

N-*p*-Nitrophenyl Poly(*m*-Phenylene Isophthalamide)의 합성

金洪範* · 金東炫 · 李在雄 · 宋相輝 · 金珞中†

동국대학교 이과대학 화학과

† 한국과학기술연구원 고분자실제연구실

(1993. 1. 8 접수)

Synthesis of N-*p*-Nitrophenyl Poly(*m*-Phenylene Isophthalamide)

Hongbum Kim*, Donghyun Kim, Jaewung Lee, Sangyeop Song, and Nakjoong Kim†

Department of Chemistry, College of Science, Dongguk University, Seoul 100-715, Korea

† Polymer Chemistry Laboratory, Korea Institute of Science and Technology,

P.O. Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea

(Received January 8, 1993)

요 약. N-*p*-nitrophenyl poly(*m*-phenylene isophthalamide)는 poly(*m*-phenylene isophthalamide)를 디메틸설폭사이드(DMSO) 용매속에서 수소화나트륨(NaH)과 반응시킨 후, 1-fluoro-4-nitrobenzene을 첨가하여 43 wt%를 얻었다. 고유점성도는 폴리머를 98% 황산에 녹여 30°C에서 측정하였으며 그 값은 0.606 g/cm·sec (0.125 g/25 ml)였다. Poly(*m*-phenylene isophthalamide) 합성에 있어서, 1,3-케닐디아민은 트리에틸아민과 트리에틸아민·염화수소가 있는 클로로포름 용매속에서 클로로이소프탈산과 반응에 의해 얻어졌다. 고유점성도 값은 같은 조건에서 0.560 g/cm·sec 였다. N-*p*-nitrophenyl poly(*m*-phenylene isophthalamide)의 치환비율은 ¹H-NMR integration에 의해 16.7~47.0%였다. 고유점성도가 큰 poly(*m*-phenylene isophthalamide)를 사용했을 때는 치환비율이 낮았다.

ABSTRACT. N-*p*-nitrophenyl poly(*m*-phenylene isophthalamide) was obtained from treatment of poly(*m*-phenylene isophthalamide) with sodium hydride in dimethyl sulfoxide followed by the addition of 1-fluoro-4-nitrobenzene in 43 wt% yield. Its inherent viscosity was 0.606 g/cm·sec determined from a solution of 0.125 g of the above polymer dissolved in 25 ml of 98% sulfuric acid at 30°C. In order to synthesize poly(*m*-phenylene isophthalamide), 1,3-phenylenediamine is allowed to react with isophthaloyl chloride in chloroform in the presence of triethylamine and added triethylamine hydrochloride. The value of inherent viscosity is 0.560 g/cm·sec measured at the same condition. The substitution ratio of N-*p*-nitrophenyl poly(*m*-phenylene isophthalamide) was to be 16.7~47.0% by using the ¹H-NMR integration. When the higher inherent viscosity of poly(*m*-phenylene isophthalamide) was used, lower substitution ratio would be calculated.

서 론

방향족 폴리아미드는 지방족 폴리아미드에 비하여 녹는 점이 높고 단단하며 낮은 가연성을 가지고 있어 공업적으로 많이 응용되고 있다. 두 물질은 다 같이 아미드기를 가지고 있으나, 지방족 폴리아미드의 경우에는 알킬기로 연결되어 단위체를 구성하는 메틸렌 수에 따라 물성이 달라지며, 메틸렌의 탄소수가

증가함에 따라 자유도가 증가하여 녹는점이 낮아지는 경향을 보여준다. 방향족 폴리아미드의 경우에는 아미드기 사이가 아릴기로써 벤젠고리로 이루어져 있기 때문에 지방족 폴리아미드보다 자유도가 떨어져 분자형태가 고정되어 있으며 이것은 고분자의 구조에도 영향을 미쳐서 원통구조를 갖고 있는 알킬기에 비하여 아릴기는 평면구조를 갖는다. 분자

간의 상호작용은 접촉면이 클수록 커지므로 평면구조를 가지고 있는 방향족 폴리아미드가 지방족 폴리아미드보다 상호작용이 더욱 크고 결정이 잘 형성된다. 이러한 차이로 인하여 방향족 폴리아미드는 열과 같은 외부의 영향을 덜 받게 되어 특별한 기능을 갖게 하는 작용기를 도입함으로써 기능성 고분자를 만들 수 있다¹⁻⁵. 대표적인 방향족 폴리아미드는 Kevlar와 Nomex^{6,7}이고, Kevlar가 Nomex에 비하여 녹는점이 높으며 견고한 구조를 가지고 있으므로 기능성 고분자를 만드는데 더욱 좋은 조건을 가지고 있다. Kevlar에 여러가지 작용기를 도입하려는 연구가 진행되었으나 낮은 분자량을 가진 경우에만 보고되어 있는데, 이는 높은 분자량을 갖는 Kevlar의 경우 녹일 수 있는 유기 용매가 없어서 작용기를 도입할 수 없기 때문이다⁸⁻¹⁰. Kevlar와 유사한 구조를 갖는 Nomex의 경우 적당한 용매에서 온도를 높여주거나, 저온용액 방법을 사용하여 작용기를 도입하는 연구가 진행되고 있다¹¹⁻¹⁷.

Nomex의 아미드기에 *p*-니트로페닐기가 도입되면 비선형 광학 현상을 보이는 기본물질로서 연구될 수 있는데 이것은 견고한 고분자 사슬을 기준으로 벤젠 고리의 *para* 위치에 있는 니트로기가 강력한 전자 받개기로 작용하며, 고분자 사슬과 연결된 아미드기는 전자주개기로 작용하여 π -전자가 접합체를 형성할 수 있다. *p*-니트로페닐기가 도입된 고분자는 고체상태 내에서 *p*-니트로페닐기가 무질서하게 분포되므로, 전기 분극 처리(electric poling)에 의한 방법에 의하여 쌍극자가 일정한 배열을 가질 수 있으므로 비선형 광학 현상의 효율을 증가시켜 새로운 기능성 고분자를 얻을 수 있다.

본 연구에서는 비선형 광학 현상을 나타내는데 필요한 물질의 기본구조로써 1,3-페닐렌디아민과 클

로로이소프탈산을 여러가지 용매 및 반응조건을 변화하여 Nomex를 합성하였으며, Nomex에 1-fluoro-4-nitrobenzene을 반응시켜 아미드기에 *p*-니트로페닐기를 도입하여 아직까지 합성되지 않은 폴리아미드 제종인 *N-p*-nitrophenyl poly(*m*-phenylene isophthalamide) (Fig. 1)을 합성하였고, 아울러 방향족 폴리아미드의 아미드기에 대한 반응성을 연구하였다.

실 험

재료 및 기구

본 실험에서 사용한 수소 핵자기 공명(¹H-NMR) 분광계는 JNM-PMX 60 Spectrometer를 이용하였다. 테트라메틸실란(TMS)을 기준물질로 사용하였으며 ppm 단위(δ)로써 화학적 이동을 나타냈고, DMSO-*d*₆를 분석용 용매로 사용하였다. 적외선 분광계는 Mattson Instrument Co.의 Alpha Centauri model인 FT-IR 분광계를 사용하여 KBr Pellet 상에서 측정하였다. 자외선 분광광도계는 Shimadzu M-240를 사용하였다.

박층크로마토그래피는 Merck제 실리카겔 60f-254 전개판(TLC plate)을 사용하고 전기용매는 벤젠/아세톤(8/1, v/v)을 사용하였다. 합성한 고분자의 점성도는 시료를 98% 황산에 녹여서 만든 농도(0.125 g/25 ml)를 30°C에서 독일 Schott Geräte사의 AVS 400 자동점도계로 측정하였으며 녹는점은 Aldrich 모델인 MEL-TEMP II 모세관 녹는점 측정장치를 사용하였다. 사용된 시약과 용매는 시약용을 사용했으며 용매는 일반적인 방법으로 정제하여 사용하였다.

합 성

Poly(*m*-phenylene isophthalamide)의 합성. 100 ml 2-구 둥근 플라스크의 한 쪽 입구는 환류 냉각기를 설치하고 N₂ 가스를 purging 시킨 후, 탈수한 N,N-디메틸아세트아미드(DMAc) 43.2 ml에 실온에서 질소가스를 조금씩 방출하면서 1,3-페닐렌디아민 1.50 g(13.9 mmol)을 넣고 15분 동안 교반하여 녹인 후, 클로로이소프탈산 2.82 g(13.9 mmol)을 넣고 실온에서 20시간 교반하여 반응을 종결시켰다. 300 ml의 물이 든 비이커에 떨어뜨려 생긴 침전물을

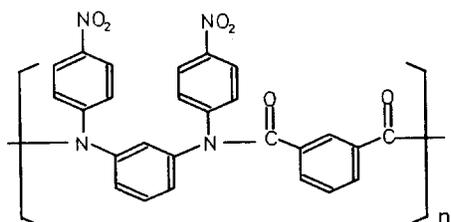


Fig. 1. Structure of *N-p*-nitrophenyl poly(*m*-phenylene isophthalamide).

여과한 다음, 진공 건조하여 3.80 g(88 wt%)의 poly(*m*-phenylene isophthalamide)을 합성했다.

IR(KBr Pellet) : 3323 cm^{-1} (N-H aromatic), 1651 cm^{-1} (amide I), 1650 cm^{-1} (C=C aromatic), 1537 cm^{-1} (amide II)

NMR(DMSO- d_6) : 7.60 ppm(aromatic 4H), 8.20 ppm(aromatic 4H), 10.25 ppm(amide 2H)

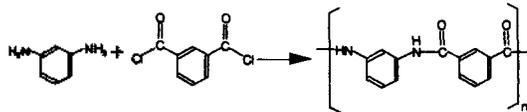
***N-p*-nitrophenyl poly(*m*-phenylene isophthalamide)의 합성.** 무수 디메틸설폭사이드(DMSO) 25.0 ml에 60% 수소화나트륨(NaH) 253 mg(6.33 mmol)을 넣어 60°C에서 dimsylate을 만든 후 poly(*m*-phenylene isophthalamide) 500 mg을 첨가하여 실온에서 교반하여 완전히 녹였다. 이 반응물에 1-fluoro-4-nitrobenzene 588 mg(4.17 mmole)을 넣고 실온에서 1 시간 30분동안 반응시킨 후, 진공 증류하여 디메틸설폭사이드를 제거하고 30 ml의 물에 침전시킨 후 여과하였다. 진공 증류하여 얻은 생성물은 357 mg (32.0 wt%) 이었다.

IR(KBr pellet) : 1653 cm^{-1} (amide I), 1531 cm^{-1} , 1307 cm^{-1} (-NO₂ group)

결과 및 고찰

합 성

Poly(*m*-phenylene isophthalamide)의 합성. 1,2-디클로로벤젠 용매에 1,3-페닐렌디아민과 클로로이소프탈산을 1:1 비율로 혼합하여 120°C에서 16시간 동안 반응시켜 75.9 wt%의 poly(*m*-phenylene isophthalamide)를 얻었다. 얻어진 고분자는 IR 스펙



트럼에서 3323 cm^{-1} 에서 이차 방향족 아미드 N-H 신축 진동 피크, 1651 cm^{-1} 에서 아미드 I 피크, 1537 cm^{-1} 에서 이차 방향족 아미드 N-H 인 아미드 II 피크를 확인했다. 반응시 1,2-디클로로벤젠에 녹아 있는 1,3-페닐렌디아민은 클로로이소프탈산을 첨가한 후, 시간이 지나면서 침전이 형성되어 분자량이 작은 중합체가 합성됨을 알 수 있었다. 이 고분자의 상대적인 분자량을 알기 위한 방법으로 측정된 고유 점성도는 0.098 $\text{g}/\text{cm}^3 \cdot \text{sec}$ 이었다. 점성도가 증가된

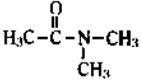
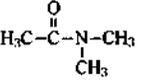
폴리머를 얻기 위한 방법으로 반응성을 증가시키기 위해 K₂CO₃을 첨가하여 KCl을 형성하므로 이탈되는 염화이온을 안정화시켰으나 물리적 성질은 K₂CO₃을 사용하지 않았을 때와 같았다. 특히 고유점성도에는 변화가 없었으며 75.9 wt%의 생성물을 얻었다.

고유 점성도가 0.500 $\text{g}/\text{cm}^3 \cdot \text{sec}$ 정도가 향상시키기 위해 1,2-디클로로벤젠 용매보다 극성이 더 크고 반응물이 잘 녹은 N,N-디메틸아세트아미드(DMAc) 용매를 사용하여 반응을 진행시켰다¹⁶. 무수 조건에서 사용한 반응물 무게의 20%인 N,N-디메틸아세트아미드(DMAc)를 사용하여 실온에서 3시간 동안 교반시키면 끈적끈적하게 반응물의 점성이 증가되었으며, 침전물은 생성되지 않았다. 20시간 동안 교반하면서 TLC 전개판으로 1,3-페닐렌디아민의 점적이 없어진 것을 확인한 후 반응을 종결하여 88.0 wt%의 수득물로 poly(*m*-phenylene isophthalamide)를 얻었다. 이 생성물의 고유 점성도는 0.539 $\text{g}/\text{cm}^3 \cdot \text{sec}$ 의 값을 얻었다. IR 스펙트럼에서 1735 cm^{-1} 클로로이소프탈산의 아실기가 없어지고 1651 cm^{-1} 에서 아미드 I 피크가 나타나므로써 아미드 결합이 형성되었음을 알 수 있었으며 반응물인 1,3-페닐렌디아민의 일차 방향족 아민의 N-H의 두 개의 신축 진동피크가 없어지고 한 개의 아미드 N-H 신축 진동 피크를 보여주었다.

NMR 스펙트럼상에서 아미드 N-H의 피크가 방향족 고리의 비등방성효과에 의하여 10.25 ppm에서 나타났으며 방향족에 있는 양성자는 7.3 ppm에서 8.6 ppm까지 범위에서 나타났다. Proton Integration은 아미드의 N-H와 방향족 양성자의 비율(ratio)이 1:4.4으로 나타났다. 반응시간을 줄였을 때 수득물과 점성도에 어떤 변화를 가져오는지를 알아본 결과 실온에서 3시간만에 반응이 진행되었고, 수득물은 88 wt%를 얻었으며 고유 점성도는 0.540 $\text{g}/\text{cm}^3 \cdot \text{sec}$ 으로써 똑같은 조건하에서 반응시간만 달리했을 경우에 생성물의 수득물과 고유 점성도에는 영향을 주지 않았음을 알 수 있었다. 같은 조건에서 K₂CO₃을 사용하여 클로로이소프탈산의 염화이온을 안정화시키면 반응성이 좋아져서 고유 점성도가 증가된다는 생각으로 반응을 시켰으나 79.2 wt%의 수득물로 고유 점성도는 0.520 $\text{g}/\text{cm}^3 \cdot \text{sec}$ 이었다.

클로로포름용매를 사용하고 트리에틸아민과 트리

Table 1. Reactivity of poly(*m*-phenylene isophthalamide) in solvent

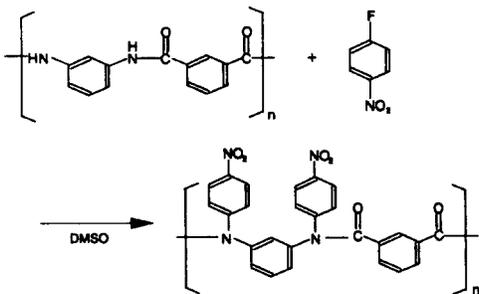
Solvent Base	Temp. (°C)	Rx time (h)	% Yield (wt)	Viscosity (at 30°C)
	120	16.25	75.9	0.098
	25	20.0	88.0	0.530
	25	3.0	88.0	0.540
DMA K ₂ CO ₃	50	24.0	79.2	0.520
CHCl ₃ Et ₃ N Et ₃ N HCl	25	4.0	73.5	0.560

Unit of viscosity: g/cm·sec.

에틸아민 염화수소염을 첨가하여 실온에서 4시간 반응하여 73.5 wt%의 수득률과 고유 점성도가 0.560 g/cm·sec인 결과를 얻었다.

위의 반응에서 용매의 선택이 폴리머의 중합도를 증가시키는데 중요한 역할을 하는 것을 알 수 있었다.

N-*p*-nitrophenyl poly(*m*-phenylene isophthalamide)의 합성. 방향족 화합물들은 일반적으로 친전자체 치환반응을 하는 것으로 알려졌다¹⁹, 지방족 아민 또는 방향족 아민은 니트로기와 같은 강력한 전자받게기가 결합된 할로방향족 화합물과 반응하여 아민의 질소원자가 할로겐 위치를 공격하여 친핵체 치환반응을 한다²⁰. 이때 아마이드기의 질소에 결합되어 있는 양성자를 강력한 염기로 제거시켜 줌으로써



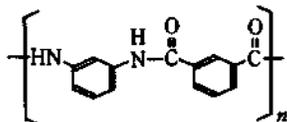
친핵성을 증가시켜 반응성을 좋게 만들 수 있다. 따라서 N-*p*-nitrophenyl poly(*m*-phenylene isophthalamide)는 무수 디메틸설폭사이드(DMSO)에 60% 수소화나트륨을 현탁시켜 형성된 dimsylate에 poly(*m*-phenylene isophthalamide)을 첨가하여 녹인 다음 1-fluoro-4-nitrobenzene을 실온에서 반응시킨 결과 수득률 43 wt%, 고유 점성도는 0.606 g/cm·sec (30°C)인 생성물을 얻었다. IR 스펙트럼에서 1653 cm⁻¹에서 아마이드 I 피크, 1531 cm⁻¹와 1307 cm⁻¹에서 니트로기, 850 cm⁻¹에서 방향족 탄소와 니트로기 신축 진동 피크를 보여주어 반응이 진행되었음을 알 수 있었으나, 3344.8 cm⁻¹에서 아마이드기 N-H 신축 진동 피크가 나타나는 것을 보아 반응이 완전히 진행되지 않았음을 알 수 있었다. NMR 스펙트럼에서 나타난 양성자를 integration하여 치환이 이루어진 비율을 확인할 수 있었다. Poly(*m*-phenylene isophthalamide)의 한 단위체에는 아마이드기에 2개의 양성자, 방향족에 8개의 양성자가 존재한다. 만약 고분자가 50개의 단위체로 구성되었다면, 아마이드기에는 100개의 양성자, 방향족은 400개의 양성자가 존재하며 그 비율은 1:4이다. 그 산술적인 계산에 의해 아마이드기에 치환이 25% 일어나면 NMR 스펙트럼에서 양성자 integration 비가 1:6.7이며, 75%가 일어날 경우에는 1:28.0이 된다. 즉 1-fluoro-4-nitrobenzene과 반응해서 얻어진 고분자의 치환 비율은 1:7.3으로써 29.7%의 *p*-니트로페닐기가 치환된 것을 알 수 있었다. *p*-니트로페닐기의 치환률을 높이기 위하여 같은 조건에서 1-fluoro-4-nitrobenzene 2.00 equiv.를 사용하여 얻은 결과는 수득률이 17.9 wt%, 고유 점성도는 0.383 g/cm·sec으로 감소했다. 이는 2.00 equiv.를 사용한 1-fluoro-4-nitrobenzene이 반응에 참여하지 못한 것은 Nomex 아마이드기의 양성자를 이탈시키지 못한 이유로 생각되며 poly(*m*-phenylene isophthalamide)의 결합이 끊어 지므로 점성도가 감소하였다. 염기의 효율을 증가시키기 위하여 60%의 수소화나트륨 보다 순수한 97%의 수소화나트륨을 사용하고 1-fluoro-4-nitrobenzene을 3.00 equiv. 사용하여 반응성을 알아보았다. 실온에서 교반시킨 결과 수득률은 15.5 wt%였으며 고유 점성도는 0.564 g/cm·sec의 값을 얻었다. *p*-니트로페닐기의 치환비율은 5.6으로써 16.7%가 치환

Table 2. Synthesis of N-*p*-nitrophenyl poly(*m*-phenylene isophthalamide)

Nomex	Reagent		Temp. (°C)	Rx time (h)	% Yield (wt)	Viscosity (at 30°C)
	<i>p</i> -FNB	Base				
1	1	60% NaH	25	17	43.0	0.606
1	2	60% NaH	25	17	17.9	0.383
1	3	97% NaH	25	16.3	15.5	0.564
1	1	<i>t</i> -BuO [⊖] K [⊕]	55	18	44.4	0.160

Unit of viscosity: g/cm·sec.

Table 3. The ratio of protons of aromatic ring and amide



unit : amide H : 2, aromatic H : 8

If unit : 50, amide H : 100 aromatic H : 400

%	Aromatic H 400 + 4n	Amide H 100 - n	(400 + 4n)/(100 - n)
0	400	100	4.000
1	404	99	4.081
2	408	98	4.163
3	412	97	4.247
25	500	75	6.667
50	600	50	12.000
75	700	25	28.000
99	796	1	796.000

n : Degree of polymerization.

되었음을 알 수 있었다. 수소화나트륨에 대한 순수도는 반응성에 영향을 미치지 않았다.

디메틸설폭사이드(DMSO)에 potassium *tert*-butoxide을 사용하여 직접 아미드의 양성자를 제거하고 poly(*m*-phenylene isophthalamide)와 1-fluoro-4-nitrobenzene를 1:1로 55°C에서 18시간 동안 반응하여 수득물은 44.4 wt%을 얻었으나 고유 점성도는

Table 4. Substitution percentage of N-*p*-nitrophenyl poly(*m*-phenylene isophthalamide)

	Aromatic H 400 + 4n	Amide H 100 - n	Ratio	%
A	109	15	7.3	29.2
B	99	22	4.5	5.9
C	50	9	5.6	16.7
D	135	6	22.5	69.8
E	167	15	11.1	47.0

A, B, C, E : N-*p*-nitrophenyl poly(*m*-phenylene isophthalamide), A : $\eta_{inh} = 0.606$, B : 0.383, C : 0.564, E : 0.160, D : Substitution ratio of Oligomer.

0.160 g/cm·sec으로 감소하였다. Poly(*m*-phenylene isophthalamide)은 1,2-디클로로벤젠 용매를 사용했을 경우, 반응시 침전으로 떨어져서 중합도가 낮아졌는데, NMR 스펙트럼에서 proton integration 비율이 22.5로 나왔으며 계산법에 의하여 69.8%가 치환되었음을 알 수 있었다.

위의 결과로써 poly(*m*-phenylene isophthalamide)의 아미드기에 *p*-니트로페닐기의 치환율을 높이기 위하여 1-fluoro-4-nitrobenzene 양을 증가시킨 것은 효과가 없었다. 반응물인 poly(*m*-phenylene isophthalamide)의 중합도가 낮은 경우에는 *p*-니트로페닐기의 치환율이 높아지고 중합도가 높은 경우에는 치환율이 낮아지는 것을 확인했으며 양성자를 제거시키기 위해 사용된 염기는 potassium *tert*-butoxide을 사용했을 경우보다 수소화나트륨을 이용한 dimethylate를 사용했을 경우 치환비율이 높았다. 이것은 염기의 입체적 영향을 받는 것으로 생각되며, 치환비율을 높이기 위한 방법으로 좀 더 다양한 염기와 용매조건을 변화시켜서 연구를 수행하고 있다.

결 론

Poly(*m*-phenylene isophthalamide)는 N,N-디메틸아세트아미드(DMAc) 용매에서 1,3-페닐렌디아민과 클로로이소프탈산을 실온에서 20시간 동안 반응하여 88.0 wt% 수득물을 얻었으며 고유 점성도는 0.530 g/cm·sec 이었다. 중합도를 증가시키기 위한 방법으로 같은 조건에서 K₂CO₃을 첨가하여 반응에 미치는 효과를 관찰한 결과 고유 점성도는 0.520 g/cm·sec 이었고 수득물은 79.2 wt% 였다. 비슷한 결과로 염에 의한 효과는 없었다. 클로로포름 용매에서는 트리에틸아민과 트리에틸아민·염화수소염을 첨가하여 실온에서 4시간 동안 반응하여 고유 점성도가 0.560 g/cm·sec인 생성물을 73.5 wt% 수득물로 얻었다. 용매를 1,2-디클로로벤젠을 사용했을 경우에는 75.9 wt%의 수득물로 얻었으며 고유 점성도는 0.098 g/cm·sec 이었다. 이는 비극성 용매보다 비양성자 극성용매에서 높은 고유 점성도를 갖는 고분자를 얻을 수 있었다.

N-*p*-nitrophenyl poly(*m*-phenylene isophthalamide)는 디메틸설폭사이드(DMSO)에 수소화나트륨을 반응시킨 후, Nomex와 1-fluoro-4-nitrobenzene을 첨가하여 실온에서 17시간 동안 반응시켜 43 wt%의 수득물을 얻었다. 이 때의 치환율은 29.2% 이고 고유 점성도는 0.606 g/cm·sec 이었다. 97% 수소화나트륨을 사용하여 15.5 wt%의 수득물로 얻었으며 고유 점성도는 0.564 g/cm·sec였으며, potassium *tert*-butoxide을 사용했을 경우 44.4 wt%의 수득물을 얻었으며 고유 점성도는 0.160 g/cm·sec 이었다.

Nomex의 아미드기의 양성자는 염기로 수소화나트륨을 이용한 dimsylate가 potassium *tert*-butoxide보다 반응성이 좋은 것으로 나타났으며, 이것은 염기의 입체적 영향으로 생각되어지며 수소화나트륨의 순수도는 반응성에 영향을 미치지 않았다.

Nomex의 아미드기에 대한 1-fluoro-4-nitrobenzene의 치환반응에서는 낮은 분자량을 갖는 고분자에서 높은 치환비율을 보였다.

인 용 문 헌

1. W. H. Beever and J. K. Stephens, *J. Polym. Sci. Polym. Symp.*, **65**, 41 (1978).
2. P. W. Morgan, *J. Polym. Sci. Polym. Symp.*, **65**, 1 (1978).
3. J. Preston and W. L. Hofferbert, *J. Polym. Sci. Polym. Symp.*, **65**, 13 (1978).
4. A. Hiroshi, D. R. Coffin, T. A. Hancock, D. Harwood, R. S. Lenk, J. F. Fellers, and J. L. White, *J. Polym. Sci. Polym. Symp.*, **65**, 29 (1978).
5. J. Preston, R. W. Smith, and S. M. Sun, *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 3237 (1972).
6. P. W. Morgan, *Polymer Preprint*, **47** (1937).
7. P. W. Morgan, *Macromolecules*, **10**, 1381 (1977).
8. M. Takanayaki and T. Katayose, *J. Polym. Chem. Ed.*, **19**, 1133 (1981).
9. T. I. Bair, P. W. Morgan, and F. L. Kikkian, *Macromolecules*, **10**, 1396 (1977).
10. S. L. Kwolek, P. W. Morgan, J. K. Schaeffgen, and L. W. Gulrich, *Macromolecules*, **10**, 1390 (1977).
11. Y. H. Kim and J. C. Calabrese, *Macromolecules*, **24**, 2951 (1991).
12. C. W. Stephens, U. S. Patent, 3,296,201 (1967).
13. J. E. Mclatyre, U. S. Patent, 3,264,270 (1966).
14. S. Schott and H. Greenberg, U. S. Patent, 2,953,548 (1960).
15. J. Preston and N. C. Raleigh, U. S. Patent, 3,232,910 (1966).
16. A. C. Karydas, M. Kapuscinaska, and E. M. Pearce, *Eur. Polym. J.*, **19**, 935 (1983).
17. A. K. Tsohis, U. S. Patent, 4,442,268 (1984).
18. A. E. Stiegman, E. Graham, K. J. Perry, L. R. Khundkar, L. T. Cheng, and J. W. Perry, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 7658 (1991).
19. R. S. Lenk, *J. Polym. Sci. Macromol. Rev.*, **13**, 355 (1978).
20. M. A. Kraus, M. Nemas, and M. A. Frommer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **10**, 1390 (1979).