

PPS의 중합에 미치는 *N*-Cyclohexyl-2-pyrrolidinone 용매 효과

최 영 경 · 김 무 송 · 서 관 호[†]

경북대학교 고분자공학과

(1997년 5월 30일 접수)

The Effect of *N*-Cyclohexyl-2-pyrrolidinone as a Solvent on the Polymerization of Poly(phenylene sulfide)

Young-Kyung Choi, Moo-Song Kim, and Kwan-Ho Seo[†]

Department of Polymer Science, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

(Received May 30, 1997)

요약: Poly(phenylene sulfide) (PPS)의 상업적 제조에서는 용매로서 *N*-methyl-2-pyrrolidinone (NMP)가 사용되어져 왔다. 그러나 본 연구에서는 NMP 보다 끓는점 및 극성이 높은 *N*-cyclohexyl-2-pyrrolidinone (CHP)를 NMP 대신 용매로 사용하여 PPS를 제조하였다. 특히 CHP는 금속이온을 효과적으로 용매화시킴으로써 친핵성 반응물의 반응성을 증가시킬 것으로 기대하였다. 즉 CHP를 용매로 이용하였을 때 PPS 중합에 관계하는 반응시간, 물, 반응온도, 단량체의 당량비의 효과를 조사하였다. Phillips 공정을 통한 CHP내에서의 PPS 합성의 최적 조건은 본 성점도와 수율을 함께 고려하여 결정하였다. 그리고 이 결과를 NMP에서의 것과 비교하였다. 그 결과 CHP를 NMP 대신 용매로 사용한 경우 최적 조건에서의 수율은 그다지 증가하지 않았으나, 수율과 점도를 함께 고려할 때 CHP 용매가 NMP보다 더 PPS 합성에 효과적이었다.

ABSTRACT: *N*-methyl-2-pyrrolidinone (NMP) has been used in the commercial synthesis of poly(phenylene sulfide) (PPS) as a solvent. In this study, however, we attempted to the synthesis of PPS by using *N*-cyclohexyl-2-pyrrolidinone (CHP) instead of NMP. CHP has higher boiling point and polarity than NMP. Especially, the reactivity in CHP may be ascribed to effective solvation of metal ion rendering the anion very reactive toward nucleophilic substitution. The effect of polymerization time, water contents, polymerization temperature and stoichiometric ratios of monomers on the polymerization behavior of PPS in the CHP were studied. From the study of polymerization behavior in the synthesis of PPS with Phillips process in CHP, optimum polymerization condition was determined in view of inherent viscosity and conversion. This result was compared with that of NMP. Conclusively, conversion of PPS was not so much promoted in the CHP solvent in each condition. Considering both conversion and viscosity, however, the CHP solvent proved more effective on the polymerization of PPS than the NMP.

Keywords: poly(phenylene sulfide) [PPS], *N*-cyclohexyl-2-pyrrolidinone (CHP), viscosity, conversion, Phillips process.

서 론

Poly(phenylene sulfide) (PPS) 수지는 방향족 고리와 황원소로 연결된 단순구조의 열가소성 고분자 물질로써 내열성, 내약품성, 난연성 등이 탁월하고, 고강도, 내크립성, 절연성 및 내피로성 등의 기계적 물성도 매우 우수하다. 따라서 PPS는 대표적인 고성능 특수 엔지니어링 플라스틱의 하나로 전기/전자부품, 자동차를 비롯한 기계부품, 항공기 재료뿐만 아니라 더 나아가 우주산업 등 내열성과 내약품성이 고도로 요구되는 제품 등으로 점차 적용 범위가 확산되어 가는 추세이다.

PPS의 역사는 1888년 Friedel-Crafts 반응의 부산물로 처음 발견된 후 1948년 Macallum에 의해 본격적인 연구가 시작되었다.¹ 1967년 Lenz 등은 cuprous thiophenoxide의 자체 축합중합에 의한 PPS의 중합법을 발표하였으나 부산물의 제거가 용이하지 못하였고, 분자량이 낮아 상업화되지 못했다.² 1967년 Edmond와 Hill은 *p*-dichlorobenzene과 sodium sulfide를 단량체로 사용하여 극성용매 내에서 PPS를 중합하는 방법을 발표하였고,³ 미국의 Phillips Petroleum사는 1973년 이 방법을 이용하여 Ryton이라는 이름으로 PPS의 상업적 생산을 시작하였다. 이 방법은 비교적 저렴한 단량체를 이용하여 간단한 공정으로 PPS를 얻을 수 있는 반면 중합물의 용해도 저하로 인한 조기침전으로 높은 분자량의 PPS를 얻기가 힘들고,⁴ 이것이 충격강도 등의 물성 저하의 원인이 되고 있다. 따라서 상용 PPS 수지는 산소 존재 하에서의 경화공정을 거치거나 유리섬유나 무기첨가제와 함께 혼합하여 성형재료로 공급된다.^{5,6} 그 외 직쇄형의 고분자량의 PPS를 얻기 위해 중합조제를 사용하는 등,⁷ 새로운 합성법 등이 소개되고 있다. 특히 최근 sulfide 결합 대신 sulfonium cation 결합을 갖도록 하여 용해성을 부여하는 산화중합법⁸⁻¹⁰ 및 개환중합법¹¹ 등으로 분자량 20만 이상의 고분자량 PPS를 얻었다. 그러나 이러한 방법들은 기존의 공업적 생산공정을 이용할 수 없고, 사용되는 원료들이 공업화되어 있지 않다는 결점을 가지고 있다.

본 연구자들은 기존의 Phillips 공정을 그대로 이용하면서 Phillips 공정의 용매로 사용되는 *N*-methyl-2-pyrrolidinone (NMP) 대신 좀 더 극성이 크고 끓

는점이 높은 용매인 *N*-cyclohexyl-2-pyrrolidinone (CHP)을 용매로¹² 사용하여 PPS를 제조하면 용매에 의한 용해도의 향상을 통해 반응이 좀 더 안정화되어 PPS의 초기침전을 줄이고, 반응을 지속시킬 수 있을 것이므로 보다 높은 분자량의 PPS를 제조할 수 있을 것으로 생각하였다. 따라서 본 연구에서는 PPS 제조에서 CHP 용매의 효과를 중합시간, 온도, 첨가되는 물의 양 및 단량체 공급비를 바꾸면서 점도 및 수율의 관점에서 조사하였다.

실 험

시 약. 본 실험에서 사용된 sodium sulfide·5H₂O는 Showa Chemical Co.의 시약급을 진공건조기에서 열을 가하여 완전히 건조시킨 후 TGA를 통해 완전 건조되었음을 확인하고 다시 적정량의 물을 첨가하여 사용하였다. 단량체로 사용된 *p*-dichlorobenzene (DCB)과 용매로 사용된 CHP, 그리고 점도 측정시 용매로 사용된 1-chloronaphthalene은 Aldrich Chemical Co.의 시약급을 그대로 사용하였다. 중합시 또 다른 용매로 사용한 NMP는 공업용을 여러회 반복 정제하여 사용하였으며 미반응 단량체 제거를 위해 사용된 아세톤 및 메탄올은 석산화학공업의 시약급을 사용하였다.

중 합. PPS의 합성법은 다음의 그림에서처럼 Phillips 공정과 동일한 경로로 행해졌다. 수분량을 조절한 sodium sulfide (SS)와 *p*-dichlorobenzene, 일정량의 단량체, 그리고 150 mL의 용매를 함께 고압반응기에 넣고 밀폐시킨 후 반응기내를 아르곤 기류로 치환하였다. 그 후 반응기를 교반시키면서 중합조건을 달리하여 중합을 진행하였고, 일정 반응시간 후 반응기를 급냉하여 반응을 중단시켰다. 반응 혼합물은 미 반응된 단량체의 제거와 제조된 고분자의 침전을 위해 메탄올에 24시간 교반시켰다. 반응의 부산물로 생성된 염 및 수용성 물질의 제거를 위해 끓는 물과 아세톤으로 5회 반복 세척을 행한 후 100 °C에

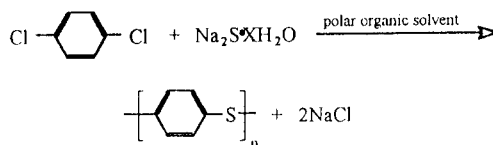


Table 1. Thermal Properties of PPS by DSC and TGA

degradation starting temperature (°C)	maximum degradation temperature (°C)	% of residues at 1000 °C
547.73	586.58	52.63
T_g (2nd) (°C)	T_{cc} (2nd) (°C)	T_m (2nd) (°C)
91	231	278
T_{mc} (2nd) (°C)	ΔH_{cc} (J/g)	ΔH_{mc} (J/g)
128	46.21	18.43
		1.38

T_g : Cold crystallization temperature.

T_{mc} : Melt crystallization temperature.

ΔH_{cc} : Specific enthalpy of crystallization at T_{cc} .

ΔH_{mc} : Specific enthalpy of crystallization at T_{mc} .

서 48시간 진공 건조시켰다. 이상의 방법은 CHP 용매와 NMP 용매에서 동일하게 행하여졌다.

분석. 중합된 PPS의 열적 성질은 DuPont thermal analyzer DSC-2000과 thermogravimetric analyzer TGA-2100을 이용하여 승온속도를 각각 20 °C/min와 30 °C/min로 하여 질소기류 하에서 측정하였다.

합성된 중합체들을 KBr을 사용하여 Midac FT-IR로 특성 피크를^{13,14} 확인하였다.

중합체의 본성점도 (inherent viscosity)는 1-chloronaphthalene 용매를 이용하여 210 °C에서 0.4 g/dL의 농도로 Ubbelohde 점도계를 사용하여 측정하였다.

결과 및 고찰

중합체의 열적 성질. Table 1은 CHP 용매내에서 같은 물비의 단량체를 넣고 270 °C, 3시간 30분 동안 반응시킨 후 얻어진 PPS의 TGA, DSC 결과이다. 시판되고 있는 PPS의 경우 550 °C 내외의 열분해 온도와 270에서 290 °C 정도의 T_m , 80에서 90 °C 정도의 T_g 를 나타내고 있다. CHP를 이용하여 실험실에서 얻어진 중합체는 580 °C 이상의 열분해 온도와 90 °C 내외의 유리전이온도 등 기존의 시판되는 PPS와 같은 열적 성질을 보여주고 있다.

중합특성. 고온, 고압 하에서 제조되는 PPS는 시료 채취의 어려움 등으로 반응기구를 밝혀 내는데 어려움이 있어 왔다. 지금까지 제안된 반응기구 중에서는 수화물 상태인 sodium sulfide가 NMP 용매와

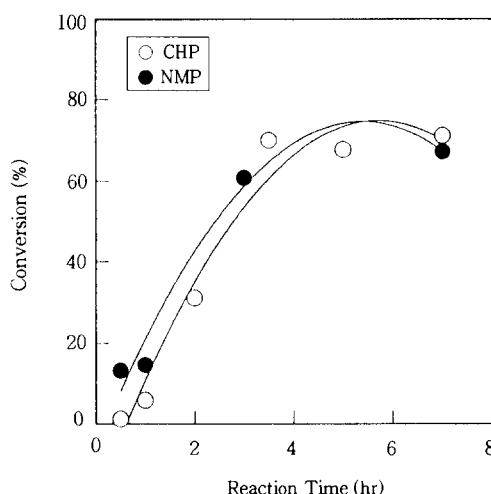


Figure 1. Effect of reaction time on the conversion of PPS; $\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{XH}_2\text{O}$ ($X=4.3$) was used, mole ratio SS/DCB=1/1, reaction temperature 250 °C (●), 270 °C (○).

반응하여 sodium 4-(*n*-methylamino)-butanoate (SMAB)와 NaSH 혼합물이 되고, 이것이 반응의 활성중심으로 작용하는 addition-elimination 단계 반응에 의한 $\text{S}_\text{N}\text{Ar}$ mechanism이 가장 유력하다.¹⁵ 즉 용매로 사용되는 NMP가 반응의 활성체로 반응에 관여하는 것이다. 그러므로 용매에 대한 조사와 실험이 요구된다. 또 PPS의 경우는 보통의 축합중합과는 다른 반응특성을 나타내고 있다고 알려져 있다.^{16,17} 이로 인해 또다른 용매로 사용된 CHP내에서의 반응특성을 NMP와 비교, 조사할 필요가 있다. 본 실험에서는 중합특성을 조사하기 위해 시간별, 온도별, 당량비별, 물의 양에 따른 수율과 점도를 측정하고, CHP 용매에 대한 적절한 중합조건을 조사하였다.

Fig. 1은 중합시 용매로써 NMP와 CHP를 이용하여 각각 250 °C와 270 °C에서 같은 물비의 단량체로 중합하여 얻어진 PPS의 반응시간에 따른 수율에 대한 그래프이다. 반응초기의 경우 NMP에서 합성한 경우가 CHP에서보다 높은 수율을 나타내었다. 이것은 극성용매에 의한 용매화로 금속 착이온 뿐만 아니라 반응 활성체 역시 안정화되기 때문이다. 그러므로 반응초기에는 낮은 수율을 보이지만 반응시간이 길어질수록 NMP에서보다 CHP에서의 반응이 초기침전이 줄고 더 안정화됨으로 인해 중합이 지속되고 수율

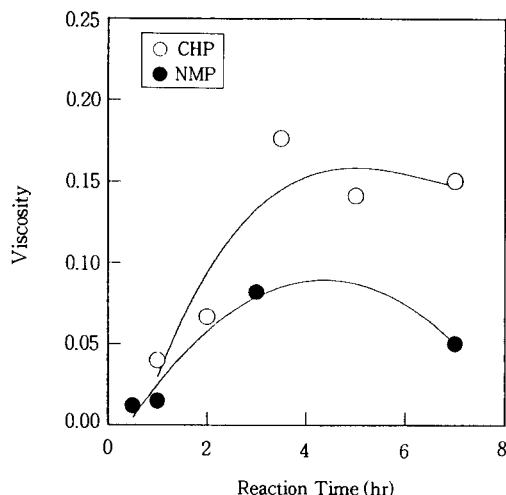


Figure 2. Effect of reaction time on the inherent viscosity of PPS; mole ratio SS/DCB=1/1, reaction temperature 250 °C (●), 270 °C (○), reaction time 3.5 hrs.

도 점차 증가되는 결과를 보였다. 각각의 용매에 대해 분자량의 척도로 사용된 점도의 결과는 Fig. 2에서 나타내고 있다. 수율과 달리 점도의 경우는 전시간 영역에 걸쳐 CHP에서 더 큰 값을 보였다. 이 결과는 CHP내에서의 반응속도는 NMP에서보다 느리지만 CHP 용매로 인해 반응사슬이 더 안정화되어 성장이 지속될 수 있음을 보여준다.

중합온도에 따른 결과를 Fig. 3 그리고, Fig. 4에서 나타내었다. 중합온도에 따른 수율은 CHP 용매에서의 중합이 낮은 결과를 보였지만 점도는 더 큰 값을 나타내었다. PPS의 중합은 경제적인 측면에서 240 °C 이상에서 중합하는 것이 수율과 점도면에서 유리하다고 알려져 있다.¹⁸ 본 실험에서 얻어진 결과로 CHP 용매내에서는 고온에서도 더 안정하게 반응이 이루어지는 것을 추측할 수 있다. 그러나 CHP 경우도 300 °C 이상의 고온에서 생성된 PPS는 변색 현상이 나타나고 수율과 점도가 감소하는 등 불안정한 중합결과를 보이고 있다. 위의 중합조건에서 수율과 점도를 동시에 고려해 볼 때 NMP의 경우 250 °C 전후가 가장 유리한 중합온도인 반면 CHP 경우는 270~290 °C가 가장 적당한 중합온도라고 생각되어진다. 그러므로 이후의 실험에서는 NMP의 경우는 250 °C, CHP의 경우는 270 °C에서 실험을 행하였다.

Fig. 5와 Fig. 6에서는 3시간 30분 동안 PPS를

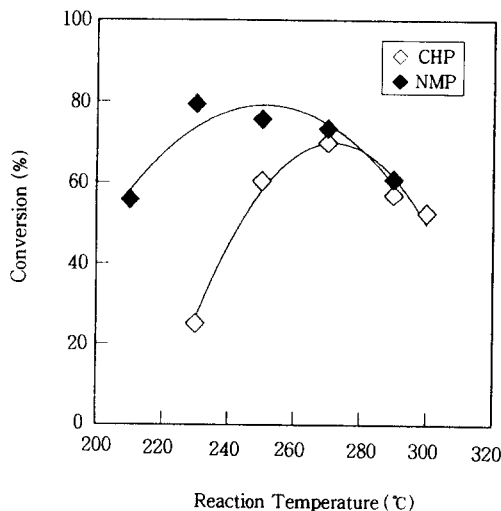


Figure 3. Effect of reaction temperature on the conversion of PPS; $\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{XH}_2\text{O}$ ($X=4.3$) was used, mole ratio SS/DCB=1/1, reaction time 3.5 hrs.

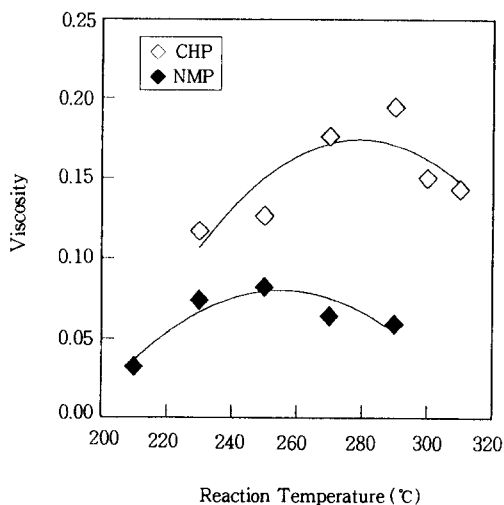


Figure 4. Effect of reaction temperature on the inherent viscosity of PPS; $\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{XH}_2\text{O}$ ($X=4.3$) was used, mole ratio SS/DCB=1/1, reaction time 3.5 hrs.

합성할 때 sodium sulfide (SS)와 DCB의 조성에 따른 점도와 수율의 변화를 나타내었다. 이 결과에서도 수율면에서는 NMP가 조금씩 높은 값을 나타낸 반면 점도는 CHP가 더 큰 값을 보였다. 또한 NMP와 CHP 모두 SS가 좀더 과량으로 들어갔을 때가 더 유리하였다. 이것은 SS의 흡습성과 $\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{XH}_2\text{O}$

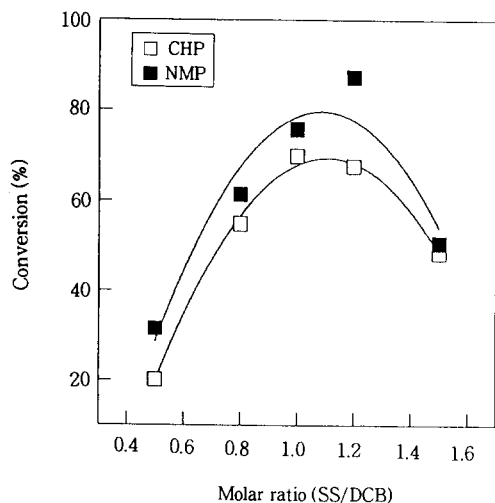


Figure 5. Effect of monomer mole ratio on the conversion of PPS; $\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{XH}_2\text{O}$ ($X=4.3$) was used, reaction temperature 250 °C (■), 270 °C (□), reaction time 3.5 hrs.

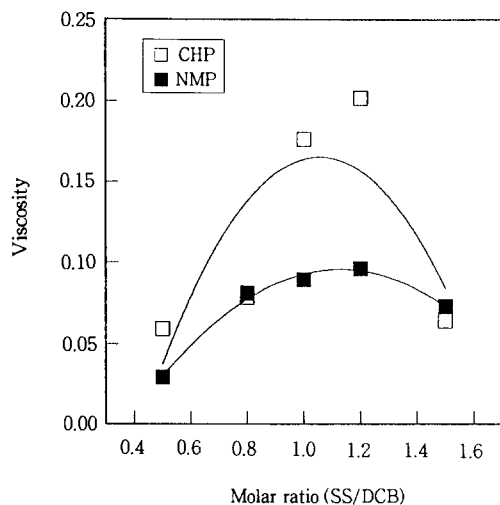


Figure 6. Effect of monomer mole ratio on the inherent viscosity of PPS; $\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{XH}_2\text{O}$ ($X=4.3$) was used, reaction temperature 250 °C (■), 270 °C (□), reaction time 3.5 hrs.

내의 소량의 NaSH의 존재, 혹은 SS가 용매와 반응하여 thiolate 음이온을 형성하는데 사용되기 때문일 것이다.¹⁷

PPS 합성시 수화물 상태인 SS가 NMP 용매와 반응하여 실험식 $\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{NMP} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 로 나타낼 수 있는

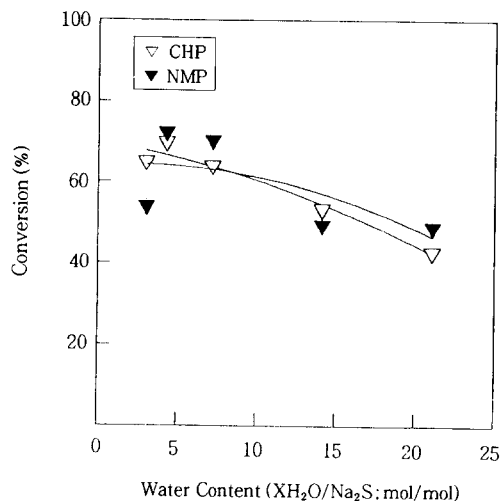


Figure 7. Effect of water content on the conversion of PPS; mole ratio SS/DCB=1/1, reaction temperature 250 °C (▼), 270 °C (▽), reaction time 3.5 hrs.

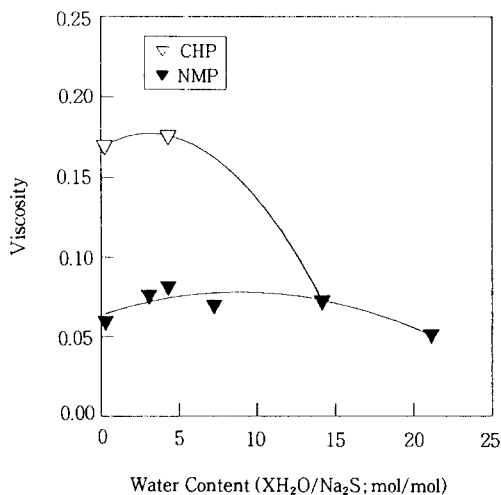


Figure 8. Effect of water content on the conversion of PPS; mole ratio SS/DCB=1/1, reaction temperature 250 °C (▼), 270 °C (▽), reaction time 3.5 hrs.

SMAB-NaSH 혼합물이 반응의 초기에 친핵제로 작용함이 알려져 있고,^{17,19} 첨가제로써 물을 사용하여 용매의 성질을 변화시킴으로써 분자량을 증가시킬 수 있음이 문헌에 보고되어 있다.^{20,21}

Fig. 7과 Fig. 8은 물의 량에 따른 수율과 점도의 변화를 나타낸 그래프이다. 이때 각 용매의 수분함량

Table 2. Effect of Solvents on the Conversion and Inherent Viscosity of PPS

solvent	conversion (%)	inherent viscosity ^a (dL/g)
NMP	73.4	0.082
NMP/CHP	70.5	0.127
CHP	69.9	0.176

^a Measured in 1-chloronaphthalene at 210 °C.

Reaction condition : Reaction temp.(270 °C) feed ratio ([SS] : [DCB]=1 : 1) reaction time (3.5 hr).

Table 3. Effect of Reaction Condition of PPS in the CHP

sample no.	reaction temperature (°C)	reaction time (hr)	mole ratio [SS]: [DCB]	water content (XH ₂ O)	conversion (%)	inherent viscosity ^a (dL/g)
PPS- 1	230	3.5	1 : 1	4.3	25.1	0.117
PPS- 2	250	3.5	1 : 1	4.3	60.4	0.127
PPS- 3	270	3.5	1 : 1	4.3	69.9	0.176
PPS- 4	290	3.5	1 : 1	4.3	57.1	0.195
PPS- 5	300	3.5	1 : 1	4.3	52.7	0.150
PPS- 6	310	3.5	1 : 1	4.3	27.9	0.143
PPS- 7	270	0.5	1 : 1	4.3	1.3	0.017
PPS- 8	270	1	1 : 1	4.3	5.8	0.040
PPS- 9	270	3.5	1 : 1	4.3	69.9	0.176
PPS-10	270	5	1 : 1	4.3	67.6	0.141
PPS-11	270	7	1 : 1	4.3	71.0	0.150
PPS-12	270	3.5	0.5 : 1	4.3	20.2	0.059
PPS-13	270	3.5	0.8 : 1	4.3	54.9	0.079
PPS-14	270	3.5	1 : 1	4.3	69.9	0.176
PPS-15	270	3.5	1.2 : 1	4.3	67.6	0.202
PPS-16	270	3.5	1.5 : 1	4.3	48.6	0.064
PPS-17	270	3.5	1 : 1	0.23	63.7	0.170
PPS-18	270	3.5	1 : 1	4.3	69.9	1.176
PPS-19	270	3.5	1 : 1	7.2	64.0	-
PPS-20	270	3.5	1 : 1	14.2	53.4	0.073

^a Measured in 1-chloronaphthalene at 210 °C.

은 전자 Karl-Fischer 적정장치를 이용하여 측정하였고, SS의 경우는 90 °C에서 20시간의 진공건조를 행하여 일정량의 수분을 제거하고 TGA를 이용하여 남아 있는 수분량을 조사한 후 필요한 양만큼 물을 첨가하여 중합하였다. 같은 몰수의 단량체를 넣고 일정시간 동안 물의 양을 다르게 하면서 얻어진 결과에서 수율은 NMP와 CHP에서 큰 차이를 보이지 않고 있다. 그러나 점도는 NMP의 경우가 전 영역에서 비

슷한 값을 보이고 있는데 비해 CHP의 경우는 물의 함량이 증가되면서 점도가 급격히 감소하는 결과를 나타내었고, 물의 양이 단량체 대비 10 mol% 이상에서는 짙은 갈색의 중합체가 얻어졌다. 이 결과는 CHP에서와 NMP에서의 물에 의한 용매의 성질변화가 다르게 진행되기 때문인 것으로 추정된다. 그리고, 각 경우에서 모두 물이 어느 정도까지 증가되면 수율과 점도가 증가하지만 물의 양이 단량체 대비 5 mol% 이상으로 증가됨에 따라서는 용해도의 감소로 인하여 수율과 점도가 감소하는 결과를 보였다.

Table 2는 NMP와 CHP 혼합용매를 사용하였을 경우의 수율과 점도를 나타낸 것이다. 혼합용매를 사용했을 경우가 NMP만을 사용했을 경우보다는 중합에 효과적이었으나 CHP 단독으로 사용한 것과 혼합용매를 사용한 것을 비교하면 수율 면에서는 혼합용매에서 중합한 경우가 약간 증가하는 현상을 보였을 뿐으로 수율과 점도를 함께 고려할 때, CHP 단독으로 사용하는 것이 PPS 합성에 더 효과적이었다.

Table 3에서는 CHP 용매내에서 얻어진 PPS의 반응조건에 따른 수율과 점도를 전체적으로 보여주고 있으며, 점도와 수율을 함께 고려함으로써 각 중합환경에 따른 최적 중합조건을 구할 수 있다.

결론

본 실험에서는 기존의 Phillips 공정을 이용하여 PPS를 제조할 때 중합용매로 사용되는 NMP 대신, *N*-alkyl-2-pyrrolidinone 구조를 가지면서 극성이 NMP보다 큰 CHP 용매를 PPS 중합에 사용하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

중합시간, 중합온도, 단량체의 몰비, 물의 량 등 각 중합조건에 걸쳐 NMP 용매에 비해 CHP 용매를 사용하여 PPS를 제조할 경우 수율은 증가하지 않았다. 그러나, 반응을 6시간 이상 지속시킬 경우는 수율이 오히려 CHP에서 더 높은 값을 나타내었다. 반면, 분자량의 척도인 점도는 각 중합조건에 걸쳐 NMP보다 CHP에서 더 높은 값을 보였다. 또한 CHP 용매 단독으로 사용하는 경우가 CHP와 NMP의 혼합용매를 사용할 경우보다 분자량 향상에 더 효과적이었다. 결론적으로, 점도와 수율을 함께 고려할 때 NMP 용매보다 CHP 용매가 PPS의 합성에 더 효과적인 것으로

로 평가되었다.

CHP를 이용하여 PPS를 합성할 때 중합시간은 3~5시간, 270~290 °C의 중합온도, 그리고 sodium sulfide가 1.2배 정도 과량으로 들어갔을 때 더 높은 점도의 중합체를 얻을 수 있었으며, 반응계 내의 물의 양은 수올에는 큰 영향을 미치지 않는 반면, 점도는 물의 양이 크게 증가함에 따라 큰 폭의 감소를 보였다.

감사의 글: 본 연구는 한국과학재단의 특정연구(과제번호:95-0300-03-01-3) 지원에 의하여 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. A. D. Macallum, *J. Org. Chem.*, **13**, 154 (1948).
2. R. W. Lenz, C. E. Handlovits, and H. A. Smith, *J. Polym. Sci.*, **58**, 351 (1962).
3. J. T. Edmonds, Jr. and H. W. Hill, Jr., U. S. Patent 3,354,129 (1967).
4. A. B. Port and R. H. Still, *Makromol. Chem.*, **188**, 7 (1987).
5. J. T. Edmonds, Jr. and H. W. Hill, Jr., U. S. Patent 3,524,835 (1970).
6. J. S. Scoggin, U. S. Patent 3,793,256 (1974).
7. R. W. Campbell and H. D. Yelton, U. S. Patent 4,024,118 (1977).
8. K. Yamamoto, E. Shouji, H. Nishide, and E. Tsuchida, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 5819 (1993).
9. E. Tsuchida, F. Suzuki, E. Shouji, and K. Yamamoto, *Macromolecules*, **27**, 1057 (1994).
10. E. Tsuchida, K. Yamamoto, K. Oyaizu, and F. Suzuki, *Macromolecules*, **28**, 409 (1995).
11. Y. Wang, K. P. Chan, and A. S. Hay, *Macromolecules*, **28**, 6371 (1995).
12. V. R. Durvasula, F. A. Stuber, and D. Bhattacharjee, *J. Polym. Sci.*, **27**, 661 (1989).
13. E. Tsuchida, K. Yamamoto, M. Jikei, and H. Nishida, *Macromolecules*, **22**, 4140 (1989).
14. E. Tsuchida, K. Yamamoto, M. Jikei, H. Nishida, and M. Jikei, *Macromolecules*, **23**, 930 (1990).
15. W. Koch and W. Heitz, *Makromol. Chem.*, **184**, 779 (1983).
16. W. Koch, W. Risse, and W. Heitz, *Makromol. Chem. Supp.*, **12**, 105 (1985).
17. D. R. Fahey and C. E. Ash, *Macromolecules*, **24**, 4242 (1991).
18. I. Koschinski and K. H. Reichert, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **9**, 291 (1988).
19. D. R. Fahey, H. D. Hemsley, C. E. Ash, and D. R. Senn, *Polym. Mat. Sci. & Eng. (ACS)*, 468 (1992).
20. Y. Iizuka, T. Iwasaki, T. Katto, and Z. Shiiki, U. S. Patent 4,645,826 (1987).
21. M. Ito, M. Onda, S. Ona, and H. Inoue, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 1484 (1990).