

***p*-Phenylenediacryloyl Dichloride를 단량체로 사용한 새로운 폴리아미드의 합성**

서 홍 석 · 김 진 일
한양대학교 공과대학 공업화학과
(1986년 6월 26일 접수)

Synthesis of New Polyamides from *p*-Phenylenediacryloyl Dichloride Monomer

Hong Suck Suh and Jin Il Kim

*Department of Industrial Chemistry, College of Engineering, Hanyang University
Seoul 133, Korea*

(Received June 26, 1986)

Abstract: New polyamides, poly(*p*-phenylene *p*-phenylenediacrylamide) (*p*-PPDA), poly(*m*-phenylene *p*-phenylenediacrylamide) (*m*-PPDA), poly(hexamethylene *p*-phenylenediacrylamide) (HPDA) and poly(octamethylene *p*-phenylenediacrylamide) (OPDA), were synthesized from *p*-phenylene diacryloylchloride and several diamines by both solution and interfacial polycondensation. In the cases of HPDA and OPDA including aliphatic chains, the degree of polymerization was not affected by the polymerization method or by the polymerization conditions. However, in the cases of *p*-PPDA and *m*-PPDA, the degree of polymerization was greatly affected by both the method and the conditions. Investigation of X-ray diffraction pattern exhibited that the major diffraction angles of *p*-PPDA were similar to those of poly(*p*-phenylene terephthalamide). According to thermogravimetric analysis, the decomposition of HPDA and OPDA was initiated in the vicinity of 300°C, but *p*-PPDA and *m*-PPDA showed good thermal stability with initial decomposition temperature of above 400°C.

서 론

근래들어 방향족 폴리아미드는 분자간 수소결합 및 분자 자체의 강직성에 의해 내열성, 기계적 강도 등의 물성이 우수하므로 내열재료 및 보강재료 등의 고성능 고분자로서 널리 쓰이고 있으며^{1,2}, 특히 막대형 구조를 갖는 직연쇄 폴리아미드는 비등방성 액정용액으로부터 방사하여 초강력(ultra-high strength-high modulus) 섬유를 얻을 수 있는 특성을 갖고 있음이 잘 알려져 있다³. 그러나 이 계열의 고분자는 섬유를 제조할 수 있는 고분자량의 중합체를 얻기 어려우며, 또한 그 가공방

법에 한계를 가지므로 실제로 제조, 사용되고 있는 것으로서는 폴리(*p*-페닐렌테레프탈아미드)와 같은 극히 일부에 지나지 않는 실정이다⁴. 그러므로 여러 연구자들은 새로운 방향족 폴리아미드를 제조하기 위하여 고분자 분자쇄의 방향족 환에 치환기를 도입하거나⁵ 새로운 이염기산 또는 디아민 단량체로부터 새로운 분자쇄의 구조를 갖는 폴리아미드를 합성하는 등의 연구^{6,7}를 진행해 왔다.

본 연구에서는 새로운 이염기산 클로리드 단량체로서 (E, E) - *p* - 페닐렌다이아크릴로일디클로리드를 사용하여 용액축중합 및 계면축중합을 통하

여 *p*-페닐렌디아민, *m*-페닐렌디아민, 1,6-헥산디아민 및 1,8-옥탄디아민과 축중합하여 새로운 방향족 계열의 폴리아미드를 합성하였고, 이들의 최적 중합조건과 열적 안정성 및 결정성 등의 물성에 관하여 고찰하였다.

실 험

시약 및 정제

N,N-디메틸아세트아미드(국산화학)는 수소화칼슘으로 탈수시킨 후 질소 기류하에서 감압증류하여 사용하였다. 피리딘(순정화학)은 분자클라시브 4Å로 탈수하여 사용하였고, 염화리튬(알드리치 화학)은 100°C에서 4시간 이상 건조시켜 사용하였다. *p*-페닐렌디아민(순정화학)은 에난올로 재결정하여 사용하였고, *m*-페닐렌디아민(관동화학), 1,6-헥산디아민(순정화학) 및 1,8-옥탄디아민(플루카 화학)은 질소기류하에서 감압증류하여 사용하였다.

p-페닐렌디아크릴산 및 *p*-페닐렌디아크릴로일디클로리드의 합성

p-페닐렌디아크릴산의 합성 문헌방법⁸에 따라 합성된 1,4-디요도벤젠 16.7g (50mmol)과 7.9g (110mmol)의 아크릴산, 13.1ml (180mmol)의 트리에틸아민과 0.224g (11mmol)의 팔라듐(II)아세테이트를 50ml의 N,N-디메틸포름아미드(DMF)에 균일하게 용해시켜 반응용기에 넣고 밀폐하여 100°C에서 2시간 동안 반응시켰다. 반응혼합물을 냉각시킨 후 10% 염화수소산 수용액으로 처리하여 생성되는 침전물을 여과하였다. 여과된 고체를 50ml의 20% 수산화나트륨 수용액으로 용해시킨 후 여과하여 촉매와 미반응물을 제거하고 그 여액을 20% 염화수소산 수용액으로 중화하여 침전되는 고체를 여과하고 물로 수회 세척하여 진공건조하였다. 얻어진 생성물은 8.2g (수율: 75%)이었다.

이 화합물은 >300°C에서 분해되었으며, 적외선 분광 분석에 의하면 2950~3050cm⁻¹에서 벤젠의 C-H 신축진동흡수와 카복실산의 O-H 신축진동흡수가 나타났으며, 1680cm⁻¹에서 카복실산의

C=O 신축진동흡수, 970cm⁻¹에서 트랜스-CH=CH-의 흡수가 나타났다.

프로톤 NMR 분광분석에 의하면 6.75ppm에서 벤젠 인접 비닐기의 프로톤 2개, 7.72ppm에서 카복실기의 인접 비닐기의 프로톤 2개가 나타났으며, 8.01ppm에서 벤젠의 프로톤 4개, 10.52ppm에서 카복실산의 프로톤 2개가 나타났다.

p-페닐렌디아크릴로일 디클로리드의 합성

9.7g (50mmol)의 *p*-페닐렌디아크릴산과 14.6ml (20mmol)의 티오닐클로리드를 4시간 동안 80°C에서 반응시킨 후 냉각시켜 잔여의 티오닐클로리드를 감압증류로 제거하고 남은 고체를 무수벤젠으로 2회 재결정하여 10.5g (수율: 82%)의 순수한 *p*-페닐렌디아크릴로일 디클로리드를 얻었다.

이 화합물은 170°C(lit.⁹: 170~171°C)에서 용융되었으며, 적외선 분광분석(Fig. 1)에 의하면 3050cm⁻¹에서 벤젠의 C-H 신축진동흡수가 나타났으며, 1770cm⁻¹에서 산 클로리드의 C=O 신축진동흡수, 970cm⁻¹에서 트랜스-CH=CH-의 흡수가 나타났다.

프로톤 NMR 분광 분석(Fig. 2)에 의하면 6.51ppm에서 벤젠 인접 비닐기의 프로톤 2개, 7.52ppm에서 카보닐 인접 프로톤 2개가 나타났으며 7.78ppm에서 벤젠핵의 프로톤 4개가 나타났다.

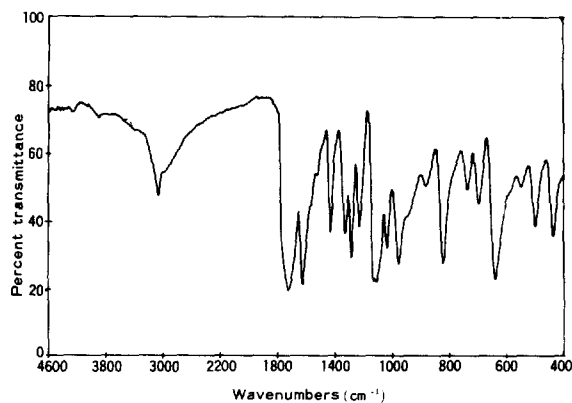


Fig. 1. IR spectrum of *p*-phenylenediacryloyl dichloride.

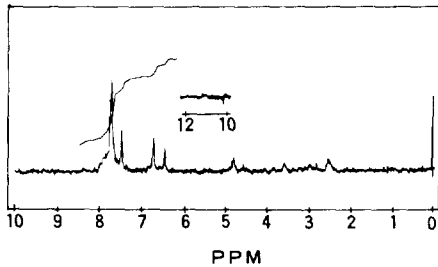
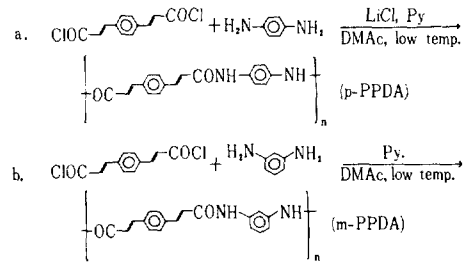


Fig. 2. ^1H -NMR spectrum of *p*-phenylenediacryloyl dichloride.

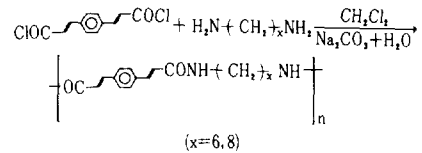
폴리아미드의 합성

용액축중합에 의한 폴리(*p*-페닐렌 *p*-페닐렌 디아크릴아미드) (*p*-PPDA)의 합성 교반기, 온도계 및 질소유입구가 장치된 250ml의 4구 플라스크에 100ml의 *N,N*-디메틸아세트아미드(DMAc), 4g의 염화리튬 및 1.62g(15mmol)의 *p*-페닐렌디아민을 넣고 교반하여 투명용액을 만들었다. 이 용액의 온도를 20°C로 유지시키고 4ml의 피리딘을 첨가한 후 3.86g(15mmol)의 *p*-페닐렌디아크릴로일 디클로리드를 일시에 투입하여 격렬하게 교반하였다. 이 혼합물의 점도가 급격히 상승하면서 수분내에 겔 상태가 되었다. 이를 1시간동안 계속 교반한 후 상온에서 1일간 방치하였다. 이 중합혼합물에 과량의 물을 가하고 믹서로 분쇄하여 중합체를 분말상태로 침전시킨 후 이를 여과하였다. 회수된 중합체를 물로 수회 세척한 후 아세톤으로 세척하여 100°C에서 진공건조하였다. 얻어진 중합체는 4.30g(수율:99%)이었으며 고유점도는 1.05dl/g이었다(Scheme 1-a).

용액축중합에 의한 폴리(*m*-페닐렌 *p*-페닐렌 디아크릴아미드) (*m*-PPDA)의 합성 앞절에서와 같은 장치에 100ml의 DMAc를 넣고 3.24g(30mmol)의 *m*-페닐렌디아민을 첨가하여 용해시켰다. 이 용액의 온도를 0°C로 유지시키고 8ml의 피리딘을 첨가한 후 7.72g(30mmol)의 *p*-페닐렌디아크릴로일 디클로리드를 일시에 투입하여 격렬하게 교반하였다. 이 혼합물의 점도가 급격히 상승하면서 고점성 용액이 되었다. 이를 1시간 동안 계속 교반한 후 상온에서 1일간 방치하



Scheme 1. Polymerization of *p*-PPDA and *m*-PPDA.



Scheme 2. Polymerization of HPDA and OPDA.

였다. 이 중합혼합물에 과량의 물을 가하고 믹서로 분쇄하여 중합체를 회수하였다. 회수된 중합체를 물로 수회 세척하여 100°C에서 진공건조하였다. 얻어진 중합체는 8.62g(수율:99%)이었으며 고유점도는 1.01dl/g이었다(Scheme 1-b).

계면축중합에 의한 폴리(헥사메틸렌 *p*-페닐렌 디아크릴아미드) (HPDA)와 폴리(옥타메틸렌 *p*-페닐렌디아크릴아미드) (OPDA)의 합성 교반기, 온도계 및 질소유입구가 장치된 250ml의 4구 플라스크에 2.32g(20mmol)의 1,6-헥산디아민(또는 2.88g(20mmol)의 1,8-옥타디아민)과 50ml의 10%탄산나트륨 수용액을 넣고 교반하여 디아민 용액을 만들었다. 또한 5.14g(20mmol)의 *p*-페닐렌디아크릴로일 디클로리드를 80ml의 디클로로메탄에 용해시켜 이염기산 클로리드 용액을 만들었다. 디아민 용액을 20°C로 유지시키고 격렬하게 교반하면서 이염기산 클로리드 용액을 일시에 투입하여 1시간 동안 계속 교반한 후 1일간 상온에서 방치하였다. 중합혼합물을 1l의 물과 혼합하여 중합체를 침전시키고 여과하여 물로 수회 세척한 후 100°C에서 진공건조하였다. 얻어진 중합체는 HPDA의 경우 5.84g(수율:98%)이었고, OPDA의 경우는 6.39g(수율:98%)이었으며 고유점도는 각각 0.31dl/g 및 0.26dl/g이었다(Scheme 2).

단량체 및 중합체의 분석

합성된 단량체 및 중합체는 원소분석, 적외선 분광분석, 핵자기 공명 분광분석을 통하여 확인하였다. 원소분석을 위하여는 CHN-코더 아날라이저(야나코 MT-2)를 이용하였고, 적외선 분광분석은 니콜레트 5-DX FT-IR 분광분석기를 이용하였다. 또한 핵자기 공명 분광분석은 용매로서 $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$ (*p*-페닐렌디아크릴산), CDCl_3 (*p*-페닐렌디아크릴로일 디클로리드), D_2SO_4 (중합체)를 사용하여 브루커 AM-200SY 분광분석기(200MHz)로 측정하였다.

열분석

합성된 중합체의 열적 안정성을 조사하기 위하여 열중량 분석기를 이용하였다. 이용한 기기는 시맛주 DT-20이었으며, 승온속도 $15^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 측정하였다.

X-선 회절법에 의한 배향성 측정

X-선 회절강도 곡선은 리가꾸 전기 D/MAX 111A를 이용하여 $2\theta=10^\circ$ 에서부터 $2\theta=50^\circ$ 까지의 회절강도 곡선을 주사속도 $1^\circ/\text{min}$ 으로 측정하였다.

점도 측정

중합체의 중합도를 평가하기 위하여 고유점도 (inherent viscosity)를 측정하였다. 97% 황산에 중합체 농도 0.5g/dl로 용해시켜 30°C 의 온도에서 우베로드 점도계로 상대점도를 측정하여 아래의 식으로 산출하였다.

$$\eta_{\text{inh}} = \frac{\ln \eta_{\text{rel}}}{C} \quad (\text{dl/g})$$

결과 및 고찰

폴리아미드의 합성

p-페닐렌디아크릴로일 디클로리드를 방향족 디아민인 *p*-페닐렌디아민 및 *m*-페닐렌디아민과 축합시킨 폴리(*p*-페닐렌 *p*-페닐렌디아크릴아미드) (*p*-PPDA)와 폴리(*m*-페닐렌 *p*-페닐렌디아크릴아미드) (*m*-PPDA)는 계면축중합으로는 고분자량의 중합체를 얻을 수 없었으나, 염화리튬을 함유하는 N,N-디메틸아세트아미드(DMAc)

와 같은 3급아미드 용매를 사용한 용액축중합을 통해서 비교적 고분자량의 중합체를 얻을 수 있었다. 그러나 지방족 디아민인 1,6-헥산디아민 및 1,8-옥탄디아민을 축합시킨 폴리(헥사메틸렌 *p*-페닐렌디아크릴아미드)(HPDA)와 폴리(옥타메틸렌 *p*-페닐렌디아크릴아미드)(OPDA)는 중합방법에 따른 중합도의 차이가 심하지 않았다.

Table 1에 계면축중합과 용액축중합에 의해 생성된 중합체들의 고유점도를 비교해 나타내었다.

Fig. 3은 합성된 중합체들의 적외선 분광분석 결과이다.

Table 1. Inherent Viscosity of Prepared Polyamides

	Solution polycondensation (solvent)	Interfacial polycondensation
<i>p</i> -PPDA	1.05 (DMAc)	0.15
<i>m</i> -PPDA	1.01 (DMAc)	0.22
HPDA	0.33 (DMAc)	0.31
OPDA	0.27 (DMAc)	0.26

*the unit of inherent viscosity ; dl/g

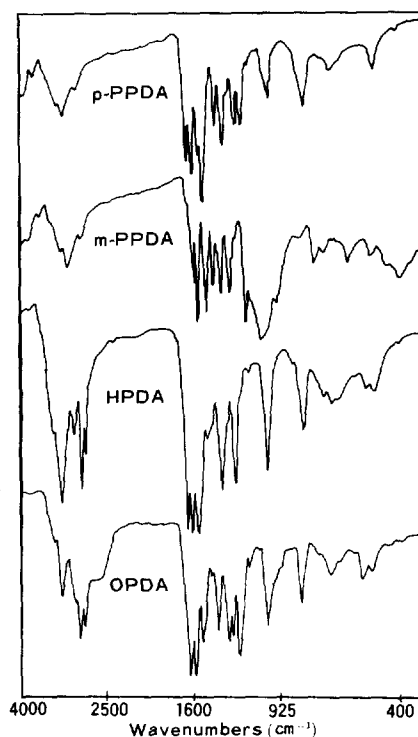


Fig. 3. IR spectra of polyamides.

아미드의 N-H 신축진동 흡수($3280\sim3290\text{cm}^{-1}$), 페닐렌 및 비닐기의 C-H 신축진동 흡수($3060\sim3080\text{cm}^{-1}$), 아미드의 C=O 신축진동 흡수($1650\sim1670\text{cm}^{-1}$)가 각 중합체에 공통적으로 나타나 있으며, HPDA와 OPDA의 경우에는 메틸렌기의 C-H 신축진동 흡수(2930cm^{-1} 및 2860cm^{-1})가 나타나 있다.

Fig. 4는 D_2SO_4 를 용매로서 사용한 핵자기 공명 분광분석 결과이다.

10.8ppm에서 아미드의 N-H 프로톤, 7.6~8.3ppm에서 페닐렌 및 페닐렌 인접 비닐기의 프로톤, 6.8~7.1ppm에서 카르보닐 인접 비닐기의 프로톤이 각 중합체에 공통적으로 나타나 있으며 HPDA와 OPDA의 경우에 있어서는 3.6~3.7ppm에서 아미드 인접 메틸렌기의 프로톤, 1.4~1.8ppm에서 유리 메틸렌기의 프로톤이 나타나 있다.

Table 2는 생성중합체의 원소분석 결과로서 실험오차 범위 이내에서 이론값과 잘 일치하였다.

폴리(*p*-페닐렌 *p*-페닐렌디아크릴아미드) (*p*-PPDA)와 폴리(*m*-페닐렌 *p*-페닐렌디아크릴아미드) (*m*-PPDA)의 최적 중합조건

Table 1에서와 같이 지방족 사슬을 분자내에 포함하고 있는 HPDA와 OPDA는 중합방법이나 중합조건이 중합체의 중합도에 미치는 영향이 크게 나타나지 않았으나 *p*-PPDA와 *m*-PPDA는 계면축중합으로는 고분자량의 중합체를 얻을 수 없었으며, 용액축중합의 경우에 있어서도 용매의 종류, 단량체의 농도, 염화리튬의 첨가량 및 중합 온도 등이 중합체의 중합도에 미치는 영향이 크게 나타났다.

생성중합체의 중합도에 영향을 미치는 주요 인자들의 구체적인 영향은 다음과 같았다.

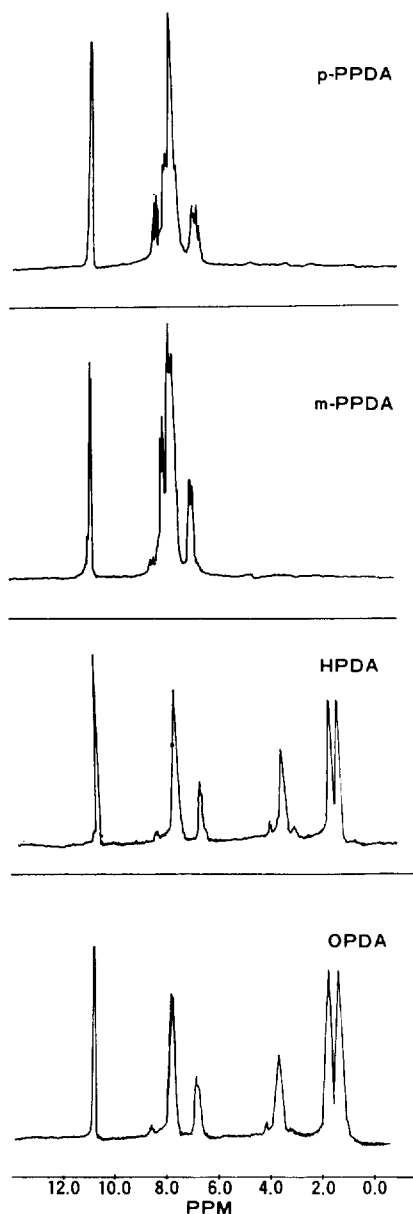


Fig. 4. ^1H -NMR spectra of polyamides.

Table 2. Elementary Analysis of Prepared Polyamides

Polyamides	C (%)		H (%)		N (%)	
	cal'd	found	cal'd	found	cal'd	found
<i>p</i> -PPDA	74.47	74.23	4.86	5.32	9.64	9.48
<i>m</i> -PPDA	74.47	74.65	4.86	5.12	9.64	9.52
HPDA	72.45	72.11	7.43	7.86	9.39	9.12
OPDA	73.62	73.38	7.97	8.21	8.58	8.42

용매의 조성 용액축중합에 있어서 일반적으로 사용되는 DMAc를 용매로 사용한 결과 비교적 고중합도의 중합체를 얻을 수 있었다.

p-PPDA는 DMAc를 용매로서 사용한 경우에도 중합시에 급격한 고화현상이 일어났으며 이것은 분자쇄의 강직성에 의한 중합체의 급속한 결정화 때문인 것으로 판단되었다. 그러므로 순수한 DMAc로서는 고중합도의 중합체를 얻을 수 없었으나 극성을 증가시킬 수 있는 시제인 염화리튬을 첨가함으로써 중합체의 중합도를 높일 수 있었다. 이러한 현상은 염화리튬이 아마이드 용매와 착체를 형성해 용매의 생성중합체에 대한 용해력을 증가시키는 것으로 알려져 있으며 이에 따라 분자쇄의 성장이 계속된다고 보고되어 있다¹⁰.

Fig. 5는 염화리튬의 첨가량이 *p*-PPDA의 중합도에 미치는 영향을 나타낸 것으로 4wt. % 이상에서는 생성중합체의 고유점도가 더 이상 증가하지 않았다.

m-PPDA는 염화리튬의 첨가에 의해 중합도가 증가하는 현상을 나타내지 않았다.

단량체의 농도 Fig. 6은 *p*-PPDA와 *m*-PPDA의 경우 단량체 농도가 중합체의 중합도에 미치는 영향을 나타낸 것으로 *p*-PPDA는 0.15 mol의 농도에서 최고의 중합도를 나타내었으며 *m*-PPDA는 0.3mol 이하에서는 중합도가 감소되었으나 0.3mol부터 0.5mol까지 최고의 중합도

가 유지되었다.

방향족 폴리아미드는 용액축중합시에 단량체의 최적농도 이상이나 이하에서는 중합체의 중합도가 감소되는 현상을 나타내었다. 즉, *p*-PPDA 또는 *m*-PPDA 단량체의 최적농도 이상에서는 용매의 용해력이 작아져 생성중합체가 낮은 분자량일때 고화현상을 일으켜 분자쇄의 성장이 억제되며, 최적농도 이하에서는 디아민의 농도에 비해 용매의 양이 과량이므로 이염기산 클로리드와 용매간의 부반응으로 인해 낮은 중합도의 중합체가 생성되었다. 이는 Morgan^{11,12} 등의 보고와 일치하는 결과를 나타내었다.

중합 온도 중합 온도에 따른 생성중합체의

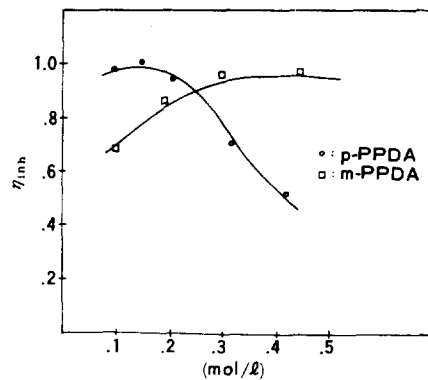


Fig. 6. Inherent viscosity according to monomer concentration.

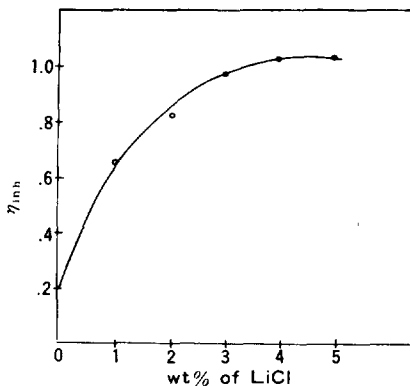


Fig. 5. Inherent viscosity of *p*-PPDA according the concentration of LiCl in DMAc.

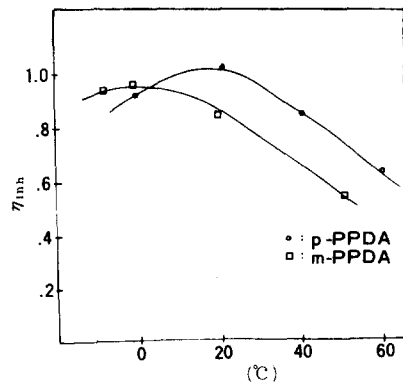


Fig. 7. Inherent viscosity according to polymerization temperature.

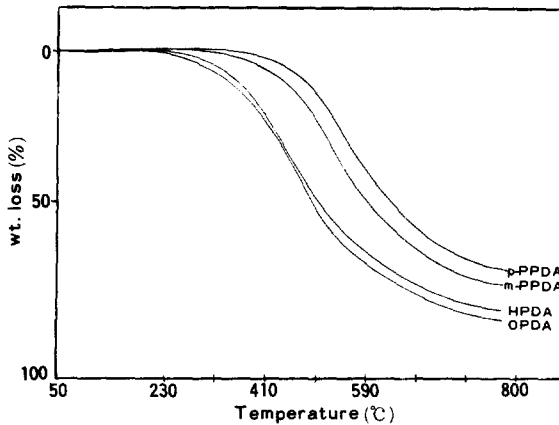


Fig. 8. TGA curve for polyamides (in N_2 gas).

중합도를 살펴보기 위하여 여러가지 온도에서 중합을 실시하였다.

Morgan¹³에 의하면 디아민과 이염기산클로리드와의 용액축중합에 있어서는 반응온도가 낮을수록 더 높은 중합도의 중합체가 생성되는 것으로 보고되어 있으나 *p*-PPDA와 *m*-PPDA의 경우는 Fig. 7과 같이 각각 20°C와 0°C에서 가장 높은 중합도의 중합체가 얻어졌다.

이처럼 낮은 온도에서 중합도가 감소하는 현상은 용매의 용해력 감소로 인한 생성중합체의 활동성의 감소에 기인하는 것으로 판단되었다.

중합체의 열적 안정성

Fig. 8의 열중량 분석(TGA) 결과에 따르면 *p*-PPDA는 450°C에서 분해하기 시작하였고 *m*-PPDA는 400°C, HPDA 및 OPDA는 각각 290°C와 280°C에서 분해하기 시작하였다. 결국 분자쇄가 경직할수록 높은 분해온도를 나타내었으며 지방족쇄가 포함된 HPDA와 OPDA의 경우에는 지방족쇄의 길이가 더 짧은 HPDA가 더 높은 분해온도를 나타내었다.

중합체의 결정성

Fig. 9는 생성중합체 분말의 광각 X선회절에 의한 적도방향의 회절강도 곡선이다. 여기에서 합성된 폴리아미드들도 결정성 고분자임을 알 수 있었다.

분자쇄가 경직한 *p*-PPDA의 경우 $2\theta=23^\circ$ 에서 주된 피이크를 보였고, $2\theta=20.5^\circ$ 에서 다른 하

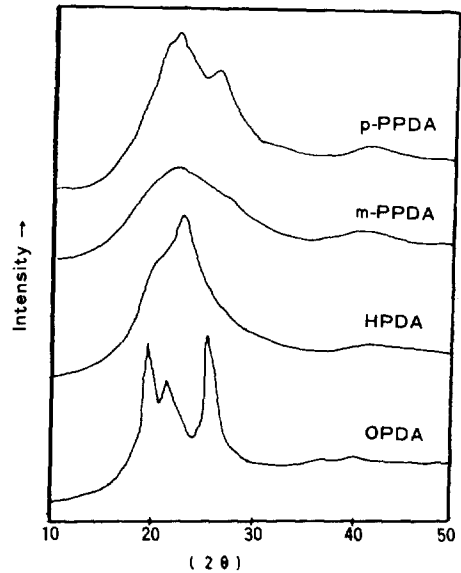


Fig. 9. X-ray diffraction of polyamides.

나의 피이크가 솔더로 나타났으며 이 피이크들은 폴리(*p*-페닐렌테레프탈아미드) 결정에서의 (200)의 면 ($2\theta=23^\circ$)과 (110)면 ($2\theta=20.5^\circ$)의 피이크와 회절각이 일치하였다.

결론

새로운 방향족 계열의 폴리아미드인 폴리(*p*-페닐렌 *p*-페닐렌디아크릴아미드) (*p*-PPDA), 폴리(*m*-페닐렌 *p*-페닐렌디아크릴아미드) (*m*-PPDA), 폴리(헥사메틸렌 *p*-페닐렌디아크릴아미드) (HPDA) 및 폴리(옥타메틸렌 *p*-페닐렌디아크릴아미드) (OPDA)를 합성하여 이들의 최적 중합조건, 열적 안정성 및 중합체 분말의 결정성 등을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 지방족쇄를 포함하는 HPDA 및 OPDA는 중합방법이나 중합조건에 의해 생성중합체의 중합도 차이가 크게 나타나지 않았으나 *p*-PPDA 및 *m*-PPDA는 계면축중합으로는 고중합도의 중합체를 얻을 수 없었으며 용액축중합을 통해서 최적 중합조건을 확인할 수 있었다.

2. 생성중합체의 분해온도는 다음과 같다.

p-PPDA : 450°C

m-PPDA : 400°C

HPDA : 290°C

OPDA : 280°C

3. 합성된 폴리아미드는 모두 결정성 고분자였으며, *p*-PPDA의 경우 전방향족 폴리아미드와 유사한 결정성을 가졌다.

본 연구는 1985년도 학술진흥재단 첨단과학기술분야 학술연구 조성비로 수행되었으며 이에 심심한 사의를 표한다.

참 고 문 헌

1. H.F. Mark, *Macromol.*, **10**, 881 (1977).
2. J. Preston, *Polym. Eng. Sci.*, **15**, 199 (1975).
3. P.W. Morgan, *Chemitech*, **5**, 316 (1979).
4. G.B. Carter and V. T. J. Schenk, "Ultr-High Modulus Organic Fibers" ed. by I.M. Ward, Ch. 13, Halsted Press and Wiley, New York, 1975.
5. Y. P. Khanna, E. M. Pearce, and D. A. Bini, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **19**, 2801 (1981).
6. J. Preston, R. W. Smith, and S. M. Sun, *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 3237 (1972).
7. J. Kyritsos and J. Sacco, U. S. Pat 4,309,531 (1982).
8. R. L. Datta and N. R. Chatterjee, *J. Am. Chem. Soc.*, **41**, 292 (1919).
9. P. Ruggli and W. Theiheimer, *Helv. Chem. Acta.*, **24**, 899 (1941).
10. J.R. Schaefgen et al., "Rigid Chain Polymers Properties of Solution and Fibers, in Ultra High Modulus Fibers", pp.173—202, Applied Science Publishers, London, 1979.
11. H. Herlinger et al., *Appl. Polym. Symposium*, **21**, 201 (1973).
12. P.W. Morgan, *Macromol.*, **10**, 1381 (1977).
13. P.W. Morgan, "Condensation Polymers; By Interfacial and Solution Methods", Interscience, New York, 1965.