

폴리부틸렌테레프탈레이트와 파라아세톡시벤조산의 용융공중합 속도론에 대한 고찰

김도경 · 박수영[†] · 박종래

서울대학교 섬유고분자공학과

(1999년 8월 27일 접수)

Kinetic Consideration of Melt-copolymerization of Poly(butylene terephthalate) (PBT) and *p*-Acetoxybenzoic Acid (ABA)

Do-Gyung Kim, Soo Young Park[†], and Chong Rae Park

Department of Fiber and Polymer Science, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

[†]e-mail: parksy@plaza.snu.ac.kr

(Received August 27, 1999)

요 약: 폴리부틸렌테레프탈레이트 (poly(butylene terephthalate), PBT)와 파라아세톡시벤조산 (*p*-acetoxybenzoic acid, ABA)을 용융 에스테르 교환반응시킴으로써 주쇄 고분자에 강직한 벤젠고리가 도입된 poly(butylene terephthalate-*co*-oxybenzoate) (PBOT)를 합성하였다. PBT와 ABA를 다양한 조성비에서 중합하는 과정의 속도론적 고찰을 통해 ABA의 단독중합 속도상수와 PBT에의 공중합 속도상수 및 그 비를 구하였으며 각각의 활성화에너지를 구하였다. PBT와 ABA의 조성비를 4/6, 5/5, 6/4로 하고 온도를 각각 250, 260, 270 °C로 하여 실험한 결과 공중합반응은 ABA함량이 낮고 또 그 전환율이 크지 않을 경우 의사 2차반응으로 볼 수 있었다. 이때의 공중합 속도에 대한 단독중합 속도의 비는 1.08에서 3.17사이의 값을 가졌으며, ABA함량과 온도가 높을수록 큰 값을 가졌다. 이로써 PBT/ABA계의 공중합은 반응온도가 높고 ABA의 조성비가 클수록 ABA의 블록성이 강해지는 경향을 나타내었다.

ABSTRACT: Poly(butylene terephthalate-*co*-oxybenzoate)(PBOT) containing mesogenic oxybenzoate units in the main chain was synthesized through ester exchange reaction by melt mixing of poly(butylene terephthalate)(PBT) and *p*-acetoxybenzoic acid (ABA). From the kinetics of the copolymerization reaction, the activation energies and the rate constants of homopolymerization and copolymerization, k_h and k_c , could be determined. From the reaction conditions of different compositions, 4/6, 5/5, and 6/4 of PBT/ABA, at 250, 260, and 270 °C, it was revealed that copolymerization between PBT and ABA proceeds on a pseudo-second order reaction if the ABA content and its conversion are low. In this case, the ratio of rate constants of homopolymerization to copolymerization was in the range from 1.08 to 3.17, indicating that the copolymer with more notable block character was obtained at the higher mole fraction of ABA and at higher temperature.

Keywords: poly(butylene terephthalate), *p*-acetoxybenzoic acid, poly(butylene terephthalate-*co*-oxybenzoate), copolymerization kinetics, reaction rate constant.

서 론

Jackson 등이¹ poly(ethylene terephthalate) (PET)와 *p*-acetoxybenzoic acid (ABA)의 에스테르 교환반응에 의해 최초의 열방성 액정 중합체를 합성한 이래 많은 연구자들이 이에 대한 연구를 진행해 왔다.²⁻¹² 최근에 Mathew 등은¹³ PET/ABA의 용융 공중합에 대한 속도론적 고찰을 통해 중합체의 특성 제어에 있어 중요한 요소인 중합속도상수를 결정한 바 있다.

한편, Tsai 등은¹⁴ poly(butylene terephthalate) (PBT)와 ABA를 Jackson 등의 방법에 따라 용융 공중합하여 PET/ABA 쌍보다 적은 ABA 함량으로도 액정성을 보임을 주장하였으며, 용해도 실험을 통하여 ABA 단위의 블록성이 강할 것이라고 추측하였다. 그리고 Goranov 등은^{15,16} 이러한 PBT/ABA 공중합체의 액정성을 실험적으로 확인하고 DSC를 이용하여 그 전이온도들을 측정하였다.

위에서 언급한 연구결과를 종합하면 PBT/ABA 공중합체의 경우, 비교적 적은 함량의 강직단위 (ABA) 도입으로도 액정성을 갖는 장점이 있으나 용해성이 현저히 떨어짐으로써 가공성이 나빠지고 융점상승에 의해 고중합도의 중합체를 얻기 어려운 단점이 있다는 것을 알 수 있다.¹⁴ 이러한 상반되는 특성인 액정성과 가공성은 공중합체의 서열구조, 특히 강직단위의 블록성에 의해 제어되며 이 블록성은 공중합 거동에 의해 큰 영향을 받으므로 이에 대한 상세한 연구가 요구되고 있다. 또한, PBT가 메틸렌단위의 개수를 제외하고는 PET와 아주 유사한 구조를 가지기 때문에 용융 에스테르 교환반응의 메카니즘은 PET의 그것과 유사할 것으로 예측되지만 동일조건에서의 반응이라 하더라도 반응속도는 많이 다를 것으로 예상된다. 이러한 예상이 맞다면 앞서 언급한 바 있는 Tsai 등의¹⁴ 결과는 결국 PET와 PBT의 동일 화학종에 대한 용융 에스테르 교환반응의 속도차에 의한 것으로 해석될 수 있을 것이다. 이는 또한 공중합 속도차에 영향을 미치는 공정요소를 제어함으로써 액정의 성질을 가지면서도 가공성이 좋은 공중합체의 형성을 가능하게도 할 것으로 기대되고 있다. 따라서 본 연구에서는 PBT/ABA를 다양한 조건에서 공중합할 때의 속도론 고찰을 통하여 공중합과

ABA 단독중합의 반응속도상수들을 결정하였으며, 이를 액정성과 화학구조적 특성이 잘 알려진 PET/ABA 계와 비교, 검토함으로써 앞서의 예상에 대한 타당성을 검증하고자 하였다.

실 험

시 약. 공중합 반응에 사용된 PET칩과 PBT칩은 각각 SKC와 삼양사로부터 제공받아 사용하였다. 공중합 단량체로 사용한 *p*-acetoxybenzoic acid (ABA)와 에스테르 교환반응 촉매인 zinc acetate (ZnOAc)는 각각 Sigma Aldrich Co.와 Junsei Chemical Co.의 시판 일급시약을 그대로 사용하였다.

공중합체의 합성. PET칩 또는 PBT칩과 ABA를 중합촉매와 함께 물비에 따라 투입하고 미리 온도가 270 °C로 맞추어진 염욕에서 교반하면서 중합하였다. 반응물은 모두 반응 전에 60 °C에서 12시간 동안 진공건조하여 사용했다. Table 1은 반응 조건과 sample code를 나타낸 것이다. 중합방법은 Jackson 등의¹ 방법에 따라 처음 30분간 질소기류 하에서 반응을 진행한 후 용융점도가 현저히 낮아졌을 때 질소벨브를 잠그고 진공펌프를 이용하여 서서히 진공도를 올렸다. 최종적으로 진공도가 0.1~0.05 mmHg까지 도달한 뒤 3시간 동안 교반하면서 반응시켰다. 반응이 종결된 후 반응생성물을 꺼내어 분쇄한 후 24시간 동안 아세톤 속슬렛을 사용하여 부산물과 미반응 단량체를 제거하고 다시 하룻밤 동안 진공건조하여 최종 생성물을 얻었다.

아세트산의 정량.¹³ 공중합 반응의 속도론적 고찰을 위하여 에스테르 교환반응의 부산물인 아세트산 (AcOH)을 반응시간에 따라 정량하였다. 반응물과

Table 1. Sample Codes and the Polymerization Conditions

sample code	composition	condition
POB	ABA-homopolymer	N ₂ flow for 30 min followed by vacuum appliance at 270 °C
PBOT60	PBT/ABA 4/6	reacted at 250,
PBOT50	PBT/ABA 5/5	260 and 270 °C,
PBOT40	PBT/ABA 6/4	respectively, under
PEOT60	PET/ABA 4/6	N ₂ flow

중합촉매 ZnOAc (0.1 wt%)를 교반장치가 장착된 가지달린 중합관에 몰비에 따라 투입하고 일정한 속도의 질소기류 하에서 미리 온도가 맞추어져 있는 염욕에서 가열 용융하였다. 반응이 진행됨에 따라 생성되는 부산물인 아세트산을 가지달린 메스실린더를 이용하여 시간에 따라 정량하였다.

결과 및 고찰

PBT와 ABA를 함께 가열 용융시켰을 때 일어날 수 있는 반응들을 Scheme 1에 표시하였다. Scheme 1(a)는 PBT줄기가 가산분해 반응에 의해서 ABA 말단 부분과 테레프탈산 말단 부분으로 절단되는 반응이다. Scheme 1(b)-1은 절단된 두 부분이 에스테르 교환반응에 의하여 다시 결합하여 oxybenzoate 단위가 하나 삽입되는 반응을 보이고 있으며 Scheme 1(b)-2, 3은 가산분해에 의해 생성된 ABA 말단과 테레프탈산 말단에 각각 ABA가 다시 결합하여 줄기가 연장되는 반응이다. Scheme 1(b)-4는 반응 (b)-2, 3에 의해 연장된 줄기 말단이 에스테르 교환반응에 의하여 다시 결합하여 oxybenzoate 단위가 둘 이상 삽입된 줄기 고분자의 생성반응이며, Scheme 1(c)는 ABA 단량체의 단독중합 반응이다. 반응 (b)-1과 3, 4 및 (b)-4와 (c)는 모두 탈초산 축합반응으로 볼 수 있다.

따라서 이 계의 반응기구는 크게 다음 세가지로 정리할 수 있다.

(i) 줄기 고분자가 절단되는 ABA에 의한 가산
분해 반응

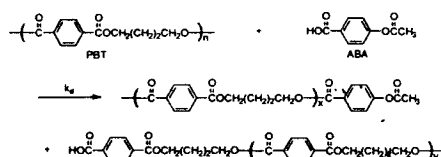
(ii) ABA 말단과 테레프탈산 말단의 결합에 의한 줄기 재형성 반응

(iii) ABA 단독중합 반응

위 세가지의 단순화된 모형으로부터 속도론적 고찰을 전개하였다.

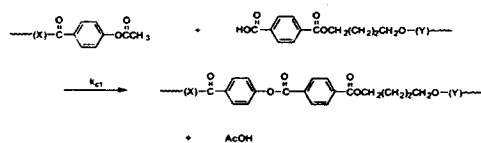
ABA 단독중합 속도의 결정. PBT와 ABA의 공중합 속도상수를 결정하기 위하여 우선 ABA의 단독중합 속도상수를 구하였다. ABA의 단독중합 속도는 Mathew 등과¹⁷ Williams 등의¹⁸ 방법에 따라 시간에 따른 생성 AcOH의 생성량을 정량함으로써 속도상수 k_p 와 Arrhenius 파라미터를 결정할 수 있었으며 결과를 Table 2에 표시하였다.

(a) Chain scission by ABA acidolysis

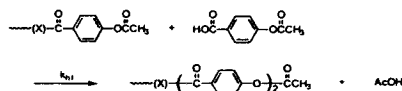


(b) Chain re-formation and extension

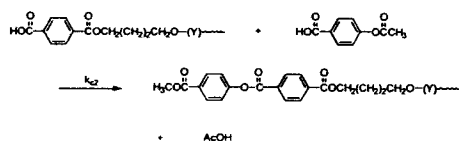
1.



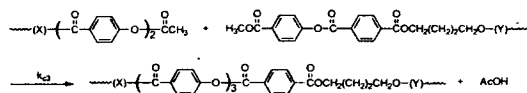
2.



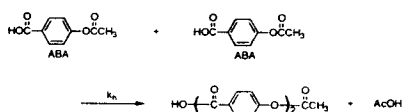
3.



4.



(c) Homopolymerization of ABA



Scheme 1. Proposed reaction mechanisms for the trans-esterification between PBT/ABA.

공중합 속도상수비 k_t 의 결정. PBT/ABA 반응계 내에서의 기본반응들은 Scheme 1에서 설명한 바와 같이 다음의 세가지 종류로 단순화하여 생각할 수 있다.

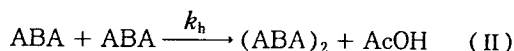
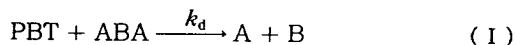
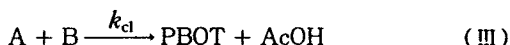


Table 2. Rate Constants and Arrhenius Parameters for ABA Homopolymerization

temperature (°C)	k_h (Lmol ⁻¹ min ⁻¹)	E_a (kJ/mol)	ln A (Lmol ⁻¹ min ⁻¹)
250	1.20		
260	1.53	51.77	12.09
270	1.86		



이 때 k_d 는 줄기 절단의 속도상수이며, k_{cl} 과 k_h 는 각각 재결합과 단독중합의 속도상수이다. 또한 식 (I)~(III)에서의 PBT와 PBOT는 각각 고분자 사슬내에 존재하는 부틸렌테레프탈레이트와 부틸렌옥시벤조에이트의 구조단위를 표시한다.

A와 B는 각각 ABA 말단과 테레프탈산 말단의 중간생성물이므로 정상상태 가정에 의해 $d[A]/dt = d[B]/dt = 0$ 라 하면 식 (I)과 (III)의 결합에 의해 다음의 식을 세울 수 있다.



여기서 k_c 는 k_d 와 k_{cl} 이 결합한 속도상수이다.

식 (II)와 (IV)로 표시되는 ABA단독중합과 PBT에의 공중합반응은 모두 2차 반응으로 간주할 수 있고, 생성된 AcOH의 몰 수를 x 라 하고, 시간 t 에서 ABA와 PBT단위의 몰수를 각각 $[ABA]$, $[PBT]$ 라 두면, $[ABA] = a - x$, $[PBT] = b - y$ 로 표현할 수 있다. 즉, $[PBT]$ 는 고분자 PBT의 몰수가 아니라 고분자 사슬내의 부틸렌테레프탈레이트 구조단위의 몰수를 나타낸다. 또한, 여기서 a 와 b 는 각각 ABA와 PBT단위의 초기 몰수이고, y 는 시간 t 에서 절단된 PBT단위의 몰수이다. AcOH의 생성속도는 ABA의 감소속도와 같으므로,

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{d[ABA]}{dt} = k_h[ABA]^2 + k_c[PBT][ABA] \quad (1)$$

$$-\frac{d[PBT]}{dt} = k_c[PBT][ABA] \quad (2)$$

식 (1)을 식 (2)로 나누면 다음의 식 (3)을 얻는다.

$$\frac{d[ABA]}{d[PBT]} = \frac{k_h[ABA]}{k_c[PBT]} + 1 \quad (3)$$

이때, $k_h/k_c = k_r$ 이라 하면 식 (4)가 되고 이를 적분하여 정리하면 식 (5)를 얻는다.

$$\frac{d[ABA]}{d[PBT]} = k_r \frac{[ABA]}{[PBT]} + 1 \quad (4)$$

$$[ABA] = C_1[PBT] + C_2[PBT]^{k_r} \quad (5)$$

$$\text{여기서, } C_1 = \frac{1}{1-k_r}, C_2 = \left[a - \frac{b}{1-k_r} \right] b^{-k_r} \text{이다.}$$

식 (5)를 식 (2)에 대입하여 적분하면 ~ 식이 된다.

$$\int_{[PBT]}^{\frac{[PBT]_0}{[PBT]}} \frac{d[PBT]}{C_1[PBT]^2 + C_2[PBT]^{1+k_r}} = k_c t \quad (6)$$

이때, $[PBT]_0$ 는 PBT단위의 초기 몰수로서 그 값은 b 이고 $[PBT] = b - y$ 이다.

식 (6)의 적분한계 파라미터 y 는 직접 얻을 수 있는 값이 아니므로 적분을 위해서 단독중합 속도상수 (k_h)와 공중합 속도상수 (k_c)의 상대적 비율인 속도상수비 k_r 을 결정할 필요가 있다. 이를 위해서 우변의 k_c 를 임의로 1이라 두면 좌변내의 k_r 은 모두 $k_c = 1$ 이라는 값으로 정규화된 k_h 를 표시하므로 식 (6)의 적분이 용이해진다.¹³ 여기서 Gauss-Legendre의 수치적분법을 이용하여 실험적으로 얻어진 시간 t 와 y 값 사이의 관계를 얻을 수 있다. 한편 y 와 x 의 관계는 식 (5)로부터 다음과 같이 유도된다.

$$x = a - [C_1(b-y) + C_2(b-y)^{k_r}] \quad (7)$$

따라서 식 (6)으로부터 얻을 수 있는 y - t 관계와 식 (7)로부터 x - t 간의 수치적 관계를 얻을 수 있으며 이로부터 k_r 을 결정할 수 있다. Table 3은 반응온도와 조성에 따른 k_r 값의 변화 결과를 요약하였다. 이때, k_r 값은 ABA의 전환율 5%까지의 값을 모아 평균을 취했으며, 조성에 따른 영향을 배제하기 위해 조성비로 보정한 값, 즉, $k_r^* = k_r[PBT]_0/[ABA]_0$ 도 함께 실었다.

Table 3. Rate Constant Ratio for Different Melt-Copolymerization Reactions

sample code	temp. (°C)	k_r	k_r^*
PBOT 40	250	1.08	1.62
	260	1.43	2.14
	270	2.60	3.90
PBOT 50	250	1.49	-
	260	1.91	-
	270	1.78	-
PBOT 60	250	2.15	1.43
	260	2.90	1.93
	270	3.17	2.12
PEOT 60	270	1.26	0.84

* Indicates the rate constant ratio corrected by composition ($k_r^* = k_r[\text{PBT}]_0/[\text{ABA}]_0$).

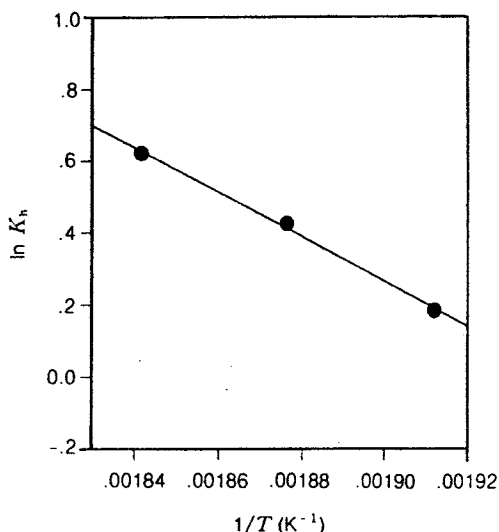


Figure 1. Arrhenius plot for ABA homopolymerization.

Figure 1에서 Figure 5까지는 시간 t 에 따른 AcOH의 생성량을 도기한 것으로서 각각의 점들은 실험값이며 실선은 얻어진 k_r 을 식 (6)과 (7)에 다시 대입하여 계산한 시간-AcOH 생성량 관계곡선이다. Figure 1, 2 및 3은 각각 서로 다른 조성비에서의 온도에 따른 공중합거동을 도기한 것이며, Figure 4는 반응온도 250 °C에서의 조성비 따른 공중합거동을 도기한 것이다. 조성비 및 반응온도의 변화에도 불구하고 이론적으로 계산된 곡선과 실험값들이 비교적 잘 일치하는 사실로부터 식 (II)와 식 (IV)로 주어

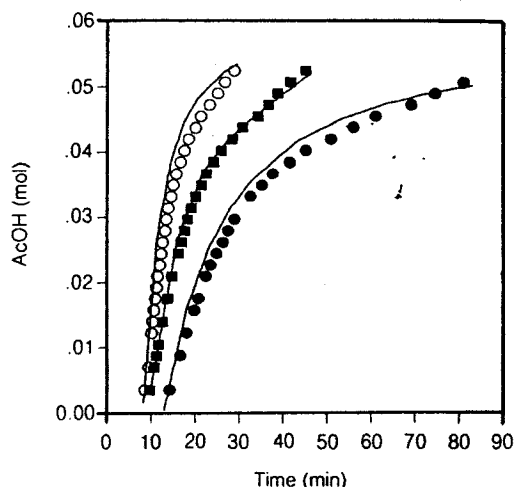


Figure 2. Second-order plot for the formation of PBOT40 at 250 °C (●), 260 °C (■) and 270 °C (○) with zinc acetate(0.1 wt%); — predicted curves with $k_r=1.08$, 1.43 and 2.60 for 250, 260 °C and 270 °C, respectively.

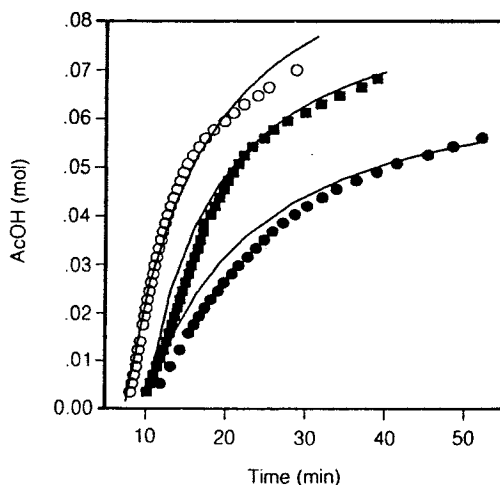


Figure 3. Second-order plot for the formation of PBOT50 at 250 °C (●), 260 °C (■) and 270 °C (○) with zinc acetate(0.1 wt%); — predicted curves with $k_r=1.49$, 1.91 and 1.78 for 250, 260 °C and 270 °C, respectively.

진 단순화된 반응양상이 합리적임을 알 수 있다. 그러나 높은 전환율에서는 실험값과 예측값이 일치하지 않는 것을 볼 수 있는데, 이는 반응이 진행되는 도중에 중합도가 5 이상인 ABA 올리고머가 형성될 경

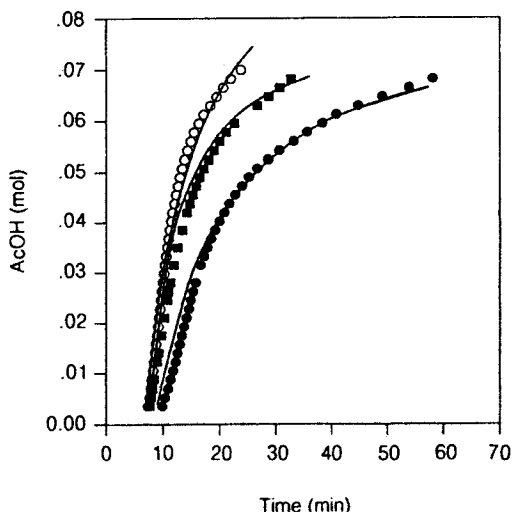


Figure 4. Second-order plot for the formation of PBOT60 at 250 °C (●), 260 °C (■) and 270 °C (○) with zinc acetate (0.1 wt%); — predicted curves with $k_r=2.15$, 2.90 and 3.17 for 250, 260 °C and 270 °C, respectively.

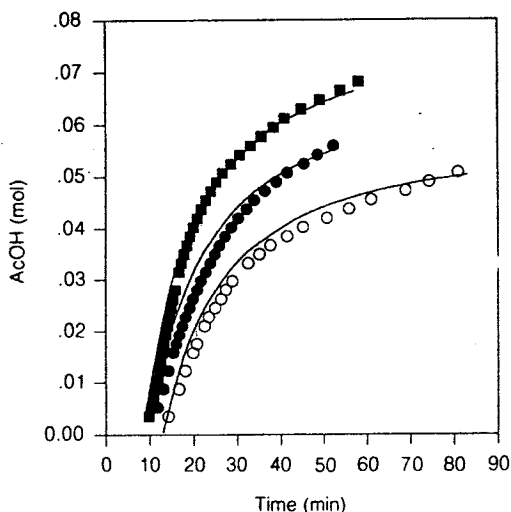


Figure 5. Plot of the second-order reaction at 250 °C with zinc acetate of 0.1 wt% for the formation of PBOT40 (○), PBOT50 (●) and PBOT60 (■); — predicted curves with $k_r=1.08$, 1.49 and 2.15 for PBOT40, PBOT50 and PBOT60, respectively.

우 용융되지 않고 고화가 일어나^{17,19} 반응계가 2차반응으로부터 벗어나기 때문인 것으로 보인다. 또한,

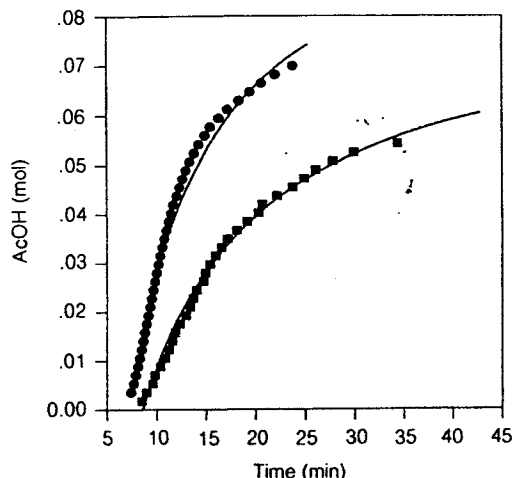


Figure 6. Plot of the second-order reaction at 270 °C with zinc acetate of 0.1 wt% for the formation of PBOT60 (●) and PEOT60 (■); — predicted curves with $k_r=3.17$ and 1.26 for PBOT60 and PEOT60, respectively.

반응온도가 높을수록 그리고 ABA의 함량이 증가할수록 반응속도 상수비가 점점 증가하는 경향을 나타내는 것으로 보아 이러한 반응조건이 ABA의 단독중합 경향을 부추김으로써 ABA의 블록성을 강화할 것으로 생각된다.

Figure 6은 줄기 고분자로 사용한 PBT와 PET의 차이에 따른 결과를 비교한 것이다. 같은 반응온도에서 PBT가 PET보다 AcOH의 탈리속도가 매우 빠르지만 공중합속도에 대한 단독중합의 반응속도 상수비 또한 큰 것으로 보아 ABA 단독중합의 경향이 PBT/ABA계에서 훨씬 크고 반응이 빠르게 일어남을 알 수 있다.

한편, 앞에서 얻은 k_r 과 k_b 로부터 공중합 속도상수 k_c 를 구해보면 (Table 4), ABA의 함량에 상관없이 반응온도 250 및 260 °C의 경우는 공중합 반응속도가 거의 비슷하지만 270 °C에서는 반응속도가 증가하는 경향을 나타내고 있다. 또한, 같은 반응온도, 예를 들면 270 °C의 경우, ABA의 조성비가 증가할수록 공중합 속도상수값이 감소하는 경향을 보이고 있다. 이 결과는 PBT와 ABA의 공중합 반응이 ABA의 분산정도 및 확산속도에 크게 좌우됨을 의미하는 것이다.

동일함량, 동일반응 온도조건에서 PBT/ABA와

Table 4. Copolymerization Rate Constant from Second-order Plots and Arrhenius Parameters for Various Composition

sample code	temp. (°C)	k_c^a	E_a^b	$\ln A^c$
PBOT40	250	1.11	26.9	6.24
	260	1.07		
	270	1.40		
PBOT50	250	0.81	20.0	4.35
	260	0.80		
	270	0.96		
PBOT60	250	0.56	5.41	0.64
	260	0.53		
	270	0.59		
PEOT60	270	1.47	-	-

^a Rate constant(Lmol⁻¹min⁻¹) for copolymerization. ^b Activation energy(kJmol⁻¹) of given reaction. ^c Pre-exponential factor (Lmol⁻¹min⁻¹).

PET/ABA의 두 공중합 반응을 비교하면 후자 쪽의 공중합 속도상수값이 2배 이상 높은 값을 나타내는 것으로 보아 후자 쪽의 공중합 반응이 훨씬 쉽고 빠르게 일어난다는 것도 아울러 알 수가 있다.

결 론

PBT와 ABA간의 공중합 반응을 몰비 4/6, 5/5 및 6/4로 하고 온도를 각각 250, 260 및 270 °C로 하여 속도론적으로 고찰한 결과 단독중합과 공중합 간의 속도상수비는 1.08에서 3.17 사이의 값을 가짐을 알 수 있었다. 또한, PBT와 ABA의 공중합 반응은 온도가 낮고, ABA 함량이 낮으면 대체로 2차반응 속도식과 일치하며, 그 속도상수는 온도가 높을수록 그리고 ABA 함량이 감소할수록 증가하였다. PET와 ABA사이의 공중합과 비교해 보면, PBT/ABA계에서는 중합온도가 증가할수록 그리고 ABA의 함량이 증가할수록 공중합 반응보다는 ABA 단독중합이 일어나는 경향이 오히려 강해지는 환경이 되어 ABA의 블록 특성이 더욱 커지는 것으로 예측되었다. 동일반응 조건에서의 결과를 비교해 볼 때, 결국 PBT/ABA계가 PET/AB계에 비해 블록성이 커지는 것은 PET와 PBT의 용융 에스테르 교환반응에서의 공중합 반응속도 차이에서 오는 결과임을 확인할 수 있었다.

감사의 글: 이 실험을 위하여 시료를 제공해 주신 선경화학 및 삼양사에 감사드립니다. 이 논문을 고하완식교수님께 바칩니다.

참 고 문 헌

1. W. J. Jackson, Jr. and H. F. Kuhfuss, *J. Polym. Sci.; Polym. Chem. Ed.*, **14**, 2043 (1976).
2. A. Zachariades, E. J. Economy, and J. A. Logan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 2009 (1982).
3. A. Zachariades and J. A. Logan, *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 797 (1983).
4. E. Joseph, G. L. Wilkes, and D. G. Baird, *Polymer*, **26**, 688 (1985).
5. L. C. Sawyer, *J. Polym. Sci.; Polym. Lett. Ed.*, **22**, 347 (1984).
6. J. Blackwell, G. Lieser, and G. A. Gutierrez, *Macromolecules*, **16**, 1418 (1983).
7. Tong Sun and R. S. Porter, *Polym. Comm.*, **31**, 70 (1990).
8. P. G. Hedmark, M. Westdahl, P. E. Werner, and U. W. Gedde, *Polymer*, **30**, 2068 (1989).
9. V. A. Nicely, J. T. Dogherty, and L. W. Renfro, *Macromolecules*, **20**, 573 (1987).
10. L. Qanch, E. Hornbogen, W. Volksen, and J. Economy, *J. Polym. Sci.; Part A*, **27**, 775 (1989).
11. C. L. Chang, A. C. Su, and C. F. Chu, *Macromolecules*, **28**, 7121 (1995).
12. U. W. Gedde, D. Buerger, and R. H. Boyd, *Macromolecules*, **20**, 988 (1987).
13. J. Mathew, R. S. Ghadage, and S. Ponrathnam, *Macromolecules*, **27**, 4021 (1994).
14. M. S. Chen, N. H. Chang, B. C. Change, H. B. Tsai, and C. Lee, *Polymer*, **30**, 1472 (1989).
15. K. Goranov, S. Fakirov, S. Zheliaskova, and H. P. Hinov, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **173**, 31 (1989).
16. K. Goranov, S. Fakirov, and H. G. Zachmann, *Macromol. Chem.*, **194**, 1791 (1993).
17. J. Mathew and R. V. Bahulekar, *Macromolecules*, **25**, 7338 (1992).
18. X. Han and H. K. Hall Jr., *Macromolecules*, **29**, 1874 (1992).
19. J. Economy, R. Siemens, T. Karis, R. Geiss, C. Viney, and W. Volksen, *Macromolecules*, **21**, 2777 (1988).