

염소화 Isotactic Polypropylene에 관한 연구(Ⅲ) ; IR 분석에 의한 반응성 및 이상 반응의 검토

박 인 환 · 정 진 철

한국화학연구소 고분자연구실

(1986년 2월 3일 접수)

Studies on Isotactic Polypropylene (III): Investigation of Reactivity and Abnormal Reaction by IR Spectroscopy.

In Hwan Park and Jin Chul Jung

Korea Research Institute of Chemical Technology, P.O. Box 9, Daeduck, Chungnam, Korea

(Received February 3, 1986)

Abstract: In order to study the structure of the chlorinated IPP's obtained, IR spectroscopic investigations were carried out: 1. A tendency about the reactivity of the three different kinds of protons in IPP structure unit obtained by means of detailed interpretation of C-Cl stretching vibration absorption bands was observed that methylene protons might be more reactive to chlorine than methylene or methine protons. 2. The intensity ratio values for the IR absorption bands of $998\text{ cm}^{-1}/974\text{ cm}^{-1}$ were found to be directly proportional to the degree of remaining crystallinity, which was decreased rapidly with higher chlorine content. 3. The very small amount of oxygen present in the reaction system brought about formation of abnormal structures like C=C and C=O double bonds on the polymer chain and simultaneously resulted in a great decrease in molecular weight, which was increased inversely at chlorine content higher than 35%. In this case the possibility of cross-link was present.

서 론

염소화 IPP (isotactic polypropylene) 의 구조를 해석하기 위해서는 IPP 구조내 3종의 proton (methyl, methylene, methine) 에 대한 염소의 상대 반응성비를 측정하는데, 본 연구에서 제조된 염소화 IPP의 구조 해석에 있어서는 C^{13} -NMR 법¹을 효과적으로 이용할 수 있었다. 그러나 C^{13} -NMR 법은 조작에 긴 시간을 요할 뿐만 아니라 염소화 IPP 제조에 있어서 부분 염소화가 형성되는 경우 분석이 잘 되지 않고 염소화 반응시 주반응외에 일어날 수 있는 이상반응에 대하여는 살필 수 없었다.

따라서 본 연구에서는 측정 방법이 비교적 간

단한 IR spectroscopy^{2~6}을 사용하여 염소화 IPP의 C-Cl band 해석을 하고 염소화 정도에 따른 상대 반응성비의 측정 가능성을 검토하였으며 부수적으로 염소화 반응 용제가 다른 경우 IR상의 특정한 band 해석을 통하여 결정화도의 변화를 비교 검토하였다.

한편, IR spectroscopy에 의하여 IPP 염소화 반응시의 이상 반응의 증가로 carbonyl group, double bond 등을 check 함으로써 염소화의 주반응과 병행하여 나타날 수 있는 이상구조의 생성을 확인하였으며 또한 분자량 및 점도 측정에 의하여 가교 결합과 같은 다른 이상반응도 확인하였다.

실 험

재 료

염소화 IPP 전보⁷의 방법에 따라 chlorobenzene (CB)을 용제로 쓰고 di-tertiary butyl peroxide (DTBP)를 활성화제로 하여 상압에서 염소를 연속적으로 도입시키면서 IPP를 용액상에서 염소화 한 것을 시료로 하였다.

분석방법

IR spectroscopy IR spectrum은 Perkin Elmer IR spectrophotometer 283을 이용하여 측정하였다. 시료는 CHCl_3 에 녹여 모두 film을 만들어 쓰고 scanning mode는 survey에 맞추어 측정하였다.

X-ray 회절분석 X-ray 회절 spectrum은 DIANO사의 XRD-8300을 이용하여 Hermans⁸ 등의 방법에 의하여 분석하였다. 시료는 2.0mm 두께의 film을 만들고 실온에서 측정하였다.

Light scattering Chromatix사의 KMX-6를 이용하여 light scattering을 하고 중량 평균 분자량 ($\bar{M}_w$)을 측정하였다.

결과 및 고찰

염소화 IPP의 IR분석

전보⁷의 방법으로 제조된 염소화 IPP의 상대 반응성, 결정성의 변화, 이상구조의 생성등을 알아보기 위하여 IR spectroscopy를 이용하였다.

IR spectroscopy를 통해 전보¹에서 알고자 했던 IPP에 대한 염소 radical의 반응성비, 즉 1차 수소(CH_3-), 2차 수소($-\text{CH}_2-$), 3차 수소($-\dot{\text{C}}\text{H}-$)에 대한 염소의 각각 반응성비를 C-Cl stretching vibration의 각 peak의 intensity를 서로 비교 함으로써 정성적인 결과를 얻을 수 있었고 또 반응 용제의 변화에 따른 결정성의 변화를 결정화 특성 peak와 IPP의 염소화 반응 정도에 따라 결정화와 관계없는 peak의 area intensity를 비교함으로써 결정화 비율을 알아 낼 수 있었다.

그리고 IPP는 높은 온도에서 염소화 반응이 이루어지기 때문에 염소화 IPP는 정상구조 이외에도 반응기내의 미량 산소와의 반응을 통한 C=C 이중결합이나 carbonyl가 같은 이상구조의 생성을 예측할 수 있는데 이들에 대한 확인도 IR spectroscopy를 통해 가능하였다.

전형적인 염소화 IPP의 IR spectrum을 보면 Fig. 1과 같았다. Fig. 1에서 사용된 시료는 염소함량이 9.9%인 것이다. Fig. 1에서 보는 바와같이 $600 \sim 800\text{cm}^{-1}$ 범위에서 여러개의 C-Cl stretching vibration들이 broad하게 나타났다으며 염소화 IPP의 결정화 band들은 $1,168\text{cm}^{-1}$, 948cm^{-1} , 899cm^{-1} , 839cm^{-1} 등에서 보였고 $1,640\text{cm}^{-1}$ 와 $1,740\text{cm}^{-1}$ 부근에서 IPP나 염소화 IPP에서는 나타날 수 없는 약한 intensity의 peak들이 보였다. 이들 흡수 peak들은 모두 상당히 broad하여 이들로 부터 정성적인 구조해

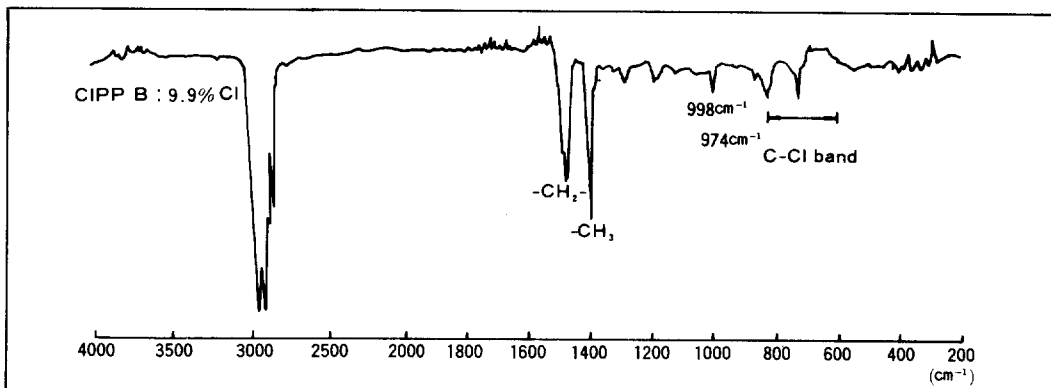


Fig. 1. IR spectrum of chlorinated IPP (sample B).

석을 하기 위해서는 좀 더 체계적인 연구가 필요하였다.

C-Cl band 해석 C-Cl 구조해석에 좀 더 정량성을 기하기 위해 IPP에 점차 염소가 치환됨에 따라 C-Cl peak들이 어떠한 변화를 보이는가를 관찰하였다. Fig. 2에는 염소함량이 0% (IPP 자체), 9.9%, 14.8%, 20.7%, 28.1%, 34.8%인 염소화 IPP 시료들의 IR spectrum을 나타내었다. Fig. 2에서 보는 바와같이 600~800cm⁻¹ 범위의 broad한 peak들은 염소화도가

높아질수록 전체적으로 intensity가 증가한다. 따라서 이 부근에 복잡한 여러가지의 C-Cl 구조에서 오는 IR 흡수가 일어남을 확인할 수가 있다.

각급 수소의 반응성을 조사하기 위해 Table 1과 같은 Mizushima등⁶의 peak assignment를 이용하였다. Mizushima는 ClCH₂CH₂Cl과 CH₃CH₂CH₂Cl의 trans form과 gauche form은 물론 ClCH₂CHClCH₃, CH₃CH₂CHClCH₃, Cl-CH₂C(CH₃)₂Cl, CH₃CH₂C(CH₃)₂Cl 등의 ro-

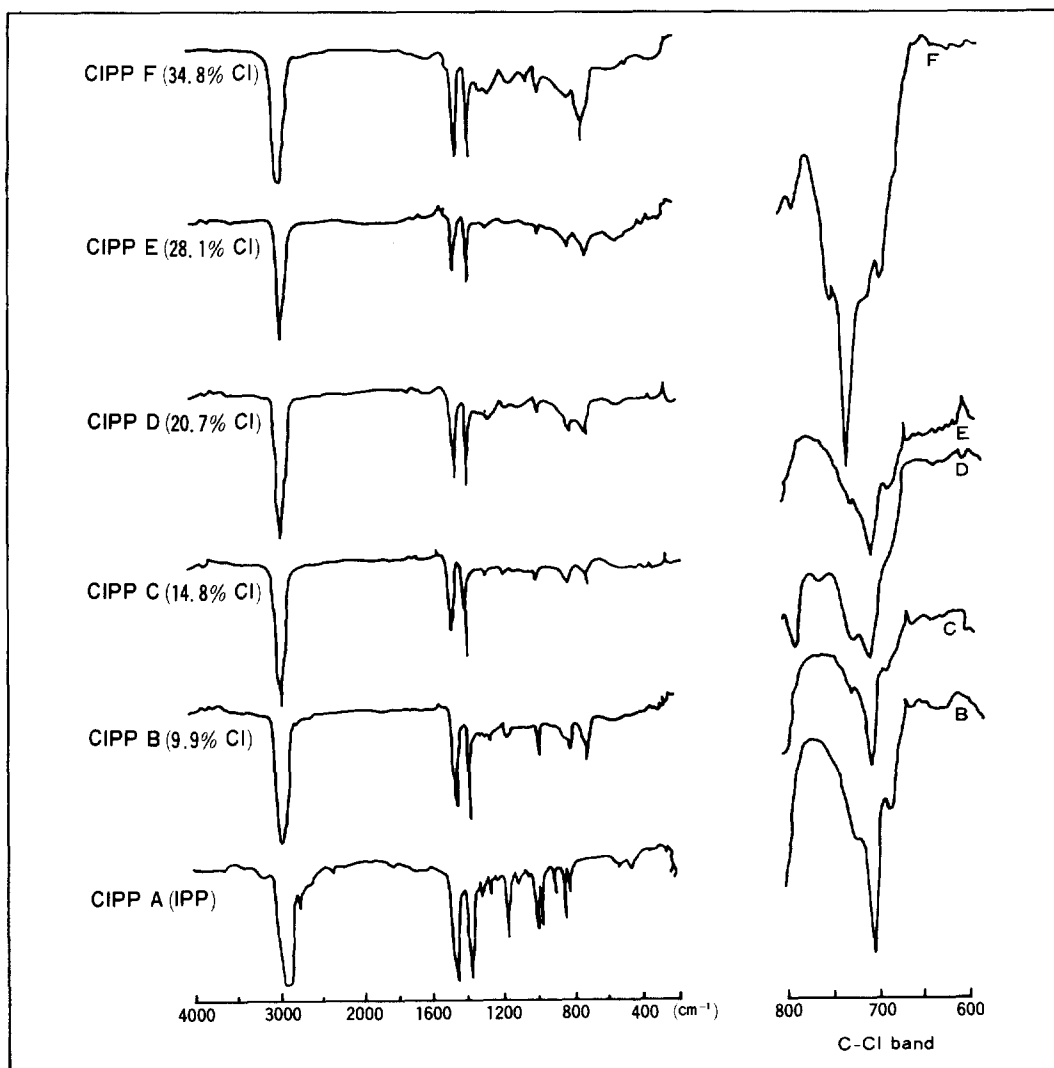


Fig. 2. IR spectra of chlorinated IPP's.

tational isomer를 이용하여 개개 분자에 대한 primary (P), secondary (S), tertiary (T) 위치의 C-Cl (X), C-H (H)의 흡수 peak를 assign 하였다. Table 1의 C-Cl, C-H assignment를 이용하여 반응성을 조사해 보면 Fig. 2에서 보는 바와같이 전반적으로 spectrum의 resolution이 좋지 않았는데 726cm^{-1} 과 704cm^{-1} 의 primary (P) peak만이 확실하게 보였고, 668cm^{-1} 과 685cm^{-1} 의 secondary (S) peak는 겹쳐져 보이며 620cm^{-1} 의 tertiary (T) peak intensity는 매우 적었다. 그래서 염소화 반응 정도에 따른 특성 peak의 상대적인 차이를 인지할 수 없었으며 이 방법을 적용할 수가 없었다.

그러나 IPP의 염소화가 진행되면서 $-\text{CH}_2-$ 의 진동 peak인 $2,930\text{cm}^{-1}$ 의 asymmetric stretching, $2,850\text{cm}^{-1}$ 의 symmetric stretching, $1,454\text{cm}^{-1}$ 의 scissoring 등의 peak intensity를 감소시키는 현상을 보였으며 반면 $-\dot{\text{C}}\text{H}-$ 의 진동 peak인 $1,340\text{cm}^{-1}$ deformation의 peak intensity는 변화가 없어서 초기 단계의 염소화는 우선적으로 $-\text{CH}_2-$ 구조에서 이루어짐을 나타내었다. 더구나 염소화가 진행되면서 시료 B-F로 갈수록 685cm^{-1} 의 secondary (S) peak는 620cm^{-1} 의 tertiary (T)의 peak에 비해 intensity 증가가 상대적으로 컸기 때문에 반응성은 $\text{CH}_2 > \text{CH}$ 순서로 사료되었다.

한편, $1,454\text{cm}^{-1}$ 의 $-\text{CH}_2-$ scissoring과 $1,380\text{cm}^{-1}$ 의 $-\text{CH}_3$ deformation의 peak intensity를 A-F까지 비교해 보면 $-\text{CH}_2-$ 의 peak intensity

가 $-\text{CH}_3$ peak의 intensity에 비교하여 감소하다가 갈아짐을 보였는데 이것은 초기 상태의 염소화 반응성의 양적관계가 $\text{CH}_2 > \text{CH}_3$ 순서임을 의미하였다. 또 시료 B, C에서는 726cm^{-1} 의 primary (P), 685cm^{-1} 의 secondary (S) peak 등의 intensity의 비가 일정히 유지되는데 비해 시료 C, D, E로 갈수록 726cm^{-1} 의 primary (P)는 620cm^{-1} 의 tertiary (T)에 비하여 급격히 증가됨을 보였다. 여기서 763cm^{-1} , 780cm^{-1} 등의 primary (P) peak들은 염소화 반응의 초기 단계인 시료 B, C에서는 관찰되지 않았다. 따라서 시료 C, D, E부분에서는 반응성이 $\text{CH}_3 > \text{CH}$ 이며 반면에 시료 B, C에서는 726cm^{-1} 의 primary (P)와 620cm^{-1} 의 tertiary (T) peak의 intensity비가 비슷하게 유지되었으므로 초기 반응성이 $\text{CH}_3 \leq \text{CH}$ 일 것으로 사료된다. 여기에 각급의 proton수까지 감안한다면 반응성은 $\text{CH} > \text{CH}_3$ 가 되리라 여겨진다.

이러한 상기의 결과로부터 IPP에서 관찰된 group의 정성적인 반응성이 $\text{CH}_2 > \text{CH} > \text{CH}_3$ 순서임을 인지할 수 있었는데 이 결과는 전보¹의 C^{13} -NMR을 이용한 염소화 IPP의 상대 반응성 연구에 대한 이론적 고찰 및 정량적인 반응성에 비추어 같은 경향을 보였다.

그러나 이러한 C-Cl stretching vibration은 인접하는 구조나 이웃구조에 영향을 받아 peak들이 shift하기 쉬워서 IR spectrum에 의해 각 group의 상대적인 염소화 반응성의 크기는 물론 C-Cl 구조에 관한 상대적인 예측은 결정하기는 어려웠다.

Crystallinity 검토 본 연구에서 사용한 IPP는 결정화도 80%의 고결정성 IPP였다. IPP가 염소화 됨에 따라 결정성이 어떻게 변화하는지를 IR spectroscopy로 조사하였다. 결정성 IPP가 염소화 되면 염소는 결정성 영역보다 무정형 영역을 우선적으로 반응할 것이므로 반응 초기에 얻어지는 염소화 IPP는 염소를 포함하는 단위구조는 적고 오히려 IPP 단위구조를 더 많이 포함하고 있게 된다. 따라서 염소화 반응

Table 1. Infrared Spectral Assignments

C-Cl stretching vibration, cm^{-1}	assignment
620	$\text{Tx}^{1)}$ or S_H
668	P_H or $\text{S}_\text{X}^{2)}$
685	S_X or P_H
704	P_H
726	$\text{P}_\text{X}^{3)}$
763	P_X
780	P_X

1) Tertiary 2) Secondary

3) Primary

초기에는 IPP 에 나타나는 crystalline band⁹ 들이 염소화 IPP 에서도 나타날 수가 있을 것이 예상된다. IPP 의 IR 흡수 spectrum에 대한 해석은 이론적으로 계산된 것도 있고 실험적으로도 완전히 규명되어 있다.

본 연구에서 염소화 IPP 의 crystalline band 들은 $1,168\text{cm}^{-1}$, 998cm^{-1} , 899cm^{-1} , 839cm^{-1} 등에 나타났다. Fig. 2 에서 보면 시료 A-D 에서는 이들의 흡수가 인지되는데 시료 E, F 에서는 이러한 peak가 보이지 않았다. 또한 시료 A-D 를 비교해 보면 이들 band들의 intensity가 IPP 시료의 염소화도가 높아짐에 따라 점차 감소하는 것을 알 수 있었다.

이것은 염소화도가 높아짐에 따라 염소화되지 않는 IPP segment가 짧아지게 되고 따라서 염소화 IPP 의 결정이 감소하게 되다가 결국 없어지게 된다는 것을 말해준다. 결정성이 없어지는 점은 염소화도가 대략 25%정도 였는데 이는 전보¹에서 설명했던 DSC측정 결과와도 일치한다. 즉, DSC에서는 염소화도가 약 25%를 넘으면 용점(T_m)이 관찰되지 않게 되었다.

IPP 의 IR 흡수 spectrum 해석에 대한 Abe¹⁰ 등의 방법을 이용하면 결정화도를 정량적으로 측정할 수가 있다. 즉 998cm^{-1} 의 CH_3 bending vibration band의 absorbance와 결정화와 관계 없는 band인 974cm^{-1} 의 peak intensity를 base line법으로 구하여 서로 비교하면 IPP 의 결정화도를 예측할 수가 있다. 이 방법으로 염소화 IPP 시료 A-F 의 결정화도를 정성적으로 예측해 보더라도 염소화도가 커짐에 따라서 결정성이 점차 감소되다가 염소화도 25%정도에 이르면 결국 없어짐을 알 수 있었다.

염소화 IPP 중에 아직도 남아있는 잔존 결정화도를 좀 더 정량적으로 측정하기 위하여 Hermans⁸ 등의 방법으로 X-ray 회절분석에 의해 결정화도를 측정하였다. 다음 이 결과를 Abe 등의 IR 방법에 따라 측정된 998cm^{-1} 및 974cm^{-1} peak의 흡광도 비와 비교하여 보면 Fig. 3과 같았다.

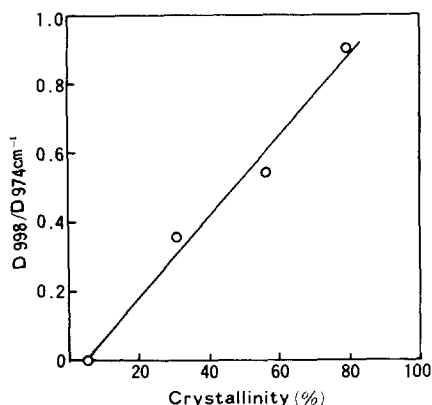


Fig. 3. The relationship between $D998/D974\text{cm}^{-1}$ and crystallinity.

Fig. 3 을 보면 IR 분석에 의한 $D998/D974$ 의 비와 X-ray 회절 분석에 의한 결정화 비율은 직선관계를 이루었다. 이 관계는 염소화 IPP 의 잔존 결정화도를 쉽게 측정하는데 유용하게 활용할 수가 있다. 그러나 $D998/D974$ 의 비가 0 이 되어도 X-ray 분석에 의한 절대 결정화 비율은 약간 존재하는 것으로 보였다.

이미 설명한 바와같이 염소화 반응 방식은 생성되는 염소화 IPP 의 구조에 지대한 영향을 미친다. 특히 결정화도는 미반응 IPP chain segment에서 나타나기 때문에 치환되는 염소원자의 분포와 밀접한 관계를 가지게 된다. 염소화도가 같더라도 염소원자가 IPP 사슬에 집중적으로 모여있게 되면 염소와 반응하지 않은 chain segment가 길어지고 또 많아지므로 결정화도가 큰 값을 나타낼 것이다. 염소원자가 IPP 사슬에 고루 분포되어 있는 경우에는 그와는 달리 같은 염소화도에서도 결정화도가 적은 값을 나타낼 것이다. 青木良榮¹¹ 등의 방법으로 tetrachloroethane 용액 중에서 IPP 를 용액 염소화하여 얻은 염소화 IPP 의 결정화도를 측정한 바 있는데 본 연구에서도 CB 를 용제로 사용하여 용액 염소화 반응을 실시하였다.

이 두 반응식은 같은 용액 염소화 방법을 채택하였기 때문에 염소화도에 따라 결정화도가 비슷한 결과를 나타낼 것이 예상된다. 이 변화

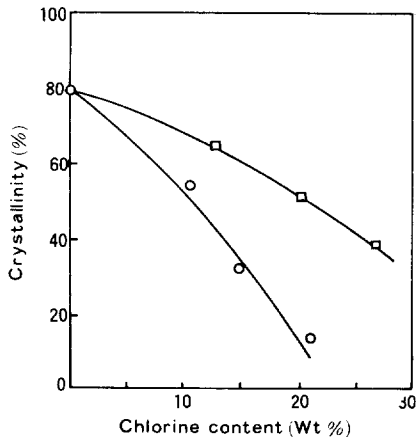


Fig. 4. Dependence of crystallinity upon chlorine content.

- : Chlorinated IPP obtained from chlorination in chlorobenzene, 110°C.
 □ : Chlorinated IPP obtained from chlorination in tetrachloroethane, 110°C.

를 알아보기 위하여 염소함량에 대한 결정화도의 감소를 표시하면 Fig. 4 와 같다.

Fig. 4 에서 보는 바와같이 본 연구에서 채택된 용액 염소화 방법에 의한 염소화 IPP의 경우 결정화 비율이 급격히 감소하고 靑木良榮등의 용액 염소화 방법에 의한 염소화 IPP의 경우 결정화도가 완만히 감소하였다.

이러한 차이는 IPP의 염소화 반응이 무정형 부분에서 이루어지므로 두가지 반응 방식이 모두 용액상 염소화 반응임에도 불구하고 반응 용제가 각각 tetrachloroethane과 CB로 서로 IPP에 대한 용해성이 다르기 때문에 생긴 것으로 믿어진다. 다시 말하면 CB는 IPP 및 염소화 IPP에 대한 더 좋은 용제이기 때문에 용해성이 커서 잘 용해시켜 IPP 및 염소화 IPP는 결정성 부분이 적고 무정형 부분이 많은 상태로 존재하게 될 것이고 그러므로 고분자 사슬 전체에 좀 더 동일하게 반응을 하는 것이다. 이와 반대로 tetrachloroethane용제를 쓸 경우는 IPP와 염소화 IPP의 용해성이 CB보다는 나빠므로 고분자 사슬이 CB중에서 보다는 용해성이 나빠서 결정성 부분이 많아지고 무정형 부분이 적어

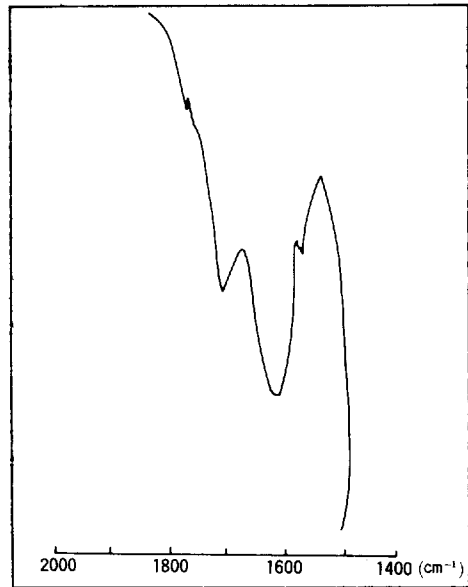


Fig. 5. The enlarged IR absorption spectrum of chlorinated IPP (sample F) in the range of 1,500 ~ 1,890cm⁻¹.

져서 고분자 사슬에 염소가 덜 균일하게 반응을 한 것으로 생각된다.

Carbonyl기 및 C=C 이중결합 생성 Fig.8에 나와 있는 염소화 IPP시료 중 D, E, F의 IR 흡수를 보면 1,740cm⁻¹와 1,640cm⁻¹에서 약한 흡수 band를 보이고 있는데 시료 F의 spectrum을 1,500~1,890cm⁻¹ 범위에서 4 배로 확대하여 scanning한 결과 Fig. 5와 같았다.

Fig. 5에서 보는 바와같이 1,740cm⁻¹의 carbonyl기와 1,640cm⁻¹과 1,590cm⁻¹의 C=C 이중결합의 존재를 관찰할 수 있었다.

또 130°C의 높은 온도로 IPP를 염소화시키거나 또는 고염소화도 염소화 IPP를 150°C 이상으로 가열하면 이들 band들의 흡수강도가 더욱 커짐을 보였다. 이러한 band들이 생기는 근본원인은 미량산소의 존재로 인해 주쇄가 절단되어 나타나는 것으로 생각된다.

한편 이중 결합이 형성된 후 고온에서 산소에 의한 IPP의 이상 반응은 Brimer¹²등에 의해서 밝혀진 바와 같이 tertiary hydroperoxide 및 double bond peroxide 형성등이 기대되는데 이

들 구조들은 어떤 과정의 분해 mechanism을 거치건 간에 carbonyl group을 생성하면서 주쇄 절단을 이루게 된다. Fig. 5에서 보는 바와같이 IR상에서 이중 결합의 peak intensity가 carbonyl의 peak intensity에 비하여 훨씬 크다. 이것은 동일 mol 농도의 C=C 이중 결합과 carbonyl group이 있을 경우 carbonyl peak는 원래 specific intensity가 C=C 이중 결합보다 훨씬 큰 것을 감안하면 IPP의 염소화시 반응시간이 길어져 반응기 내에 잔류 시간이 많아지거나 반응온도가 높으면 탈 염화수소가 되어 C=C 이중 결합이 먼저 생성되고 미량 산소에 의해 이 부분이 직접 공격을 받거나 tertiary carbon 위치의 수소가 공격을 받거나 하여 carbonyl기가 생성되면서 polymer chain이 끊어지는 것으로 추정된다.

위에서 설명한 두 가지 과정 중 어느 경로를

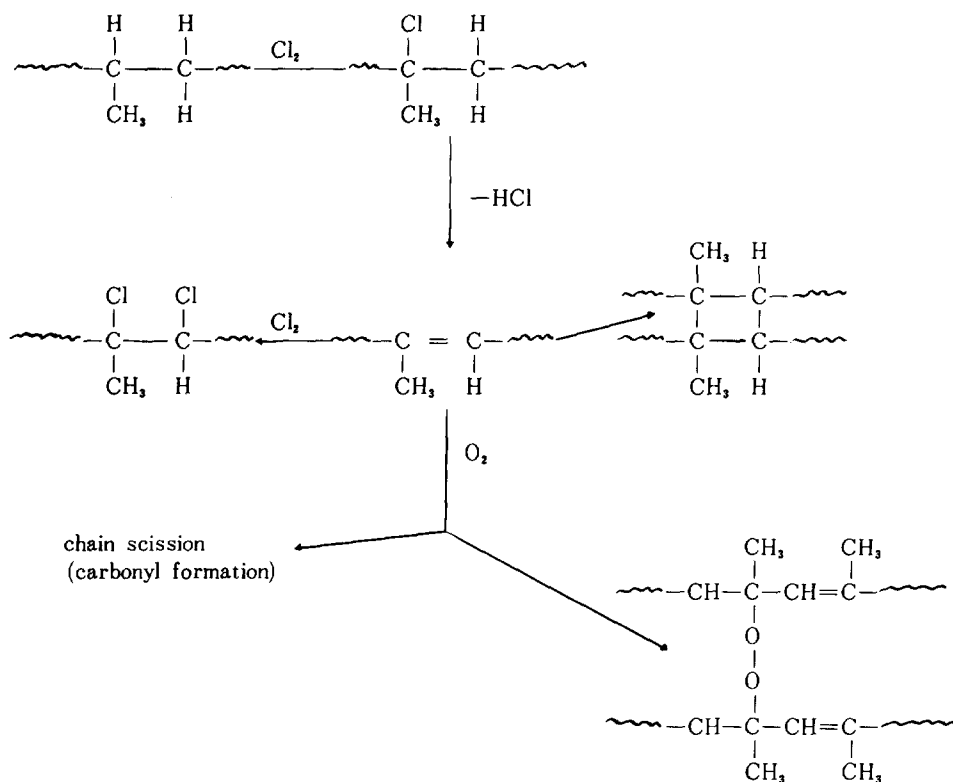


Fig. 7. Chlorination of IPP.

거치든지 관계없이 이와 같은 이상 반응이 생기면 염소화 IPP 사슬이 절단되고 따라서 분자량의 감소를 가져온다. 이를 확인하기 위하여 염소

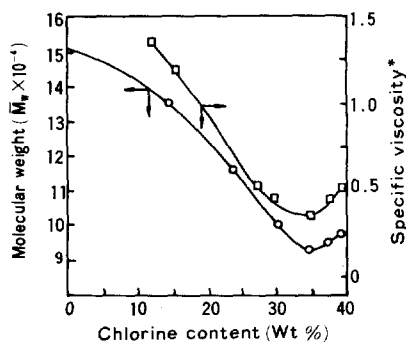


Fig. 6. Change of molecular weight and specific viscosity during chlorination reaction of IPP.

* Value obtained from 0.5 wt % of chlorinated IPP in toluene at 25°C.

화 반응 도중에 시료를 채취하여 중량 평균 분자량을 측정하였고 그 결과는 Fig. 6에 나와 있다.

Fig. 6을 보면 염소화도가 35%전까지는 염소화 반응이 진행됨에 따라 평균분자량이 계속 감소됨을 알 수가 있다. 이것은 이미 설명한 이상 반응에 의해 염소화 IPP 사슬이 끊어지기 때문인 것이다.

특히 Fig. 6에서의 평균 분자량은 중량평균 분자량이라는 점에 유의할 필요가 있다. 수소는 원자량이 1.0이고 염소는 35.5이므로 수소원자가 염소원자로 치환되면 34.5만큼의 원자량의 증가를 가져오게 된다. 중량평균분자량은 이만큼의 원자량 증가분을 이미 내포하고 있음에도 불구하고 염소화 반응물에 따라 중량평균분자량이 상당히 빠른 속도로 감소한다는 것을 수평균분자량이라면 훨씬 더 빠른 속도로 감소하는 것이며 부반응이 비록 절대량적으로는 매우 적게 일어난다고 하더라도 분자량 감소에는 막대한 영향을 미친다는 사실을 의미한다.

한편 Fig. 6에서 보는 바와같이 염소화 반응이 어느 정도 진행되어 염소화도가 35%를 넘게 되면 염소화 IPP 자체는 yellowish하게 되며 평균 분자량 및 점도의 물성치는 오히려 증가하게 되는데 이는 염소화 반응이 Fig. 7과 같은 과정으로 이루어지며 100°C 이상의 고온 반응이므로 염소화 반응 및 탈 염화수소 반응이 병행됨으로써 이중결합이 형성되거나 이들중 일부가 가교됨^{13,14}으로써 고무상의 polymer가 되기 때문이라 사료되었다.

결 론

1. 염소화 IPP의 IR spectrum으로부터 C-Cl 흡수 band를 해석하여 IPP내에 함유되어 있는 $-CH_3$, $-CH_2-$, $-CH-$ 등 부분구조들의 염소에 대한 상대 반응성을 정량하려고 시도 하였으나 흡수 peak들이 너무 broad하여 정량적 해석은 불가능 하였다. 그러나 $1,454\text{cm}^{-1}$ 의 $-CH_2-$ band와 $1,380\text{cm}^{-1}$ 의 $-CH_3$ band를 비교함으로써

$-CH_2-$, $-CH-$, $-CH_3$ group 순으로 보다 빨리 없어짐을 인지할 수 있었다.

2. 염소화 IPP의 $998\text{cm}^{-1}/974\text{cm}^{-1}$ band의 intensity비는 잔존 결정화도와 직접적인 연관성이 있었으므로 잔존 결정화도를 IR 방법으로 결정할 수 있었다.

본 연구 방법에 의한 용액상 염소화 IPP는 잔존 결정성이 염소화도가 높을수록 급격히 감소 되었으며 25%를 넘으면 완전히 무정형이 되었다.

3. 염소화 반응시 반응기 내에 미량으로 남아있는 산소는 IPP 사슬에 미량이나마 C=C 이중결합과 carbonyl group을 생성 시켰으며 염소화 IPP의 중량 평균 분자량을 크게 감소 시켰다. 분자량의 감소는 반응온도가 높을수록 더 급속히 감소하였다. 분자량 및 점도의 측정으로 고 염소화 IPP의 경우 가교결합이 일어날 수 있음을 보였다.

참 고 문 헌

1. I. H. Park and J. C. Jung, *Polymer(Korea)*, **10**, 52 (1986).
2. 大鹿隆男, "塩素化ポリプロピレンの赤外吸収 スペクトルによる 研究", *工業化学 雑誌*, **63**, 1256 (1960).
3. J. P. Luongo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **3**, 302 (1960).
4. 大鹿隆男, "ポリプロピレンの 塩素化反應", *Kobunshi*, **9**, 902 (1960).
5. K. Sakai and H. Sobue, *J. Applied Polym. Sci.*, **16**, 2657 (1972).
6. S. Mizushima, T. Shimanouchi, K. Nakamura, M. Hayashi, and S. Tsuchiya, *J. Chem. Phys.*, **26**, 970 (1957).
7. I. H. Park, J. C. Jung, and K. S. Maeng, *Polymer(Korea)*, **9**, 607 (1985).
8. P. H. Hermans and Weidinger, "Studies on the Determination of the Crystalline Fraction of Isotactic Polypropylene from X-ray Diffraction", **50**, 98 (1961).
9. W. Heinen, *J. Polym. Sci.*, **38**, 545 (1959).

10. K. Abe and K. Yanagisawa, *J. Polym. Sci.*, **36**, 576 (1959).
11. 青木良榮, *Kobunshi*, **16**, 687 (1967).
12. E. Brimer, *Bull. Soc. Chim. France*, **5**, 68 (1958).
13. K. Ivka, R. Urban, K. Tonka, and N. Toni, *Hem. Ind.*, **38**, 11 (1984).
14. 野田政次, 山本理一, 益田恭, “ポリプロピレン의 塩素化法”, *J. Pat.*, 60-19230 (1960).