

Aminostyrene/HEMA 공중합체를 이용한 New RO Membrane의 개발

김 학 상 · 김 성 수
경희대학교 공과대학 화학공학과

The Development of New RO Membrane from Aminostyrene/HEMA Copolymer

Hak Sang Kim, Sung Soo Kim
Department of Chemical Engineering, Kyung Hee University

ABSTRACT

New material for thin film composite (TFC) membrane for reverse osmosis was developed for improvement of the chlorine resistance and the water flux by shifting amide bond to side chain and by employing the hydrophilic group. Styrene and hydroxyethyl methacrylate (HEMA) were copolymerized at 50 : 50 ratio. The copolymer was nitrated and reduced to produce poly(aminostyrene-co-HEMA), which was then interfacially copolymerized with trimesoyl chloride (TMC) on the polysulfone substrate to make active layer of TFC membrane. Each reaction step was confirmed by the analysis with ¹H-NMR and FT-IR. Thus prepared membrane did not show the satisfactory performances due to the too low degree of nitration to form amide bonds required. Another factor for the poor separation factor was low solubility of poly(aminostyrene-co-HEMA) in water due to the self-crosslinking of HEMA. Another material was prepared by modifying the conventional crosslinking of m-phenylene diamine (MPD) with TMC. HEMA was added to MPD and the monomer mixture was interfacially crosslinked with TMC to make both amide and ester bonds. As the HEMA composition in the monomer mixture increased, water flux increased remarkably as expected. However, chlorine resistance was not improved, since the double bonds in HEMA still remains in the crosslinked structure to be attacked. HEMA unit need to be polymerized to get better performances.

I. 서 론

분리막 기술은 2개의 연속상 사이에 있는 분리막을 통해 압력차나 농도차, 전위차등을 이용

하여 물질이 투과하는 공정을 말하며 비교적 원리 및 공정이 간단하고 상변화가 수반되지 않으

므로 기능적인 면이나 경제적인 측면에서 증류를 포함한 에너지를 많이 소모하는 기존의 분리방법을 효율적으로 대체할 수 있다.¹ 특히 막을 이용한 수처리 공정은 기존의 여과공정에서는 처리가 힘든 저분자 유기 오염물이나 중금속등의 유해 물질들의 제거가 가능하면서도 에너지 소모가 적고 제거효율이 우수한 특징을 가지고 있다.

수처리에 적용할 수 있는 막에는 체(sieve)역할을 하는 기공의 지름에 따라 정밀 여과막(microfiltration : MF)과 한외 여과막(ultrafiltration : UF) 및 역삼투막(reverse osmosis : RO) 등이 있으며 이중 압력구배를 이용하는 역삼투 공정은 삼투압 이상의 압력을 가하여 용질을 분리 및 농축시키는 공정을 말한다. 현재 수처리용 분리막으로 사용되고 있는 역삼투막은 salt, glucose, lactose와 같은 저분자량 용질을 분리할 수 있어 해수나 염수의 탈염에 의한 식수 제조 및 산업폐수 처리에 사용되고 있으며 초순수 제조로 전자 및 반도체 산업에도 이용되고 있다.^{2,3}

역삼투막은 당초 해수의 담수화를 목적으로 하였고 해수의 삼투압 (약 28 kg/cm²)을 고려하여 조업압력은 50 ~ 60 kg/cm²이었으며 최근에는 그 사용범위가 넓어지면서 종래의 셀룰로오스 아세테이트막뿐만 아니라 고성능의 합성 고분자 막이 개발되고 있다.

최근 개발된 FT-30과 같은 폴리아미드계 복합막들이 우수한 열적특성 및 염배제율 99% 이상의 분리특성을 가지고 있지만 염소나 오존에 의한 살균소독시 분해되는 단점이 있어 분리성능의 저하가 발생하는 문제점을 안고 있으며⁶ 수투과도의 향상 역시 여러 분리막의 개선점으로

지적받고 있다. 이러한 염소에 대한 내염소성의 향상을 위하여 trimesoyl chloride (TMC)를 이용한 폴리아미드막의 가교나 내염소성 특성을 갖는 작용기를 폴리아미드 주쇄에 도입하는 등의 연구가 활발히 진행되어 상업화 되기도 하였지만 아직도 많은 연구가 필요한 실정이다.^{4,5,7}

따라서 본 연구의 목적은 수처리용 분리막으로 사용되고 있는 기존의 역삼투막이 갖고 있는 단점인 염소에 약한 저항성을 보완하고 재료 자체의 친수성을 증가시킴으로써 수투과도를 향상시키는 것으로 먼저 염소에 공격받기 쉽고 polyamide membrane의 주쇄를 이루는 amide bond를 가교반응에 의하여 측쇄에 생성시킴으로써 내염소성을 증대시키며, 재료 자체에 친수성이 강한 vinyl계 monomer를 공중합 시킴으로써 전체적인 막의 친수성 및 수투과도의 향상을 도모하고자 한다. 이를 위하여 먼저 amino styrene 과 vinyl alcohol 및 hydroxyethyl methacrylate (HEMA)등과의 공중합체를 얻은 후 substrate인 polysulfone membrane에 가교제인 TMC와 함께 계면중합시킴으로서 가교화된 공중합체로 표면 처리된 composite membrane을 제조하였다. 한편, 친수성의 HEMA monomer를 기존의 m-phenylenediamine (MPD)와 함께 여러 농도 비로 혼합한 후 TMC로 가교하여 주어진 염배제율에서 수투과도의 향상을 도모하였다.

II. 실험

2.1 실험재료

공중합에 사용된 단량체로서 styrene은 Junsei Chemical Co.의 특급시약을 추출 및 감압증류로 정제하여 사용하였고 hydroxyethyl methacrylate

(HEMA)는 Janssen Chimica의 특급시약을 증류로 정제하여 사용하였다. 중합 개시제로 사용된 α, α -azobis(isobutyronitrile) [AIBN]은 Junsei Chemical Co.의 특급시약을 재결정으로 정제하여 사용하였다. 공중합용매로는 Junsei Chemical Co.의 dimethyl formamide (DMF)와 ethyl ether를 사용하였고 복합막 형성을 위한 계면중합에 사용된 단량체는 m-phenylene diamine (MPD)은 Janssen Chimica의 특급시약을 가교제는 Aldrich의 trimesoyl chloride (TMC)를 그대로 사용하였다. 또한 계면중합 용매로는 Baker Co.의 n-hexane과 3차 증류수를 사용하였다.

공중합체의 니트로화제로는 MERCK Co.의 발연질산을 사용하였고 환원제로는 Janssen Chimica의 phenylhydrazine을 사용하였다.

복합막 제조를 위한 지지체로 사용된 재료로서 부직포는 polyester계 부직포를 사용하였고 지지체 소재인 polysulfone은 Amoco Chemical Co.의 Udel P-1700형 polysulfone을 사용하였다. 용매로는 Junsei Chemical Co.의 n-methylpyrrolidone(NMP)를 첨가제로는 GAF Chemical Co.의 polyvinylpyrrolidone (PVP)를 사용하였다.

한편 styrene과 HEMA의 공중합 및 이들의 니트로화, 환원반응의 확인을 위한 적외선 흡수 분광 분석은 KBr 정제법으로 시료를 만들고 PERKIN ELMER Co.의 FT-IR System 2000을 사용하였고 공중합체 중 각 unit의 조성비를 알기 위한 $^1\text{H-NMR}$ 분광분석은 용매인 tetrahydrofuran (THF)에 중합체를 용해시켜 시료를 만들고 Bruker Co.의 250 MHz $^1\text{H-NMR}$ 을 사용하여 분석하였다.

2.2 Aminostyrene/HEMA 공중합체 제조

Poly(aminostyrene-co-HEMA)를 얻기 위한 실험에서 우선적으로 수행된 styrene과 HEMA의 공중합은 additional funnel, 냉각관, 질소주입구, magnetic stirrer, 온도조절기, 온도계를 장치한 중합장치에서 DMF를 중합용매로 용액중합을 수행하였다.⁸ 같은 양의 두 단량체를 전체용액에 40 wt.%로 넣고 여기에 전체 단량체 대비 0.6 ~ 2.0 mol%의 개시제(AIBN)를 가하여 80 °C에서 4 시간 이상 중합시켰다. 그후 반응물은 과량의 ethyl ether에 2 ~ 3회 침전시켜 정제하고 얻어진 중합체는 70 °C에서 진공건조하였다. 그후 일정량의 공중합체를 니트로화제로서 90 wt.%의 발연질산을 사용하여 5 °C에서 6시간동안 반응시키고 과량의 냉각수로 2 ~ 3회 정제 후 진공건조시켜 poly(nitrostyrene-co-HEMA)를 얻었다. 얻어진 중합체는 다시 환원제인 25 parts w/w의 phenylhydrazine에 녹여 200 °C의 질소분위기하에서 3시간 이상 반응시키고 과량의 ethyl ether에 2 ~ 3회 분리 및 정제한 후 진공건조하여 최종적인 aminostyrene과 HEMA로 구성된 공중합체를 제조하였다.

2.3 Composite membrane의 제조

2.3.1 Polysulfone substrate

복합막의 제조를 위한 지지체의 제조로서 polysulfone 용액을 부직포위에 casting한 후 이를 비용매조에 침전시키는 습식 상전환법(wet phase inversion)으로 제조하였다. 먼저 잔류수분을 제거한 18%의 polysulfone과 첨가제로서 15%의 PVP, 용매로서 67%의 NMP를 기계식 교반기로 24시간이상 교반하여 고분자 용액을 만든후 용액중의 기포가 완전히 제거될 동안 방

치하였다. 얻어진 용액은 유리판위에 고정된 부직포상에서 casting knife를 사용하여 제막하였고 상온에서 하루동안 수조에 방치한 후 침잠시켜 용매를 추출하였다. 그후 24시간동안 수조에 재방치하여 잔류용매를 완전히 제거하였고 형성된 막은 60℃상에서 건조하였다.

2.3.2 Poly(aminostyrene-co-HEMA)/TMC

최종적으로 얻어진 poly(aminostyrene-co-HEMA)를 substrate인 polysulfone membrane상에 가교제인 TMC와 계면중합시킴으로 복합막을 만들었다. 1wt.%의 poly(aminostyrene-co-

습윤상태의 polysulfone membrane을 2시간 동안 함침시켰다. 그 후 지지막을 꺼내어 표면에 여분의 용매를 제거한 후 곧바로 1 wt.% solution의 TMC가 용해된 n-hexane 용액을 부어 5분간 방치하고 계면중합하였다. 계면중합이 끝난 membrane을 60℃에서 30분간 annealing하여 thin-film composite membrane을 만들었다. 이상의 공중합체를 이용한 복합막의 제조 공정을 Fig. 1에 나타내었다.

2.3.3 HEMA +MPD/TMC

여러 농도로 혼합한 HEMA 및 MPD monomer를 1 wt.%의 함량으로 가한 증류수에 HEMA monomer와 당량의 sodium hydroxide를 가한 후 지지막인 polysulfone membrane을 2시간동안 함침시키고 꺼내어 위와 동일하게 1 wt.% solution의 TMC가 용해된 n-hexane용액으로 계면중합하였다. 얻어진 복합막은 역시 60℃에서 30분간 열처리하였다.

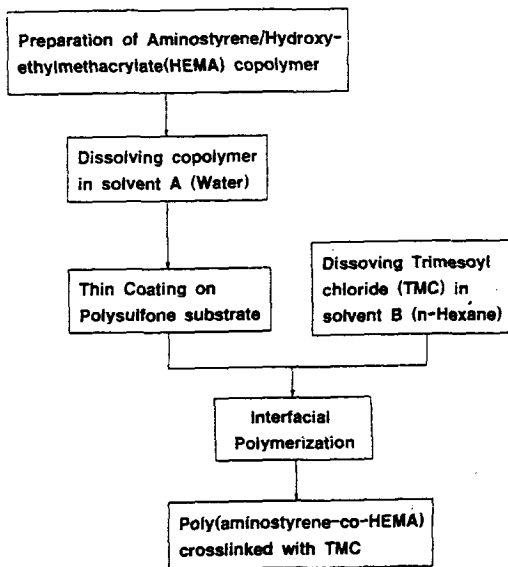


Fig. 1. Preparation procedure of poly(aminostyrene-co-HEMA) crosslinked with trimesoyl chloride (TMC)

HEMA)를 증류수에 가열과 함께 1시간 이상 용해시키고 여과 및 농축시킨 용액에 substrate인

2.4 Membrane의 Characterization

계면중합으로 제작된 복합막의 성능시험을 위하여 수투과도와 염배제율을 측정하였다. 먼저 수투과도의 test장치는 일본 Akico Co.에서 제작한 batch type의 R.O testing 장치로 이의 수투과 유효막 면적은 18 cm²이다. 측정은 약 2시간 가량 함침시킨 분리막의 광택면을 위로하여 여과 cell에 장치한 후 압력용기에 충분한양의 2000ppm NaCl용액을 채우고 밀폐시킨 후 질소 가스 연결하여 압력을 30 bar에서 고정시킨다. 밸브를 열어 cell의 압력을 서서히 증가시키고 압력용기와 평형을 이루게 한 후 장치된 막을 통하여 투과되는 양을 측정하였다. 측정은 약 50

분간 투과시킨 후 시간에 따른 투과율과 염배제율을 측정하여 투과율이 정상상태에 도달하는 것을 확인한 후 30분간의 투과량으로 수투과율 및 염배제율을 측정하였다. 또한 투과된 용액의 염배제율의 측정은 미국 YSI Inc.의 conductivity meter로 측정하였다.

한편, 복합막의 chlorine에 대한 저항성을 알아보기 위하여 수투과도 및 염배제율 측정이 끝난 복합막을 1000 ppm의 NaOCl 수용액에 2시간동안 담근 후 깨끗이 세척하고 2000 ppm의 NaCl 수용액을 사용하여 앞에서 사용한 기존의 장치와 같은 조건으로 측정하였다.

참고로 측정된 수투과도와 염배제율은 다음과 같이 정의하였다.

$$\text{수투과도} = \frac{\text{투과유량(liter)}}{(\text{l/m}^2 \cdot \text{hr}) \cdot \text{유효막면적}(\text{m}^2) \cdot \text{단위시간}(\text{hr})}$$

$$\text{염배제율}(\%) = \left(1 - \frac{\text{투과액의 염농도}}{\text{원액의 염농도}}\right) \times 100$$

III. 실험 결과 및 고찰

3.1 공중합체의 특성분석

Styrene과 HEMA의 반응성비는 각각 $r_s = 0.57$, $r_H = 0.65$ 로서 거의 비슷한 반응성비를 갖고 있어⁹ 얻고자 하는 random copolymer에 부합되는 이상적인 단량체들로 판단된다.

최초 중합된 styrene과 HEMA 공중합의 확인 및 얻어진 공중합체 중 두 unit의 fraction을 알아보기 위하여 NMR 분석을 시도한 결과 Fig. 2에서 보는 바와 같이 공중합은 확인되었을 뿐만 아니라 styrene과 HEMA 두 unit의 proton 개수가 80 : 89로 나타남에 따라 두 fraction은

거의 1 : 1.1로 거의 균일한 조성으로 중합된 것으로 보인다.

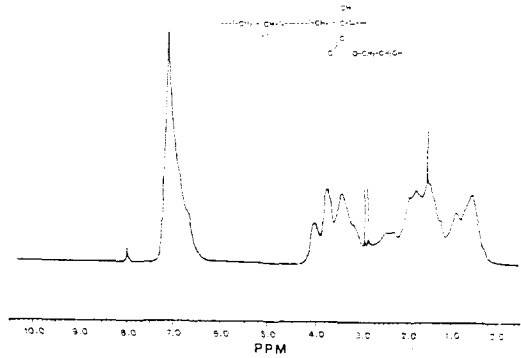


Fig. 2. ¹H-NMR spectrum of poly(styrene-co-HEMA)

한편, poly(styrene-co-HEMA)의 중합여부와 이들의 니트로화 및 환원반응의 유무를 확인하기 위하여 FT-IR 분석을 시도하였다. 먼저 styrene과 HEMA의 공중합의 경우는 개시제 농도 2.0 mol% monomers로 중합된 중합체를 사용하였으며 분석 결과 Fig. 3의 (a)에서 보는 바와 같이 단량체의 특성피크인 [(C=C) : 1630 cm⁻¹]과 [(CH₂) : 1330, 1300 cm⁻¹]가 없고 polymer chain에서 나타나는 CH₂ group의 특성 피크가 750 cm⁻¹에서 나타나는 것으로 우선적으로 중합을 확인할 수 있으며 styrene의 각 작용기의 특성피크 [(CH) : 3100~3000 cm⁻¹ ; aromatic (C=C) : 1625~1430 cm⁻¹]가 존재하고 HEMA중의 ester기 특성피크 [(C=O) : 1765~1720 cm⁻¹ ; (C-O-C) : 1290~1180 cm⁻¹]가 존재하는 것으로 보아 공중합은 이루어진 것으로 확인되었다.

또한 이것을 니트로화시킨 poly(nitrostyrene-co-HEMA)의 경우는 비용매상에서 발연질산을

사용하여 니트로화시킨 중합체로서 Fig. 3.의 (b)에 나타난 바와 같이 aromatic nitro compound (NO_2)의 특성피크로서 1520 cm^{-1} 의 NO_2 비대칭 신축흡수밴드와 1340 cm^{-1} 의 NO_2 대칭 신축흡수밴드가 나타나고 aryl C- NO_2 의 C-N 신축흡수밴드가 850 cm^{-1} 에서 나타나 NO_2 기 존재의 확인과 poly(nitrostyrene-co-HEMA)의 합성을 확인할 수 있었다.¹⁰ 마지막으로 앞에서 얻어진 poly(nitrostyrene-co-HEMA)를 reduction시킨 poly(aminostyrene-co-HEMA)의 경우는 Fig. 3.의 (c)에서 보는 바와 같이 poly(nitrostyrene-co-HEMA)에서 나타나는 니트로기의 특징적인 aromatic nitro compound (NO_2) 특성피크인 1520 cm^{-1} 과 1340 cm^{-1} 의 두 흡수밴드가 없어지

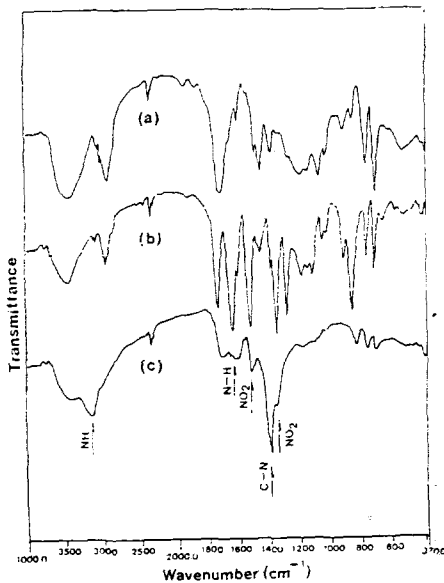


Fig. 3. FT-IR spectrum of variation during nitration and reduction of poly(styrene-co-HEMA)

고 3400 cm^{-1} 부근의 유리아미노기의 특징적인 N-H 신축 흡수밴드가 나타나고 있으며 1620 cm^{-1} 의 N-H bending 흡수밴드와 aromatic amine의 특성피크인 1380 cm^{-1} 의 aryl C-NH₂의 C-N 신축흡수밴드를 확인함으로써 니트로기가 아미노기로 완전히 환원되었음을 확인할 수 있었다.¹¹

3.2 Composite Membrane의 성능평가

3.2.1 Poly(aminostyrene-co-HEMA)/TMC

우선 얻어진 중합체를 계면중합 용매인 물에 용해시키는 과정에서 1 wt.%의 공중합체를 가열과 함께 물에 용해시켜 보았으나 전반적으로 물에 대한 용해도가 낮은 편이었으며 이를 polysulfone substrate상에 TMC로 계면중합한 후 수투과도 및 염배제율을 측정한 결과 수투과도는 상당히 높은 반면 염배제율은 거의 10% 이하의 저조한 결과가 나타났다.

이러한 결과는 물에 대한 공중합체의 용해도가 낮음에 따라 계면중합시 중합율이 저하됨으로서 막의 성능 측정 중 일정시간후에 막의 표면이 손상되는 것으로 판단된다. 이러한 용해도의 문제로 공중합체의 용해도 향상을 위해 물에 1 wt.%의 공중합체를 약 2시간 동안 가열과 함께 용해시킨 후 여과하고 이를 농축하여 중합체의 용해농도를 0.5 wt.%까지 증가시켰다. 또한 지지막의 함침시간과 계면중합시간도 각각 기존의 시간보다 증가시켜 보았다. 그러나 결과적으로 막의 성능에는 큰 차이를 보이지 못하였다.

초기의 styrene과 HEMA의 공중합에서 개시제의 농도를 2.0 mol% monomers로 증가시켜 낮은 분자량의 중합체를 예상할 수 있으며 이후

의 니트로화 및 환원반응을 통하여 고분자 사슬의 분해가 어느 정도 일어났으리라 예상됨에도 불구하고 이와 같은 물에 대한 용해도가 낮게 나타나는 것은 고분자 사슬중의 가교화된 HEMA unit에 의한 것으로 추측된다. 따라서 전체적인 중합체의 물에 대한 수용성이 낮아짐에 따라 계면중합도가 낮아지며 고분자 사슬중 절반을 차지하는 aminostyrene unit가 상대적으로 작아짐에 따라 낮은 중합도를 갖게 되는 것이다. 또한 주요 사슬인 amide bond를 형성하기 위한 styrene과 HEMA 공중합체의 니트로화가 전체 styrene unit에서 일어나지는 않았을 것이며 이들이 공중합을 형성하기 때문에 전체적으로 볼 때 기존의 polyamide 분리막에 비해 최소한 50% 이하의 amide bond를 차지하고 있을 것이므로 낮은 염배제율이 나타나는 것으로 보인다. 결국 최초의 styrene과 HEMA의 공중합에서 발생된 HEMA unit의 자발적인 가교와 이를 니트로화시킨 중합체의 낮은 니트로화도가 본 실험에서 제조된 분리막의 낮은 분리능을 갖게 하는 주된 원인으로 분석된다.

3.2.2 HEMA + MPD/TMC

앞에서 시행된 공중합체를 이용한 복합막과는 달리 기존의 polyamide 분리막의 소재인 m-phenylenediamine (MPD)에 친수성기인 HEMA monomer를 첨가하고 당량의 NaOH를 가하여 HEMA monomer 중의 수소원자를 sodium으로 치환한 후 가교제인 TMC로 이를 가교시켜 HEMA의 친수성에 의한 수투과도의 향상을 유도하여 보았다.

Fig. 4.에 나타난 결과와 같이 단순히 HEMA monomer만으로 가교된 복합막에 비해 MPD의 함량이 증가할 수록 염배제율은 증가하였으나

반대로 수투과도는 HEMA의 함량이 많을 수록 높아져 순수한 HEMA에 접근할 수록 급격한 수투과도의 상승을 보였다. 또한 HEMA만으로 얻어진 복합막도 60% 이상의 염배제율을 가지므로 두 monomer의 적절한 배합으로 수투과도 및 염배제율의 향상을 기도할 수 있을 것으로 기대된다. 특히 HEMA와 MPD의 중량비율이 75 : 25인 경우 90%에 가까운 높은 염배제율과 동시에 수투과도 역시 기존의 MPD만으로 이루어진 polyamide 막에 비해 높은 값을 나타냄을 볼 수 있었다. 뿐만 아니라 HEMA unit의 이중결합이 남아 있는 상태이므로 이를 중합시켜 사슬을 이룬다면 높은 염배제율과 친수성에 의한 높은 수투과도를 동시에 얻을 수 있을 것으로 보인다.

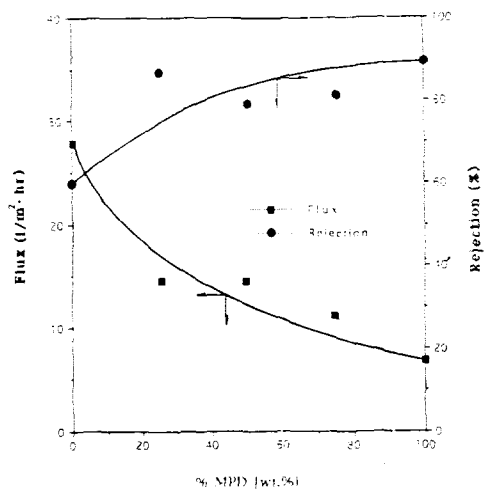


Fig. 4. Flux and rejection variations with HEMA/MPD composition before NaOCl treatment

한편, 이들을 대상으로 내염소성을 알아보기 위하여 1000ppm의 NaOCl로 2시간 처리 후 막의 성능을 측정된 결과 Fig. 5에서 보는 바와 같이 순수한 MPD만으로 이루어진 복합막에 비해 HEMA만으로 이루어진 복합막의 염배제율이 급격한 감소를 보이며 그에 따른 수투과도가 증가하는 것으로 나타났다. 이러한 결과로 보아 가교화된 두 단량체 중에 MPD의 amide bond 뿐만 아니라 HEMA unit에 남아있는 이중결합도 염소에 의해 분해되는 것으로 보인다. 그러나 이러한 막의 내구성 및 내염소성의 문제도 앞에서 설명한 HEMA unit의 중합으로 보완될 수 있을 것으로 사료된다.

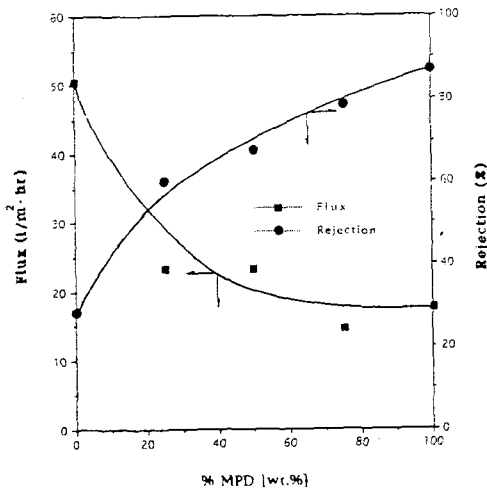


Fig. 5. Flux and rejection variations with HEMA/MPD composition after NaOCl treatment

IV. 결 론

기존의 역삼투막이 갖고 있는 단점을 보완하기 위하여 chlorine에 약한 amide bond를 측쇄에 생성시키고 이를 친수성이 강한 HEMA와 공중합시키거나 기존의 amide bond와 함께 친수성의 HEMA를 가교시킴으로써 전체적인 막의 친수성 및 수투과도를 향상시키기 위한 실험에서 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

Styrene과 HEMA를 공중합한 후 nitration 및 reduction과정을 거쳐 aminostyrene과 HEMA로 이루어진 공중합체를 얻었으며 이를 trimesoyl chloride로 계면중합하여 thin-film composite membrane을 제조하였다. 공중합체 중 amide bond를 형성하는 styrene unit의 니트로화도가 커질수록 얻어진 분리막의 분리능은 증가하였으나 전체적으로 니트로화도가 다소 낮게 나타났다. 또한 공중합 과정에서 일어난 HEMA unit의 가교화로 poly(aminostyrene-co-HEMA)의 물에 대한 용해도가 제한됨에 따라 계면중합도가 낮아져 염배제율이 낮게 나타났다.

HEMA/MPD의 혼합물과 TMC를 계면중합하여 역삼투막을 제조한 결과 HEMA의 함량이 증가할수록 HEMA내의 hydroxyl기에 의한 친수성으로 급격한 수투과도의 증가를 나타냈으며 HEMA내의 이중결합이 분리막에 잔존하고 있으므로 분리막의 내구성 및 내염소성 향상을 위해서 HEMA의 중합이 필요한 것으로 나타났다.

참고 문헌

1. G. Belfort, "Synthetic Membranes Processes", Academic Press Inc., 1-19, New York, 1984.

2. K. Spiegler and A. Laird, "Principles of desalination", 2nd ed., Academy Press, New York, 1980.
3. W. S. Winston Ho and K. K. Sirkar, "Membrane Handbook", Chapman and Hall Pub., USA, 1992.
4. T. Kawaguchi and H. Tamura, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 3359 (1984).
5. T. Kawaguchi and H. Tamura, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 3369 (1984).
6. R. Singh, *J. Membrane. Sci.*, **88**, 285 (1994).
7. Y. S. Kang, S. W. Lee, U. Y. Kim, and J. S. Shim, *J. Membrane. Sci.*, **51**, 215-226, (1990).
8. S. R. Sandler and W. Karo, "Polymer Synthesis". Academic Press, Orlando, Fla., vol 1, 286. 1974.
9. L. S. Luskin and R. J. Myers, "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Interscience Publishers, vol 1, 246, 1964.
10. M. Gauthier and A. Eisenberg, *Am. Chem. Soc. Macromolecules*, **22**, 3756-3762, (1989).
11. S. R. Gaonkar, N. Y. Sapre, S. Bhaduri, and G. S. Kumar, *Am. Chem. Soc. Macromolecules*, **23**, 3533-3534, (1990).