

## PVC열분해 속도에 미치는 Metal Stearates와 산소의 영향

정인재 · 홍명선\*

한국과학기술원 화학공학과  
(1984년 7월 16일 접수, 1985년 7월 2일 채택)

## Effects of Metal Stearates and Oxygen on Kinetics of Thermal Decomposition of Polyvinyl Chloride

In Jae Chung and Myung Sun Hong \*

*Department of Chemical Engineering, Korea Advanced Institute of  
Science and Technology, Seoul, Korea*

(Received 16 July 1984; accepted 2 July 1985)

### 요 약

Metal Stearates를 포함한 PVC를 질소, 산소 및 혼합기체를 공급하면서 비등은 열분해한 결과 순수한 PVC는 3/2차 반응을 나타내고 Metal Stearates를 함유한 PVC는 1차 반응을 나타냈다. 이러한 실험결과를 토대로 하여 새로운 반응 mechanism을 제시하였다. Zinc Stearate를 함유한 PVC는 질소를 공급하며 열분해 시킬때 보다 낮은 농도의 산소를 공급하며 열분해 시킬때 더 큰 값의 활성화 에너지가 필요하였다. 이것은 산화아연이 형성되어 탈염화수소를 촉진시키는 반응 염화아연의 형성이 억제되기 때문이다.

**Abstract** - Effects of metal stearates on kinetics of first stage carbonization of PVC were studied on the reaction mechanism of  $S + gG \rightarrow g'G' + rR$ , that is, one gram of PVC (S) is decomposed to the  $g'$  grams of gas ( $G'$ ) and  $r$  gram of residue (R).

The reaction rate was obtained by analyzing the thermogravimetric curve measured under a constant heating rate. Pure PVC has the reaction order of 3/2 with respect to residual solid weight, while PVC with a metal stearate has first order reaction. From these results, a new reaction mechanism is suggested to explain the thermal decomposition of PVC with metal stearates.

As the oxygen concentration increases, all samples except for PVC with zinc stearate has lower activation energy and easily decomposes while PVC with zinc-stearate shows higher activation energy in the low oxygen concentration range because the probable formation of zinc oxide suppresses the formation of zinc chloride which accelerates dehydrochlorination.

### 1. 서 론

PVC (polyvinyl chloride)의 열분해는 두단계로 첫 번째 단계의 열분해 과정은 주로 탈염화수소 과정이고,

둘째 단계는 Char의 형성과정으로 이루어 진다[1]. 즉 PVC가 열분해 되어 일단 염화수소가 생성되면 연쇄적으로 염화수소가 PVC 사슬 (chain)로 부터

\* 현주소: 대우건설기술연구소

발생하고 공액 이중결합(conjugated double bond)을 가진 Polyene이 생성된다. 이 Polyene은 다시 분자내 환화(intramolecular cyclization) 혹은 분자사이의 가교결합(intermolecular crosslinking)이 일어나 일부는 기체상태로 방출되고 일부는 열에 안정한 Char를 형성한다.

지금까지 PVC의 첫째 단계 열분해, 즉 탈염화 수소 과정에 대한 반응속도론(kinetics)은 등온하에서 주로 순수한 PVC에 대해서만 조사되었다[2, 3, 4]. 그러나 PVC는 열에 민감한 고분자이므로 등온에서 실험을 행할 경우 시료가 실험온도까지 상승하는 동안 열분해가 일어나 반응속도론(kinetics)의 정확성을 기할 수 없다. 따라서 본 연구는 이러한 문제점을 해결하기 위해 일정한 승온속도로 시료의 온도를 상승시키고 질소, 산소 및 이들 혼합 기체를 공급하면서 순수한 PVC와 주로 열안정제로서 사용되는 Metal Stearate와 같은 첨가제가 함유된 PVC에 대해서 열분해 실험을 행하여 반응속도론을 조사하였다. 또한 PVC의 열분해에 대한 산소의 영향을 같은 방법으로 조사하였다.

## 2. 이 론

PVC의 열분해 과정은 2단계로 구성되어 있는데, 첫째 단계는 PVC의 탈염화수소 과정이며, 둘째 단계는 PVC의 탈염화수소 때문에 생성된 Polyene의 분열과 Char의 생성과정으로 이루어진다. 본 연구에서는 2단계의 열분해과정 중에서 첫째단계에 대한 열분해 속도 및 열분해 기구에 대해 연구하고자 한다. 기체를 공급하면서 첫째단계의 열분해를 행할때 일어나는 열분해기구를 총괄적으로 나타내면 다음과 같다.



PVC의 열분해 반응은 비가역 반응이므로 PVC의 열분해 속도식은 다음과 같이 나타낼 수 있을 것이다.

$$-\frac{dx}{dt} = k f(X_g) X^n \quad (2)$$

여기  $f(X_g)$ 는  $X_g$ 의 함수임을 뜻한다. 만약 공급되는 기체가 열분해 반응에 관여하지 않을 경우  $f(X_g)$ 는 어떤 상수를 나타낼 것이다.

속도상수  $k$ 를 Arrhenius 식으로 놓으면,

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad (3)$$

이 된다.

열분해 실험은 일정한 승온속도로 시료의 온도를 상승시키면서 행해지므로 승온속도를

$$\frac{dT}{dt} = q \quad (4)$$

되게 한다면, (3)식과 (4)식을 (2)식에 대입하여

$$-\frac{dX}{dT} = \frac{k_0}{q} e^{-\frac{E}{RT}} f(X_g) X^n \quad (5)$$

의 식을 구하게 된다.

열분해 실험에 공급되는 기체의 농도는 일정하므로 기체농도의 함수인  $f(X_g)$ 는 일정하다고 볼 수 있다. 또한 빈도인자(frequency factor),  $k_0$ , 역시 일정하므로

$$k_0 f(X_g) = k' \quad (6)$$

식으로 새로운 상수  $k'$ 을 정의할 수 있다.

(6)식을 (5)식에 대입하여 정리하면,

$$\frac{k'}{q} e^{-\frac{E}{RT}} \left( -\frac{dX}{dT} \right) = \frac{1}{X^n} \quad (7)$$

이 되고

(7)식에 대수(logarithm)을 취하면,

$$\ln \frac{k'}{q} - \frac{E}{RT} = \ln \left( -\frac{dX}{dT} \right) - n \ln X \quad (8)$$

의 식을 얻게 된다.

반응차수,  $n$ ,가 일정하다는 가정하에 (8)식의 양변을 전미분하면,

$$\frac{E}{RT^2} dT = d \ln \left( -\frac{dX}{dT} \right) - n d \ln X \quad (9)$$

이 되고

다시 이 식을 미분 대신에 미소변화량으로 표시하면,

$$-\frac{E}{R} \Delta \left( \frac{1}{T} \right) = \Delta \ln \left( -\frac{dX}{dT} \right) - n \Delta \ln X \quad (10)$$

의 식을 얻게 된다.

(10)식을 정리하고 자연대수를 고쳐쓰면

$$-\frac{E}{2.3R} \frac{\Delta \left( \frac{1}{T} \right)}{\Delta \log X} = \frac{\Delta \log \left( -\frac{dX}{dT} \right)}{\Delta \log X} - n \quad (11)$$

의 형태가 되는데, 이것은 실험결과를 편리하게 적용할 수 있게 변형한 형태이다.

여기서  $T$ ,  $X$ ,  $\frac{dX}{dT}$  는 실험에서 결정될 수 있으므로  $\Delta\left(\frac{1}{T}\right)$  와  $\frac{\Delta\log(-\frac{dX}{dT})}{\Delta\log X}$  의 관계를 plot 하면 절편에서 반응차수,  $n$ , 와 기울기로 부터 활성화에너지  $E$ , 를 구할 수 있다.

### 3. 실험

#### 3-1. 실험물질

순수한 PVC분말(한국플라스틱 공업주식회사)과 Metal Stearate인 Calcium Stearate, Zinc Stearate(일본화성공업사)를 각각 Tetrahydrofuran(일본화광사)에 용해하여 혼합한 후 12시간 교반하여 0.5 mm 두께의 막으로 만들어 70°C oven에서 1주일 건조한 후 다시 3일간 감압건조 시켰다. 이와같이 하여 순수한 PVC, Calcium Stearate를 함유한 PVC(P-Ca), Zinc Stearate를 함유한 PVC(P-Zn), Calcium Stearate와 Zinc Stearate를 1:1로 혼합한 PVC(P-Ca/Zn) 4가지를 만들어 실험에 사용하였으며, 첨가된 Metal Stearate의 양은 5 wt%로 하였다.

#### 3-2. 실험방법

Du Pont사 제품 951 Thermo-gravimetric analyzer(TGA)를 사용하여 10°C/min의 승온속도로 상온에서 400°C까지 가열하고 질소, 산소 및 질소와 산소의 혼합기체를 공급하면서 PVC와 PVC-Metal stearates시료를 열분해 시켰다. 이 실험에서 얻은 결과, 즉 온도변화에 따른 시료의 중량감소 속도 및 양을 이론에서 전개된 식에 적용하여 Metal Stearate와 산소농도에 따른 PVC 열분해 반응 차수와 활성화 에너지를 조사하였다. 이때 공급되는 기체의 양은 Rotameter를 이용하여 300cc/min로 일정하게 유지하였으며, 혼합기체중의 산소의 농도는 Molecular sieve로 충전된 G. C. 를 이용하여 분석하였다.

### 4. 결과 및 토론

#### 4-1. 열분해 속도론

PVC의 열분해 단계는 2 단계로 이루어 지지만

Table 1. The value of reaction order and activation energy of thermal decomposition of PVC with metal stearate.

Gas Sample	Items	N <sub>2</sub> 9% O <sub>2</sub> Air 33% O <sub>2</sub> 50% O <sub>2</sub> 70% O <sub>2</sub> 100% O <sub>2</sub>						
PVC	Reaction order (n)	3/2	3/2	3/2	3/2	3/2	3/2	3/2
	Activation energy (E) (Kcal/gmole)	32.7	28.8	27.5	25.7	24.7	21.5	14.7
P-Ca	Reaction order (n)	1	1	1	1	1	1	1
	Activation energy (E) (Kcal/gmole)	24.5	24	23.9	19	16.45	13.1	9.98
P-Zn	Reaction order (n)	1	1	1	1	1	1	1
	Activation energy (E) (Kcal/gmole)	8.4	11.6	11.7	12.4	14.8	8.6	8.4
P-Ca/Zn	Reaction order (n)	1	1	1	1	1	1	1
	Activation energy (E) (Kcal/gmole)	13.6	7.46	4.8	4.76	2.93	2.72	2.68

Condition { Heating Rate 10°C/min  
Metal Stearate 5 wt %

이론에서 전개된 식들은 첫째단계의 열분해 과정에만 잘 적용되므로 열분해 Kinetics는 첫째단계 반응에 대해서만 조사하였다. Table 1에 표시된 실험결과를 보면 공급되는 산소량에 관계없이 순수한 PVC는 3/2차, Metal Stearate가 포함된 PVC는 1차의 반응차수를 나타내었다. 이것으로 Metal Stearate가 PVC의 열분해 mechanism에 어떤 영향을 미치는을 알 수 있다.

Fig. 1은 순수한 PVC, Calcium Stearate를 함유한 PVC, Zinc Stearate를 함유한 PVC, Calcium과 Zinc Stearate를 같은 비율로 함유한 PVC의 첫째

단계 열분해 과정에 대한  $\frac{\Delta\left(\frac{1}{T}\right)}{\Delta\log X}$ 와  $\frac{\Delta\log(-\frac{dX}{dT})}{\Delta\log X}$ 의 관계는 (11)식에 의하면 직선이 되어야 하나,

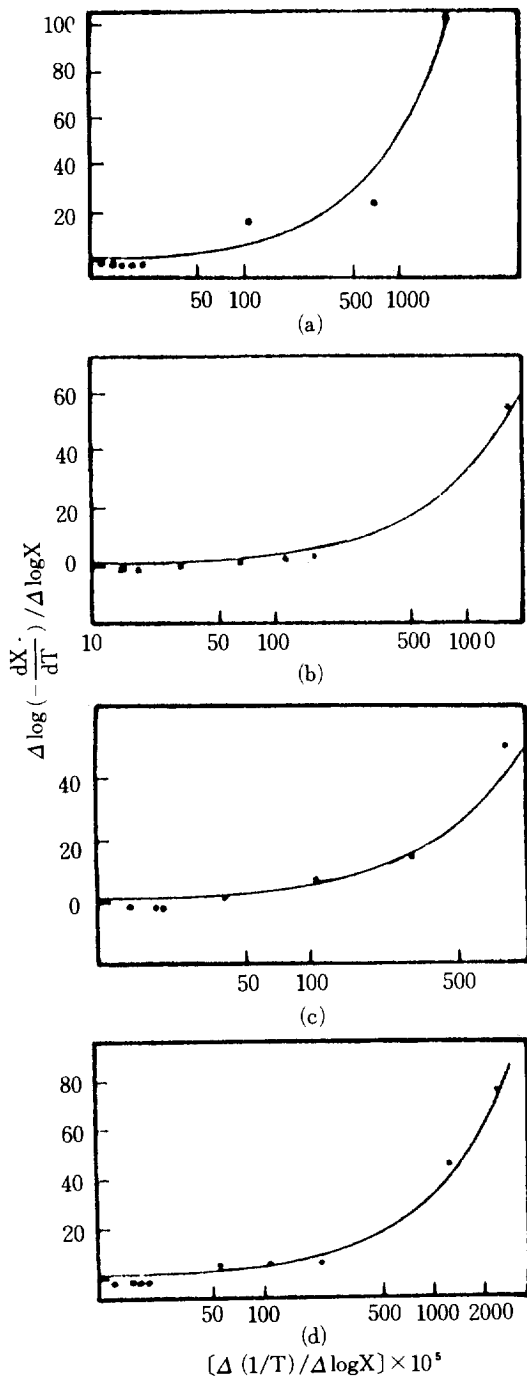


Fig. 1. Semi-logarithm plot of  $\Delta(1/T)/\Delta \log X$  versus  $\Delta \log(-dX/dT)/\Delta \log X$  for four samples,

(a) : pure PVC, (b) : P-Zn,  
(c) : P-Ca, (d) : P-Ca/Zn.

$\Delta(1/T)/\Delta \log X$ 의 값의 편이가 너무 크기 때문에 Fig. 1에 이 관계를 semi-log plot 하였다. 실험치들이 실선으로 부터 거의 편이되지 않았으므로, 이것은 앞선 이론에서 반응차수,  $n$ , 는 일정하다는 가정이 타당함을 증명한다.

Zinc Stearate를 함유한 PVC를 제외한 모든 P-Vc는 산소의 농도가 증가할수록 활성화 에너지가 감소하였다. 이것으로 산소가 PVC의 열분해를 촉진시킴을 알 수 있다[5].

낮은 산소농도 범위에서 Calcium Stearate를 함유한 PVC는 순수한 PVC에 비해 활성화 에너지의 감소율이 작다. 이것은 Calcium과 산소가 상온에서도  $2Ca + O_2 \rightarrow 2CaO$ 의 반응[6]으로 잘 결합하는 것을 미루어 볼 때 산소가 우선적으로 Calcium과 반응하여 PVC의 산화에는 크게 기여하지 않기 때문이라 여겨진다.

낮은 산소농도 범위에서 Zinc Stearate를 함유한 PVC는 산소의 농도가 증가할수록 활성화 에너지 역시 증가하였다. 이것은 Zinc가 산소와 반응하여 ZnO를 형성함으로써 PVC사슬의 irregularity와 partial polarity를 증가시켜 PVC의 열분해를 촉진시키는  $ZnCl_2$ 의 생성을 견제하기 때문이라 여겨진다[5]. 이와같은 현상을 전기음성도의 측면에서 살펴보면 Zinc(1.6)와 산소(3.5) 사이의 전기음성도 차는 Zinc(1.6)와 염소(3.0) 사이의 전기음성도 차보다 크다. Zinc와 산소, Zinc와 염소는 이온결합을 이루므로 전기음성도 차가 클수록 결합이 잘 이루어진다. 따라서 Zinc는 우선적으로 산소와 결합하여 ZnO를 형성하므로  $ZnCl_2$ 의 생성을 견제한다. 그러나 높은 산소농도 범위에서는 산소량이 증가할수록 활성화 에너지가 감소한다. 이런 현상은 산소에 의한 PVC 사슬의  $\beta$ 분열이 증가하므로써 탈염화수소 반응이 가속화 되기 때문에 일어나는 것으로 여겨진다.

높은 산소농도 범위에서 Metal Stearates를 함유한 PVC는 순수한 PVC에 비해 활성화에너지가 급격히 감소한다. 이것은 Metal Stearate중의 금속성분이 PVC의 산화에 의해 생성된 산화물의 분열을 촉진하는 촉매역할을 하기 때문이라 여겨진다[5].

#### 4-2. 열분해 기구

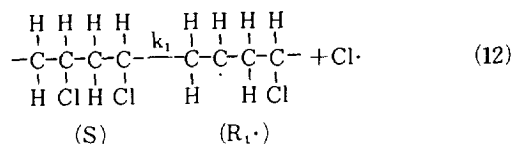
TGA를 이용하여 일정한 승온속도로 비등온 조

작에 의해 열분해 반응속도를 구한 결과 순수한 P-Vc는 Salovey[3]와 Robert[4] 등의 등온에서의 열분해 속도와 같이 3/2차의 반응 차수를 보였다.

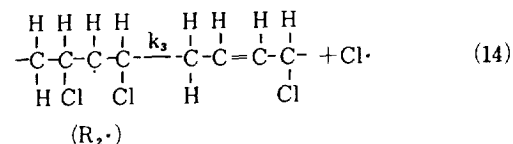
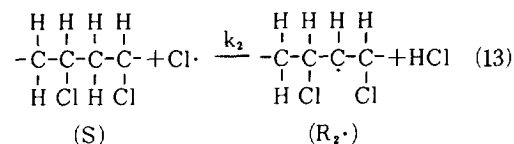
반면 Metal Stearate를 함유한 PVC는 순수한 PVC와 달리 1차의 반응차수를 나타내었다. 이것은 Metal Stearate의 금속성분이 PVC사슬의 염소 성분과 반응하여 금속염화물(metal chloride)이 생성됨으로써[8], 금속염화물이 PVC내에서 열분해 반응에 영향을 주기 때문이라 여겨진다[7]. 이와같이 PVC와 Metal Stearate와의 반응에 의해 금속염화물이 생성됨으로써 순수한 PVC의 3/2 차 반응 차수와 다른 1차의 반응 차수를 나타낸 열분해 반응 속도 결과를 토대로 금속염화물이 포함된 PVC의 열분해 반응 메커니즘을 제안한다.

이 메커니즘은 유입되는 기체가 PVC의 열분해 반응에 관여치 않는 질소 공급하에서 일어나는 반응을 나타낸다. 이 경우 환원제로 작용하는 PVC와 Metal Stearate의 반응에 의해 생성된 금속염화물로부터 염소이온의 방출이 촉진되고 방출된 염소이온이 PVC내에 불규칙적으로 재결합하여 PVC사슬의 부분적인 극성 (partial polarity) 과 불규칙성 (irregularity) 을 야기시키며 PVC 사슬간의 가교결합 형성의 매체 역할을 하는 염화아연 (ZnCl<sub>2</sub>)와 같은 전이금속 염화물 (transition metal chloride) 이 생성되는 PVC에 잘 적용되리라 여겨진다.

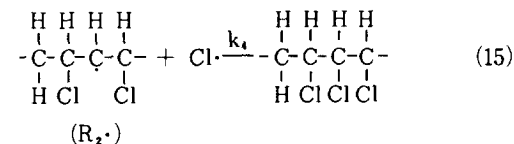
개시단계 (initiation step)



진행단계 (propagation step)



정지단계 (termination step)



각각의 반응에 대해 살펴보면 다음과 같다. (12) 반응에서는 온도가 상승함에 따라 PVC사슬의 활성화에 의해 PVC내의 가장 결합력이 약한 C-Cl 결합이 분열함으로써 염소원자 radical이 방출되면서 반응이 시작된다. (13)에서는 방출된 염소원자 radical은 다른 PVC사슬이나 같은 PVC 사슬내의 다른 부분과 자유로이 접촉하면서 수소를 공격하여 염화수소를 방출시킨다. 수소의 방출로 불안정해진 radical화합물(R<sub>2</sub>·)은 주위의 염소 radical을 방출시키면서 안정하게 된다. 또한 (14)에서는 PVC와 같은 환원제의 존재하에서 금속염화물, 특히 Zinc Chloride와 같은 전이 금속염화물 때문에 염소원자 radical방출이 역시 촉진된다[7].

이와 같이 방출된 염소원자 radical은 PVC 내의 분해에 의해 무질서하게 (15)에서와 같이 재결합됨으로써 PVC사슬의 불규칙성과 부분적인 극성을 형성하여 분열을 용이하게 한다. (12)에서 (15)와 같은 형태의 반응이 PVC 여러 사슬내에서 반복 진행됨으로써 PVC의 열분해는 급격히 진행된다. (16) 반응에서는 열분해에 의해 생성된 radical은 가교결합에 매체 역할을 하는 [8]염화아연과 같은 금속염화물 존재하에서 비교적 열에 안정한 가교결합 화합물이 형성됨으로써 PVC의 첫단계 열분해는 둔화된다. 그러나 가교결합된 화합물은 400℃ 이상의 온도에서 다시 분해가 시작되어 두 번째 단계 열분해가 일어난다.

이와 같은 mechanism을 토대로 PVC의 열분해 속도식을 구하면 다음과 같다. 모델 (12)와 (13)에서

$$-\frac{d[S]}{dt} = k_1[S] + k_2[S][Cl\cdot] \quad (17)$$

모델 (12)와 (16)에서

$$\frac{d[R_1\cdot]}{dt} = k_1[S] - k_5[R_1\cdot][R_2\cdot] \quad (18)$$

모델 (13), (14), (15), (16)에서

$$\frac{d[R_2\cdot]}{dt} = k_2[S][Cl\cdot] - k_3[R_2\cdot] - k_4[R_2\cdot][Cl\cdot] - k_5[R_1\cdot][R_2\cdot] \quad (19)$$

모델 (12), (13), (14), (15)에서

$$\frac{d[Cl\cdot]}{dt} = k_1[S] - k_2[S][Cl\cdot] + k_3[R_2\cdot] - k_4[R_2\cdot][Cl\cdot] \quad (20)$$

의 식들로 구해진다.

정상상태를 가정하면  $\frac{d[R_1\cdot]}{dt}$ ,  $\frac{d[R_2\cdot]}{dt}$ ,  $\frac{d[Cl\cdot]}{dt}$  은 무식된다.

그러므로

$$(19) \text{에서 } [R_2\cdot] = \frac{k_2[S][Cl\cdot]}{k_3 + k_4[Cl\cdot] + k_5[R_1\cdot]} \quad (21)$$

$$(18) \text{에서 } [R_1\cdot] = \frac{k_1[S]}{k_5[R_2\cdot]} \quad (22)$$

$$(20) \text{에서 } [Cl\cdot] = \frac{k_1[S] + k_3[R_2\cdot]}{k_2[S] + k_4[R_2\cdot]} \quad (23)$$

$$(21) \text{과 } (22) \text{에서 } [R_2\cdot] = \frac{k_2[S][Cl\cdot] - k_1[S]}{k_3 + k_4[Cl\cdot]} \quad (24)$$

$$(23) \text{과 } (24) \text{에서 } [Cl\cdot] = \frac{k_1}{k_2} \quad (25)$$

$$(17) \text{과 } (25) \text{에서 } -\frac{d[S]}{dt} = 2k_1[S] \quad (26)$$

$$(22) \text{에서 } \frac{d[R]}{dt} = k_5[R_1\cdot][R_2\cdot] = k_1[S] \quad (27)$$

식들이 구해진다. (26) 식에서 보면 고체 PVC의 열분해 속도는 1 차 반응이다. 그러므로 우리가 제안한 열분해 mechanism은 Metal Stearate가 함유된 PVC의 경우 1 차의 반응 차수를 나타낸 TGA 실험 결과와 잘 일치한다.

이 mechanism을 활성화 에너지의 측면에서 검토해 보자. Hoff [9]는 분자내 수소를 방출 (intramolecular hydrogen abstraction) 시키는데, 환형전이상태 (ring transition state)에 있는 탄소 원자수에 따라 11~37 Kcal의 활성화 에너지가 필요하다고 주장했다. 이 이론을 생각해 볼 때 C-Cl의 결합에너지 (84 Kcal/g-mole)는 C-H 결합에너지 (103 Kcal/g-mole)보다 작으므로 [10] 분자내의 염소를 방출시키는 데는 분자내의 수소를 방출시키는 것보다 적은 에너지가 필요하다고 여겨진다. 그러므로 TGA

실험에서 얻은 활성화 에너지 값 (P-Ca 24.5 Kcal/g mole, P-Zn 8.4 Kcal/g mole, P-Ca/Zn 13.6 Kcal/g mole)과 우리가 제안한 mechanism으로부터 개시단계가 속도 결정단계로 볼 때 얻어지는 활성화 에너지는 Hoff의 이론으로 미루어 잘 일치한다고 볼 수 있다.

이상과 같은 결과를 토대로 우리가 제안한 열분해 mechanism과 TGA에 의한 열분해 반응속도론의 실험결과는 타당하다고 여겨진다.

## 5. 결 론

TGA를 사용하여 Zinc-Stearate와 Calcium-Stearate를 함유한 PVC의 첫째 단계 열분해 속도를 구한 결과 반응차수는 순수한 PVC의 경우 3/2 차였고, Metal Stearate를 함유한 PVC는 1 차의 반응차수를 나타내었다.

이러한 실험 결과로부터 PVC 열분해 mechanism을 제시하여 Metal Stearate를 함유한 PVC가 1 차 반응차수가 됨을 보였고 열분해 mechanism의 개시 단계가 속도 결정단계로 간주될 때 실험의 활성화 에너지 값이 열분해 mechanism이 타당함을 보여준다. 산소의 농도가 높을수록 Zinc-Stearate를 함유한 PVC를 제외한 다른 시료들은 낮은 활성화 에너지를 보였으나, Zinc-Stearate를 함유한 PVC는 낮은 산소 농도범위에서 높은 활성화 에너지를 보였다. 이것은 산화아연이 형성되어 탈염화수소 반응의 촉매 역할을 하는 염화아연의 생성을 억제하기 때문이다.

## 감 사

본 연구를 지원해 주신 과학재단에 감사를 드립니다.

## NOMENCLATURE

- C : char produced in second stage carbonization
- c : stoichiometric coefficient for char
- E : activation energy (Kcal/gmole)
- G : gas supplied for first stage carbonization (cc/min)

- $g$  : stoichiometric coefficient for gas G  
 $G'$  : evolved gas during first stage carbonization (cc/min)  
 $g'$  : stoichiometric coefficient for gas  $G'$   
 $k$  : rate constant  
 $k_0$  : frequency factor  
 $k'$  : rate constant defined in eq. (7)  
 $k_1$  : rate constant of the reaction (12)  
 $k_2$  : rate constant of the reaction (13)  
 $k_3$  : rate constant of the reaction (14)  
 $k_4$  : rate constant of the reaction (15)  
 $k_5$  : rate constant of the reaction (16)  
 $q$  : heating rate ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )  
 $R$  : gas constant  
 $S$  : solid to be carbonized (g)  
 $T$  : temperature ( $^{\circ}\text{K}$ )  
 $t$  : time (min)  
 $X$  : weight fraction of solid to be carbonized  
 $X_g$  : concentration of gas G  
 $[A]$  : concentration of the argument A

#### REFERENCES

1. Shimokawa, S., Ohno, Y., Sohma, J., Hirano, H. and Endoh, K.: The Chemical Society of Japan, 76, 2016 (1973).
2. Gupta, V.P. and ST Pierre, L.E.: J. of Poly. Sci. (Poly Chem. Ed) Vol 11, 1841 (1973).
3. Salovey, R. and Bair, H.E.: J. of Poly. Sci., Vol 14, 713 (1970).
4. Stromberg, R.: J. of Poly. Sci. Vol 35, 355 (1959).
5. Winkler, D.E.: J. of Poly. Sci., Vol 35, 3 (1959).
6. Wold, A.: "Inorganic Synthesis," McGraw-Hill, New York (1974).
7. Iida, T. and Goto, J.: J. of Poly. Sci., Vol 15, 2435 (1977).
8. Suzuki, M. and Tsuge, S.: J. of Poly. Sci., A-1, Vol 10, 1051 (1972).
9. Hoff, A. and Jacobsson, S.: J. Appl. Poly. Sci., 26, 3409 (1981).
10. Dean, J.A.: "Lange's Handbook of Chemistry," 12th edition, McGraw-Hill, New York (1978).