

# 주 사슬에 유연 격자를 포함한 새로운 공중합체

김기식

대전대학교 화학공학과  
(1999년 8월 10일 접수 ; 1999년 9월 10일 채택)

## The new Copolymers which contain Flexible Spacers in the Main Chain.

Key Seek Kim

Dept. Chemical Engineering, Daejin University.  
(Received August 10, 1999 ; Accepted September 10, 1999)

**Abstract :** The new copolymers which contain flexible spacers in main chain were prepared and their properties were studied. the copolymers were synthesized in the melt polymerization melted from diacetoxynaphthalene isomers,  $\alpha,\omega$ -bis(4-carboxyphenoxy) alkanes and p-acetoxy benzoic acid in the molar ratio of 1:1:2 and characterized for the effects of structure of naphthalenediol isomer moieties and the spacers on thermal crystalline and liquid crystalline properties of the resulting polymers. Diacetoxynaphthalene isomers were used 1, 5-, 1, 6-, 2, 6- and 2, 7-disubstituted ones and the spacers was either tetramethylene or decamethylene.

The polymer was characterized by elemental and spectropic analysis, differential scanning calorimetry (DSC) on a polarizing microscope, wide-angle X-ray diffractometry and thermogravimetry (TGA). There glass transition temperatures ( $T_g$ ) and melting temperature ( $T_m$ ) on the structure of the naphthalenediol isomer moieties and the length of the spacers.

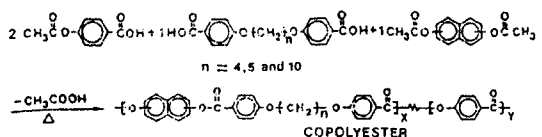
The presence of spacers was found to be helpful in crystallization of 1, 6-naphthalenediol copolyesters.

The presence of amide group in the backbone chain of polymer was found to increase transition temperature, crystallization, thermal stability of polymers but to decrease solubility.

### I. 서론

열역학적으로 안정한 물질의 분자 배열이 어떤 규칙성을 갖고 있는데 이는 유기화합물 중 약 5% 정도가 가열할 때 결정상태로부터 현탁한 광학적 비등방성 액체 상태의 중간 과정을 거쳐 등방성 무정형 액체 상태의 액정으로 되는 것인데 등방성 방향족폴리에스테르에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으나 아직 체계적인 연구결과와 보고는 많지 않다. 주사슬 액정 폴리에스테르의 성질에 영향을 미칠 수 있는 요소는 여러 가지가 있으나 최근 페닐렌 고리에 비대칭적인 치환체의 존재<sup>1-3)</sup>와 방향족 에스테르 형태의 매소겐에서 에스테르의 결합순서 및 매소겐을 상호 연결상의 폴리메틸렌 길이나<sup>4-8)</sup> 공단량체 서열성 등이<sup>9-14)</sup> 열적성질 결정성 및 액정성등에 미치는 영향에 대한 연구가<sup>15-19)</sup> 있다.

열방성 폴리에스테르의 높은 용점을 그 액정성을 파괴하지 않는 범위 내에서 낮추어 물성이 좋은 중합체를 가공하기 위해서 여러 가지 방법들이 시도되었는데<sup>20)</sup> 이 두 가지 이상 조합하여 시도한 방법은 많지 않다.<sup>22)</sup> 이런 점을 고려하여서 본 연구에서는 새롭게 합성한 중합체는 유연격자와 비선형구조 단위를 동시에 갖는 것으로의 p-아세톡시벤조산과  $\alpha,\omega$ -비스(4-카르복시페녹시)알칸과 여러 가지 종류의 디아세톡시나프탈렌 이성체들을 각각 적당한 몰 비로 용융 중합시켜서 공중합체를 얻고자 한다.



위 중합체는 나프탈렌고리에 두 개의 치환위치에 따라 기하학적 구조변화를 가져올 수 있는 방향족 에스테르형 구조단위와 길이가 다른 폴리메틸렌기를 포함하고 있다.

유연격자의 길이와 나프탈렌 치환위치에 따라 중합체의 열적 성질 결정성, 열 안정성 및 액정성 등에 대해 어떤 영향을 주는가를 여러 가지로 조사하고자 한다.

X, Y는 나프탈렌의 치환위치를 표시한다.

액정의 분자구조를 형성하기 위해서 분자의 길이가 폭보다 커야하며 방향족고리와 같은 견고한 부분들을 구성하고 그 외 장축방향에 따라 어느정도 이 견고도를 유지하여야 하고 이중결합이나 환상구조는 그 견고도를 증대시키며 분자 내에 강한 쌍극자를 갖거나 쉽게 편극화 되는 그룹이 존재하고 분자 상호작용은 유기쌍극자 이온-쌍극자 및 수소 결합 등이어야 하며 이들 화합물 중에는 위치질서를 단계적으로 잃는 경우도 있으므로 방향 및 위치 질서에 의하여 정하여야 한다.

이 때 분자간의 힘이 너무 약해도 안되며 너무 강하면 화합물의 용점이 크게 상승하게 되어 용융된 후에도 격렬한 운동으로 정돈된 결정성을 형성하지 못한다.

상전이 가역적으로 일어나고 있는가를 알려고 하면 같은 시료에 대해서 가열 냉각과정을 행하며 쌍방성인가 냉각시만 액정상이 나타나는 단방성인가를 관찰하여야 할 것이다.

결정성 중합체라 할지라도 결정도가 낮으면 녹음열이 작다. 녹음 전이가 분명치 않아서 열분석표에서 녹음 피이크를 알아보기 어려울 때도 있으므로

전자현미경이나 핵자기공명분광분석(NMR)등을 사용하여야 한다.

## I. 실험

### 1. 시약 및 기기

#### 1-1. 시약

시드록시나프탈렌은 Aldrich사의 제품을 메탄올로 재결정하여 씻고 4-히드록시벤조산은 Fluke제품 1급시약을 썼으며 디브로모부탄과 4-히드록시벤조산에틸은 Aldrich사 제품을 정제없이 썼고, 무수탄산나트륨은 wako사 1급시약을 쓰고 디메틸포름아미드는 Shiny사 1급시약을 썼다.

#### 2-2. 기기

IR 과 NMR 스펙트럼을 각각 Perkins-Elmer 사의 IR 1310과 Varian EM360A를 사용하였고 현광현미경은 가열한 Mettler FP-5가 장치된 Leitz사의 Ortholux를 썼다. DSC는 Dupont 910을 TGA는 Perkin-Elmer TGS-을 상용하였고, X-분석기는 Shimadzu사의 JEOLJDX-80을 썼다.

### 2. 단위체의 합성

2-1. *α*-비스(4-카르복시페녹시) 알칸 수산화나트륨 12.00g를 90% 에탄올 500ml에 녹인 용액에 1,10-비스(4-카르복시페녹시) 데칸 47.05g를 넣고 6시간 동안 환류시킨 후 과량의 냉각수를 부어 생성된 나트륨염이 완전히 용해될 때까지 가열한 다음 진한 염산을 가해 산성화시킨 결과 흰색결정이 생겼다.

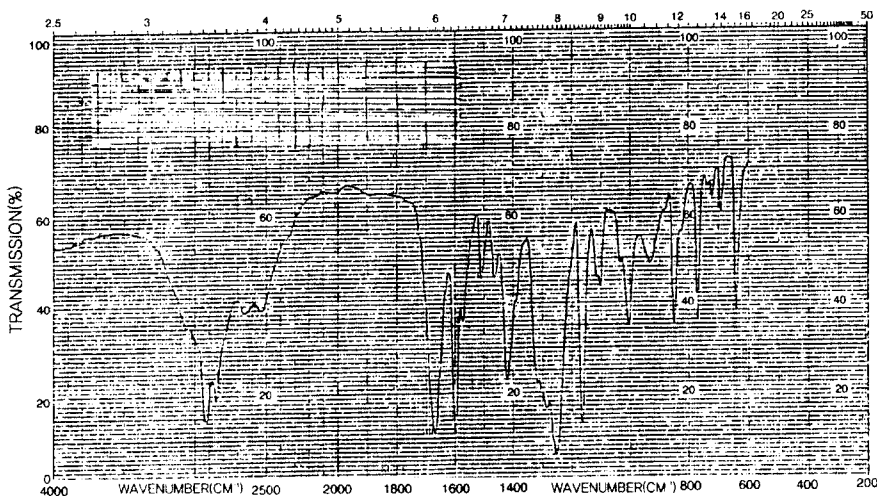


Fig 1. IR spectrum of 1, 10-bis(4-carboxyphenoxy) decane(KBr)

혼합물을 냉각시킨 후 여과하고 공기 중에서 말리고 디메틸포름아미드(DMF)와 에탄올의 50:50 (V/V)혼합용액으로 재결정하여 150°C로 진공 건조시켰다. 이 때 수득율은 86%이었고 녹는점은 273°C이었으며, 이 때 얻은 단위체의 IR 스펙트럼은 Fig 1에 나타나있다.

2-2.  $\alpha$ -비스(4-카르복시페녹시) 알칸

4-히드록시벤조산에틸 66.47g와 1.10 디브로모데칸 60.02g와 무수탄산나트륨 63.59g를 160ml의 디메틸포름아미드(DMF)에 가해 8시간동안 환류시킨 다음 결정화된 혼합물을 하룻밤 냉장고에 방치시킨 후 생성된 물질을 95% 에탄올로 재결정시켜 건조시켰다. 수득율은 85%이고 녹는점은 107°C 이었다.

2-3. 4-아세록시벤조산의 합성

4-히드록시벤조산 27.64g를 질소기류하에서 초산 무수물에 용해시키고 6시간 동안 교반하면서 환류시켰다.

실은까지 냉각시킨 후 과량의 증류수에 부어 여러 번 세척한 후 건조시키고 메탄올로 재결정하여 흰색분말을 얻었다. 수득율은 67% 이었으며 녹는점은 195°C였고 IR과 NMR스펙트럼은 Fig 2와 3에 나타내었다.

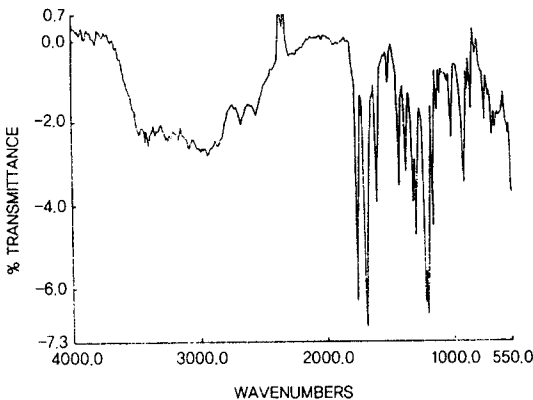


Fig 2. IR spectrum of p-acetoxybenzoic acid(KBr).

2-4. 디아세록시나프탈렌의 합성

2, 7-디히드록시나프탈렌 16.00g를 질소기류하에서 과량의 초산무수물 102.00g에 용해시키고 진한 황산을 약간 가한 후 100°C에서 6시간 동안 교반하면서 반응시킨다.

이 때 혼합물을 냉각시킨 후 증류수에 부어 생성

된 침전물을 세척한 후 메탄올로 재결정시킨다.

수득율은 62%이고 녹는점은 130°C이고 IR과 NMR스펙트럼으로 구조를 확인하였다.

(참조 Fig. 4 및 Fig. 5)

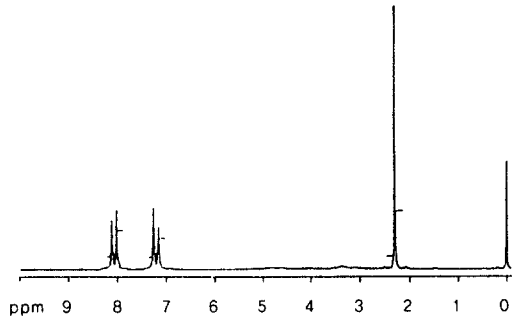


Fig 3. NMR spectrum of p-acetoxybenzoic acid(CDCl<sub>3</sub>).

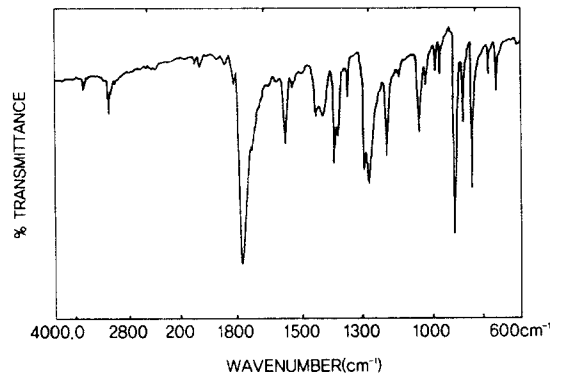


Fig 4. IR spectrum of diacetoxy-naphthalene(KBr).

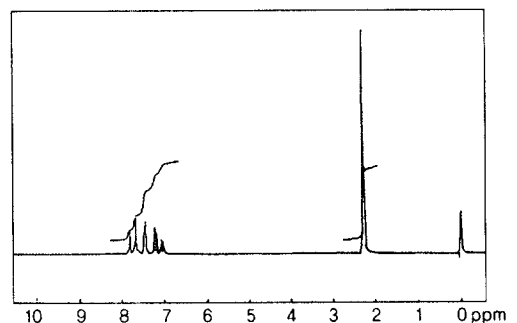


Fig. 5. NMR spectrum of 2, 7-diacetoxy-naphthalene (CDCl<sub>3</sub>).

3. 중합체의 합성

용융중합에 의해 얻은 폴리에스테르는 모두 같은 방법으로 중합시켰다. 2, 7-디아세록시나프탈렌 1.22g와 1, 4-비스(4-카르복시페녹시)부탄 1.65g 그

리고 p-아세톡시벤조산 1.80g를 반응기에 넣고 질소기류하에서 260°C에서 40분 동안 교반하면서 점차 온도를 올려 270°C에서 30분 그리고 290°C에서

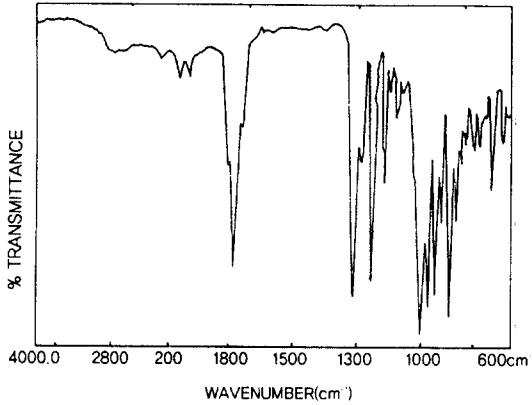


Fig. 6. IR spectrum of 2,7/4-copolymer(KBr).

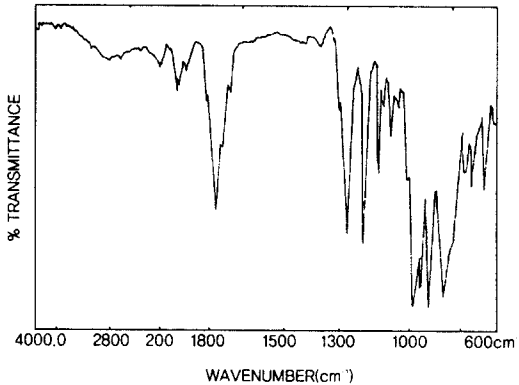


Fig. 7. IR spectrum of 2,7/5-copolymer(KBr).

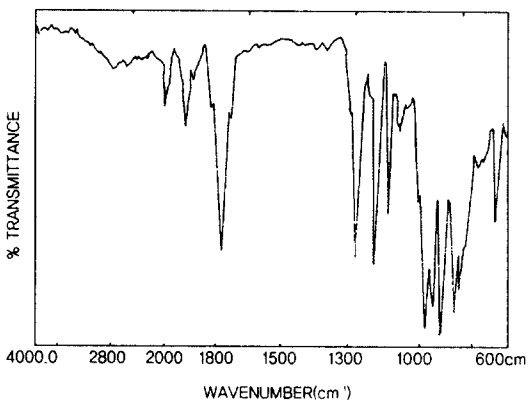


Fig. 8. IR spectrum of 2,7/10-copolymer(KBr).

1시간 동안 반응시켰다.

초산 유출이 거의 끝난 후 60torr 로 압력을 낮추어 300°C에서 1시간 다시 1torr 320°C에서 10분간 반응시켜 중합반응을 완결시켰다.

이 때 중합체의 IR 스펙트럼을 Fig. 6, Fig. 7, Fig. 8에 나타내었다.

#### 4. 중합체의 합성

중합체의 용액 점성도는 Ubbelohde 형 점도계를 사용하여 페놀/p-클로로놀/1, 1, 2, 2-테트라클로로에탄 (w/w/w=25/40/35)의 혼합용매로 0.1g/dL 용액을 만들어 40°C에서 측정하였다. 열전이 온도와 열역학적 파라미터는 질소기류하에서 10 °C/분의 가열속도로 측정하였는데, 유리전이온도(Tg)는 열곡선의 기울기 변화 초기점을, 녹는점(Tm)과 등방성 액체화 전이온도(Ti)는 DSC 열곡선 피크의 최대점으로 정하였다. 열 안정성은 60 cc/min 유속의 질소기류하에서 10°C/분의 가열속도로 실온에서 600°C까지 측정하였다. 중합체의 광학구조는 가열판이 부착된 편광현미경을 통하여 열적성질과 액정상의 구조를 관찰하고 결정화도는 니켈 필터가 부착된 Cu-K $\alpha$  방사 X-선 회절기를 이용하여 광각 X-선 회절곡선으로부터 결정구역과 비결정구역의 면적비를 계산하여 Wilchinsky 법으로 구하였으며 주사속도는 4°C/분으로 하였다. 열처리 는 진공오븐을 이용하여 원하는 온도에서 행하였고 실온까지 서서히 냉각하여 얻었다.

### III. 결과 및 고찰

#### 1. 중합체의 일반적인 성질

중합체의 원소분석결과 이론치와 실험치가 Table I. 과 같이 거의 일치하였고 열처리 후에 고체상태 중합으로 인한 분자량 증가에 따라 더욱 커짐을 알 수 있었고 열처리온도는 녹는점보다 20~30°C 정도 낮은 것을 알았다.

#### 2. 중합체의 열적성질

유리전이온도 Tg는 DSC열전이 곡선(Fig. 9)으로 알 수 있고 특이한 것은 Tg의 값은 유연격자의 수나 길이에 관계없이 2, 6과 2, 7의 값이 1, 5 및 1, 6 중합체보다 낮았다.

이로서 중합체의 사슬에 존재하는 방향성 에스테르구조의 입체적 방해 때문에 유연격자가 중합체사슬의 부분구조 회전운동에 효과적인 기여를 하지 못하는 것으로 여긴다.

Table 1. Results of Elemental Analyses of 1, 5-and 2,6-Polyesters

| Polymers<br>X,Y/Z | Elemental Analyses, Wt. % |                |                  |
|-------------------|---------------------------|----------------|------------------|
|                   | C                         | H              | O                |
| 1,5/4             | 72.65<br>(72.61)          | 4.40<br>(4.36) | 23.12<br>(23.03) |
| 1,5/5             | 72.80<br>(72.87)          | 4.25<br>(4.56) | 22.07<br>(22.57) |
| 1,5/10            | 74.22<br>(74.11)          | 5.50<br>(5.45) | 20.67<br>(20.57) |
| 2,6/4             | 72.71<br>(72.61)          | 4.28<br>(4.36) | 22.99<br>(23.03) |
| 2,6/5             | 72.90<br>(72.87)          | 4.74<br>(4.56) | 22.60<br>(22.57) |
| 2,6/10            | 74.43<br>(74.11)          | 5.27<br>(5.45) | 20.25<br>(20.57) |

The values in parentheses are those calculated for the chemical formulas.

열처리한 중합체의 Tg값은 열처리하지 않은 것에 비해 약간 증가하거나 같은 것으로 보아 본래의 중합체의 분자량이 충분히 자랐음을 알 수 있었다.

일반적으로 중합체의 분자량이 증가함에 따라 유리전이 온도가 상승한 것으로 알려져 있다. 그러나 유연격자의 존재는  $\alpha$ -비스(4-카르복시페녹시)알칸 대신 테레프탈산을 사용하여 합성한 중합체와 비교해 볼 때 상당히 감소되었다. 여기서 Tm은 유연격자의 길이가 길어짐에 따라 낮아짐을 알 수 있고 짝수-홀수 효과 경향을 나타내고 있음을 알 수 있었다.(Fig. 9)

특히 2,6중합체의 경우는 열처리전후에 다른 중

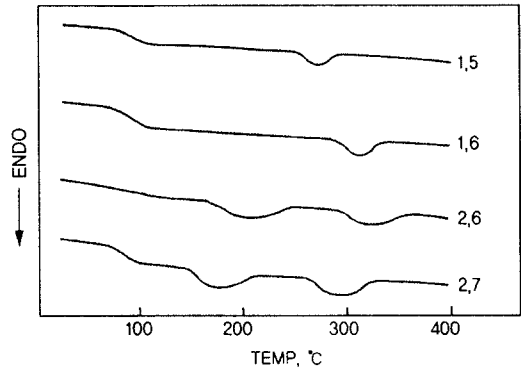


Fig. 9. DSC thermograms of x, y/4-polymers obtained from the second scan. Heating rate was 10°C/min.

합체에 비해 낮은 Tg와 높은 Tm을 나타냈다.

### 3. 중합체의 결정성

Table II~IV에서 보는 바와 같이 열처리온도에서 3시간 동안 열처리한 후의 녹는점 및 DSC분석(Fig. 9)에 관한 녹음전이 열곡선을 볼 때 격자의 길이에 관계없이 모든 중합체가 준 결정체임을 알 수 있고 특별한 경우 유연격자의 존재가 결정화됨을 향상시킨다는 것을 알 수 있었다.

X-선 분석에 의해 얻은 각 중합체의 결정상도는 중합체 사슬의 화학적 구조가 상당히 불규칙적임에도 불구하고 나프탈렌 치환위치에 따라 많은 변화를 보여준다(참조 Table 2, 3, 4).

2,6과 2,7-중합체들이 1,5와 1,6보다 높은 값을

Table 2. Properties of X,Y/4-series Polyesters

| Polymer<br>X,Y | T <sub>g</sub> <sup>a</sup><br>°C | $\eta_{inh}$ | T <sub>g</sub><br>°C | T <sub>m</sub><br>°C | T <sub>i</sub><br>°C | T <sub>i</sub><br>Ranfe | $\Delta H_m^b$<br>KJ/mole | $\Delta H_i^b$<br>KJ/mole | D.C. <sup>c</sup><br>% |
|----------------|-----------------------------------|--------------|----------------------|----------------------|----------------------|-------------------------|---------------------------|---------------------------|------------------------|
| 1,5            | -                                 | 1.07         | 84                   | 274                  | -                    | -                       | 0.7                       | -                         | 5                      |
|                | 170(3)                            | 1.32         | 89                   | 273                  | -                    | -                       | 1.2                       | -                         | 8                      |
|                | 170(6)                            | -            | 90                   | 273                  | -                    | -                       | 1.2                       | -                         | 10                     |
| 1,6            | -                                 | 0.60         | 75                   | -                    | 312                  | 36                      | -                         | 1.6                       | 0                      |
|                | 150(3)                            | 0.85         | 77                   | 167                  | 312                  | 57                      | 0.9                       | 2.5                       | 8                      |
|                | 150(6)                            | -            | 80                   | 175                  | 308                  | 66                      | 1.4                       | 3.1                       | 10                     |
| 2,6            | -                                 | 0.92         | 68                   | 202                  | 312                  | 50                      | 1.3                       | 1.6                       | 11                     |
|                | 180(3)                            | 1.35         | 72                   | 208                  | 323                  | 80                      | 1.7                       | 2.5                       | 27                     |
|                | 180(6)                            | -            | 72                   | 211                  | 324                  | 87                      | 1.8                       | 3.5                       | 30                     |
| 2,7            | -                                 | 0.85         | 71                   | 175                  | 285                  | 72                      | 1.4                       | 0.8                       | 9                      |
|                | 150(3)                            | 1.05         | 71                   | 175                  | 297                  | 85                      | 1.8                       | 4.4                       | 12                     |
|                | 150(6)                            | -            | 71                   | 176                  | 297                  | 92                      | 2.0                       | 4.7                       | 9                      |

<sup>a</sup> The values in the Parantheses are annealing Period in Hrs.

<sup>b</sup> The values were estimated from the endotherm areas on DSC thermograms.

<sup>c</sup> The "mole" represents the values for the average repeating unit.

<sup>d</sup> Degree of crystallinity.

Table 3. Properties of X,Y/5-series Polyesters

| Polymer X, Y | T <sub>g</sub> <sup>a</sup> °C | $\eta_{inh}$ | T <sub>r</sub> °C | T <sub>m</sub> °C | T <sub>i</sub> °C | T <sub>i</sub> Ranfe | $\Delta H_m^b$ KJ/mole | $\Delta H_1^b$ KJ/mole | D.C. <sup>c</sup> % |
|--------------|--------------------------------|--------------|-------------------|-------------------|-------------------|----------------------|------------------------|------------------------|---------------------|
| 1,5          | -                              | 0.74         | 76                | -                 | -                 | -                    | -                      | -                      | 0                   |
|              | 160(3)                         | 0.95         | 75                | 199               | 295               | 87                   | 1.4                    | 1.7                    | <3                  |
| 1,6          | -                              | 0.63         | 82                | -                 | -                 | -                    | -                      | -                      | 0                   |
|              | 135(3)                         | 0.86         | 85                | 154               | 294               | 94                   | 0.5                    | 6.2                    | 6                   |
| 2,6          | -                              | 1.08         | 69                | 199               | 284               | 90                   | 0.9                    | 2.9                    | 8                   |
|              | 180(3)                         | 1.22         | 70                | 200               | 298               | 103                  | 1.2                    | 1.3                    | 18                  |
| 2,7          | -                              | 0.62         | 72                | 161               | 295               | 97                   | 1.2                    | 2.9                    | <3                  |
|              | 145(3)                         | 0.63         | 74                | 163               | 296               | 107                  | 1.4                    | 5.8                    | 9                   |

Table 4. Properties X,Y/10-series Polyesters

| Polymer X, Y | T <sub>g</sub> <sup>a</sup> °C | $\eta_{inh}$ | T <sub>r</sub> °C | T <sub>m</sub> °C | T <sub>i</sub> °C | T <sub>i</sub> Ranfe | $\Delta H_m^b$ KJ/mole | $\Delta H_1^b$ KJ/mole | D.C. <sup>c</sup> % |
|--------------|--------------------------------|--------------|-------------------|-------------------|-------------------|----------------------|------------------------|------------------------|---------------------|
| 1,5          | -                              | 0.76         | 68                | 154               | -                 | -                    | 0.6                    | -                      | <3                  |
|              | 145(3)                         | 1.06         | 69                | 160               | -                 | -                    | 2.0                    | -                      | 13                  |
| 1,6          | -                              | 0.74         | 65                | 161               | 320               | 40                   | 0.8                    | 1.7                    | 8                   |
|              | 120(3)                         | 0.84         | 69                | 161               | 321               | 81                   | 1.1                    | 2.2                    | 15                  |
| 2,6          | -                              | 0.65         | 69                | 186               | -                 | -                    | 0.9                    | -                      | 15                  |
|              | 160(3)                         | 1.05         | 69                | 187               | 297               | 62                   | 1.5                    | 0.8                    | 30                  |
| 2,7          | -                              | 0.62         | 74                | 155               | 298               | 50                   | 1.6                    | 0.1                    | 14                  |
|              | 140(3)                         | 0.65         | 78                | 156               | 299               | 85                   | 1.5                    | 1.8                    | 15                  |

가지며 열처리 전후에는 모든 중합체들의 결정성도가 증가함을 알 수 있다. 특히 2,6-중합체의 경우 분자 사슬의 직선상이 중합체에 미치는 영향을 가장 크게 나타내었다. 특히 테칸메틸렌의 경우는 열처리전보다 열처리 후에 유연적자를 갖는 경우보다 결정도가 훨씬 증가하였는데 이런 현상이 T<sub>g</sub>보다 높은 온도에서 열처리 시에 유연적자의 길이가 길어질수록 분자사슬 운동이 훨씬 용이해져서 분자사

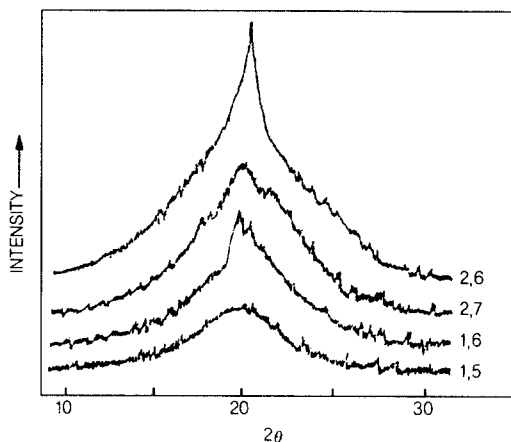


Fig. 10. Wide angle X-ray diffractograms of the X, Y/Z-polymers. The annealing time was 3hr.

슬산의 인력에 의해 일정방향으로의 배향이 잘 이루어질 수 있는 가능성이 증가함으로써 결정화가 더 잘 일어나는 것으로 본다. (Fig. 10)

#### 4. 중합체의 액정상 구조

모든 중합체는 유연적자의 길이와 나프탈렌 이성

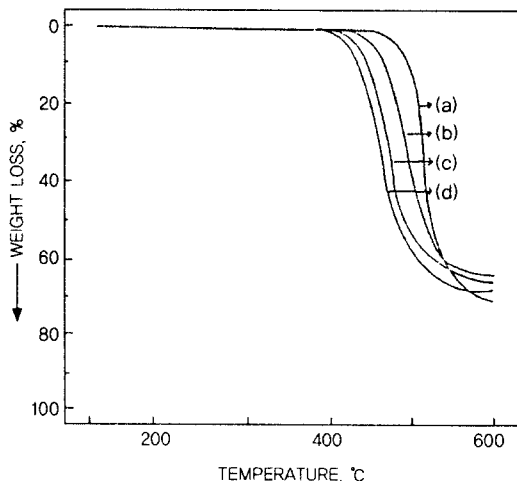


Fig. 11. TGA thermograms of the X, Y/4-polymers, (a)X,Y=2,6 (b)X,Y=1,5 (c)X,Y=2,7 (d)X,Y=1,6.

체의 치환위치에 관계없이 네마틱구조였으나 (Fig. 11) 유연격자를 포함하지 않은 테레프탈산을 사용해 중합체도 스파틱 액정상구조를 나타내었다.

각 중합체에 대한 액정은도구간 즉,  $T_i$ 와  $T_m$ 의 값이 강직 단위구조 및 격자 길이에 따라 크게 의존함을 알 수 있었다.

모든 중합체들은 매우 큰 이중상온도범위를 나타내었고 액체등 방성화 전이가 진행되는 동안에 액정상과 등방성상의 공존현상이 분명히 관찰되었다.

4-5. 중합체의 열안정성

열안정성은 질소기류하에서 TGA로 측정하였고 (Fig. 12) 2, 6-중합체의 경우가 직선상의 분자 구조 형태 때문에 가장 높은 열 안정성을 나타내었고 1, 6 중합체의 경우가 가장 낮은 열안정성을 나타내었다.

유연격자의 길이가 길어짐에 따라 고온으로 가열했을 때 메틸렌사슬이 보다 쉽게 끊어짐을 알 수 있다.

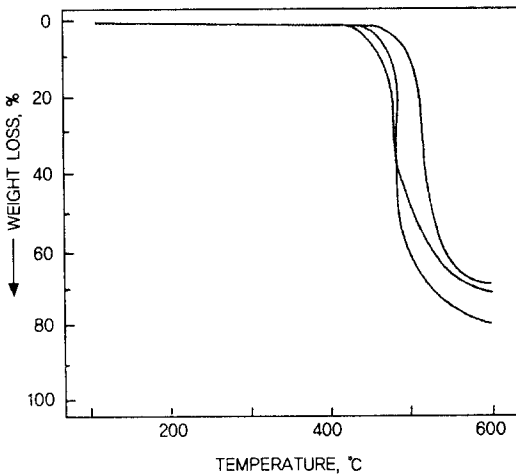


Fig. 12. TGA thermograms of the 2,6/Z-polymers, (a)Z=4, (b)Z=5, (c)Z=10.

III. 결론

본 연구의 특성을 조사한 결과는 다음과 같다.

1. 유연격자의 존재는 중합체의 결정화성을 향상시키고 격자길이 길수록 결정화도가 증가하였다.
2. 결정성도는 유연격자에 상관없이 나프탈렌 이성질체의 치환위치에 의존하였다.
3. 열 처리는 중합체의 분자량과 결정화도를 각

각 증가시켰다.

4. 모든 중합체들은 액정상과 액체등방성상이 공존하고 있음을 알 수 있었다.

5. 열안정성은 분자사슬구조에 약간 의존한 경향이 있었다.

참고문헌

1. J.-I. Jin, Choi, and B. -W. Jo, *Macromolecules*, 20, 934.(1987).
2. J.-I. Jin, H.-S. Choi, and C.-J. Yoon, *J. Polym. Chem. Ed.*, in press.
3. J.-I. Jin, E.-J. Choi, and S.-C. Ryu, *Polym. J. (Japan)*, 18(1), 63(1986).
4. J.-I. Jin, S.-H. Lee. and H. -J. Park. *Polym. Bull.*, 20, 19(1988)
5. J.-I. Jin and J. -H. Chang, *Macromolecules*, 22, 4402 (1989).
6. W. Zhang, J.-I. Jin, and R.W. *Makromol. Chem.*, 189. 2219(1988).
7. J.-I. Jin, J.-H. Chang, and H.-K. Shim, *Macromolecules*, 22, 93(1989).
8. W.R. Krigbaum, H. Hakemi and R. Kotek, *Macromolecules*, 18(5). 965(1985).
9. w. Jerome Jackson, *Macromolecules*, 16(7), 1027(1983).
10. H. Jonsson, P. Wermer, U. W. Gedde, and A. Hult, *Macromolecules*, 22, 1683(1989).
11. M. A. Osman, *Macromolecules*, 19(7), 1824(1986).
12. H. B. Domahoe, L.E. Benjamin, L.V. Fennoy and D. Greiff, *J. Org. Chem* 26, 474(1961)
13. W. J. Jackson, Jr. and H. F. Kuhfuss, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.Ed.*, 12. 2043(1976)
14. A. Leman, *Ann. Chim*, 9, 357(1938).
15. F. Hemmelmayr, *Monatsh. Chem.*, 43, 61(1922).
16. R. Weygand, *Z. Deutsch. Soc.*. 386(1941).
17. S.M. Aharomi, S.T. Correale, W.B. Hammond, R.G. Hatfield and N.S. Murthy, *Macromolecules*, 12, 1137(1989).
18. S. Bruckner, J.C. Scoot, D.Y. Yoon and A.C. Griffin, *Macromolecules*, 18, 2709(1985)
19. T.Uryu and T. Kato, *Macromolecules*, 21, 378(1988).
20. A. Abe, *Macromolecules*, 17, 2280(1984).

21. P.C. Hiemenz, "Polymer Chemistry, The Basic Concepts", Marcel Dekker, Inc., N.Y., 1984, P. 255.
22. W.R. Kigbaum, R. Kotet, T. Ishikawa, and H. Hakemi, Eur. Polym. J., 20(3). 255(1984).
23. J. S. Moore and S. I. Stupp, Macromolecules, 21, 1217(1988).