

Poly(p-phenylene terephthalamide)/Polyimide

분자복합체의 제조와 물성

김진봉[†]·임병탁·박석형

전남대학교 고분자공학과
(1994년 12월 2일 접수)

Preparation and Properties of Poly-(p-phenylene terephthalamide)/Polyimide Molecular Composite

Jin-Bong Kim[†], Byoung Tak Yim, and Surk Hyong Park

Dept. of Polymer Engineering, Chonnam National Univ., Kwangju 500-757, Korea
(Received December 2, 1994)

요약 : 폴리이미드(PI) 기질의 poly(p-phenylene terephthalamide)(PPTA) 겔 분산 복합체를 제조하여 역학적 물성을 조사하였다. 강직한 액정 고분자인 PPTA가 폴리이미드 기질에 효과적으로 분산된 복합체는 1% 내외의 액정고분자 혼입만으로도 현저한 탄성률 증가를 나타내고 있다. 이러한 현상을 격자모델에 의해 검토하였으며, 광학 현미경, 주사 전자 현미경(SEM), 인장 시험기를 이용하여 구조 물성관계를 조사하였다. SEM의 관찰 결과 PPTA가 기질에 미세하게 분산되어 있음을 알 수 있었고, 편광 현미경의 관찰 결과로서 보강제로 첨가된 PPTA는 복합체의 이미드화 진행과 더불어 결정성 증가를 보이고 있다. 이러한 결과로부터 본 연구의 PI/PPTA 복합체는 소량의 강화제 첨가로도 현저한 기계적 물성 향상이 가능한 분자 복합체의 형태를 갖고 있으며, 기질내 PPTA 자체의 탄성률도 단결정화된 PPTA의 이론값에 접근함을 보이고 있다.

Abstract : Polyimide (PI) composites dispersed with poly(p-phenylene terephthalamide) (PPTA) gel were prepared and the mechanical properties of the composites were investigated. The modulus of composite, where the PPTA as a liquid crystalline polymer was finely dispersed in the PI matrix, was increased remarkably even with the incorporation of PPTA of about 1wt%. In order to interpret these phenomena, a lattice model was applied and the relationships between structures and properties were analyzed by optical microscopy, scanning electron microscopy (SEM), tensile tester. The fine dispersions of PPTA in PI matrix phase were observed in the micrographs of SEM. The polarized optical microscopic images observed from stepwise imidization showed the crystallinity of PPTA dispersed in PI matrix to become higher during the imidization. It was concluded that PI/PPTA composites prepared in this work almost approach the molecular composite system which has a extreme reinforcement potential, and that the estimated modulus of a PPTA single itself in the matrix is considered to approach the theoretical modulus of a PPTA single crystallite.

Keywords : polyimide, poly(p-phenylene terephthalamide), molecular composite, modulus, lattice model.

서 론

분자 복합체의 개념은 유연한 코일형 고분자기질과 분자수준으로 분산되어 있는 강직한 막대형 고분자로 구성되어 있는 복합체로서 기질과 강화제간에 혼합이 분자적인 수준으로 이루어질 수만 있다면 최적의 강화효과를 기대할 수 있다는 점에서 고분자 복합체로 개발의 새로운 방향으로 인식되고 있다. Helminiak^{1~3}는 고리화합물계 내열성 고분자로부터, Takayanagi^{4~8}는 액정 아라미드 고분자와 기존의 범용 고분자로부터 분자 복합체의 접근을 시도하였다. Poly(p-phenylene terephthalamide) (PPTA)는 그 특성이 비교적 잘 알려진 유방성 액정 고분자로서 고강도와 고내열성을 지닌 고성능 섬유 또는 강화재로서 많은 활용이 이루어지고 있다. PPTA를 이용한 분자복합체 제조의 선도적 연구로서, Takayanagi는 PPTA와 나일론 6 및 66을 황산용매에 녹여 공용집 (coagulation processing)시킨 후 이것을 나일론의 용접이상에서 압축성형에 의해 분자 복합체를 제조하였다.⁴ 이 경우 PPTA는 미세한 극세사를 형성하고 그것의 직경은 10~30 nm인 것으로 보고되어 있다. 그러나 이러한 복합체의 제조방법에는 많은 문제점을 갖고 있다. 즉 강직한 액정 고분자를 녹이는 데 필요한 강산에 의해서 기질은 분해과정을 겪게 되고, 고분자의 종류에 따라서는 공용집시키기 전 삼성분계가 서로 혼화성을 갖기 어려우며, 또한 비용매에 의한 공용집과정에서 표피-내부 구조를 형성시킴으로써 복합체의 압축용력하에서 결합을 발생시킬 수 있기 때문이다.⁹

본 연구에서는 겔상태의 PPTA를 기질에 혼합하는 방법을 채택함으로써 위의 복합체 제조공정에서 나타날 수 있는 기질고분자의 분해를 개선하고 액정의 밀도나 배향의 차이에 의해서 나타날 수 있는 표피-내부 구조를 최대한 배제하였다. 그리고 기질로서 복합체를 구성한 폴리이미드(PI)는 초기에 poly(amic acid)(PAA)용액으로 도입되므로 용액 상태에서 기질의 조건은 산성을 띄게 된다.

상대적인 약염기성을 띄고 있는 PPTA와 산성 또는 강한 분자간 수소결합을 제공하는 기질간의 혼합은 용액상태에서 이종간의 화학적 친화력을 갖게 되므로 혼합에 의한 엔탈피변화는 “-”값을 가질 것으로 예상되며 Gibb's free energy의 변화를 볼 때 좋은 혼화성을 기대할 수 있다. 그러므로 PPTA는 분자간 상호작용에 의해 균일하게 분산될 수 있으며 이상태에서 건조 고형화되므로 분산상태의 유지가 가능하다. 또한 기질의 이미드화 과정에서 PPTA가 어느 정도의 액정형성이 가능하면 국소적인 재배열이 가능하고 고형화된 복합체 내에서 현저한 상분리현상은 억제될 것이므로 결과적으로 PPTA 결정구조가 미세분산된 복합체가 형성될 수 있다고 예상할 수 있다.

실 험

Poly(p-phenylene terephthalamide)의 합성.^{10~12} PPTA를 합성하기 위하여 건조제인 P_2O_5 를 사용하여 단순중류한 N-methylpyrrolidone(NMP)를 용매로 하였고 p-Phenylenediamine(0.25 m/L)과 terephthaloyl chloride(0.25 m/L)를 모노머로 사용하였다. 그리고 중합시 부산물로 생성된 HCl을 중화시키기 위해 N,N-dimethylaniline (0.5 m/L)을 사용하였으며 중합 과정에서 저분자인 상태로 침전되는 현상을 막기 위해 과량의 $CaCl_2$ (15 wt.% in NMP)를 첨가하여 저온(-5~0°C)에서 용액 축중합하였다. 그리고 합성한 PPTA의 분자량은 97% 황산 용매에 PPTA를 용해시킨 후 점도계를 이용하여 점도 측정하였다. 이 때 합성한 PPTA의 대수점도는 1.08, 1.53, 2.17이었으며 분자량은 각각 6700, 8700, 12,300으로 측정되었다.

Poly(amic acid)의 합성.^{13~15} Poly(amic acid)를 합성하기 위하여 P_2O_5 를 건조제로 사용하여 단순중류한 DMAc를 용매로 사용하였으며, acetic anhydride에 재결정화하여 진공 건조한 pyromellitic dianhydride (6.54 g)와 oxydianiline

Table 1. Compositions and Mechanical Properties of PI/PPTA Composites

Sample Com- position (PI/PPTA by wt.%)	Modulus (Kg/mm ²)	Elongation at Break (%)	Tensile Strength (Kg/mm ²)
Group A(PPTA Mw : 6,737, PAA Mw : 107,500)			
A ₀ (100/0)	287.7	—	8.89
A _{0.5} (99.5/0.5)	318.7	24.7	10.32
A ₁ (99/1)	338.7	20.2	9.96
A ₂ (98/2)	340.3	18.9	9.00
A ₄ (96/4)	359.2	5.2	7.38
Group B(PPTA Mw : 8,788, PAA Mw : 100,800)			
B ₀ (100/0)	109.2	59.0	9.79
B ₁ (99/1)	221.0	9.0	7.94
B ₂ (98/2)	281.9	7.9	8.62
B ₄ (96/4)	198.5	9.4	7.92
Group C(PPTA Mw:12,300, PAA Mw:100,800)			
C ₀ (100/0)	104.3	44.9	7.79
C ₀ ^a (100/0)	85.3	14.7	5.97
C _{0.5} (99.5/0.5)	221.1	25.9	8.85
C ₁ (99/1)	301.7	15.8	8.30
C ₂ (98/2)	318.3	20.7	9.60
C ₄ (96/4)	201.7	20.7	7.71

* prepared through the same procedures applied on the composite preparation, involving washing and swelling steps.

(6.006 g)를 이용하여 25°C 하에서 축중합하였다.

PI와 PPTA의 혼합 및 복합체 제조. 합성한 겔 상태의 PPTA와 용액상태의 PAA를 0.5 : 99.5, 1 : 99, 2 : 98, 4 : 96의 무게비로 섞은 후 고속교반기를 이용하여 혼합하였다. 혼합된 용액을 solvent casting하여 50°C 진공하에서 약 4시간 동안 건조하였으며 PPTA 함성시 부산물과 염을 제거하기 위하여 증류수로 세척한 후 세척으로 인한 미세공간을 제거하기 위하여 DMF/water (1 : 9) 혼합 용매로 팽윤시켰다. 그리고 50°C 진공하에서 5시간동안 건조하였다. 이러한 과정을 마친 각 시료들을 이미 200°C로 고정되어 있는 전기로에 넣어 1시간동안 이미드화하였고 300°C에서 2시간동안 이미드화를 완결하였다. 역학적 물성 측정은 Shimadzu model AGS-5000의 인장시험기를 사

용하였고 crosshead speed는 10 mm/min이었으며 load cell의 용량은 500 kgf였다. 사용된 복합체의 시편은 가로 5 mm 세로 80 mm 두께 0.04 ~ 0.06 mm이었다.

결과 및 고찰

PI/PPTA 복합체의 제조. PAA용액에 PPTA 겔을 고속혼합기로 혼합하여 진공건조시켜 PAA/PPTA 복합체 필름을 제조한 후 이 복합체내에 존재하고 있는 염을 제거하기 위해 증류수 세척 및 필름의 균질화를 위한 팽윤과정을 거친 후 건조하여 최종 열처리하여 PI/PPTA 복합체를 제조하였다(Table 1). 세척 및 팽윤과정 중 발생할 수 있는 가수분해가 복합체의 역학적 물성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 순수한 PAA를 복합체의 제조과정과 동일하게 하여 PI 필름을 제조하였다. Group C에서 보면 증류수속에 2시간 동안 처리 과정을 거친 폴리이미드(C₀^a)의 물성이 이러한 과정을 거치지 않은 것(C₀)의 물성보다 상당히 감소하고 있음을 나타내고 있다. 이러한 결과가 일어나기 전 PAA상태에서 세척 및 팽윤시 가수분해가 진행되고, 이 가수분해는 복합체의 물성을 감소하게 한다는 것을 암시한다. 그러므로 이러한 과정을 거치지 않는 복합체 제조 방법이 추후 모색되어야 할 것이다.

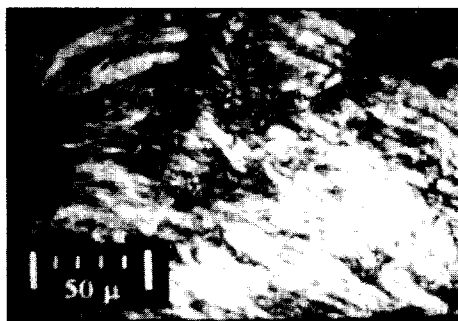


Fig. 1. Optical polarizing micrograph of PPTA (10 wt.%) in sulfuric acid at 40°C.

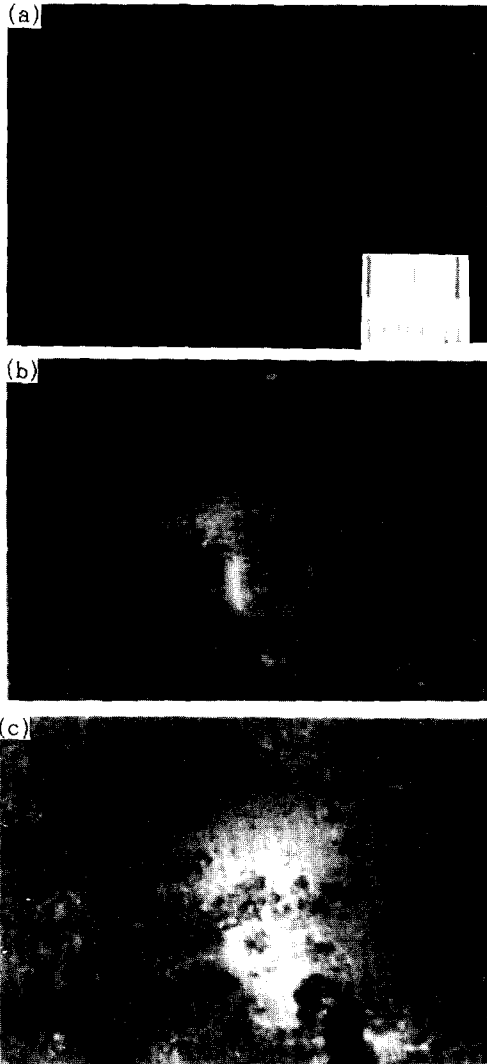


Fig. 2. Polarization optical micrographs of polymer composites of PPTA/PAA (a), polymer composites of PPTA/PI imidized at 200°C for 1 hr (b), and polymer composites of PPTA/PI imidized at 300°C for 2 hrs (c).

복합체의 형태학적 구조. PPTA/PI 복합체에서 보강제로 사용된 PPTA의 액정성을 살펴보기 위하여 황산을 용매로 사용하여 온도에 따른 PPTA의 액정 성장을 관찰하였다. Fig. 1은 10 wt.% 농도의 PPTA를 40°C에서 편광 현미경으로 관찰한

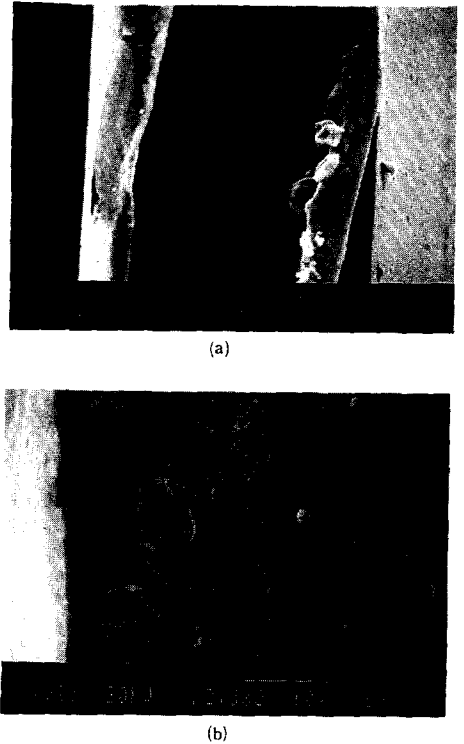


Fig. 3. Scanning electron micrographs of PI (a) and PI/PPTA(98 : 2) (b).

상이다. 알려진 바와 같이 네마틱 액정의 몰폴로지를 나타내고 있다. Fig. 2는 복합체내에 분산된 액정성 PPTA의 결정화 현상을 보기위해 PPTA/PAA 필름의 온도를 상승시키면서 관찰한 편광 현미경 사진이다. 초기에 등방성 구조에 의한 검은 화상이 열처리에 따라 점진적으로 밝게 변하는 것은 비등방성 구조의 생성을 의미한다. PAA/PPTA복합체는 100~150°C의 온도로 상승됨에 따라 이미드화를 시작하게 되고, 이미드화 진행과 더불어 기질내에 아주 미세하게 분산되어 있는 PPTA는 국소적인 재배열에 의한 질서구조의 증가를 보여주고 있다. 이러한 구조상의 변화는 열처리 시 기질의 유연화에 따른 액정 고분자의 액정 형성 능력과 관계되는 것으로 보이며 실제적 역학물성 발현과 잘 일치하는 것으로 보아서 PPTA의 결정성 증가로 판단된다. 또한, 이미드화 과정중

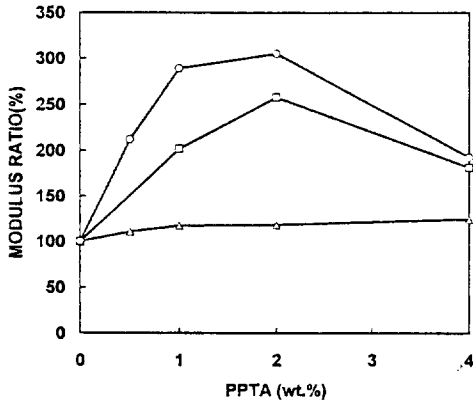
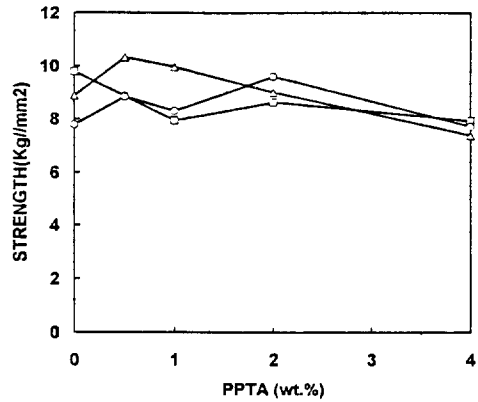


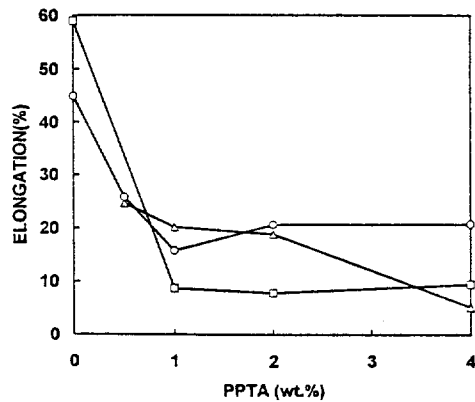
Fig. 4. Modulus of PI/PPTA composites, where \triangle : group A, \square : group B, \circ : group C, and modulus ratio was calculated by the ratio of composite/PI.

복합체의 상분리 현상과 기질내의 PPTA 분산상태를 확인하기 위하여 복합체 필름을 액체질소에서 동결절단하여 그 파단면을 SEM으로 관찰하였다. Fig. 3(a)는 PI의 조직이고 (b)는 PI/PPTA(98/2)의 조직이다. (b)의 경우 복합체의 파단면이 비교적 균일함을 유지하고 있으며 상분리 현상을 뚜렷히 나타내지 않고 있는 것으로 보아 PPTA는 기질내에 아주 균일하게 분산되었다고 판단할 수 있다.

복합체의 역학적 물성. 비결정성 PI에 강직한 구조를 가지고 있는 PPTA를 강화제로 이용한 이성분계의 역학적인 물성은 계내의 각 성분의 물포로지와 상관관계를 가지고 있다. 만약 각 성분간에 혼화성을 갖지않고 상당히 큰 영역으로 상분리된다면 보강제로 사용된 성분은 계내에서 단지 구조적 결합으로 작용하여 이 계의 역학적인 물성을 감소하게 하는 요인이 될 것이다. Fig. 4는 인장 시험기에 의하여 보강제인 PPTA의 분자량이 증가함에 따라 측정된 복합체의 인장 탄성률이다. PPTA의 농도가 증가할수록 복합체의 인장탄성률이 증가함을 나타내고 있으며 각 분자량에서 PPTA의 농도가 0.5 wt.%일 때 인장탄성률의 변화도가 가장 크다는 것을 알 수 있다. 그러나 4 wt.% 이상의



(a)



(b)

Fig. 5. Mechanical properties of PI/PPTA composites, (a) : strength and (b) : elongation where \triangle : group A, \square : group B, and \circ : group C.

PPTA 첨가의 경우, 제조 과정에 따른 결합의 농도도 상대적으로 증가하므로 인장탄성률은 감소하였을 것으로 예상된다. 만약 결합이 전혀 없는 PPTA를 사용한다면 PPTA의 응집에 의해 큰영역으로 상분리되기 전까지 인장탄성률은 증가할 것으로 예상된다. Fig. 5의 경우 강화제의 농도가 증가함에 따라 인장강도는 증가하고 신장률은 감소할 것으로 예상되나 복합체 제조시 세척 및 팽윤과정에 의한 기질의 가수분해와 결합에 의한 영향을 많이 받는 인자들이므로 보강의 상쇄효과를 나타내고 있다. 아주 소량의 PPTA 첨가시 인장탄성률의 변

화폭이 커지는 것은 첨가된 PPTA와 기질간의 혼화성이 아주 좋아서 기질내에 PPTA가 잘 분산되었으며, 또한 분산상의 PPTA가 결정성을 나타내고 있기 때문이다. 인장탄성률과 분산상의 PPTA간의 상호관계를 알아보기 위하여 기질속에 랜덤하게 배향되어 있는 PPTA를 3차원 직교좌표의 축을 따라 뺀어있는 섬유가닥으로 가정하여 수학적으로 모델링한 Takayanagi의 유사 3차원 격자 모델⁴을 도입해 보았다 (Fig. 6). 여기서 미세섬유의 횡축 탄성률은 기질의 탄성률과 같다고 가정하였으며, (a)는 이웃하는 섬유가닥 사이의 거리이며, (b)는 미세섬유가닥의 직경을 나타낸다. m은 기질로부터의 인장탄성률에 대한 기여를 나타내고, f는 미세섬유로부터 인장탄성률에 대한 기여를 나타낸다. 그리고 “ ϕ ”는 network strand에 관여하는 기질의 부피분율을 의미하며 이분률만큼 강화체의 효과배제를 유발한다. 만약 $\phi=0$ 이면 strand에 관여하는 기질의 부피가 0임을 의미하며 이때 강화체의 효과는 최대화될 수 있다. Fig. 6의 (b)는 3차원 격자 모델 (a)를 수학적으로 표시하기 위하여 모델링한 것이다. 이 모델링에서 복합체의 Young's

modulus를 구하기 위한 식은 다음과 같다.

$$E = \frac{a^2 - \frac{\pi}{4}b^2}{a^2} E_m + \frac{\pi b^2}{4a^2} \left(\frac{1-\phi}{E_f} + \frac{\phi}{E_m} \right)^{-1} \quad (1)$$

$$V_f = \frac{\frac{3}{4}\pi b^2 - \frac{1}{2}\pi b^2}{a^2} \quad (2)$$

여기서 E_m 은 기질의 탄성률이고, E_f 는 아라미드 필라멘트의 탄성률이며, V_f 는 아라미드의 부피분율을 의미한다. Takayanagi에 의하여 제시된 값을 이용하여 식(1)로부터 계산된 본 연구 복합체의 값을 살펴보면 “-”의 부피분율을 가지고 있음을 알 수 있다. 그러나 이론적으로 ϕ 는 “-”의 값을 가질 수 없으므로 복합체내 구조변화로 인해 인장탄성률이 상승되었다고 볼 수 있다. 이러한 변화는 PPTA와 PI의 분자 사이의 화학 반응 또는 가교반응에 의한 기질탄성률의 증가요인과 기질의 이미드화 과정중에 미세하게 분산되어 있는 PPTA의 분자재정렬로 인한 결정성 증가의 효과로 추정할 수 있다. 전자의 경우 즉 PPTA의 아미드와 PAA의 카보산기간의 반응에 의한 역학적 물성의

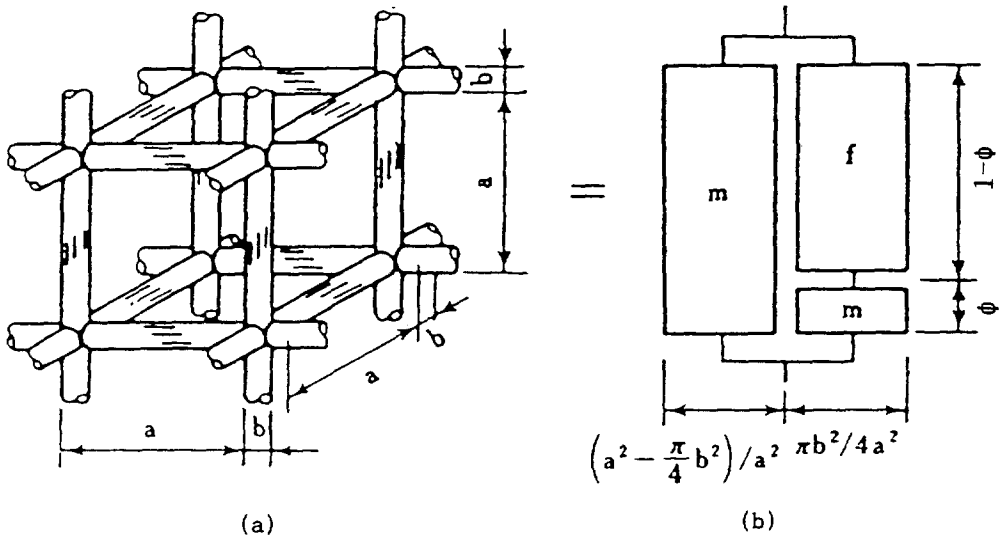


Fig. 6. Quasi-3-dimensional microfibrillar lattice model (a) and the equivalent mechanical model for modulus calculation (b).

Table 2. Parameter Values for Same Procedures Applied on the Composite Preparation, Involving Washing and Swelling Steps

Materi- als	E_m	E_f^a	E	ϕ	E_f^b
	(kg/mm ²)				(kg/mm ²)
A ₂	287	4436	340.3	-0.0274	7332
B ₂	109.2	5197	281.9	-0.0167	23238
C ₂	104.2	6500	318	-0.0126	28778

^a Modulus of PPTA suggested from Takayanagi.

^b Calculated modulus of PPAT when $\phi=0$.

변화가 있는지 알아보기 위하여 PPTA와 유사한 구조를 가지지만 액정성이 없는 polyamideimide (PAI)를 혼입한 PI/PAI복합체를 비교 모델로 하여 그 변화를 살펴본 결과 PAI의 소량첨가시 복합체의 역학적 물성 변화는 거의 일정하게 나타나며 특별한 화학적 반응은 관측되지 않았다. 이와 같은 결과로서 식(1)에서 ϕ 는 0으로 가정하여 이 때의 PPTA의 탄성률 E_f 를 다시 계산하여 Table 2의 E_f^b 로 제시하였다. E_f 와 E_f^b 는 상당히 큰 차이를 나타내고 있으며, PPTA의 분자량이 증가함에 따라 계산된 탄성률도 증가함을 나타내고 있다. 단위 격자 내에 배향될 수 있는 PPTA와 탄성률과의 관계를 나타낸 데이터에서는 PPTA 결정의 배향도가 커짐에 따라 탄성률은 지수적으로 증가함을 나타내고 있고, 완전하게 단결정화된 PPTA의 극한 탄성률은 200 GPa 정도로 보고되어 있다.^{16~17} 그러나 식(1)에 의하여 계산된 PPTA의 탄성률 (E_f)는 이론적인 탄성률 즉 단결정화된 PPTA의 탄성률보다 오히려 높게 나타나고 있다. 이것은 기질과 강화제 사이의 강력한 수소결합과 벤젠링 사이의 상호작용¹⁸에 의한 치밀한 분자충진이 예상되고 이에 따라 탄성률이 더욱 상승됨으로써 계산된 탄성률과 이론적인 탄성률의 차이를 나타냈다고 판단할 수 있다. 따라서 Table 2의 데이터로부터 본 복합체는 PPTA 단결정이 지닌 고유 탄성률을 높은 수준으로 반영한 미세한 분산 즉 분자 복합체의 형태를 갖춤으로써 현저한 강화효과를 나타냈으며, 이때 복합체 내의 PPTA 자체의 탄성률은 단결정화된 PPTA의 이론값에 접근한다고 판단할 수 있

다. 한편 보강제로 사용한 PPTA는 중합 후 후정 제처리를 하지 않았으므로 여러 종류의 염들이 존재하며, 이염들을 제거하기 위한 복합체 제조 공정상 결함 발생요인이 많기때문에 4 wt.% 이상의 농도에서 인장물성 향상에는 제한이 불가피하였지만 이러한 결함이 해소될 수만 있다면 강화제인 PPTA의 혼입농도 증가에 따른 복합체의 제반물성 향상을 예상할 수 있다.

결 론

PAA에 PPTA겔을 혼입하여 이미드화시킨 PI/PPTA 복합체를 제조하여 보강제로 작용한 PPTA의 보강효과를 조사하였다. 1wt.% 내외의 PPTA를 보강제로 사용하였음에도 복합체의 인장탄성률은 크게 향상되었으며, PPTA의 농도를 증가함에 따라 인장탄성률은 현저한 상승효과를 나타냈다. 이러한 현상은 SEM, OM으로 관찰한 결과 기질과 강화제간의 수소결합과 벤젠링 사이의 상호작용을 동반한 미세한 분산이 이루어졌음을 의미하는 분자 복합체의 형성과 이미드화 과정에서 액정 고분자인 PPTA가 더욱 결정화됨으로써 복합체의 탄성률 향상에 기인하고 있는 것으로 평가된다. 격자모델을 이용하여 복합체의 역학물성을 해석하였고, PPTA 자체의 탄성률은 단결정화된 PPTA의 이론값에 접근함을 보이고 있다.

감사의 글 : 본 연구는 1992년도 한국 과학 재단 (특정 목적 기초 92-48-00-01)의 연구비 지원으로 수행되었기에 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. W. F. Hwang, D. R. Wiff, C. Verschoore, G. E. Price, T. E. Helminiak, and W. W. Adams, *Polym. Eng. Sci.*, **23**,784(1983).
2. W. F. Hwang, D. R. Wiff, C. L. Benner, and T. E. Helminiak, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B22** (2), 231 (1983).

3. G. Husman, T. Helminiak, W. Adams, D. Wiff, and C. Benner, in "Resins for Aerospace", ACS Symp. Ser., 132, C. A. May, Ed., pp. 203-214, Am. Chem. Soc. Wassinton, DC, 1980.
4. M. Takayanagi, *Pure Appl. Chem.*, **55**, 819 (1983).
5. S. Ueta, T. Sakamoto, and M. Takayanagi, *J. Polymer Sci.*, **25**, 31 (1993).
6. M. Takayanagi, T. Ogata, M. Morikawa, and T. Kai, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B17**(4), 591 (1980).
7. K. Yamada, M. Uchida, and M. Takayanagi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 5231 (1986).
8. M. Takayanagi and K. Goto, *Polym. Bull.*, **13**, 35 (1985).
9. R. J. Morgan et al., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **21**, 1757 (1983).
10. T. I. Bair, P. W. Morgan, and F. L. Killian, *Macromolecules*, **10**, 1396 (1977).
11. H. Mere, Y. Nayakawa, M. Yamaguchi, and M. Ohno, U.S. Pat. 4,172,938 (1979).
12. F. Higashi, S. Ogata, and Y. Aoki, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **20**, 2081 (1982).
13. W. N. Edward, U.S. Pat. 3,179,514 (1963).
14. A. I. Endrey, U.S. Pat. 3,179,631 (1965).
15. A. I. Endrey, U.S. Pat. 3,179,633 (1965).
16. M. Lewin and J. Preston, in "High Technology Fibers", Vol. 3, Part C, p. 376, Marcel Dekker, New York, 1983.
17. K. Tashiro, M. Kobayashi, and H. Tadokoro, *Macromolecules*, **10**(2), 413 (1977).
18. T. Yamada, T. Mitsutake, M. Takayanagi, and T. Kasiyama, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A26**, 891 (1989).