Journal of the Korean Society of Dyers and Finishers
Vol. 5, No. 2, pp. 19~26 (1993. 6)

〈研究論文(學術)〉

Spacer의 變化에 依한 Thermotropic Polyamide 및 Copolyamide의 合成

宋鎭哲 · 金景煥 · 瓜生敏之*

釜山大學校 工科大學 纖維工學科
*東京大學 工學部 合成化學科
(1993. 4. 30 접수)

Synthesis of Thermotropic Liquid-Crystalline Polyamides and Copolyamides Containing a Different Spacer in the Main Chain and Their Structure Interpretation

Jin Cherl Song, Kyung Hwan Kim and Toshiyuki Uryu*

Department of Textile Engineering, College of Engineering, Pusan Ntional University, Pusan 609-735, Korea
**Institute of Industrial Science, University of Tokyo 7-22-1, Roppongi, Minato-Ku, 106 Japan*
(Received April 30, 1993)

Abstract—Synthesis and liquid-crystallinites of thermotropic polyamides and copolyamides were investigated. Thermotropic polyamides and copolyamides containing a flexible spacer in the backbone were obtained by the two or three components melt polycondensations of 4,4′-dicarboxy-α,ω-diphenoxy alkane as an A components, 4,4′-diacetoamido-3,3′dimethoxybiphenyl as a B, 1,4-diacetoamido-benzene (diacetylated p-phenylenediamine) was used as another amide-group-forming minomer. The content of the amide groups in the thermotropic polyamide and Copolyamide widely varied depending on the structure of the amide-group forming diacetoamido monomers. A polymer (9CLDI) showed a typical nematic texture between 218℃ (T_m) and 345℃ (T_i). The melting points of the members fo this series of polymers increased with decreasing methylene spacer.The polymer structure and mesmorphic nature were examined by solid and solution ^{13}C-NMR spectroscopy, cross polarizing microscopy with a hot stage.

1. 序 論

芳香性 polyamide와 polyester는 高強度 高彈性率 液晶性 高分子 材料로써 새로운 分野의 開拓과 同時에 많은 材料의 出現을 보게 되었다. 또한 液晶性 高分子材料는 纖維用 뿐만 아니라 産業用材料로서 여러 分野에 使用되고 있으며, 高強度 高彈性率을 附與하여 試圖가 헤아릴 수 없이 行하여지고 있는 實情이다.[1-12] 지금까지는 alkylene spacer를 가지는 thermotropic copoly(ester amide)와 copoly amide를 合成하여 polymer의 液晶性과 構造解析을 行하였다. Polymer 중의 amide 成分이 增加하면 어느 比率에서 液晶性이 없어지는 것을 알았다. 그러나 amide 結合에 關與하는 benzene 環에 置換基를 導入한 polymer에서는 amide 結合을 增加시켜도 液晶性이 維持되는 것은 確認한 바 있다.[13-15] 全芳香族 polyamide 즉 poly(p-benezoamide)나 poly(p-phenylene terephth-amide) (PPTA 商品名 Kevlar)

의 黃酸溶液이 lyotropic 液晶을 形成하는 것으로 알려져 있다. 液晶 polymer 中에서 全芳香族 polyamide는 超高強度 高彈性率의 機能性 polymer로서 그 機能을 다하고 있지만 어느 臨界濃度以上의 溶液中에서 液晶性을 나타내는 lyotropic 液晶이기 때문에 그 應用面이 制限되어, 넓은 面積의 film이나 두께를 要하는 成形品에 加工이 되지 못하는 缺點이 있다.[16-18] Thermotropic 液晶性을 利用해서 加工한다면 液晶性의 成形加工이 可能하므로 lyotropic 液晶을 補完할 수 있다. 最近 griffin과 aharoni 等에 依하여 液晶性 polyamide나 poly(ester amide)에 關한 硏究가 活潑히 行하여지고 있으며 低融点에서도 液晶性을 나타내는 構造相의 修正이 많이 硏究되었다.[19-25] 그 中의 하나가 polymer 主鎖 中에 flexible spacer의 導入이다. 이러한 것을 基礎로하여 本 硏究에서는 高強度 材料를 얻을 目的으로 thermotropic poilamide와 copolyamide를 合成하였다.

Amide 成分의 monomer인 A의 dicarbon酸 成分으로서 2～12의 alkylene spacer를 가진 α,ω-bis (phenoxy)alkane-4,4′-dicarbonic acid, B의 amide 結合 形成成分으로서 3,3′ 位에 置換基를 가진 4,4′-diacetoamidobiphenyl 및 N,N′-diacetyl-p-phenylene diamine를 monomer로서 利用하였다. 얻어진 polymer는 偏光 顯微鏡, CP/MAS 固體 ^{13}C-NMR, 溶液 $_{13}$C-NMR 등을 利用하여 構造解析을 行하였다.

2. 實　驗

2.1. Monomer의 合成과 重合

Monomer의 合成과 重合의 scheme을 Fig. 1에 나타내었다. Monomer는 前報[26 19]와 같은 方法으로 合成하였으며, 溶液 重縮合을 行하여 polymer를 얻었다. Monomer의 同定은 ^{13}C-NMR, ^{1}H-NMR(溶液 $CDCl_3$, DMSO-d_6)에 의해 行하였다.

2.2. 相轉移動과 光學組織

合成한 polymer의 T_m, T_i도 前報와 같은 方法으로 行하였다. Polymer의 熱的性質은 Mettler FP-84hot stage가 付着된 光學顯微鏡에 依해서 測定하였다.

2.3. ^{13}C-NMR 測定

CP/MAS 固體 67.8 MHz, ^{13}C-NMR은 CP/MAS

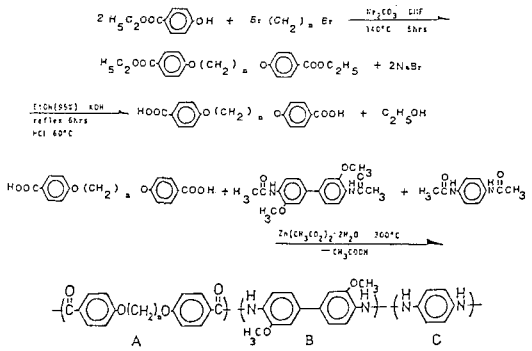


Fig. 1. Synthesis of thermotropic copolyamides.

unit가 付着된 日本電子(株)製 JNM-GX-270 spectrometer를 利用하여 室溫에서 測定하였다.

3. 結果 및 考察

3.1. Thermotropic polyamide와 copolyamide의 液晶性

지금까지 報告된 thermotropic 液晶 polymer는 polyester계가 主流를 이루고 있었다. Thermotropic polyamide나 copolymamide에 關한 硏究는 거의 이루어지지 않는 狀況이다. Polymer 中에 amide 結合이 增大하면 水素結合이 增加하여 高强度의 機能性 材料가 되는 것이 생각되어진다. 이러한 目的에 2成分系 혹은 3成分系의 thermotropic poly amide와 copolyamide를 合成하여, 그 液晶性과 構造를 調査했다.

Table 1에는 2～12까지의 炭素數를 가진 dicarbonic acid成分인 α,ω-bis(phenoxy) alkane-4,4′-diacetylbiphenyl 및 N,N′-diacetoxy-p-phenylene diamine를 利用한 3成分系의 thermotropic polyamide의 液晶性을 調査한 結果를 나타내었다. 各各의 mole 比는 100 : 90 : 10으로 固定하였다. Spacer의 炭素數를 2로한 polymer(2MEDI)는 178℃에서 融解하여 neamtic 液晶性을 나타내고, 300℃에서 isotropic相이 되었다.

Spacer의 炭素數를 길게 함으로서 T_m, T_i는 모두 偶奇性을 나타내면서 낮은 傾向의 溫度를 나타내었다. Spacer의 炭素數 12로 한 polymer(12MEDI)에서는 T_m이 136℃로, T_i는 235℃로 되어 結晶溫度 範圍도 99 deg였다. Spacer의 炭素數를 길게 함과

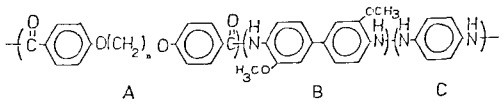


Table 1. Polycondensation and thermal properties of 3,3′-dimethoxy-4,4′-biphenylenediamine-containing thermotropic copolyamides with α,ω-dioxyalkylene spacers

Polymer nMEDI	Molar ration A (g)	B (g)	C (g)	Total monomers (g)	T_m[a] ℃	T_i[a] ℃	$T_i - T_m$[b] deg	Yield % (g)
2MEDI	100[c]	90(0.49)	10(0.03)	1.02	178	300	122	86(0.71)
3MEDI	100	90(0.47)	10(0.03)	1.00	165	250	85	82(0.66)
4MEDI	100	90(0.45)	10(0.03)	0.98	160	288	128	83(0.66)
5MEDI	100	90(0.43)	10(0.03)	0.96	150	246	96	85(0.67)
6MEDI	100	90(0.41)	10(0.03)	0.94	155	268	113	80(0.62)
7MEDI	100	90(0.39)	10(0.03)	0.92	141	238	97	86(0.65)
8MEDI	100	90(0.38)	10(0.02)	0.90	148	245	97	84(0.63)
9MEDI	100	90(0.37)	10(0.02)	0.89	130	228	98	82(0.61)
10MEDI	100	90(0.36)	10(0.02)	0.88	140	230	90	95(0.68)
12MEDI	100	90(0.33)	10(0.02)	0.85	136	235	99	82(0.59)

[a]Measured by a polarizing microscope equipped with a Mettler FP 84 hot stage, [b]Mesophase temperature range, [c]Monomer weight (0.50 g).

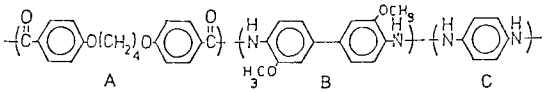


Table 2. Polycondensation and thermal properties of 3,3′-dimethoxy-4,4′-biphenylenediamine-containing thermotropic copolyamides with 1,4-dioxytetramethylene spacer

Polymer 4MD	Molar ration A (g)	B (g)	C (g)	Total monomers (g)	T_m[a] ℃	T_i[a] ℃	$T_i - T_m$[b] deg	Yield % (g)
4MD-1	100[c]	95(0.94)	5(0.03)	1.97	160	320	160	85(1.37)
4MD-2	100	90(0.89)	10(0.06)	1.95	160	288	128	83(1.32)
4MD-3	100	85(0.84)	15(0.09)	1.93	195	275	80	82(1.29)
4MD-4	100	80(0.80)	20(0.12)	1.92	200	–	0	83(1.28)

[a]Measured by a polarizing microscope equipped with a Mettler FP 84 hot stage, [b]Mesophase temperature range, [c]Monomer weight (1.00 g).

同時에 T_m, T_i가 낮아지는 것은 flexible spacer 部分이 增大하여 分子鎖의 剛直性이 減少한 것이라고 생각되어진다. Table 2도 같은 Monomer를 利用하여, dicarbonic acid 成分의 alkylene spacer의 炭素數를 4로하여 amino 成分의 比率을 變化시킨 結果를 나타내고 있다. p-pheylenediamine을 5 mol% 부터 20 mol까지 變化시키면 20 mol%의 合量을 가진 polymer(4MD-4)에서는 液晶性이 消失되는 것을 發見할 수 있었다.

다음에 Table 1과 2에 나타낸 diamine mono-

mer의 methoxy group을 Cl로 變化시킨 3,3′-dichloro-4,4′-diacetoamidobiphenyl을 利用하여 그 液晶性을 調査한 結果이다. 가장 짧은 spacer의 炭素數 그를 導入한 polymer(2CLDI)에서는 305℃에서 融解하여 nematic 液晶性을 나타내었으며, 360℃ 以上에서도 液晶性을 나타내고 있음을 알 수 있었다. Table 1과 같이 spacer의 炭素數를 길게 함으로서 T_m는 偶奇性을 나타내면서 溫度가 낮아지는 傾向을 나타내었다. T_i는 거의 같은 溫度(330~360℃)을 나타내었지만 Meettler의 Hot stage의 限界溫度가 360℃이므로 처음의 3개 polymer의 T_i는 不明確한 것으로 思料된다. 한편 alkylene spacer의 길이를 12로 變化시킨 polymer(12CLDI)에서는 T_m이 229℃이고, spacer의 炭素數의 2로 變化시킨(2CLDI)境遇에는 305℃보다도 顯著하게 낮았다.

Spacer의 炭素數를 增加시킴과 同時에 液晶溫度範圍도 점점 增加되었으며, methoxy置換基를 導入하였을 때와 chloro 置換基를 導入하였을 때의 polymer 全體의 T_m, T_i는 chloro 置換基의 polymer가 높게 되는 傾向을 알 수 있었다.

Table 4에는 spacer의 炭素數를 4를 導入하였을 때와 2를 導入하였을 때의 amino 成分의 比率을 變化시켜 가면서 液晶性을 調査한 結果를 나타내었다. Table에 나타난 바와 같이 C의 成分으로서 導入한 p-phenylenediamine은 30 mol%까지 增加시켜도 液晶性을 나타내는 것을 알 수 있었다. 이것은 methoxy 置換基 보다도 chloro 置換基를 導入한 polymer의 C의 成分으로서 追加한 p-phenylenediamine을 2倍까지 導入하여도 液晶性을 나타내고 있는 것이 明白하여졌다.

Table 1에서 Table 4까지는 3成分系의 copolyamide에 대하여 敍述하였지만, 다음으로 spacer의 炭素數를 3에서 12까지 變化시켜 보았다. α,ω-bis(phenoxy)alkane-4,4′-dicarbonic acid와 3,3′-dichloro-4,4-diacetylaminobiphenyl의 2成分으로부터 thermotropic polyamide의 液晶性을 調査한 結果를 Table 5에 나타내었다. Mettler의 hot stage의 限界溫度가 360℃이었기에 spacer의 炭素數 9까지는 T_i를 測定 不可能하였다. Spacer의 길이를 12를 導入한 polymer(12CL)의 T_m은 225℃에 典型的인 nematic結晶性을 나타내었으며, 335℃에서 isotropic相으로 轉移하였다. 3成分系의 thermotropic copolyamide 보다도 2成分系의 T_m, T_i가 全體的으로 높은 傾向을 나타내었다. 이것은 2成分系의 쪽이 3成分

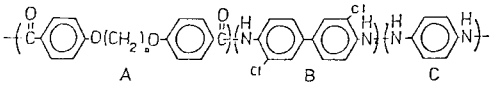


Table 3. Polycondensation and thermal properties of 3,3′-dichloro-4,4′-biphenylenediamine-containing thermotropic copolyamides with 1,4-dioxyalkylene spacers

Polymer nCLDI	Molar ration			Total monomers (g)	T_m[a] ℃	T_i[a] ℃	$T_i - T_m$[b] deg	Yield % (g)
	A (g)	B (g)	C (g)					
2CLDI	100[c]	90(0.51)	10(0.03)	1.04	305	360<	55<	80(0.67)
3CLDI	100	90(0.48)	10(0.03)	1.01	255	360<	115<	83(0.68)
4CLDI	100	90(0.46)	10(0.03)	0.99	270	360<	90<	88(0.71)
5CLDI	100	90(0.44)	10(0.03)	0.97	245	338	93	84(0.67)
6CLDI	100	90(0.43)	10(0.03)	0.96	258	350	92	86(0.68)
7CLDI	100	90(0.41)	10(0.03)	0.94	230	330	100	82(0.64)
8CLDI	100	90(0.40)	10(0.02)	0.92	244	335	91	90(0.69)
9CLDI	100	90(0.38)	10(0.02)	0.90	218	345	127	88(0.66)
10CLDI	100	90(0.37)	10(0.02)	0.89	240	340	100	85(0.63)
12CLDI	100	90(0.35)	10(0.02)	0.87	229	350	121	86(0.63)

[a]Measured by a polarizing microscope equipped with a Mettler FP 84 hot stage, [b]Mesophase temperature range, [c]Monomer weight (0.50 g).

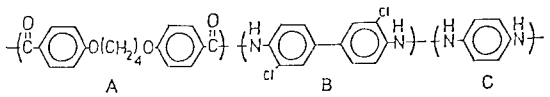


Table 4. Polycondensation and thermal properties of 3,3′-dichloro-4,4′-biphenylenediamine-containing thermotropic copolyamides with 1,4-dioxytetramethylene spacer

Polymer 4CLD	Molar ration			Total monomers (g)	T_m[a] ℃	T_i[a] ℃	$T_i - T_m$[b] deg	Yield % (g)
	A (g)	B (g)	C (g)					
4CLD-0	100[c]	100(1.03)	0	2.03	283	360<	77<	85(1.41)
4CLD-1	100	95(0.98)	5(0.03)	2.01	250	360<	110<	94(1.54)
4CLD-2	100	90(0.92)	10(0.06)	1.98	258	360<	92<	88(1.42)
5CLD-3	100	85(0.87)	15(0.09)	1.96	258	345	87	90(1.44)
4CLD-4	100	80(0.82)	20(0.12)	1.94	265	332	67	89(1.40)
4CLD-5	100	75(0.77)	25(0.15)	1.92	295	330	35	86(1.33)
5CLD-6	100	70(0.72)	30(0.17)	1.89	300	328	28	85(1.30)
5CLD-7	100	60(0.62)	40(0.23)	1.95	310	—	0	88(1.33)

[a]Measured by a polarizing microscope equipped with a Mettler FP 84 hot stage, [b]Mesophase temperature range, [c]Monomer weight (1.00 g).

系보다도 重合度가 增加하여 polymer의 液晶性을 增加시켰다고 생각되어진다.

Fig. 2는 Table 1과 3에 나타낸 置換基를 가진 copolyamide의 T_m을 plot한 것이다. Fig에 나타난 바와 같이 spacer의 炭素數의 變化에 따른 明確한 偶奇性을 나타내고 있음을 알 수 있었다. 固體로부터 nematic相, nematic 液晶 一等方相의 相轉移의 熱力學諸量이나 nemtic相에 있어서 order-parameter가 屈曲鎖 spacer의 炭素數의 偶奇에 依存하여 變化하는 現狀(偶奇効果)은 잘 알려져 있지만, 이번 硏究에서 合成한 thermotropic copolyamide의 境遇에서도 確實히 나타났다. Spacer의 偶數의 炭素數의 polymer는 奇數의 것에 比하여 높은 T_m을 나타내었으며, spacer의 길이가 길어짐에 따라서 T_m은 zigzag로 下降하는 傾向을 나타내고 있었다.

한편 chloro 置換基를 가진 polymer의 쪽이 methoxy 置換基를 가진 polymer 보다도 높은 T_m을 나타내고 있다. 그 差異는 약 100 deg 程度이다. 이렇게 差異가 나는 것은 置換基인 methoxy(oMe) 基가 chloro基에 比하여 雨傘模樣의 큰 것이 amide의 結合 周圍를 遮斷하여 分子間에 있다고 생각되어지는 水素結合을 切斷한 것이므로 T_m이 낮아지는 傾向을 나타낸다고 생각되어진다. 이것은 T_i에 대해서도 같은 傾向이다.

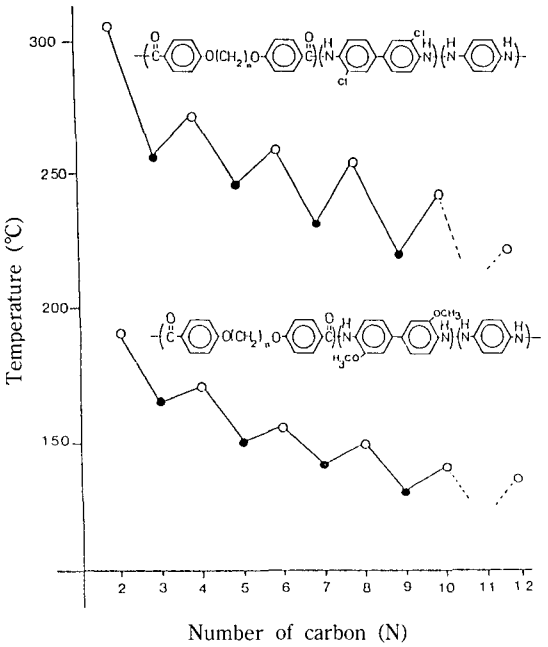
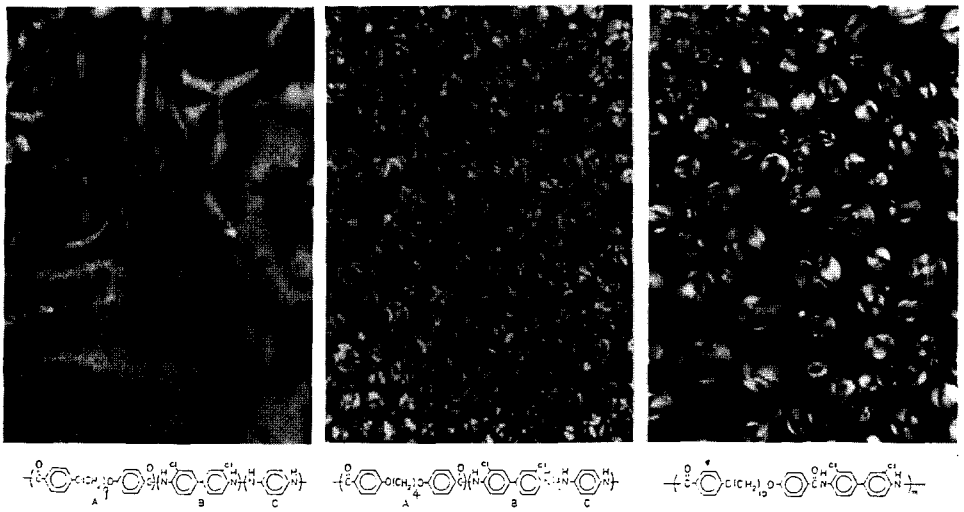


Fig. 2. Polts of solid-nematic transion trmperature for thermotropic copolyamides of MEDI, CLDI series.

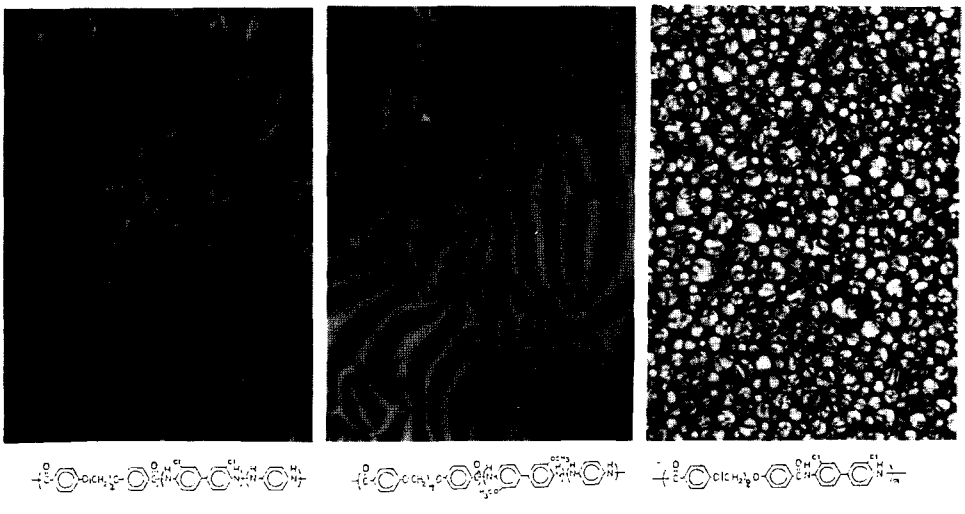
3.2. 相轉移 擧動과 光學 組織

重縮合한 polymer를 偏光顯微鏡으로 觀察한 液晶의 模樣을 (Fig. 3, Fig. 4)에 나타내었다. 모든 polymer는 典型的인 nematic 液晶을 나타내었으며, A, B, C는 다른 alkylene spacer(9, 4, 10)을 가진 thermotropic copolyamide와 polyamide 9CLDI(Table 1), 4CLD-2(Table 2), 10CL(Table 5)의 液晶 組織이다. A의 液晶溫度範圍는 218～345℃이며, 260℃ 때의 schlieren組織이 觀察된 寫眞이다. 이 液晶의 組織은 降溫시, 290～245℃의 範圍에 斷續하여 나



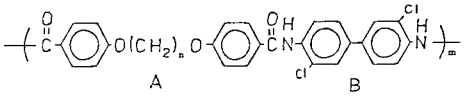
(A) (B) (C)

Fig. 3. Photomicrographs of nematic phase from copolyamides.
(A) Schlieren texture of 9CLDI, taken at 260℃, (B) Froplets texture of 4CLD-2, at 323℃, (C) Droplets texture of 10CL, taken at 302℃.



(A) (B) (C)

Fig. 4. Photomicrographs of nematic phase from copolyamides.
(A) Threaded texture of 2CLD-2, at 350℃, (B) Schlieren texyure of 7MEDI, taken at 232℃, (C) Droplets texture of 8CL, at 340℃.



A B

Table 5. Polycondensation and thermal properties of 3,3′-dimethoxy-4,4′-biphenylenediamine-containing thermotropic copolyamides with α,ω-dioxyalkylene spacers

Polymer nCL	Molar ration A (g)	Molar ration B (g)	Total monomers (g)	T_m[a] ℃	T_i[a] ℃	$T_i - T_m$[b] deg	Yield % (g)
3CL	100[c]	100(0.54)	1.04	279	360<	81<	87(0.74)
4CL	100	100(0.51)	1.01	283	360<	77<	85(0.71)
5CL	100	100(0.49)	0.99	278	360<	82<	83(0.68)
6CL	100	100(0.47)	0.97	276	360<	84<	90(0.73)
7CL	100	100(0.46)	0.96	255	360<	105<	88(0.70)
8CL	100	100(0.44)	0.94	265	360<	95<	91(0.71)
9CL	100	100(0.42)	0.92	220	360<	140<	89(0.69)
10CL	100	100(0.41)	0.91	230	320	90	90(0.69)
12CL	100	100(0.38)	0.88	225	335	110	92(0.69)

[a]Measured by a polarizing microscope equipped with a Mettler FP 84 hot stage, [b]Mesophase temperature range, [c]Monomer weight (0.50 g).

타났다. B와 C는 各各 323℃, 302℃에서의 schlieren 및, droplet의 nematic 液晶組織이다. 이들의 polymer는 258～360℃ 以上, 230～320℃의 液晶溫度範圍를 가지고 있다. Fig. 3에는 다른 alkylene spacer (2, 7, 8)을 가진 chloro 置換基를 導入한 thermotropic copolyamide와 polyamide, 2CLCI(Table 3), 7MEDI(Table 1), 8CL(Table 5)의 液晶組織을 나타내고 있다.

A의 液晶 溫度範圍는 305～360℃ 以上이고, 350℃의 때의 threaded texture이다. 100 mol% amide 成分을 導入하였을 때도 液晶性을 나타내었다.

3.3. ^{13}C-NMR 測定

生成된 thermotropic copolyamide(12MEDI)(Table 1)의 mol比를 100 : 80 : 20으로 했을 때의 ^{13}C-NMR을 測定한 結果를 Fig. 5에 나타내었다. 液體 spectral의 境遇 tetra chloroethane-d_2와 pentafluorophenol의 混合溶液(6 : 4)를 利用하여 測定을 行하였다. 固體 NMR에 있어서 低溫重合으로 合成한 spacer를 가진 polyester에서는 spacer의 部分과 benzene 環의 2,2′가 分離되어 나타났지만 thermotropic copoly의 境遇에서는 thermotropic copolyamide의 境遇에서는 thermotropic copoly(ester amide)와 같이 2,2′는 分離되지 않았다. 이 polymer도 300℃

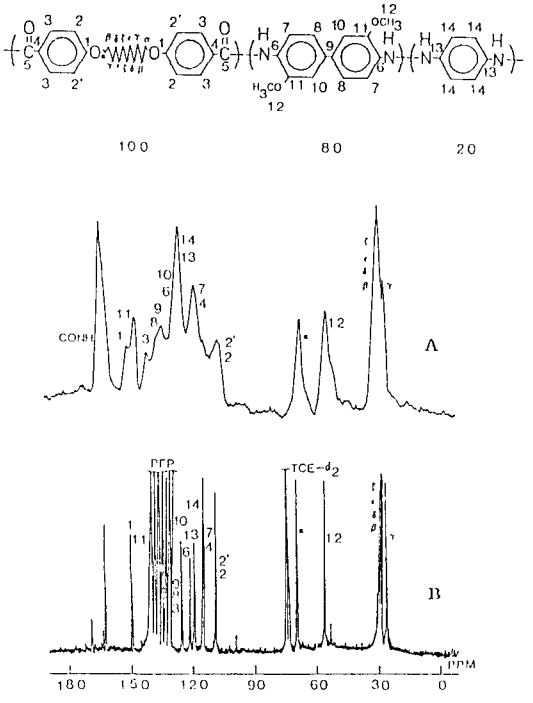


Fig. 5. 67.8 MHz ^{13}C-NMR spectra of thermotropic copolyamide 12MEDI sample.
(A) Spinning side-band free spectrum obtained TOSS pulse sequence, (B) Solution spectrum in a mixture of TCE-d_2, and PFO at 27℃.

以上에서 重縮合시킨, 結果, 熱處理를 받아서, polymer의 構造가 平均化되어, 하나로 나타났다고 생각되어진다. 한편 methylene spacer의 部分이 銳利하게 觀察되는 것으로 보아 methylene spacer가 trans zigzag로 伸張한 相態로서, 配向性이 좋은 polymer라고 생각된다.

4. 結　論

지금까지 報告되지 않은 2成分系 혹은 3成分系 thermotropic copolyamide와 polyamide의 合成이 可能하게 되었으며, 重縮合으로 生成된 polymer는 典型的인 nematic 液晶性을 나타내었다. Methylene spacer의 길이를 길게 함으로서, 融點(T_m)이 漸漸 낮아지는 傾向을 나타내었으며, spacer의 길이가 2~12까지 變化시킨 3成分系의 thermotropoc copolyamide에서는 相轉移溫度에 液晶特有의 偶奇效果가 觀察되었다.

Thermotropic copolyamide 固體 ^{13}C-NMR에서는 copoly(ester amide)와 같은 傾向을 나타내었으며, methylene鎖의 部分이 銳利하게 나타나고 있는 것으로 보아 zigzag로 伸張한 性質이며, 配向性이 좋은 polymer라 생각되었다.

參考文獻

1. J. J. Mallon and S. W. Kanter, *Macromolecules*, **22**, 2070 (1987).
2. J. I. Jin, S. Auton, C. Ober and R. W. Lenz, *Br. Polym. J.*, **12**, 132 (1986).
3. A. Ake, *Macromolecules*, **17**, 2280 (1984).
4. I. Ando, T. Yamaobe, T. Sorita, T. Komote, H. Sate, K. Deguchi and M. Imanri, *Macromolecules*, **17**, 1955 (1984).
5. W. J. Jackson, Jr and H. F. Kuhfuss, *J. Polym. Sci., Poly. Chem.*, **14**, 2043 (1976).
6. M. Ando and T. Uryu, *Polym. J.*, **19**, 367 (1987).
7. M. Ando and T. Uryu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **35**, 387 (1988).
8. P. W. Morgan, *Macromolecules*, **10**, 1381 (1977).
9. D. F. Ewing, *Org. Magn. Res.*, **12**, 499 (1978).
10. T. D. Shaffer and V. Perce, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **24**, 451 (1986).
11. B. Pawlewski, *Bar.*, **35**, 112 (1982).
12. H. B. Donave, L. E. Benjamin, L. V. Fennoy and D. Greff, *J. Org. Chem.*, **26**, 474 (1961).
13. J. S. Moore and S. I. Stupp, *Macromolecules*, **21**, 1217 (1988).
14. J. Economy, R. S. Storm, V. I. Matkovich, S. G. Gottes and B. E. Novak, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **14**, 1407 (1976).
15. T. Watanabe, S. Tasaka and S. Miyata, *Polym. Prepr. Jpn.*, **35**, 286 (1987).
16. S. M. Aharoni, *Macromolecules*, **21**, 1041 (1988).
17. A. C. Griffin, T. R. Briff and G. A. Compell, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. (Lett)*, **82**, 145 (1982).
18. S. M. Aharoni, S. T. Correale, W. B. Hammond, G. R. Haffield and N. S. Murthy, *Macromolecules*, **22**, 1137 (1989).
19. S. M. Aharoni, *Macromolecules*, **21**, 378 (1988).
20. G. R. Hatefield and S. M. Aharoni, *Macromolecules*, **22**, 3807 (1989).
21. S. M. Aharoni, *Macromolecules*, **21**, 1941 (1988).
22. S. M. Aharoni, *Macromolecules*, **21**, 686 (1988).
23. A. C. Griffin and S. J. Haveno, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **19**, 951 (1981).
24. A. C. Griffin and S. J. Haveno, Mol. Cryst, *Liq. Cryst.*, **49**, 239 (1981).
25. S. M. Ahroni, *J. Polym. Sci., Poly. Phys. Ed.*, **18**, 1303 (1980).
26. T. Uryu and J. C. Song, *Polym. J.*, **21**, 977 (1989).
27. T. Uryu, J. C. Song and T. Kato, *Polym. J.*, **21**, 409 (1989).
28. J. C. Song, K. H. Kim and T. Uryu, *J. of Kor. Soc. of Dyers and Finishers*, **3**, 28-36 (1991).
29. J. C. Song, K. H. Kim and T. Uryu, *J. of Kor. Soc. of Dyers and Finishers*, **2**, 15-22 (1990).