

새로운 Polyamide 한외여과막의 제법과 특성

강우진·이순홍·김계용·류동성·김진일

한양대학교 공과대학 공업화학과
(1989년 3월 27일 접수, 1989년 5월 22일 채택)

Synthesis and Properties of Novel Polyamide Membrane for Ultrafiltration

Woo Jin Kang, Soon Hong Lee, Kea Yong Kim, Dong Seong Ryu, and Jin Il Kim

Dept. of Industrial Chemistry, College of Eng., Hanyang Univ., Seoul 133-791, Korea

(Received 27 March 1989; accepted 22 May 1989)

요 약

새로운 고분자 분리막 소재로 저온용액 증축합에 의해 방향족(아미드-에스테르)폴리머를 합성하여 한외여과막으로서의 특성평가를 하였다. 폴리머의 분자구조 및 물성은 원소분석, 적외선 스펙트럼분석, 열중량분석기, X-선 회절분석에 의해 확인하였다. 제막용액은 리튬클로라이드를 함유시킨 N, N-디메틸아세트아미드(DMAc), N-메틸-2-피롤리돈(NMP)을 용매로 제조하여 유리판 위에서 유연법으로 제막하였다. 한외여과 특성평가는 용매증발과정, 응고액의 조성, 용매의 종류 등 제막조건과 용질농도, 조작압력, 용질분자량 등 투과조건 등을 변경하면서 검토하였다. 투과성이 좋고 분획성이 우수한 한외여과막의 최적 제조조건을 구하였다. 주사전자현미경으로 모폴로지를 관찰하였다.

Abstract—As an ultrafiltration membrane material, novel aromatic copoly(amide-ester) (ACAE) was synthesized by low temperature solution polycondensation. This copolymer was characterized by IR, EA, X-ray, TGA thermograms. Membranes were cast from polymer solution consisting of ACAE, one of solvents from the group of N,N-dimethylacetamide(DMAc), N-methyl-2-pyrrolidone(NMP) containing lithium chloride. The permeation characteristics were investigated with regard to the effect of membrane preparation variables such as evaporation process, the composition of mixed solvents used as gelation medium and of permeation conditions such as feed concentration, operating pressure, molecular weight of the feed solution. As the performance test, pure water flux, solute rejection, molecular weight cut off of membranes from different preparation condition were also investigated with the aid of scanning electron microscope.

1. 서 론

고분자막에 의한 물질의 분리는 상변화를 수반하지 않고 소량의 에너지로 가능하며 공정이 간단하므로 특정물질의 분리, 정제에 널리 이용되고 있다. 특히 용도

에 따라 다양한 소재의 막이 개발되어 실용화되고 있다. 분리의 대상으로는 기체혼합물, 액체혼합물, 수용액 중의 용질, 수용액 중의 이온과 물의 분리 등 다양하다. 이들 중 수용액 중의 용질을 분리하는 한외여과막은 colloid, emulsion 등의 분리, 정제, 또는 초순

수제조, 식품가공, 폐수처리 등에 이용되고 있다[1, 2]. 막의 소재로는 온도 및 pH 등 가혹한 조건에 견딜 수 있는 내구성 재질로의 개선을 목표로 기존의 모든 고분자 재료가 대상이며 블랜드[3], 공중합[4], 그래프트[5] 등을 이용한 개질까지를 포함한다. 특히 폴리아미드류는 종류가 다양하고 기계적 성질[6], 열적 성질[7], 내화학성이 우수하며, 수용액 중에서 장시간 사용할 경우 내가수분해성이 클 것으로 기대되어 역삼투법에 의한 탈염[8], 유기용매의 분리[9], 혈액투석[10] 등에 이용되고 있다. 폴리아미드류를 소재로 한 분리막은 역삼투막과 기체분리막 분야에서는 많은 성과를 거두었으나 한외여과막 및 정밀여과 분야에서는 연구가 미진하다. Blais[11] 등은 방향족과 지방족 폴리아미드의 혼합폴리머를 상전화법에 의해 제작한 결과 물성이 우수한 비대칭구조의 막을 제조하였으나 분리성능이 떨어져 미발표되었고, Giori[12] 등은 방향족 폴리아미드의 m- 위치에 에스테르기를 도입하여 막소재로 응용하였으나 물성이 좋지 않아 실용화되지 못하였다.

따라서 본 연구에서는 방향족 폴리아미드의 p- 위치에 에스테르기를 도입하여 아미드와 에스테르의 비율 적절히 조절하여 방향족 폴리아미드 고유의 물성손실을 최소화하고 용매성을 향상시킨 방향족(아미드-에스테르) 폴리머를 합성하였다. 이것을 소재로 상전화법에 의해 제작조건의 변화에 따른 기계적 강도, 투과성, 배제율 및 분획성이 우수한 최적조건을 검토하고 아울러 투과특성과 모폴로지도 관찰하였다.

2. 실험

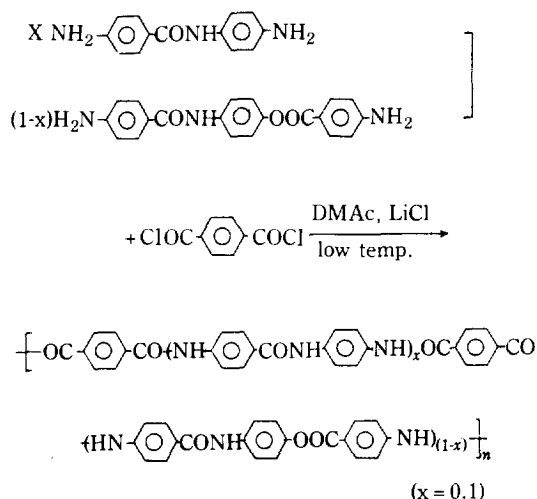
2-1. 시약

중합용매인 N, N- 디메틸아세트아미드는 Kokusan 화학사 제품(시약급)을 수소화칼슘으로 탈수시켜 감압 증류하여 사용하였고 피리딘은 Junsei 화학사 제품(시약급)을 몰레큘라시브(4Å)로 탈수하여 사용하였다. 리튬클로리드는 Aldrich 사 제품을 전기로에서 300°C로 4시간 이상 건조시켜 사용하였다. 막의 분자량 분획성을 측정하기 위한 표준시약으로는 Polyscience 사 제품의 폴리에틸렌글리콜(PEG)을 사용하였다. 이외의 시약은 특급시약을 그대로 사용하였다.

2-2. 방향족(아미드-에스테르) 폴리머의 합성

교반기, 온도계 및 질소주입구가 장치된 용량 250 ml의 둥근 바닥플라스크에 90 ml의 DMAc, 0.9g의

LiCl 및 15 mmol의 P-(P'-아미노벤조아미드)페닐-P''-아미노벤조에이트와 1.7 mmol의 P-아미노페닐-P'-아미노벤조아미드를 넣어 용액의 온도를 -10°C로 유지시키고 피리딘 1 ml를 가한 후 16.7 mmol의 테레프탈산클로리드를 가하여 격렬히 교반하였다. 반응이 완료된 중합혼합물에 과량의 물을 가하고 믹서로 분쇄하여 폴리머를 분말상태로 침전하여 회수하였다. 회수된 폴리머를 물, 에탄올, 아세톤으로 수회 세척하여 용매를 완전히 제거한 후 진공건조하여 막재료로 사용하였다. 4 wt%의 리튬클로리드를 용해시킨 DMAc에 0.5g의 폴리머를 용해시킨 용액의 상대점성도를 온도 30°C에서 측정하여 환산한 대수점성도는 3.05였다. 합성식은 Scheme 1과 같다.



Scheme 1. Synthesis of aromatic copoly(amide-ester).

2-3. 구조 및 물성측정

합성한 폴리머의 구조는 Nicolet-DX 적외선분광기, Perkin-Elmer 240 DS 원소분석기를 사용하여 측정하였다. 열분석은 Perkin-Elmer TGS-2 열중합분석기(TGA)를 사용하여 10°C/min의 승온속도로 측정하였고 X-ray 회절은 Rigaku 전기 D/MAX IIIA X-ray에 의해 주사속도 1°C/min으로 하여 측정하였다.

2-4. 제막

감압건조한 폴리머를 리튬클로리드를 첨가한 DMAc, NMP를 용매로 제막용액을 제조하여 기포를 제거한 후 유리판 위에서 spacer로 막두께를 조절하면

서 유연법에 의해 제막하였다. 이때 유연속도는 20 cm/sec 정도이다. 제막조건은 실온에서 증발시간에 따른 흡수량, 응고액으로 사용된 물, 에탄올, 글리세린의 조성을 변화시켜 조절하였다. 제조한 막은 증류수에 24 시간 침지하여 잔류용매를 완전히 교환 추출한 후 건조하여 성능평가를 위한 시편을 만들었다. 막두께는 200 μm 정도였다.

2-5. 한외여과장치 및 측정

한외여과시험은 Amicon 사 제품 Model-8050 (유효막 면적 : 13.4 cm^2)의 한외여과기를 사용하여 20°C에서 1-5 Kg/cm^2 의 조작압력에 따라 정상상태에 도달한 후부터 투과된 양으로 측정하였다. 압력은 질소가스를 사용하여 조절하였다. 용질배제물은 PEG (M. W. = 200-20,000)을 증류수에 2,000 ppm으로 희석하여 시료로 하였다. 원액 및 투과액의 농도는 Spectra-physics사의 differential refractometer Model sp-8100을 사용하여 측정하였다. 분획분자량은 PEG의 분자량에 따른 배제물을 측정하여 작성한 분자저지 곡선에 의해 구했다.

2-6. 흡수량 및 Turbidity의 측정

제막시 증발시간에 따른 흡수량이 막성능에 미치는 영향을 검토하기 위하여 DMAc, NMP를 용매로 만든 용액으로 제조한 제막용액을 유리판에 유연시킨 다음 단위면적당의 시간에 따른 흡수량을 상대습도 80% 하에서 측정하였다.

제막용액에 대한 응고액의 난용매력을 간접적으로 비교하기 위하여 Fig. 1과 같은 turbidity 측정장치를 만들었다. 이 측정장치에 일정량의 제막용액을 넣고 turbidity를 일으키는데 소요되는 응고액의 양을 측정하였다.

2-7. 모폴로지의 관찰

물에 팽윤시킨 막을 액체질소내에서 절단하여 24시간 동결건조시켰다. 건조된 막을 금으로 코팅시킨 후 주사전자현미경 (JEOL, JSM-35CF)으로 모폴로지를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 구조 및 물성측정

본 실험에서 합성한 폴리머의 원소 분석결과를 Table 1에 나타냈다. 계산치와 실측치가 실험오차 범

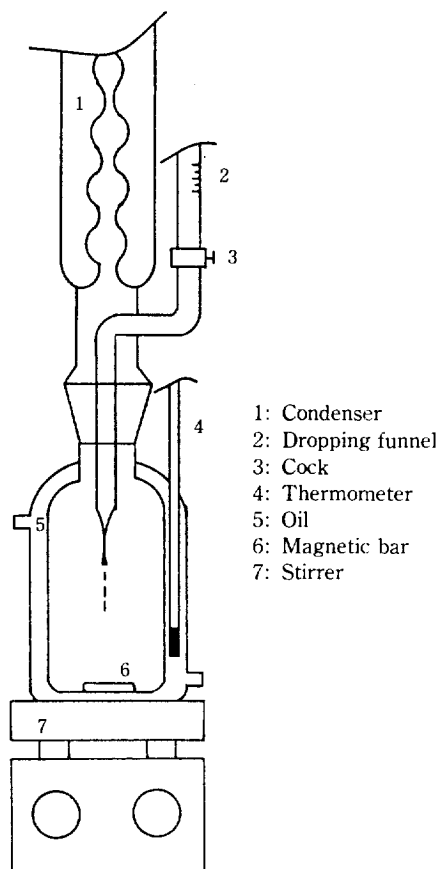


Fig. 1. Apparatus used for turbidity measurement.

위내에서 잘 일치하였다. 수소의 deviation이 약간 큰 이유는 수소결합으로 인한 수분흡수의 영향 때문인 것으로 생각된다. 폴리머의 적외선 스펙트럼은 Fig. 2에 나타냈다. 3,400 cm^{-1} 에서 아미드기의 N-H 흡수피크, 1,720 cm^{-1} 에서 에스테르기의 카르보닐 C=O 흡수피크, 1,600-1,650 cm^{-1} 에서 아미드기의 카르보닐 C=O 흡수피크가 나타났다.

열중량 분석결과는 Fig. 3에 나타냈다. 폴리머는 500°C까지는 용융되지 않고 500°C 이후 열분해되기 시작하여 800°C에서도 30% 이상의 잔류물이 남아 있는

Table 1. Elementary analysis of aromatic copoly (amide-ester)

C(%)		H(%)		N(%)	
cal'd	found	cal'd	found	cal'd	found
70.45	70.41	4.02	4.13	9.02	8.97

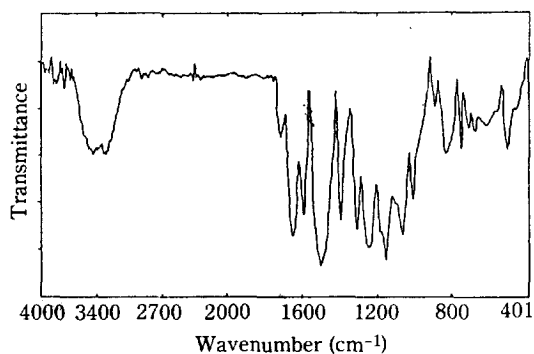


Fig. 2. I.R. spectrum of aromatic copoly(amide-ester).

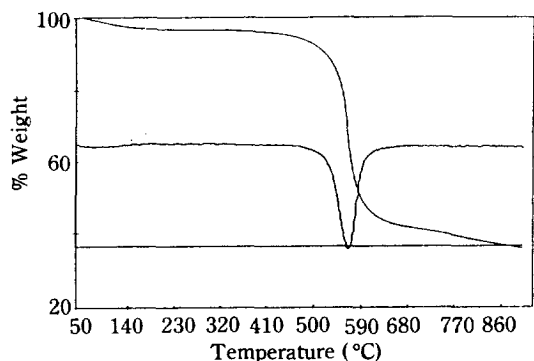


Fig. 3. TGA thermogram of aromatic copoly (amide-ester).

것으로 보아 열안정성이 크다는 것을 알았다. 한편 X-선 회절곡선은 Fig. 4에 나타냈다. X-선 회절곡선에 의하면 $2\theta=0.5^\circ$ 와 23° 에서 강한 피크가 관측되었으며 이는 전방향족 폴리아미드와 거의 유사하였으며 결정성이 크다는 것을 알 수 있었다.

3-2. 용해성

본 실험에서 막소재를 직접 합성하게 된 주목적의 하나인 일반용매에 대한 폴리머의 용해성을 검토한 결과,

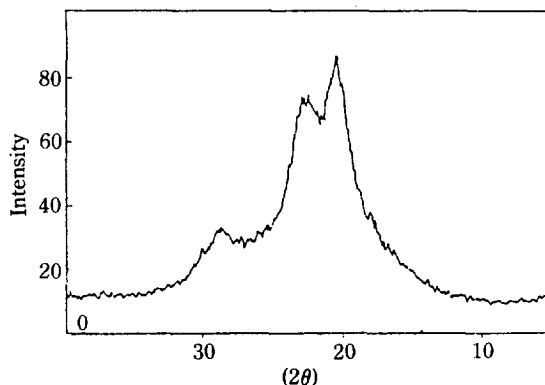


Fig. 4. X-ray diffraction intensities of aromatic copoly(amide-ester).

소정량의 LiCl을 함유하는 DMAc, NMP, tetramethylurea(TMU)에는 10 wt%까지 용해되어 가공성의 향상을 가져왔다.

그러나 방향족 폴리아미드의 용매인 진한 황산에는 잘 용해되었으나 시간에 따른 점성도의 감소로 보아 가수분해 된다고 사료된다.

3-3. 제막조건의 검토 및 모폴로지

3-3-1. 증발시간

제막용액의 용매로 고비점의 DMAc, NMP를 사용한 것과 제막조건이 실온, 습도 80% 이상인 것을 고려하면 용매의 증발은 극히 적다. 또 높은 습도와 용매의 흡습성으로 인하여 증발시간의 증가에 따라 막표면에 수분의 흡수도 증가될 것이다. 따라서 축적된 수분은 막표면에서 부분상 분리를 일으켜 활성층 뿐만 아니라 지지층에도 큰 영향을 미치게 된다. 증발시간에 따른 흡습량을 측정한 결과를 Table 2에 나타냈다. NMP를 용매로 하였을 때, DMAc를 용매로 한 제막용액에 비하여 3배 이상 흡습도가 큼을 알 수 있었다. NMP를 용매로 한 경우 과도한 흡습으로 부분응고현상이 일어나서 다공성인 불균일한 막구조를 형성하였고

Table 2. The amount of water absorbed into the dope solution during preevaporation process

Preevaporation time (min)*	0.5	1	2.5	5	10	15	20	25	30
Amount of water absorption (mg/cm ²)									
Dope composition (wt%)									
PA/DMAc/LiCl = 8/87/5	0.035	0.063	0.159	0.365	0.728	1.079	1.442	1.761	2.121
PA/NMP/LiCl = 8/87/5	0.106	0.199	0.478	0.815	1.610	2.205	2.814	3.406	3.926

* operating condition; 27°C, R.H. 80%

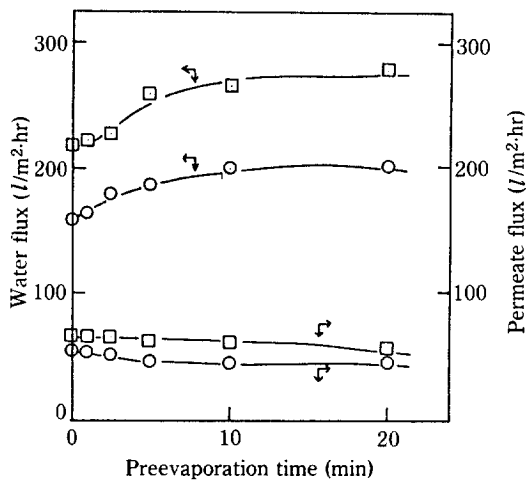


Fig. 5. Effect of preevaporation time on permea-tion characteristics.

(○): PA/DMAc/LiCl = 8/87/5 (wt%), (□): PA/NMP/LiCl = 8/87/5 (wt%), gelation medium: H₂/EtOH = 70/30 (vol%), feed: water or PEG (M.W. 20,000, 2,000 ppm), operating pressure: 3 kg/cm², room Temp., R.H.: 85%.

DMAc를 용매로 제막한 막에 비하여 물성이 좋지 않았다. 그러므로 본 실험에서는 DMAc를 용매로 사용하여 여러가지 조건을 변경하면서 실험을 한 결과 좋은 결과를 얻었다. 증발시간에 따른 물투과유속과 PEG (M.W. 20,000, 2,000 ppm) 수용액의 투과유속을 Fig. 5에 나타냈다. 물투과유속은 제막시 용매의 증발 시간을 5분까지 만든 막에서 증가하였으나 5분 이상 증발시켜 만든 막에서는 둔화되었으며 일정한 경향을 나타내다 그 후부터는 약간 감소하는 경향을 나타내었다.

한편, 막의 기계적 강도는 용매의 증발시간이 30분을 넘는 막에서는 급격히 떨어지는 경향을 나타내고 있다. 이는 막표면에 축적된 수분량의 증가로 활성층의 형성이 잘 되지 않은 때문이라 생각된다. 이상의 결과로 본 실험에서의 제막시의 용매증발시간을 5분으로 일정하게 하였다.

3-3-2. 응고액의 조성

응고액의 난용매효과를 비교 검토하기 위하여 제막용액 1ml 당 turbidity를 일으킬 수 있는 침지액의 양을 mg으로 나타내어 Table 3에 나타냈다. 물이 에탄올보다 3배, 글리세린보다 2배 제막용액과의 친화력이 작으며 따라서 그만큼 제막용액과의 상호작용이 크므로 물이 가장 강력한 난용매이다. 난용매효과는 혼합침지액의 조성비에 비례하여 변화한다.

Table 3. Gelation medium amount of turbidity in dope solution

Ethanol:Water (vol% ratio)	GMA* (mg/cc)	Glycerine:Water (vol% ratio)	GMA* (mg/cc)
100:0	193	100:0	107
80:20	167	80:20	97
70:30	159	70:30	94
60:40	143	60:40	90
50:50	133	50:50	87
40:60	120	40:60	80
30:70	102	30:70	76
20:80	90	20:80	73
0:100	63	0:100	63

Dope Composition: PA/DMAc/LiCl = 8/87/5 wt%

* Gelation Medium Amount.

응고액의 조성비에 따른 물투과유속의 변화를 Fig. 6에 나타냈다. 물과 글리세린의 혼합응고액을 사용할 경우 글리세린의 함량증가에 따라 물투과유속이 감소하였다. 이는 글리세린의 함량증가로 인하여 제막용액과의 친화력이 증가하여 서서히 겔화하므로 기공크기가 작아지기 때문이다. 이 때의 모폴로지를 Fig. 7에 나타냈다. 활성층은 microporous 한 구조를 갖고 있고 지지층은 스폰지와 비슷한 알비올라(alveolar) 구조이며

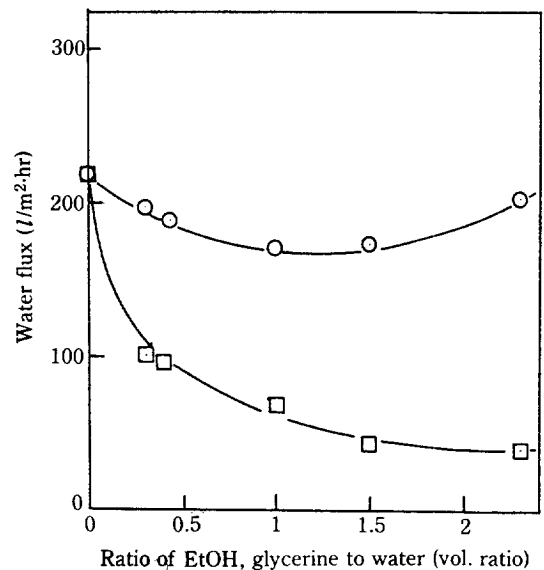


Fig. 6. Effect of gelation medium composition on water flux.

PA/DMAc/LiCl = 8/87/5 (wt%), (○): EtOH/H₂O, (□): glycerine/H₂O, operating pressure: 3 kg/cm².

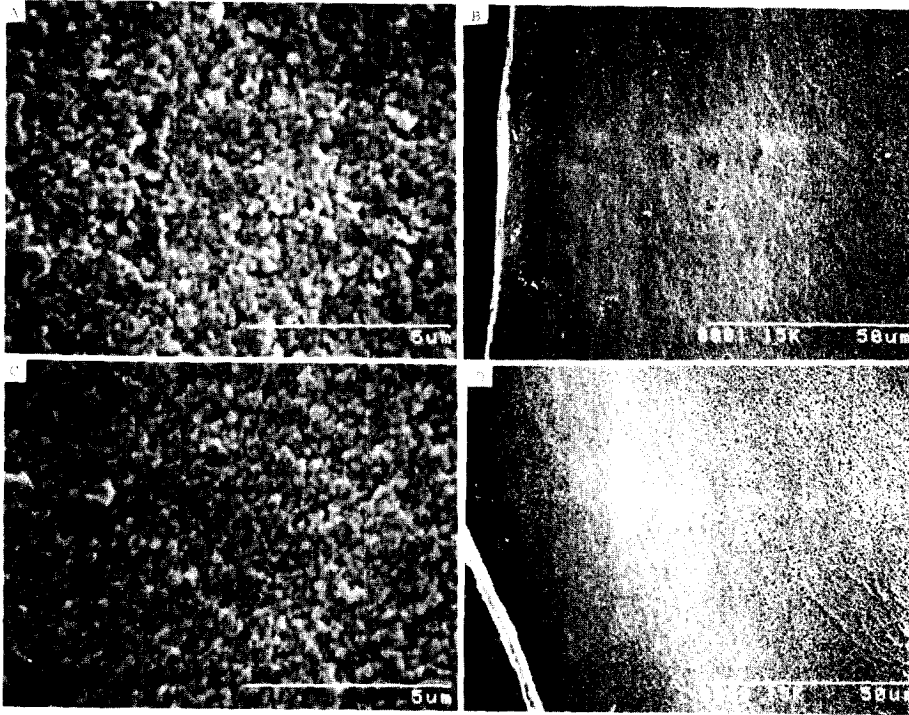


Fig. 7. SEM photomicrographs of membranes according to the ratio glycerine to water in gelation medium.

A) surface, 20:80, B) cross section, 20:80, C) surface, 40:60, D) cross section, 40:60

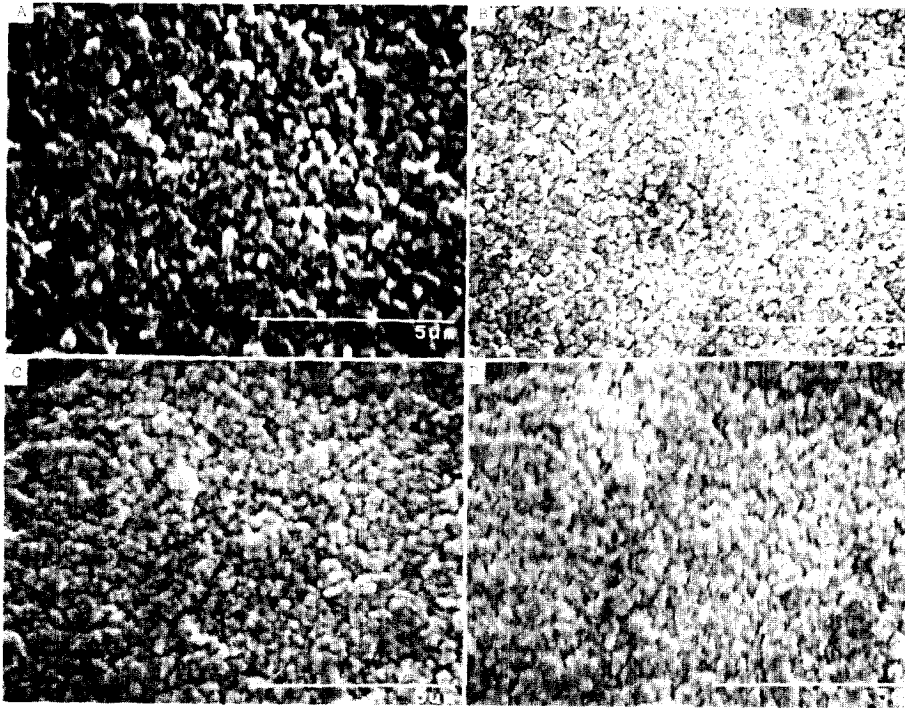


Fig. 8. SEM photomicrographs of surface of membranes according to the ratio of ethanol to water in gelation medium.

A) 0:100, B) 30:70, C) 50:50, D) 70:30

밀도로 갈수록 다공성인 구조를 가지고 있었다. 지지층이 알비올라구조를 갖는 것은 제막시 흡수된 수분에 의해 막표면이 부분젤화되어 응고액의 작용이 제한받아 응고가 서서히 일어나기 때문이다. 물과 에탄올의 혼합응고액을 사용할 때는 물과 에탄올의 조성비가 1:1이 될 때까지는 투과유속이 감소하였으나 그 이후는 다시 증가하는 경향을 보였다. 순수한 물을 응고액으로 사용한 경우 제막용액 중의 폴리머에 대한 친화력이 작아 물과 폴리머의 상호작용이 증가하므로 막표면의 aggregation이 급속히 일어나 Fig. 8(A)에서 보는 바와 같이 기공이 커져서 투과유속이 커지게 된 것이다.

물에 대한 에탄올의 함량이 1:1까지는 제막용액 중의 폴리머에 대한 aggregation력의 감소가 에탄올 증가에 따른 용매교환속도의 증가보다 상대적으로 커질 것이다. 그러므로 Fig. 8(B)와 같이 표면의 기공이 균일하고 치밀해져 투과유속이 감소된다. 그러나 에탄올의 함량이 1:1 이상에서는 제막용액 중의 용매와의 상호작용의 증가로 용매교환속도가 상대적으로 커지므로 Fig. 8(C)에서 보는 바와 같이 표면기공이 커지고 불균일해져 투과유속이 증가된다. 한편 응고액 중의 에탄올 함량이 70%를 넘으면 Fig. 8(D)에서 보는 바와 같

이 매우 불균일하고 성긴 구조를 가져 막의 강도를 유지하기 어려웠다. 각 조건의 지지층의 구조는 물과 글리세린의 혼합응고액을 사용한 경우와 같이 알비올라구조를 갖고 있었다.

3-4. 투과조건

3-4-1. 조작압력

조작압력에 따른 투과유속과 배제율의 변화를 Fig. 9에 나타냈다. 투과유속은 조작압력에 따라 비례적으로 증가하고 배제율은 일정하였다. 투과유속의 증가는 조작압력과 삼투압의 차이인 유효압의 증가를 의미한다. 배제율이 일정한 것은 막의 활성층에 대한 압밀화현상의 영향이 적음을 뜻한다.

3-4-2. 원액농도

투과유속에 미치는 원액농도의 영향을 PEG (M. W. 18,500)수용액을 사용하여 검토한 결과를 Fig. 10에 나타냈다. 원액농도의 증가에 따라 투과유속은 감소하였다. 이는 원액농도의 증가에 따른 원액점도의 증가 및 gel concentration에 의한 유효압의 감소가 원인이다. 응고액으로 조성비가 물과 에탄올 70:30, 물과 글리세린 80:20인 막의 gel concentration은 각각 35,000 ppm, 55,000 ppm 이었다.

3-4-3. 원액용질분자량

용질분자량과 투과유속의 관계를 Fig. 11에 나타냈

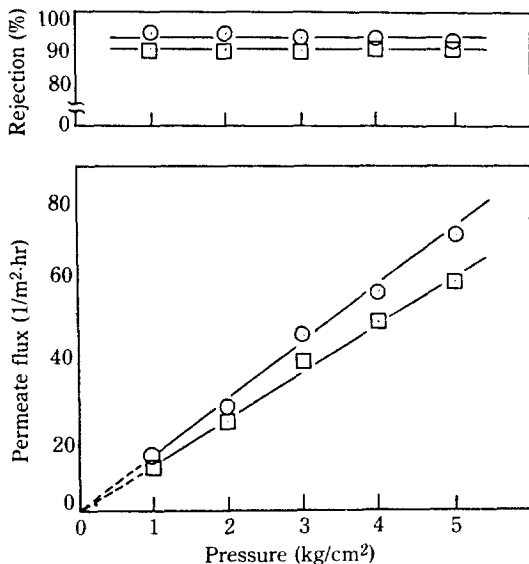


Fig. 9. Effect of operating pressure on permeate flux and rejection.

PA/DMAc/LiCl = 8/87/5 (wt%), gelation medium: (○): H₂O/EtOH = 70/30 (vol%), (□): H₂O/glycerine = 80/20 (vol%), feed: PEG (M.W. 20,000, 2,000 ppm).

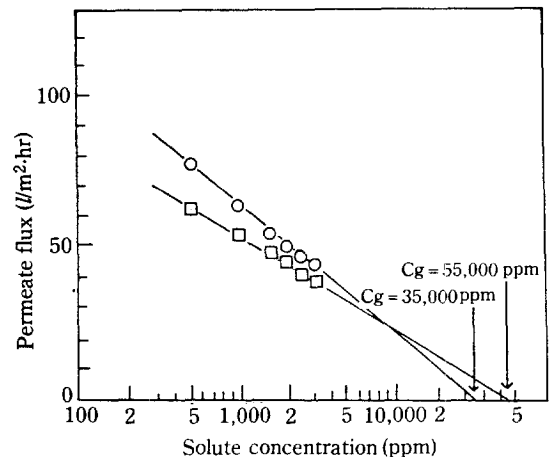


Fig. 10. Permeate flux plotted against the logarithm of solute concentration.

PA/DMAc/LiCl = 8/87/5 (wt%); gelation medium, H₂O/EtOH = 70/30 (vol%); (○), H₂O/glycerine = 80/20 (vol%); (□); operating pressure, 3 kg/cm²; PEG (M.W. 18,500), C_g: gel concentration.

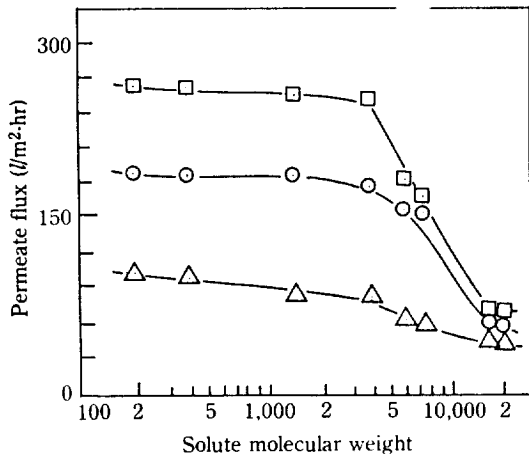


Fig. 11. Effect of solute molecular weight on permeate, flux.

(○): PA/DMAc/LiCl = 8/87/5 (wt%), H₂O/EtOH = 70/30 (vol%), (□): PA/NMP/LiCl = 8/87/5 (wt%), H₂O/EtOH = 70/30 (vol%), (Δ): PA/DMAc/LiCl = 8/87/5 (wt%), H₂O/glycerine = 80/20 (vol%), feed: PEG(2,000 ppm), operating pressure: 3 kg/cm².

다. 실험에 사용한 막 모두 용질분자량이 4,000까지는 투과유속의 변화가 거의 없다가 7,500 이후 급격히 감소하는 경향을 보였다. 분획분자량을 구하기 위하여 용질의 분자량에 따른 배제율을 구하여 Fig. 12에 나타냈다. 배제율은 용질분자량 4,000까지는 완만하게 증가하다가 7,500 이후 급격히 증가하였다. Fig. 12의 분자량 저지곡선에서 보듯 분자량 7,500 - 20,000 정도의 범위에서 비교적 sharp 한 분획성을 나타냈다. 특히 물과 에탄올의 조성비가 70 : 30인 응고액을 사용하여 제작한 막의 분자량 20,000의 배제율은 94%로 최대값을 보였다.

4. 결 론

용매성 및 가공성 등 물성이 향상된 새로운 방향족(아미드-에스테르) 폴리머를 합성하고 한외여과용 막 소재로 응용하여 다음의 결과를 얻었다.

1. 증발과정시 수분흡수량과 응고액의 조성차이에 따라 생성하는 막의 구조 및 투과특성이 현저하게 차이를 알았다.
2. 물투과유속은 40-280 l/m²·hr였고 PEG(M. W. 20,000, 2,000 ppm)의 배제율 87-94% 분획분자량은 7,500-20,000의 범위였다.

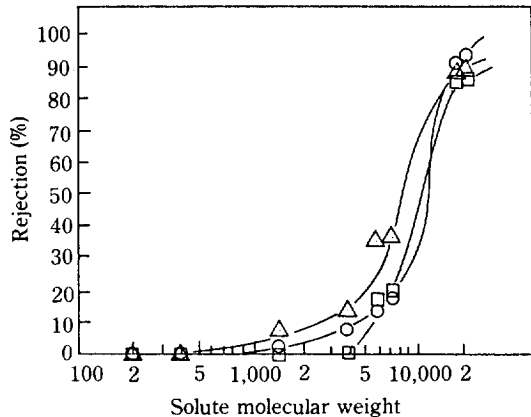


Fig. 12. Relationship between solute molecular weight and rejection (PEG: 2,000 ppm).

PA/DMAc/LiCl = 8/87/5 (wt%), gelation medium; (○) H₂O/EtOH = 70/30 (vol%), (Δ) H₂O/glycerine = 80/20 (vol%), PA/NMP/LiCl = 8/87/5 (wt%), gelation medium; (□) H₂O/EtOH = 70/30 (vol%).

3. 주사전자현미경에 의한 막의 모폴로지는 활성층은 미세다공성(microporous) 구조이며 지지층은 알비올라(alveolar)구조로 구성된 비대칭막임을 확인하였다.

4. 물성 및 투과유속, 배제율이 우수하고 분획분자량은 한외여과막의 사용범위와 일치하므로 실용가능성은 충분하다.

후 기

본 연구는 문교부 신소재 분야 연구조성비에 의해 수행된 것으로 이에 심심한 감사를 드립니다.

REFERENCES

1. Porter, M.C. and Michaelis, A.S.: *Chemtech.*, July, 440 (1971).
2. 日笠勝: 化學經濟, 65(1982).
3. 田林正博: 色材協會誌, 50, 317(1977).
4. Cabasso, I. et al.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 2967 (1979).
5. Munari, S. et al.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 243 (1976).
6. Konopasek, L. and Hearle, J.W.S.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 2791 (1977).
7. Mark, H.F.: *J. Polym. Sci.*, Part C, **9**, 1 (1965).
8. McKinney, R. Jr. and Rhodes, J.H.: *Macromol.*, **4**,

- 633 (1971).
9. Matsuura, T. and Sourirajan, S.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 3671 (1974).
10. Latinger, M.: *Trans. Am. Sci., Artif. Intern. Organs.*, **14**, 5 (1968).
11. Blais, P.: "Reverse Osmosis and Synthetic Membranes", S. Sourirajan, Eds., NRCC, Canada, p. 184 (1977).
12. Giori, C.: *Am. Chem. Soc. Polymer Preprints*, **12**, 606 (1971).