

〈研究論文(學術)〉

Thermotropic Polyurethanes의 합성과 機能性에 관한 研究

李鍾百 · 宋鎮哲* · 崔大雄**

東京大學 工科部 化學生命工學科

*釜山大學校 工科大學 纖維工學科

**東義大學校 工科大學 化學工學科

(1996년 1월 15일 접수)

A Study on the Synthesis and Functional Properties of the Thermotropic Polyurethanes

Jong Back Lee, Jin Cheri Song* and Dae Woong Choi**

Institute of Industrial Science, Univ. of Tokyo, Roppongi, Minato-ku, Tokyo, Japan

**Dept. of Textile Eng., College of Eng. Pusan National Univ., Pusan, Korea*

***Dept. of Chemical Eng., College of Eng. Dongeui Univ., Pusan, Korea*

(Received January 15, 1996)

Abstract—Thermotropic liquid-crystalline polyurethanes were synthesized by the polyaddition reaction of such para-substituted diisocyanate monomer as 1,4-phenylene diisocyanate(1,4-PDI) and 2,5-tolylene diisocyanate(2,5-TDI), with 4,4'-bis(ω -hydroxyalkoxy)biphenyls(BPm : $\text{HO-C}_m\text{H}_{2m}\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_m\text{H}_{2m}\text{OH}$; m is the carbon number of the hydroxyalkoxy group). These polyurethanes have mesogenic biphenyl units in the main chain. Properties of polymers were studied by differential scanning calorimetry, wide-angle X-ray scattering, thermogravimetric analysis, polarizing microscopy, and infrared spectroscopy. DSC thermograms for these polymers exhibited two endothermic peaks corresponding to phase transitions of melting and isotropization. Mesomorphic behavior of the polyurethanes were also observed under the polarizing microscope. For example, polyurethane 2,5-YDI/BP5 with $[\theta]=0.44$ prepared from 2,5-TDI and BP5 exhibited a liquid crystalline phase from 194 to 205°C.

Infrared spectrum study indicated that the hydrogen bonding between urethane linkages affected the mesomorphism.

The thermostabilities of polyurethanes 2,5-TDI/BP5 and 1,4-PDI/BP5 were measured at a heating rate of 10°C/min in air.

The temperatures of 5% weight loss for 2,5-TDI/BP5 and 1,4-PDI/BP5 were 297 and 334°C, respectively.

1. 서 론

Polyurethane은 isocyanate基와 水酸基가 反應하여 生成時 urethane合成을 分子内에 包含하는 高分子 化合物로서 잘 알려져 있다¹⁾. 또한 原料의 官能基의 差異에 의해 物性이 다른 여러가지의

樹脂를 合成할 수 있다. 예를 들면 耐藥品性, 耐摩耗性, 機械物性, 耐久性이 優秀하여 塗料, 纖維, 産業分野에 있어서 廣範圍하게 使用되고 있다. 그러나 이러한 Polyurethane이 液晶性을 나타내는 것에 關한 報告는 아직까지 많은 研究의 報告書가 없는 實情이다²⁾. Polyurethane은 Polyester系와는

다르게 液晶性を 發現하기 어려운 構造的 mechanism을 가졌다³⁾. 즉 熔融溫도와 分解溫도가 近接하고 있기 때문에 液晶性 polymer가 되기 前에 分解되어 버리는 性質을 가지고 있다.

1982년 Imuar의 共同研究者에 의해 最初로 液晶 polyurethane의 合成에 관한 報告가 있었다⁴⁾. 다음으로 Nakaya는 biphenyl 또는 azomethane基를 가지는 主鎖型 液晶 polyurethane의 合成과 熱的 性質에 關해서 報告한 바 있다⁵⁾. 例를 들면 Nakaya와 MacKnight等에 의해 報告된 液晶性 polyurethane은 剛直한 構造를 가지고 있는 mesogen部分과 flexible한 spacer를 主鎖에 포함한 중합형의 polymer였다^{6) 7)}.

最近 Kricheldorf는 여러가지의 biperidine 또는 piperazine과 4,4'-alkenedioxy bphenol의 重合에서 生成된 液晶性 polyurethane의 熱的 性質 및 置換基가 液晶性에 어떠한 影響을 미치는가에 대해서 研究 報告하였다⁸⁾. 前報에서는 polymer 2,5-TDI/BP8, 11 및 1,4-PDI/BP8, 11 熱的 性質 및 物理的 性質에 關해서 詳細히 報告하였다^{9) 10)}.

本 研究에는 mesogen 部分으로 biphenyl基를 지닌 diol(BPm)과 para型의 isocyanate와 合成된 polyurethane 2,5-TDI/BP5 및 1,4-PDI/BP5의 分子間 相互作用으로 인한, 構造的으로 液晶性에는 어떠한 影響을 미치는 가에 대하여 廣角 X-ray 回折 및 溫度可變 FT-IR에 의해 再檢討하였다.

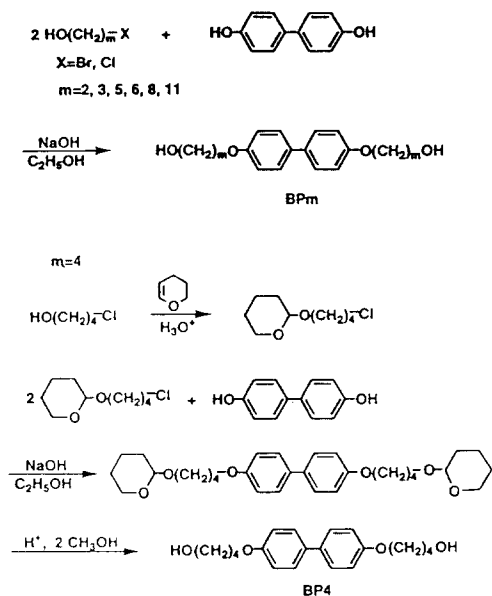
2. 實 驗

2.1 Monomer의 合成

4,4'-bis(ω-hydroxyalkoxy)biphenyl의 合成

4,4'-bis(ω-hydroxyalkoxy)biphenyl(BPm : m은 spacer의 炭素數)alkylene鎔中の 炭素數가 2, 3, 5, 6, 8 및 11(BP2, BP3, BP5, BP6, BP8 및 BP11)의 合成은 Scheme 1에 나타내었다.

代表的인 例로써 4,4'-bis(8-hydroxyoctyloxy)biphenyl(BP8)의 合成으로는, NaOH(5.6g, 0.140mol)을 ethanol 80ml에 融解시켜 N₂ 氣流下 4,4'-biphenol(6.5g, 0.035mol)을 攪拌시키면서 천천히 添加시켰다. 1時間 還流後 8-bromo-1-octanol(29.3g, 0.140mol)을 천천히 떨어뜨려 反應物을 24時間 攪



Scheme 1. Synthesis of 4,4'-bis(ω-hydroxyalkoxy) biphenyls.

拌還流시킨다. 生成된 反應物을 冷却시켜 물에 넣어서 沈澱시킨다. BP2, BP3 및 BP5는 isopropanol로부터 BP6, BP8 및 BP11는 ethanol : DMF(3 : 1)의 混合物 溶媒에 再結晶시킨 後 80℃에서 24時間 眞空乾燥하여 얻었다. Yield와 生成物의 融點은 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Properties of 4,4'-bis(ω-hydroxyalkoxy) biphenyls(BPm)

BPm ^{a)} of alkylene chain	Carbon Number	mp °C(lit.)	Yield %
	m		
BP 2	2	211-213(211)	52
BP 3	3	209-211(208)	89
BP 4	4	196-197(196)	85
BP 5	5	173-175(178)	85
BP 6	6	172-174(176)	82
BP 8	8	163-165	87
BP11	11	159-160(160)	90

a) 4,4'-Bis(ω-hydroxyalkoxy) biphenyl derivative

¹H-NMR(DMSO-d₆, 50℃) : BP8, 81.73~1.14(24

H, m), 3.33(4H, m), 3.93(4H, t), 4.14(2H, t), 6.91(4H, d), (4H, d).

IR(KBr), cm^{-1} : $\nu=3332(\text{OH})$, 2980과 2900 (CH_2), 1610과 1510(aromatics), 1265(COC).

2.2 polymer의 중합

Polymer의 중합은 MacKnight의 방법에 따라서 합성하였다⁷⁾. 그리고 구조 확인에 사용한 FT-IR, ¹H-NMR, X-ray회절, 편광현미경, DSC는 전보와 같은 방법으로 측정하였다²²⁾.

3. 결과 및 고찰

3.1 Monomer의 구조해설과 열적 성질

Scheme 1 및 Table 1에 monomer의 합성 방법과 열적 성질에 대해서 나타내었다. Monomer 4,4'-bis(ω -hydroxyalkoxy)biphenyl(BP2, BP3, BP4, BP5, BP6, BP8 및 BP11)의 열적 성질에 대해서 이미 보고된 바 있다⁹⁾. 특히 Mesogen 부분으로 biphenyl을 선택한 이유는 다른 mesogen 보다 액정 형성 배향 능력이 우수하였기 때문이다. 따라서 Biphenyl기를 가진 diol(BPm)monomer는 액정성을 나타내었다. 이러한 열적 성질은 DSC 측정 및 편광현미경 관찰에서 smectic상의 액정성이 관찰되었다. 예를 들면 편광현미경 관찰에서 BP6는 98~174°C에서 smectic상의 mosaic 조직이 관찰되었다. 주鎖型 고분자에 있어서 相轉移溫度가 alkylene鎖 길이에 대하여 偶奇성을 나타내는 예가 多數 報告되어져 있다¹⁰⁻¹¹⁾. Monomer의 偶奇效果를 調査한 結果 alkylene鎖의 길이가 偶數인 경우, 奇數와 比較하면 熱的 性質은 더욱 더 安定되어 結晶領域에서 液晶으로의 相轉移에서도 融解熱이 큰 것을 알았다.

3.2 Alkylene spacer을 가진 液晶性 polyurethane의 구조와 열적 성질

前報에서는 alkylene spacer가 6, 8, 11을 가진 polyurethane의 열적 성질 및 구조해설에 대해서 詳細히 檢討報告하였다¹⁹⁻²²⁾. 그러나 alkylene spacer가 5(BP5)를 가진 polyurethane에 관해서는 아직 詳細한 報告가 없었다. 특히 isocyanate基가

benzene環의 para位에 있는 2,5-tolylene diisocyanate(2,5-TDI) 및 1,4-phenylene diisocyanate(1,4-PDI)와 BP5의 重附加反應에서 polymer를 重合하였다. Polymer(2,5-TDI/BP5, 1,4-PDI/BP5)의 熱的 性質은 DSC, TG, 偏光顯微鏡, 溫度可變 FT-IR로 測定하였으며 構造解析은 ¹H-NMR 및 廣角 X-ray회절 測定에 의해 調査하였다.

Monomer BP5에 관한 熱的 性質은 153°C에서 171°C까지의 溫度範圍에서 液晶성을 나타내었다는 報告가 있었다⁹⁾. 그리고 生成된 monomer의 構造解析은 ¹H-NMR 및 FT-IR測定(DMSO- d_6 , 30°C)으로 確認할 수 있었다. δ 1.34~1.79(m, 12H $-(\text{CH}_2)_3-$), δ 3.40(t, 4H, CH_2OAr), δ 3.95(t, 4H, CH_2OH), δ 4.14(t, 2H, OH), δ 6.92(d, 4H, o-phenoxy), 7.47(d, 4H, m-phenoxy). IR(KBr, cm^{-1}): $\nu=3290(\text{OH})$, 2986 and 2866(CH_2), 1607 and 1500(aromatics), 1246(COC). Mp: 173~175°C(lit⁹⁾, 178°C).

Polymer의 合成은 報告된 方法에 의해 重合하였다¹⁹⁾.

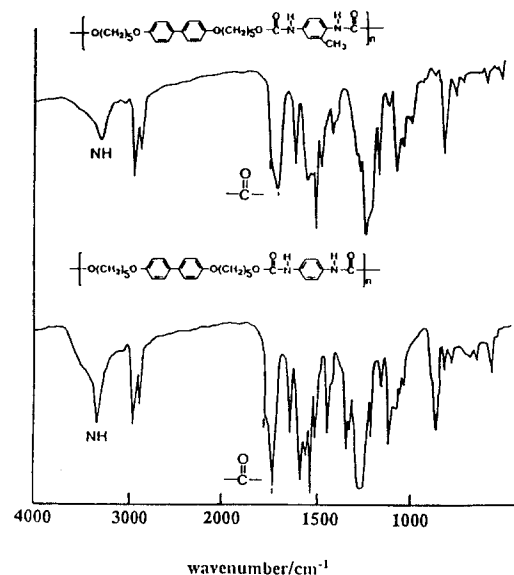


Fig. 1. IR spectra of 2,5-TDI/BP5 and 1,4-PDI/BP5.

Fig. 1에 polyurethane(2,5-TDI/BP5, 1,4-PDI/BP5)의 IR spectrum를 나타내었다. 3310 cm^{-1} 附近에 NH에 起因하는 強한 吸收 peak가, 그리고 1710 cm^{-1} 附近에는 urethane結合의 C=O에 起因하는 吸收

peak가, OH기에 의한 吸收 peak가 觀察되지 않았으므로 polymer가 生成된 것을 확인 할 수 있었다. 특히, 置換基를 가지고 있지 않는 1,4-PDI/BP5의 polymer가 methyl置換基를 가지고 있는 2,5-TDI/BP5보다 3310cm^{-1} 및 1710cm^{-1} 에 강한 吸收 peak가 觀察되었다. 이러한 것은 polymer構造에서 methyl置換基의 立體障敍 때문에 振動數의 移動에도 起因한다고 생각되어진다.

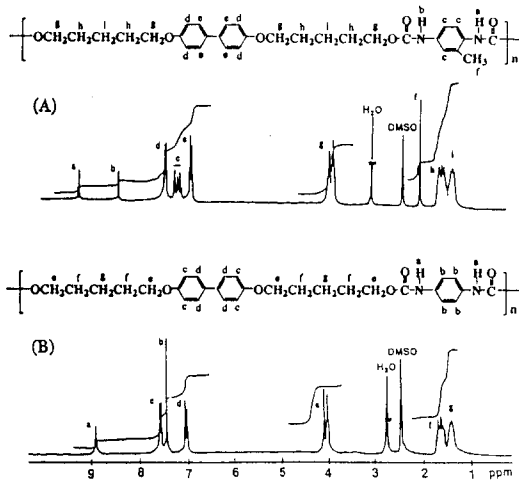


Fig. 2. $^1\text{H-NMR}$ spectra of polyurethanes : (A) 2,5-TDI/BP5 in DMSO-d_6 at 60°C ; 1,4-PDI/BP5 in DMSO-d_6 at 120°C .

Polyurethane 2,5-TDI/BP5 및 1,4-PDI/BP5의 $^1\text{H-NMR}$ spectra를 Fig. 2에 나타내었다. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6) : $\delta 1.15 \sim 1.89\text{ppm}$ 附近에는 中央部の alkylene鎖에 의한 multiplet의 吸收, 2.09ppm에서 benzene環上 methyl基에 singlet의 吸收, 3.90~4.02 ppm에 酸素原子에 引接해 있는 methylene의 multiplet의 吸收, 6.91ppm 및 7.45ppm 附近에는 biphenyl基에 該當하는 吸收, 7.11~7.32ppm에서는 benzene環에 該當하는 peak가 multiplet 및 singlet로 各各 觀察하였다. 그리고 8.38ppm, 9.21ppm 및 8.94 ppm에 urethane基의 proton에 該當하는 吸收 peak가 各各 singlet로 나타났다. 熱的性質에 있어서 polyurethanes(2,5-TDI/BP5 1,4-PDI/BP5)의 DSC 測定效果에 대해서는 前報에 報告하였다¹⁴⁾. Methyl置換基를 가지고 있는 2,5-TDI/BP5의 poly-

mer의 境遇 T_m 및 T_i 는 194°C 및 205°C 를 나타내었으며 置換基를 가지고 있지 않는 對稱型 polymer 1,4-PDI/BP5의 境遇에는 T_m 및 T_i 가 252°C 및 268°C 에서 液晶性이 DSC 및 偏光顯微鏡으로 觀察할 수 있었다. 液晶狀態는 11°C 및 16°C 로 比較的 다른 液晶 polymer보다는 좁은 範圍에서 液晶性을 나타내고 있는 것을 알았다. Nakaya 및 Macknight등에 의해 液晶 polyurethane에 關한 熱的性質에 關해서는 이미 報告되었다¹⁷⁾. 그들은 meso-部分으로서 biphenyl基와 flexible spacer 部分으로서 methylene 鎖가 2, 6를 가진 4,4'-bis(ω -hydroxyalkoxy)biphenyl(BPm)의 diol과 meta位에 isocyanate基를 가지고 있는 2,4-tolylene diisocyanate(2,4-TDI)과의 重付加反應에서 polymer 2,4-TDI/BP2 및 2,4-TDI/BP6을 얻을 수 있었다. 生成된 polymer 2,4-TDI/BP2에서의 T_m , T_i 는 151°C , 193°C , 그리고 polymer 2,4-TDI/BP6의 T_m 및 T_i 는 각각 152°C , 166°C 를 나타내었다^{13, 18)}.

이러한 것은 para 位에 isocyanate基를 가지고 있는 2,5-TDI/BPm($m=2.6$)의 境遇와 比較하면 T_m 및 T_i 가 para 型의 polymer가 약 40°C 程度 높은 것을 알 수 있었다. 또한 para 型의 polymer가 meta 型의 polymer보다도 剛直性이 크기 때문에 熱的性質에 影響을 미친다고 思料된다.

Fig. 3에 polymer 2,5-TDI/BP5의 X-ray 回折測定을 昇溫過程 및 降溫過程에서 여러가지 溫度에서 測定한 結果를 나타내고 있다. Fig. 3A는 昇溫過程(220°C)에서 isotropic의 特有한 X-ray 回折

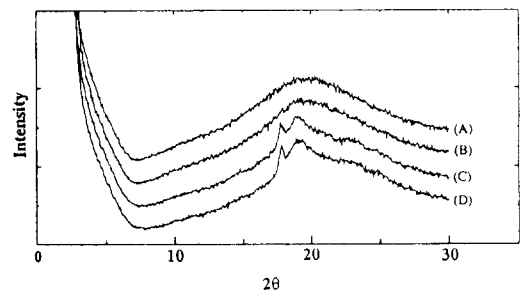


Fig. 3. X-ray diffractograms of polyurethane 2,5-TDI/BP5 : (A) at 220°C on heating ; (B) at 202°C on heating ; (C) at 108°C on cooling ; (D) at 90°C on cooling.

pattern을 나타내었다. 特히 液晶性 領域 3B(202°C)昇溫過程에서 測定한 X-線 回折 測定 pattern에서는 4.58 Å의 廣角域에서 nematic相에 해당하는 特殊的인 broad한 散亂 peak가 나타났다. 이러한 것은 偏光顯微鏡 觀察에서도 동시에 確認할 수 있었다.

Fig. 3C 및 3D는 降溫過程(108°C, 90°C) 結晶性 領域에 該當하는 sharp한 peak가 觀察되었으며 3.78 Å에서는 작은 結晶性 領域의 peak가 各各 觀察되었다. 例를들면 polymer 2,5-TDI/BP5의 結晶化度는 55%, 그리고 polymer 1,4-PDI/BP5의 結晶化度는 66%였다. 이러한 것은 2,5-TDI/BP5가 1,4-PDI/BP5보다 10% 程度 結晶化도가 적었다. 이것은 urethane이 benzene環의 methyl基 導入때문에 骨格主鎖의 回轉의 自由化, 結晶性 生成의 障礙가 原因이라고 생각된다.

다음은 液晶 polyurethane이 水素結合에 의한 相互作用이 어느 程度 mesophase에 影響을 끼치는가에 대하여 檢討하기 위해 溫度可變 FT-IR로 여러 溫度에서 測定하였다. Fig. 4 및 Table 2에 polymer 2,5-TDI/BP5의 結晶性, 液晶性, 等方性 相에 있어서 curve-fitting 結果를 나타내고 있다. 어떠한 polymer에서도 carbonyl基의 吸收로 因한 相狀態가 크게 變化하였다. Polymer의 固體狀態에서 C=O의 吸收는 1706, 1723 및 1742cm⁻¹ 3개의 band로 分離되는 것을 알았다. 1706, 1723 및 1742 cm⁻¹ 3개의 band로 分離되는 것을 알았다. 1706, 1723cm⁻¹는 제각기 分子配列 領域에서 水素結合한 C=O and 및 分子未配列 領域에 該當하는 水素結合을 하지 않는 free한 C=O 基에 해당한다. 2,5-

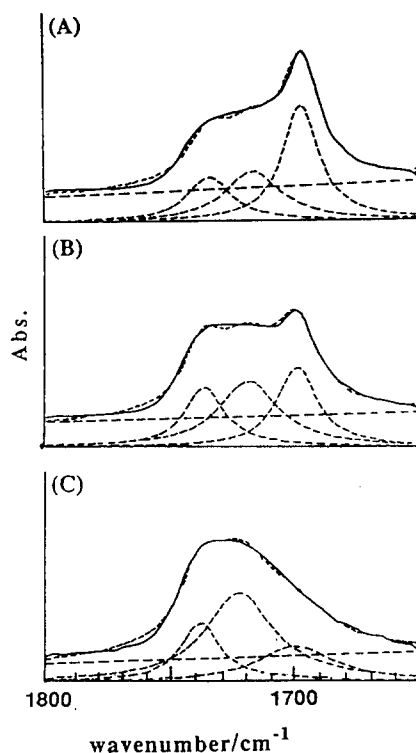


Fig. 4. Curve fitting results of the carbonyl bands of the infrared spectra for 2,5-TDI/BP5 at 108°C(A), 202°C(B) and 220°C(C).

TDI/BP5의 等方性溶液狀態(220°C)에서는 分子配列 領域에 該當하는 水素結合 C=O band가 조금 남아 있었다.

Fig. 5 및 Table 3에 polymer 1,4-PDI/BP5의

Table 2. Curve fitting results of the carbonyl peak of 2,5-TDI/BP5 at various phases

	hydrogen-bonded C=O bands		free C=O band	
	v (cm ⁻¹)	fraction of area	v (cm ⁻¹)	fraction of area
crystalline (108°C)	1722	0.31	1739	0.22
	1703	0.48		
liquid crystalline (202°C)	1724	0.40	1741	0.26
	1705	0.34		
isotropic (220°C)	1728	0.55	1738	0.24
	1706	0.22		

結晶性, 液晶性, 等方성에 해당하는 curve-fitting의 결과를 나타냈다. 이 polyurethane에서도 溫度 變換에 의한 carbonyl基의 吸收狀態는 2,5-TDI/BP5

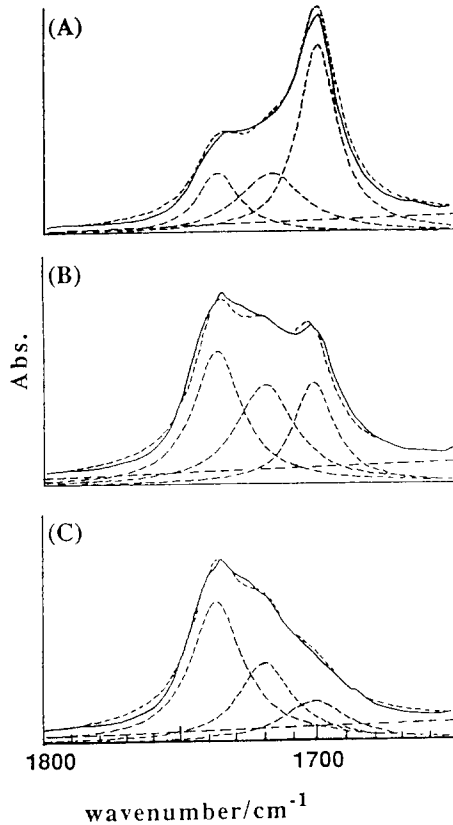


Fig. 5. Curve fitting results of the carbonyl bands of the infrared spectra for 1,4-PDI/BP5 at 210°C(A), 260°C(B) and 285°C(C).

보다 더 큰 變化가 보였다. Polymer의 固體狀態에서의 C=O의 吸收는 1703, 1722 및 1739cm⁻¹의 3개의 band로 分離되었다. 그리고 1703, 1722cm⁻¹는 제각기 分子配列 領域에 있어서 水素結合한 C=O 및 分子 未配列 領域에 있어서의 C=O band, 1739cm⁻¹는 水素結合을 하지 않는 free한 C=O band이다. 1,4-PDI/BP5의 等方性 熔融狀態(285°C)에서는 分子配列 領域의 水素結合 band가 完全히 消失되지 않았다. 이러한 原因은 isotropic 領域에서도 分子配列에 있어서 水素結合에 의한 相互作用이 어느 程度 urethane結合이 分子配列 및 結晶化 그리고 液晶相의 發現에 支配的 要素를 갖고 있다고 思料된다.

다음은 polymer 2,5-TDI/BP5 및 1,4-PDI/BP5의 熱重量測定을 5%, 10%, 20%, 50%에서 각각 測定하였다(Fig. 6). Polymer 2,5-TDI/BP5의 경우

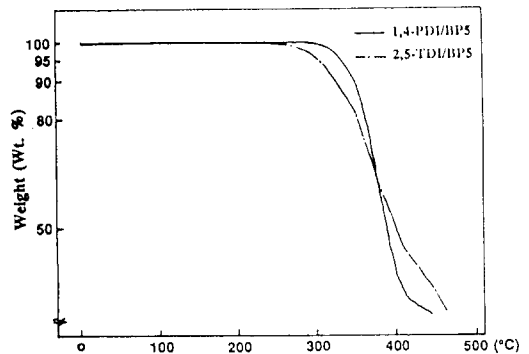


Fig. 6. Thermogravimetry conducted at a heating rate of 10°C/min in an air atmosphere.

Table 3. Curve fitting results of the carbonyl peak of 1,4-PDI/BP5 at various phases

	hydrogen-bonded C=O bands		free C=O band	
	v (cm ⁻¹)	fraction of area	v (cm ⁻¹)	fraction of area
crystalline (210°C)	1723 1706	0.27 0.54	1742	0.19
liquid crystalline (260°C)	1725 1707	0.35 0.25	1742	0.40
isotropic (285°C)	1728 1706	0.55 0.17	1738	0.24

5%의 熱分解 溫度는 297°C의 溫度 範圍에서 測定되었으며, polymer 1,4-PDI/BP5의 경우 334°C였다. 이것은 methyl基 置換基를 가지고 있지 않는 1,4-PDI/BP5의 쪽이 置換基를 가지고 있는 2,5-PDI/BP5보다 熱安定性이 높은 것을 알 수 있었다. 以上の 結果로부터 para型의 polyurethane은 液晶性을 나타내었으며 分子配列 狀態의 調節에 의해 새로운 形態의 para型의 液晶 polyurethane으로 期待된다.

4. 結 論

Polymer 2,5-TDI/BP5 및 1,4-PDI/BP5을 X-ray 회절 및 curve-fitting으로 測定한 結果, 結合間의 分子 相互間 水素結合의 役割이 큰 影響을 미친다는 것을 確認 할 수 있었다. 또한 熱重量測定에서는 methyl置換基를 가지고 있는 polymer 2,5-TDI/BP5 보다는 置換基를 가지고 있지 않는 polymer 1,4-PDI/BP5쪽이 熱的安定性을 가지고 있는 것을 確認 할 수 있었다. 특히 光學顯微鏡 觀察時 cover glass를 눌러서 polymer를 配向시켜야만 液晶性이 잘 나타나는 것이 確認되었다. 이러한 結果들은 urethane結合의 水素結合이 骨格構造를 變化시키므로써 mesogen基와 分子間 相互作用에 의해서 配列하는 方向을 制御시키므로 보다 優秀한 力學的 性質을 가지는 液晶polyurethane 材料가 生成될 것을 期待할 수 있다.

參 考 文 獻

1. Pearson, R. G. "In Specialty Polymers"; Dyson, R. W., Ed; Blackie : London, p. 150(1987).
2. A.Blumstin, "Liquid Crystalline Order in Polymers", Academic Press, New York, p. 150 (1987).
3. G. W.Gray, "Molecular Structure and Properties of Liquid Crystals", Academic, New York (1962).
4. K. Iimura, N. Koide, H. Tanabe, and M. Takeda, *Makromol. Chem.*, **182**, 2569(1981).
5. M. Tanaka, and T. Nakaya, *Kobunshi Robunshu*, **43**, 311(1986).
6. P. J. Stenhouse, E. M. Valles, S. W. Kantor, and W. J. MacKnight, *Macromolecules*, **22**, 1467(1989).
7. S. K. Pollack, D. Y. Shen, S. L. Hsu, Q. Wang, and H. D. Stidham, *Macromolecules*, **22**, 551 (1989).
8. H. R. Kricheldorf, and J. Awe, *Makromol. Chem.* **190**, 2597(1989).
9. M. Ando and T. Uryu, *J. Polym. Sci. : Polym. Chem. Ed.*, **28**, 2575(1990).
10. T. Uryu and J. C. Song, *Polym. J.*, **21**, 977 (1987).
11. T. Uryu and J. C. Song, T. Kato, *Polym. J.*, **21**, 409(1989).
12. W. Mormann and M. Brahm, *Makromol. Chem. Phys.*, **196**, 529(1995).
13. W. J. MacKnight and F. Papadimitrakopoulos, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **69**, 41 (1993).
14. G. Smyth, E. M. Vallés, S. K. Pollack, J. Grebowicz, P. J. Stenhouse, S. L. Hsu, and W. J. MacKnight, *Macromolecules*, **23**, 3389(1990).
15. S. K. Pollack, G. Smyth, F. Papadimitrakopoulos, P. J. Stenhouse, S. L. Hsu, and W. J. MacKnight, *Macromolecules*, **25**, 2381(1992).
16. F. Papadimitrakopoulos, S. L. Hsu, and W. J. MacKnight, *Macromolecules*, **25**, 4671(1992).
17. W. Tange, R. J. Farris, and W. J. MacKnight, *Macromolecules*, **27**, 2814(1994).
18. F. Papadimitrakopoulos, E. Sawa, and W. J. MacKnight, *Macromolecules*, **25**, 4682(1992).
19. J. B. Lee, T. Kato, T. Yoshkda, and T. Uryu, *Macromolecules*, **26**, 4989(1993).
20. J. B. Lee, T. Kato, T. Iimura and T. Uryu, *Macromolecules*, **28**, 2165(1995).
21. J. B. Lee, T. Kato, and T. Uryu, *Polym. J.*, **27**, 664(1995).
22. J. B. Lee, and J. C. Song, *본지*, **7**, 308(1995).
23. J. B. Lee, J. C. Song and D. W. Choi, *본지*, **8**, 56(1996).