

전이금속촉매에 의한 아세틸렌 유도체들의 중합

제 갈 영 순 · 진 성 호

1. 서 론

아세틸렌 및 그 유도체로부터 만들어지는 공액구조 고분자는 그 분자구조에 기인하는 전기전도성, 상자성, 에너지의 이동과 전환, 색, 및 착체형성과 같은 화학반응성 등의 특성을 보인다.

가장 간단한 삼중결합 화합물인 아세틸렌은 다양한 촉매 system에 의해서 쉽게 부가중합반응이 진행되어 분말상의 폴리아세틸렌이 합성되었으며 1974년 일본의 Shirakawa 등은 Ziegler-Natta 촉매의 일종인 $Ti(OC_4H_9)_4-Al(C_2H_5)_3$ ($Al/Ti=3-4$; 이후 Shirakawa 촉매로 알려짐) 촉매 system을 사용하고 $Ti(OC_4H_9)_4$ 의 농도를 3 mmol/L 이상으로 설정하여 실험한 결과 은빛의 필름형 PA의 합성에 성공했다고 보고했다.^{2,3} 이렇게 제조된 폴리아세틸렌 필름을 염소, 브롬, 요오드, AsF_5 와 같은 화합물을 사용하여 도핑시킬 경우 획기적인 전도성증가(10^{11} 배)에 관한 놀라운 연구결과를 보고하였다.⁴⁻⁶ 여러 가지 분석결과 약 1% 정도의 도펀트가 절연체-금속간의 전이를 가능하게 하는 것으로 나타났다. 필름형 폴리아세틸렌의 합성, 금속과 달리 전기가 통하지 않아 구리선이나 다른 전선 등의 절연체로 사용되던 고분자물질의 화학적 도핑을 통한 금속에 필적할 만한 고분자 전도체 개발, 그리고 이들 연구 결과가 이후 일련의 수많은 학술적인 연구 및 전자산업 등에 미친 파급효과를 인정받아 Heeger, MacDiarmid, 그리고 Shirakawa 교수가 2000년

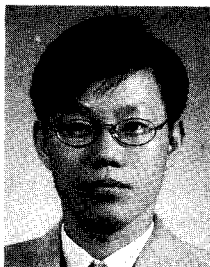
노벨화학상을 수상하였다.

폴리아세틸렌은 균일한 필름형 시료를 얻기가 용이하고 도핑시 전기전도도가 가장 높은 장점이 있음에도 불구하고 상업화에는 실패했는데 그 가장 큰 이유가 공기산화불안정성과 불용성으로 인한 가공성 미비를 들 수 있다. 폴리아세틸렌의 산화불안정성 향상과 가공성 부여를 위한 용해성 중진을 목적으로 다양한 기능기를 갖는 아세틸렌 유도체들이 설계되



제갈영순

1983 경북대학교 화학과(학사)
1985 한국과학기술원 화학과(석사)
1988 한국과학기술원 화학과(박사)
1988~ 국방과학연구소 고분자복합재료 연구실 선임연구원
1995~ 경일대학교 교양학부 부교수
현재



진성호

1988 부산대학교 화학과(학사)
1990 한국과학기술원 화학과(석사)
1993 한국과학기술원 화학과(박사)
1993~ 삼성종합기술원 선임연구원
1999~ 부산대학교 과학교육학부 조교수
현재

Polymerization of Acetylene Derivatives by Transition Metal Catalysts

경일대학교 교양학부(Yeong-Soon Gal, Polymer Chemistry Laboratory, College of General Education, Kyungil University, Hayang 712-701, Kyungsangbuk-Do, Korea)

부산대학교 과학교육학부(Sung-Ho Jin, Department of Chemistry Education, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea)

고 합성되었으며, 이들을 분리가능성막, 촉매형 액정 고분자, 화학 센서, HPLC에 의한 라세메이트의 선택분리, 비선형 광학특성 및 발광특성 고분자재료, 아세틸렌기를 갖는 방향족 화합물의 탄화를 통한 초고온 내열재료 등으로의 응용에 관한 연구가 활발히 진행되어 오고 있다.⁷⁻¹⁰

본 고에서는 전이금속촉매를 사용한 아세틸렌 유도체들의 중합에 관한 연구결과를 중심으로 단량체 및 촉매 system 설계, 다양한 중합거동, 중합반응기구(mechanism), 리빙중합(living polymerization), 생성된 공액구조 고분자의 기하구조 등에 대한 그 동안의 연구결과를 간단히 소개하고자 한다.

2. 아세틸렌 유도체들의 중합

아세틸렌 유도체들의 중합반응에 대한 연구는 이미 오래 전에 라디칼이나 이온개시제를 사용하여 시도되었다. 그러나 대부분의 경우 생성물의 분자량이 수천 미만의 선형 올리고머가 주를 이루었고 그 부산물로 고리삼량체(cyclotrimer)가 얻어졌다. 5, 6 족 전이금속 촉매가 아세틸렌 유도체들의 중합에 본격적으로 사용되기 전까지는 Ziegler-Natta계 촉매가 주로 사용되었다. $\text{Fe}(\text{acac})_3\text{-Et}_3\text{Al}(1:3)$ 촉매 system을 사용하여 *prim*- 혹은 *sec*-알킬아세틸렌을 중합시킬 경우 고분자량의 중합체가 얻어졌지만 방향족 혹은 헤테로 원소를 포함하고 있는 단일치환 아세틸렌의 중합에서는 일반적으로 수율이 낮거나 유기용매에 녹지 않는 불용의 고분자가 주로 얻어졌다. 더구나 양쪽 치환된 아세틸렌 유도체들의 중합에는 어떤 Ziegler-Natta계 촉매도 효과가 거의 없는 것으로 밝혀졌다.¹¹

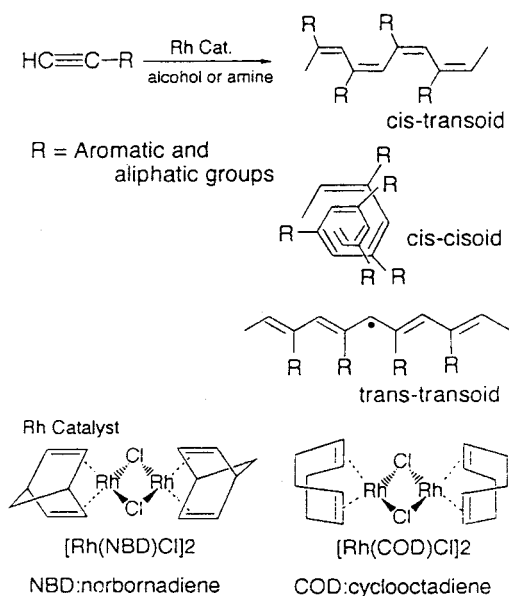
1974년 일본의 Masuda 등은 olefin metathesis 나 cycloolefin의 metathesis중합에 매우 효과적인 것으로 알려진 WCl_6 - 및 MoCl_5 -계 촉매를 사용하여 그 동안 가장 많이 연구되어온 아세틸렌 유도체 중의 하나인 페닐아세틸렌을 중합시킨 결과 중합수율이 높고 분자량이 비교적 큰 (약 10,000) 폴리(페닐아세틸렌)를 합성하였다.¹² 이후 이들은 1,4-dioxane 용매에서 WCl_6 , $\text{WCl}_6\text{-CH}_3\text{OH}(1:2)$ 및 $\text{WCl}_6\text{-Ph}_4\text{Sn}(1:1)$ 촉매 system으로 페닐아세틸렌을 중합시킨 결과 중합수율이 높고 분자량이 86,000-92,000인 폴리(페닐아세틸렌)를 합성했다고 보고하고 있다.¹³

그 동안 아세틸렌 단량체의 리빙중합에 관하여 많이 연구되어 왔는데, 최근에 $\text{MoOCl}_4\text{-Et}_3\text{Al-EtOH}(1:1:4)$ 촉매 system에 의한 [*o*-(trifluoromethyl)phenyl]acetylene의 리빙중합에 관한 연구가 발표되었다. 이렇게 합성한 고분자의 polydispersity는 거의 1에 근접하였다.¹⁴

아세틸렌에 크기가 큰 이온성 치환기를 갖는 단량체인 propargyltriphenylphosphonium bromide의 중합 역시 Mo- 및 W-계 촉매 system으로 시도되었는데 대부분의 경우 정량적인 수율로 해당 고분자가 합성되었다. 이 경우 Mo- 및 W-계 촉매 system이 유사한 활성을 보였다.¹⁵ 또한 이 단량체의 Br^- 이온을 bulky한 반대 이온인 tetraphenylborate로 치환시킨 경우 역시 유사 촉매 system을 사용해서 그 중합 반응을 실험한 결과 72-92%의 수율의 고분자가 합성되었다.¹⁶ 그러나 이렇게 합성된 이온성 공액구조 고분자의 분자량은 대체로 작은 것으로 밝혀졌다.

Tabata 등은 단일치환 아세틸렌 단량체의 중합에 Rh 착물인 $[\text{Rh}(\text{norbornadiene})\text{Cl}]_2$ 을 촉매로 사용한 결과 그 생성물이 Scheme 1에 제시한 폴리아세틸렌 유도체들에 가능한 여러 가지 기하구조중 cis-transoid 형태만이 얻어지는 입체특이성(stereospecific)을 발견했다.¹⁷

페닐기에 다양한 치환체 (*o*-MeO, *p*-Cl, *p*-NMe₂



Scheme 1

등)가 있는 아세틸렌 단량체의 중합반응을 같은 촉매 system으로 시도하였는데 대부분의 경우 중합수율이 높고 최고 16만의 분자량을 갖는 중합체가 합성되었으며 이들 고분자들은 대부분 cis 형태인 것으로 알려졌다.

또한 페닐아세틸렌의 중합에 메탈로센 촉매인 Cp_2TiCl_2 , Cp_2ZrCl_2 , 및 Cp_2HfCl_2/R_xAlCl_{3-x} 와 같은 촉매가 이용되기도 하였으며 최근에 $Cp_2MoCl_2/EtAlCl_2$ 촉매 system을 사용하여 페닐아세틸렌 및 여러 가지 아세틸렌 유도체들을 중합시킨 결과 높은 수율로 중합체를 쉽게 얻을 수 있음이 밝혀졌다.¹⁸

매우 큰 키랄 실릴치환기를 갖는 페닐아세틸렌인 (+)-*p*-[methyl(1-naphthyl)phenyl]silyl}phenylacetylene의 중합 역시 다양한 촉매 system에 의해서 시도되었는데, 이 경우는 WCl_6-Et_3SiH 촉매 system으로 80 °C에서 중합시킨 경우 중합수율이 정량적이며 10만에 가까운 고분자가 얻어졌으며 이 고분자의 $[\alpha]_D$ (deg) 값은 -42였다.¹⁹

양쪽치환 아세틸렌 단량체인 경우 치환기에 의한 입체 장애로 중합반응이 잘 진행되지 않는 것으로 알려져 있었는데, 1982년 Masuda 등은 양쪽치환 아세틸렌의 하나인 1-chloro-2-phenylacetylene 중합반응에 CCl_4 용매에서 $Mo(CO)_6$ 를 UV로 활성화시킨 촉매 system을 사용하여 중합시킨 결과 10만에 가까운 분자량의 고분자를 합성했다고 보고하고 있다.²⁰

양쪽치환 아세틸렌 유도체의 중합에서 하나의 이정표가 된 것이 1983년 발표된 poly(1-(trimethylsilyl)-1-propyne)의 합성이다.²¹ Masuda 등은 Nb 및 Ta 할라이드 촉매를 사용하여 중합반응이 진행되지 않을 것으로 예상되었던 이 단량체의 중합을 시도하였는데, 그 결과 놀랍게도 정량적인 수율로 최대 63만의 분자량을 갖는 양쪽 치환 폴리아세틸렌을 성공적으로 합성하였다. 이렇게 합성된 poly(1-(trimethylsilyl)-1-propyne)은 특이하게도 일반 공액구조 고분자의 UV-visible 스펙트럼에서 관찰되는 가시광선 영역에서의 어떤 흡수도 보여주지 않았는데 이로부터 이 고분자의 주쇄구조가 큰 치환기로 인하여 많이 twisted되어 있다는 것을 알 수 있었다. 특히 이 고분자로 제조한 고분자 막의 산소투과계수는 약 $60 \times 10^{-1} - 80 \times 10^{-1}$ 으로서 poly(dimethylsiloxane)의 값보다 10배 이상 큰 것이 나타났다. 그 이후 이 고분자계통의 수많은 공액구조 고분자가 합성되고 그 특성에 관한 깊이 있는 연구가 진행되었다.²²⁻²⁵ 최근에는 Si 원소를 Ge 원소로 치환시킨

유도체의 중합반응이 Nb 및 Ta계 촉매를 사용하여 연구되었으며 생성된 고분자의 여러 가지 특성이 조사되었다.²⁶

Shim 등은 디아세틸렌 유도체인 1-phenylpenta-1,3-diyne-5-ol의 중합반응에 $NbCl_5-(n-Bu)_4Sn$ 촉매 system을 사용하여 히드록시메틸기에 인접한 아세틸렌기만을 선택적으로 중합시켰으며 이렇게 합성된 아세틸렌기를 갖는 공액구조 고분자의 탄화를 통하여 흑연유사소재를 제조하였다.^{27,28} 최초 고분자는 절연체였으나 800 °C의 탄화공정을 거쳐서 제조된 유사흑연은 $3.2 \times 10^{-1} S/cm$ 값의 전도도를 보였다.

3. 디아세틸렌 유도체의 고리화 중합

고리화 중합(cyclopolymerization)이란 1950년대 미국의 Butler 등에 의해서 처음으로 제시된 개념으로 디알릴암모늄 염(diallylammonium salts)류의 단량체를 교대 분자내-분자간 전파단계(alternating intramolecular-intermolecular chain propargation)를 거쳐 고분자 주쇄에 고리구조를 갖는 고분자를 합성하는 한 방법이다. 이 고리화중합의 개념은 비공액 다이인(diyne)의 중합에도 그대로 적용할 수 있다.²⁹

1,6-Heptadiyne은 1961년 Stille 등이 Ziegler-Natta 촉매의 일종인 $Al(i-Bu)_3/TiCl_4$ 촉매를 사용하여 처음으로 중합시켰으나³⁰ 그 당시에는 별 흥미를 끌지 못하다가 전도성 고분자에 대한 관심이 고조됨에 따라 Gibson 등이 $AlEt_3/Ti(O-n-C_4H_9)_4$ 로 구성된 농축촉매상 위에 1,6-heptadiyne을 중합시켜 금속 광택의 필름을 합성하였으며 이 재료에 대한 깊이 있는 연구가 진행되었다.³¹ 이 고분자는 아래 그림 1과 같이 가능한 여러 가지 구조가 제안되었다. 고분자 주쇄에 고리반복구조를 갖는 구조 1, 2, 3과 용해될 것으로 추정되는 단일치환 폴리아세틸렌인 구조 4가 가능한데, 합성된 고분자 필름이 전혀 녹지 않으므로 구조 4를 배제할 수 있다. 다른 여러 가지 실험 자료로부터 6각형 고리를 반복단위

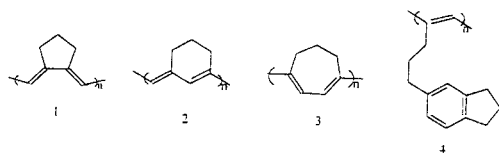


그림 1

로 갖는 구조 2가 가장 유력한 것으로 결론 내려졌다.

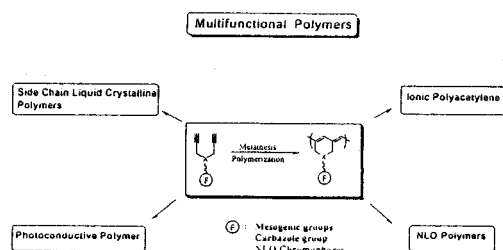
1,6-Heptadiyne의 중합에 NbCl_5 와 TaCl_5 촉매를 사용한 경우는 전환율(conversion)이 대체로 낮고(NbCl_5 : 40%, TaCl_5 : 35%) 주로 고리삼량체(15%)와 중합체(NbCl_5 : 25%, TaCl_5 : 20%)가 같이 얻어지는 것으로 알려져 있다.³²

이렇게 합성된 poly(1,6-heptadiyne)의 경우 분자량이 적은 올리고머 형태의 고분자를 제외하고는 어떤 유기 용매에도 용해되지 않아 그 응용에 제한이 되어 왔다. 1980년대 중반 Choi 등은 poly(1,6-heptadiyne)의 이러한 문제점을 해결할 수 있는 방안으로 4-위치에 헤테로 원소 등을 갖는 poly(1,6-heptadiyne) 유사체를 제조하였다.^{9,10,33-38}

디프로파길 에테르나 슐라이드의 고리화중합에서는 MoCl_5 계 촉매가 매우 효과적이며 거의 정량적인 수율로 해당 고분자를 합성할 수 있었다.^{33,34} 반면에 페닐아세틸렌 등의 중합에 매우 효과적이었던 WCl_6 -계 촉매를 사용한 경우는 중합수율이 10% 내외로 매우 낮았다. 그러나 이렇게 합성한 고분자 역시 어떤 유기용매에도 녹지 않아 그 특성조사와 응용연구에 제한이 되어 왔다. 이러한 문제점을 해결하는 방법으로 아래 Scheme 2와 같이 1,6-heptadiyne의 4-위치에 다양한 치환기를 도입한 기능성 고분자가 속속 합성되었으며 치환기를 가지고 있는 고분자는 일반적으로 유기용매에 대부분 용해되었으며 공기산화에도 안정한 특성을 보여주었다.¹⁰

대표적인 디프로파길 유도체 중의 하나인 디페닐 디프로파길메탄(diphenyldipropargyl methane)의 중합에서는 MoCl_5 만을 사용했을 경우 그 중합수율이 거의 정량적이었으며 수평균 분자량(M_n)도 84,000으로 높았다. 이 경우 유기알루미늄 혹은 유기주석계 조촉매를 사용한 경우 중합수율과 분자량이 오히려 떨어지는 양상을 보였다. 반면에 이 중합에 WCl_6 단독촉매를 사용한 경우 중합수율이 23%로 낮았으나, EtAlCl_2 를 조촉매를 사용할 경우 그 중합수율이 84%까지 증가하는 것으로 알려졌다.³⁹

표 1은 1990년 Choi 등에 의해서 처음으로 합성되었으며 중합수율이 거의 정량적이고 분자량이 10만이 넘는 고분자량의 poly(diethyldipropargyl malonate) [poly(DEDPM)]를 합성한 실험결과를 나타낸 것이다.⁴⁰ 이 고분자는 이후 외국의 많은 연구 그룹의 관심을 끌어 optical image processor 등으로의 응용연구나 이의 중합반응기구에 관한 체계적인 후속연구가 진행되었다. DEDPM의 중합거동은 디페닐디프로파길



Scheme 2

표 1. Polymerization of Diethyl Dipropargylmalonate by Transition Metal Catalysts^a

No	Catalyst System ^b	Polymer Yield(%) ^c	M_n^d
1	MoCl_5	91	97,000
2	$\text{MoCl}_5\text{-EtAlCl}_2$	75	61,000
3	$\text{MoCl}_5\text{-(n-Bu)}_4\text{Sn}$	95	127,000
4	WCl_6	12	-
5	$\text{WCl}_6\text{-EtAlCl}_2$	10	-
6	$\text{WCl}_6\text{-(n-Bu)}_4\text{Sn}$	15	-

^a Polymerized in 1,4-dioxane at 60 °C for 24 h; $[\text{M}]_0 = 0.25 \text{ M}$, $[\text{Cat.}] = [\text{Cocat}] = 5 \text{ mM}$.

^b Mixture of catalyst and cocatalyst was aged at 30 °C for 15 min before use as catalyst.

^c Methanol-insoluble polymer yield.

^d Determined by GPC with polystyrene standards.

메탄의 중합에서와 같이 MoCl_5 촉매가 매우 효과적인 것으로 나타났으며, 많은 경우 침전시 섬유상의 고분자가 합성되었다. $\text{MoCl}_5\text{-(n-Bu)}_4\text{Sn}$ 촉매 system을 사용했을 경우 그 중합수율과 분자량은 각각 95%와 127,000이었다.

중합반응기구에서 다시 언급되었지만 DEDPM은 촉매활성부분이 단량체에 공격하는 방법에 따라 생성된 고분자가 5각형 혹은 6각형의 반복고리구조를 갖는 것으로 알려졌다.⁴¹ 1999년 Kim 등은 공기에 안정한 Mo(CO)_6 촉매를 사용하여 1,4-dioxane에서 DEDPM을 중합시켰을 경우 중합수율이 높고 분자량이 큰 poly(DEDPM)을 합성하였다고 보고하였다. 특히 이 촉매를 사용해서 합성한 고분자는 주로 5각형의 반복고리구조를 갖는 것이 확인되었다. 표 2는 Mo(CO)_6 촉매에 의한 DEDPM의 중합 결과를 참고로 나타낸 것이다.⁴²⁻⁴⁴ 그밖에 Cp_2MoCl_2 촉매에 의한 중합이나 다른 디프로파길 단량체와의 공중합에 관한 연구가 진행되었다.⁴⁵

디프로파길 유도체는 1,6-heptadiyne의 4-위치에 여러 가지 기능기를 쉽게 도입할 수 있으므로 다양한 기능을 갖는 고분자의 합성이 가능하다(Scheme 2).

표 2. Polymerization of Diethyl dipropargylmalonate Catalyzed by Mo(CO)₆^a

Solvent	M_w^b	M_n^b	M_w/M_n	Yield(%)
1,4-dioxane	185,000	110,000	1.68	94
CCl ₄	181,000	73,000	2.48	70
Toluene	103,000	44,000	2.35	25

^a Polymerization conditions: reaction temperature = 100 °C; reaction time = 48 h; [DEDPM] = 5 mmol; [catalyst] = 0.1 mmol.

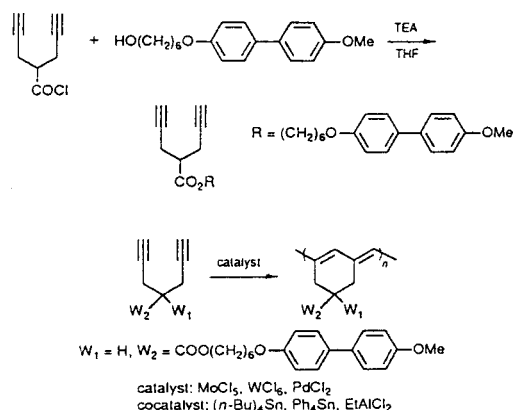
^b Determined by GPC with polystyrene standards in CH₂Cl₂.

1990년대에 Choi 등은 다양한 기능을 갖는 공액구조 고분자를 Mo- 및 W-계 전이금속촉매를 사용하여 합성하고 그 특성을 조사하였다.^{9,10,46}

1991년 Jin 등은 폴리아세틸렌계 측쇄액정형 공액구조 고분자를 처음으로 합성하였다(Scheme 3).^{9,47} 이 단량체의 중합에서도 MoCl₅ 단독, MoCl₅-(*n*-Bu)₄Sn, 및 MoCl₅-EtAlCl₂ 촉매가 매우 효과적인 것으로 알려졌으며 그 중합체의 분자량도 약 10만 정도였다. 반면에 W-계 촉매를 사용했을 경우 중합수율이 10% 미만으로 매우 낮았다.

일본의 Shirakawa 등은 같은 류의 측쇄형 액정부분을 갖는 단일치환 아세틸렌 단량체의 중합을 통한 유사 측쇄액정형 공액구조 고분자를 합성한 바 있다.⁴⁹ 그 이후 Choi 등은 액정부분을 다양하게 바꾸어 가면서 수많은 측쇄 액정형 고분자를 합성하고 이들의 특성을 연구하였다.^{9,50,51} 아울러 이들 고분자의 비선형 광학 특성에 관한 체계적인 연구가 진행되었다.⁵² 선택분리기능막으로의 응용을 위하여 과불소화 알킬기(perfluoroalkyl group)를 포함한 디프로파길 단량체가 합성되고 그 중합반응이 연구되었는데, 이 경우 역시 다른 기능형 유사 단량체와 같이 MoCl₅-계 촉매가 매우 효과적인 것으로 밝혀졌으며 클로로벤젠, 톨루엔, 에틸 아세테이트, 1,4-디옥산 등 대부분의 용매에서 중합반응이 잘 진행되어 90% 이상의 수율을 보였다.⁵³ 카르바졸이나 3,5-dinitrobenzoyl기를 갖는 디프로파길 단량체의 중합을 통한 합성한 공액구조 고분자의 광전도성에 관한 연구 등이 진행되었다.^{54,55}

그동안 이온성을 갖는 공액구조 고분자의 합성은 γ-선 조사에 의한 propiolic 염의 고상중합, poly-(6-bromo-1-hexyne)의 4차염화 반응을 통한 수용성 고분자 합성, 에틸닐 피리딘류의 알킬 할라이드와의 활성화 중합을 통한 이온성 공액구조 고분자 등이 알려져 왔다.⁵⁶⁻⁵⁸ 이들 이온성 공액구조 고분자



Scheme 3

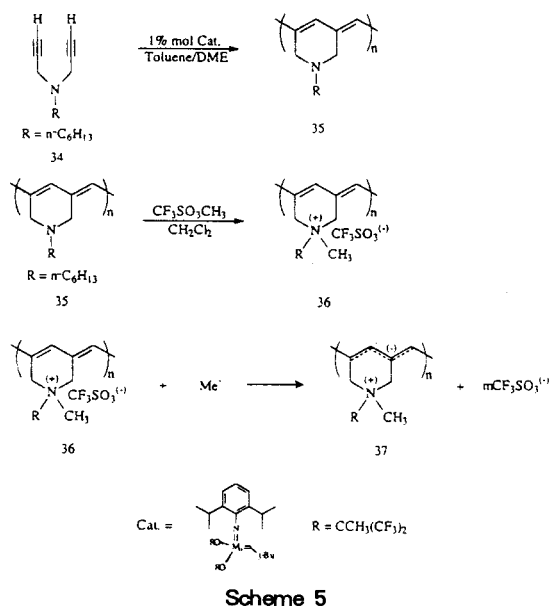
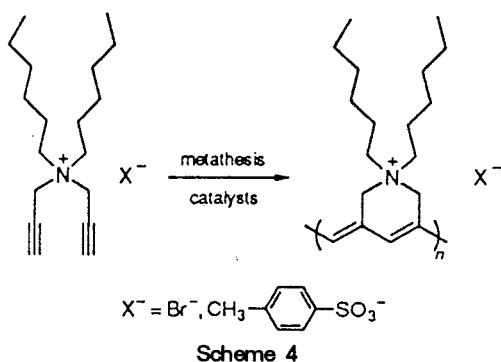
재료는 고분자 자체의 이온성과 공액성을 근간으로 한 이온 및 전자 전도성을 보이는 재료, 에너지 저장용 장치, 투과선택성 분리막 등으로의 응용이 기대되는 것으로 알려져 있다.

이러한 이온성 공액구조 고분자 역시 고리화중합 방법을 이용하여 쉽게 합성할 수 있는 것으로 알려졌다. 1993년 고리화중합이 가능한 디프로파길 기를 갖는 4차 암모늄 단량체(반대 이온: Br⁻, tosylate)를 여러 가지 전이금속 촉매를 사용하여 중합시켜 이온성 공액구조 고분자를 합성하였다(Scheme 4).^{59,60}

반대 이온이 Br인 경우 MoCl₅-계 촉매의 활성이 WCl₆-계 촉매의 그것보다 우수한 것으로 알려졌고 WCl₆-계 촉매를 사용한 경우도 EtAlCl₂를 조촉매로 사용하면 그 중합수율이 53%였다. 그리고 PdCl₂를 촉매로 사용한 경우의 중합수율도 62%로 비교적 높았다. 반면에 tosylate를 반대 이온으로 갖는 경우 MoCl₅-계 촉매의 활성은 대부분 높았으나 WCl₆-계 촉매를 사용한 경우는 전혀 중합체가 얻어지지 않았다.

Zhang 등은 Schrock 촉매인 Mo(CH=*t*-Bu)(NAr)[OCMe(CF₃)₂]₂를 사용하여 디프로파길헥실아민을 중합시켜 전구체(precursor)인 폴리(디프로파길헥실아민)을 합성하고 이를 CF₃SO₃CH₃와의 고분자 반응을 통한 유사 이온성 공액구조 고분자를 합성하였다고 보고하였다(Scheme 5).⁶¹

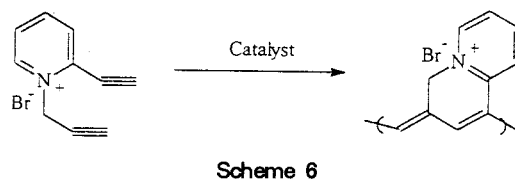
또한 세 개의 프로파길기를 갖는 암모늄 유도체의 이중고리형성중합(double-ring forming polymerization, DRFP)을 통한 이온성 공액구조 고분자의 합성에 관한 연구가 진행되었는데 트리프로파길 암모늄 브로마이드인 경우 MoCl₅계 촉매를 사용



할 경우 그 중합수율은 정량적이었으나 생성된 고분자가 대부분의 유기용매에 녹지 않았다. 반면에 Br 이온 대신에 tosylate, BPh₄를 반대 이온으로 갖는 트리프로파길 유도체의 중합으로부터 생성된 고분자는 대부분 특정 유기용매에 용해되었다. 이 사실로부터 이중고리형성 중합반응이 이상적으로 진행되어 한 반복단위 내에 2개의 고리구조를 갖는 고분자가 합성되었음이 확인되었다.^{62,63}

또한 최근에 한 단량체내에 에티닐(ethynyl)기와 프로파길(propargyl)기를 동시에 가지고 있으며 고리화중합이 가능한 피리딘을 포함하는 단량체를 합성하고 이의 고리화 중합을 통한 흥미로운 구조의 이온성 공액구조 고분자의 합성에 관한 연구가 발표되었다(Scheme 6).⁶⁴

이상에서 언급한 고리화 중합이 가능한 디프로파



길 유도체외에도 수많은 유형의 단량체들이 합성되고 이들의 중합반응에 관하여 광범위하게 연구되었다.^{9,10}

어떠한 유형의 단량체도 그 촉매 system을 잘 선정하면 높은 수율로 원하는 기능성 공액구조 고분자를 합성할 수 있을 것으로 판단된다.

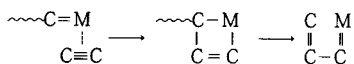
4. 중합반응기구 및 고분자 기하구조

Mo- 및 W-계 촉매를 사용한 고리올레핀류의 metathesis 반응의 메카니즘은 metallocarbene(-C=M)이 올레핀 이중결합의 π -전자와 상호작용하여 metallacyclobutane 중간체가 생성되며 이것이 다음 단량체와 반응하여 계속 전파되는 것으로 알려져 있다. 유사한 촉매 system을 사용한 아세틸렌 유도체들의 중합에서도 다음과 같은 이유로 이와 비슷한 반응기구로 중합반응이 진행되는 것으로 설명되고 있다.¹¹ 아세틸렌 유도체의 중합에 효과적인 것으로 알려진 대부분의 W- 및 Mo-계 촉매 system이 olefin metathesis에도 효과적이며 분리한 메탈카벤인 $Ph(CH_3O)C=W(CO)_6$ 와 $Ph_2C=W(CO)_5$ 들이 olefin metathesis 뿐만 아니라 아세틸렌 유도체들의 중합에도 효과적이며, $W(CO)_6-CCl_4-h\nu$ system을 사용한 반응에서 반응중간체인 tungsten dichlorocarbene의 존재 확인 등이 그 이유이다.

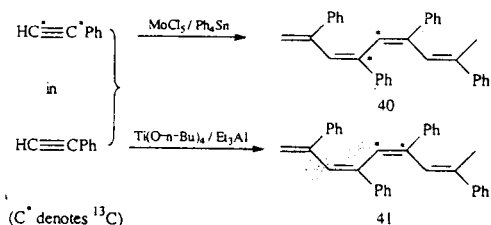
아세틸렌 단량체의 삼중결합은 두 개의 sp^2 탄소를 연결하고 있는 이중결합과 하나의 탄소-탄소 단일결합이 있는 극단적인 2각 고리구조로 가정할 수 있다. 이런 관점에서 Masuda 등은 Scheme 7과 같은 반응기구를 제안하였다.^{11,65}

Katz 등은 metal cabene 화합물을 사용한 일반 페닐아세틸렌과 ¹³C-표지 페닐아세틸렌의 중합을 통하여 Masuda 등이 제안한 이 반응기구가 타당함을 입증하였다(Scheme 8).⁶⁶

MoCl₅-Ph₄Sn 촉매 system을 사용하여 ¹³C-표지 및 미표지 페닐아세틸렌 혼합물을 중합시켰을 경우, ¹³C-NMR 스펙트럼상에서 얻어진 고분자의 표지 탄



Scheme 7

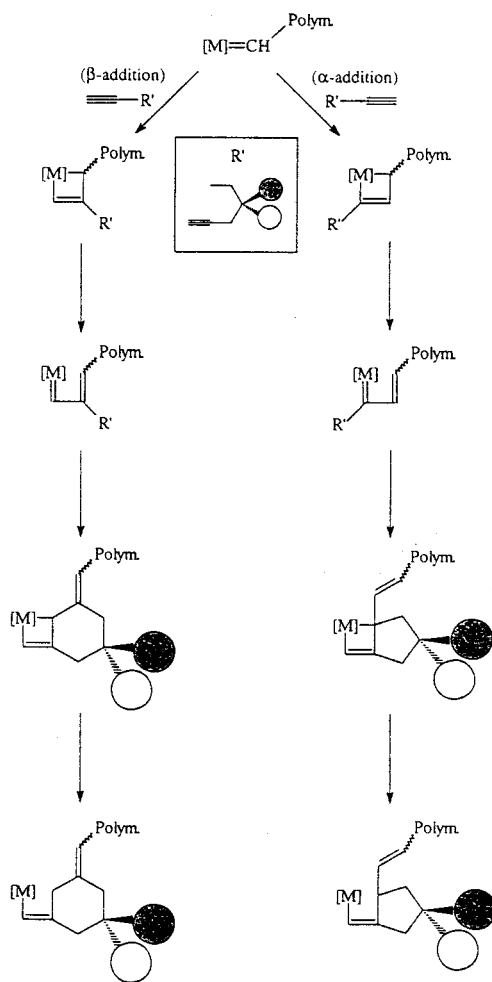


Scheme 8

소가 단일결합으로 분리되어 있다는 사실과 $\text{Ti}(\text{O}-i\text{Bu})_4\text{-Et}_3\text{Al}$ 촉매를 이 중합에 사용한 경우는 표지 탄소가 이중결합에 나타난다는 사실을 발견했다.^{66,67} 이러한 관찰은 중합과정에 두 개의 π -결합이 분리된다는 것을 의미하며 $\text{Ti}(\text{O}-i\text{Bu})_4\text{-Et}_3\text{Al}$ 촉매를 사용한 경우는 하나의 π -결합이 분리되어 반응에 참여한다는 것을 의미한다. 이로부터 고전 $\text{Ti}(\text{O}-i\text{Bu})_4\text{-Et}_3\text{Al}$ 촉매를 사용한 아세틸렌 유도체들의 중합에서는 metal alkyl(insertion) 반응기구가 지배적인 반면 Mo- 및 W-계 촉매를 사용한 본 중합에서는 metal carbene 반응기구가 더 합당함을 의미하는 것이다.⁶⁸

지난 40여년간 비공액 디인(nonconjugated diyne)류의 중합에 관해서는 앞에서 언급한 바와 같이 비교적 많이 진행되었으나 이 고리화 중합반응의 반응기구에 관한 연구는 거의 진행되지 않았다. 1994년 Fox 등은 고리화 중합을 통한 흥미로운 공액구조 고분자에 대한 관심이 고조됨에 따라 대표적인 디프로파길계 단량체 중의 하나인 DEDPM의 중합과 그 중합반응기구에 대한 체계적인 연구를 수행하였다.⁴¹

고리구조 공액구조 고분자인 경우 한 유형의 고리구조만을 갖는(즉 5각형 혹은 6각형) 고분자나 head-to-tail과 같은 입체규칙성을 갖는 고분자를 합성하는 것이 중요한 관점으로 제기되었다. 이들은 DEDPM의 중합에 그 구조가 규명된 $\text{Mo}(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{NAr})(\text{ORf}_6)_2$ [$\text{Ar}=2,6\text{-i-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$, $\text{ORf}_6=$



Scheme 9

$\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2$ 를 사용하였으며 그 중합반응기구를 Scheme 9와 같이 제안하였다. 즉 새로운 alkylidene의 metal 부분이 아세틸렌의 α -탄소에 부가되면 입체적으로 장애를 많이 받는 이중치환 alkylidene이 얻어지며 이는 보다 느린 속도로 분자내 고리화반응(intramolecular formation)을 통하여 5각형 고리를 형성하는 반응이 주로 일어나게 된다. 반면에 β -부가반응은 초기 alkylidene과 유사한 안정성을 가지는 단일치환 alkylidene 말단을 생성하며 이를 통하여 보다 반응성이 강한 말단 alkylidene을 포함하는 반응에서 6각형 고리구조를 갖는 중간체의 형성을 용이하게 한다. 이들은 5 및 6각형 고리구조를 갖는 고분자의 차이를 ¹³C-NMR 스펙트럼의 카르보닐 및 methine 탄소 피크로부터 확인하였다.

Kim 등은 MoCl_5 나 $\text{MoCl}_5\text{-n-Bu}_4\text{Sn}$ 촉매 system

을 사용한 디프로파길 단량체의 고리화 중합을 통해서 얻어지는 중합체내에 존재하는 5각형 및 6각형 고리의 비율은 사용한 촉매의 종류에는 거의 무관하며 주로 4-위치에 존재하는 치환기의 수와 크기에 의존하는 것을 밝혔다. 즉 매우 큰 치환기가 도입되어 있는 디프로파길 단량체의 중합에서는 주로 5각형 고리구조를 갖는 고분자가 얻어진다는 사실을 제시하였다.⁶⁹

그러나 앞에서도 간단히 언급된 바와 같이 DEDPM을 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 촉매를 사용해서 중합시킨 경우는 MoCl_5 -계 촉매를 사용해서 합성한 중합체의 기하구조(주로 6각형)와는 달리 주로 5각 고리구조를 갖는 고분자가 얻어지는 것으로 밝혀졌다.⁴² 아울러 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 촉매를 사용해서 다른 유사 디프로파길 유도체들의 중합에서는 치환기에 따라 5각형 및 6각형 고리구조를 갖는 비율이 달라짐을 재확인 할 수 있었다.^{43,69} 이러한 사실은 디프로파길 유도체의 고리화 중합의 반응기구가 앞에서 제시된 반응기구보다 보다 복잡함을 의미하며 향후 이에 관한 체계적인 연구가 필요한 것으로 사료된다.

5. 아세틸렌 고분자의 응용

앞에서도 언급한 바와 같이 아세틸렌 유도체로부터 제조되는 공액구조 고분자는 고분자 주쇄를 따라 존재하는 풍부한 π -전자로 인하여 쉽게 여러 가지 도펀트에 의해서 도핑되어 전기전도성을 보인다. 이 특성을 이용한 고분자 배터리, 화재경보 시스템 등의 화학센서, 습도센서 등으로의 연구가 활발히 진행되었다. Furlani 등은 요오드로 도핑한 폴리페닐 아세틸렌 및 그 유도체를 이용한 높은 감응도의 습도센서 개발에 관한 연구를 진행하였다.⁷⁰⁻⁷²

Heeger 등은 공액구조 고분자 특히 앞에서 언급한 poly(DEDPM)의 3차 비선형성을 이용한 160-femtosecond optical image processor 등으로의 응용연구를 수행하였다.^{73,74} Jin 등은 메조젠 부분을 갖는 poly(1,6-heptadiyne)계 고분자들의 3차 비선형성에 관한 연구를 체계적으로 진행한 바 있다.⁷⁵⁻⁷⁷ 이들은 다양한 액정부분을 갖는 유사 단량체의 중합을 통해서 측쇄 액정 기능을 갖는 전도성 고분자 재료를 합성하였다.⁹

폴리아세틸렌 유도체는 기체분리막의 소재로 유망한데, 이중에서 가장 많은 연구가 진행된 폴리아세

틸렌 유도체가 앞에서 언급된 바와 같이 양쪽 치환 폴리아세틸렌의 하나인 poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne]인데 이 소재를 근간으로 한 선택분리막에 관한 수많은 연구가 지난 20여년간 진행되어 왔으며, 최근에도 다른 유사 단량체와의 공중합으로 얻는 복합막의 기체투과 특성 및 모폴로지, 이들 분리막의 노화특성 등 다양한 관점에서 연구가 진행되었다.⁷⁸⁻⁸²

이온성 공액구조 고분자의 양친매성(amphiphilic)을 이용한 안정한 LB 막의 제조나 2-에티닐피리딘을 Nafion[®] 매트릭스 내에 중합시킨 복합막은 산소에 대한 투과선택성이 우수하고 투과계수가 넓은 온도범위에서도 우수한 것으로 밝혀졌다.^{83,84}

Tada 등은 용해하는 양쪽치환 폴리아세틸렌인 poly(diphenylacetylene), poly(1-phenyl-2-*p*-adamantyl phenylacetylene), poly(1-hexyl-2-phenylacetylene) 등을 근간으로 하는 청색발광 EL 소자의 제조와 그 특성에 관한 연구를 진행하였다.⁸⁵ 최근에 피리딘을 포함하는 폴리아세틸렌 유도체들의 PL 및 AC 전기 특성에 관한 연구 등이 많이 진행되고 있다.⁸⁶⁻⁸⁹

($\pm$)-Tryptophan이나 ($\pm$)-1,3-butandiol과 같은 라세메이트(racemates)의 광학분할은 매우 중요한 분리공정중 하나인데 광학활성 부분을 갖는 폴리아세틸렌 유도체가 이러한 용도로 응용되고 있다. HPLC에 의한 라세메이트의 선택분리에 광학활성 부분을 갖는 즉 (+)-poly{1-[dimethyl(10-pinanyl)silyl]-1-propyne} 등을 사용했으며 그 결과 초기에는 거의 완전한 광학분할에 해당하는 분활능(% ee of the permeate=81-100% ee)을 보였으며 600 시간 경과 후에도 어느 정도 우수한 값(% ee of the permeate=12-54% ee)을 보이는, 즉 비교적 안정한 투과선택성을 가지는 것으로 알려졌다.^{90,91}

6. 결 론

지금까지 다양한 기능기를 갖는 아세틸렌 유도체의 중합을 통한 공액구조 고분자 재료의 제조와 관련한 다양한 촉매 system, 단량체 설계, 기능성 부여, 생성된 고분자의 입체구조 및 그 응용 등에 관한 최근까지의 연구동향을 간단하게 살펴보았다. 삼중결합 화합물을 간단한 부가중합 반응으로 고분자 주쇄에 공액구조를 갖는 고분자를 합성할 수 있는

이 방법은 매우 매력적인 방법임에 틀림이 없다. 그리고 본론에서 언급한 바와 같이 특이한 구조의 단량체나 중합반응이 진행되지 않을 것으로 예상된 매우 큰 치환기를 갖는 아세틸렌 단량체 등 어떤 유형의 단량체도 그 촉매 system을 잘 설계하여 적용시키면 높은 분자량의 해당 고분자를 합성할 수 있을 것으로 판단된다. 이 분야의 연구는 앞으로 새로운 단량체의 설계 뿐만 아니라 이미 개발된 소재의 적절한 응용성을 찾는 것도 매우 중요한 과제라 할 수 있다.

참 고 문 헌

1. T. Masuda and T. Higashimura, *Adv. Polym. Sci.*, **81**, 122 (1987).
2. T. Ito, H. Shirakawa, and S. Ikeda, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **12**, 11 (1974).
3. T. Ito, H. Shirakawa, and S. Ikeda, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **13**, 1943 (1975).
4. C. K. Chiang, E. R. Fincher, Jr., Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, and A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.*, 1098 (1977).
5. H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, and J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 578 (1977).
6. C. K. Chiang, M. A. Drury, S. C. Gau, A. J. Heeger, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, Y. W. Park, and H. Shirakawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 1013 (1978).
7. T. Masuda, E. Isobe, T. Higashimura, and K. Takada, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 7473 (1983).
8. T. Masuda and T. Higashimura, *Adv. Polym. Sci.*, **81**, 121 (1987).
9. S. K. Choi, J. H. Lee, S. J. Kang, and S. H. Jin, *Prog. Polym. Sci.*, **22**, 693 (1997).
10. S. K. Choi, Y. S. Gal, S. H. Jin, and H. K. Kim, *Chem. Rev.*, **100**, 1645 (2000).
11. T. Masuda and T. Higashimura, *Acc. Chem. Res.*, **17**, 51 (1984).
12. T. Masuda, K.-I. Hasegawa, and T. Higashimura, *Macromolecules*, **7**, 728 (1974).
13. T. Masuda, T. Takahashi, K. Yamamoto, and T. Higashimura, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **20**, 2603 (1982).
14. H. Kaneshiro, S. Hayano, and T. Masuda, *Macromol. Chem. Phys.*, **200**, 113 (1999).
15. Y. S. Gal, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 327 (1994).
16. Y. S. Gal, *Eur. Polym. J.*, **33**, 169 (1997).
17. M. Tabata, T. Sone, and Y. Sadahiri, *Macromol. Chem. Phys.*, **200**, 265 (1999).
18. Y. S. Gal, *Eur. Polymer J.*, **36**, 2059 (2000).
19. G. Kwak and T. Masuda, *Macromolecules*, **33**, 6633 (2000).
20. T. Masuda, Y. Kuwane, and T. Higashimura, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **20**, 1043 (1982).
21. T. Masuda, E. Isobe, T. Higashimura, and K. Takada, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 7473 (1983).
22. Y. S. Gal and S. K. Choi, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **25**, 2323 (1987).
23. Y. S. Gal, S. K. Choi, and C. Y. Kim, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **27**, 31 (1989).
24. Y. S. Gal, B. Jung, and S. K. Choi, *Polymer(Korea)*, **14**, 361 (1990).
25. Y. S. Gal and W. C. Lee, *J. Macromol. Sci.-Pure and Appl. Chem.*, **A37**, 133 (2000).
26. G. Kwak and T. Masuda, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **38**, 2964 (2000).
27. H. J. Lee and S. C. Shim, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1420 (1993).
28. T. Ogawa, *Prog. Polym. Sci.*, **20**, 943 (1995).
29. G. B. Butler and F. L. Ingley, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 894 (1951).
30. J. K. Stille and D. A. Frey, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1697 (1961).
31. H. W. Gibson, F. C. Bailey, A. J. Epstein, H. Rommelmann, S. Kaplan, J. Harbour, X.-Q. Yang, D. B. Tanner, and J. M. Pochan, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 4417 (1983).
32. R. S. Asan and M. F. Farona, *J. Mol. Catal.*, **53**, 203 (1989).
33. Y. S. Gal and S. K. Choi, *Polymer(Korea)*, **11**, 563 (1987).
34. Y. S. Gal and S. K. Choi, *J. Polym. Sci.: Part C: Polym. Lett.*, **26**, 115 (1988).
35. Y. H. Kim, Y. S. Gal, U. Y. Kim, and S. K. Choi, *Macromolecules*, **21**, 1991 (1988).
36. Y. S. Gal, B. Jung, H. N. Cho, W. C. Lee, and S. K. Choi, *J. Polym. Sci.: Part C: Polym. Lett.*, **28**, 259 (1990).
37. Y. S. Gal and S. K. Choi, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **31**, 345 (1993).
38. H. J. Lee, Y. S. Gal, W. C. Lee, J. M. Oh, S. H. Jin, and S. K. Choi, *Macromolecules*, **28**, 1208 (1995).
39. M. S. Jang, S. K. Kwon, and S. K. Choi, *Macromolecules*, **23**, 4135 (1990).
40. M. S. Ryoo, W. C. Lee, and S. K. Choi, *Macromolecules*, **23**, 3029 (1990).
41. H. H. Fox, M. O. Wolf, R. O'Dell, B. Lin, R. R. Schrock, and M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 2827 (1994).
42. S. J. Jeon, D. J. Cho, S. C. Shim, T. J. Kim, and Y. S. Gal, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **37**, 877 (1999).
43. S. J. Jeon, D. J. Cho, S. C. Shim, T. J. Kim, and Y. S. Gal, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **38**, 2663 (2000).
44. S. J. Jeon, D. J. Cho, S. C. Shim, T. J. Kim, and Y. S. Gal, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **21**, 980 (2000).

45. Y. S. Gal, W. C. Lee, H. J. Lee, S. H. Jang, and S. K. Choi, *J. Macromol. Sci.-Pure and Appl. Chem.*, **A34**, 2251 (1997).
46. S. K. Choi, J. H. Lee, and H. K. Kim, *Macromol. Symp.*, **118**, 67 (1997).
47. S. H. Jin, S. H. Kim, H. N. Cho, and S. K. Choi, *Macromolecules*, **24**, 6050 (1991).
48. S. J. Choi, S. H. Jin, J. W. Park, H. N. Cho, and S. K. Choi, *Macromolecules*, **27**, 309 (1994).
49. S. H. Oh, F. Oguri, K. Agaki, and H. Shirakawa, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **31**, 781 (1993).
50. S. J. Choi, H. N. Cho, and S. K. Choi, *Polym. Bull.*, **32**, 11 (1994).
51. S. H. Jin, S. W. Kang, J. G. Park, J. C. Lee, and K. S. Choi, *J. Macromol. Sci.-Pure and Appl. Chem.*, **A32**, 455 (1995).
52. H. J. Lee, S. J. Kang, H. K. Kim, H. N. Cho, J. T. Park, and S. K. Choi, *Macromolecules*, **28**, 4638 (1995).
53. S. H. Han, Y. Y. Kim, Y. S. Kang, and S. K. Choi, *Macromolecules*, **24**, 973 (1991).
54. J. H. Lee, J. W. Park, J. M. Oh, and S. K. Choi, *Macromolecules*, **28**, 377 (1995).
55. J. H. Lee, J. W. Park, S. H. Kim, H. K. Kim, Y. H. Chang, and S. K. Choi, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **34**, 1617 (1996).
56. B. E. Davidov, B. A. Krentsel, and G. V. Kchutareva, *J. Polym. Sci. Part C*, **16**, 1365 (1967).
57. M. Kawasaki, T. Masuda, and T. Higashimura, *Polymer J.*, **15**, 767 (1983).
58. A. Subramanyam and A. Blumstein, *Macromolecules*, **24**, 767 (1991).
59. K. L. Kang, S. H. Kim, H. N. Cho, K. Y. Choi, and S. K. Choi, *Macromolecules*, **26**, 4539 (1993).
60. S. H. Kim, S. J. Choi, J. W. Park, H. N. Cho, and S. K. Choi, *Macromolecules*, **27**, 2339 (1994).
61. N. Zhang, R. Wu, Q. Li, K. Pakbaz, C. O. Yoon, and F. Wudl, *Chem. Mat.*, **5**, 1598 (1993).
62. Y. S. Gal, B. Jung, W. C. Lee, and S. K. Choi, *Macromol. Rep.*, **A31**, 271 (1994).
63. Y. S. Gal, W. C. Lee, S. H. Kim, S. S. Lee, S. T. Jwa, and S. H. Park, *J. Macromol. Sci.-Pure and Appl. Chem.*, **A36**, 2251 (1999).
64. Y. S. Gal, W. C. Lee, T. L. Gui, S. S. Lee, J. S. Bae, B. S. Kim, S. H. Jang, and S. H. Jin, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **22**, 183 (2001).
65. T. Masuda, N. Sasaki, and T. Higashimura, *Macromolecules*, **8**, 717 (1975).
66. T. J. Katz, S. M. Hacker, R. D. Kendrick, and C. S. Yannoni, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 2182 (1985).
67. T. C. Clarke, C. S. Yannoni, and T. J. Katz, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 7787 (1983).
68. M. Buchmeiser, *Macromolecules*, **30**, 2274 (1997).
69. S. H. Kim, Y. H. Kim, H. N. Cho, S. K. Kwon, H. K. Kim, and S. K. Choi, *Macromolecules*, **29**, 5422 (1996).
70. A. Furlani, G. Iucci, M. V. Russo, A. Bearzotti, and A. D'Amico, *Sensors and Actuators B*, **7**, 447 (1992).
71. A. Bearzotti, A. D'Amico, A. Furlani, G. Iucci, and M. V. Russo, *Sensors and Actuators B*, **7**, 451 (1992).
72. A. Furlani, G. Iucci, M. V. Russo, A. Bearzotti, and A. D'Amico, *Sensors and Actuators B*, **8**, 123 (1992).
73. D. W. Samuel, I. Ledoux, C. Dhenaut, J. Zyss, H. H. Fox, R. R. Schrock, and R. J. Silbey, *Science*, **265**, 1070 (1994).
74. C. Halvorson, A. Hays, B. Kraabel, R. Wu, F. Wudl, and A. J. Heeger, *Science*, **265**, 1215 (1994).
75. S. H. Jin, J. W. Park, S. K. Choi, H. N. Cho, S. Y. Park, N. Kim, T. Wada, and H. Sasabe, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **247**, 129 (1994).
76. H. J. Lee, S. J. Kang, H. K. Kim, H. N. Cho, J. T. Park, and S. K. Choi, *Macromolecules*, **28**, 4638 (1995).
77. H. J. Lee, Y. H. Won, S. J. Kang, S. K. Choi, and H. K. Kim, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **34**, 2333 (1996).
78. K. Tsuchihara, T. Masuda, and T. Higashimura, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 8548 (1991).
79. T. Aoki, H. Nakahara, Y. Hayakawa, M. Kokai, and E. Oikawa, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **32**, 849 (1994).
80. V. Bondar, A. Alentiev, T. Masuda, and Y. Yamposkii, *Macromol. Chem. Phys.*, **198**, 1701 (1997).
81. L. G. Toy, B. D. Freeman, R. J. Spontak, A. Morisato, and I. Pinnau, *Macromolecules*, **30**, 4766 (1997).
82. K. D. Dorkenoo and P. H. Pfromm, *Macromolecules*, **33**, 3743 (2000).
83. C. Chen, R. Ratto, and R. B. Blumstein, *Soc. Plast. Eng., Tech. Pap. XLI*, **2**, 1443 (1995).
84. A. Blumstein and L. Samuelson, *Adv. Mater.*, **10**, 173 (1998).
85. K. Tada, R. Hidayat, M. Hirohata, M. Teraguchi, T. Masuda, and K. Yoshino, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, L1138 (1996).
86. Y. S. Gal, S. S. Lee, J. S. Bae, B. S. Kim, S. H. Jang, and S. H. Jin, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **20**, 451 (1999).
87. Y. S. Gal, W. C. Lee, S. J. Lee, J. W. Park, J. M. Ko, and J. H. Chun, *J. Macromol. Sci.-Pure and Appl. Chem.*, **A36**, 1503 (1999).
88. Y. S. Gal, W. C. Lee, S. S. Lee, J. S. Bae, B. S. Kim, S. H. Jang, S. H. Jin, and J. W. Park, *Korea Polymer J.*, **8**, 131 (2000).
89. C. Y. Lee, H. M. Kim, J. W. Park, Y. S. Gal, and J. Joo, *Syn. Met.*, **117**, 109 (2001).
90. E. Yashima, T. Matsushima, T. Nimura, and Y. Okamoto, *Korea Polymer J.*, **4**, 139 (1996).
91. T. Aoki, K.-I. Shinohara, T. Kaneko, and E. Oikawa, *Macromolecules*, **29**, 4192 (1996).