 重合舉動에 關連된 報文^{37~51}들을 讀者의 參考를 위하여 수록하였다.

引 用 文 獻

1. K. Ziegler, E. Holzkampf, H. Breil, H. Martin, *Angew Chem.*, **67**, 541 (1955).
2. G. Natta, *Mod. plastics*, **34**, 169 (1956).
3. G. Natta, F. Danusso, I. Pasguon, *Collection Czech. Chem. Commun., Spec. Issue*, **22**, 191 (1957).
4. G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, P. Longi, *Gazz. Chim. Ital.*, **87**, 570 (1957).
5. C.H. Bamford, A.D. Jenkins, and R.J. Johnston, *Proc Roy. Soc. (London)*, **A 241**, 364 (1957).
6. M. Imoto, T. Otsu, and Y. Harada, *Makromol. Chem.*, **65**, 180 (1963).

7. S. Mah, T. Maekawa and S. Okamura, *J. Macromol. Sci., Chem*, **A 11**, 705 (1977).
8. T. Ikegami, H. Hirai, *J. polym. Sci.*, **A-1**, **8**, 195 (1970).
9. 藤岡修二, 市村忠男, 林晃一郎, 工化(日本), **69**, 736 (1966).
10. J. Furukawa, Y. Iseda, E. Kobayashi, *J. polym. Sci.*, **B8**, 631 (1970).
11. M. Imoto, T. Otsu, and M. Nakabayashi, *Makromol. Chem.*, **65**, 194 (1963).
12. S. Mah, T. Maekawa, and S. Okamura, *J. Macromol. Sci., Chem.*, **A 11**, 678 (1977).
13. H. Hirai, T. Ikegami, S. Makishima, *J. polym. Sci.*, **A-1**, **7**, 2059 (1969).
14. 住友宏, 小林一清, 八浜義和, 工化(日本), **67**, 1658 (1964).
15. S. Okuzawa, H. Hirai, S. Makishima, *J. polym. Sci.*, **A-1**, **7**, 1039 (1969).
16. 大津隆行, 山田文一郎, 工化(日本), **72**, 359 (1969).
17. 竹田凱光, 鶴田禎二, 古川淳二, 甘利富重, 工化(日本) **66**, 1233 (1963).
18. S. Tazuke, N. Sato, S. Okamura, *J. polym. Sci.*, **A-1**, **4**, 2461 (1966).
19. S. Tazuke, S. Okamura, *J. polym. Sci.*, **A-1**, **5**, 1083 (1967).
20. F.J. Welch, H.J. Paxton, *J. polym. Sci.*, **A**, **3**, 3427 (1965).
21. S. Tazuke, S. Okamura, *J. polym. Sci.*, **B 5**, 95, (1967).
22. S. Tazuke, K. Tsuji, T. Yonezawa, and S. Okamura, *J. Phys. Chem.*, **71**, 2957 (1967).
23. C.H. Bamford, S. Brumby, R.P. Wayne, *Nature*, **209**, 292 (1966).
24. V.P. Zubov, M.B. Lachinov, V.B. Golubev, V.F. Kulikova, V.A. Kabonov, L. S. Polak, V.A. Kargin, *J. Polym. Sci.*, **C**, **No. 23**, 147 (1968).
25. N.G. Gaylord, H. Antropiusova, *J. Polym. Sci.*, **B 8**, 183 (1970).

26. N.G. Gaylord, A. Takahashi, *J. Polym. Sci.*, **B 6**, 743 (1968).
27. V.A. Kargin, V.A. Kavanov, V.P. Zubov, *Vysokomol. Soed.*, **2**, 765 (1960).
28. M. Hirooka, H. Yabuuchi, S. Morita, S. Kawasumi, K. Nagakuchi, *J. Polym. Sci.*, **B 5**, 47 (1967).
29. S. Yabumoto, K. Isbii, K. Arita, *J. Polym. Sci.*, A-1, **7**, 1577 (1969).
30. T. Ikegami, H. Hirai, *J. Chem. Soc.*, **9**, 159 (1969).
31. N.G. Gaylord, H. Antropiusova, *J. Polym. Sci.*, **B 7**, 145 (1969).
32. N.G. Gaylord, A. Takahashi, *J. Polym. Sci.*, **B 7**, 443 (1969).
33. N.G. Gaylord, *Polymer preprints*, **11**, No. 1, 27 (1970).
34. N.G. Gaylord, H. Antropiusova, *Macromolecules*, **2**, 442 (1969).
35. N.G. Gaylord, *Polymer preprints*, **10**, No. 1, 277 (1969).
36. N.G. Gaylord, B. Patnaik, *J. Polym. Sci.*, **B 8**, 411 (1970).
37. E. Kobayashi, Y. Iseda, Y. Arai, *J. Polym. Sci.*, **B 9**, 179 (1971).
38. V.P. Zubov, L.I. Valuev, V.A. Kabanov, V.A. Kargin, *J. Polym. Sci.*, A-1, **9**, 833 (1971).
39. N.G. Gaylord, A. Takahashi, L.C. Anand, *J. Polym. Sci.*, **B 9**, 97 (1971).
40. N.G. Gaylord, S. Maiti, *J. Polym. Sci.*, **B 9**, 359, (1971).
41. N.G. Gaylord, B.K. Patnaik, *J. Polym. Sci.*, **B 9**, 269 (1971).
42. N.G. Gaylord, L.C. Anand, *J. Polym. Sci.*, **B 9**, 617, (1971).
43. H. Hirai, M. Komiyama, *J. Polym. Sci.*, **B 10**, 925 (1972).
44. H. Hirai, M. Komiyama, *J. Polym. Sci.*, A-1, **13**, 2419 (1975).
45. 長田義仁, 日化, 1975, 1089.
46. 大津隆行, 文陽雲, 日化秋季討論會豫稿集, 2Q01, 652 (1975).
47. 平井英史, 田邊恒彰, 鯉召秀臣, 日化秋季討論會豫稿集, 2Q03, 654 (1975).
48. V.A. Kabanov, *J. Polym. Sci.*, **D 50**, 71 (1975).
49. H. Hirai, M. Komiyama, *J. Polym. Sci.*, A-1, **12**, 2701 (1974).
50. N.G. Gaylord, A.B. Deshpande, S.S. Dirsit, S. Maiti, B.K. Patnaik, *J. Polym. Sci.*, **13**, 467 (1975).
51. H. Hirai, M. Komiyama, *J. Polym. Sci.*, **B 12**, 673, (1974).