

## 전도성 Polypyrrole의 분해 특성과 물성 개선

이 흥 기\* · 엄 정 호\*\* · 박 수 길\*\*\* · 심 미 자<sup>+</sup> · 김 상 욱<sup>++</sup> · 이 주 성

한양대학교 공업화학과, \*전주 우석대학교 화학과, \*\*삼성전자 가전연구소  
\*\*\*충북대학교 공업화학과, <sup>+</sup>서울시립대학교 생명과학과, <sup>++</sup>서울시립대학교 화학공학과  
(1994년 1월 13일 접수, 1994년 7월 20일 채택)

### Characteristics of Degradation and Improvement of Properties with Conducting Polypyrrole

Hong-Ki Lee,\* Jung-Ho Eom,\*\* Soo-Gil Park,\*\*\* Mi-Ja Shim<sup>+</sup>,  
Sang-Wook Kim<sup>++</sup>, and Ju-Seong Lee

Dept. of Ind. Chem., Hanyang Univ., \*Dept. of Chem., Chonju Woosuk Univ.

\*\* Living Research Center, Samsung Electronic Co., \*\*\*Dept. of Ind. Chem. Eng., Chungbuk Nat'l Univ.

<sup>+</sup>Dept. of Life Science, Seoul City Univ., <sup>++</sup>Dept. of Chem. Eng., Seoul City Univ.

(Received January 13, 1994, Accepted July 20, 1994)

**요 약 :** 친핵성용매하에서 p-toluenesulfonic acid나 bezensulfonic acid와 같은 유기산을 지지전해질 겸 dopant로 사용하여 전도성 polypyrrole 필름을 전해중합하였고 분해 특성과 기계적 물성증가에 대하여 고찰하였다. Dimethylformamide/p-toluenesulfonic acid에서 합성한 polypyrrole 필름이 전도도 10-40S/cm, 인장강도 25N/mm<sup>2</sup>. 연신율은 10%로 가장 좋은 특성을 나타내었다. 또한 전해중합시 최적 조건은 0.5M의 pyrrole과 0.5M의 p-toluenesulfonic acid를 첨가하여 정전류법에서는 2mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도가, 정전위법으로는 0.9V vs. Ag/Ag<sup>+</sup>에서 중합할 때였으며 생성된 필름은 공기중에서 안정하였고 도핑, 탈-도핑이 가역적이어서 2차 전지로서의 특성을 갖고 있었다. 온도에 따른 분해과정이 1차 반응으로 dopant 음이온이 분해반응에 관여하지 않아 산화안정성이 좋았으며 분해활성화 에너지는 1.01JK<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>, 25°C에서의 분해 속도상수는 3.1×10<sup>-7</sup>min<sup>-1</sup>였다. 여러 가지 host polymer와의 composite를 검토한 결과 인장강도는 50%, 연신율은 100% 정도로 기계적 물성을 증가시킬 수 있었다.

**Abstract:** Electrochemical synthesis of conductive polypyrrole films was carried out in nucleophilic solvent containing p-toluenesulfonic acid or bezensulfonic acid as supporting electrolyte and dopant. Also characteristics of degradation and improvement of mechanical properties were studied. The conductivity, tensile strength and elongation of the films obtained in dimethylformamide/p-toluenesulfonic acid had the highest value of 10-40S/cm, 25N/mm<sup>2</sup> and 10%, respectively. The optimum condition of electrochemical synthesis was 2mA/cm<sup>2</sup> for constant current method and 0.9V for constant potential method containing 0.5M pyrrole and 0.5M p-TSA. The obtained films showed good stability in air and electrode characteristics of secondary battery by reversibility in doping and undoping. The degradation process was 1st order reaction at various temperature. The activation energy and rate constant of degradation reaction were 1.01JK<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup> and 3.1×10<sup>-7</sup>min<sup>-1</sup> respectively at 25°C. For the improvement of mechanical properties, composition of polypyrrole films with various host polymer were investigated and increase of tensile strength and elongation was confirmed.

## 1. 서 론

일반적으로 전기절연체로 알려져 있던 고분자화합물 중 특이한 분자구조 즉, 공액이중결합을 갖는 고분자는 상온에서 반도체 또는 전도체가 될 수 있다는 가설이 Stanford대학의 Little에 의해 발표된 후 종래의 금속이 사용되던 여러 분야에서 관심을 불러 일으키고 있다. 이 고분자물질에 음이온을 도핑시키면 전도성이 부여된다는 보고가 있는 후 1977년 Shirakawa 등은 Al-Ti 촉매를 이용하여 polyacetylene을 합성하였으며 이를 할로젠이나  $AsF_5$ 로 doping하면 수백에서 수천의 전도도를 갖게 된다는 사실을 알았다. 그러나 이러한 전도성 polyacetylene 필름은 열에 불안정하고 공기 중에서 쉽게 산화된다는 단점이 있다. 이미 알려진 여러 전도성 필름 중 산화안정성이 우수한 polypyrrole은 합성과 도핑의 두 단계를 거치지 않고 전기화학적 중합과 산화를 동시에 진행하여 전도도 10-100S/cm 정도의 polymer 필름을 얻을 수 있다[1-5].

전도성 polypyrrole의 중합 메카니즘은 여러 문헌을 통해 알려져 있으며[2, 3] 그 과정은 먼저 pyrrole 모노머가 초기 양극산화 반응에 의하여 양이온 라디칼이 되고 2개의 양이온 라디칼이 coupling 반응을 통해 다이머가 된 다음 다이머가 다시 양이온 라디칼로 되어 다른 모노머의 양이온 라디칼과의 연속적인 coupling 반응이 일어난다. 즉, 반응은 pyrrole 모노머의 양이온 라디칼과 올리고머의 양이온 라디칼 사이에서 반응이 일어나 polypyrrole로 중합되어지며, 이때 올리고머의 양이온 라디칼과 중성의 pyrrole 모노머와는 중합반응이 일어나지 않는 것으로 알려져 있다[6-11].

Polypyrrole의 전기화학적 중합은 일반적으로 친전자성 용매인 acetonitrile에서는 지지전해질로 4차 염 형태인 tetraethylammoniumperchlorate(TEAP), tetraethylammonium - tetrafluoroborate(TEATF), tetraethylammoniumhexafluorophosphate(TEAHFP), tetraethylammonium - p - toluenesulfonate(TEAPT) 등을 사용하면 백금전극상에서  $ClO_4^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $PF_6^-$ ,  $OTs^-$  등의 음이온이 도핑된 산화성 polypyrrole 필름이 쉽게 생성되나 친핵성 용매 중에서는 쉽게 생성되지 않는다.

따라서 본 연구에서는 polypyrrole 필름 성장이 용이하지 않은 것으로 알려져 있는 친핵성 용매에 p-

toluenesulfonic acid(p-TSA)나 benzenesulfonic acid(BSA)와 같은 유기산을 넣어줌으로써 용매의 친핵성을 약화시키는 동시에 지지전해질 겸 dopant로 작용하여 전도성 polypyrrole 필름을 전해중합하였다. 친핵성용매로는 N,N-dimethylformamide(DMF), N,N-dimethylsulfoxide(DMSO), tetrahydro furan(THF), 물 등을 선택하였다. 필름의 전해중합시 최적 조건을 확인한 뒤 생성필름의 전기화학적 거동과 분해 특성을 살펴 보고 polyvinylchloride(PVC), polyvinylalcohol(PVA), polycarbonate(PC), polystyrene(PS) 등에 polypyrrole을 복합시켜 전도도, 기계적 물성 및 산화 안정성을 검토하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약 및 재료

DMF, DMSO, THF 등은 Shinyo Chem. Co.의 1급 시약을, p-TSA와 BSA는 Fluka Chemie AG.의 1급 시약을, pyrrole 모노머는 96% 시약을 사용했다. Composite 물질로 쓰이는 PVA는 Osaka Chem. Co.의 중합도 1500, 겔화도 99mol%, PVC는 Junsei Chem. Co.의 중합도 1100 정도의 시약을 사용했고 PC와 PS는 Aldrich Chem. Co.의 특급시약을 사용하였다.

### 2.2. 측정장치

#### 2.2.1. 전해중합 및 전기화학적 측정

전도성 polypyrrole의 전해중합은 정전류법 또는 정전위법을 이용하였는데 작업전극과 상대전극의 2전극계인 정전류합성에서의 전류밀도는 0.5~3mA/cm<sup>2</sup>, 전기량은 5~15 coulombs였으며 모든 실험은 25°C에서 행하였다. 정전위합성시는 3전극계를 사용하였고 Ag/Ag<sup>+</sup> 기준전극에 대한 양극전위를 0.7~1.3V 범위로 하여 합성하였다. 본 실험에 사용된 백금전극은 사용전에 활성알루미늄으로 깨끗이 닦아내고 묽은 질산용액에서 전해연마한 후 사용하였다. 전해중합시 pyrrole 모노머의 초기 산화전위, 필름 성장전위 및 분해전위 등을 측정하기 위한 cyclic voltammogram의 전위범위는 0V~1.6V까지로 선정하여 15회 반복시켰으며 이때의 전위주사 속도는 50mV/sec로 하였다.

전도도의 측정은 4-probe method를 이용하여 본 연구실에서 직접 측정장치를 제작하여 사용하였고 온

도조절기로 각각 100°C, 120°C, 150°C로 일정하게 유지시킨 건조기에 중합한 필름을 넣고 매 시간의 전도도를 15~20회 측정하여 그 평균값을 낸 뒤 이를 경시변화에 따른 안정성의 척도로 삼았다. Host polymer로 사용된 PVA와 같이 DMF에 녹지 않는 수용성 고분자는 물에 녹이고 여기에 백금전극을 dipping시켜 백금전극면에 PVA의 얇은 막을 만든 다음 전해중합하는 2단계법[9]을 사용하였으며, PVC, PC, PS는 위에서 설명한 2단계법과 전해질 중에 host polymer를 직접 녹인 다음 전해중합시켜 polypyrrole과 복합시키는 1단계법[10]을 택하여 실험을 진행하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 다양한 친핵성 용매 중에서의 전도성 Polypyrrole의 전해중합

본 실험에 사용한 친핵성 용매로 DMF, DMSO, THF 및 물을 사용하고 지지전해질로 유기산인 p-toluenesulfonic acid(p-TSA)와 benzenesulfonic acid(BSA)를 사용하여 전해중합한 결과를 Table 1에 나타내었다. 물 또는 THF계에서는 필름의 생성이 잘 안되거나 수득율이 낮아서 전극상에서 떼어낼 수 없었고 DMSO계에서는 brittle한 필름이 생성되어서 전도도 측정이 불가능하거나 어려웠지만 DMSO/p-TSA계에서는 1~5S/cm, DMF/BSA계에서는 2~10S/cm 정도의 전도도를 나타내었다. DMF를 용매로 하여 합성한 필름의 특성이 DMSO에서 합성한 경우보다 우수한 것은 용매 자체의 전도율과 Donor number(DN)가 DMF의 경우  $6 \times 10^{-9}$  (S/cm)과 26.6

Table 1. Effects of Nucleophilic Solvent on Polypyrrole Films

Solvent/ Supporting	Film quality	Conductivity (s/cm)
Electrolyte		
Water/p-TSA	No Film	—
Water/BSA	Thin Film, Low Yield	—
DMSO/p-TSA	Brittle	1-5
DMSO/BSA	Brittle	—
THF/p-TSA	Thin Film, Low Yield	—
THF/BSA	Thin Film, Low Yield	—
DMF/p-TSA	Good Film	10-40
DMF/BSA	Weak Film	2-10

을 나타내는데 반해 DMSO의 경우 각각  $2 \times 10^{-9}$  (S/cm), 27.8을 나타내었으며 DN이 크면 전자공여성이 우수하므로 필름중합이 어려워지기 때문이라 생각되어지고 acetonitrile의 DN값은 4.1로 친전자성을 나타낸다. 또한 DMF/p-TSA계에서 생성된 필름의 전도도는 10~40S/cm 정도로 좋은 결과를 나타내었고 본 연구실에서 acetonitrile계에서 중합한 필름의 경우 전기전도도가 50~80S/cm 정도를 나타내어[12] 기존의 acetonitrile계에서 합성된 필름과 비교해도 손색이 없는 양질의 필름을 얻을 수 있음을 알 수 있었다. 이후의 전기화학적 거동, 분해 특성 및 host polymer와의 composite에 대한 실험은 DMF/p-TSA계로 고정하여 진행하였다.

#### 3.2. DMF/p-TSA계에서의 전해중합

친핵성 용매 중에서 polypyrrole을 전해중합하였을 때 물성과 전도도가 가장 뛰어난 DMF/p-TSA계에서의 정전류법에 의한 전해중합시 전류밀도의 변화에 따른 전도도를 측정된 결과 2mA/cm<sup>2</sup>인 경우 가장 좋았으므로 이를 택하였다. DMF 중에 p-TSA의 농도를 0.5M로 고정시키고 pyrrole 모노머의 농도를 변화시켜 얻어진 필름의 전도도 변화에 대한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 0.5M까지는 전도도가 급격히 증가하나 그 이상의 농도에서는 거의 일정한 값을 나타냈으므로 pyrrole 모노머의 적정농도를 0.5M로 고

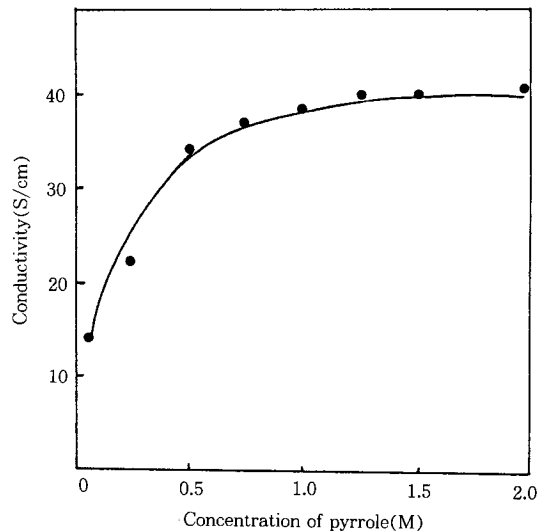


Fig. 1. Plots of conductivity vs. concentration of pyrrole in DMF containing 0.5M p-TSA.

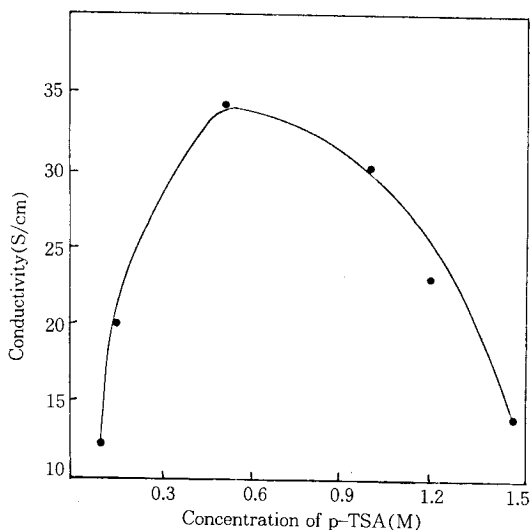


Fig. 2. Plots of conductivity vs. p-TSA concentration in 0.5mol pyrrole+DMF.

정식이고 p-TSA의 농도를 변화시켜서 전도도 변화를 측정하였으며 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 0.5M을 경계로 전도도가 급격한 증가 후 감소하는 경향을 보였는데 0.5M까지는 용매의 친핵성을 감소시키는 효과가 크지만 그 이상에서는 doping 음이온의 다른 부가반응이 일어나거나 유기산에 의해 순수한 전기화학적반응이 용액 내에서 pyrrole 모노머의 산화에 따른 용액중합이 일어나는 것으로 생각되어진다[12]. 즉, pyrrole 모노머가 산에 의해 protonation 되어 중성의 pyrrole과의 coupling 반응을 한 다음 여기서 생성된 다이머가 다시 pyrrole 모노머와의 coupling 반응으로 polypyrrole이 생성된다. 참고로 이때 흘린 전기량은 1.0C/cm<sup>2</sup>으로 얻어진 필름의 두께는 30~40 $\mu$ m 정도였다.

### 3.3. PPT 필름의 전기화학적 거동

분해전위를 확인하기 위하여 합성된 필름을 전극으로 하여 DMF/p-TSA계에서 -1.5V에서 시작하여 최종 전위를 +1.0V부터 1.6V까지 변화시켜 가면서 각각의 산화전기량과 환원전기량의 비를 비교하여 Fig. 3에 나타내었다. 비율이 떨어지기 시작한 부분이 분해가 일어나기 시작하는 전위라 생각할 수 있으므로 얻어진 곡선에 접선을 그어 Q<sub>c</sub>/Q<sub>a</sub>의 값이 100%가 되는 점까지 외삽해 보면 1.2V 부근에 수렴하게 되어 이 전위에서 분해가 시작됨을 알 수 있었다.

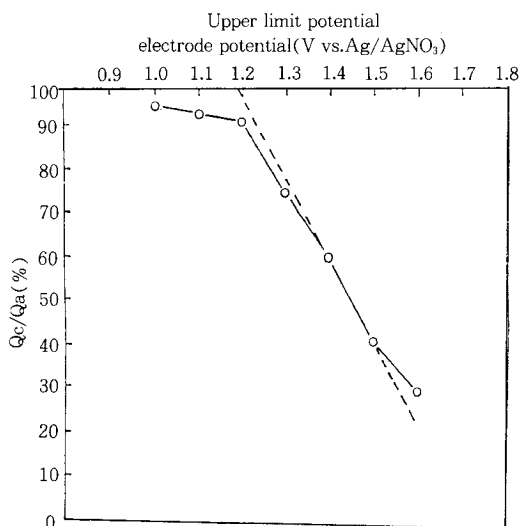


Fig. 3. Degradation curve of polypyrrole film.

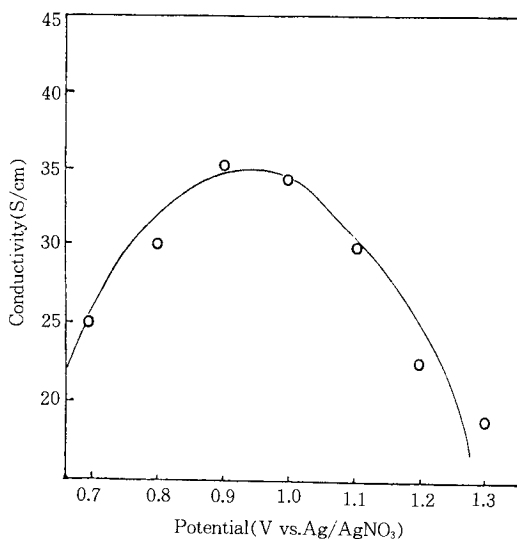


Fig. 4. Plots of conductivity vs. controlled potential for synthesis in DMF+0.5Mpyrrole+0.5M p-TSA.

이를 확인하기 위해 정전위법으로 polypyrrole을 중합하여 이들 필름의 전도도를 측정된 뒤 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 0.9V에서 생성된 필름의 전도도가 가장 좋았으며 1.2V 이상의 전위에서 생성된 것은 전도도가 감소함을 알 수 있었다. Fig. 5에 백금 전극상에서 합성된 PPT 필름을 전극으로 하여 DMF/p-TSA계에서 -1.5V에서 +1.0V까지의 cyclic vol-

tammogram을 나타내었다. 사이클 횟수가 커짐에 따라 전류값이 조금씩 증가하지만 50회에서도 큰 변화가 없는 것으로 보아 생성필름은 이 전위영역에서 상당히 안정하다는 것을 알 수 있다. 또한 그림의 형태가 대칭적이므로 가역반응임을 알 수 있어 이 영역에서는 분해없이 토평, 탈도핑이 일어나게 되어 2차 전지용 전극재료로서 상당한 가능성이 있음을 알았다.

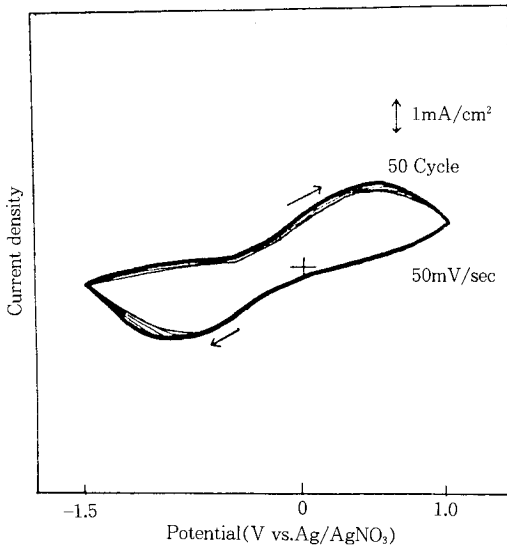


Fig. 5. Cyclic voltammogram for polypyrrole at Pt. electrode.

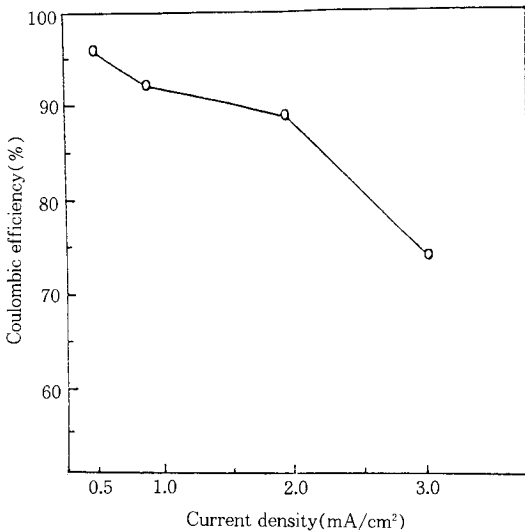


Fig. 6. Coulombic efficiencies of polypyrrole film at various current densities.

Fig. 6은 전해중합시의 전류밀도 및 doping 전하량에 따른 쿨롱효율을 측정한 것이다. 전류밀도값이 작을수록, 전기량의 값이 적을수록 쿨롱효율은 높은 것으로 나타났다.

### 3. 4. PPT 필름의 분해 특성

일반적으로 polypyrrole을 acetonitrile 중에서 4차 염을 지지전해질로 중합했을 때의 열안정성은 dopant 음이온의 선택에 달려 있다고 알려져 있으며 [13] 서로 다른 음이온이 도핑된 polypyrrole에 대해 공기 중에서의 분해과정 속도를 측정하면 dopant 음이온에 따라 속도상수가 달라진다는 보고가 있다 [14]. 본 실험에서 얻은 polypyrrole-p-toluenesulfonic acid(이하 PPT로 표기) 필름에 대해 100°C, 120°C, 150°C에서 각각 시간에 따른 전도도의 변화를 측정하여 얻어진 그림을 Fig. 7에 나타냈으며 속도식은 (1)로부터 구할 수 있다.

$$\log(R_t/R_0) = kt \tag{1}$$

여기서  $R_t$ 는 주어진 시간에서(온도 높임시)의 저항이며  $R_0$ 는 실온에서( $t=0$ )의 저항,  $k$ 와  $t$ 는 분해속도 상수와 시간(분)이다. (1)식에 의하여 컴퓨터에 의한 linear fit에 의해 얻어진 각 직선의 기울기로부터  $k$ 를 구할 수 있고 얻어진 속도상수  $k$ 값을 Arrhenius식에 대입하여 식(2)를 구하게 된다.

$$k = A e^{-E/RT} \text{ or } \ln k = -E/RT \tag{2}$$

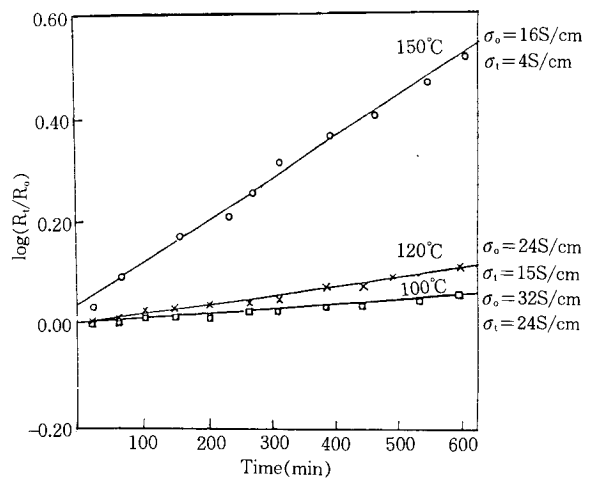


Fig. 7. Plots of  $\log(R_t/R_0)$  vs. time at various temperatures.

E는 분해반응의 활성화에너지, T는 온도(°K), R은  $8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ 이다. (2)식을 이용하여 각 속도 상수의  $\ln k$ 값과 온도의 역수로 표시한 Fig. 8을 보면, 직선 형태가 얻어져 분해반응이 1차 반응임을 알 수 있었고 분해과정에서 polypyrrole만 산화 등에 의하여 분해반응에 참여하고 dopant 음이온은 관여하지 않는다는 의미가 된다[14]. 따라서 PPT 필름의 분해과정은 dopant 음이온에 무관한 polypyrrole만의 산화 분해반응임이 확인되었으며 acetonitrile 중에서 TEAPTs를 사용해서 중합된 필름[14]의 분해과정과 동일한 1차 반응임을 확인할 수 있었다. Fig. 8의 기울기로부터 얻어진 분해활성화 에너지와  $25^\circ\text{C}$ 에서의 전도도 감소에 대한 분해속도상수는 각각  $1.01\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ,  $3.1 \times 10^{-7}\text{min}^{-1}$ 였다. 이 결과로 PPT 필름은 공기 중에서 상당히 안정하다는 것을 알 수 있었다.

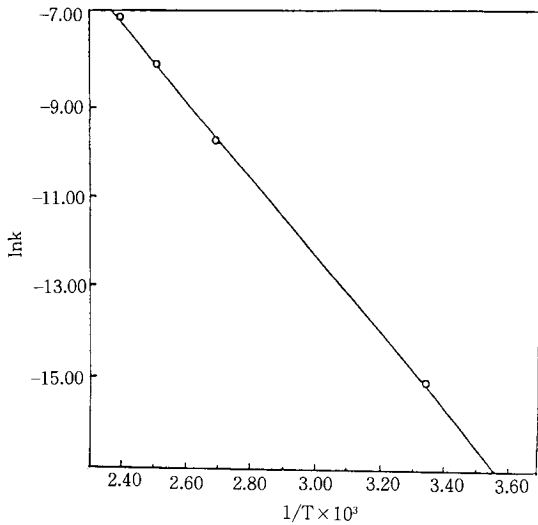


Fig. 8. Plots of  $\ln k$  vs.  $1/T$  for polypyrrole film.

### 3.5. 다양한 Host Polymer와의 Composite

Host polymer로 PVA, PVC, PC, PS 등을 사용하여 얻어진 필름의 전도도 및 기계적 물성 변화를 Table 2에 나타냈다. Polypyrrole 단독 필름과 host polymer와 composite한 필름의 전도도는 큰 차이가 없었으나 인장강도는 10~50% 정도 향상되었고 연신율도 25~100% 정도 증가하여 composite에 의해 기계적 물성의 향상을 기할 수 있음을 알았다. 이들 필름의 산화안정성도 검토하였으며 그 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 산화안정성도 polypyrrole 단독 필름보다 composite한 쪽이 훨씬 안정함을 알았다. 주사전자현미경에 의한 PPT 필름의 표면 morphology를 관찰한 결과 Fig. 10과 같이 1.2V에서 중합한 필름이

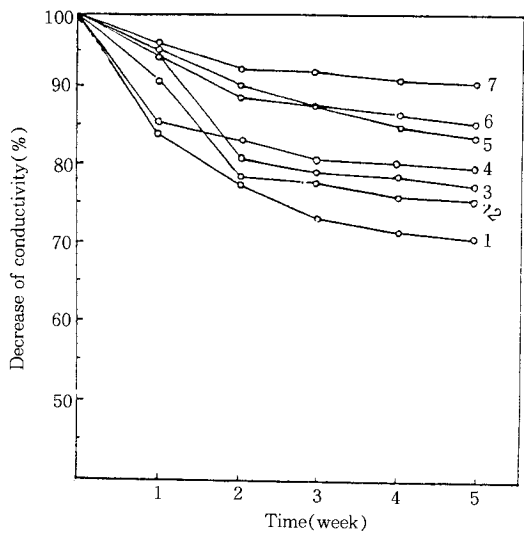


Fig. 9. Changes of conductivity with time dependences with various host polymers for composite.

Table 2. Effects of Physical Properties of Polypyrrole on Various Composite Materials

Compound	Step	Conductivity(S/cm)	Tensile Strength (N/mm <sup>2</sup> )	Elongation(%)
Polypyrrole		34	20	8
PVA/Polypyrrole	2	30	29	13
PVC/Polypyrrole	1	28	28	17
PVC/Polypyrrole	2	29	27	10
PC/Polypyrrole	1	29	25	13
PC/Polypyrrole	2	30	23	10
PS/Polypyrrole	1	28	22	14

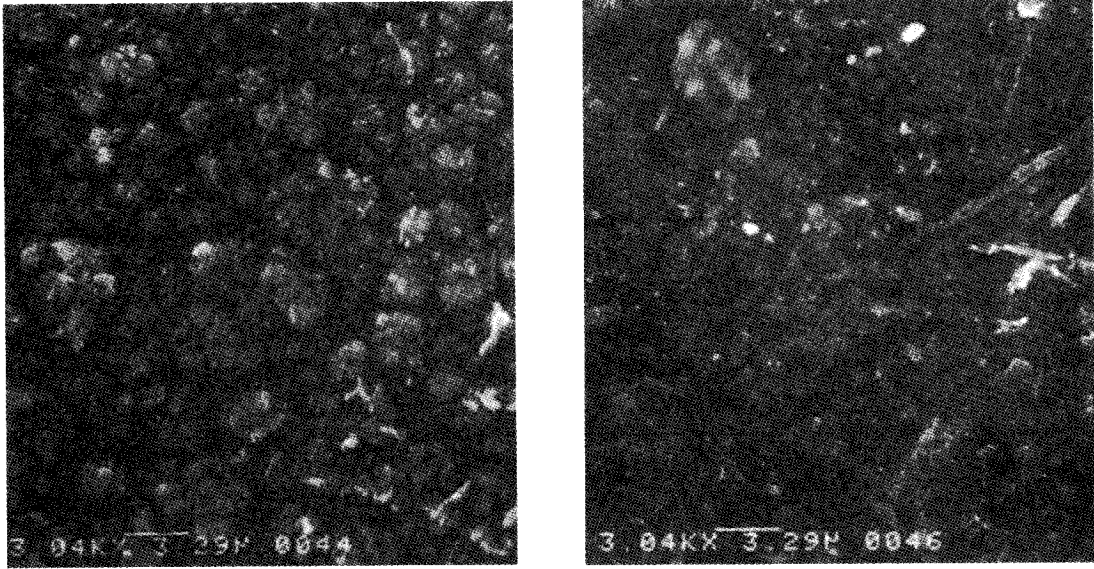


Fig. 10. SEM photographs of polypyrrole film before(A) and after(B) degradation.

0.9V에서 중합한 필름보다 색이 다소 검게 나타났는데 이것은 분해가 그 원인으로 생각된다.

#### 4. 결 론

1. 유기산을 첨가하여 용매의 친핵성을 낮춤으로써 친핵성용매 중에서도 전도성 polypyrrole을 전해중합할 수 있었다.

2. DMF/p-TSA계에서 전해중합시의 최적 조건은 25°C에서 p-TSA 및 pyrrole의 농도는 각각 0.5M이었으며 정전류중합시의 전류밀도는 2mA/cm<sup>2</sup>일 때 정전위 전해중합시에는 0.9V vs. Ag/Ag<sup>+</sup>에서 가장 전도도가 우수한 필름을 얻었다.

3. 전해중합된 필름은 공기중에서 상당히 안정하고 도핑, 탈-도핑이 거의 가역에 가까워서 2차 전지의 전극재료로서의 가능성을 확인할 수 있었다.

4. 분해속도는 1차 반응 속도식에 따르면 분해활성화 에너지는 1.01JK<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>, 25°C에서 분해속도상수는 3.1×10<sup>-7</sup>min<sup>-1</sup>였고 p-TSA 음이온은 다른 음이온인 BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 등에 비해 산화안정성이 우수하였다.

5. 다양한 host polymer인 PVA, PVC 등과 polypyrrole과 composite하여 기계적 물성과 산화 안정성을 향상시킬 수 있었다.

#### References

1. J. F. Diaz, J. I. Crowley, J. Bargon, G. P. Gardini, and B. Torrance, *J. Electroanal. Chem.*, **121**, 355(1981).
2. E. Genies, G. Bidan, and A. Diaz, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, 101, 1685(1982).
3. J. Prejza, I. Lundstorm, and T. Skotheim, *ibid*, **129**, 1685(1982).
4. R. A. Bull, F. R. Fan, and A. J. Bard, *ibid*, **130**, 1636(1983).
5. A. Nazzari and G. B. Street, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 84(1983).
6. E. R. Blinc, M. Burger, B. Lozar, J. Seliger, J. Slak, V. Rutar, H. Arend, and R. Kind, *J. Chem. Phys.*, **66**, 278(1977).
7. M. Salmon, A. F. Diaz, A. J. Logan, M. Krounbi, and J. Bargon, *Mol. Cryst.*, **83**, 1297(1983).
8. A. F. Diaz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 635(1979).
9. T. A. Skotheim "Handbook of Conducting Polymers", 81, Marcel Dekker, New York(1986).
10. A. F. Diaz and J. C. LaCroix, *高分子*, **36**, 278

- (1987).
11. N. Bates, M. Cross, R. Lines, and D. Walton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 871(1985).
  12. G. S. Sang, H. K. Lee, S. H. Shin, and J. S. Lee, *Polymer(Korea)*, **14**, 97(1990).
  13. L. A. Samuelson and M. A. Druy, *Macromolecules*, **19**, 824(1986).
  14. M. Salmon, A. F. Diaz, A. J. Logan, M. Krounbi, and J. Bargon, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **83**, 265 (1982).