

## Thermotropic copoly(ester amide)의 합성과 구조해석

宋鎮哲 · 金景煥 · 瓜生 敏之\*

釜山大學校 工科學 纖維工學科

\*東京大學 工學部 合成化學科

(1990. 11. 29 접수)

## Syntheses of Thermotropic Liquid-Crystalline Copoly(ester amide)s Containing a Flexible Spacer in the Main Chain and Their Structure Interpretation

Jin Cherl Song, Kyung Hwan Kim, Tosiuyuki Uryu\*

Department of Textile Engineering, College of Engineering  
Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

\*Institute of Industrial Science, University of Tokyo 7-22-1, Roppongi, Minato-Ku, 106 Japan

(Received November 29, 1990)

**Abstract**—Syntheses and liquid-Crystallinities of thermotropic copoly (ester amide)s were investigated. The three components melt polycondensation of 4,4'-dicarboxy- $\alpha$ ,  $\omega$ -diphenoxyalkane as an A component, 4,4'-diacetoxybiphenyl as a B, and p-N-acetoxy-aminobenzoic acid as a C gave the thermotropic copoly(ester amide)s containing a flexible spacer in the polymer backbone. Diacetylated hydroquinone, methyl hydroquinone, chlorohydroquinone, and phenyl hydroquinone were used as another B components. A polymer(6BPAB) having 10 mol% of C component and hexamethylene spacer showed a typical nematic texture between 245°C( $T_m$ ) and more than 360°C( $T_i$ ). The melting points of the members of this series of polymers increased with decreasing methylene spacer.

The polymer structure and mesomorphic nature were examined by solid and solution  $^{13}\text{C}$ -NMR spectroscopy, cross polarizing microscopy with a hot stage, and X-ray diffractometry.

### 1. 序 論

芳香族 polyamide와 polyester는 高强度 高彈性 率의 液晶性 polymer로서 새로운 分野를 開拓하였다.

한편, 液晶性 高分子 材料는 産業用 材料로서 여러 分野에 使用되고 있으며, 近年 高强度 高彈性率을 부여하는 試圖가 해야될 수 없이 行하여지고 있는 實情<sup>1-4)</sup>이다. Thermotropic 液晶性 高分子는 熱加 塑性의 高度로 配向할 수 있는 高分子 材料로서 注目을 끌고 있지만 크게 2部分으로 分類할 수가 있다. 하나는 高强度 高彈性率 耐熱性 材料를 目的으로 한 主鎖型 液晶 高分子이고, 또 하나는 記錄

材料의 應用으로 생각되어지는 側鎖型 液晶高分子이다.<sup>5-7)</sup> 그리고 最近에 어느쪽도 區別할 수 없는 새로운 化學構造의 液晶高分子가 合成되고 있다. 그런데, 配向한 高分子 側鎖 結合力的 不足, 혹은 高融點 難溶性 등으로 加工성이 나쁘다고 하는 問題가 있다.

지금까지 alkylene spacer를 가지는 thermotropic copoly(ester amide)와 copolyamide를 合成하여 polymer의 液晶성과 構造해석을 行하였다.<sup>8,9)</sup> polymer 中の amide 成分이 增加하면 어느 比率에서 液晶성이 없어지는 것을 알았다. 그러나, amide 結合에 關與하는 benzene環에 置還基를 導入한 polymer에서는 amide 結合을 增加시켜도 液晶성이 保

持되는 것을 確認하였다.

本 研究에서는 高强度 材料를 얻을 目的으로 amide 成分의 monomer로서 p-N-acetylaminobenzoic acid를 1成分으로 하는 3成分의 thermotropic copoly(ester amide)를 合成하여, polymer의 熱特性을 調査하였다. 한편, X-線回折, CP/MAS 固體 <sup>13</sup>C NMR 및 溶液 <sup>13</sup>C NMR에 의하여 構造를 解析하였으며, 또한 射出成型器로 成型하여 破斷面의 引張強度를 測定하였다.

## 2. 實 驗

2.1 Monomer의 合成과 重合, Polymer의 精製  
Monomer의 合成과 重合反應 scheme을 Fig. 1에 나타내었다.

α, ω-bis(phenoxy)alkane-4-4'-dicarboxylic acid, 4-4'-diacetoxybiphenyl, diacetylated hydroquinone, diacetylated methylhydroquinone, diacetylated chloro hydroquinone, 그리고 diacetylated phenyl hydroquinone는 前報<sup>8,9)</sup>에 따라서 合成했다. p-N-acetylaminobenzoic acid는 각각에 對應하는 diol 化合物을 0.8-5배 mol의 pyridine에 溶解하여 均一 溶液으로 하였다. 여기에 2.5-5배 mol의 無水醋酸을 添加하여 24時間 眞空乾燥시켜 ethanol로서 再結晶 하여 얻었다. monomer의 同定은 <sup>13</sup>C NMR, <sup>1</sup>H NMR(溶液 CDCl<sub>3</sub>, DMSO-d<sub>6</sub>)에 의하여 行하였다.

前報<sup>8,9)</sup>와 같은 條件으로 dicarboxylic acid 化合物과 diacetyl 化合物, 그리고 acetyl 化合物의 mol比를 嚴密히 直視天秤에서 正確하게 測定하여 觸媒의 醋

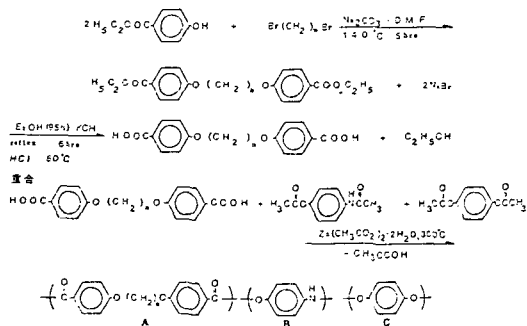


Fig. 1. Synthetic route of thermotropic copoly (ester amide)s.

酸亞鉛 二水和物을 全量의 0.5-0.8 wt% 添加한 3成分의 monomer를 glass管 中에서 窒素雰圍氣下에서 300°C, 8時間 熔融重縮合 하여서 脱醋酸에 의한 3成分으로부터 되는 thermotropic copoly(ester amide)를 合成하였다. 合成한 이 polymer는 mano제 motor에 粉碎, DMF 中 150°C에서 2時間 攪拌하여 溶解分을 除去하고 chloroform에서 洗淨後, 65°C에서 3時間 眞空乾燥시켰다.

### 2.2 相轉移舉動과 光學組織

合成한 polymer의 T<sub>m</sub>, T<sub>i</sub>는 DSC에서 peak가 觀察되지 않았기 때문에 Mettler FP-84 hot stage가 付着된 光學顯微鏡에 의하여 測定하였다. 測定限界溫度는 360°C이다.

### 2.3 X-線回折

Polymer의 結晶化度는 Geigerflex(理學電氣(株)製), X-線은 Nickel의 film filter를 걸은 Cu-K<sub>α</sub>線(λ=0.1542 nm)를 利用하여, 35 Kv, 16 mA에서 測定했다. 試料는 motor에서 粉末로 한 것을 使用하였다.

### 2.4 <sup>13</sup>C NMR

CP/MAS 固體 67.8 MHz, <sup>13</sup>C NMR는 CP/MAS unit付着 日本電子(株)製 JNM-GX270 spectrometer를 利用하여 室溫에서 測定하였다.

外部標準 試料로서 adamantan(29.5 ppm)를 利用하였다. Daibron製의 彈丸型 試料管에 粉末의 polymer를 넣어 測定하였다. Polymer의 67.8 MHz 溶液 <sup>13</sup>C NMR Spectrometer은 1,1,2,2-Tetrachloroethane-d<sub>2</sub>와 pentafluorophenol의 混合溶媒(6 : 4)를 利用하여 27°C에서 測定했다.

### 2.5 走査型電子顯微鏡觀察(SEM)

合成한 polymer의 引張試驗後 明石 走査型電子顯微鏡(SEM, ALPHA-30 w)를 利用하여 試驗片의 破斷部分의 形態를 調査하였다. SEM 試料는 眞空乾燥한 後 金を 蒸着해서 製作했다.

### 2.6 射出成型

合成한 copoly(ester amide)는 Custom Scientific Instruments, Inc(CSI社)製의 Mini-Max 射出成型器

(Model CS-183MMX)를 이용하여 20 mm×4.5 mm의 Dambell형의 sample를 제작하였다. Mini-Max射出成型기는 극히少量的의試料(1試料의 약 0.3 g)에서 熔融攪拌, 射出成型이 加能한 裝置이다. Fig. 2에 裝置의 概要를 나타내었다. cup 容量은 4 ml이고, cup의 周圍의 heater에 의해서 加熱한 試料를 熔融시킨다. 試料의 攪拌은 rotor의 回轉에 의한 Weisenberg effect에 의해 達成된다.

重合한 polymer를 cup에 넣어 polymer의 融點보다 10-15°C 以上으로 올린 狀態에서 30分-2時間 以上 攪拌을 行한 後 手動으로 rotor 部分을 눌러서 金型內에 射出하였다. 金型은 polymer의 熔融, 攪拌하는 동안 cup에 密着시켜서 加熱하여 射出 後 金型을 室溫에서 放置 혹은 氷水 中에 投入 冷却시켜서 polymer를 固化시켜 試驗片을 얻었다.

2.7 引張試驗

引張試驗은 Mini-Max 引張試驗機(CSI製, Model CS-183 TE)를 이용하여 引張速度는 9.40 mm/min에서 行하였다(Fig. 3).

얻어진 應力-歪曲線으로부터 引張 破斷強度, 破斷伸張, Young率을 구하였다. 引張破斷強度는 多少 誤差가 있었으므로 射出條件 依存性을 평가할 때는 原則으로서 同一試料의 測定을 3回 以上 行하여 平均 data로 하였다.

3. 結果 및 考察

3.1 Thermotropic copoly(ester amide)의 液晶性

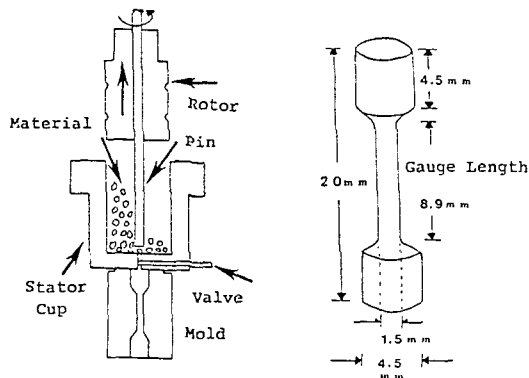


Fig. 2. Gripping and Clamping of the Miniature Specimen for Tensile Test.

지금까지 報告된 thermotropic copoly(ester amide)는 1成分系, 또는 2成分系에서만이 調査되어 있으며<sup>16)</sup> amide 結合이 들어간 3成分 또는 4成分系의 液晶性 polymer는 알려져 있지 않았다. 既報<sup>8,9)</sup>에서는 amide 成分을 包含한 3成分, 4成分의 thermotropic copoly(ester amide)를 合成하여 그 液晶性과 構造를 調査하였다. amide成分을 導入하여 液晶性을 나타낸다면 高强度 高彈性率의 機能性 高分子 材料가 될 可能性이 있다고 생각되어진다.

지금까지 報告된 2成分系의 thermotropic 液晶性을 나타내는 polymer의 amide 結合의 比率는 約 50%이었다.<sup>16,22,23)</sup> 한편, 우리들이 合成한 3成分 또는 4成分系의 copoly(ester amide)에서는 約 23 mol% 까지 amide 成分이 導入되어도 液晶性을 나타내는 것을 確實히 알 수 있었다. 더구나 amide 結合을 形成하는 bezene環에 置還基가 들어간 polymer에서는 60 mol% 이상 amide 結合이 導入되어도 液晶性이 保持되는 것을 알았기 때문에 이번에는 amide 成分으로서 p-N-acetylamino benzoic acid를 이용하여 길이가 다른 alkylene spacer를 가진 copoly(ester amide)를 合成하여 그 液晶性과 構造를 調査하였다.

Table 1에는 dicarbonic acid(A成分)로서 methylene spacer(6, 5, 4, 3)를 가진 α, ω-bis(phenoxy)alkane-4-4'-dicarbonic acid를 利用, diol成分(B成分)으로서 4,4'-diacetoxybiphenyl, amide(C成分)로서 p-N-acetylamino benzoic acid를 利用하여 合成한 3成分系의 thermotropic copoly(ester amide)의 液

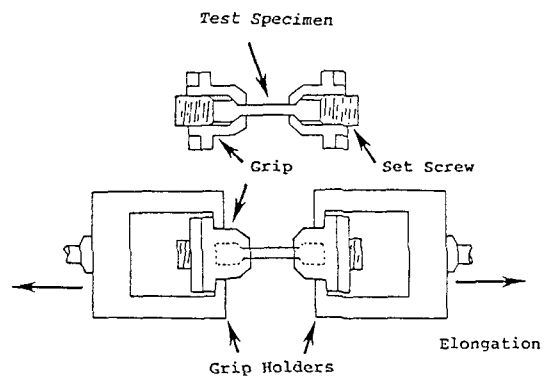
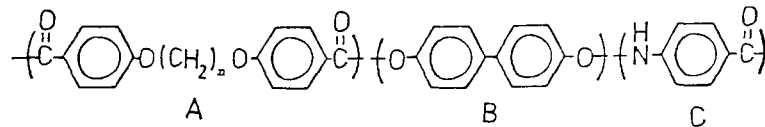


Fig. 3. Mini-Max Injection Molder and Molded Dumbbell Specimen.

**Table 1. Thermal and Mechanical properties of Thermotropic Copoly(ester amide)s with  $\alpha, \omega$ -Dioxyalkylene Spacers**

Polymer	n	Molar Ratio			$T_m^{a)}$ °C	$T_i^{a)}$ °C	$T_i-T_m^{b)}$ deg	yield %	Injection temp °C	Tensile Strength $\times 10^3 \text{Kgf/cm}^2$	Tensile Modulus $\times 10^3 \text{kgf/cm}^2$
		A	B	C							
6BPAB	6	100	100	10	245	360<	115<	82	280	0.8	11
5BPAB	5	100	100	10	255	360<	105<	80	290	0.3	4
4BPAB	4	100	100	10	285	360<	75<	77	300	1.0	13
3BPAB	3	100	100	10	295	360<	65<	80	310	0.7	10
3HQAB <sup>c)</sup>	3	100	100	10	282	360<	78<	77	310	0.6	6
Polycarbonate										0.7 <sup>d)</sup>	
Polyoxymethylene										0.72 <sup>d)</sup>	
Poly(phenylene sulfide)										0.65 <sup>d)</sup>	
Aromatic Polyester(Vectra)										1.9	18

- a) Measured by a polarizing microscope equipped with a Mettler 84 hot stage.  
 b) Mesophase temperature range.  
 c) Diacetoxyhydroquinone as a B component.  
 d) From "Kobunshi Data Handbook".



晶성과 破斷強伸度 그리고 彈性率을 調査한 結果를 나타내었다. C成分으로서 添加한 amide 結合에 關係하는 p-N-acetylaminobenzoic acid의 mol比를 10 mol%로 固定하였을 때의 液晶性의 變化를 調査하였다. A, B, C 各各의 mol比를 100 : 100 : 10으로 하였다.

Spacer의 炭素數가 6인 polymer-(6BPAB)는 245°C에서 融解하여 nematic texture의 液晶性을 나타내었고, 360°C 이상의 溫度에서도 分解되지 않는 耐熱性 polymer이었다. 한편, methylene spacer의 炭素數를 5로 하였을 때는  $T_m$ 이 255°C,  $T_i$ 는 360°C 이상에서도 液晶性은 保持되었다.

높은 溫度에서도 液晶性이 없어지지 않고 아름다운 色相의 組織을 나타내고 있는 것으로 미루어 보아 biphenyl unit의 導入에 의해서 biphenyl 内の 回轉에 의한 polymer의 對稱性이 增加되었기 때문에 高溫에서도 液晶性은 保持되는 것이 可能하다고 생각되어 진다. 6BPAB polymer를 液晶의 溫度보다 높은 곳에서 射出成型하여 引張強도와 彈性率을 測定한 結果  $0.8 \times 10^3 \text{Kgf/cm}^2$ ,  $11 \times 10^3 \text{Kgf/cm}^2$ 의 強

도를 나타내었다. Methylene spacer의 炭素數를 4로한 4BPAB polymer는  $T_m$ 이 285°C,  $T_i$ 는 360°C 이상에서도 液晶性이 繼續되었다.

4BPAB polymer의 引張強도와 彈性率は 各各  $1.0 \times 10^3 \text{Kgf/cm}^2$ ,  $11 \times 10^3 \text{Kgf/cm}^2$ 의 測定值를 나타내었다(Table 1에 代表的인 polymer를 4個 나타내었다). 이것은 全 芳香族 液晶 polymer인 VECTOR의 引張強도  $1.9 \times 10^3 \text{Kgf/cm}^2$  및 引張彈性率  $18 \times 10^4 \text{Kgf/cm}^2$ 에 미치지 않는 數值이지만 polycarbonate나 polyoxymethylene 보다는 高强度 高彈性率值를 나타내었다.

Table 2에서는 thermotropic polyester의 引張強도와 引張彈性率을 나타내었다. polyester(4ME)는 液晶溫度 270°C에서 射出成型한 結果  $1.1 \times 10^3 \text{Kgf/cm}^2$ 의 引張破斷強도와  $10 \times 10^3 \text{Kgf/cm}^2$ 의 引張彈性率에 達하였다. 한편, alcohol로서 phenyl-hydroquinone을 導入한 polymer(4PH)는 液晶性을 나타내지 않았지만,  $0.9 \times 10^3 \text{Kgf/cm}^2$ 과  $10 \times 10^3 \text{Kgf/cm}^2$ 의 引張破斷強도와 引張彈性率에 測定되었다. 또 4HQ와 4CL polymer는  $0.3 \times 10^3 \text{Kgf/cm}^2$ 과  $0.2 \times 10^3$

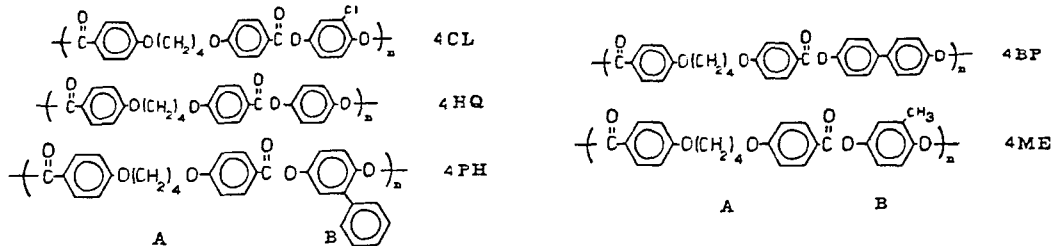
Table 2. Thermal and Mechanical properties of Thermotropic Polyester with 1,4-Dioxytetramethylene Spacer

Polymer	Molar Ratio		T <sub>m</sub> <sup>a)</sup> °C	T <sub>i</sub> <sup>a)</sup> °C	T <sub>i</sub> -T <sub>m</sub> <sup>b)</sup> deg	yield %	Injection temp °C	Tensile	
	A	B						Strength ×10 <sup>3</sup> Kgf/cm <sup>2</sup>	Modulus ×10 <sup>3</sup> kgf/cm <sup>2</sup>
4CL	100	100	205	320	115	84	220	0.2	3
4HQ	100	100	308	340	32	86	315	0.3	5
4PH	100	100	207	—	—	80	220	0.9	14
4BP	100	100	310	360<	50<	82	320	1.0	14
4ME	100	100	250	360<	90<	83	270	1.1	10
Polycarbonate								0.7 <sup>c)</sup>	
Polyoxymethylene								0.72 <sup>c)</sup>	
Poly(phenylene sulfide)								0.65 <sup>c)</sup>	
Aromatic Polyester(Vectra)								1.9	18

a) Measured by a polarizing microscope equipped with a Mettler 84 hot stage.

b) Mesophase temperature range.

c) From "Kobunshi Data Handbook".



Kgf/cm<sup>2</sup>의 낮은 인장파괴강도이었다. Benzene環이 1개 많은 biphenyl group을 이용한 polyester(4BP)에서는 분자의 강직성이 높아져 고강도의 polymer가 되었다고 생각되어 진다.

이와 같은 flexible spacer를 가지는 copoly(ester amide)나 polyester가 현재 engineering plastics으로서 사용되고 있는 polyoxymethylene이나 polycarbonate 그리고 polyphenyl sulfide의 인장파괴강도는 0.65-0.7×10<sup>3</sup> Kgf/cm<sup>2</sup>과 비교하여도 고강도를 나타내는 것은今回 合成한 polymer는 고강도의 polymer인 것을 알 수 있었다.

全 芳香族 液晶性 polymer에는 미치지 못하였지만 Hexamethylene이라고 하는 比較的 긴 flexible spacer를 가지고 있는 것을 考慮하여 본다면 대단히 興味있는 일이다.

### 3.2 Polymer의 相 轉移

合成한 polymer는 偏光顯微鏡觀察에 의한 典型的인 nematic液晶性を 나타내었다. 그 代表的인 液晶組織을 Fig. 4에 나타내었다.

A, B, C는 alkylene spacer가 서로 다른(6, 4, 3)을 가진 amide를 10 mol% 導入한 thermotropic copoly(ester amide), 6BPAB, 4BPAB, 3BPAB의 液晶寫眞을 나타내고 있다. A의 液晶溫度 範圍는 245-360°C 以上이고, 275°C일 때의 schlieren texture가 觀察된 寫眞이다. B, C는 각각 300°C, 310°C에서 觀察한 threaded texture 및 Droplets texture의 典型的인 nematic 液晶組織이다.<sup>22)</sup> 이들 polymer는 360°C 보다도 높은 溫度에서도 鮮麗한 色을 내는 液晶組織이 觀察되었다. 이들 polymer는 nematic 液晶性を 나타내지만, alkylene spacer의 차이에 의한 液晶組織이 다르게 나타나는 것은 興味 있는 일이다.<sup>17-20)</sup>

### 3.3 <sup>13</sup>C NMR

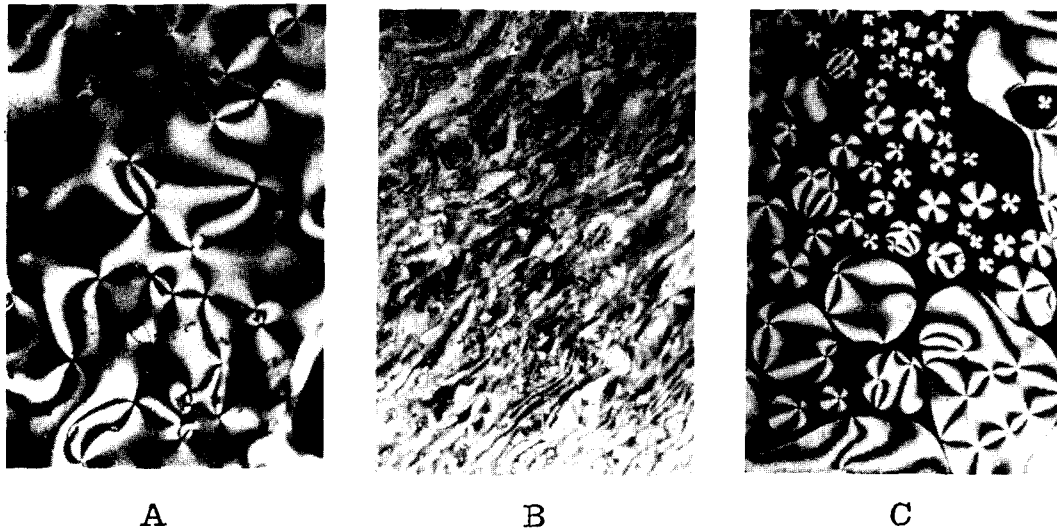


Fig. 4. Photomicrographs of nematic phase from copoly (ester amide)s; (A) Schlieren texture of 6BPAB, taken at 275°C, (B) Threaded texture of 4BPAB, taken at 300°C, (C) Droplets texture of 3BPAB, taken at 310°C

合成한 polymer의 代表的인 thermotropic copoly (ester amide)의 NMR spectrometer를 Fig. 5에 나타내었다. 이것은 hexamethylene spacer를 導入하여 aminobenzoic acid를 10 mol% 導入한 polymer 6BPAB(Table 1)이다. A, B는 CP/MAS 固體  $^{13}\text{C}$  NMR, C는 tetrachloroethane- $d_2$ 와 pentafluorophenol(6 : 4)의 混合溶媒에서 測定한 spectral을 나타내고 있다. 각 signal의 歸屬은 benzene環의 置還基 効果에 의한 加成側 및 文獻을<sup>13-16</sup> 參考하였다. C의 溶液 spectral에 比하여 A, B에서는 signal가 broad로 되어 있지만 ester, amide部分, benzene環 部分 및 alkylene spacer의 部分은 確實히 나타났다.<sup>21,22</sup> A, B의 固體 spectral에서는 hexamethylene spacer의 dialkoxy部分에 있어서 alkylene carbone은 30 ppm 前後 및 70 ppm( $-\text{OCH}_2$ ), 芳香族 環 部分은 110-160 ppm, carbonylamide 炭素는 170 ppm에 重複되어 나타나고 있다. 以前 本 研究室에서 報告한 低溫溶液重合法에 의해서 合成한 spacer를 가진 polyester에서는 spacer가 結合하고 있는 benzene環의 2,2' 炭素의 peak는 分離되어 觀察되었고, spacer의 部分이 規則적으로 固定되어 있는 것을 알 수 있었다.<sup>23,25</sup> 本 研究의 高溫熔融重合에서는 2,2' 部分이 分離되지 않고 重複되어 있는 것은 300°C 以上에서 重合을 한 結果 polymer는 熱處理를 받은 狀態로

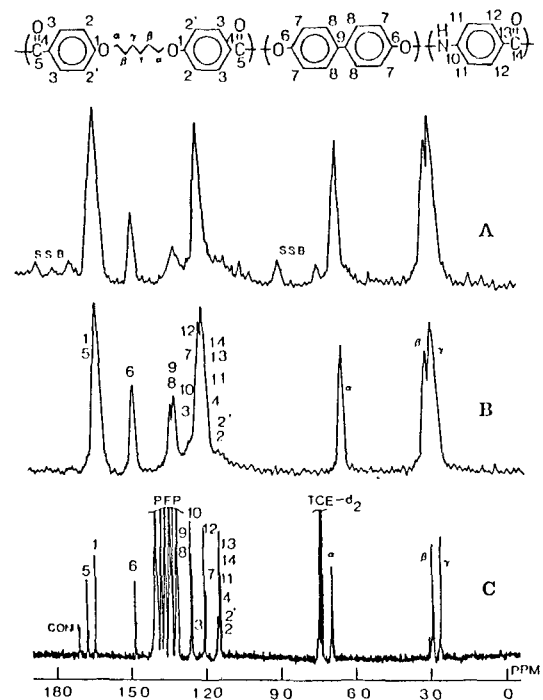


Fig. 5. 67.8 MHz  $^{13}\text{C}$ -NMR Spectra of thermotropic copoly (ester amide)s 6BPAB sample : (A) Spectrum obtained by conventional pulse sequence, (B) Spinning side band free spectrum obtained by TOSS pulse sequence, (C) Solution Spectrum in a mixture TCE- $d_2$  and PFP at 27°C.

되어 있기 때문에 분자鎖 配置의 均一化는 일어나지 않고, 따라서 2,2' 炭素는 分離되지 않았다고 생각되어진다. 固體에서는 ester와 amide의 carbone은 分離되지 않고 나타났지만 溶液에서는 168 ppm과 172 ppm에 各各 觀察되었다.

3.4 引張强度和 Fibril形態

Fig. 6에 1,6-bis(phenoxy)hexane-4,4'-dicarbonic acid와 alcohol으로서 4,4'-diacetoxybiphenyl 그리고 amide 成分으로서 p-N-acetoxyaminobenzoic acid의 3성분으로부터 合成한 thermotropic copoly(ester amide) 6BPAB(Table 1)의 引張破斷面의 SEM 寫眞을 나타내었다. 引張破斷强度가  $0.8 \times 10^3 \text{ kgf/cm}^2$ 의 比較的 높은 强度를 나타낸 polymer의 SEM 寫眞으로 破斷面의 fibroil 形態가 대단히 發達하고 있는 것과 破斷部分이 平面이 아니고 流動方向에 配向한 針狀의 fibril이 無數히 成長하고 있는 것을 알 수 있다.<sup>24-27)</sup>

3.5 X-線 回折

p-N-acetylaminobenzoic acid을 10 mol% 넣고,



Fig. 6. SEM of Fracture specimen of 6BPAB molded at 280°C.(×3000)

Fig. 7에는 alkylene spacer를 變化시킨 thermotropic copoly(ester amide)의 X-線回折圖를 나타내었다. 이들의 polymer는 큰 反射角( $2\theta = 19.7^\circ$ )를 가지고 있다. Bragg角으로부터 評價되는 面間隔을 생각하여 본다면, 이 反射는 biphenyl의 mesogen 側面間의 配列에 基礎를 두고 있다고 생각된다.

이들은 예리한 peak가 얻어진 것으로부터 biphenyl 間의 mesogen部分과 methylene spacer의 側面間의 配列이 極히 packing한 狀態로 되어 있는 것으로 推測된다. 結晶化度는 非結晶散亂에 따라서 그은 曲線을 baseline으로 하여, 그 baseline上的 强度로서 구하여 본 즉, 結晶化度는 83-85%가 되었으며, 今回 合成한 diol 成分으로서 biphenyl, amide 成分으로서 aminobenzoic acid을 導入한 3成分系, polymer 結晶性이 높은 것을 알 수 있었다.<sup>10-12)</sup>

4. 結 論

1. 熔融重縮合法에 의한 alkylene spacer를 가지는 3成分系, 또는 2成分系의 copoly(ester amide)와

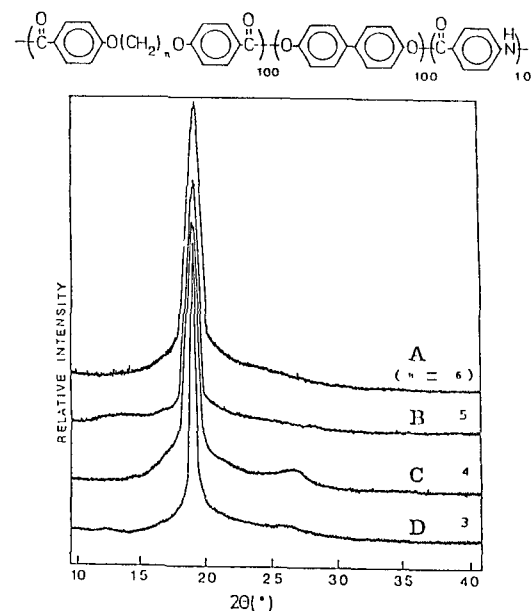


Fig. 7. Wide-angle X-ray powder patterns of thermotropic copoly (ester amide)s BPAB series sample : (A) n=6, (B) n=5, (C) n=4, (D) n=3.

polyester는 典型的인 nematic 液晶性を 나타냈다.

2. Polymer 中の alkylene spacer 炭素數의 길이를 짧게 함으로써 融點은 점점 높아지는 경향이 나타났다.

3. p-N-acetylamino benzoic acid를 amide 結合形成 monomer로서 導入한 3成分系의 thermotropic copoly(ester amide)s는 X-線回折圖에서 結晶化度가 83-85%의 높은 것을 알 수 있었다.

4. Alcohol 成分으로서 4,4'-diacetoxybiphenyl을 導入한 3成分系 copoly(ester amide)s는 引張強度가  $0.8 \times 10^3 \text{ kgf/cm}^2$ 의 높은 強度를 나타내었으며, polymer의 SEM 寫眞으로 破斷面의 fibril 形態가 대단히 發達하고 있는 것을 알 수 있었다.

### 參考文獻

1. J.I. Jin, S. Auton, C. Ober, and R.W. Lenz, *Br. Polym. J.*, **12**, 132(1986).
2. L.L. Chapoy, Ed., "Recent Advance in Liquid Crystalline Polymers", Elsevier Applied Sci., London (1985).
3. J.J. Mallon and S.W. Kanter, *Macromolecules*, **22**, 2070(1989).
4. A. Ciferri, W.R. Krigbaum, and R.B. Meyer, Eds "Polymer Liquid crystals", Academic Press, New York (1982).
5. M. Eich, J.H. Wendorff, B. Reck, and H. Ringsdorf, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **8**, 59 (1987).
6. V.P. Shibaer, S.G. Kostromin, N.A. Plate, S.A. Ivanov, V. Y. Vectrov, and I.A. Yakolev, *Ploym. Commum.*, **24**, 364(1983).
7. M. Engel, B. Hisgen, R. Kelle, B. Reck, H. Ringsdorf, H.W. Schmidt, and P. Tchirme, *Pure Appl. Chem.* **57**, 1009(1985).
8. T. Uryu, J.C. Song, and T. Kato, *Polym. J.*, **21**, 409(1989).
9. T. Uryu and J.C. Sung, *Polym. J.*, **21**, 977(1989).
10. The Society of polymer science, Japan, Ed., "Kobunshi Sokuteiho", Vol. 1, Baifukan, Tokyo (1973).
11. M. Ando and T. Uryu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **35**, 387(1988).
12. S. G. Kostromin, V.V. Talroze, V.P. Shibaev, and N. Plate, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **3**, 809(1982).
13. I. Ando, T. Yamaobe, T. Sorita, T. Komote, H. Sato, K. Deguchi, and M. Imanari, *Macromolecules*, **17**, 1955(1984).
14. D.F. Ewing, *Org. Magn. Res.*, **12**, 499(1978).
15. G.E. Macial, I.S. Chung, and G.E. Meyers, *Makromolecules*, **15**, 1219(1982).
16. G.R. Hatfield and S.H. Aharoni, *Macromolecules*, **22**, 3807(1982).
17. A. Roviello and A. Sirigu, *Makromol. Chem.*, **183**, 895(1982).
18. A. Blumstein and O. Thomas, *Macromolecules*, **15**, 1264(1982).
19. A. Abe, *Macromolecules*, **17**, 2280(1984).
20. A. Abe, and H. Furuya, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **159**, 99(1988).
21. S.M. Aharoni, *Macromolecules*, **22**, 1125(1989).
22. S.M. Aharoni, S.T. Correale, W.B. Hammond, G.R. Hatfield, and N.S. Murthy, *Macromolecules*, **22**, 1137(1989).
23. T. Uryu and T. Kato, *Macromolecules*, **21**, 378 (1988).
24. T. Inoue and S. Yamanaka, *Kobunshi Rombunshu*, **45**, 783(1988).
25. A. Ciferri and I.M. Ward, "ULTRA HIGH MODULS POLYMER" Applied Science Publishers Ltd., Essex, UK 240(1979).
26. T. Inoue, M. Okamoto, *Kobunshi Robunshu*, **44**, 151(1987).
27. S.L. Kwolek an Robert, R. Luise, *Macromolecules*, **19**, 1789(1986).