

내열성 이온교환체로서 Poly(phenylene sulfide sulfonic acid)의 합성

김 남 진 · 손 원 군 · 김 동 철* · 박 정 기** · 송 해 영†

충남대학교 고분자공학과, *섬유공학과, **한국과학기술원 화학공학과

(1995년 12월 6일 접수)

Synthesis of Poly(phenylene sulfide sulfonic acid) as Thermostable Ion Exchanger

Nam Jin Kim, Won Gun Son,

Dong Chul Kim*, Jung Ki Park**, and Hae Young Song†

Dept. of Polymer Science & Engineering,

*Dept. of Textile Engineering,

Chung Nam National University, Taejeon 305-764, Korea

**Dept. of Chemical Engineering, KAIST, Taejeon 305-701, Korea

(Received December 6, 1995)

요 약: 이온교환수지지지체인 oligo(*p*-phenylene sulfide) (OPS)는 diphenyl disulfide의 양이온 산화중합에 의해 합성되었다. Sulfonated oligo(*p*-phenylene sulfide) (SOPS) 유도체는 OPS를 진한 황산으로 술폰화하여 합성하였으며, 술폰화는 1200 cm^{-1} 에서 술폰산기에 의한 강한 흡수대에 의해 확인되었으며, 이때의 술폰산기 도입 최적반응조건은 IR 흡광도와 이온교환용량 값에 의해 반응시간 11시간, 반응온도 110°C , 그리고 $9\text{N-H}_2\text{SO}_4$ 등으로 나타났다. 또한 sulfonated poly(phenylene sulfide) (SPPS)는 보다 높은 내열성 향상을 위해 SOPS와 1,4-diiodobenzene을 반응시켜 얻었다. 이들의 이온교환용량 값은 SOPS가 11.0, SPPS가 6.1 meq/g이었다. 열안정성이 증진된 SPPS는 이온교환용량값과 술폰산기의 IR 흡광도는 감소하지만 TG 분석에서 10% 중량감소 온도 ($T_{d10\%}$)는 증가하였다. 이들 결과는 내열성 이온교환수지로서 사용가능성을 증가시켰다. 이외에 금속이온흡착능에 관하여 논의하였다.

ABSTRACT: Oligo(*p*-phenylene sulfide) (OPS) as ion exchanger matrix was synthesized by cationic oxidative polymerization of diphenyl disulfide. Sulfonated oligo(*p*-phenylene sulfide) (SOPS) derivative was prepared by sulfonating OPS with concentrated sulfuric acid, the sulfonation was confirmed by the presence of a high intensity band at 1200 cm^{-1} due to the SO_3H group in arylene sulfonic acid, and the optimum reactive conditions introducing sulfonic acid group, which was obtained by IR absorbance and ion exchange capacity, indicated to reaction time 11h, reaction temp. 110°C , and $9\text{N-H}_2\text{SO}_4$. Also Sulfonated poly(phenylene sulfide) (SPPS) was obtained by reacting SOPS with 1,4-diiodobenzene to improve the higher thermostability. These ion exchange capacity were 11.0 meq/g for SOPS and 6.1 meq/g for SPPS. SPPS improved thermostability was decreased ion exchange capacity and IR absorbance of sulfonic acid group but increased $T_{d10\%}$ (temp. for 10% weight loss) in TG analysis. These results increased the possibility of use as thermostable cationic exchange resin. In addition, adsorption of various metal ions was discussed.

Keywords: thermostable poly(phenylene sulfide sulfonic acid) ion exchanger.

서 론

많은 연구자들은 PPS를 이용하여 PPS 유도체의 합성에 관한 연구를 활발히 진행시키고 있다. 예를 들면 PPS는 $10^{-17} \text{ S cm}^{-1}$ 의 전도성을 갖는 절연물질인데 여기에 AlF_3 , SbF_5 ,¹ 그리고 SO_3 등의 강한 전자수용체로 혼합시킬 때 $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 의 전도도를 나타낸다. 또한 Kazama 등은^{3,4} PPS에 SO_3 가 도핑될 때 구조적 변화와 그것의 전도도 특성 등에 대해 연구를 했고 N.J.L.R.과 IR 등을 이용해 도핑시 poly(benzothiophene) (PBT)가 형성될 수 있음을 보고하였다. Shimizu 등은⁵ 도핑시 전하 이동 구조가 나타나, 주로 PPS 사슬에 술폰화가 일어남을 제시했다. 그러나 이런 많은 연구에도 불구하고 PPS를 술폰화하면 수용성이 되므로 아직까지 PPS 이온교환체에 관한 보고들은 찾아볼 수가 없다.

현재 사용되고 있는 강산성 양이온교환수지는 디비닐벤젠으로 가교되고 술폰화된 폴리스티렌이다. 이들 수지는 화학적으로 안정하나 150°C 이상에서는 사용할 수 없다. 300°C 이상의 온도에 함유된 미량의 금속 이온이 원자력 발전소의 냉각계통장치의 부식 및 고방사화를 야기시키며, 고온에서 약품을 만들 때 미량의 금속 이온을 제거하여야 하는 문제점이 제기되고 있기 때문에 주쇄에 폐닐기를 갖는 열안정성 양이온교환수지를 합성하고자 시도하였다. 술폰화된 poly(2,6-dimethyl phenylene oxide)는 내열성 이온교환수지로 사용될 수 있다고 보고되었고 내열성 이온교환체로서 합성된 술폰화된 폴리카보네이트, 폴리에스테르 및 폴리이미드 등은 문헌상으로 언급되었을 뿐이다.⁶⁻¹³ 450°C 이상에서 열분해하는 내열성이 우수한 poly(phenylene sulfide) (PPS)는 기계적 성질, 내약품성 및 정밀한 성형성 등이 우수하여 engineering thermoplastic으로서 사용되고 있다. 그러므로 PPS는 내열성 이온교환수지의 골격구조로 이용할 수 있다. 그래서 필자는 PPS의 전구물질인 poly[methyl(4-phenylthio)phenylsulfonium]trifluoromethane sulfonate 및 PPS를 발연황산으로 술폰화하여 poly(phenylene sulfide sulfonic acid)를 합성하여 열안정성 이온교환체로서의 성질에 관하여 발표하였다.^{14,15}

본 연구에서는 먼저 PPS의 전구물질로 이온교환

수지 지지체인 oligo(*p*-phenylene sulfide) (OPS)를 합성하고, 여기에 강산성 양이온교환수지로서 쓰일 수 있도록 진한 황산으로 술폰산기를 도입하는데 (sulfonated oligo(*p*-phenylene sulfide)) (SOPS) 이때의 술폰화에서 술폰산기 도입의 최적조건, 즉, 반응시간, 반응온도, 그리고 황산의 농도 등에 대한 조건을 규명하고, 보다 높은 내열성 황산을 위해 경화에 의해 가교결합을 형성시켜 sulfonated poly(phenylene sulfide) (SPPS)를 합성하였다. 그리고 IR 스펙트럼을 통하여 합성여부를 확인하였으며, SOPS와 SPPS의 적정에 의한 이온교환용량값을 IR 흡광도의 검량선에 의해 확인하였다. 그리고 몇가지 금속이온의 흡착능 및 TG분석을 하여 내열성 이온교환수지체로서의 사용가능성을 알아보았다.

실 험

시 약. Oligo(*p*-phenylene sulfide)를 합성하기 위해 사용된 시약 중 diphenyl disulfide는 Aldrich Chemical사의 제품을 에탄올로 재결정하여 사용하였고, 2,3-dichloro-5,6-dicyano-*p*-benzoquinone (DDQ), trifluoromethane sulfonic acid, trifluoroacetic anhydride, 1,4-diiodobenzene, diphenyl ether 등은 Aldrich Chemical사의 제품을 그대로 사용했으며, 그밖에 tetrachloroethane, 황산, tetrahydrofuran (THF), N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) 등 기타 시약들은 특급 내지 일급시약을 사용하였다.

Oligo(*p*-phenylene sulfide) (OPS)의 합성.^{16,22,23} Tetrachloroethane 500 mL에 diphenyl disulfide 21.834 g을 포함하는 용액을 만들고, 또 다른 tetrachloroethane 500 mL에 DDQ 22.701 g, trifluoromethane sulfonic acid 1.5007 g, 그리고 trifluoroacetic anhydride 42.006 g을 포함하는 용액을 만들어 2 L 삼구플라스크에서 이들을 반응시켰다. 이때 온도 10°C 에서 40시간 동안 교반하면서 반응시켰다. 반응혼합물은 5 wt% hydrochloric methanol에 침전되어 oligomeric product로 얻었다. 메탄올, potassium hydroxide aqueous solution, 그리고 뜨거운 물 등으로 세척하였다. 다시 THF로 추출한 후 NMP에 용해하여 메탄올에 재침전한다. 여과한 후 메탄올로 여러번 세척하고, 최종생성물인 OPS는 70°C

에서 24시간 동안 진공 건조하였다.

Sulfonated Cligo(*p*-phenylene sulfide) (SOPS)의 합성. SOPS 합성의 최적조건 규명은 반응시간, 반응온도, 그리고 황산의 농도에 대해서 행하였다. 첫 번째 반응시간에 대한 실험은 OPS 4 g, 9N-H₂SO₄ 500 mL를 삼구플라스크에 넣고 95 °C에서 교반하면서 반응시켰으며 반응시간은 0.5, 1, 2, 4, 5, 7, 9, 11, 20시간까지 진행시켰다. 세척 및 건조는 반응혼합물을 여과하고 2N-HCl 용액으로 처리하여 완전히 H-form으로 만든 다음 AgNO₃ 용액에 의하여 백색침전물이 생기지 않을 때까지 증류수로 세척한 후 진공 건조하였다. 그리고 반응온도, 황산의 농도 등에 대한 실험은 위와 비슷한 방식으로 진행시켰다. 그리고 술폰화의 최적 조건(반응시간 11시간, 반응온도 110 °C, 9N-H₂SO₄)으로 합성한 SOPS를 가지고 이온교환용량 및 금속이온의 흡착능을 측정하였다.

Sulfonated Poly(phenylene sulfide)(SPPS)의 합성.¹⁶ 25 mL 플라스크에서 SOPS 3.01 g, diphenyl ether 8 mL와 1,4-diiodo benzene 5.8 g을 질소기류 하에서 온도 221 °C, 40시간 동안 반응시켰다. 생성물은 메탄올로 세척한 후 40 °C에서 진공 건조하였다.

IR스펙트럼 분석 및 TG 분석. 합성된 수지의 구조를 확인하기 위하여 MIDAC FT-IR spectrometer (USA)를 사용하여 KBr법(시료와 KBr의 비 : 1/100)으로 측정하였고, TG 분석은 DuPont 2100을 사용하여 승온온도 10 °C/min로, Ar가스 하에서 30~700 °C의 범위에서 측정하였다.

이온교환용량 측정. SOPS 또는 SPPS 0.1 g, 5% NaCl을 포함하는 0.1 N NaOH 용액 100 mL를 폴리에틸렌 병에 넣고 24시간 방치하여 평형에 이르게 한 후 상등액 10 mL를 취하여 0.1 N HCl 표준용액으로 적정하였다. 그리고 다음 식에 의하여 이온교환용량값을 계산하였다.^{15,17}

$$\text{이온교환용량 (me/g)} = \frac{(100 \times C_{\text{NaOH}}) - 10(C_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}})}{\text{수지의 무게} \times \% \text{건조수지} / 100}$$

여기서 C_{NaOH} ≡ NaOH의 노르말농도이며 C_{HCl} 및 V_{HCl}는 각각 염산용액의 노르말농도와 소비된 염산용액의 mL수를 나타낸다.

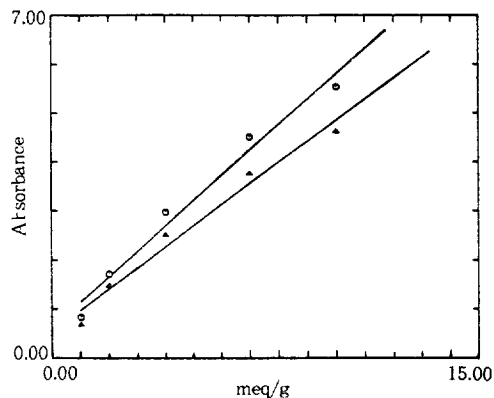


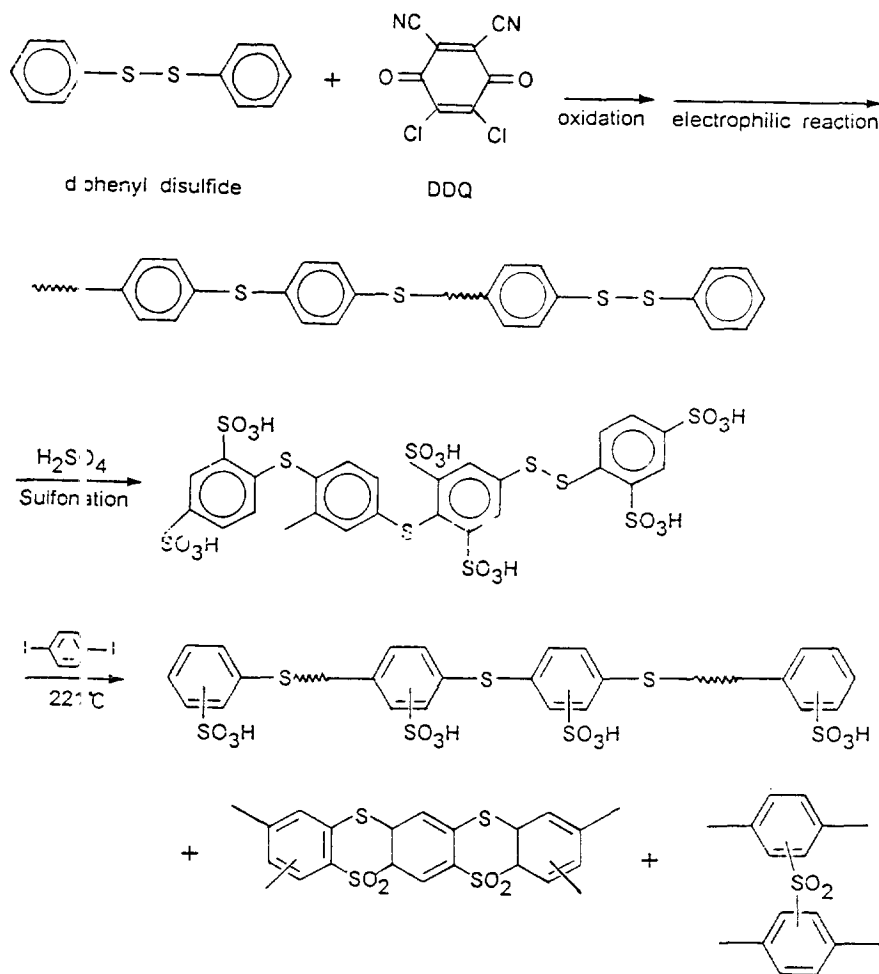
Fig. 1. Absorbance of C₆H₅SO₃Na in mixture of C₆H₅SO₃Na and OPS (△ : P₁₁₇₆/P₈₁₄ and ○ : P₁₁₇₆/P₈₁₄).

검량선 작성. OPS와 C₆H₅SO₃Na의 혼합물에서 C₆H₅SO₃Na 농도에 따른 FT-IR 스펙트럼의 흡광도는 Base Line법에¹⁸ 의하여 구하였다. 여기서 P₁₁₇₆, P₁₂₁₁은 1176, 1211 cm⁻¹의 흡수대를 나타낸다. 그리고 C₆H₅SO₃Na 농도에 따른 IR흡광도를 도시하면 Fig. 1과 같고, 이 검량선으로부터 적정에 의하여 얻은 이온교환용량값을 검량하였다.

금속이온 흡착능. 이온교환수지 0.1 g을 폴리에틸렌 병에 취하고 여기에 0.01 M 금속이온(Cu(II), Co(II), Mg(II), Ba(II))을 포함한 일정한 pH의 완충용액 100 mL를 가하고 가끔 흔들여 주면서 24시간 동안 방치한 후 상등액 10 mL를 취하여 킬레이트 적정을 하였다.¹⁹⁻²¹

결과 및 고찰

IR 스펙트럼 분석. Scheme 1과 같이 합성한 OPS, SOPS 및 SPPS의 구조는 Fig. 2의 IR 스펙트럼에 의해 확인하였다. Fig. 2(a)에서 보는 바와 같이 하나의 disulfide bond를 포함하는 OPS는 860과 880 cm⁻¹에서 흡수피크가 존재하지 않고, 480 cm⁻¹ 흡수피크는 disulfide bond를 나타내며, 1011~1092 cm⁻¹ 영역의 흡수피크는 sulfoxide 또는 sulfone 구조를 포함하지 않음을 나타내는 것 등으로 보아 선형 OPS의 구조를 확인할 수 있다.^{22,23} 또한 술폰산기가 도입되지 않았기 때문에 1140~1280 cm⁻¹



Scheme 1. Synthetic process of sulfonated poly(phenylene sulfide).

영역, 621 cm^{-1} 등에서 흡수대가 관측되지 않는다. 그러나 Fig. 2의 (b) SOPS와 (c) SPPS에서 보는 바와 같이 모두 페닐기에 결합한 술폰산기의 $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ stretching에 의한 흡수대가 $1140\sim 1280\text{ cm}^{-1}$ 영역에서 나타났으며, 술폰산기의 $\text{S}-\text{O}$ 신축진동에 의한 흡수대가 621 cm^{-1} 에서 생긴 것으로 보아 술폰산기가 도입되었음을 확인할 수 있었다. 또한 1122 , 872 , 644 cm^{-1} 등에는 술폰산기가 인접 페닐기와와의 탈수 축합반응으로 술폰기가 형성되어 나타나는 흡수피크로 가교결합이 어느정도 형성되었음을 볼 수 있다.¹⁵

이온교환용량. Table 1, 2 및 3에 나타난 바와 같이 OPS에 대한 술폰화에 있어서 반응시간, 반응온도, 황산의 농도가 증가함에 따라 이온교환용량 및 술폰산기의 IR 흡광도값이 증가하는 현상을 알았다. 이들 실험결과로부터 OPS에 대한 술폰화의 최적조건은 반응시간 11시간, 반응온도 110°C , 및 $9\text{N-H}_2\text{SO}_4$ 임을 확인하였다. 최적조건으로 합성된 SOPS의 이온교환용량은 11.0 meq/g 이었으며, SPPS는 6.1 meq/g 이었다.

Table 4에 나타난 바와 같이 이들의 IR 흡광도를 Fig. 1의 검량선에 의하여 구한 결과 적정에 의하여

Table 1. Ion Exchange Capacity and Absorbance of Time Optimum Condition on Sulfonation of OPS

Reaction time(h)	0.5	1	2	4	7	11	20
Capacity(meq/g)	7.3	8.0	8.2	8.5	8.7	9.4	9.4
Absorbance($P_{1200.1}/P_{818}$)	0.08327	0.09126	0.09354	0.09696	0.09924	0.1072	0.1071

Table 2. Ion Exchange Capacity and Absorbance of Temp. Optimum Condition on Sulfonation of OPS

Reaction temperature(°C)	30	50	70	90	110	130	150
Capacity(meq/g)	7.5	9.5	9.5	9.9	10.5	10.3	10.2
Absorbance($P_{1200.1}/P_{818}$)	0.08556	0.1084	0.1085	0.1129	0.1198	0.1175	0.1164

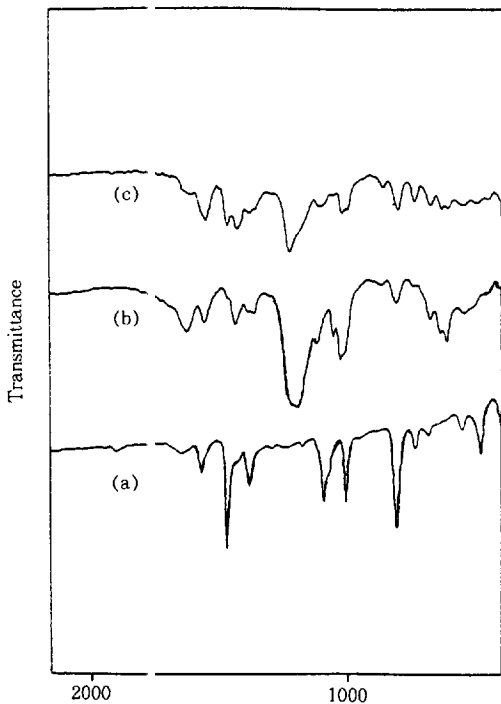


Fig. 2. IR spectrum of synthetic polymer : (a) OPS, (b) SOPS, and (c) SPPS.

Table 3. Ion Exchange Capacity and Absorbance of Conc. Optimum Condition on Sulfonation of OPS

Reaction time(h)	1	3	5	7	9
Capacity (meq/g)	7.8	8.0	8.2	8.9	10.8
Absorbance ($P_{1200.1}/P_{818}$)	0.08898	0.09126	0.09354	0.1015	0.1232

구한 이온교환용량값과 거의 비슷한 값을 갖고 있음을 확인할 수 있었다. SPPS의 이온교환용량값이

Table 4. Ion Exchange Capacity of SOPS and SPPS

Sample	Absorbance			Capacity by	Capacity by
	$P_{1200.1}$	P_{818}	$P_{1200.1}/P_{818}$	Absorbance (meq/g)	titration (meq/g)
SOPS	0.1481	0.02590	5.72	10.5	11.0
SPPS	0.007596	0.02179	3.49	5.8	6.1

Table 5. Adsorption of SOPS and SPPS for Metal Ions through Chelate Titration

Metals	SOPS (mmol/g)	SPPS (mmol/g)
Cu	8.915	8.775
Co	8.965	8.755
Mg	8.775	8.58
Ba	9.246	8.953

SOPS보다 작은 값을 갖는 것은 Table 4에서 보는 바와 같이 술폰산기의 IR 흡광도(1200 cm^{-1})가 0.1481에서 0.0760으로 감소하였다. 이는 술폰산기와 인접 페닐기 간의 탈수 축합반응으로 가교결합이 형성되어 술폰산기가 감소하였기 때문인 것으로 생각된다.²⁴

금속이온 흡착능. Table 5는 SOPS와 SPPS의 금속이온 흡착량을 나타낸다. 금속이온 흡착능은 일반적으로 원자가가 클수록, 이온반경이 클수록 크게 나타나며, 선택성은 가교정도에 따라 어느정도 변한다. Table 5는 대체로 이들에 잘 일치하고 있다. $\text{Ba} > \text{Cu} > \text{Co}$ (또는 $\text{Co} > \text{Cu}$) $> \text{Mg}$ 순으로 나타나고 있는데 큰 차이는 보이고 있지 않다. 이러한 현상은 가교 정도와 관련되어 SOPS와 SPPS 모두 어느정도 선형성을 유지하므로 가교 정도가 크지 않기 때문에 선택성이 거의 없는 것으로 생각된다.²⁵

Table 6. The Temperatures for 10% Weight Loss ($T_{d10\%}$)

Sample	Temp. (°C)
OPS	425
SOPS	333
SPPS	368

TG 분석. Table 6은 TG 분석 결과로 열안정성을 증진시킨 SPPS가 SOPS보다 열분해온도가 증가하였다. SOPS는 약 250 °C, SPPS는 약 310 °C에서 최초 열분해가 일어났으며, 550 °C에서도 SOPS는 초기중량의 68 %, SPPS는 초기중량의 71 %를 유지하고 있다. SPPS가 SOPS보다 높은 분해온도를 갖는 것은 열안정성 증진을 위한 실험을 통해 분자량 분포의 증가와¹⁶ 온도증가에 따른 술폰산기의 탈수축합 반응에 의해 가교결합이 형성되었기 때문인 것으로 생각된다.²⁴

결 론

OPS를 합성한 후, 술폰화하여 SOPS를 합성하였을 때, 술폰산기의 도입 최적조건을 규명하고, 최적 조건으로 SOPS와 SPPS를 합성하여 적정과 IR 흡광도의 검량선에 의하여 이온교환용량값을 알아보고, 이온교환용량, IR 흡광도, 금속이온 흡착능, 및 TG 분석 결과 얻은 결론은 다음과 같다.

1. 하나의 disulfide bond를 포함하는 OPS의 FT-IR 스펙트럼 분석 결과 860과 880 cm^{-1} 에서 흡수피이크가 없고, 1011~1092 cm^{-1} 에서의 흡수피이크는 sulfoxide 또는 sulfone 구조를 포함하지 않음을 나타내며, 또한 disulfide bond를 나타내는 480 cm^{-1} 에서의 흡수피이크 등으로 미루어 보아 선형 OPS가 합성되었음을 확인하였다.

2. SOPS의 FT-IR 스펙트럼 분석 결과 1200 cm^{-1} 에서의 술폰산기에 의한 비대칭 O=S=O stretching의 흡수피이크와 621 cm^{-1} 에서의 S-O stretching에 의한 흡수피이크 등으로 보아 술폰산기가 도입되었음을 확인하였다.

3. OPS에 반응시간은 11시간, 반응온도는 110 °C, 그리고 9N- H_2SO_4 으로 술폰화하였을 때 이온교환용량값과 FT-IR 스펙트럼 분석 결과 술폰산기의 도입 최적조건임을 알았다.

4. SOPS와 SPPS의 이온교환용량 측정 결과 SOPS는 11.0 meq/g, SPPS는 6.1 meq/g이며 이 값은 IR 흡광도의 검량선에 의한 이온교환용량값과 비슷한 값을 갖음을 확인하였다.

5. TG 분석 결과 SOPS는 333 °C, SPPS는 368 °C의 $T_{d10\%}$ 를 갖는 열적으로 안정한 강산성 양이온교환수지임을 확인하였고, SPPS가 보다 높은 $T_{d10\%}$ 를 갖는 것은 분자량 분포의 증가와 술폰산기와 페닐기의 양성자가 탈수축합 반응에 의해 가교결합이 형성되었기 때문인 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. J. F. Rabolt, T. C. Clarke, K. K. Kanazawa, J. R. Reynolds, and G. B. Street, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 347 (1980); R. R. Chance, L. W. Shacklette, G. G. Miller, D. M. Ivory, J. M. Sowa, R. L. Elsenbaumer, and R. H. Baughman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 348 (1980).
2. K. F. Schoch, J. F. Chance, and K. F. Pfeiffer, *Macromolecules*, **18**, 2389 (1985).
3. S. Kazama, K. Arai, and E. Maekawa, *Synth. Met.*, **15**, 299 (1986).
4. S. Kazama, *Synth. Met.*, **16**, 77 (1986).
5. H. Shimizu, H. Kanetsuna, and Y. Tanabe, *Polym. J.*, **19**, 915 (1987).
6. D. W. Fox and S. Popkin, U. S. Patent 3259592 (1966).
7. S. G. Kimura, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, **10**(3), 335 (1971).
8. P. J. Chludzinski, A. P. Fickett, and A. B. Lacanti, *Amer. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., Polym. Prepr.*, **12**(2), 276 (1971).
9. W. J. Ward and R. M. Salemme, U. S. Patent 3780496 (1973).
10. A. Noshay and L. M. Robenson, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 1885 (1976).
11. J. Ueno, M. Watanabe, and Y. Tanaka, JP Patent 24998 (1965).
12. C. J. Kibler and G. R. Lappin, U. S. Patent 373487 (1973).
13. R. Salle and B. Sillion, FR Patent 2212356 (1974).
14. W. G. Son, S. M. Moon, J. H. Baek, D. C. Kim, J.

- L. Park, and H. Y. Song, *Polymer(Korea)*, **19**(4), 433 (1995).
15. H. Y. Song, *Polymer(Korea)*, **18**(3), 292 (1994).
16. K. Oyaizu, J. Katoh, F. Suzuki, M. Jikei, K. Yamamoto, H. Nishide, and E. Tsuchida, *Polymers for Advanced Technologies*, **2**, 155 (1991).
17. D. W. Kim, H. S. Kim, and H. S. Kim, *J. Kor. Chem. Soc.*, **30**, 60 (1986).
18. J. Heigt, M. Hell, and J. White, *Anal. Chem.*, **19**, 293 (1947).
19. C. R. Joo, "Analytical Chemistry", 2nd ed., p. 570, Heyong Sul Pub. Comp., 1975.
20. G. C. Park, "Quantitative Analytical Chemistry", 5th ed., p. 223 Tam Ku Dang, 1976.
21. M. Y. Lee et al., "Quantitative Analytical Chemistry", p. 235, Dong Meyong. Pub. Comp., 1967.
22. E. Tsuchida, K. Yamamoto, H. Nishide, S. Yoshida, and M. Jikei, *Macromolecules*, **23**, 2101 (1990).
23. E. Tsuchida, K. Yamamoto, H. Nishide, and M. Jikei, *Macromolecules*, **23**, 930 (1990).
24. H. Y. Song, K. Miyatake, and K. Yamamoto, *J. Polymer for Advanced Tech.*, **5**, 309 (1994).
25. H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges, and J. I. Kroschwitz, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", vol. 8, p.363, 365, A Wiley-Interscience Pub., 1988.