

# استفاده از روشهای مختلف در تعیین نسبتهای واکنش پذیری مونومرها در کوپلیمر استیرن-آکریلونیتریل

Using Different Methods to Determine Monomer Reactivity Ratios in Styrene/Acrylonitrile Copolymer

آتوسا کاوسیپان<sup>۱</sup>، فرشید ضیایی<sup>۲</sup>، سید محمد سید محقق<sup>۳</sup>، مهدی دکومتش حقیقی<sup>۴</sup>، کریم زارع<sup>۵</sup>

۱- دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال، دانشکده علوم، ۲- پژوهشگاه پلیمر اراک

دریافت: ۱۳۹۴/۰۷/۰۷، پذیرش: ۱۳۹۴/۰۹/۲۸

## چکیده

واکنش کوپلیمر شدن استیرن و آکریلونیتریل با آمازگر سزولیل پروکسید به روش نوده در دمای  $70 \pm 0.1^\circ\text{C}$  تحت فشار ۱ atm در درجه‌های تبدیل کم (کمتر از ۱۰ درصد) به صورت اصول انجام گرفت و با استفاده از طیف سنجی  $^1\text{H NMR}$  ترکیب درصد کوپلیمر مشخص شد. نسبتهای واکنش پذیری بر اساس مدل نهایی و مدل مافیل نهایی به روشهای گوناگون تریسی، محاسبات عددی و تراش منحنی معین شد و حدود خطای آنها محاسبه گردید. با استناد به روش ماتر-هاگگین نسبتهای واکنش پذیری محاسبه شده عبارتند از:  $r_1 = 0.59$  و  $r_2 = 0.399$  و  $r_1 = 0.59$  و  $r_2 = 0.399$  و  $r_1 = 0.59$  و  $r_2 = 0.399$  نسبت به استیرن رایج می‌شود. همچنین، نتایج بدست آمده از مدل مافیل نهایی عبارتند از:  $r_1 = 0.65$  و  $r_2 = 0.84$  و  $r_1 = 0.65$  و  $r_2 = 0.84$ .

واژه‌های کلیدی: نسبتهای واکنش پذیری، استیرن، آکریلونیتریل، مدل نهایی، مدل مافیل نهایی

**Key Words:** reactivity ratios, styrene, acrylonitrile, ultimate model, penultimate model

## مقدمه

گرمای می‌تواند جایگزین شیشه شود. اغلب، از این ماده برای تهیه حفاظ وسایل اندازه‌گیری و نشانه‌گذار، لوازم منزل، لوازم بهداشتی و بیمارستانی، لیوان، بطری و امثال آن استفاده می‌شود [۱، ۲].

از آنجاکه واکنش‌پذیری رادیکالهای استیرن و آکریلونیتریل نسبت به مونومرهایشان یکسان نیست، ترکیب درصد کوپلیمر SAN با ترکیب درصد مونومرهای آن تفاوت دارد. برای طراحی یکت کوپلیمر ویژه دانستن خواص و چگونگی تأثیر عوامل مختلف بر آنها بسیار ضروری است. از این رو، تاکنون مطالعات گسترده‌ای در زمینه کوپلیمر شدن استیرن و آکریلونیتریل انجام گرفته و دمای انتقال شیشه‌ای (۱) [۳]، اثرهای حلال [۴، ۶]، اثر دما [۷]، درصد تبدیل [۸]، نیش

از کوپلیمر شدن مخلوط استیرن و آکریلونیتریل، کوپلیمر استیرن-آکریلونیتریل (SAN)، بدست می‌آید که دارای خواص گرماترمپاست. خواص مفید SAN مانند استحکام، چقرمگی و مقاومت در برابر مواد و حلالهای شیمیایی تحت تأثیر مقدار آکریلونیتریل موجود در کوپلیمر است و ترکیب درصد کوپلیمر مؤثره کاربرد آن را مشخص می‌کند. هرچه درصد آکریلونیتریل در این کوپلیمر بیشتر باشد، مقاومت کوپلیمر بدست آمده در برابر گرما و مواد شیمیایی بهتر می‌شود. ولی فائده‌پذیری آن کم می‌گردد. این پلاستیک به علت سختی نسبی، شفافیت و مقاومت خوب آن در برابر پرتوهای فرابنفش و

فرموله ۹] و کاتالیزور [۱۰] بررسی و همجسره نهتهای آن عین سینتیک کوبلیمر شدن این کوبلیمر گزارش شده است. عین ترکیب درصد این کوبلیمر به روشهای مختلف صفت سنجی [۴،۶] و تجربه عنصری امکان پذیر است.

نعین نسبتهای واکنش پذیری مونومرها در کوبلیمر شدن برای تعیین ترکیب درصد کوبلیمر اصیت فوق العادهای دارد و یش از پنجاه سال است که پژوهشگران جهت یافتن روشی مناسب برای بدست آوردن آنها تلاش می کنند و تاکنون روشهای گوناگونی از حالتی ساده تقریبی، مانند طرح آلفری و برانس (۰-۰) تا معادلات پیچیده ریاضی در تعیین  $\alpha$  و  $\beta$  ارائه کرده اند. این روشها اغلب شامل حل حالت دیفرانسیلی یا تنگرتی معادله اساسی کوبلیمر شدن به طریق خطی یا غیرخطی است. از روشهای خطی می توان روشهای میو - لوویس (MI)، فاینمن - راس (FR)، فینس - راس معکوس (IFR)، کیلن - نودوس (KI)، کیلن - نودوس سطح پایه (I-KT) و از روشهای غیرخطی نیدول - مورنیر (IM)، مانو - هاگگلین (MH) و زیریف - بروجیا - راسکی (YBR) نام برد. روشهای یاد شده همگی برای فرض استوارند که تنها آخرین عضو زنجیر در فعالیت رشد مؤثر است.

هدف از انجام این پژوهش، مطالعه جامع و استفاده از روش نوین مانو-هاگگلین و بدست آوردن حدود خطای ساده و متصل در محاسبه نسبتهای واکنش پذیری کوبلیمر استرن - آکریلونیتریل است.

## تجربی

### مواد

### مونومرها

استرن صنعتی دارای ماده بازدارنده ۴ - ترشیوئیل بیرو کالکول و آکریلونیتریل صنعتی حاوی ماده بازدارنده هیدروکسون مونومیل اثر چندبار با محلول ۵ درصد سود و سپس آب مقطر شستشو داده شدند. سپس این دو به مدت یک شبانه روز در محاورت سدیم سولفات خشک شده و در آخرین مرحله تحت جلاء تقطیر شدند. برش مایه تقطیر هر یک جمع آوری و در محل تاریک در دمای  $10^{\circ}\text{C}$  تا زمان استفاده نگهداری شد.

### آغارگر

نترئیل پروکسید از شرکت مرک به وسیله تبلور مجدد در کلروفورم تخلیص شده و بلورهای حاصل در آون جلاء در دمای محیط خشک و تا زمان استفاده در دمای صفر درجه سانتیگراد نگهداری شد.

### حلالها

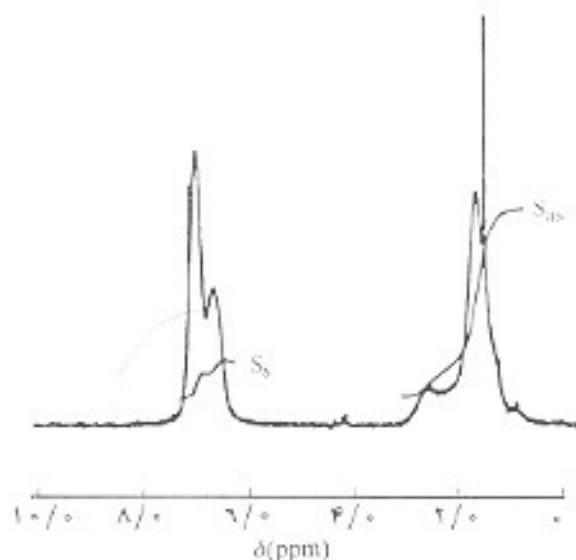
از کلروفورم (شرکت مرک) بدون هیچ گونه عملیات تخلیص مجدد استفاده شد و متانول صنعتی (۹۰ درصد) برای جدا کردن مواد جامد صاف شد.

### دستگاه

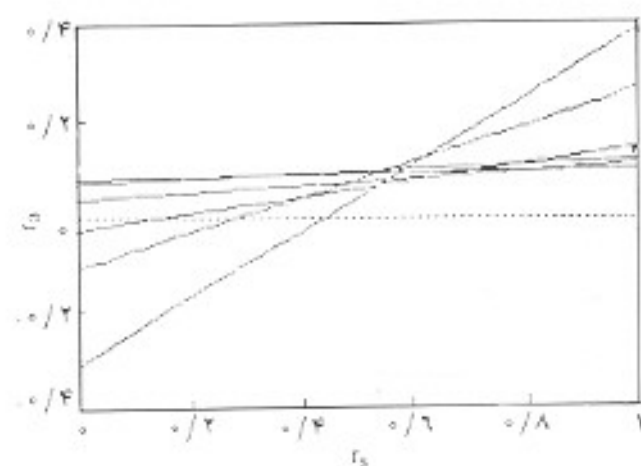
برای اندازه گیری ترکیب درصد کوبلیمر از طیف سنجی  $^1\text{H-NMR}$  به وسیله دستگاه FT-NMR کارخانه اول مدل FX ۹۰ A استفاده شد.

### روش

چند مخلوط از مونومرها به نسبتهای مولی مختلف و آغازگر (۵/۰ M) در همه مخلوطها آماده شد. در این پژوهش، برای مطالعه کوبلیمر شدن رادیکال آزاد SAN از روش پلیمر شدن آمبول استفاده شده است. به همین منظور، آمبولهای بیرکس به قطر داخلی ۶ mm و قطر خارجی ۹ mm پس از ساخت و شستشوی کامل، با محلول تازه تهیه شده مخلوط مونومرها و آغازگر پر می شود. بطوری که مقدار تقریبی کمتر از ۱/۵ (با وزن کاملاً مشخص) از هر مخلوط با سرنگ به درون آمبول مربوط تزریق می شود. در مرحله بعد، آمبولها پس از سه دوره انجماد - باز شدن (freeze-thaw cycle) گاززدایی شده و تحت فشار ۸ mmHg در زندی می شوند. سپس، آمبولها در حمام آبی با دمای  $70 \pm 0^{\circ}\text{C}$  قرار می گیرند و پس از چند دقیقه (زمان لازم برای باین نگه داشتن درجه تبدیلی) از حمام خارج شده و درون بیروژن مایع



شکل ۱ - طیف  $^1\text{H-NMR}$  کوبلیمر SAN



شکل ۳- روش مایو - لوویس.

### نتایج و بحث

در طیف سنجی  $^1\text{H NMR}$  وضعیت پروتونهای موجود در نمونه کوپلیمر مشخص می‌شود. نمونه‌های کوپلیمر SAN در حلال کلروفرم دو تریمر در حل می‌شوند. بدین ترتیب با حل کردن مقدار مناسبی از کوپلیمر در حلال و در دمای  $27^\circ\text{C}$  یا  $16^\circ\text{C}$  پویس می‌توان طیف خوبی از این کوپلیمر بدست آورد. خط پایه مطلوب بستگی به غلظت نمونه و تعداد پویس دارد.

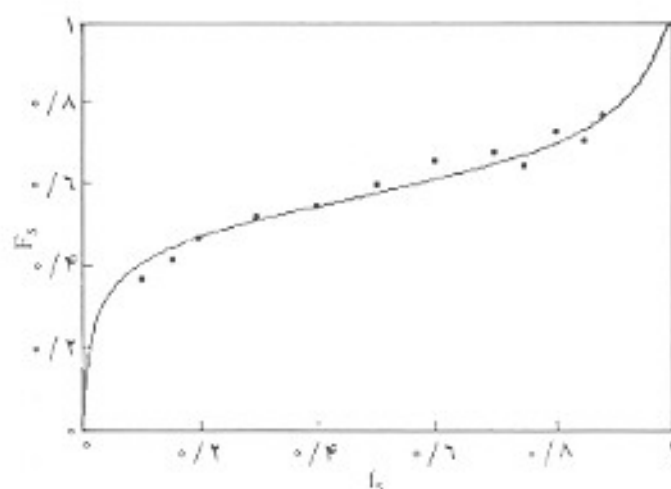
در شکل ۱ طیف  $^1\text{H NMR}$  کوپلیمر SAN، که سه دسته پروتون در آن وجود دارد، مشاهده می‌شود. در این طیف پروتون موقعیت متین  $\text{CH}(\alpha)$ ، پروتونهای در موقعیت متیلن  $\text{CH}_2(\beta)$  از استیرن و آکریلونیتریل در محدوده  $3-8$  ppm و پروتونهای حلقه بنزنی (ارنو، متا، پارا) استیرن  $(\delta)$  در محدوده  $5.5-7.5$  ppm ظاهر می‌شوند.

جدول ۱- کسر مولی استیرن در مخلوط مونومر ( $f_2$ )، کسر مولی استیرن در کوپلیمر ( $F_2$ ) و درصد تبدیل.

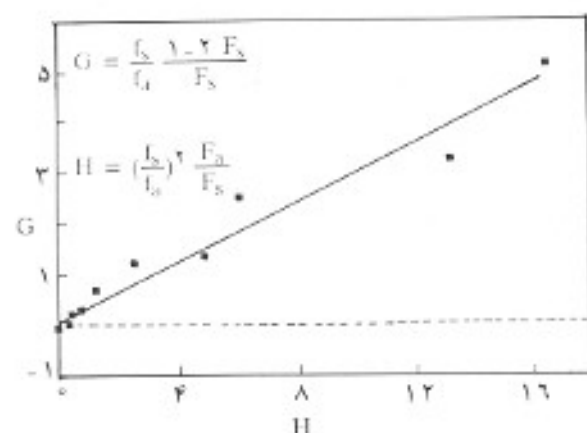
درصد تبدیل	$F_2$	$f_2$
۴/۴۷	۰/۳۶۹	۰/۱۰۰
۶/۵۱	۰/۴۱۸	۰/۱۵۳
۴/۰۰	۰/۴۶۶	۰/۲۰۱
۴/۵۰	۰/۵۱۸	۰/۳۰۰
۴/۳۶	۰/۵۴۶	۰/۴۰۰
۲/۹۷	۰/۵۹۴	۰/۵۹۹
۲/۵۰	۰/۶۷۵	۰/۷۰۰
۲/۵۱	۰/۶۴۴	۰/۷۴۸
۲/۰۵	۰/۷۲۵	۰/۸۰۰
۲/۹۵	۰/۷۰۶	۰/۸۵۰
۲/۴۲	۰/۷۶۶	۰/۸۸۰

قرار داده می‌شوند تا واکنشهای پلیمر شدن متوقف شود. آنگاه، محتویات هر آمپول در کلروفرم حل شده و پلیمر در حجم زیادی از غیر حلال (حدود ۲۰ تا ۲۵ برابر حلال) متانول سرد رسوب داده می‌شود. کوپلیمرهای حاصل پس از شستشو با متانول تازه، در دمای  $40^\circ\text{C}$  در آون خلاء ( $1\text{ mmHg}$ ) به مدت ۴۸ ساعت خشک می‌شوند.

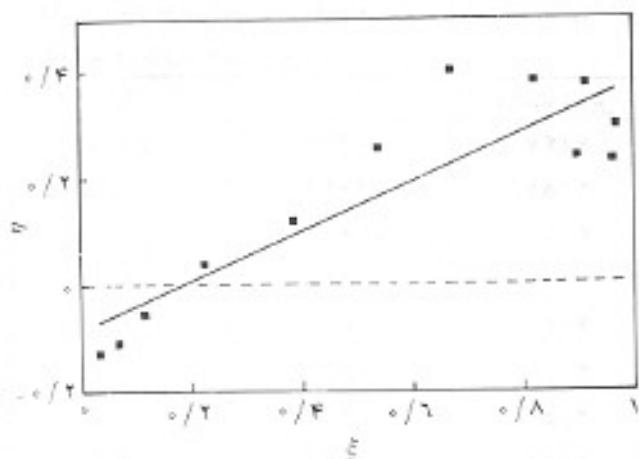
برای محاسبه درجه تبدیل از روش تجزیه وزنی، یعنی نسبت وزن کوپلیمر به وزن مونومر اولیه استفاده شده است.



شکل ۲- نمودار تغییر ترکیب درصد کوپلیمر با تغییر ترکیب درصد مونومر اولیه.



شکل ۴- روش فاینمن - راس.



شکل ۷- روش یکین - تودوس توسعه یافته.

ترتیب انگترال سطوح زیر منحنی پروتونهای حلقه بتزنی و بردونهای α و β است.

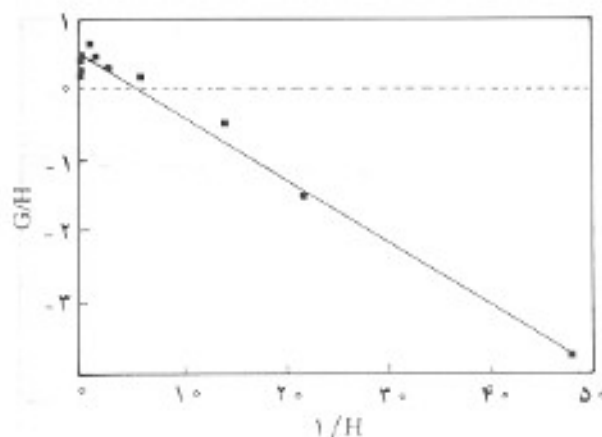
ترکیب درصد و مشخصات آزمایشگاهی تهیه نمونه‌های کوبلیمر SAN در جدول ۱ خلاصه شده است. شکل ۲ میزان تغییر ترکیب درصد کوبلیمر با تغییر ترکیب درصد مونومر اولیه را نشان می‌دهد.

روشهای تعیین نسبتهای واکنش پذیری همان طور که قبلاً ذکر شد، روشهای متعددی برای تعیین نسبتهای واکنش پذیری وجود دارد. در این پژوهش، از روش خطوط متقاطع مایو - لوویس (شکل ۳)، روشهای خطی فاینمن - راس (شکل ۴)، فاینمن - راس معکوس (شکل ۵)، یکین - تودوس (شکل ۶)، یکین - تودوس بسط یافته (شکل ۷) و یزریلف - بروخینا - راسکین و روشهای غیرخطی تیدول - مورتمیر (جدول ۲) و مائو - هاگلین (جدول ۳) استفاده شده است.

نتایج محاسبه نسبتهای واکنش پذیری به کمک هر یک از روشهای فوق در جدول ۴ ارائه شده است.

جدول ۲- نتایج محاسبه به روش TM.

$\sum d_i^2$	$r_s$	$r_n$
$1/6587 \cdot 10^{-2}$	0/411	0/395
$1/993 \cdot 10^{-2}$	0/44165	0/6757
$1/905 \cdot 10^{-2}$	0/40114	0/6391
$1/904 \cdot 10^{-2}$	0/40191	0/6417
$1/904 \cdot 10^{-2}$	0/40187	0/6416
$1/904 \cdot 10^{-2}$	0/40187	0/6416

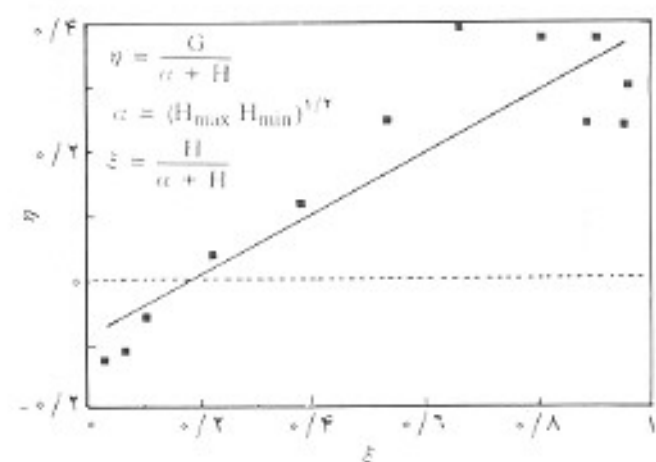


شکل ۵- روش فاینمن - راس معکوس.

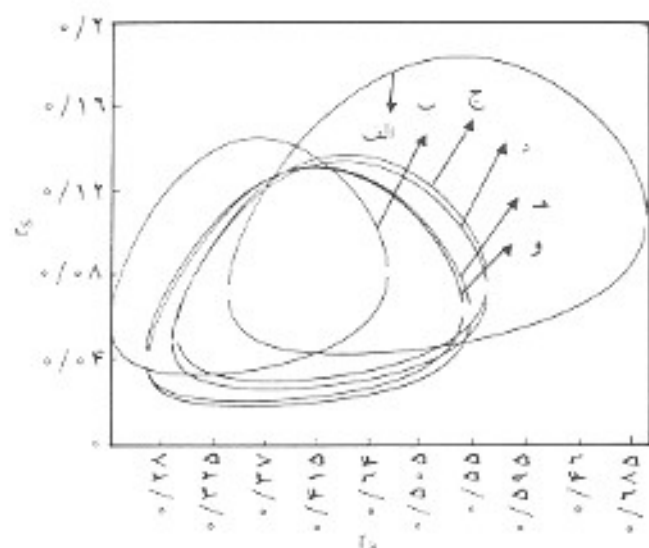
نسبت سطوح زیر منحنی در پیکهای  $^1H$  NMR بیان کننده نسبت تعداد پروتونهای موجود در نمونه است. با توجه به اینکه پیکهای موقعیتهای α و β از استیرن و آکریلونیتریل در محدوده ۳ - ۸ ppm قرار می‌گیرند و همپوشانی دارند، نمی‌توان سطح زیر منحنی هر یک را بطور مستقل اندازه‌گیری کرد. در نتیجه، از مجموع آنها در محاسبات کمی استفاده می‌شود. این سطح از مجموع سه برابر نسبت استیرن و سه برابر نسبت آکریلونیتریل بوجود می‌آید و با توجه به اینکه حلقه بتزنی پنج پروتون دارد، می‌توان ترکیب درصد کوبلیمر را برای نمونه‌های مجهول طبق معادله زیر بدست آورد:

$$F_s = \frac{S_s / 5}{S_s / 5 + (S_{AS} - 3S_s/5) / 3} = 0/6 \frac{S_s}{S_{AS}} \quad (1)$$

در این معادله  $F_s$  کسر مولی استیرن در کوبلیمر و  $S_s$  و  $S_{AS}$  به



شکل ۶- روش یکین - تودوس.



شکل ۸- نواحی اطمینان متصل در سطح اطمینان ۹۵ درصد: (الف) EKT، (ب) YBR، (ج) MH، (د) TM، (هـ) KT و (و) EKT

واقع می‌شود که با مقدار گزارش شده ۷۶ درصد وزنی [۲۷] کاملاً تطابق دارد.

برای مقایسه، در جدول ۵ نسبتهای واکنش پذیری محاسبه شده توسط پژوهشگران دیگر ارائه می‌شود. کوپلیمر SAN از آن دسته کوپلیمرهایی است که رشد زنجیرهای آن تحت تأثیر واحدهای تکرار شونده ماقبل آخر قرار می‌گیرند. یکی از دلایل عمده انحراف نسبت به معادله اساسی کوپلیمر شدن و نتیجه نامطلوبی که از روش فاینمن - راس بدست آمده اثر واحدهای ماقبل آخر قطبی آکریلونیتریل است.

برای محاسبه نسبتهای واکنش پذیری با توجه به مدل مرتبه دوم مارکوف (مدل ماقبل نهایی) از روش برازش منحنی به کمکت نرم افزار Table Curve استفاده شد [۲۶]. در جدول ۶ ضرایب محاسبه شده و جهت مقایسه نتایج مشابه گزارش شده است.

جدول ۵- خلاصه نتایج نسبتهای واکنش پذیری محاسبه شده.

مرجع	$r_1$	$r_2$
۲۸	۰/۰۲۰	۰/۲۹۰
۲۹	۰/۰۰۰	۰/۳۳۰
۳۰	۰/۰۳۰	۰/۳۶۰
۳۱	۰/۰۴۰	۰/۴۰۰
۳۲	۰/۰۵۰	۰/۴۰۰
۳۳	۰/۰۶۰	۰/۳۹۰
۳۴	۰/۰۰۰-۰/۱۷	۰/۲۹-۰/۵۵

جدول ۳- نتایج محاسبه به روش MH.

S	$r_1$	$r_2$
۳۲/۴۳۵۸	۱/۰	۱/۰
۱/۱۴۶۸۶	۰/۳۸۱۵۷	۰/۰۵۱۴۴
۱/۳۸۲۵۵	۰/۴۰۰۵۵	۰/۰۵۹۸۷
۱/۳۵۸۶۳	۰/۳۹۸۸۵	۰/۰۵۸۶۷
۱/۳۶۰۸۳	۰/۳۹۹۰۰	۰/۰۵۸۸۲
۱/۳۶۰۵۸	۰/۳۹۸۹۸	۰/۰۵۸۸۰
۱/۳۶۰۵۸	۰/۳۹۸۹۸	۰/۰۵۸۸۰

نکته اینکه سطرهای آخر جدولهای ۲ و ۳ تکراری نبوده و نتیجه محاسبه است.

همچنین، نواحی اطمینان [۲۲،۲۳] نسبتهای واکنش پذیری برای روشهای حداقل مربعات خطی با استفاده از مباحث ریاضی محاسبه و نتایج آن نیز در جدول ۴ گزارش شده است.

محاسبه حدود اطمینان متصل [۲۴،۲۵] نسبت به حدود اطمینان ساده ضروری تر بنظر می‌رسد، زیرا تخمین نسبتهای واکنش پذیری بطور همزمان انجام می‌گیرد و بنابراین، نباید غیر وابسته آماری تلقی شوند. مقادیر حقیقی نسبتهای واکنش پذیری در درون حدود اطمینان متصل قرار دارند. حدود اطمینان متصل مقادیر نسبتهای واکنش پذیری برای روشهای فوق با کمکت برنامه کامپیوتری محاسبه شده و نتایج محاسبات در ناحیه اطمینان ۹۵ درصد در شکل ۸ به نمایش گذاشته شده است.

با توجه به نسبتهای واکنش پذیری محاسبه شده و اینکه  $r_1 < 1$  است، مشخص می‌شود کوپلیمر SAN یک کوپلیمر تناوبی است [۲۶] و نقطه آرتوتروپ محاسبه شده با توجه به نتایج حاصل از روش مائو - هاگگین در کسر مولی ۰/۶۱ - به نسبت به استیرن

جدول ۴- خلاصه نتایج نسبتهای واکنش پذیری محاسبه شده.

روش	$r_1$	$r_2$
O - c	۰/۰۳۹۵	۰/۴۱۱
FR	۰/۰۹۸	۰/۲۲۸±۰/۰۴۲
IFR	۰/۰۸۸±۰/۰۰۸	۰/۴۸۱±۰/۱۲۴
ML	۰/۰۸۱	۰/۵۲۱
YBR	۰/۰۶۹	۰/۲۲۲
KT	۰/۰۵۱±۰/۰۰۶	۰/۳۸۲±۰/۰۹۳
EKT	۰/۰۴۸±۰/۰۰۶	۰/۳۷۹±۰/۰۹۴
MH	۰/۰۵۹	۰/۳۹۹
TM	۰/۰۶۴	۰/۴۰۲

10. Kucher R.V., Firsov V.A. and Zaitser Yu.S.; *Govl Khim. Biol. Nauki*; **12**, 1100, 1976.
11. Sander B. and Loth E.; *Faserforsch. Textiltech.*; **27**, 11, 571, 1976.
12. Hatate Y. et al.; *J. Chem. Eng. Jpn.*; **17**, 2, 158, 1985.
13. Garcia-Rubio L.H., et al.; *Polymer*; **26**, 2001, 1985.
14. Hill D.J.T., O'Donell J.H. and O'Sullivan P.W.; *Macromolecules*; **15**, 960, 1982.
15. Mayo F.R. and Lewis F.M.; *J. Am. Chem. Soc.*; **66**, 1597, 1944.
16. Fineman M. and Ross S.D.; *J. Polym. Sci.*; **5**, 259, 1950.
17. Kelen T. and Tüdös F.; *React. Kinet. Catal. Lett.*; **1**, 487, 1974.
18. Kelen T. and Tüdös F.; *J. Macromol. Sci., Chem.*; **A9**, 1, 1975.
19. Yezrielev A.J., Roskin Y.S. and Brokhina E.L.; *Vysokomol. Soedin.*; **A11**, 8, 1670, 1969.
20. Tidwell P.W. and Mortimer G.A.; *J. Polym. Sci.*; **A3**, 369, 1965.
21. Mao R. and Hugin M.B.; *Polymer*; **34**, 8, 1709, 1993.
22. Kelen T., Tüdös F. and Turcsanyi B.; *Polym. Bull.*; **2**, 71, 1980.
23. Beyer W.H.; *Standard Mathematical Tables*, CRC, Florida, 1988.
24. Behneken D.W.; *J. Polym. Sci.*; **A2**, 645, 1964.
25. Tidwell P.W. and Mortimer G.A.; *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem.*; **C4**, 281, 1970.
26. Rempp P. and Merrill E.W.; *Polymer Synthesis*; Huthig & Wepf, New York, 1991.
27. Mark H.F. and Kroschwitz J.I.; *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*; 1 & 15, Wiley Interscience, New York, 1987.
28. Ritchey W.M. and Ball L.E.; *J. Polym. Sci.*; **B4**, 557, 1966.
29. Lewis F.M. et al.; *J. Am. Chem. Soc.*; **70**, 1527, 1948.
30. Chapiro A. et al.; *J. Polym. Sci.*; **C1**, 1211, 1963.
31. Doak K.W.; *J. Am. Chem. Soc.*; **72**, 4681, 1950.
32. Tazuke S. and Okamura S.; *J. Polym. Sci.*; **A1**, 6, 2907, 1968.
33. Doak K.W. et al.; *137th ACS Meeting*; **1**, 1, 151, 1960.
34. *Comprehensive Copolymer Sciences*; Pergamon, **3**, 197, 1989.

جدول ۶- خلاصه نسبت‌های واکنش پذیری بر اساس مدل ماقبل نهایی.

مرجع ۷	این تحقیق	دما
$r_{AB} = 0/571$	$r_{AB} = 0/650$	۳۴۳K
$r_{AB} = 0/263$	$r_{AB} = 0/228$	
$r_{AB} = 0/106$	$r_{AB} = 0/112$	
$r_{AB} = 0/045$	$r_{AB} = 0/084$	
مرجع ۷	مرجع ۱۴	
$r_{AB} = 0/566$	$r_{AB} = 0/634$	۳۳۳K
$r_{AB} = 0/252$	$r_{AB} = 0/229$	
$r_{AB} = 0/100$	$r_{AB} = 0/091$	
$r_{AB} = 0/042$	$r_{AB} = 0/039$	

### نتیجه گیری

با توجه به نتایج بدست آمده از مدل مارکوف مرتبه دوم اثر گروه قطبی نسبتاً کوچک آکریلونیتریل در واحدهای انتهایی زنجیر بر نتایج نسبت‌های واکنش‌پذیری مشهود است. با تغییر واحد ماقبل آخر از آکریلونیتریل به استیرن بیشترین اثر وقتی مشاهده می‌شود که مونومر حمله‌کننده استیرن است (تغییر بین  $r_{AB}$  و  $r_{BB}$  بیشتر از  $r_{AA}$  و  $r_{BB}$  است).

### مراجع

1. *Encyclopedia of Chemical Technology*; John Wiley & Sons, New York, 1981.
2. Billmeyer F.W. (Jr); *Textbook of Polymer Science*; 1, 21, Wiley Interscience, New York, 1984.
3. Penzel E., Rieger J. and Schröder H.A.; *Polymer*; **38**, 2, 325, 1997.
4. Klumperman B. and Kraeger I.R.; *Macromolecules*; **27**, 6, 1529, 1994.
5. Hill D.J.T., Lang A.P. and O'Donell J.H.; *Eur. Polym. J.*; **28**, 4, 391, 1992.
6. Asakura J. I.; *J. Macromol. Sci., Chem.*; **A15**, 1473, 1981.
7. Ferrando A. and Lango A.; *Polym. Prepr.*; **1**, 798, 1997.
8. Hill D.J.T., Lang A.P. and O'Donell J.H.; *Eur. Polym. J.*; **27**, 8, 765, 1991.
9. Miyata T. and Nakashito F.; *J. Chem. Eng. Jpn.*; **8**, 6, 468, 1975.