

GMA와 프탈이미드아크릴레이트의 공중합체 합성과 반응성비

오승민* · 오대희†

부경대학교 공업화학과, *이화중학교
(2013년 5월 31일 접수; 2013년 6월 28일 수정; 2013년 6월 28일 채택)

Free-Radical Copolymerization of Glycidyl Methacrylate with Phthalimidoethyl Acrylate : Synthesis and Determination of Monomer Reactivity Ratios

Seung-Min OH* · Dae-Hee OH†

*Dept. of Industrial Chemistry, Pukyong National University, San 100,
Young-dang, Nam-gu, Busan 608-737, Korea
San 100, Young-dang, Busan, 608-739, Korea*

**Eihwa Middle School, Jungsandong 803, Buk-gu, Ulsan 683-808, Korea
(Received May 31, 2013 ; Revised June 28, 2013 ; Accepted June 28, 2013)*

Abstract : Free-radical copolymerization of glycidyl methacrylate(GMA) and N-phthalimidoethyl acrylate(NPEA) were carried out at 60°C in dimethylformamide(DMF) solution in the presence of benzoylperoxide(BPO) at low conversion. The polymers were characterized by IR and ¹H-NMR. The compositions of the copolymer was analyzed by ultra violet(UV/Vis) spectrophotometry. The reactivity ratios of the monomer was determined by the application of Fineman-Ross(FR) and Kelen-Tüdös(KT) methods. The monomer reactivity ratios of the system and Alfrey-Price's resonance effect(Q) and polar effect(e) value for NIEA were determined as follow.

The reactivity ratios of the monomer obtained from FR and KT are found to be $r_1=0.87$, $r_2=0.98$ and $r_1=0.88$, $r_2=0.99$ respectively.

The Q and e values of poly(GMA-co-NPEM) calculated from r_1 and r_2 was $Q=1.31$, $e=0.75$ respectively.

Keywords : *phthalimidoethyl acrylate; monomer reactivity ratios ; copolymer*

1. 서론

공중합반응(copolymerization)이란 저분자 화합물인 단량체 다수를 혼합하여 공유결합시켜 거대

분자를 만드는 반응이라 하고, 공중합반응으로 얻어진 고분자를 공중합체(copolymer)라고 한다. 공중합체는 두 가지의 동중합체(homopolymer)의 혼합물(alloy)이 아니고 각각의 공중합체 분자 내에 두 가지의 단위체(unit)가 공유결합되어 존재하는 고분자로 단독중합체가 나타내지 못하는

†Corresponding author (E-mail : dhoh@pknu.ac.kr)

다양한 성질을 나타낸다.

공중합 이론은 고분자화학 기초이론의 중요한 부분을 점유하고 있을 뿐만 아니라 고분자공업에 이 이론이 많이 응용되고 있다. 범용고분자로부터 수많은 종류의 접착제, 도료, 인쇄잉크 등에 이용되는 특수고분자에 이르기까지 공중합 이론의 적용 없이는 생산이 불가능한 공중합체의 예는 수 없이 많다. 이와 같이 공중합체가 단일 중합체보다 종류면에서 훨씬 다양한 것은 여러 가지 단량체를 섞어서 중합함으로써 단일중합체가 가지는 결점을 보완하고 물성을 개량하여 새로운 성질을 나타내는 고분자 재료를 제조할 수 있는 기본적인 방법이기 때문이다.

글리시딜 메타크릴레이트(GMA)와 아크릴레이트 공중합체는 투과성이 우수하기에 OHP로 사용되어질 수 있다. 프탈이미드기를 가진 공중합체는 광학감광제 뿐만 아니라 이온교환중합제 안정제로도 사용되어오고 있다. 프탈이미드기를 함유하는 중합체는 우수한 내열성과 투과특성을 가진다. 에폭시기를 가진 중합체는 옥시란기를 가지고 있기에 우수한 열경화성 접착제 등 다양하게 응용되어지고 있다.

Q값은 라디칼공중합에서 공명안정화가 라디칼의 중합성과 공중합성을 이해하는데 유용하다.

e값은 단량체중의 치환기에 기인하는 이중결합부분의 전자밀도를 나타내며 치환기가 전자흡인성이냐 전자공여성이냐에 따라 중합성을 예측하는 보조 인자로 쓰인다.

본 연구에서는 접착제, 코팅제, 광발광제 등 여러 분야에 많이 사용되어지는 아크릴레이트 유도체인 프탈이미도에틸아크릴레이트(PIEA)와 글리시딜 메타크릴레이트(GMA)를 공중합체의 단량체조성을 분석하여 Fineman-Ross 방법과 Kelen-Tüdös 방법을 이용하여 단량체 반응성비를 구하고 Q-e 값도 구하여 공중합체의 특성을 조사하고자한다.

2. 실험

2.1. 시약 및 기기

GMA(Aldrich)는 특급시약을 그대로 사용하였고 기타시약은 전보¹⁻³에 상세하게 기술되어 있다.

¹H-NMR 스펙트럼은 JEOL(Japan), JNM ECP-400를 사용하여 측정하였고, IR 스펙트럼은

Jasco FT/IR-5300 Fourier Transform Infrared Spectrophotometer를 사용하여 측정하였고, UV/VIS 스펙트럼은 VARIAN Cary 100 Conc UV-Visible Spectrophotometer를 사용하여 측정하였고, 발광스펙트럼은 HITACHI F-4500 Fluorescence Spectrophotometer를 사용하여 측정하였다. 시차주사열분석기(DSC)는 PERKIN-ELMER, Pyris 1(U.S.A)를 사용하여 측정하였고, 중합체의 열분해거동을 조사하기 위하여 PERKIN-ELMER (U.S.A) 7을 사용하여 측정하였다. 중합체의 점도는 용매로 1,2-디클로로메탄, 농도는 0.25g/dl, 온도 30±01°C에서 Ubbelohode Viscometer로 측정하였다.

2.2. 2-(N-phthalimido)ethyl

Acrylate(NPEA) 단량체의 합성

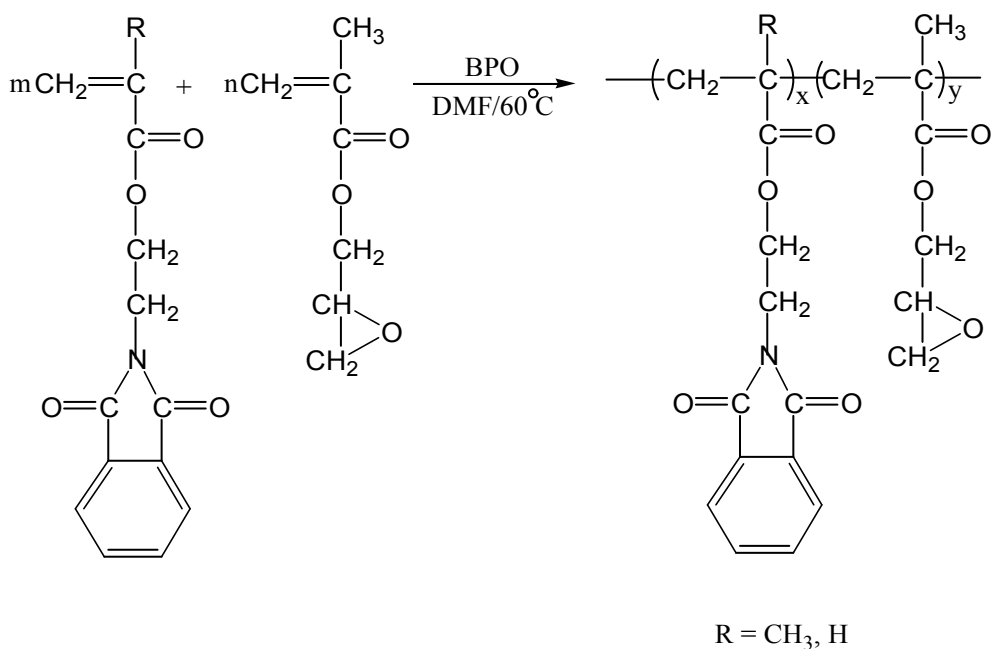
NPEA 단량체의 합성과 분석은 전보[1-3]¹와 다른 논문[4]을 참조하여 다음과 같이 합성하였다.

2-hydroxyethyl phthylimide(HEPI)와 트리에틸아민을 MEK에 녹인 용액을 0~5°C에서 염화아크로일을 MEK로 희석시킨 용액을 교반하면서 적하하였다. 적하가 완료된 후 4시간동안 반응시켜 분리후 조생성물을 에탄올을 사용하여 재결정 방법으로 정제하였다.

2.3. 공중합체 합성

NPEA와 GMA의 공중합은 다음과 같이 합성하였다.

30ml 앰플을 11개를 준비하여 9개에 표1에 나타낸 공급조성비에 따라 다른 몰 비율로 각각 디메틸포름아미드 10ml에 녹힌 것을 넣고 다른 2개에 NPEA 0.5g (0.0020mole)과 GMA 0.5g (0.0035mole)을 개시제로서 BPO를 사용하여 두 단량체를 합한 물에 대하여 0.5몰%씩 넣은 뒤 30분동안 질소통과후 앰플을 용융하고 60±1°C에서 중합시켰다. 앰플속의 중합체는 DMF에 완전 용해 되어 있었으며 이것을 과량의 메탄올 400ml에 떨어뜨려 침전시켜 여과하고 건조 한 후 DMF 5ml에 녹혀 다시 메탄올에 재침전 한 다음 분리하고 45°C에서 감압건조 하였다. 앰플 9개는 공중합 전환율을 약 10% 이하의 공중합체가 되도록 하였다. 다른 2개 앰플에는 NPEA, GMA단량체를 개시제, 용매, 중합시간을 공중합과 동일한 조건으로 사용하여 중합하여 단독중합체를 얻었다. 단량체의 무게에 대한 중합체의



Scheme 1.

무게비로 구한 전환율은 38%와 40% 이고 측정된 고유점도는 각각 0.33(dl/g), 0.31(dl/g) 이었다.

Table 1. Composition Data for GMA and NPEA in DMF

| Feed Composition | | Initiator | Solvent |
|------------------|--------|-----------|---------|
| NPEA(g) | GMA(g) | BPO(몰%) | DMF(ml) |
| 0.10 | 0.90 | 1.0 | 10 |
| 0.20 | 0.80 | 1.0 | 10 |
| 0.30 | 0.70 | 1.0 | 10 |
| 0.40 | 0.60 | 1.0 | 10 |
| 0.50 | 0.50 | 1.0 | 10 |
| 0.60 | 0.40 | 1.0 | 10 |
| 0.70 | 0.30 | 1.0 | 10 |
| 0.80 | 0.20 | 1.0 | 10 |
| 0.90 | 0.10 | 1.0 | 10 |

2.4 몰흡광계수 측정

프탈이미도에틸아크릴레이트의 농도를 $1.0 \times$

$10^{-6}M$ 에서 GMA의 피이크와 겹치지 않는 부분인 294nm 영역에서 그 최대흡수 파장을 구하고 그 파장에서 농도에 대한 흡광도를 구하여 몰흡광계수를 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 몰흡광계수 측정

그림 1은 GMA와 NPEA의 UV/Vis 스펙트럼을 나타낸 것이다.

240nm에서 나타내는 흡수대는 프탈이미도고리와 벤젠고리 그리고 비닐기의 π 전자에 기인된 $\pi \rightarrow \pi^*$ 전이에 해당하고 275~350nm의 흡수대는 에스테르의 카르보닐기와 이미드기의 카르보닐기 및 질소원자의 비공유전자쌍에 기인한 $n \rightarrow \pi^*$ 전이에 해당한다. 그리고 GMA의 경우는 232nm의 피이크는 비닐기의 π 전자에 기인된 $\pi \rightarrow \pi^*$ 전이에 해당한다.

공중합체의 조성을 UV/Vis스펙트럼으로부터 구하기 위해 GMA와 프탈이미도에틸아크릴레이트의 흡수대가 서로 겹치지 않는 부분이 294nm 근처 이므로 이 파장에서 몰흡광계수를 구하였다.

Toluene, DCE, DMP용매에서 구한 흡광계수를 표2에 나타내었다. 표2에서 알 수 있는 바와 같이 DCE용매에서 NPEA의 최대흡수 파장의 흡광계수가 가장 크다.

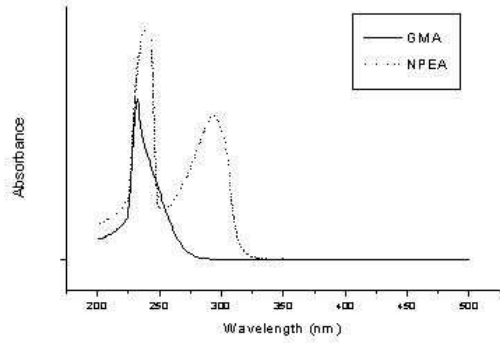


Fig. 1. UV spectrum of GMA and NPEA of 1,2-dichloroethane.

Table 2. Molar Extinction coefficient (ϵ) of NPEA

| Monomer | Solvent | λ_{\max} (nm) | $\epsilon(M^{-1}cm^{-1})$ |
|---------|---------|-----------------------|---------------------------|
| NPEA | Toluene | 293 | 2112 |
| NPEA | DCE | 294 | 2952 |
| NPEA | DMF | 293 | 2519 |

3.2 용해도

공중합체의 용해성은 여러가지 용매를 사용하여 조사하였다. Table 3에 단독중합체와 공중합체에 대한 양용매와 빈용매에 대해 용해성을 나타내었다. 단독중합체와 공중합체는 디클로로메탄, 1,2-디클로로에탄, 클로로포름, 디메틸포름아미드, 메틸에틸케톤, 테트라히드로퓨란에서는 용해성이 좋으나, 메탄올, 에탄올, 벤젠, 톨루엔, 헥산 용매에서는 용해성이 좋지 않았다.

이것은 이미드고리와 에폭시고리로 인한 할로젠이 함유된 용매와 극성이 강한 용제에는 양용매로 작용하여 용해력이 좋은 것으로 사료되어진다.

Table 3. Solubility of homopolymer and copolymer

| Solvents | poly(NPEA) | poly(GMA-co-NPEA) |
|------------|------------|-------------------|
| DCE | + | + |
| DCM | + | + |
| chloroform | + | + |
| DMF | + | + |
| MEK | + | + |
| THF | + | + |
| methanol | - | - |
| ethanol | - | - |
| benzene | - | - |
| toluene | - | - |
| hexane | - | - |

+ : soluble - : insoluble

3.3 점도

공중합체의 환산점도와 고유점도를 농도에 따른 변화를 그림 2에 나타내었다.

가로축은 농도로서 공통축이며 우측의 세로축은 적색 그래프의 환산점도좌표이고 세로축의 우측좌표는 고유점도로서 청색그래프이다. 두직선은 좌측으로 연장하면 세로축의 한점에서 만나며 이 절편값으로 공중합체의 평균분자량을 구하는데 이용되어진다. 적색그래프중 6번째 점이 직선에서 벗어나는 것은 실험자의 오차로 생각되어지며 전체적으로는 직선을 향하고 있다. 농도에 따른 고유점도인 청색그래프도 직선을 나타낸다.

이 절편값이 Mark-Houwink-Sakurada식($[\eta]=KM^a$)의 $[\eta]$ 에 해당하고 분자량값을 구할 수 있으나 본 연구에서 합성한 중합체의 단량체의 K와 a 값이 정확히 알려져 있지 않아 분자량을 구할 수는 없다. 이 절편값은 중합체분자의 크기와 형태에 따라 다르다. 즉 중합체분자량에 의존하며 분자량이 크면 점도도 증가한다.

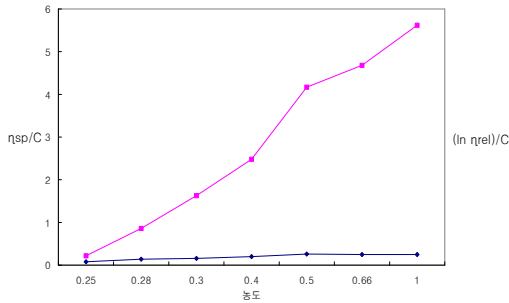


Fig. 2. Reduced and inherent viscosity-concentration curves for a poly (GMA-co-NPEA) in dichloroethane.

3.4 공중합체의 합성과 조성

그림 3은 poly(GMA-co-NPEA) 공중합체의 IR 스펙트럼을 나타낸 것이다. 1770cm⁻¹와 1720cm⁻¹의 피이크는 에스테르기와 이미드기의 카르보닐기의 신축진동에 해당하고, 1630cm⁻¹의 피이크인 탄소와 탄소의 이중결합이 없어졌음을 확인하였다. 1465cm⁻¹의 피이크는 방향족고리에 해당하고, 1260cm⁻¹의 피이크는 에폭시고리의 탄소와 산소의 결합을 나타낸 것이다.

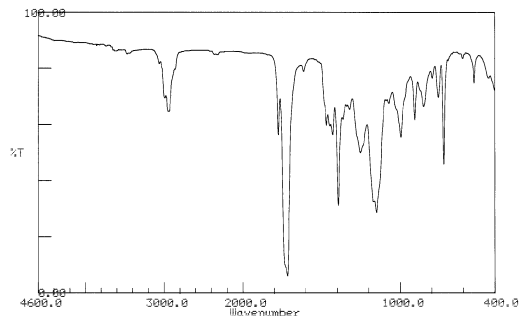


Fig. 3. IR spectrum of poly(GMA-co-NPEA).

그림 4는 poly(GMA-co-NPEA) 공중합체의 ¹H-NMR 스펙트럼을 나타낸 것이다. δ7.7~7.8의 피이크는 프탈이미드고리의 수소를, δ3.7~4.2의 피이크는 메틸렌기의 수소를, δ3.2의 피이크는 메틸렌기에 인접한 에폭시고리의 수소를, δ2.8의 피이크는 아크릴기의 수소를, δ2.6의 피이크는 에폭시고리의 수소를, δ1.9부근의 피이크는

주쇄사슬의 메틸렌기를, δ0.9~1.0의 피이크는 메틸기의 피이크에 해당한다.

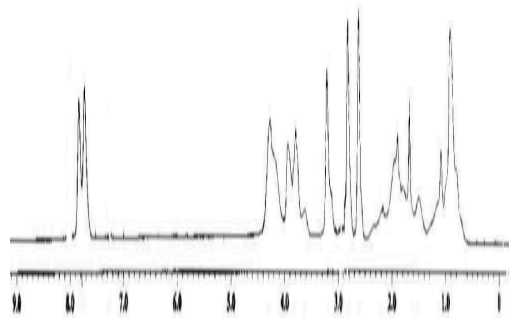


Fig. 4. ¹H-NMR spectrum of poly(GMA-co-NPEA) in CDCl₃.

그림 5는 Poly(GMA-co-NPEA)의 UV 스펙트럼을 나타낸 것이다. 피이크의 해석은 단량체의 경우와 유사하며 294nm 근처에서 용액의 흡광도를 측정 후 앞서 구한 단량체의 몰흡광계수를 이용하여 Lambert-Beer법칙으로부터 프탈이미도 에틸아크릴레이트의 농도를 구하고, 이 농도로부터 공중합체의 단량체의 조성을 구하여 표 4와 그림6에 나타내었다. 공급단량체 GMA의 조성이 증가할수록 공중합체내의 GMA의 조성이 증가함을 나타낸다.

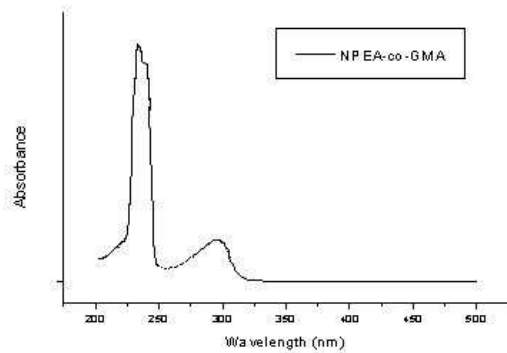


Fig. 5. UV spectra of poly(GMA-co-NPEA) in 1,2-dichloroethane.

Table 4. Monomer-feed composition and copolymer composition of poly(GMA-co-NPEA)

| | Feed Composition(M_1) | Conversion (%) | Absorbance (nm) | Copolymer Composition(m_1) |
|---|---------------------------|----------------|-----------------|--------------------------------|
| 1 | 0.2 | 7.7 | 294 | 0.215 |
| 2 | 0.4 | 7.1 | 294 | 0.421 |
| 3 | 0.5 | 7.1 | 294 | 0.524 |
| 4 | 0.6 | 7.2 | 294 | 0.610 |
| 5 | 0.8 | 7.7 | 294 | 0.817 |

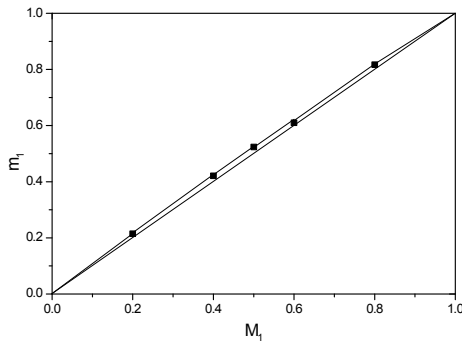


Fig. 6. The plot of mole fraction of NIEA in the feed versus that in the copolymer.

3.6 단량체 반응성비

3.6.1 Fineman-Ross 방법[5]과 Kelen-Tüdös 방법[6-8]

GMA와 NIEA의 공중합체의 반응성비를 구하기 위하여 공중합체속의 단량체 조성을 구한 표 4와 그림 6의 자료를 이용하여 Fineman-Ross 방법[5]과 Kelen-Tüdös 방법[6-8]으로 결정하였다. Fineman-Ross 방법은 다음의 식(1)을 사용하였다.

$$\frac{G}{F} = -r_2 \frac{1}{F} + r_1 \quad (1)$$

여기서, $G = \frac{x(y-1)}{y}$

$$F = \frac{x^2}{y}$$

$$x = M_1/M_2$$

$$y = dM_1/dM_2$$

공중합체조성을 구한 표 4를 이용하여 식(1)의 각 항목의 매개변수를 구한 것이 표 5이며 이 표를 사용하여 $H = F/f^2$ 를 가로축, $G = F(f-1)/f$ 를 세로축으로 하여 도시한 것이 그림 7이다. 최소자승법을 이용하여 직선의 절편과 기울기로부터 각각 $r_1(\text{GMA}) = 0.87$, $r_2(\text{NIEA}) = 0.98$ 로 구하였다. 그리고 반응성비의 상관계수가 각각 0.91를 나타내고 있다.

Fineman-Ross 방법에 의해 구해진 단량체 반응성비를 확인하기 위하여 아래 식(2)의 Kelen-Tüdös 방법을 사용하여 공중합체조성으로부터 식(2)의 각 항목의 매개변수를 구한 표 5로부터 $\epsilon = H/(\alpha + H)$ 를 가로축, $\eta = G/(\alpha + H)$ 를 세로축으로 플로트한 것이 그림 8이다. 절편에서 $r_2(\text{NIEA}) = 0.99$ 를 구하여 기울기에서 $r_1(\text{GMA}) = 0.87$ 구할 수가 있다. 두가지 방법에서 구한 값으로 보아 NIEA가 GMA보다 약간 단독중합하려는 경향을 나타낸다. 그리고 공중합보다 단독중합하려는 경향이 약간 높다.

또한 $r_1 \cdot r_2 = 0.95$ (Fineman-Ross 방법), $r_1 \cdot r_2 = 0.87$ (Kelen-Tüdös 방법)으로 두가지 방법 모두가 $0 < r_1 \cdot r_2 < 1$ 인 것으로 보아 불규칙교대공중합체가 생성된 것으로 보여진다[9].

Table 5. Parameters of Fineman-Ross, Kelen-Tudos for poly(GMA-co-NPEA)

| $F=M_1/M_2$ | $f=m_1/m_2$ | $G=F(f-1)/f$ | $H=F/f^2$ | $\eta=G/(\alpha+H)$ | $\varepsilon=H/(\alpha+H)$ |
|-------------|-------------|--------------|-----------|---------------------|----------------------------|
| 0.2500 | 0.0.2738 | -0.6630 | 0.2282 | -0.5854 | 0.2015 |
| 0.6666 | 0.0.7271 | -0.2502 | 0.6111 | -0.1651 | 0.4032 |
| 1.0000 | 1.1008 | 0.0915 | 0.9920 | 0.0482 | 0.5231 |
| 1.5000 | 1.5641 | 0.5409 | 1.4385 | 0.2308 | 0.6140 |
| 4.0000 | 4.4644 | 3.1040 | 3.5839 | 0.7744 | 0.7985 |

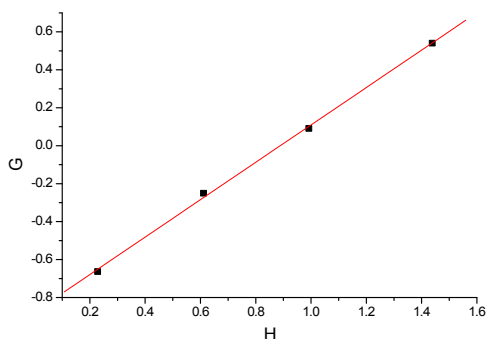


Fig. 7. Fineman-Ross plot for poly(GMA-co-NPEA).

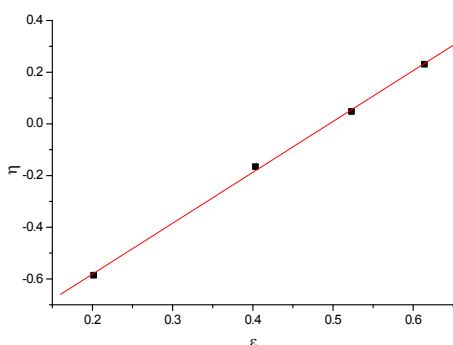


Fig. 8. Kelen-Tudos plot for poly(GMA-co-NPEA).

3.7 Q-e scheme

라디칼공중합에서의 라디칼-단량체의 구조와 반응성 사이의 관계를 알아내려는 여러 가지 시도중에서 가장 대표적으로 사용되는 것이 (Q-e) 식으로 알려진 Alfrey-Price(Q-e)식(3)[10]으로

서, 라디칼과 단량체의 반응성을 나타내는 식 (4-6)사용하여 정량적으로 표현할 수 있다는 장점을 갖고 있다. Q-e 값을 구하기 위하여 Alfrey-Price(Q-e)식(3)과 각항을 정리변형한 식 [4-6]에 넣어 구하여, GMA의 Q₁값과 e₁값은 각각 0.88과 0.38[11, 12]값을 대입하여 NPEA의 공중합체의 Q₂-e₂값을 구하면 poly(GMA-co-NPEA) : Q₂= 1.31, e₂=0.75 이었다.

$$k_{12} = P_1 Q_2 \exp(-e_1 e_2) \tag{3}$$

$$r_1 = k_{11}/k_{12} = Q_1/Q_2 = \exp[-e_1(e_1 - e_2)] \tag{4}$$

$$r_2 = k_{22}/k_{21} = Q_2/Q_1 = \exp[-e_2(e_2 - e_1)] \tag{5}$$

$$r_1 r_2 = \exp[-(e_1 - e_2)^2] \tag{6}$$

Q₂값이 1.31(0.2이상)으로서 공액단량체이며, Q값은 공액단량체가 비공액단량체보다 크다. 공액단량체는 비공액단량체보다 라디칼에 대해 고반응성이라 할 수 있다. 그러나 공액단량체와 라디칼과의 반응으로 생성하는 라디칼은 공명안정화하고있기 때문에 단량체에 대해서 저반응성이라 생각된다. 따라서 공액단량체는 단량체로서는 고반응성이지만 라디칼로서는 저반응성이라 할 수 있다. Q값으로 라디칼공중합에서 공명안정화가 라디칼의 중합성과 공중합성을 이해하는데 유용하다고 할 수 있다.

e값은 단량체중의 치환기에 기인하는 이중결합 부분의 전자밀도를 나타낸다. e₂=0.75 인 것으로 보아 치환기가 전자흡인성기로서 사료되어진다.

4. 결론

공중합체의 특성을 조사하기 위하여 글리시딜

메타크릴레이트(GMA)와 프탈이미도에틸아크릴레이트(PIEA)를 공중합시켜 공중합체의 단량체조성을 분석하여 Fineman-Ross 방법과 Kelen-Tüdös 방법을 이용하여 단량체 반응성비를 구하고 Q-e 값도 구하였다.

NPEA의 단독중합체와 NPEA와 GMA의 공중합체를 여러가지 조성비로 공중합 하였다. 단량체의 무게에 대한 중합체의 무게비로 구한 중합체와 공중합체의 전환율은 38%와 40% 이고 측정된 고유점도는 각각 0.33(dl/g), 0.31(dl/g) 이었다. 공중합체 내의 단량체를 IR과 $^1\text{H-NMR}$ 로 분석하여 확인하였다. 공중합체 조성비를 UV 스펙트럼을 사용하여 분석하여 Fineman-Ross (F-R)법과 Kelen-Tüdös(K-T)법으로 단량체 반응성비를 구한 값은 아래와 같다.

poly(GMA-co-NPEA)의

F-R법 : $r_1=0.87$, $r_2=0.98$, $r_1r_2=0.85$

K-T법 : $r_1=0.88$, $r_2=0.99$, $r_1r_2=0.87$

r_1r_2 의 값이 0과 1사이인 것으로 보아 이들 공중합체는 불규칙교대공중합체가 생성되었음을 예측할 수 있다. 또한 Q-e scheme에 의하여 poly(GMA-co-NPEA)의 Q값은 1.31이었다. e 값이 0.75인 것으로 보아 웬단트가 전자흡인성기로 사료된다.

감사의 글

이 논문은 2010학년도 부경대학교의 지원을 받아 수행된 연구(과제번호 : PK-2010-062)이며 이에 감사를 표합니다.

References

1. D. H. Oh et al, Synthesis and polymerization kinetics of photoluminescence polyimide, *J. Kor. Soc. Imaging & Tech.*, **14**(3), 165, 2008.
2. W. S. Kim, D. H. Oh and K. H. Seo, Synthesis and Spectral Properties of Poly(2-1,8-naphthalimidoethyl methacrylate), *Polymer Communications*, **29**, 108(1988)
3. W. S. Kim, K. H. Hong, N. K. Park, and B. K. Kwon, Synthesis and Properties of Poly(2-phthalimidoethylmethacrylate), *Polymer(Korea)*, **13**(7), 608(1989).
4. M. Fatih Coskun, Kadir Demirelle, Dilek Gutze and Mehmet Coskun, Free-Radical Copolymerization of 3-Phthalimido-2-hydroxypropyl Methacrylate with Styrene: The Determination of Monomer Reactivity Ratios and Thermal Analysis Studies, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **40**, 650(2002)
5. M. Fineman and S. D. Ross, Linear method for determining monomer reactivity ratios of copolymerization. *J. Polym. Sci.*, **5**, 259 (1950).
6. T. Kelen and F. Kelen-Tüdös, Analysis of the Linear Methods for Determining Copolymerization Reactivity Ratios. 1. A New Improved Linear Graphic Method, *J. Macromol. Sci., Chem.*, **A9**, 1 (1975).
7. T. Kelen and F. Kelen-Tüdös, Analysis of the Linear Methods for Determining Copolymerization Reactivity Ratios. 9 Penultimate systems with $r_2=0$, *Makromol. Chem.*, **191**, 1863 (1990).
8. Kelen Tüdös and F. Turesamji J, An improved graphical method for the evaluation of molecular weight measurements on polymers, *J. Polym. Sci Polym Chem.*, **15**, 3047 (1977).
9. Advanced Polymer Chemistry-A Problem Solving Guide, p579-652, Manas Chanda, 2000, Marcel Dekker, Inc.
10. T. Alfrey ,Jr and C. C. Price, Reactivities in vinyl copolymerization, *J. Polym. Sci.*, **2**, 101(1947).
11. A.S. Brar, Anil Yadav, and Sunita Hooda, Characterization of glycidyl methacrylate/styrene copolymers by one- and two-dimensional NMR spectroscopy, *Eur. Polym. J.*, **38**(8), 1683(2002)
12. J. Bandrup and E. H. Immergut, II/268, "Polymer Handbook", 3rd ed., John Wiley and Sons, New York, 1989.