Polym⟨e⟩r(Korea) Vol. 20, No. 2, pp 288-296(1996)

방향족 폴리아미드 필름의 고온 띠연신 I. 6-amino-2-(4-aminophenyl)-4-phenyl quinoline/oxydianiline/terephthaloyl chloride 공중합체 필름

한성수 · 류원석*† · 최진현** · 박승구** · 지병철*** · 하완식** · 이철주*

영남대학교 섬유공학과, *한국과학기술연구원 고분자연구부

**서울대학교 섬유고분자공학과, ***경북대학교 염색공학과

(1995년 11월 22일 접수)

High Temperature Zone Drawing of Aromatic Polyamide Film I. 6-amino-2-(4-aminophenyl)-4-phenyl quinoline/oxydianiline/terephthaloyl chloride copolymer film

Sung Soo Han, Won Seok Lyoo*†, Jin Hyun Choi, Seung Koo Park**, Byung Chul Ji***, Wan Shik Ha**, and Chul Joo Lee***

Dept. of Textile Engineering, Yeungnam University

**Division of Polymer Researches, Korea Institute of Science and Technology*

***Dept. of Fiber and Polymer Science, Seoul National University*

****Dept. of Dyeing and Finishing, Kyungpook National University*

(Received November 22, 1995)

요 약: 6-amino-2-(4-aminophenyl)-4-phenyl quinoline (QDA)과 oxydianiline (ODA)의 투입비를 조절하여 terephthaloyl chloride와 공중합한 가용성 방향족 폴리아미드로부터 등방성 필름을 제조하였다. QDA/ODA 필름의 분자사슬을 효과적으로 배향시키기 위해 고온 띠연신 방법으로 250~400 ℃에서의 1회 띠연신하여, 투입비 6/4로 제조한 필름으로부터 최대연신비 4.0을 얻었다. 연신된 필름들의 복굴절은 0.020~0.034의 값을 나타내었는데 QDA/ODA의 투입 몰비는 분자배향에 큰 영향을 미쳤다. 400 ℃에서 최대연신된 필름의 결정배향지수가 0.88 이하인 사실로부터 이 필름들의 배향거동은 결정배향보다는 비결정배향이 우세함이 예측되었다. 필름의 인장성질은 연신비의 증가에 따라 증가하였고 400 ℃에서 QDA/ODA 6/4인 필름을 연신함에 의해서 최대인장탄성률이 약 24 GPa인 연신필름이 얻어졌다. 필름의 피브릴화 정도는 같은 온도에서 열연신된 필름들의 경우보다 낮았다.

ABSTRACT: 6-Amino-2-(4-aminophenyl)-4-phenyl quinoline (QDA) as base diamine and oxydianiline (ODA) as second diamine were copolymerized with terephthaloyl chloride to make isotropic aromatic polyamide film. Transparent and amorphous films were prepared with different QDA/ODA fractions. In order to orient molecular chains of QDA/ODA films, high temperature zone drawing method was applied at 250~400 ℃. The draw ratio of 4.0 was achieved at a mole fraction of 0.6/0.4 QDA/ODA. Birefringence of the drawn film showed the value of 0.020~0.034 and the feed mole ratio of QDA/ODA had a marked influence on the molecular orientation. From the fact that the crystal orientation index of the film drawn at 400 ℃ was below 0.88, it was supposed that the effect of amorphous orientation is more predominant than that of crystal orientation. Tensile properties of the film increased with an increase in the draw ratio. Also, the maximum tensile modulus of film up to 24 GPa was achieved by drawing QDA/ODA (6/4) film at 400 ℃. The amount of the fibrillation of

the film was relatively lower than that of films hot drawn at the same drawing temperature.

Keywords: *QDA/ODA film, high-temperature zone drawing, amorphous orientation, fibrillation.*

서 론

방향족 폴리아미드는 높은 강도와 탄성률, 뛰어난 내열성, 절연성 및 내마모성으로 인해 고성능 산업용 소재로 많이 쓰이고 있다.[1,2] 방향족 폴리아미드 소재는 현재까지 주로 섬유 소재로 많이 이용되어 왔고 또 향후에도 섬유와 펄프 형태의 사용이 주종을 이룰 것으로 여겨진다. 초기에는 강도를 높이기 위한 목적으로 직선상의 강직사슬 방향족 폴리아미드를 주로 연구해 왔고 따라서 성형을 위해 용매로 강한 무기산 등을 사용하는 단점을 안게 되었다. 현재는 일반적인 방향족 폴리아미드의 기계적 성질을 어느 정도 유지한 채 성형을 간편히 하기 위한 방법을 연구하고 있는데 이를 위해 분자쇄에 불규칙성의 단위를 도입하여 등방성 중합용액을 제조함으로써 투명한 필름의 제조가 가능해 졌고 이후 필름에 대한 연구 개발이 활발해 졌다. 방향족 폴리아미드 필름의 용도는 여러가지가 있는데 대표적인 것으로는 비디오 테이프와 같은 자기 기록 매체의 기저 필름(base film) 및 분리막 소재가 있다.

중합용매 내에서 안정한 중합용액을 만들기 위해서는 단량체가 분자쇄간의 배향을 억제하고 자유체적을 증가시켜 유기 용매에 대한 용해성을 개선할 수 있도록 부피가 큰 pendant그룹을 갖거나 또는 분자쇄 내에 회전과 굴곡이 비교적 자유로운 연결 단위를 갖고 있는 단량체 또는 굴곡성을 부여할 수 있도록 킹크가 있는 단량체를 사용한다.

방향족 폴리아미드의 등방성 중합용액으로부터 자기 기록 매체의 기저 물질로 사용하기 위한 필름을 만들기 위해서는 얻어지는 필름의 표면이 균일하고 그의 두께가 매우 얇아야 하므로 제조된 필름의 이축연신이 필수적으로 요구되나 방향족 폴리아미드는 그의 강직한 분자 특성 때문에 열연신 온도가 매우 높아 고온 열연신에 의해 얻어지는 필름들의 피브릴화를 초래하여 필름의 물성이 저하되는 단점을 가지고 있다.[3]

한편, 띠연신은 미연신 시험편에 일정한 하중을 가한 상태에서 띠열판을 시험편의 아래에서 위로 일정한 속도로 이동시켜 띠열판 내에서만 급격한 변형을 일으키게 하여 연신시키는 것으로 Yamada,[4] Kunugi[5-8] 및 Kim[9,10] 등에 의하여 주로 폴리에틸렌이나 폴리비닐알코올 같은 유연쇄고분자로 이루어진 섬유나 필름에 많이 적용되어 왔는데 이 방법은 시험편 전체에 걸쳐서 열을 받지 않고 시험편의 좁은 범위에서만 열을 받으며 또 가해 준 하중은 열을 받아 연화(softening)된 좁은 띠 부분에서만 집중적으로 작용하므로 많은 결정핵의 생성을 억제할 수 있고, 또 분자 사슬의 되접힘(back folding)을 방지하여 완전히 펼쳐진 분자사슬(fully extended chain)을 쉽게 형성할 수 있다. 이렇게 만들어진 시험편은 열적 안정성이 크고 섬유뿐만 아니라 그외 모든 고분자 재료에 적용할 수 있으며 화학 약품을 쓰지 않는다는 장점이 있다.

이 연구에서는 Friedlander 퀴놀린 합성법을[11-14] 이용하여 측쇄에 페닐렌기를 가지고 내열성이 우수한 것으로 알려진 6-amino-2-(4-amino-phenyl)-4-phenyl quinoline (QDA)과 에테르 연결 단위를 갖는 oxydianiline (ODA)을 디아민 단량체로 사용하여 이 두 단량체를 terephthaloyl chloride (TPC)와 공중합시켜 중합체를 얻어내고 이로부터 필름을 제조한 후 가능한 한 피브릴화가 덜 일어나서 균일한 표면구조를 갖는 얇은 필름을 얻어내고자 방향족 폴리아미드의 고온 열연신법보다 상대적으로 우수한 방법인 고온 띠연신법을 이용하여 필름을 연신하여 연신변수들(연신온도 및 연신하중)에 대한 방향족 폴리아미드 공중합체 필름의 띠연신 거동을 고찰하고 그의 물리적 성질들 (배향 및 인장성질)의 특성을 해석하여 기존의 고온 열연신의 결과와 비교하였다.

실 험

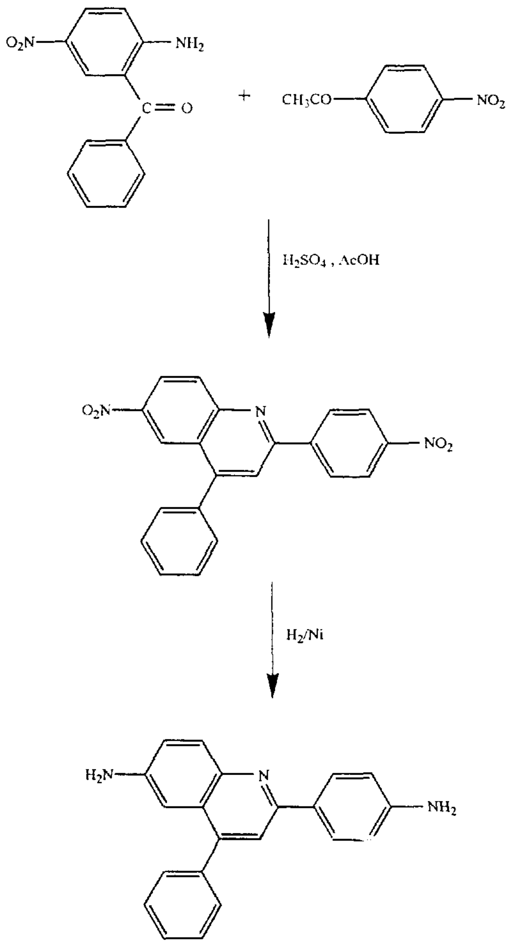
시 약. TPC(Aldrich Chem Co., Ltd)는 110 ℃에서 감압증류하여 데시케이터 안에 보관하여 사용하

였다. ODA(동양화성)는 150 ℃에서 승화시켜 정제한 후 사용하였다. N-methyl pyrrolidone (NMP) (Aldrich Chem Co., Ltd)은 200 ℃에서 24시간 동안 건조시킨 염화칼슘을 넣고 밤새 교반한 뒤 감압하 50 ℃에서 증류한 후 분자체 4 Å 존재 하에서 보관하여 사용하였고 피리딘 역시 같은 방법으로 정제하여 사용하였다. 그 밖의 시약으로는 시판 1급 및 특급품을 그대로 사용하였다.

6-Nitro-2-(p-nitrophenyl)-4-phenyl quinoline (QDN)[1-4] (Scheme 1). 교반기와 환류 냉각기가 장착된 3구 플라스크 내에서 6.33 g(0.15 mol)의 2-amino-5-nitrobenzophenone과 24.78 g(0.15 mol)의 4-nitroacetophenone을 300 mL의 아세트산에 가한 뒤 황산을 촉매로 하여 4시간 동안 교반하면서 가열하였다. 반응물을 냉각시킨 뒤 750 mL의 암모니아수와 600 mL의 냉각수의 혼합액에 부어 밝은 노란색의 침전물을 얻은 다음 여과하여 뜨거운 물과 에탄올로 번갈아 가면서 수 차례 세척한 후 dimethyl formamide에서 재결정한 다음 60 ℃에서 감압증류하여 QDN을 얻었다(m.p. 276~277 ℃, 55%).

QDN의 환원(QDA의 제조)(Scheme 1). 10 g의 QDN을 에탄올에 녹이고, 이 용액에 palladium on carbon 0.31 g을 가하였다. 여기에 hydrazine monohydrate 68 mL를 한방울씩 30분 동안 떨어뜨린 다음 16시간 동안 가열하였다. Palladium on carbon을 뜨거운 반응 혼합액에서 여과하여 제거하고 감압증류하여 에탄올을 제거한 뒤, 잔여물을 에탄올에서 재결정한 후 60 ℃에서 감압증류하여 어두운 노란색의 결정을 얻었다(m.p. 191~192 ℃). 제조된 QDA는 양성자 핵자기 공명분광분석(^{1}H-NMR spectroscopy, Bruker AM 200) 및 C.H.N 원소분석기를 사용하여 정제여부를 확인하였다.

축합중합. 염화칼슘을 NMP에 대해 2.5 g/dL로 넣고 50 ℃에서 교반하면서 완전히 녹인 후 QDA를 상온에서 정해진 부피만큼 넣고 이후 투입된 TPC에 대해 3.8 mL/0.05 mol의 비율로 피리딘을 투입하였다. TPC를 위의 용액을 -5 ℃에서 거세게 교반하면서 가한 다음 30분 정도 지나서 반응용액을 상온으로 되돌아가도록 방치하여 중합물을 얻었다. 이때 QDA와 ODA의 투입 몰비는 8/2, 7/3 및 6/4로 조절하였다.



Scheme 1. Synthesis of QDA.

열분석. 중합된 3가지의 공중합체를 각각 4-8 mg 취하여 시차주사열량계(Perkin-Elmer사, DSC-7)로 질소기류하에서 승온속도를 20 ℃/min으로 하여 550 ℃까지 측정하였다.

점성도 측정. 중합용액을 food blender에 물과 함께 넣고 교반 분쇄하고 여과한 후 60 ℃ 진공건조기에서 완전 건조시켜 중합체분말을 얻었다. 얻은 중합체 0.125 g을 97% 황산으로 용해시켜 총 25 mL가 되게 하였다(0.5 g/dL). 이 용액을 Ostwald 점도계를 이용하여 30±0.05 ℃에서 통과 시간을 측정하였다. 이를 근거로하여 각 중합체의 대수점성도(inherent viscosity, $\eta_{inh.}$)를 계산하였다.

필름의 제조. 점성도를 가지고 있는 중합액을 유리판에 부어 고르게 펼친 후 doctor-knife로 필름의 모양을 형성시킨 다음 진공 하에서 80 ℃로 6시간 동안 건조하고 5시간 동안 물에 침지하여 잔류 용매와 염을 제거하여 필름을 제조하였다.

띠연신. 완전히 건조된 필름을 Fig. 1과 같은 띠연신 장치를 이용하여 250 ℃, 350 ℃ 및 400 ℃에서 각각 1회 띠연신 하였다.

복굴절 측정. 여러 가지 연신비를 갖는 필름을 편광현미경(Nikon, Optiphot-Pol 104)을 이용하여 546 nm 파장의 백색광을 사용하여 얻은 빛의 지연을 다음 식(1)에 대입하여 복굴절을 구하였다.

$$\Delta n = \Gamma / d \qquad (1)$$

단, Δn : 복굴절, Γ : 위상지연, d : 시료의 두께.

광각 X선 회절 분석. 필름의 회절강도를 Mac Science사의 X-ray diffractometer MXP-18을 사용하여, 40 kV, 0 mA의 조건에서 니켈필터를 통과한 Cu Kα선(λ=1 5405 Å)을 이용하여 측정하였다. 방위각 방향으로 필름을 360° 회전하면서 얻은 회절피이크의 반가폭을 다음 식 (2)에 대입하여 배향지수(orientation index)를 계산하였다.

$$\text{Orientation index} = (180° - \text{half width})/180° \qquad (2)$$

인장시험. Instron 4201을 이용하여 필름의 인장탄성률을 구하였다. 연신비를 달리하여 제조된 길이 4 cm, 폭 5 mm의 필름을 5 cm/min의 cross head 속도로 개별시료당 10회 인장시험을 실시하여 얻은 10개의 응력-변형률 곡선들의 초기 5%이내의 변형률에서의 기울기들을 평균하여 인장탄성률을 구하였다.

필름의 표면구조 관찰. 필름의 표면을 편광현미경(Nikon, Optiphot-Pol 104)을 사용하여 편광 하에서 배율 200으로 관찰하였다.

결과 및 고찰

이 연구에서는 합성한 QDA의 구조를 ^{1}H-NMR 분석으로 확인하였고 (Fig. 2), QDA, ODA 및 TPC를 Scheme 2와 같은 분자식으로 축합반응시켜 방향족 폴리아미드 공중합체를 합성하였다.

ODA는 중합체의 물리적 성질을 향상시키고자 공단량체로 이용되었다. QDA/ODA 공중합체는 3가지 단량체 투입 비율을 가진 종류들(8/2, 7/3 및 6/4) 모두 대수점성도가 약 3.5~4.0 정도의 값을 나타냄으로써 비슷한 분자량을 갖는 공중합체들이 형성되었음을 예측할 수 있었고 DSC에 의한 열분석 결과 유리전이온도와 결정용융온도가 나타나지 않고 약 450 ℃ 부근에서 분해가 시작되는 것으로 보아 상당히 높은 전이온도를 가짐을 알 수 있다. 따라서 이 연구에서는 이 중합체들로부터 제조한 등방성 방향족 폴리아미드 필름들의 분자쇄를 효과적으로 배향시키기 위하여 분해온도 아래 부근인 400 ℃, 350 ℃ 및 250 ℃에서 필름들을 띠연신하였다.

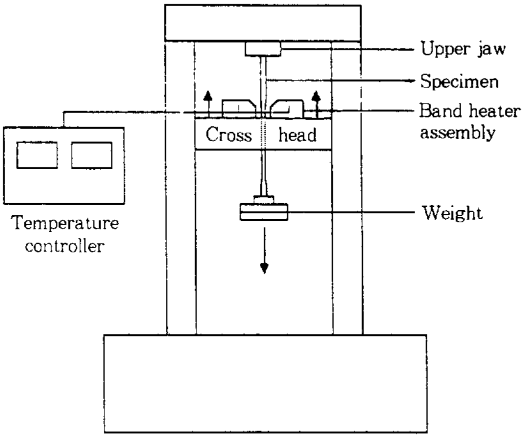


Fig. 1. Schematic representation of zone drawing apparatus.

Fig. 3은 3가지 다른 QDA/ODA 투입 비율로부터 얻어진 공중합체 필름들을 350 ℃에서 띠연신하였을 때 연신하중에 따른 연신비를 나타낸 것이다. 연신하중의 증가에 따라 QDA/ODA의 투입몰비가 6/4인 것이 연신비의 증가폭이 큰 것을 알 수 있다. 반면에 8/2인 경우는 연신하중을 12 MPa 정도까지 크게 하였음에도 불구하고 1.4배 정도까지밖에 연신되지 않았는데 이는 공중합체를 구성하는 두 성분중 QDA는 강직하고 직선상의 구조를 가짐으로써, 이것으로 구성되는 고분자사슬은 더 이상 펼쳐지기에는 어려움이 있으나 나머지 성분인 ODA는 반복단위 안에 유

연한 에테르기를 가지고 있기 때문에 사슬이 펼쳐져 연신비의 증가를 가져올 만한 잠재력을 가지고 있다고 볼 수 있다. 따라서 연신을 용이하게 하고, 연신비의 증가를 가져오는데는 ODA의 함량이 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있었다. 최대연신비 역시 ODA 함량에 예민하게 의존해서, 투입 몰비가 6/4인 경우가 4배 정도로 가장 크게 나타났으며, 투입 몰비에 따른 뚜렷한 증가 경향을 볼 수 있다 (Fig. 4).

연신거동에 미치는 인자로서 고찰할 수 있는 또 하나는 연신온도이다 일반적으로 방향족 폴리아미드는 결정용융온도를 가지지 않으며 반면에 상당히 높은 유리전이온도를 보이기 때문에 연신 또한 고온에서 이루어져야 적절한 연신비를 얻을 수 있다. Fig. 5는 연신온도가 연신비에 미치는 영향을 고찰한 것인데 QDA/ODA의 투입비가 6/4인 공중합체로부터 제조된 필름의 경우이다. 연신온도가 250 ℃와 350 ℃일

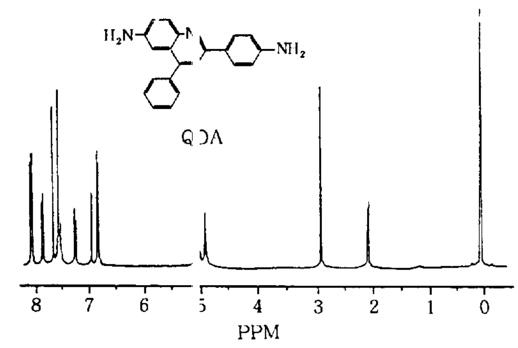


Fig. 2. ^{1}H-NMR spectrum of QDA.

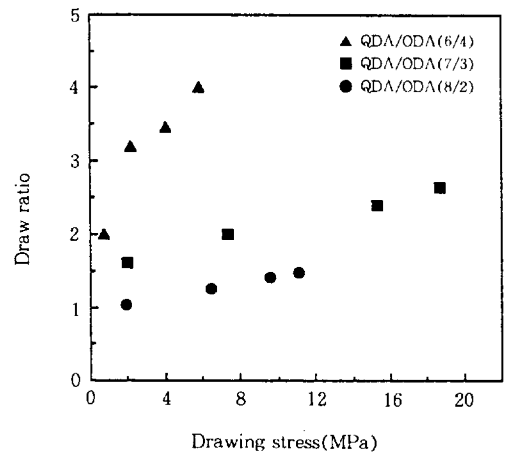
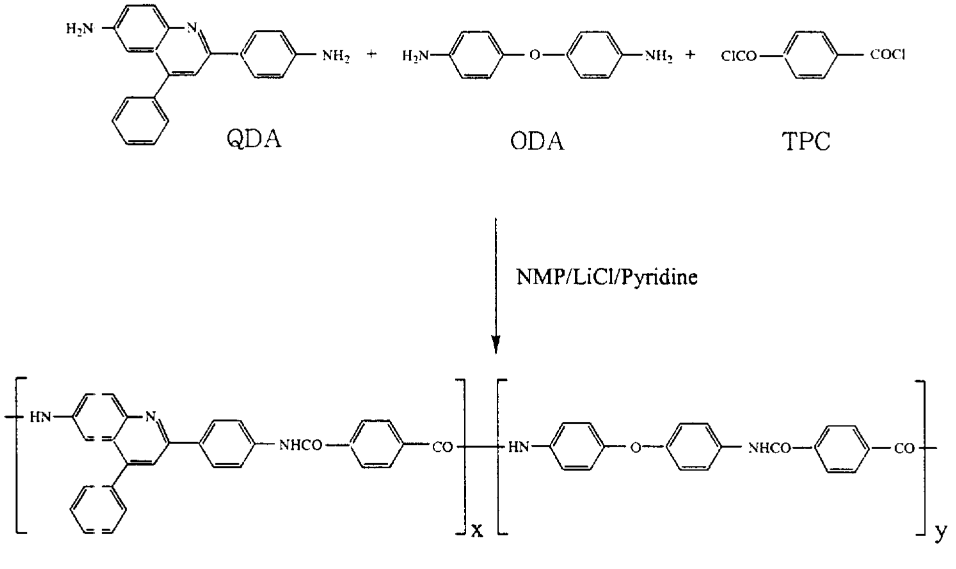


Fig. 3. Effect of feed mole ratio of QDA/ODA on the draw ratio of QDA/ODA copolymer film drawn at 350℃.



Scheme 2. Polymerization.

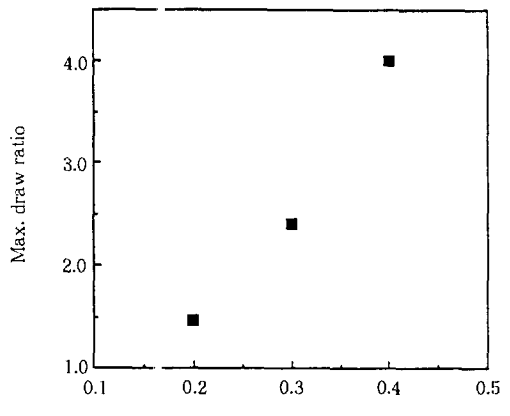


Fig. 4. Effect of feed mole ratio of QDA on the maximum draw ratio of QDA/ODA copolymer film drawn at 350 ℃.

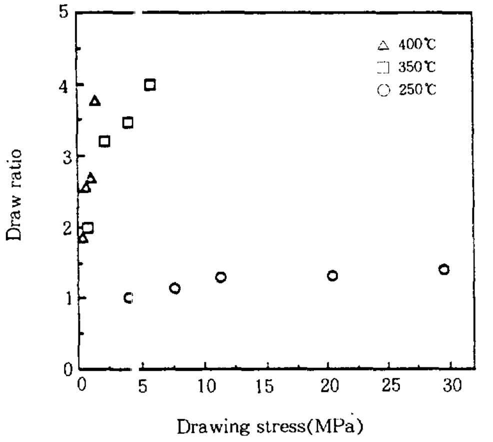


Fig. 5. Drawing temperature dependence of the draw ratio of QDA/ODA(6/4) copolymer film.

때 연신거동에 있어서 뚜렷한 변화를 발견할 수 있었다. 400 ℃일 경우는 350 ℃보다 연신비의 증가폭이 컸으나 그 차이는 작았다. 이로부터 250 ℃와 350 ℃ 사이에서 고분자 사슬이 펼쳐지기 시작하는 일련의 전이온도가 존재함을 알 수 있다. 제조된 필름은 일반적인 방향족 폴리아미드와 같이 결정영역을 충분히 가지고 있지 않은 반면에 비결정영역에 존재하는 고분자 사슬을 다량 포함하고 있기 때문에 이들이 특정온도 이상에서 유동성을 가질 때 연신이 가능하다

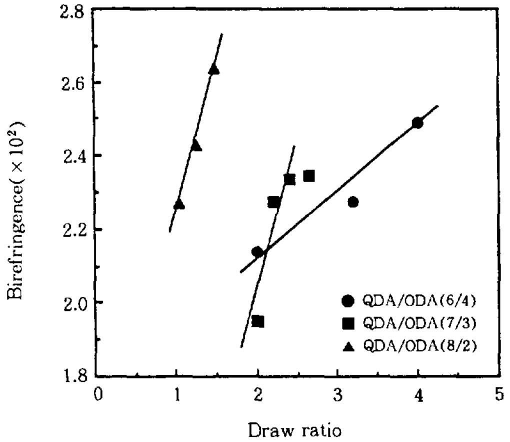


Fig. 6. Birefringence of QDA/ODA copolymer film drawn at 350℃ with different draw ratios.

고 생각된다.

Fig. 6은 연신비에 따른 분자배향의 변화를 QDA와 ODA의 성분비에 따라 고찰하기 위하여 350 ℃에서 연신한 필름의 연신비에 대한 복굴절을 보인 것이다. QDA의 성분이 가장 많은 공중합체(QDA/ODA, 8/2)로부터 형성된 필름의 경우가 가장 높은 배향도를 보일 뿐만 아니라, 연신비에 따른 증가폭도 컸다. QDA는 강직한 사슬을 이루는 단위이기 때문에 이것이 많이 포함된 필름일수록 충분한 연신을 시키는데 어려움이 있으나, 비교적 작은 연신으로도 충분한 사슬의 펼침과 급격한 배향이 가능함을 알 수 있는 반면, ODA 성분이 상대적으로 많이 포함된 필름은 연신을 충분히 해줌으로써 배향도를 증가시킬 수 있음을 알 수 있다.

Fig. 7은 연신온도가 분자배향에 미치는 영향을 알아보기 위하여 QDA/ODA의 투입비가 6/4인 공중합체의 연신비에 대한 복굴절을 보인 것으로 연신온도 차이는 50 ℃ 정도 밖에 나지않으나 복굴절값의 큰 차이가 나고 있는데 이로부터 350 ℃와 400 ℃사이(DSC 측정 결과 이 중합체의 분해개시온도 부근보다 조금 낮은 영역)에 띠연신에 의하여 큰 차이가 나타나는 임계온도영역이 존재함을 예측할 수 있었다.

Fig. 8은 연신비에 따른 인장탄성률의 변화를 QDA와 ODA의 성분비에 따라 고찰한 것으로서, Fig. 6과 비슷한 경향을 보이고 있다. 분자배향이 필

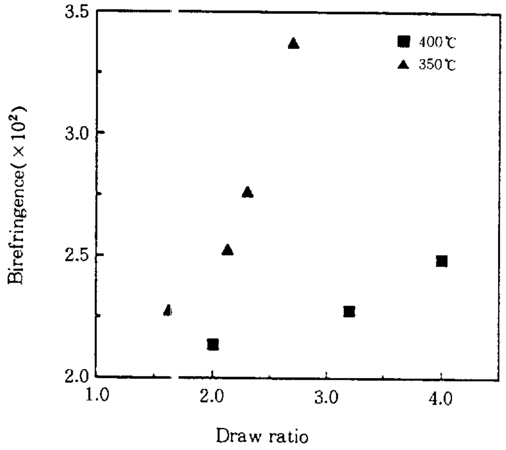


Fig. 7. Birefringence of QDA/ODA(6/4) copolymer film drawn at two different temperatures with different draw ratios.

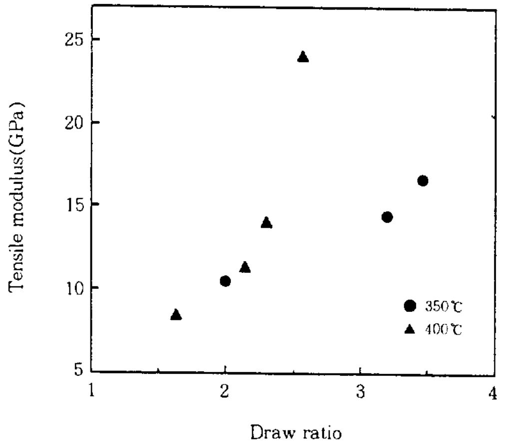


Fig. 9. Tensile modulus of QDA/ODA(6/4) copolymer film drawn at two different temperatures with different draw ratios.

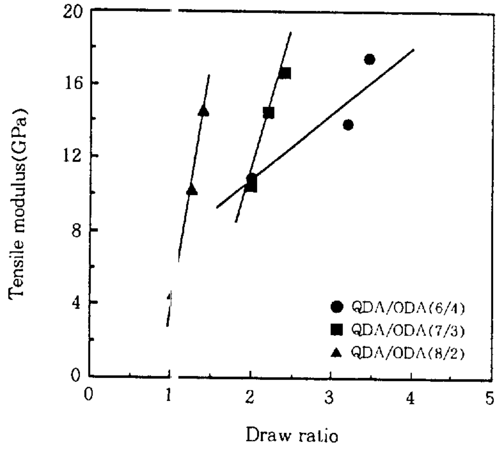


Fig. 8. Tensile modulus of QDA/ODA copolymer film drawn at 350 ℃ with different draw ratios.

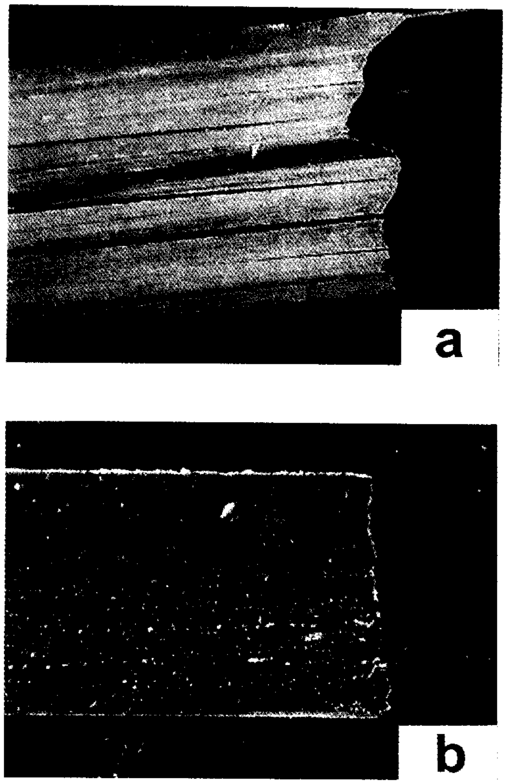


Fig. 10. Polarizing micrographs of the surfaces of hot-drawn QDA/ODA(6/4) copolymer films at 400 ℃ : a, drawn ; b, undrawn.

름의 물리적 성질, 즉 인장강도나 인장탄성률에 직접적인 영향을 주는 것은 이미 알려진 사실로서 QDA가 많이 포함되어서 연신비에 따른 배향성의 상승이 큰 필름의 경우가 상대적으로 그렇지 못한 경우보다 인장탄성률의 큰 증가를 보인 반면 최대 인장탄성률은 ODA가 많이 포함되어서 큰 연신비를 낼 수 있었던 QDA/ODA (6/4)인 경우가 17 GPa 정도로서 가장 컸다.

Fig. 9는 연신비에 따른 인장탄성률의 변화를 연신

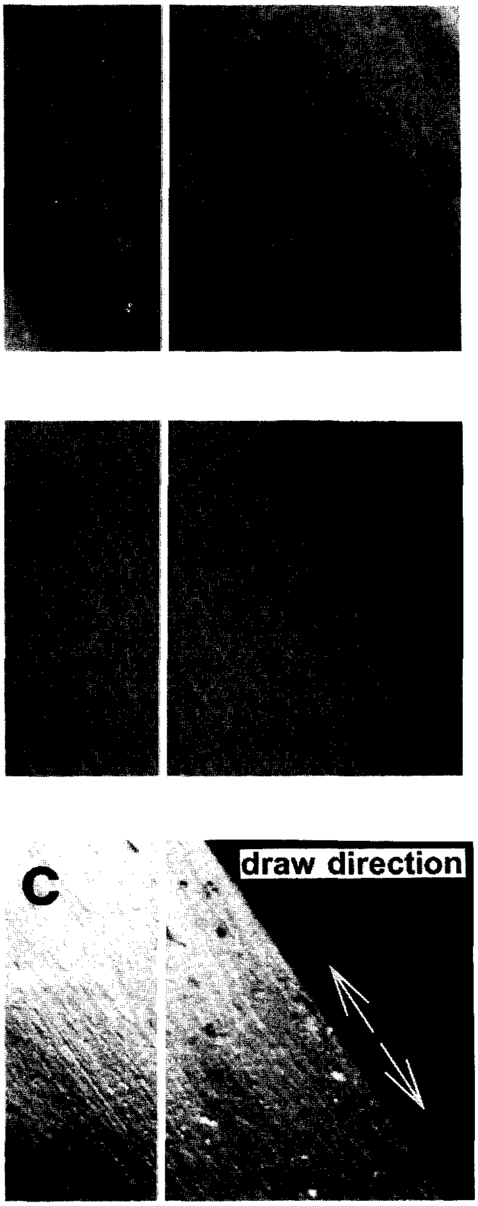


Fig. 11. Polarizing micrographs of the surfaces of zone-drawn QDA/ODA(6/4) copolymer films at 400 ℃ having draw ratios of 1(a), 2(b), and 4(c).

온도에 따라 고찰한 것으로 400 ℃의 경우가 큰 값을 나타내었고 이는 Fig. 7의 결과와 잘 일치하였으며 최대치는 약 24 GPa이었다.

Fig. 10은 제조된 필름을 동일 온도에서 열연신하였을 때의 표면구조를 편광현미경으로서 관찰한 것으로서, 일정한 연신비를 얻기 위해 고온에서 연신함으로써 필름이 전반적으로 경화성을 가짐에 따라 표면 피브릴화가 진행되어, 연신 방향으로 갈라진 구조를 볼 수 있다. 이것은 고온 열연신 필름의 경우 일반적으로 지적되고 있는 문제점으로서 우수한 물리적 성질을 갖는 자기 기록 매체의 기저 필름으로 사용하기 위한 방향족 폴리아미드 필름을 제조하는데 있어서 필히 해결돼야 할 단점이다. Fig. 11은 동일 온도에서 띠연신한 필름의 표면구조로서 피브릴화에 의한 갈라진 모습은 거의 발견할 수가 없는데 이는 연신온도가 높더라도 국부적인 부분에만 열을 가하여 순간적인 연신을 연속적으로 행하여 필름 전체가 경화되는 현상을 방지하였기 때문인 것으로 예측된다. 이 연구에서는 광각 X선 회절분석을 이용하여 연신된 필름들의 결정배향지수를 구하였는데 400 ℃에서 4배 연신된 시료의 경우 약 0.88의 최대값을 나타내었고 0.90 이상의 값은 얻어지지 않았으나 복굴절값은 상당 수치 이상 큰 값을 나타낸 사실로부터 이 연구의 필름들의 배향거동은 결정배향보다는 주로 비결정 배향이 우세함을 예측할 수 있었다.

결 론

유기용매에 용해가 가능한 방향족 폴리아미드를 중합하는데 있어서 QDA와 ODA를 디아민으로 사용하여 TPC와 공중합하였고, QDA와 ODA의 투입 몰비가 다른 여러가지 공중합체로부터 등방성의 투명한 방향족 폴리아미드 필름을 제조하였다.

제조된 필름들은 연신온도를 250 ℃, 350 ℃ 및 400 ℃로 하여 1회 띠연신되었는데, 연신비는 QDA/ODA가 6/4인 경우가 가장 컸으며, 최대연신비는 400 ℃에서 4배 정도로 나타났다. 분자의 배향성을 알아보기 위해 복굴절을 측정한 결과 QDA/ODA가 8/2인 공중합체로부터 형성된 필름이 비교적 작은 연신으로 가장 좋은 배향도를 나타내었으며, ODA의 함량이 많아질수록 연신비와 배향도가 완만히 증가하였다. 인장탄성률 역시 복굴절과 마찬가지의 경향을 나타내었고, 400 ℃에서 연신한 QDA/ODA가 6/4인 필름의 경우 인장탄성률은 24 GPa정도인 것으로

나타났다. 연신된 필름의 표면을 관찰한 결과 일반적인 고온 열연신에서 지적되었던 피브릴구조는 동일 온도에서 띠연신한 필름의 경우 상대적으로 현저하게 감소되었음을 확인하였다.

참 고 문 헌

1. G. Tesoro, *Polymer News,* **10**, 202 (1985).
2. M. G. Northolt, *Eur. Polym. J.,* **10**, 799 (1974).
3. C. J. Lee, S. K. Park, S. Y. Kim, Y. J. Lee, B. G. Min, T. W. Son, and B. C. Kim, *Polym. Inter.,* **36**, 203 (1995).
4. K. Yamada and M. Takayanagi, *J. Appl. Polym. Sci.,* **27**, 2091 (198).
5. T. Kunugi and I. Akiyama, *Polymer,* **23**, 1199 (1982).
6. T. Kunugi and A. Suzuki, *J. Appl. Polym. Sci.,* **26**, 1951 (1981).
7. T. Kunugi and S. Tikuta, *Polymer,* **23**, 1983 (1982).
8. T. Kunugi and S. Ohmori, *Polymer,* **29**, 814 (1988).
9. S. Y. Kim, S. S. Han, and K. S. Choi, *J. Korean Soc. Text. Eng. Chem.,* **26**, 12 (1986).
10. S. Y. Kim, B. C. Ji, and W. S. Yoon, *J. Korean Fib. Soc.,* **30**, 379 (1993).
11. Y. Imai, E. F. Johnson, T. Katto, M. Kurihara, and J. K. Stille, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.,* **13**, 2233 (1975).
12. J. K. Stille, J. F. Wolfe, S. O. Norris, and W. Wrasidlo, *Polym. Prepr.,* **17**, 41 (1976).
13. G. Kempter and S. G. Hirshberg, *Chem. Ber.,* **98**, 419 (1965).
14. E. A. Fehnel, *J. Heterocyclic Chem.,* **31**, 2899 (1966).