

<研究論文(學術)>

液晶性 Polyurethane의 합성과 물성에 관한 연구

이종백 · 송진철* · 최대웅**

동경대학공학부화학생명공학과
*부산대학교 공과대학 섬유공학과
**동의대학교 공과대학 화학공학과
(1996년 1월 15일 접수)

Synthesis and Physical Properties of Liquid-Crystalline Polyurethanes

Jong Back Lee, Jin Cheri Song* and Dae Woong Choi**

Institute of Industrial Science, Univ. of Tokyo, Roppongi, Minato-Ku, Tokyo, Japan

**Dept. of Textile Eng., College of Eng., Pusan National Univ., Pusan, Korea*

***Dept. of Chemical Eng., College of Eng., Dongeui Univ., Pusan, Korea*

(Received January 15, 1996)

Abstract—A number of thermotropic liquid crystalline polyurethanes with mesogenic unit were synthesized by polyaddition of a para-type diisocyanate such as 1, 4-phenylene diisocyanate(1, 4-PDI) with 4, 4'-bis(ω -hydroxyalkoxy) biphenyls(BP_m) in DMF. The thermal and liquid crystalline properties were examined by differential scanning calorimetry(DSC), polarized optical microscopy, and wide-angle X-ray scattering(WAXS). Intrinsic viscosities of the polymers exhibited two endothermic peaks corresponding to phase transitions of melting and isotropization. For example, polyurethane(1, 4-PDI/BP₁₁) was found to display a liquid crystalline phase between 177 to 205°C. In order to know how the hydrogen bonding interaction affects the formation of mesophases in polyurethane 1, 4-PDI/BP_s, thermal processing FT-IR measurements were carried out. It was found that the stretches regarded as shift to higher frequency region with increasing temperature which showed gradually their liquid crystalline phase

1. 序 論

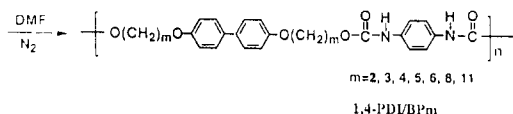
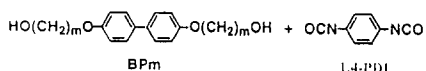
液晶高分子은 mesogen이라 불리는 rigid한 液 晶部分과 flexible한 部分으로 形成되어 있으며, 高分子骨格의 結合樣式에 따라 主鎖型, 側鎖型, 複合型으로 크게 나눌 수 있다¹⁻⁴. 그 中에서도 特히 主鎖型의 液晶高分子은 Polymer의 高配向性이 高分子物質 中에 維持되므로 高强度 高彈性率을 維持하는 産業用材料로서 여러 分野에 利用되고 있다. 最近 polyamide의 液晶高分子에서 얻어진 纖維가 高强度 高彈性率을 나타내는 것이 發見된

후 主鎖型 液晶高分子은 많은 注目を 받으면서 研究가 활발히 展開되고 있는 實情이다⁵⁻⁶. 特히 加工할 때 溶媒가 必要없는 thermotropic 高 分子polyurethane에 關해서는 많은 報告가 되어있다. 그러나 水素結合性의 基를 가진 液晶 polyurethane에 關한 報告는 아직까지 그다지 많은 研究가 없는 실정이다⁷⁻²³. 最近 Mormann에 의해 diad 또는 triad를 가진 para型 aromatic diisocyanate ester基를 가진 polyurethane의 液晶性에 關한 報告가 있었다⁷⁻⁹. 이들은 ester기를 가진 diisocyanate에 여러가지 置換基의 導入에 의한 液晶性의

熱的性質의變化에 관한研究를 하였다. 또한 Mac-Knight는 4, 4'-bis(6-hydroxylhexoxy)biphenyl과 2, 4-, 또는 2, 6-tolylene diisocyanate와의 重附加反應에서 生成된 polyurethane이 液晶性을 나타내었다는 研究를 報告하였다¹⁶⁻¹⁷⁾.

이들은 Mesogen部分으로 biphenyl基를 갖고있는 diol을 사용하였다. 또한 isocyanate基가 benzen環의 meta位에 있는 對稱型 2, 6-tolylene diisocyanate와 非對稱型인 2, 4-tolylene diisocyanate를 乾燥한 DMF 中에서 反應시켜 液晶 polyurethane을 合成하였다. 특히 置換基의 位置에 따라 polymer의 構造의 變化와 熱的性質과 物理的性質의 變化에 어떤 影響을 미치는가에 關하여 報告하였다¹⁵⁾.

그러나 置換基가 없는 para型的 diisocyanate에 關한 熱的性質 및 物理的性質에 關한 研究는 지금까지 報告된 적이 없다. 前報에서는 mesogen部分으로 biphenyl基를 가지는 diol과 methyl 置換基를 가지고 있는 2, 5-tolylene diisocyanate(2, 5-TDI)를 DMF中 反應시켜 生成된 Polyurethane의 液晶性 및 物性に 關해서 報告하였다¹⁹⁻²²⁾. 本 研究에서는 置換基를 가지고 있지 않는 para型 1, 4-phenylene diisocyanate(1, 4-PDI)와 mesogen部分으로 biphenyl基를 가지는 diol(BP_m)과의 反應에서 얻어진 polyurethane의 液晶性에 關해서 檢討하였다. 特히 flexible spacer로서 8, 11을 가진 polymer의 熱的性質과 置換基에 의한 構造의 變化에 따른 物理的變化에 關한 研究를 中心으로, 熱的性質 및 構造解析에 대해서, ¹H-NMR, DSC, 廣用X-線回折, 및 溫度可變FT-IR를 사용하여 比較 檢討하였다.



Schem 1. Synthesis of thermotropic polyurethanes(1, 4-PDI/BP_m)

2. 實 驗

2.1 Monomer의 합성과 重合

Monomer의 合成과 polymer 重合은 Scheme 1에 나타내었다. Monomer와 polymer의 合成은 前報와 같은 實驗方法으로 合成하였다. Monomer 및 polymer의 構造解析은 ¹H-NMR(DMSO-d₆)과, FT-IR에 의해서 確認하였다.

2.2 FT-IR spectral

FT-IR의 測定은 Perkin Elmer 1600을 使用하였다. 溫度可變 FT-IR의 測定은 Mettler FP-84를 裝着한 日本分光 FT-IR2000에서 實施하였다.

2.3 ¹H-NMR

¹H-NMR은 日本電子JNM-GX270 spectrometer을 利用하여 室溫부터 130℃까지의 溫度範圍에서 測定하였다.

2.4 X-線 回折

X-線 回折은 Rigaku X-ray Rad 2B hot stage 附着(FP-800-FP82)를 使用하였다. X-線은 35KV 18mA에서 操作되어 nickel의 filter를 걸어서 Cu-Kα(λ=0.15")를 利用하였다.

2.5 相轉移 舉動 및 光學組織

Polymer의 相轉移舉動의 結晶과 光學組織의 觀察은 Metter FP-82HT Hot stage 附着 偏光顯微鏡 OLYMPUS BH-2를 使用하였다.

2.6 示差走査熱量分析(DSC)

DSC測定用 sample은 8mg~10mg의 量을 秤量하여, 測定은 METTER DSC30을 利用하여, 窒素氣流下, 昇溫은 20℃/min로 하였다.

2.7 溫度測定

粘度測定은 우베로데 粘度計를 使用 30℃恒溫槽

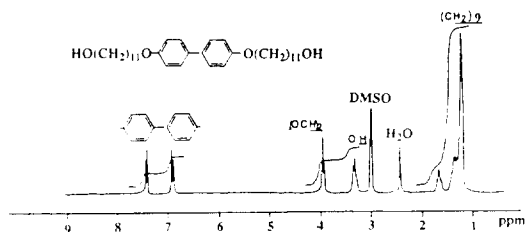


Fig. 1. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of BP11 in DMSO-d_6 at 80°C .

에 1, 1, 2, 2-tetrachloroethane/phenol(1 : 1, v/v) 및 dichloromethane/trifluoroacetic acid(4 : 1, v/v) 혼합용액을 용매로서 사용하였다. Polymer 농도 0.2g/dL의 용액으로부터 농도를 변화시켜, 고유粘度 $[\eta]$ 를測定하였다.

3. 結果 및 考察

3.1 polyurethanes(1, 4-PDI/BP_m)의 熱的性質 및 物性

生成된 polyurethane은 1, 4-phenylene diisocyanate(1, 4-PDI)와 一連의 4, 4'-bis(ω -hydroxyalkoxy) biphenyls(BP_m)을 重附加反應에 의해 合成하였다. Polymer의 合成 및 條件을 Table 1에 나타내었다. 反應時間은 20時間부터 24時間, 乾燥

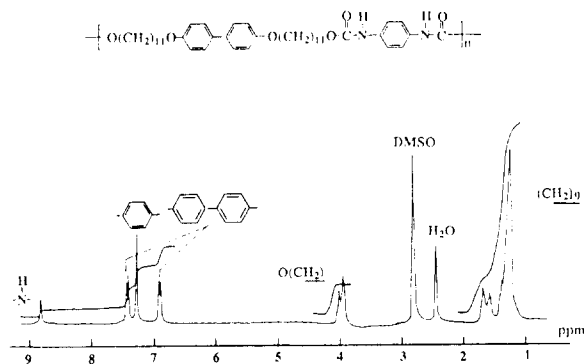


Fig. 2. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of 1,4-PDI/BP11 in DMSO-d_6 at 130°C .

시킨 DMF 중에 80°C 에서 같은 mole로 反應시켰다. 收率은 90% 以上の 高收率이었으며 粘度는 dichloromethane-trifluoroacetic acid(4 : 1, v/v)의 混合溶液에서 30°C 에서 測定하였다. 특히 1, 4-PDI/BP2 Polymer는 이 混合溶液中에서는 溶解가 되지 않았으며 다른 Polymer는 $[\eta]$ 가 0.42부터 0.77까지 高分子量의 Polyurethane을 얻을 수 있었다.

Monomer BP_m($m=2,3,4,5,6,8,11$)의 熱的性質 및 液晶性에 關한 研究는 이미 報告된 바 있다¹⁸⁾. 특히 monomer의 大部分이 Smetic相을 나타내었으며 偶奇效果를 調査한 結果 alkylene鎖가 偶數의 境遇가 熱的安定性이 있는 것이 確認되었다. 또한

Table 1. Polyaddition Reaction^{a)} of 1, 4-Phenylene diisocyanate(1, 4-PDI) with 4, 4'-Bis(ω -hydroxyalkoxy)biphenyls(BP_m)

	Carbon number of alkylene chain	1, 4-PDI g(mmol)	BP _m g(mmol)	Time h	Yield %	$[\eta]$ ^{b)} dL/g
	m					
1,4-PDI/BP 2	2	0.512(3.20)	0.87(3.20)	20	90	insoluble
1,4-PDI/BP 3	3	0.598(3.74)	1.13(3.74)	20	94	0.50
1,4-PDI/BP 4	4	0.601(3.76)	1.24(3.76)	20	92	0.55
1,4-PDI/BP 5	5	0.603(3.77)	1.35(3.77)	20	96	0.42
1,4-PDI/BP 6	6	0.586(3.66)	1.42(3.66)	20	95	0.77
1,4-PDI/BP 8	8	0.607(3.79)	1.67(3.79)	24	96	0.58
1,4-PDI/BP 11	11	0.605(3.78)	1.99(3.78)	24	96	0.69

a) Solvent ; DMF, 15ml

b) Intrinsic viscosity measured in dichloromethane-trifluoroacetic acid(4 : 1 v/v) solution at 30°C .

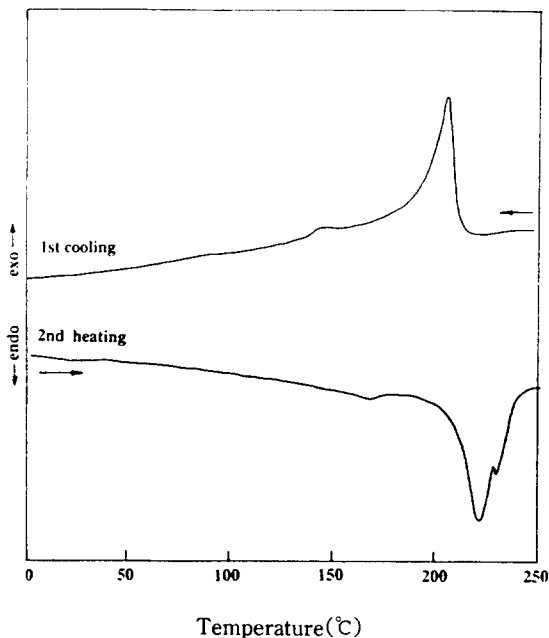


Fig. 3. DSC thermograms of 1,4-PDI/BP8 on the 1st cooling and 2nd heating (Rate : 20°C/min).

構造解析은 FT-IR 및 ¹H-NMR에 의해 確認하였으며, 代表的인 例로 Fig. 1에 monomer(BP₁₁)의 ¹H-NMR測定(DMSO-d₆, 80°C) Spectrum을 나타내었다. 그리고 Polyurethane 1, 4-PDI/BP11의 ¹H-NMR(DMSO-D₆, 130°C) Spectrum을 Fig. 2에 나타내었다. 1, 4-PDI/BP₁₁ Polymer에는 1.12~1.82 ppm에 中央部の alkylene chain에 의한 multiple의 吸收, 3.91~4.09ppm에 酸素原子에 隣接한 methylene spacer가 multiplet의 吸收, 6.88ppm 및 7.42 ppm에 biphenyl基의 吸收 7.31ppm에 benzene環의 siglet의 peak가 觀察되었다. 그리고 8.81ppm에 urethane基의 proton에 起因하는 吸收가 singlet로서 確認되었으며, FT-IR spectrum에서는 3310 cm⁻¹에 N-H에 起因하는 強한 吸收peak가 그리고 1713cm⁻¹에는 urethane結合의 C=O에 起因하는 吸收 peak가 觀察되었다. 다른 Polymer에서도 ¹H-NMR 및 FT-IR에 의한 構造를 確認할 수 있었다.

Fig. 3, 4에서는 Polyurethane 1, 4-PDI/BP₈ 및

Polyurethane 1, 4-PDI/BP₁₁의 1st cooling 및 2nd heating의 DSC chart의 結果를 나타내었다.

Polyurethane 1, 4-PDI/BP₈ Polymer에서는 降溫課程에서는 208°C에서 T_i로 보이는 sharp한 發熱peak와 147°C에서는 T_m으로 보이는 broad한 작은 發熱peak가 觀察되었다. 昇溫過程에서는 225°C에서 T_m으로 보이는 強한 吸收 peak가 235°C에서는 T_i로 보이는 작은 吸收peak 觀察되었다.

또한 Polyurethane 1, 4-PDI/BP₁₁에서의 DSC를 測定한 結果에서도 降溫過程에서 190°C에서 sharp한 發熱peak가 149°C에서는 T_m에 該當하는 發熱peak가 觀察되었다. 昇溫過程에서는 177°C(T_m) 및 250°C(T_i)에 強한 吸熱 peak가 보였다. 그러나 para型의 Polymer의 降溫過程에서는 뚜렷한 發熱peak가 보이지 않았다. Table 2에서는 benzene環에 methyl置換基를 가지고 있지 않는 polyurethane 1, 4-PDI/BP_m의 熱的性質의 結果를 나타내었다. 여기에서 나타난 T_m 및 T_i, ΔH_m, ΔH_i은 앞에서 報告한 2, 5-TDI/BP_m Polymer의 熱的性質과 同一한

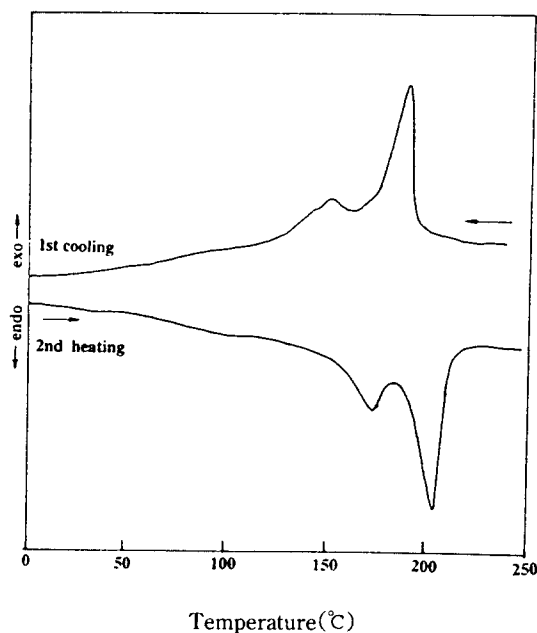


Fig. 4. DSC thermograms of 1,4-PDI/BP11 on the 1st cooling and 2nd heating (Rate : 20°C/min).

條件下에서 測定하였다¹⁰⁾. 熱的性質을 比較한 結果 methyl의 置換基를 가진 Polymer 2, 5-TDI/BP_m 보다 methyl치환기를 가지고 있지 않은 Polymer 쪽이 T_m 및 T_i의 相轉移가 극히 높은 溫度에서 일어나는 것을 알 수 있었다. 이것은 置換基에 의한 立體障害가 없어지므로 構造의 對稱性에 가까워진 結果에 起因한다고 思料된다. 그리고 alkylene spacer의 增加로 인하여 熱的性質에는 어떠한 影響을 미치는가를 檢討한 結果를 Fig. 5에 나타내었다. 1, 4-PDI-BP_m의 Polymer에서도 2, 5-TDI/BP_m Polymer와 같이 alkylene spacer의 增加에 의한 T_i 및 T_m은 同時에 減少되는 것이 觀察되었고, 이것은 alkylene spacer가 짧아지면서 柔軟性的 缺乏現狀에 起因한다고 思料된다. 또한 methy置換基를 가진 2, 5-PDI/BP_m Polymer와 比較하면 T_i 및 T_m은 매우 높은 溫度에서 일어나는 것을 알 수 있었다. 이러한 原因은 methy 置換基를 가지고 있지 않은 1, 4-PDI/BP_m Polymer의 對稱性 構造에 기인한다고 思料된다. 또한 1, 4-PDI/BP_m Polymer의 液晶狀態는 1°C에서 28°C까지 比較的 좁은 溫度範圍에서 液晶性이 發見되었다. 이러한 理由로서는

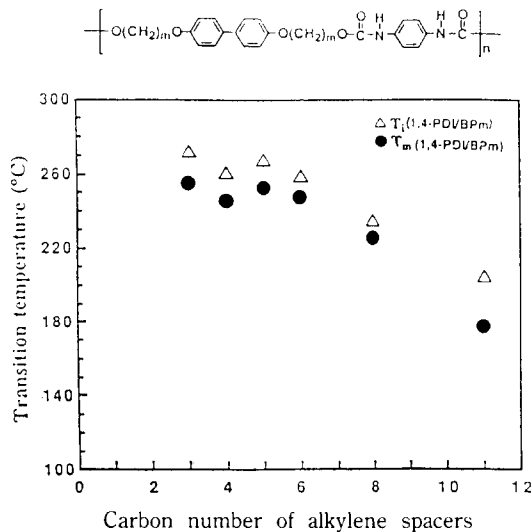


Fig. 5. The dependence of the temperature of melting(T_m) and isotropization(T_i) on the alkylene chain length.

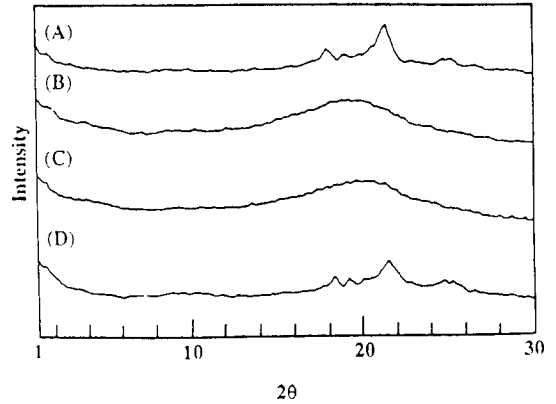


Fig. 6. X-ray diffractograms of polyurethane 1,4-PDI/BP₁₁: (A) at 30°C on cooling; (B) at 180°C on heating; (C) at 190°C on heating; (D) at 100°C on cooling.

Polymer의 benzene基와 Spacer가 겹쳐서 立體的 障害로 인하여 同一平面構造를 形成할 수 없으므로 이러한 構造의 問題로 인하여 不安한 Conformation이 생겨서 分子鎖의 熱的安定性이 低下된다고 思料된다.

Fig. 6에 Polyurethane 1, 4-PDI/BP₁₁의 X-線回折測定을 昇溫過程 및 降溫過程의 여러 溫度에서 測定하였다. 이러한 結果 昇溫過程(180°C 및 190°C)에서는 液晶狀態에 있어서 特徵的인 X-線回折을 나타내었다(figure 6B, 6C). 그리고 4.42%의 廣角域에 nematic相에서 特徵的으로 보이는 broad한 散亂peak가 나타났다. 이러한 것은 偏光顯微鏡의 觀察의 結果에서도 nematic相 液晶性임을 確認할 수 있었다. 또한 Fig. 6A 및 6D는 降溫過程(30°C) 및 昇溫過程(100°C) 結晶性 領域의 X-線 回折을 觀察할 수 있었다. 이러한 것은 4.18%, 4.20%, 3.61%에 結晶性領域에 該當하는 sharp한 peak가 나타났다. 이러한 事實은 對稱性 polyurethane의 境遇 配向性이 뛰어난 結晶性 Polymer임을 알 수가 있었다.

Polyurethane 1, 4-PDI/BP₁₁의 降溫過程에서의 偏光顯微鏡 寫眞을 Fig. 7에 나타내었다. 이러한

Table 2. Thermal Properties^{a)} of 1, 4-PDI/BP_m Polyurethanes

Polymer	T _m °C	T _i °C	T _i -T _m deg	ΔH _m j/g	ΔH _i j/g
1,4-PDI/BP 2	- ^{b)}	-	-	-	-
1,4-PDI/BP 3	255	272	17	21.6	13.8
1,4-PDI/BP 4	245	261	16	32.4	7.1
1,4-PDI/BP 5	252	268	16	10.4	37.7
1,4-PDI/BP 6	247	259	11	17.3	41.4
1,4-PDI/BP 8	225	235	10	26.1	18.8
1,4-PDI/BP 11	177	205	28	12.9	45.0

a) Transition temperatures were determined by DSC measurements with a heating rate of 20°C/min.

b) Decomposition occurs at approximately 340°C before melting.

Texture는 X-線回折의 測定과 偏光顯微鏡 觀察時 一般의인 液晶性의 性質과의 次異點은 Texture을 관찰할 때 특히 curve glass사이의 polymer가 잘 配向되도록 curve glass를 약간 눌러 配向하여 觀察하지 않으면 液晶狀態를 觀察하기가 힘들었다. 특히 이때 methyl 置換基를 가진 polymer보다는 빠른 結晶性을 나타내었다. 이러한 原因은 Polymer의 構造가 對稱性을 가지므로 熱의 性質이 不 安全하기 때문이라고 思料되어진다.

Fig. 8은 polyurethane 1, 4-PDI/BP₈이 水素結合에 의한 相互作用이 어느 정도 mesophase에 影響을 미치는가에 對해서 溫度可變 FT-IR에 依해 調査한 結果를 나타내고 있다. 特히 昇溫過程에서

溫度變化가 熱의 性質과 分子間相互作用, 그리고 水素結合이 液晶性에 어느 程度 關與하는가에 對해서 檢討하였다. polyurethane 1, 4-PDI/BP₈의



Fig. 7. Optical microscopy photographs of 1,4-PDI/BP11 at 185°C on cooling.

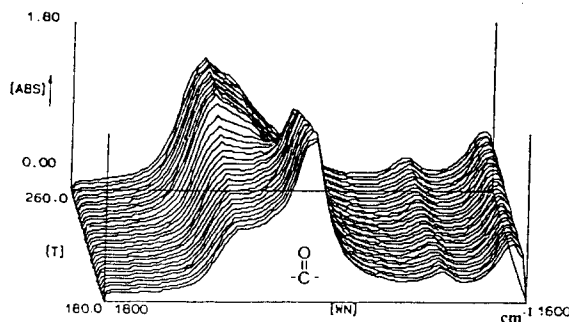
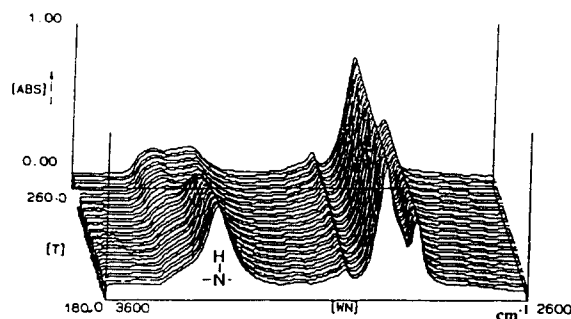


Fig. 8. Infrared spectra of polyurethane 1,4-PDI/BP8 in the range 1600–3600 cm⁻¹ from 180 to 260°C.

溫度可變 FT-IR을 180°C에서 260°C까지 溫度變化에 의해서 測定한 結果 3600~2600cm⁻¹에서의 NH의 伸縮振動 및 1800~1600cm⁻¹에서의 C=O의 伸縮振動的 變化가 觀察되었다. 여기에서는 polymer의 C=O와 같이 NH振動은 溫度가 180°C에서 260°C까지 增加함에 따라서 서서히 높은 振動數로 移動하였으며, 液晶相의 溫度부근에서는 急激한 振動數의 變化를 보였다. 이러한 것은 水素結合이 polymer의 mesophase의 發見에 重要な 역할을 하였다 고 思料되어진다.

最近 Macknight의 研究에서도 이와 비슷한 結果를 얻었다는 報告가 있다²²⁾. 다음으로 polyurethane 1, 4-PDI/BP_m Polymer의 熱重量測定(TG)를 5%, 10%, 20%, 50%의 減量溫度를 求하였다. 1, 4-PDI/BP_m Polymer 경우 330±10°C의 溫度範圍에서 熱分解가 일어났다. Kricheldorf는 4, 4'-dihydroxybiphenyl와 4, 4'-bis(ω-bipiperidine)alkane와의 重合에서 얻어진 液晶 polyurethane의 置換基가 構造에 어떠한 影響을 미치는가에 대해서 調査하였다²³⁾. Methyl 또는 phenylene置換基를 가진 Polymer가 置換基를 가지지 않는 Polymer보다 熱安定이 높다는 報告가 있었다²³⁾. 이러한 結果는 polymer의 構造의 影響에 起因한다고 볼 수 있다. 그러나 本實驗結果와는 正反對의 現狀이 일어났다. 예를들면 置換基를 가지고 있지 않는 1, 4-PDI/BP₁₁ Polymer와 methyl 置換基를 가진 2, 5-TDI/BP₁₁ Polymer의 TG測定の 結果는 2, 5-TDI/BP₁₁ Polymer보다 약 80°C의 熱安定性이 있는 것을 確認할 수 있었다. 이러한 原因은 polyurethane에 隣接해 있는 benzene環의 methyl基가 構造적으로 熱安定性에 크게 影響을 끼친다고 推定된다.

4. 結 論

Methyl置換基를 가지고 있지 않는 para型的 polyurethane 1, 4-PDI/BP_m의 熱的性質 및 物性에 대해서 檢討한 結果 前報에 報告한 methyl親患基를 가진 polyurethane(2, 5-TDI/BP_m)의 熱的性質에 있어서는 약간의 差異를 보였다. 이러한 것은 methyl置換基가 polymer의 構造的變化에 起因한다는

것을 알 수 있었다. 對稱性 Polymer 1, 4-PDI/BP_m의 경우 非對稱인 2, 5-PDI/BP_m의 Polymer보다 높은 溫度에서 安定된 熱的性質을 나타내었다. 즉 polymer의 構造가 立體的 障礙에 의해 熱的性質 및 物性에 대해서 상당한 影響을 미치는 것을 알 수 있었다.

또한 偏光顯微鏡의 考察에서도 2, 5-TDI/BP_m Polymer와 同---하게 Curve glass에다 약간의 힘을 가해서 配向시킨 狀態에서 觀察하였을 때 만이 相組織이 잘 나타난다는 사실을 알 수 있었다. 또한 對稱性 polyurethane 1, 4-PDI/BP_m에 있어서는 結晶性이 좋은 Polymer가 生成되는 것이 確認되었다. 그리고 廣角 X-線의 測定結果에서도 이와 비슷한 結果를 얻을 수 있었다.

또한 Polymer가 水素結合에 의한 相互作用이 어느 정도 mesophase에 影響을 끼치는가에 대한 溫度可變 FT-IR測定에서, 溫度變化에 따라 NH(3600~2600cm⁻¹) 및 C=O(1800~1600cm⁻¹)의 伸縮振動이 서서히 높은 振動數로 移動하여 液正狀態에서는 急激한 振動數의 變化를 가져왔다. 즉 溫度變化에 있어서 mesogen은 分子相互作用에 의해 配向하는 方向이 制限된다는 것도 알 수 있었다.

이러한 原因으로서 Polymer의 熱的安定성은 非對稱性보다 對稱性的 Polymer가 耐熱性을 가진 Polymer임을 알 수 있었으며, 또한 1, 4-PDI/BP_m 型的 液正 polyurethane은 耐熱性을 가지는 새로운 形態의 para型 液晶 Polymer로서 期待된다.

參 考 文 獻

1. 清水徹, 神谷武著, “液晶ポリマ-新時代”, 工業調査會(1991).
2. K. Okano and S. Kobayashi, Eds. “*Ekisho(Liquid Crystals)*”, Baifukan, Tokyo(1985).
3. A. Blumstin, “*Liquid Crystalline Order in Polymers*”, p. 150 Academic Press, New York (1978).
4. G. W. Gray, “*Molecular Structure and Properties of Liquid Crystals Academic*”, New York(1962).

5. T. Uryu and J. C. Song, *Polym. J.*, **21**, 977 (1989).
6. T. Uryu and J. C. Song, T. Kato, *Polym. J.*, **21**, 409(1989).
7. W. Mormann and M. Brahm, *Macromolecules*, **24**, 1096(1991).
8. W. Mormann and M. Brahm, *Macromolecules*, **24**, 1096(1991).
9. W. Mormann and M. Brahm, *Makromol. Chem. Phys.*, **196**, 529(1995).
10. W. J. MacKnight and F. Papadimitrakopoulos, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **69**, 41 (1993).
11. P. J. Stenhouse, E. M. Valles, S. W. Kantor, and W. J. MacKnight, *Macromolecules*, **22**, 1467(1989).
12. S. K. Pollack, D. Y. Shen, S. L. Hsu, Q. Wang, and H. D. Stidham, *Macromolecules*, **22**, 551 (1989).
13. G. Smyth, E. M. Vallés, S. K. Pollack, J. Grebowicz, P. J. Stenhouse, S. L. Hsu, and W. J. MacKnight, *Macromolecules*, **23**, 3389(1990).
14. S. K. Pollack, G. Smyth, F. Papadimitrakopoulos, P. J. Stenhouse, S. L. Hsu, and W. J. MacKnight, *Macromolecules*, **25**, 2381(1992).
15. F. Papadimitrakopoulos, S. L. Hsu, and W. J. MacKnight, *Macromolecules*, **25**, 4671(1992).
16. W. Tang, R. J. Farris, and W. J. MacKnight, *Macromolecules*, **27**, 2814(1994).
17. F. Papadimitrakopoulos, E. Sawa, and W. J. MacKnight, *Macromolecules*, **25**, 4682(1992).
18. M. Ando and T. Uryu, *J. of Polym. Sci. : Polym. Chem. Ed.*, **28**, 2575(1990).
19. J. B. Lee, and J. C. Song, *J. of Kor. Soc. of Dyers and Finishers*, in press.
20. J. B. Lee, T. Kato, T. Yoshida, and T. Uryu, *Macromolecules*, **26**, 4989(1993).
21. J. B. Lee, T. Kato, S. Ujiie, K. Imura and T. Uryu, *Macromolecules*, **28**, 2165(1995).
22. J. B. Lee, T. Kato, and T. Uryu, *Polym. J.*, **27**, 664(1995).
23. H. R. Kricheldorf, and J. Awe, *Makromol. Chem.* **190**, 2597(1989).