

کوپلیمر شدن آزئوتروپ استیرن - آکریلونیتریل (SAN) به روشن پلیمر شدن تعییقی در فشار اتمسفری

Azeotropic Styrene-Acrylonitrile (SAN) Suspension Polymerization at Atmospheric Pressure

مهرسا امامی، مهدی نکومنش حقیقی*

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده فنی و مهندسی، صندوق پستی ۱۴۹۶۵/۱۱۵

دریافت: ۸۱/۲/۲۵، پذیرش: ۸۱/۸/۲۲

چکیده

کوپلیمر شدن تعییقی استیرن - آکریلونیتریل (SAN) در فشار اتمسفری و دمای ثابت 75°C بررسی شد. ترکیب درصد مونومرها برای رسیدن به کوپلیمری با ترکیب آزئوتروپ، معادل ۳۰ درصد وزنی مونومر آکریلونیتریل در خوراک بود. سنتز انواع مختلف با توجه مولکولی مقاومت از کوپلیمر انجام گرفت و فرمولابدی مناسب انتخاب شد. برای اولین بار از مخلوط دو آغازگر لوریل پروکسید و بنزوئیل پروکسید بطور همزمان در کوپلیمر شدن SAN استفاده شد. اثر میزان غلط عامل انتقال زنجیر نرم‌الدوسیل مرکاپتان بر جرم مولکولی کوپلیمر مطالعه و معلوم شد که برای انجام واکنش به طور همدما، نسبت ۱/۰ درصد وزنی از این ماده نسبت به وزن کل مونومرها از سایر غلطتها مناسب‌تر است.

(مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، سال پانزدهم، شماره ۶، صفحه ۳۷۹-۳۸۱)

واژه‌های کلیدی

کوپلیمر شدن تعییقی، استیرن،
آکریلونیتریل، مخلوط آغازگرها،
آزئوتروپ

مقدمه

Key Words

suspension polymerization,
styrene, acrylonitrile,
initiators mixture, azeotrope

در زمرة پر مصروفین آنها قرار گرفته است [۱]. تولید صنعتی این رزین برای اولین بار در کشور آلمان گزارش شده است [۲] و در حال حاضر شرکتهای متعددی آن را تولید می‌کنند [۳].

کوپلیمر استیرن - آکریلونیتریل (SAN) از جمله رزینهای گرمانترم شفاف است که به دلیل دارا بودن خواص فیزیکی و مکانیکی مناسب، مقاومت خوب در برابر حللهای شیمیایی و نیز قیمت ارزان نسبت به سایر کوپلیمرهای استیرن،

جدول ۱ - مشخصات مواد اولیه مورد استفاده.

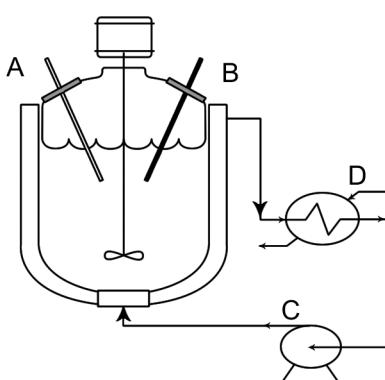
منبع تهیه و مشخصات	کاربرد	ماده
Chemische Fabrik Budenheim، قطر متوسط ذرات ۳ میکرون	فاز پیوسته عامل تعیق	آب مقطر تری کلسیم فسفات (TCP)
فلوکا پتروشیمی تبریز، درجه خلوص ۹۸/۵ % دارای ۱۵ ppm - ۱۰ باردارنده	عامل فعال سطحی مونومر	سدیم آلکیل بنزوئیل سولفونات استینن
پلی آکریل اصفهان، درجه خلوص ۹۸ % دارای ۲۵ - ۳۰ ppm بازدارنده	مونومر	آکریلونیتریل
فلوکا، دارای ۵ درصد وزنی آب فلوکا، دارای ۲۵ درصد وزنی آب	آغازگر آغازگر	دی لوریل پروکسید بنزوئیل پروکسید
مرک	اصلاح کننده جرم مولکولی	نرمال دودسیل مرکاپتان (n-ddm)

فسفات(TCP) و مخلوط دو آغازگر دی لوریل پروکسید و بنزوئیل پروکسید بررسی و برای اولین بار گزارش شده است. روشهای مختلفی برای پلیمر شدن تعیقی SAN در مراجع موجود است. در اغلب موارد پلیمر شدن در فشار غیراتمسفری و نیز بطور ناهمدما (در طول پلیمر شدن) صورت می‌گیرد. تنها شرکت تویرای تولید SAN را در فشار اتمسفری و در دمای ۷۵°C در نسبت آکریلونیتریل به کل مونومر مساوی ۲۵ درصد و با استفاده از ۰/۱ درصد وزنی مونومر از آغازگر آزویس ایزو بوتیرونیتریل (AIBN) و به میزان ۰/۵ درصد وزنی مونومر عامل تعیق آکریل آمید- متاکریلیک اسید گزارش کرده است [۵]. شرکتهای مختلفی از عامل تعیق تری کلسیم فسفات، برای تولید

این رزین را می‌توان به کمک هر یک از سه روش کوپلیمر شدن امولسیونی، تعیقی یا جرمی تولید کرد [۱]. خواص محصول با توجه به روش پلیمر شدن متفاوت خواهد بود، بنابراین، براساس کاربرد رزین، روش پلیمر شدن انتخاب می‌شود. مهمترین کاربرد SAN در تولید کائوچوی مصنوعی آکریلونیتریل - بوتاپی (ABS) است و به دلیل اینکه محصول پلیمر شدن امولسیونی برای این کاربرد مناسبتر خواهد بود، روش مهم تولید SAN روش پلیمر شدن امولسیونی گزارش شده است [۴].

در اکثر موارد برای تولید SAN از روش پلیمر شدن امولسیونی استفاده می‌شود، ولی به دلیل آنکه محصول این روش به شکل لاتکس بوده و برای جداسازی آن یک مرحله لخته سازی و سپس جداسازی لازم است و نیز به واسطه وجود مقادیر زیاد امولسیون کننده در مخلوط واکنش، محصول نهایی دارای درصد ناخالصی زیادی خواهد بود، بنابراین روش پلیمر شدن تعیقی انتخاب شد. با استفاده از روش پلیمر شدن تعیقی برای تولید SAN محصولی خواهیم داشت که به شکل ذرات کروی معلق در فاز آب است و جداسازی آن به کمک یک مرحله صاف کردن انجام می‌گیرد و محصول نهایی شفاف و عاری از ناخالصی است [۱]. علاوه بر این، در تمام کاربردهای SAN چه به عنوان ماده واسطه برای تولید ABS و چه به عنوان محصول نهایی می‌توان از آن استفاده کرد.

در این پژوهش، پلیمر شدن تعیقی SAN در فشار اتمسفری و دمای ۷۵°C، در ترکیب آرئوتروپ و با استفاده از عامل تعیق تری کلسیم



شکل ۱ - طرح کلی راکتور پلیمر شدن و ملحقات آن.

استفاده کرده اند [۳].

SAN انتخاب دما و زمان واکنش، نوع و میزان آغازگرها، میزان اصلاح کننده جرم مولکولی، نسبت مونومرها به آب و نیز ترکیب مونومرها در خوراک بررسی شده اند و از لحاظ ترکیب درصد مونومرها در کوپلیمر و نیز متوسط جرم مولکولی، فرمول بهینه بدست آمده است.

تجربی

مواد

پلیمر شدن با نسبت کل مونومرها به آب مساوی ۳۰ درصد وزنی در دمای ۷۵°C: ابتدا، مقدار ۵۶۰ گرم آب، ۴ گرم پودر تری کلسیم فسفات و ۱۰ گرم محلول ۰/۵ درصد وزنی سدیم الکلی بنزوئیل سولفونات به راکتور منتقل می شود. از همنز با سرعت حدود ۲۰۰ دور بر دقیقه استفاده می شود و پس از تنظیم مقدار مقرر دمای سیال جاری در جداره راکتور، پمپ آن بکار می افتد. پس از رسیدن محتویات راکتور به دمای واکنش، مونومرها که در دمای یخچال نگهداری می شوند در همان دما توزین می گردند. میزان استیرن مصرفی ۱۶۸ گرم و میزان آکریلونیتریل مصرفی ۷۲ گرم است. سپس، از هر یک از دو آغازگر دی لوریل پروکسید و بنزوئیل پروکسید به میزان ۰/۶ گرم و از n-ddm به میزان ۰/۱۶ گرم توزین شده و در مونومرها حل می شود. مخلوط مونومرها، آغازگرها و اصلاح کننده جرم مولکولی بخوبی یکنواخت شده و سپس به راکتور منتقل می شود. پس از گذشت ۷ ساعت از زمان واکنش با نمونه برداری از محصول، در صورت جامد بودن دانه ها، واکنش با سرد کردن راکتور متوقف می شود.

تعیین خواص محصول

برای تعیین خواص محصول، ابتدا یک مرحله خالص سازی روی آن انجام می گیرد. خالص سازی با حل کردن محصول در THF و رسوبگیری آن در متابول صورت می گیرد. سپس، محصول خالص شده در آون ۷۰-۸۰°C به مدت ۴ ساعت خشک می شود و برای آزمونهای بعدی مورد استفاده قرار می گیرد.

عملده آزمایش‌های انجام شده روی محصول، تعیین محتوای آکریلونیتریل و نیز متوسط جرم مولکولی آن است. بطور کلی، خواص فیزیکی SAN به جرم مولکولی و محتوای آکریلونیتریل آن بستگی دارد. افزایش این دو پارامتر خواص فیزیکی محصول را بهبود می بخشد، اما باعث افزایش رنگ زرد محصول، کاهش قابلیت فراوری و از بین رفتن مقاومت گرمایی آن می گردد. شفافیت و قابلیت فراوری SAN را استیرن تأمین می کند [۱].

دستگاهها

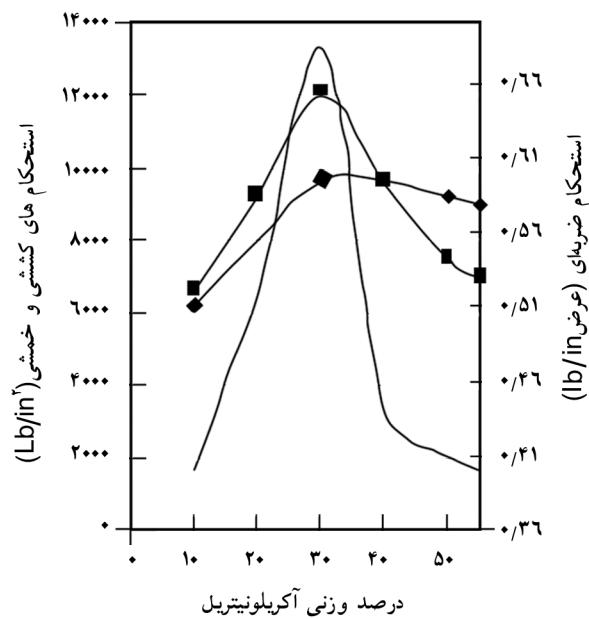
پلیمر شدن، در یک راکتور شیشه ای دوجداره یک لیتری، مجهر به همنز با دور قابل تنظیم، حسگر دما و رابط نمونه برداری انجام می گیرد. جداره راکتور متصل به یک حمام آب است که علاوه بر کنترل دمای آب، دارای پمپ برای گردش آب در جداره راکتور است. مشخصات راکتور پلیمر شدن در جدول ۲ خلاصه گردیده و در شکل ۱ طرح کلی تجهیزات مورد استفاده مشاهده می شود.

روشها

انجام پلیمر شدن، همانند سایر روش‌های پلیمر شدن تعلیقی، براساس انتشار مخلوط مونومرها، آغازگرها و عوامل اصلاح کننده جرم مولکولی به کمک یک نیروی مکانیکی قوی در فاز پیوسته آب است [۶].

جدول ۲ - مشخصات تجهیزات اصلی مورد استفاده در آزمایشگاه.

وسیله	جنس	توضیح
راکتور دو جداره	شیشه	حجم یک لیتر و L/D=۱/۵
همزن	فولاد	سه پره خمیده با قطر معادل ۱/۳ قطر راکتور
میله همنز	فولاد	و ارتفاع پره ها مساوی ۱cm
بافل	فولاد	قطر ۱cm
حسگر دما	فولاد	عدد با پهنهای ۰/۸cm و زاویه ۹۰°
گرمکن آب	باقا	با دقت ۰/۱°C
		با دقت ۰/۰°C



شکل ۲- تغییرات خواص فیزیکی و مکانیکی کوپلیمر SAN با محتوای آکریلونیتریل آن: (-) استحکام ضربه ای، (—) استحکام خمشی و (—) استحکام کششی.

می گردد [۹]. بدین منظور با استفاده از مقدار ۰/۵ درصد وزنی از آغازگر نسبت به مونومرها، در دمای ۶۰، ۶۵، ۷۰ و ۷۵°C پلیمر شدن انجام گرفت که تنها در مورد دمای ۷۵°C و زمان ۷ ساعت واکنش پلیمر شدن تا تبدیل بیشتر از ۹۵ درصد از مونومرها پیش رفته بود و متوسط جرم مولکولی گرانروی سنجی محصول در حد قابل قبول بود.

تعیین ترکیب آرئوتروب کوپلیمر

در کوپلیمر شدن رادیکال آزاد براساس ضریب فعالیت مونومرها نسبت به یکدیگر، یکی از مونومرها در طول واکنش تمایل بیشتری برای هوموپلیمر شدن نشان می دهد، بنابراین با گذشت زمان و یا مصرف یکی از مونومرها، ترکیب کوپلیمر حاصل تغییر می کند. ضریب فعالیت مونومر استین - آکریلونیتریل در فشار اتمسفری و دمای ۷۵°C برابر 0.08 ± 0.04 و مونومر آکریلونیتریل نسبت به استین 0.01 ± 0.03 گزارش شده است [۴]. بنابراین، کوپلیمر استین - آکریلونیتریل در دسته کوپلیمرهای متناوب قرار می گیرد. در کوپلیمرهای متناوب تنها در ترکیب خاصی از مونومرها، ترکیب کوپلیمر در طول مدت واکنش ثابت مانده و برابر ترکیب اولیه مونومرها خواهد بود. این ترکیب، ترکیب آرئوتروب نامیده می شود [۱۰].

ترکیب آرئوتروب کوپلیمر SAN، برابر ۲۴ درصد وزنی از مونومر

تعیین ترکیب کوپلیمر

از آنجا که درصد نیتروژن در کوپلیمر، متناسب با درصد آکریلونیتریل موجود در آن است، با استفاده از معادله ۱ درصد آکریلونیتریل در کوپلیمر محاسبه می شود:

$$\% \text{AN} = \frac{\% \text{N} \times 53.04}{14} \quad (1)$$

که در آن %AN، درصد وزنی آکریلونیتریل در کوپلیمر و %N، درصد وزنی نیتروژن در کوپلیمر است.

تعیین متوسط جرم مولکولی

از آنجا که سریع ترین روش برای تخمین متوسط جرم مولکولی پلیمرهای خطی، روش گرانروی سنجی است و با توجه به اینکه کوپلیمر SAN یک کوپلیمر خطی است، از این روش استفاده شده است. روش گرانروی سنجی طبق استاندارد ASTM D ۷۵۸۲ [۷] با استفاده از گرانروی سنج آبلهود با قطر لوله مویین مساوی ۰/۵ میلی متر به وسیله حلal THF و در دمای ۲۵°C انجام گرفته است. ثوابت مارک هوگینز برای محاسبه \bar{M}_v از قرار زیر است [۸]:

$$\eta = (2.16 \times 10^{-4}) \bar{M}_v^{0.67} \quad (2)$$

نتایج و بحث

هدف از انجام پلیمر شدن سنتر انواع مختلف کوپلیمر به لحاظ متوسط جرم مولکولی و با ترکیب آرئوتروب بوده است. عوامل مؤثر بر جرم مولکولی کوپلیمر در دمای ثابت واکنش عبارتند از: میزان و نوع آغازگر، میزان و نوع عامل اصلاح کننده جرم مولکولی و از عوامل مؤثر بر ترکیب کوپلیمر می توان ترکیب اولیه خوراک مونومر را ذکر کرد. این عوامل بطور جداگانه بررسی شده اند که اثر هر یک بر خواص کوپلیمر ذکر خواهد شد.

انتخاب دمای واکنش

در پلیمر شدن تعیقی SAN در فشار اتمسفری، پلیمر شدن در دمایی پایینتر از دمای جوش آکریلونیتریل (۷۷°C) انجام گرفت. در مورد پلیمر شدنی که با تجزیه گرمایی آغازگر شروع می شود، افزایش دما باعث افزایش سرعت واکنش و کاهش متوسط جرم مولکولی کوپلیمر

جدول ۳ - تغییرات درصد وزنی آکریلونیتریل در کوپلیمر با تغییر میزان آن در خوراک مونومر بر اساس داده های آزمایشگاهی.

درصد وزنی AN در کوپلیمر	درصد تبدیل جرمی نهایی	درصد وزنی AN در خوراک مونومر
۲۲	۹۷	۲۵
۲۱/۵	۹۶	۲۷
۲۵	۹۷	۳۰
۴۴	۹۷	۳۶

انحلال پذیری مونومر آکریلونیتریل در آب با افزایش درصد آکریلونیتریل در مخلوط مونومرها افزایش نشان می دهد [۱۱]. علاوه بر این، انحلال پذیری مونومر آکریلونیتریل در آب در شرایط متعارفی ۷۰ گرم بر لیتر گزارش شده است [۱۲].

تولید کنندگان مختلف SAN به روش پلیمر شدن تعلیقی، نسبت مونومر آکریلونیتریل به استیرن مصرفی را در خوراک اولیه مقداری متفاوتی ارائه کرده اند. از جمله شرکت شیمیابی مونسانتو آن را ۲۴/۸ به ۷۵/۲ برای پلیمر شدن در دمای ۶۵ تا ۸۵°C [۱۳] و برای پلیمر شدن در دمای ۱۰۵ تا ۱۴۰°C [۱۴] این نسبت را ۲۷ به ۷۳ و شرکت تورای آن را ۲۵ به ۷۵ برای پلیمر شدن در دمای ۷۵°C گزارش کرده است [۵]. اما، اکثر شرکتها این نسبت را ۳۰ به ۷۰ پیشنهاد کرده اند [۱].

آکریلونیتریل گزارش گردیده است [۴]. در شکل ۲ تغییرات خواص فیزیکی و مکانیکی کوپلیمر SAN با تغییر مقدار آکریلونیتریل آن نشان داده شده است [۴].

همان طور که از شکل ۲ پیداست، بهترین خواص فیزیکی و مکانیکی کوپلیمر در نسبت ۲۴ تا ۳۰ درصد وزنی از آکریلونیتریل بدست می آید که معادل با ترکیب آزئوتروپ کوپلیمر است [۴]. در پلیمر شدن تعلیقی، با توجه به اینکه مونومرها در فاز پیوسته که اکثراً آب است منتشر می گردند، انحلال پذیری مونومرها در آب باید مدنظر قرار گیرد. در مورد انحلال پذیری مخلوط مونومرهای استیرن و آکریلونیتریل در آب، مطالعاتی توسط نومارا و همکارانش [۱۱] انجام گرفته و نتایج آن در دمای ۵۰°C اعلام شده است. بر این اساس،

جدول ۴ - تغییرات متوسط جرم مولکولی گرانزوی سنجی در درصدهای مختلف از آغازگرها و عامل انتقال زنجیر.

\overline{M}_V (g/mole)	عامل انتقال زنجیر(phm)	مقدار آغازگر (phm)		شماره آزمایش
		بنزوئیل پروکسید	لوریل پروکسید	
۴۰۰۰۰	۰/۱	۰/۱۵	۰/۱۵	۱
۳۶۰۰۰	۰/۱	۰/۵	۰	۲
۳۲۴۰۰	۰/۲	۰/۵	۰	۳
۳۵۰۰۰	۰/۱	۰/۲۵	۰/۲۵	۴
۲۴۴۰۰	۰/۲	۰/۲۵	۰/۲۵	۵
۲۰۹۰۰	۰/۲۵	۰/۲۵	۰/۲۵	۶
۴۰۰۰۰	۰/۱	۰/۱۲۵	۰/۳۷۵	۷
۳۲۸۰۰	۰/۲	۰/۱۲۵	۰/۳۷۵	۸
۱۷۸۰۰	۰/۳	۰/۱۲۵	۰/۳۷۵	۹
۴۶۷۰۰	۰/۱	۰	۰/۵	۱۰
۲۸۷۰۰	۰/۲	۰	۰/۵	۱۱

آمدن محصول جامد حاصل شد.

نتیجه گیری

فرمولبندی انتخابی برای سنتز انواع مختلف کوپلیمر استیرن - آکریلونیتریل با ترکیب آزئوتروپ از مونومرها در کوپلیمر، به روش پلیمر شدن تعلیقی به صورت زیر بهینه شد:

در فشار اتمسفری و در دمای 75°C ، در نسبت کل مونومرها به مواد مصرفی معادل 30 درصد وزنی و نسبت مونومر آکریلونیتریل به کل مونومر مساوی 30 درصد وزنی، نسبتهای مختلف از مخلوط آغازگرهای دی لوریل پروکسید و بنزوئیل پروکسید و عامل انتقال زنجیر نرمال دودسیل مرکاپتان مطالعه و متوسط جرم مولکولی کوپلیمرهای حاصل (انواع مختلف) مشخص شد.

مراجع

- Straus E.S. and Geometta G., "Styrene Acrylonitrile (SAN) Resin Plastics", *Chemical Economics Handbook*; SRI, CEH Product Review, July 1998.
- Desai A., "Styrene Acrylonitrile (SAN)", *Popular Plastics & Packaging*; SRI Reports, January. 1993.
- Chin Y.R., "ABS Resins", *Process Economics Program*; SRI, Supplement C, Menlo Park, May 1995.
- Muller R. G. and Hiraki I., "Styrenic Plastics", *Chemical Economics Handbook*; SRI Int. Report 20 A, Part 4, December 1972,
- Yabe H., "Suspension Polymerization of styrene-Acrylonitrile" *Japan Kokai*; **6**, 268, 804, March 28, 1987).
- Bikales M.; *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*; 2nd ed, John Wiley, New York, **16**, 443-444, 1985.
- Allen R. and Baldini N.; *Annual Book of ASTM Standards*; ASTM, **08:01**, D 7582, Philadelphia USA, 2000.
- Bikales M.; *Encyclopedia of Polymer Sci., and Engineering*; 2nd ed., John Wiley, New York, **1**, 426-465, 1985.
- Odian G.O.; *Principles of Polymerization*; 2nd ed. , John Wiley, New York, 1981.
- شهریار سجادی امامی، «مبانی مهندسی واکنشهای پلیمریزاسیون»، مرکز تحقیقات و توسعه علوم و تکنولوژی مواد پلیمری، ۱۳۷۳.

در سیستم پلیمر شدن انتخابی این پژوهش، درصدهای مختلف مونومر آکریلونیتریل در خوراک مونومر برسی شد. نتایج به کمک تجزیه عنصری CHN بدست آمد (جدول ۳). همان طور که از جدول ۳ پیداست، ترکیب آزئوتروپ کوپلیمر در نسبت وزنی برابر 30 درصد از آکریلونیتریل در خوراک مونومر بدست می آید.

کنتول متوسط جرم مولکولی کوپلیمر

برای دستیابی به انواع مختلف کوپلیمر با متوسط جرم مولکولی متفاوت، از آغازگرهای دی لوریل پروکسید و بنزوئیل پروکسید، به تنها و نیز ترکیبی از این دو آغازگر با درصدهای متفاوت استفاده شد. علاوه بر این از عامل انتقال زنجیر نرمال دودسیل مرکاپتان با درصدهای متفاوت برای کاهش متوسط جرم مولکولی استفاده گردید. عامل انتقال زنجیر، با کاهش متوسط جرم مولکولی کوپلیمر، موجب کاهش گرانروی توده در حال واکنش و به تبع آن، به تعویق افتادن زمان وقوع پدیده ژل می گردد [۱۰].

در کوپلیمر شدن استیرن و آکریلونیتریل، محدوده میزان عامل انتقال زنجیر مصرفی براساس میزان آغازگرهای مصرفی با ثابت نگه داشتن غلظت عامل انتقال زنجیر و تغییر دادن نسبت آغازگر بدست آمد.

میزان آغازگرهای مصرفی

در جدول ۴ تغییرات متوسط جرم مولکولی گرانروی سنجی با تغییر نسبت آغازگرها به یکدیگر و نیز تغییر میزان کل آغازگرهای مصرفی آورده شده است. همان طور که از جدول ۳ پیداست، متوسط جرم مولکولی مطلوب، در درصدهای مساوی از عامل انتقال زنجیر، در میزان $0/25$ درصد وزنی از هر یک از آغازگرها بدست می آید.

میزان عامل انتقال زنجیر مصرفی

با توجه به اثر عامل انتقال زنجیر بر زمان وقوع پدیده ژل [۱۰]، افزایش عامل انتقال زنجیر به مونومرها، با مقادیر $0/20$ و $0/25$ درصد وزنی کل مونومرانجام گردید. با استفاده از میزان $0/25$ یا $0/30$ درصد وزنی از عامل انتقال زنجیر، پس از انجام 7 ساعت واکنش محصول نهایی به شکل جامد نبود که حاکی از کامل نشدن واکنش است. نتایج حاصل از تغییر درصد عامل انتقال زنجیر در میزان آغازگر انتخابی در میزان تبدیل بیشتر از 97 درصد از مونومرها در جدول ۴ آورده شده است.

با توجه به جدول ۴ مقدار عامل انتقال زنجیر مصرفی معادل $0/1$ درصد وزنی مونومر انتخاب شد که در دمای 75°C کمترین متوسط جرم مولکولی از کوپلیمر پس از گذشت زمان 7 ساعت از واکنش با بدست

11. Nomura M., "An Experimental Study on Saturation Swelling of Styrene-Acrylonitrile Copolymer Particles with Styrene and Acrylonitrile Monomers", *J. Polym. Sci.*; **32**, 2491-2498, 1994.
12. Greighton A.J. and Smith R.W.; *Aldrich Catalog Handbook of fine Chemicals*; Chemical Company, USA, 1988-1989.
13. Ogava N., "High-Nitrile Copolymers by Suspension Polymerization", *Japan Kokai*, **3**, 227, 306, 1991.
14. Tomono H., "Preparation of High Nitrile Copolymers by Suspension polymerization with Prevention of Discoloration", *Japan Kokai*; **3**, 182, 511, 1991.

Archive of SID