

고분자 합성에 대한 최근 국내 연구 동향

조 원 제

부산대학교 고분자공학과

1. 서 론

고분자 합성에 대한 많은 연구들이 급세기의 과학발전에 크게 기여하였고 또한 고분자 기술과 산업을 눈부시게 발전시켜 오늘날 우리들의 윤택한 생활을 유지하는데 크게 기여하고 있다. 고분자 합성은 중합체 내 단량체 단위의 배열과 같은 1차구조나 분자량 조절, 그리고 분자형태나 집합체 등과 같은 2차 및 고차구조에서 예상되는 성능과 기능이 우수한 물질을 분자설계에 의하여 다양한 방법으로 중합체를 합성하고 이들 반응 메카니즘과 특성을 연구하는 분야이다. 라디칼, 음이온, 양이온, 배위 부가중합, 단계축합, 재배열 중합, 개환중합과 같은 고분자 합성의 주요 메카니즘에 대한 이해의 토대는 1930년에서 1960년 사이에 형성되었다. 위에서 언급된 메카니즘들은 고분자 합성의 주된 방법으로 사용되고 있다. 오늘날, polyethylene, polystyrene, poly(vinyl chloride)와 같은 열가소성 플라스틱에서부터 polyacrylonitrile, polyester, polyamides(nylons)와 같은 engineering plastics, cis-1,4-polyisoprene, polychloroprene, ethylene-propylene 공중합체와 같은 엘라스토머, acrylonitrile-butadiene-styrene(ABS)으로 된 삼원중합체 및 polycarbonates, epoxy 수지, polyimide, aromatic polyethers, polysulfones, 액정고분자와 같은 고성능 엔지니어링 재료와 전도성, 고흡수성, 분해성 고분자들, 고분자 electrolyte, 고분자막, 고분자 의약을 비롯한 의약품 고분자와 같은 고기능성 고분자에 이르기까지의 수많은 형태의 고분자가 이러한 메카니즘에 의해 합성되고 있다.

과거 30년에 걸쳐 고분자 합성에 대한 연구와 개발의 대부분은 아래와 같은 한가지 이상의 목적을 달성하는데 위의 주된 방법을 향상시키고 더 정련하는데 관련해 왔다.

1. 분자량 및 분자량 분포의 더 나은 조절
2. 고분자 미세구조의 더 나은 조절, 즉, 입체 이성화, 기하 이성화, 지향 이성화와 공중합체의 경우에 조성과 단량체 서열 분포
3. 새로운 단량체에 근거한 고분자의 생성과 그에 따른 새로운 성질과 용도를 가진 고분자의 생성 등이다.

최근 고분자 합성 기술이 크게 발전하여 이전에는 중합이 불가능하였던 1,3,5-trioxane, oxetane, 1,3-dioxolane, 1,3-dioxepane, thietane, 1,3-oxathiolane, 1,3,5-trithiane 및 azetidine 등과 같은 단량체들의 중합이 가능하였고 이들의 중합체에 대한 것을 비롯하여 구조제어와 같은 연구들이 보고되고 있다. 알려진 중합방법으로 Kenedy 등은¹ initiation과 chain transfer 메카니즘에 의해서 진행되는 iniferter중합, DuPont의 O. W. Webster 등이² 제안한 group transfer 중합(GTP) 등에³ 의한 고분자 합성이 보고되어 있고, 신 토폴로지(topology) 고분자로서 star polymer, dendrimer, ring polymer 등이 관심을 끌고 있다.

본 원고에서는 고성능 및 신기능 발현 고분자를 중심으로 고분자 합성 분야의 관심있는 몇가지 주제에 대하여 최근 5년간 "Chemical Abstracts"에 게재된 국내 학자들의 연구를 발췌하여 주연구자 중심으로 선별해서 연구 동향을 다루었다. 선별된 주제들은 불가피하게 매우 개인적이고 개인특유의 선택이며, 중요한 것들이 간과된 것처럼 보일 수 있음이 예상된다. 이 원고를 정리하면서 연구동향에 대한 필자의 견해가 원 연구자의 견해와 다를 경우 이에 대한 넓은 이해를 바랍니다. 그리고 국내 연구자 모두의 연구동향을 빠짐없이 게재하려고 노력하였으나, 문헌조사에서 누락되었거나 자료를 얻을 수 있는 시간이 없어서 빠뜨린 부분에 대하여 관련연구자 여러분의 넓은 양해를 바랍니다.

2. 중합반응

고분자 합성방법에 대한 최근의 연구동향은 확립된 합성방법의 정련뿐만 아니라 새로운 합성법을 개척하는데 꾸준한 연구가 진행되고 있다. 1986년 polyethyleneimine이나 poly-L-lysine과 같은 template를 사용하여 acrylic acid, methacrylic acid 및 *p*-styrenesulfonic acid의 template 혹은 matrix 중합에 의한 규칙성 polymer의 합성, 1983년 MMA의 group transfer 중합에 의한 좁은 분자량분포와 block copolymer의 합성, 효소중합, 그리고 특수고분자의 합성과 같은 새로운 중합 메커니즘에 대한 연구들이 보고되어 있다. 서울대학교 안태완 교수팀과 과학기술원 조의환 교수팀의 연구들이 이 분야의 연구에 기여한 바 크다. 보고된 논문들 가운데는 group transfer에 의한 bis(2-carbomethoxyallyl)methylamine의 cyclo polymerization,^{4,5} 2-methylimidazole에 의한 3,4,5,6-tetrahydrophthalic anhydride의 spontaneous 중합,⁶ polyacrylate-polystyrene block copolymer의 합성,⁷ 다른 acrylates와 phenoxyethylacrylate의 공중합,⁸ 1,6-diphenyl-4,7-dioxaspiro[2,4]heptane의 개환 중합,⁹ 7-methyl-2-phenyl-1,4,6-trioxaspiro[4.5]dec-7-ene류의 개환 중합,¹⁰ poly(aryloxy and alkoxyphosphazene) 공중합체의 합성과 특성,¹¹ styrene의 living cationic 중합,¹² transition metal catalyst에 의한 4,4-diphenoxy-1,6-heptadiyne의 cyclopolymerization,¹³ N-(tert-butyloxycarbonyl)maleimide의 중합,^{14,15} substituted cyclooctenes의 ring-opening metathesis polymerization,¹⁶ terephthalic acid 혹은 diaryl compounds의 direct polymerization에 의한 aromatic polyketone의 합성,¹⁷ poly(ω -(1,8-naphthalimido)alkyl methacrylates)의 합성,¹⁸ cyclotriphosphazene cores로 된 star-branched polymer의 제조,¹⁹ nylon 6-polyethersulfone-nylon 6 block copolymer의 합성²⁰ 등이 있다.

3. 고분자 개질

고분자 개질은 내열성, 내광성, 생체적합성, 기계적 성질 등과 같은 고분자의 물성을 향상시키기 위하여 화학반응이나 방사선 조사 등에 의하여 분자량, 형태 및 조성 등을 다양하고 광범위한 정도로 변화시키는 것이다. 이러한 고분자 개질에 의한 물성 개선은 새로운 고분자를 합성하는 것보다 실용적인 면에서 경비를 절감할 수 있고 비교적 쉬운 방법으로 새로운 성질을 가지는 고분자를 합성할 수 있기 때문에 모든 고분자에 대하여 상당히 넓고 빠르게 연구되고 있는 분야이다. 본 원고에서는 기존 고분자를 새로운 개시제(촉매)를 사용하여 성질만 개선된 고분자를 합성하는 것과 단량체의 일부를 바꾸어 기존 고분자 구조와 유사한 새로운 고분자의 합성에 대한 연구를 이 절에 포함시켜 다루었다.

1950년대초 발견된 Ziegler-Natta 촉매가 ethylene, propylene과 같은 olefin을 중합체로 만들 수 있다는 것이 발표된 후 여러 가지 새로운 촉매를 사용하여 이들 단량체들의 중합에 대한 촉매의 활성화와 입체규칙성에 대한 연구들이 보고되어 있다. 최근의 연구동향은 촉매로 사용한 $MgCl_2$ 의 표면적을 증가시켜 고활성을 갖도록 하는 데 관심을 집중시키고 있다. 이에 대한 연구로서 THF/ $TiCl_4$ 및 $Mg(OEt)_2$ /benzoyl chloride/ $TiCl_4$ 또는 $MgCl_2$ /butanol/phthaloyl chloride/ $TiCl_4$ 에¹²⁻²⁴ 의한 ethylene 중합에 대한 촉매활성과 polyethylene의 입체규칙성, $MgCl_2$ /2-ethyl-1-hexanol/ $TiCl_4$ -triethylaluminium계 촉매에 의한 propylene, 1-hexene 중합속도,²⁵⁻²⁷ ethanol, 2-methyl-1-propanol, 2-ethyl-1-hexanol 등을 $MgCl_2$ 의 용매로 사용하고 용액상 또는 침전상으로 지지 $TiCl_4$ 촉매에 의한 propylene 중합에 대한 촉매활성과 입체규칙성, $TiCl_4/ZrCl_4/THF/MgCl_2$, $VCl_3/ZrCl_4/THF/MgCl_2$, $TiCl_4/VCl_3/THF/MgCl_2$ 와 같은 다중금속 촉매에 의한 ethylene 중합에 대한 분자량분포, 중합속도 등에 대한 연구들이^{28,29} 보고되어 있다.

Acrylonitrile-butadiene-styrene으로 된 삼원공중합체(ABS)는 인장강도, 내충격성이 우수한 열가소성 engineering plastic이기 때문에 TV, VTR, 세산기, 가방, 전자기 등에 많이 사용되고 있다. 그러나 분자내 butadiene 때문에 내후성, 내광성, 내열성이 좋지 못한 것이 단점이다. 이러한 단점을 개선하기 위하여 butadiene 대신에 EPDM을 사용하고 styrene 대신에 vinylnaphthalene 등을 사용하여 합성한 acrylonitrile-EPDM-2-vinylnaphthalene,³⁰ acrylonitrile-EPDM-methylmethacrylate,³¹ acrylonitrile-EPDM-4-chlorostyrene,³² 2-vinylnaphthalene-EPDM-methylmethacrylate,³³ maleic anhydride-EPDM-styrene,³⁴ methacrylonitrile-EPDM-2-vinylnaphthalene 등³⁵ 내후성, 내열성 등이 개선된 ABS계 삼원고분자 합성에 대한 연구 등이 보고되어 있다.

4. 내열성 및 액정고분자

1940년대 실리콘계 재료, 불소계 재료가 개발된 이래 1960년대에 들어와서 방향족, 복소환계 고분자를 중심으로 한

내열성 고분자 재료 개발의 왕성기를 맞았다. 내열성 고분자 개발의 계기는 미·소 우주개발경쟁에 있고, 우주·항공분야에 대단히 성능이 높은 부품으로 사용하기 위하여 개발하기 시작하였다. 대표적인 내열성 고분자로서는 질소 분위기에서 600 °C에서 중량손실을 거의 일으키지 않는 polybenzimidazole을 들 수 있다. 이 분야는 포항공대 정진철³⁶ 교수팀 의하여 연구의 질이 높아지고 있다. 불소원자를 포함하는 polyimide류의 합성³⁷ 계면중합에 의한 500 °C이상의 내열성을 가지는 poly(enaminonitrile)의 합성과 열적 성질,³⁸ *m*-phenylenediamine 혹은 *p*-phenylenediamine과 3,4,3',4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride 및 terephthaloyl chloride를 반응시켜 합성한 내열성 polyterephthalamide 유도체,³⁹ 3,4,3',4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride와 3,4'-oxydianiline, 4,4'-oxydianiline, 3,3'-diaminodiphenylsulfone, 4,4'-diaminodiphenylsulfone, 2,2'-bis(3-amino-4-methyl-phenyl)-hexafluoropropane, 2,2'-bis(3-amino-4-hydroxy-phenyl)-hexafluoropropane으로 된 aromatic polyimide 유도체들,^{40,41} polyphenylene sulfide sulfone, polyphenylene sulfide ether 고분자의 합성,⁴² aminophenyl aminobenzoate 유도체와 3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride의 반응에 의한 polyimide 유도체들,⁴³ 3'-aminophenyl-4-aminobenzoate 및 bis(3-amino-phenyl)terephthalate와 pyromellitic dianhydride를 반응시켜 합성한 polyesterimide 유도체,⁴⁴ poly(ethylene-2,6-naphthalate-co-terephthalate) 공중합체의 합성,⁴⁵ dicyanovinyl기를 가지는 poly(Shiff bases)계 고분자들의 합성,^{46,47} 1,3-bis(*p*-carboxyphenyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane을 함유하는 polyamide 유도체의 합성,^{48,49} maleic methyl cyclohexene tetracarboxylic anhydride를 함유하는 polyimide의 합성과 물성,⁵⁰ poly[2-*n*-alkyl-1,4-phenylene bis(4,4'-dimethyl silbenzoate)]의 합성과 물성,⁵¹ pendant silyl group을 포함하는 방향족 고분자,⁵²⁻⁵⁴ thiophene 결합을 포함하고 있는 polysulfone의 합성과 성질,⁵⁵ dimethyl 치환기를 가지고 있는 copoly(1,4-arylene-1,2,4-oxadiazoles)의 합성과 열적성질,⁵⁶ alternating aromatic copolyimide의 합성,⁵⁷ nadimide end-capped polyarylate의 합성 및 특성⁵⁸ 여러 가지 isomeric naphthalene 결합을 가지고 있는 poly(dioxynaphthyleneisophthaloyls)의 합성과 성질,⁵⁹ poly(ethylene-2,6-naphthalate-co-terephthalate) copolyester의 합성과 열적거동,⁶⁰ 3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride와 imidazole-blocked 2,5-bis(*n*-alkyloxy) methyl-1,4-benzene diisocyanate으로 된 polyimide의 합성과 특성과 성질,⁶¹ novel aromatic poly(ether sulfone ketone),⁶² N-alkylated polyamide-imide의 합성 및 특성 등이⁶³ 보고되어 있다.

근년 전자산업이나 자동차산업 등이 눈부시게 발전함과 더불어 더욱더 고강도, 고탄성을 그리고 고내열성을 갖는 고분자가 필요하게 되었다. 이와 같은 성능을 향상하면 역으로 성형이 어려운 것이 일반적인 경향이다. 그러나 액정고분자는 결정 특유의 유동상태에서의 자유로운 배향상태, 고분자 특유의 T_g 이하에서 액정조직의 동결 등에 의해서 용융시 대개 분자쇄가 고배향상태로 되고 그대로 고정되어 고강도, 고탄성을 섬유가 얻어지는 등 종래의 합성고분자에서 볼 수 없는 특징이 있다. 그리고 액정 구성요소를 갖는 원자단을 고분자의 골격쇄에 부가하는 것에 의해서 광, 열이나 전장에 응답하는 각종 광학소자를 비롯하여 새로운 고기능 재료들이 기대되고 저분자 액정에서 생각할 수 없는 대면적의 기억, 기록, 성능을 부여하는 것도 가능하며, 선택투과막 등에도 응용할 수 있다.

1960년대 후반에 미국 DuPont사에 의해 방향족 polyamide를 액정용액으로부터 방사하여 강도가 매우 큰 섬유를 얻을 수 있음과 1976년 Jackson에 의해 4-hydroxybenzoic acid(HBA)을 40% 이상 포함하는 polyethyleneterephthalate 공중합체가 용융상태에서 nematic 액정상을 나타낸다는 것이 보고된 이후 많은 연구들이 보고되었다. 보고된 연구들을 살펴보면 고려대학교 진정일 교수가 국내외에서 이 분야의 연구를 선도해 오고 있다.⁶⁴⁻⁶⁵ Terephthalic acid, diacetoxynaphthalene 이성질체들과 *p*-acetoxibenzoic acid로 된 aromatic copolyesters 합성,⁶⁶ poly(1,6-heptadiyne) main chain으로 된 side chain 액정의 합성과 특성,⁶⁷ metathesis 중합에 의한 새로운 곁가지 액정중합체의 합성과 물성,⁶⁸ regioregularly ring치환 액정 방향족 polyester 합성과 특성,⁶⁹ polystyrene으로 graft된 액정 copolyester의 합성⁷⁰ 등이 보고되어 있다.

5. 전기 및 광학특성 고분자

정보화 사회라고 불리워지는 현대사회를 뒷받침하고 있는 전자 및 광재료기술은 빠른 속도로 변화 발전하고 있다. 1977년 iodine을 doping한 polyacetylene이 1.6×10^2 s/cm의 전도도를 나타낸다는 것이 보고된 이후 이차전지의 전극 재료, 태양전지재료, 초고속 집적회로, 초고밀도 메모리 등과 같은 다양한 용도가 예상되어 많은 연구들이 보고되어 있다. 이 분야에서는 한국과학기술원 최삼권 교수팀이 dipropargyl 유도체들의 중합에 의해서 합성한 고분자들 및 한국과학기술연구원 김정영 박사팀이 polypyrrole에 대한 연구로 국내외에서 이 분야의 연구에 기여한 바 크다. Methyl vinyl

ketone을 포함하는 고분자들과 POCl_3 의 처리에 의한 전도성 고분자 합성과 전도도,⁷¹ transition-metal 촉매에 의한 poly(dipropargylsilane)s의 합성과 전도도,⁷² poly[bis(2,2,2-trifluoroethyl)dipropargylmalonate]와 poly[bis(1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propyl)dipropargylmalonate]의 합성과 전도도,⁷³ poly(2-ethynylthiophene)과 poly(2-ethynylfuran)의 합성과 전도도,⁷⁴ poly(1,4-phenylenevinylene-co-2,5-dimethoxy-1,4-phenylenevinylene)의⁷⁵ 전기적 성질, 여러 가지 ring 치환기를 가지고 있는 poly(1,4-phenylenevinylene) 공중합체의 합성,⁷⁶ poly(1,4-phenylenevinylene-co-2,3,5,6-tetramethyl-1,4-phenylenevinylene)s의 합성과 전기적 성질,⁷⁷ poly(2-methoxy-5-methyl-thio-1,4-phenylenevinylene)과 공중합체의 합성과 전기전도도,⁷⁸ poly(2-cyano-5-methoxy-1,4-phenylenevinylene) 및 공중합체의 합성 및 전기전도도,⁷⁹ poly(2-methoxy-5-nitro-1,4-phenylenevinylene) 및 그 공중합체,⁸⁰ carbazole moiety를 가지고 있는 polynorborene 유도체의 합성과 전기적 성질,⁸¹ 1,4-phenylenevinylene unit를 포함하는 공중합체들의 합성과 특성,⁸² poly(N-methylisoindole)계 soluble conducting polymer의 합성 및 특성,⁸³ crosslinked poly(1,2,4,5-phenylenevinylene)과 공중합체의 합성과 전기적인 성질,⁸⁴ halogen치환 PPV 유도체들의 합성과 전기전도도,⁸⁵ poly(*p*-phenylenevinylene-co-2,5-tienylenevinylene)의 합성과 전기전도도,⁸⁶ poly(2,5-pyrrolylenevinylene)의 합성과 전기전도도⁸⁷ 등이 보고되어 있다.

외부로부터 인가된 전계, 자계, 스트레스 등에 대한 응답은 외부장이 비교적 약한 범위내에서는 선형이지만 어느 강도 이상이 되면 비선형 응답을 나타내는 것을 비선형 광학 효과라고 한다. 비선형 광학 고분자 물질은 광정보 처리 시스템을 구현하는 핵심요소중의 하나인 광신호 처리 소자 즉 광스위치 파장필터, 광변조기, 파장필터에 사용될 가능성이 있기 때문에 이 분야에 대한 많은 연구가 보고되어 있다. Nitro-substituted poly(1,4-phenylenevinylene) 공중합체의 합성과 3차비선형 광학성질,⁸⁸ 비선형활성 group을 가진 polyurethane의 합성과 특성,⁸⁹ poly(2-methoxy-5-nitro-1,4-phenylenevinylene)의 nonrelaxing second-harmonic generation,⁹⁰ poly(2-(2-(4-cyanophenyl)ethenyl-5-methoxy-1,4-phenylene)vinylene)과 poly(1,4-phenylene vinylene) 공중합체의 전기 및 2차 및 3차 비선형 광학성질,⁹¹ poly(2-isopropoxy-5-methoxy-1,4-phenylenevinylene)의 합성, 전기적성질, 3차비선형 광학성질,⁹² alkoxy nitrostilbene을 포함하고 있는 PPV 유도체들의 합성, 전기 및 비선형 광학성질,⁹³ poly(2-trimethoxysilyl-1,4-phenylene),⁹⁴ poly[2-methoxy-5-(2-(4-nitrophenylenevinylne)-co-(1,4-phenylenevinylene))의 합성과 second-harmonic generation⁹⁵ 등이 보고되어 있다.

6. 의약품 고분자

인공장기용 재료나 bioreactor, biosensor, 고분자 의약 등 생체와 직접 혹은 간접으로 접촉하는 것에 의해서 기능하는 의약품 고분자는 최근 의료, 복지의 향상에 따라 수술이나 약리적으로 치유가 불가능하고 이식 등이 불가능한 인체장기들을 인공장기로 대체하여 인체기관의 기능을 대신하려는 연구들이 최근 널리 행하여지고 있다. 고분자 의약분야 및 신규 고분자 합성분야에서는 아주대학교 한만정 박사팀이⁹⁶⁻⁹⁸ 그리고 생체적합성 분야에서는 화학연구소 이해방 박사팀이 국내외에서 이 분야의 연구에 기여한 바가 크다. 고분자 의약 합성에 대한 연구를 간추려보면 natural polynucleotide 구조의 이해와 polymeric drug으로 이용 가능성을 검토하기 위하여 nucleic acid bases를 포함하는 dihydropyran과 maleic anhydride의 alternating 공중합체,⁹⁹ poly(thymidylic acid) analogues의 합성과 물리화학적인 성질,¹⁰⁰ poly(methyl-3,4-digydro-2H-pyran-2-carboxylate-alt-maleic anhydride) 유도체,¹⁰¹ poly amino-cis-diammineplatinum(II) complex의 합성, 특성 및 생물활성,¹⁰² poly(deoxyuridylic acid) analogues의 합성과 물리적인 성질,¹⁰³ poly[(5,6-dideoxy- α -D-xylohex-5-eno furanose)-alt-(maleic acid)]의 합성,¹⁰⁴ maleic anhydride guanine 유도체를 포함하고 있는 dihydropyran과의 alternating copolymer의 합성과 특성에¹⁰⁵ 대한 것이 보고되어 있다. 그리고 고분자 항암제의 합성에 대한 연구로써 1-(methacryloyloxy ethyl)-5-fluorouracil 및 그의 중합체의 합성 및 유전생리학적인 성질,¹⁰⁶ N-glyciny maleimide와 methacrylic acid 및 vinyl acid의 공중합체의 합성과 항암효과,¹⁰⁷ 3,5-dioxo-4,10-dioxatricyclo[5.2.0]dec-8-ene과 vinyl acetate중합에 의한 furan-maleic anhydride-vinyl acetate의 terpolymer의 합성과 biological activity,¹⁰⁸ 5-fluorouracil을 포함하는 고분자의 합성 및 독성¹⁰⁹ 등이 보고되어 있다.

고분자 생체적합재료에 대한 연구로서는 PEO를 함유하는 계면활성제를 흡착하는 방법,¹¹⁰ PEO를 polyurethane 공중합체에 그래프트 중합시켜 항혈전성평가,¹¹¹ plasma, corona 방전후 여러 단량체들의 그래프트 반응을 이용한 gradient surface 제조,¹¹²⁻¹¹⁷ copoly(chitosan-g-N-carbobenzoxy-L-lisine)의 합성,¹¹⁸ L-lactic acid와 L-glutamic acid 공중합체의 합성과 특성,¹¹⁹ biocompatible과 biodegradable polypeptide copolymer의 합성과 물성,¹²⁰ γ -alkyl 혹은 γ -ben-

zyl-L-glutamate로 그래프트된 polyurethane의 합성과 혈액적합성,¹²¹ sulfonated polyethylene oxide의 혈액적합성,¹²² polydimethyl siloxane segment를 가지고 있는 poly ethylenethane urea의 합성과 biocompatibility^{123,124} 등이 보고되어 있다.

참 고 문 헌

1. I. J. P. Kenedy and R. A. Smith, *J. Polym. Sci., Chem. Ed.*, **18**, 1523 (1980).
2. D. W. Webster, W. R. Hertler, D. Y. Cogah, and W. B. Farnham, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 5706 (1983).
3. K. Narasaka, K. Soai, Y. Aikawa, and T. Mukaiyama, *Bull.*, **18**, 1525 (1980).
4. W. J. Choi, Y. B. Kim, K. T. Lim, and S. K. Choi, *Macromolecules*, **23**(26), 5365 (1990).
5. Y. B. Kim, J. M. Oh, W. J. Choi, and S. K. Choi, *ibid.*, **26**(9), 2383 (1993).
6. I. W. Park and J. C. Jung, *Polymer (Korea)*, **14**(4), 307 (1990).
7. T. O. Ahn, J. H. Kim, H. M. Jeong, S. W. Lee, and J. Y. Park, *Polymer (Korea)*, **14**(4), 417 (1990).
8. W. S. Kim, N. K. Park, C. R. Nam, *ibid.*, **14**(4), 353 (1990).
9. J. Y. Lee, S. O. Cho, and I. Cho, *ibid.*, **15**(4), 453 (1993).
10. I. Cho and S. K. Lee, *Polymer J. (Tokyo)*, **25**(11), 1187 (1993).
11. H. G. Baik, Y. S. Sohn, S. K. Kwon, and Y. K. Sung, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **13**(1), 26 (1992).
12. O. S. Kwon, Y. B. Kim, S. K. Kwon, B. S. Choi, and S. K. Choi, *Makromol. Chem.*, **194** (1), 251 (1993).
13. H. K. Ahn, Y. H. Kim, S. H. Jin, and S. K. Choi, *Polym. Bull. (Berlin)*, **29**(6), 625 (1992).
14. K. D. Ahn, Y. H. Lee, and D. I. Koo, *Polymer*, **33**(22), 4851 (1992).
15. K. D. Ahn and D. I. Koo, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **66**, 249 (1992).
16. I. Cho and S. W. Jeong, *Korea Polym. J.*, **1**(1), 1 (1993).
17. J. I. Jin, S. Lee, and J. H. Park, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **33**(3), 253 (1994).
18. W. S. Kim, D. H. Oh, W. S. Chang, and K. H. Seo, *Polym. J. (Tokyo)*, **26**, 397 (1994).
19. J. Y. Chang, H. J. Ji, M. J. Han, and S. B. Rhee, *Macromolecules*, **27**(6), 1376 (1994).
20. T. O. Ahn, S. C. Hong, H. M. Jeong, and J. H. Kim, *Polymer (Korea)*, **18**(5), 661 (1994).
21. I. Kim and S. I. Woo, *ibid.*, **14**, 653 (1990).
22. I. Kim and S. I. Woo, *ibid.*, **14**, 353 (1990).
23. I. Kim and S. I. Woo, *ibid.*, **15**, 687 (1991).
24. I. Kim, *ibid.*, **17**, 611 (1993).
25. J. G. Do, Y. T. Jeong, and D. H. Lee, *ibid.*, **14**, 240 (1990).
26. D. H. Lee, J. T. Kim, and Y. T. Jeong, *ibid.*, **16**, 451 (1992).
27. D. H. Lee, J. H. Lee, S. K. Noh, and Y. T. Jeong, *ibid.*, **18**, 439 (1994).
28. I. Kim, *ibid.*, **20**, 33 (1996).
29. I. Kim, *ibid.*, **20**, 44 (1996).
30. D. J. Park and W. J. Cho, *ibid.*, **14**, 1 (1990).
31. Y. O. Bae, C. S. Ha, and W. J. Cho, *Eur. Polym. J.*, **27**, 2, 121 (1991).
32. D. J. Park, N. J. Lee, C. S. Ha, and W. J. Cho, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 727 (1991).
33. Y. J. Park, H. H. Son, S. W. Lee, B. D. Seo, D. J. Park, C. S. Ha, and W. J. Cho, *ibid.*, **51**, 1303 (1994).
34. D. J. Park, C. S. Ha, and W. J. Cho, *J. Macromol. Sci.-Pure Appl. Chem.*, **A32**(7), 1317 (1995).
35. S. W. Lee, D. J. Park, C. S. Ha, and W. J. Cho, *J. Appl. Polym. Sci.*, **58**, 1409 (1995).
36. S. B. Park, H. Kim, W. E. Zin, and J. C. Jung, *Macromolecules*, **26**, 1627 (1993).
37. D. H. Lee, L. S. Park, K. S. Seo, S. H. Lee, and W. Y. Seo, *Polymer (Korea)*, **14**, 441 (1990).
38. S. T. Kim, J. O. Lee, Y. S. Kim, and M. S. Gong, *ibid.*, **15**, 95 (1991).
39. S. J. Lee and B. S. Kim, *ibid.*, **15**, 375 (1991).
40. S. K. Kim, C. H. Jung, H. S. Kim, and S. Choe, *ibid.*, **16**, 249 (1992).
41. C. H. Jung, J. M. Hwang, H. J. Choi, and S. Choe, *ibid.*, **18**, 677 (1994).
42. K. H. Seo, J. B. Baek, and L. S. Park, *ibid.*, **17**, 285 (1993).
43. B. H. Ahn and H. I. Kim, *ibid.*, **18**, 1 (1994).
44. S. Y. Joo, B. C. Chun, and S. I. Hong, *ibid.*, **18**, 142 (1994).
45. S. S. Park and S. S. Im, *ibid.*, **18**, 708 (1994).
46. J. H. Ha, M. S. Gong, and S. Y. Kim, *ibid.*, **20**, 1 (1996).
47. J. H. Yoo and M. S. Gong, *ibid.*, **20**, 439 (1996).
48. S. M. Lee, K. S. Kim, and K. T. Park, *ibid.*, **20**, 25 (1996).
49. S. M. Lee, K. S. Kim, and M. S. Ryu, *ibid.*, **20**, 182 (1996).
50. Y. Lee, M. K. Park, S. K. Han, and H. J. Jeong, *ibid.*, **18**, 899 (1994).
51. S. M. Lee, J. H. Cheong, K. S. Kim, and K. S. Lee, *ibid.*, **17**, 463 (1993).

52. K. Y. Choi, M. H. Yi, and S. K. Choi, *J. Polym. Sci., Part A*, **30**, 1575 (1992).
53. K. Y. Choi, M. H. Yi, and S. K. Choi, *ibid*, **30**, 1583 (1992).
54. J. I. Jin, E. J. Choi, and B. W. Jo, *Macromolecules*, **20**, 934 (1987).
55. K. Y. Choi, J. C. Jung, M. H. Yi, and B. W. Lee, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **28**(11), 3179 (1990).
56. J. C. Jung and E. J. Choi, *Angew. Makromol. Chem.*, **197**, 73 (1992).
57. S. B. Rhee, J. W. Park, B. S. Moon, and J. Y. Jang, *Macromolecules*, **26**(2), 404 (1993).
58. K. Y. Choi, M. H. Yi, S. K. Choi, Y. K. Jung, and J. M. Rhee, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **32**(1), 175 (1994).
59. E. J. Choi, I. H. Park, W. C. Zin, and J. C. Jung, *Polym. Bull. (Berlin)*, **31**(5), 539 (1993).
60. S. S. Park and S. S. Lim, *Polymer(Korea)*, **18**(5), 708 (1994).
61. J. C. Jung and S. B. Park, *Polymer Bull. (Berlin)*, **35**(4), 422 (1995).
62. Y. K. Han, S. D. Choi, Y. H. Kim, B. K. Park, and J. I. Jin, *Macromolecules*, **28**(4), 961 (1995).
63. K. Y. Choi and M. H. Yi, *Angew. Makromol. Chem.*, **222**, 103 (1994).
64. J. I. Jin, C. K. Park, and H. K. Shim, *Macromolecules*, **26**(8), 179 (1993).
65. J. I. Jin, S. H. Yu, and H. K. Shim, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **31**, 87 (1993).
66. J. I. Jin, J. H. Chang, and A. R. Lim, *Polymer(Korea)*, **14**, 250 (1990).
67. Y. S. Gal, B. Jung, H. N. Cho, W. C. Lee, and S. K. Choi, *J. Polym. Sci., Part C: Polym. Lett.*, **28**(8), 259 (1990).
68. S. J. Choi, H. N. Cho, and S. K. Choi, *Polym. Bull. (Berlin)*, **32**(2), 179 (1994).
69. J. I. Jin, C. S. Kang, I. H. Lee, and Y. K. Yun, *Macromolecules*, **27**(10), 2664 (1994).
70. T. O. Ahn, M. H. Oh, S. W. Lee, and Y. C. Ha, *Polymer(Korea)*, **19**(3), 359 (1995).
71. Y. M. Kim, C. S. Ha, S. J. Cho, D. K. Park, and W. J. Cho, *ibid*, **16**, 563 (1992).
72. Y. H. Kim, S. K. Kwon, W. C. Lee, and S. K. Choi, *J. Macromol. Sci.-Pure Appl. Chem.*, **A29**, 589 (1991).
73. S. H. Han, U. Y. Kim, Y. S. Kang, and S. K. Choi, *Macromolecules*, **24**, 973 (1991).
74. Y. S. Gal, B. Jung, and S. K. Choi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 1793 (1991).
75. H. K. Shim, S. K. Kim, J. I. Jin, K. H. Kim, and Y. W. Park, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **11**(1), 11 (1990).
76. J. I. Jin, C. K. Park, H. J. Kang, S. H. Yu, J. C. Kim, and H. K. Shim, *Synth. Met.*, **41**, 271 (1990).
77. J. I. Jin, H. J. Kang, and H. K. Shim, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **7**(5), 415 (1990).
78. J. I. Jin, C. K. Park, and H. K. Shim, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **29**(1), 93 (1991).
79. H. K. Shim, S. W. Kang, and D. H. Hwang, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **14**(1), 43 (1993).
80. J. I. Jin, Y. H. Lee, and H. K. Shim, *Macromolecules*, **26**(8), 1805 (1993).
81. J. H. Lee, J. W. Park, J. M. Jo, Y. W. Chang, and S. K. Choi, *Polym. Bull. (Berlin)*, **31**(3), 339 (1993).
82. J. I. Jin, Y. H. Lee, C. K. Park, and B. K. Nam, *Macromolecules*, **27**(19), 5239 (1994).
83. S. B. Rhee, M. H. Lee, B. S. Moon, and Y. Kang, *Korea Polym. J.*, **1**(1), 61 (1993).
84. H. K. Shim and H. G. Noh, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A*, **247**, 23 (1994).
85. I. N. Kang, D. H. Hwang, and H. K. Shim, *Synth. Met.*, **69**(1-3), 247 (1995).
86. D. Y. Kim, C. S. Ha, and W. J. Cho, *ibid*, **69**(1-3), 497 (1995).
87. D. Y. Kim, C. S. Ha, and W. J. Cho, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **247**, 11 (1994).
88. G. J. Lee, Y. K. Kwon, T. K. Lim, J. H. Kim, Y. W. Park, C. K. Park, and J. I. Jin, *Sae Muli*, **31**(2), 139, (1991).
89. K. S. Lee, Y. W. Kim, and G. Y. Choi, *Synth. Met.*, **57**(1), 3998 (1993).
90. J. I. Jin and Y. H. Lee, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A*, **247**, 67 (1994).
91. D. H. Hwang, J. I. Lee, H. K. Shim, W. Y. Hwang, J. J. Kim, and J. I. Jin, *Macromolecules*, **27**(21), 6000 (1994).
92. H. K. Shim, C. B. Yoon, J. I. Lee, and D. H. Hwang, *Polym. Bull. (Berlin)*, **34**(2), 161 (1995).
93. K. J. Moon, K. S. Lee, and H. K. Shim, *Synth. Met.*, **71**(1-3), 1719 (1995).
94. D. H. Hwang, H. K. Shim, J. I. Lee, and K. S. Lee, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **21**, 2461 (1994).
95. J. I. Jin, Y. H. Lee, B. K. Nam, and M. Lee, *Chem. Mat.*, **7**(10), 1897 (1995).
96. M. J. Han and S. M. Park, *Macromolecules*, **23**(25), 5295 (1990).
97. M. J. Han, S. D. Kang, and W. Y. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **11**(2), 154 (1990).
98. M. J. Han, K. H. Kim, J. Y. Chang, and S. H. Lee, *Front. Polym. Adv. Mater.*, 539 (1994).
99. M. J. Han, C. W. Lee, K. H. Kim, and S. H. Lee, *Macromolecules*, **25**(13), 3528 (1992).
100. M. J. Han, S. M. Park, J. Y. Park, and S. H. Yoon, *ibid*, **25**(13), 3534 (1992).
101. M. J. Han, K. B. Choi, J. P. Chae, and B. S. Han, *J. Bioact. Compat. Polym.*, **5**(1), 80 (1990).
102. M. J. Han, J. J. Cho, S. J. Park, Y. S. Sohn, C. O. Lee, and S. U. Choi, *ibid*, **7**(4), 358 (1992).
103. M. J. Han, Y. S. Chang, J. Y. Park, and K. H. Kim, *Macromolecules*, **25**(24), 6574 (1992).
104. M. J. Han, K. S. Yoo, Y. H. Kim, and S. H. Yoon, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **15**(5), 407 (1994).
105. M. J. Han, N. S. Cho, J. J. Cho, and J. Y. Chang, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **33**(11), 1829 (1995).
106. C. S. Ha, W. M. Choi, I. S. Kim, N. J. Lee, and W. J. Cho, *J. Bioact. Compat. Polym.*, **7**(4), 39 (1992).
107. G. T. Gam, J. G. Jung, N. J. Lee, Y. W. Lee, C. S. Ha, and W. J. Cho, *J. Appl. Polym. Sci.*, **57**, 219 (1995).
108. J. G. Jeong, C. S. Ha, and W. J. Cho, *Kor. Polym. J.*, **3**, 71 (1995).
109. N. J. Lee, C. S. Ha, and W. J. Cho, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **29**, 2, 161 (1992).
110. J. H. Lee, P. Kepeckova, and J. D. Andrade, *Biomaterials*, **11**, 455 (1990).
111. D. K. Han, S. Y. Jeong, K. D. Ahn, Y. H. Kim, and B. G. Min, *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.*, **4**, 579 (1993).

112. J. H. Lee, J. W. Park, and H. B. Lee, *Polymer (Korea)*, **14**, 646 (1990).
113. J. H. Lee, H. G. Kim, G. Khang, H. B. Lee, and M. S. Jhon, *J. Colloid Interface Sci.*, **157**, 82 (1993).
114. J. H. Lee, J. H. Lee, and H. B. Lee, *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.*, **4**, 467 (1993).
115. J. H. Lee, J. W. Park, and H. B. Lee, *Biomaterials*, **12**, 443 (1991).
116. J. H. Lee, H. W. Jang, I. K. Kang, and H. B. Lee, *ibid*, **15**, 705 (1994).
117. J. H. Lee, H. W. Kim, P. K. Park, and H. B. Lee, *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.*, **32**(8), 1569(1994).
118. K. Y. Kim, S. Y. Lee, D. S. Min, Y. J. Cho, Y. H. Chung, J. M. Kim, J. H. Park, Y. K. Sung, and C. S. Cho, *Polymer(Korea)*, **14**(4), 427 (1990).
119. H. Kim, Y. K. Sung, J. Jung, H. Baik, J. Min, and Y. S. Kim, *Taehan Hwakakhoe Chi*, **34**(2), 203 (1996).
120. I. K. Kang, D. R. Kwon, and Y. K. Sung, *Polymer(Korea)*, **15**(4), 481 (1991).
121. K. Y. Kim, S. W. Jang, H. J. Kim, Y. M. Lee, J. S. Kim, K. S. Choi, and Y. H. Kim, *ibid*, **16**(1), 51 (1992).
122. Y. H. Kim, S. Y. Jeong, K. D. Ahn, and D. K. Han, U. S. US 5,116,361.
123. S. D. Park, I. K. Kang, Y. M. Lee, and Y. K. Sung, *Polymer(Korea)*, **17**(5), 580 (1993).
124. S. D. Park, I. K. Kang, K. H. Kim, Y. M. Lee, and Y. K. Sung, *ibid*, **18**(5), 868(1994).