

3차원 구조 특성을 갖는 고분자 1. 디아세틸렌 그룹들을 함유한 벤젠고리화합물의 합성과 중합

장 지 영[†] · 백 정 현 · 한 만 정

아주대학교 공업화학과
(1996년 3월 26일 접수)

Study on Macromolecules with Three Dimensional Regularity 1. Synthesis and Polymerization of Benzene Derivatives Containing Diacetylene Groups

Ji Young Chang[†], Jung Hyun Baik, and Man Jung Han

Department of Applied Chemistry, Ajou University, Suwon 442-749, Korea

(Received March 26, 1996)

요 약: 4-Ethynylphenol과 phenylacetylene 간의 copper acetate를 촉매로 이용한 coupling 반응으로 1-[4-(6-hydroxyhexyloxy)phenyl]-4-phenylbutadiyne (3)을 합성하였다. 화합물 3의 sodium salt를 1,3,5-benzenetricarbonyltrichloride와 반응시켜 세 개의 디아세틸렌 화합물을 결합 그룹으로 갖는 벤젠고리화합물 (4)를 합성하였다. 화합물 4를 유리판 위에서 용융 상태에서 결정화시킨 결과 구멍이 형성되었다. NaCl 단결정, 한쪽 방향으로 문지른 폴리이미드 필름 상에서도 같은 결과를 얻었다. 화합물 4를 290 °C에서 10분 동안 열중합한 후 IR로 분석한 결과 대부분의 디아세틸렌 그룹들이 중합에 참여한 반면 134 °C에서 UV를 이용한 광중합에서는 약 35%의 디아세틸렌 그룹들이 중합에 참여하였다. 이는 화합물 4가 함유하고 있는 세 개의 디아세틸렌 그룹 중에서 한 그룹만 중합에 참여했을 때의 결과와 일치한다.

ABSTRACT: 1-[4-(6-Hydroxyhexyloxy)phenyl]-4-phenylbutadiyne (3) was prepared by coupling reaction of 4-ethynylphenol with phenylacetylene. Sodium salts of compound 3 were reacted with 1,3,5-benzenetricarbonyltrichloride to yield the benzene derivative containing three diacetylenic groups. Crystal growth was investigated from the melt of compound 4 on the substrate such as glass, NaCl single crystal, and rubbed polyimide film. In all cases spherulites were formed. IR analysis showed that most of the diacetylene groups were consumed in thermal polymerization of compound 4 at 290 °C for 10 min. In UV polymerization at 134 °C, only 35% were converted to polymer, indicating one of three diacetylenic groups of each monomer was polymerized.

Keywords: diacetylene, polydiacetylene, spherulite.

서 론

디아세틸렌 화합물의 고체상태 중합은 Wegner가¹ 처음 발표한 이래 사슬들이 잘 정렬된 고분자 물질의 합성에 널리 이용되어 왔다. 고체중합에 이용되는 디

아세틸렌 단량체는 다양한 형태로 준비되는데 가장 대표적인 것이 단결정이다.² 단량체들은 고체상태에서 열이나 UV, gamma-radiation 등에 의해 중합이 일어나게 되며 생성된 고분자들은 규칙적인 구조를 갖는 고분자 단결정 상태로 얻어진다. 폴리디아세틸

렌은 사슬이 콘주게이트된 구조를 가지고 있어 높은 3차 비선형 광학계수를 보이는 것으로 알려졌다. 이러한 구조적 특성 및 광전기적 특성 때문에 고분자 화학, 물리 분야에서의 기초연구와 더불어 반도체나 광통신 분야에서 폴리디아세틸렌의 응용 가능성에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.²⁻⁷

디아세틸렌의 고체상태 중합은 1,4-반응에 의해 진행된다(Fig. 1). 단결정에서는 분자의 운동이 극히 제한되어 있기 때문에 1,4-반응이 일어나기 위해서는 분자간의 거리와 분자들의 배향 각도가 매우 중요하다. 그동안 수많은 대칭 및 비대칭의 디아세틸렌 화합물들에 대한 중합반응이 연구되었으며 그 결과 결정구조와 관련하여 분자간의 거리가 약 4에서 5 Å 이고 stacking 축과 디아세틸렌 분자와의 각도가 45° 근처인 경우 높은 반응성을 보여주고 이들 값에서 멀어지면 반응성이 떨어지는 것이 발견되었다. 디아세틸렌 화합물들 중에서 많이 연구되고 있는 2,4-hexadiynylene di-*p*-toluenesulfonate의 경우 결정상태에서 분자간의 거리와 분자와 stacking 축 간의 각도가 위에서 언급한 범위에 들어 열이나 광에 의해 쉽게 중합이 일어나지만 이와 비슷한 분자식을 갖는 2,4-hexadiynylene di-*p*-chlorophenylsulfonate는 결정구조가 달라 중합이 일어나지 않는다. 그러나 이러한 중합에 필요한 구조적인 조건들이 단결정이 아닌 상태에서도 계속 유효한 지는 논란의 여지가 많다. 예를 들어 고분자 사슬에 디아세틸렌 단위가 존재하는 공중합체들의 경우 고체상태에서 디아세틸렌의 중합에 의한 가교화 반응이 쉽게 일어나는 것으로 확인되었다.⁸⁻¹³

본 연구에서는 세 개의 디아세틸렌 화합물을 결그룹으로 갖는 벤젠고리화합물을 합성하여 이들의 결정성과 열적 성질을 관찰하고 열중합 및 광중합을 시도하였다. 결그룹으로 사용된 디아세틸렌 화합물은 막대모양의 디아세틸렌 단위와 유연한 지방족 사슬로 구성되어 있다. 그동안 보고된 디아세틸렌 화합물들의 대부분이 선형인 데 비해 본 연구에서 합성한 화합물은 벤젠고리를 핵으로 세 개의 선형의 디아세틸렌 그룹들이 연결되어 있어 결정성이나 열적 거동이 특이할 것으로 예상되었다.

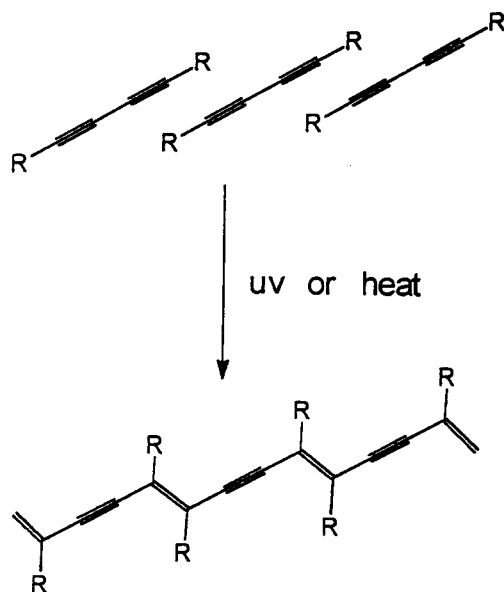


Figure 1. 1,4-Polymerization of diacetylenes in solid state.

실 험

시약 및 기기. 4-Iodophenol, trimethylsilylacetylene, bis(triphenylphosphine)palladium(II) chloride, copper iodide, phenylacetylene, copper acetate, 1,3,5-benzenetricarbonyltrichloride 등의 시약들은 미국 Aldrich사의 시약을 그대로 사용하였다. 용매인 triethylamine (TEA) 및 pyridine 은 potassium hydroxide 존재 하에 교반한 후 분별증류하여 사용하였고, methanol은 단순증류하여 4 Å의 분자체와 함께 보관하여 사용하였으며, tetrahydrofuran (THF)은 금속 나트륨으로 건조한 후 정제하여 사용하였다.

NMR 측정은 Varian-Gemini 200 spectrometer를 사용하였고, FTIR 스펙트럼은 Nicolet사의 Magma-IR 550 spectrometer를 사용하여 얻었다. 열분석 기기는 TA Instrument 사의 DSC 2010과 TGA 2050을 사용하였다. Powder X-ray diffractogram은 일본의 Mac Science 사의 Mac Science Mxp 3 (Cu K α radiation, $\lambda=1.54$ Å)을 이용하여 얻었다. 편광 현미경은 독일의 Carl Zeiss

Zena 사의 Zeiss Zenapol을 사용하였고, 같이 사용된 열판과 온도 조절 장치는 영국 Linkam사의 기기를 사용하였다. 원소 분석은 기초과학 지원센터 (서울 분원)에서 수행하였다.

4-Ethynylphenol의 합성. 2구-250 mL의 둥근 바닥 플라스크에 potassium hydroxide 1.45 g (25.8 mmol)과 100 mL의 methanol, 문헌에¹⁴ 따라 합성한 4-trimethylsilylethynylphenol 2.57 g (13.5 mmol)을 넣고 상온, 질소기류 하에서 4시간 동안 교반시켰다. 고체상태의 potassium hydroxide를 여과하여 제거한 후 여과액을 감압 농축하고 ethyl acetate : hexane=1 : 3 (v/v) 용액을 전개 용매로 사용하여 실리카 겔 컬럼크로마토그래피로 1.13 g (9.56 mmol, mp 129 °C, 수율 71%)의 4-ethynylphenol을 분리하였다.

IR (KBr, cm^{-1}) : 3388, 3285, 2966, 2923, 2846, 2105, 1607, 1509.

^1H NMR (acetone- d_6) : δ 7.5~6.9 (dd, aromatic, 4H), 3.7 (s, -OH, 1H).

1-(4-Hydroxyphenyl)-4-phenylbutadiyne (2)의 합성. 2구-250 mL 둥근 바닥 플라스크에 4-ethynylphenol 1.13 g (9.56 mmol)을 넣어 pyridine : methanol=1 : 1 용액 200 mL에 용해시켰다. 2.1 mL (19.12 mmol)의 phenylacetylene을 가하고, 촉매로서 copper acetate 5.83 g (32.1 mmol)을 넣은 후 12시간 동안 환류시켰다. 반응 용액을 농축시킨 후 ethyl acetate를 용매로 실리카 겔 컬럼 (3 cm)을 통과시키어 촉매를 제거하였다. 여과된 용액을 농축한 후 ethyl acetate : hexane=1 : 5 (v/v) 용액을 전개 용매로 이용하여 실리카 겔 컬럼크로마토그래피로 생성물을 분리하였다. 이를 다시 methylene chloride와 hexane을 사용하여 재결정하여 1-(4-hydroxyphenyl)-4-phenylbutadiyne 1.6 g (7.33 mmol, mp 119 °C, 수율 77%)을 얻었다.

IR (KBr, cm^{-1}) : 3263, 3068, 2938, 2213, 2154, 1601, 1515, 1239.

^1H NMR (DMSO- d_6) : δ 10.2 (s, -OH, 1H), 7.65~6.7 (m, aromatic, 7H).

원소분석 계산치 ($\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}$) : C; 87.90, H; 4.61. 측정치 : C; 88.05, H; 4.61.

1-[4-(6-Hydroxyhexyloxy)phenyl]-4-phenyl-

butadiyne (3)의 합성. 2구-250 mL 둥근 바닥 플라스크에서 0.3 g (1.37 mmol)의 1-(4-hydroxyphenyl)-4-phenylbutadiyne을 THF 100 mL에 용해시킨 후 sodium hydride 0.033 g (1.37 mmol)을 가하여 상온, 질소기류 하에서 3시간 동안 교반하였다. 6-Bromohexanol 0.27 mL (2.06 mmol)를 가해 주고 48시간 동안 환류하였다. Ethyl acetate와 실리카 겔을 이용한 여과를 통하여 생성된 sodium bromide를 제거한 후 여과액을 감압 농축하였다. Ethyl acetate : hexane=1 : 3 (v/v) 용액을 전개 용매로 사용하여 실리카 겔 컬럼크로마토그래피로 생성물을 분리하고, methylene chloride와 hexane을 사용하여 재결정하여 0.32 g (1.00 mmol, mp 102 °C, 수율 70%)의 화합물 3을 얻었다.

IR (KBr, cm^{-1}) : 3328, 2944, 2868, 2213, 2148, 1601, 1520, 1260.

^1H -NMR (DMSO- d_6) : δ 7.7~6.9 (m, aromatic, 9H), 7.0 (s, -OH, 1H), 4.0 (t, -CH₂-O-, 2H), 3.4 (s, -CH₂-hydroxy, 2H), 1.9~1.2 (m, alkyl, 8H).

원소분석 계산치 ($\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_2$) : C; 82.99, H; 6.96. 측정치 : C; 82.71, H; 7.23.

화합물 4의 합성. 2구-250 mL 둥근 바닥 플라스크에 1 g (3.14 mmol)의 화합물 3을 100 mL의 THF에 용해시킨 후 sodium hydride 0.0754 g (3.14 mmol)을 넣어 상온, 질소기류 하에서 3시간 동안 교반하였다. 0.214 g (0.8 mmol)의 1,3,5-benzenetricarbonyltrichloride를 50 mL의 THF에 녹여 천천히 적가한 후 8시간 동안 환류하였다. Ethyl acetate와 실리카 겔을 이용한 여과를 통하여 생성된 sodium chloride를 제거한 후 여과액을 농축하고 methylene chloride : hexane=3 : 1 (v/v) 용액을 전개 용매로 사용하여 실리카 겔 컬럼크로마토그래피로 생성물을 분리하고, ethyl acetate와 methanol로 재결정하여 0.61 g (0.55 mmol, mp 135-136 °C, 수율 67%)의 화합물 4를 얻었다.

IR (KBr, cm^{-1}) : 2941, 2868, 2223, 2145, 1737, 1608, 1515, 1247.

^1H NMR (CDCl_3) : δ 8.85 (s, core benzene ring, 3H), 7.6~6.7 (m, aromatic, 27H), 4.4 (t, -CH₂-O- 6H), 4.0 (t, COO-CH₂-, 6H), 2.0~1.4 (m, alkyl, 24H).

원소분석 계산치 ($C_{75}H_{66}O_9$) : C; 81.06, H; 5.99.
측정치 : C; 80.62, H; 6.44.

화합물 4의 열중합. 온도 조절기에 연결된 열판 위에 두장의 얇은 유리판 사이에 넣은 화합물 4를 올려 놓고 290 °C에서 10분 동안 질소기류 하에서 열중합 시켰다.

화합물 4의 광중합. 질소기류 하에서 화합물 4를 134 °C로 가열하면서 수정 셀 안에 12 W 저압 수은 등을 장치한 후 254 nm 자외선을 24시간 동안 조사 하였다.

결과 및 고찰

단량체의 합성. 단량체의 합성 과정을 Scheme 1에 나타내었다. 아세틸렌 화합물 1은 trimethylsilylacetylene을 palladium 촉매하에서 4-iodophenol과 반응시킨 후 trimethylsilyl 그룹을 제거하여 합성하였다. Aryl acetylene의 합성에는 여러가지 방법이 알려져 있으나 비교적 최근에 개발된 aryl halide와 trimethylsilylacetylene의 palladium 촉매하에서의 반응을 사용하였다.¹⁴⁻¹⁹ Aryl halide 중에서도 iodo 화합물이 반응성이 높았으며 고가인 trimethylsilylacetylene 대신에 가격이 저렴한 2-methyl-3-butyne-2-ol (MEBYNOL)을 사용하였으나 부반응이 많았다. MEBYNOL은 carboxylic 그룹과 같은 전자수용체 그룹이 있는 경우에는 좋은 수득율을 보이는 것으로 알려져 있다.²⁰ 화합물 1은 산성이며 전자공여체 그룹인 OH 그룹을 가지고 있어 수분과의 반응에 의해 아세틸렌 그룹이 아세틸 그룹으로 쉽게 전환되기 때문에 반응과 보관시 주의가 필요했다.

화합물 2는 두개의 다른 아세틸렌 단위를 갖는 비대칭 디아세틸렌으로 화합물 1과 phenylacetylene 간의 copper acetate를 촉매로 이용한 coupling 반응으로 합성하였다. 반응 결과 두 개의 대칭성 디아세틸렌과 화합물 2가 거의 같은 양으로 생성되었으며 이들을 실리카 겔을 이용한 컬럼크로마토그래피로 분리하였다. Sodium hydride를 이용하여 얻은 화합물 2의 sodium salt와 1-bromohexanol과의 반응을 통하여 화합물 3을 합성하였다.

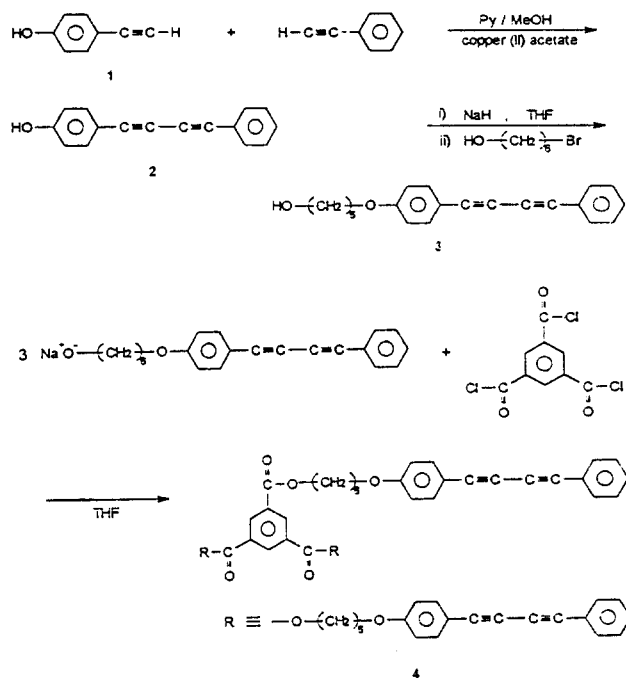
화합물 3의 sodium salt를 1,3,5-benzenetricarbonyltrichloride와 반응시킨 후 실리카 겔을 이용한

컬럼크로마토그래피로 화합물 4를 흰색의 고체로 분리하였다. 화합물 4는 막대 모양의 디아세틸렌 그룹들이 유연한 스페이서를 통하여 벤젠고리에 연결된 구조적 특징을 가지고 있다. ¹H NMR 스펙트럼에서 벤젠고리의 세 개의 수소 피이크가 8.85 ppm에서 singlet으로 나타나는 것으로 보아 세 개의 acyl chloride 그룹들이 모두 치환 반응에 참여한 것으로 판단되었으며 화합물 3의 ¹H NMR 스펙트럼과 비교하여 3.4 ppm에서 나타나던 OH 그룹에 연결된 CH₂의 수소 피이크가 반응 후 4.0 ppm에서 나타나 에스터 그룹의 형성을 확인할 수 있었다. IR 스펙트럼에서는 2223 cm⁻¹과 2145 cm⁻¹에서 디아세틸렌 그룹에 대한 특성 피이크가 나타났다.

용융 결정화. 화합물 4를 용융 상태에서 온도를 내리면서 편광현미경을 이용하여 결정화되는 과정을 관찰하였다. 디아세틸렌 화합물의 결정화는 기관(substrate)의 종류에 따라 크게 영향을 받는 것으로 보고되었다.²¹ 본 연구에서는 유리판과 NaCl, 한쪽 방향으로 문지른 폴리이미드 필름을 기관으로 사용하여 이들이 결정화에 미치는 영향을 조사하였다. 화합물 4를 얇은 유리판에 놓고 융점보다 10 °C 높은 146 °C 에서 녹인 후 분당 5 °C의 속도로 온도를 내린 결과 110 °C 부근에서 구멍이 형성되기 시작하였다 (Fig. 2a). 이러한 현상은 NaCl이나 폴리이미드 필름 위에서도 동일하게 관찰되었다. 용융 상태에서부터의 냉각 속도를 분당 2 °C로 줄였으나 역시 구멍이 형성되었다. 구멍은 리본처럼 생긴 판정들로 이루어진 것으로 판정간의 인력은 약한 것으로 알려져 있다.^{22,23} 화합물 4의 구멍을 융점 부근의 온도까지 가열하면 미세한 판정들이 이미 녹은 액체를 위에 존재하는 것이 관찰되었다. 이 상태에서 분당 5 °C의 속도로 냉각시키면 소수의 판정들을 핵으로 하여 구멍이 쉽게 형성된 반면에 융점보다 2 °C 낮은 133 °C에서 6시간 동안 가열하면 구멍과는 다른 바튼 모양의 결정이 자라는 것이 관찰되었다 (Fig. 2b).

열적 성질. Fig. 3은 화합물 4의 DSC와 TGA thermogram이다. DSC 측정 결과 136 °C에서 용융에 해당하는 강한 흡열피이크가 나타났고 210 °C부터 열에 의한 중합을 보여주는 발열피이크가 관찰되었다. 열중합이 일어나기 전인 160 °C까지 가열한 후 분당 10 °C의 속도로 냉각시키면 81 °C와 74 °C에서

3차원 구조 특성을 갖는 고분자 1. 디아세틸렌 그룹들을 함유한 벤젠고리화합물의 합성과 중합



Scheme 1

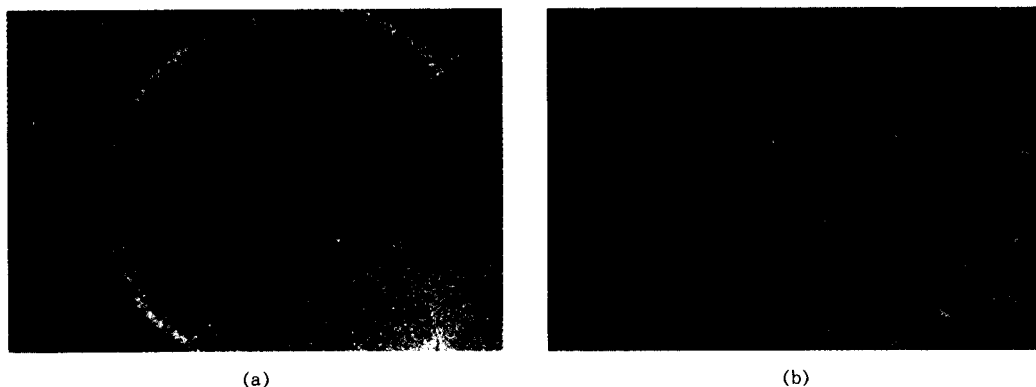


Figure 2. Optical micrographs between crossed polarizers of compound 4 (a) after cooling from isotropic state (146 °C) to 110 °C (250 magnification) and (b) after annealing at 133 °C for 6 h (500 magnification).

두 개의 발열피이크가 관찰되어 편광현미경을 이용하여 확인한 결과 액정상은 존재하지 않았으며 따라서 결정화에 의한 피이크로 결론지었다. 분자가 크고 패킹(packings)이 용이하지 않은 구조적 특성 때문에 분당 10 °C의 속도로 상온으로 냉각한 후 다시 분당 10 °C의 속도로 가열하면 81 °C 부근에서 결정화에 해당하는 강한 발열피이크가 나타났다. TGA 분석

결과 화합물 4는 350 °C까지 무게의 감소가 없었다. 이러한 결과는 DSC thermogram에서 나타난 210 °C와 300 °C 사이의 발열피이크가 분해 반응보다는 디아세틸렌 그룹의 중합 반응에서 주로 기인된 것임을 말해준다.

중합 반응. 디아세틸렌 화합물들은 고체상태에서 1,4-반응에 의한 중합이 가능하지만 반응이 진행되기

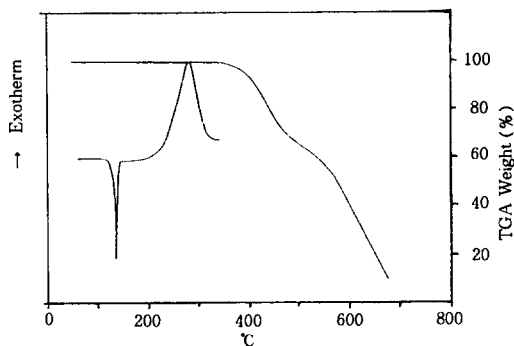


Figure 3. DSC and TGA thermograms of compound 4.

위해서는 분자간의 거리와 배향 각도 등이 반응에 적합해야 한다. 이는 결정 상태에서는 분자의 운동이 극히 제한적으로 허용되기 때문이다. 이러한 이유로 많은 디아세틸렌 단결정들이 광중합이나 열중합에 반응성이 결여되어 있다. 이에 비해 분자의 운동이 자유로운 용융 상태에서는 비교적 쉽게 중합이 일어난다. 그러나 1,4-반응 이외에도 다른 반응들이 수반될 것으로 예상되어 규칙적인 구조의 고분자를 기대하기는 어렵다. 화합물 4는 DSC thermogram에서 나타난 것처럼 210 °C 이상에서 중합이 일어났다. 화합물 4를 290 °C에서 10 분 동안 중합한 후 IR spectrometer로 분석하였다. 2223 cm^{-1} 과 2145 cm^{-1} 에서 나타나던 디아세틸렌 그룹의 특성 피크들이 중합 후에 거의 사라지고 폴리디아세틸렌에 존재하는 아세틸렌 그룹의 스트레칭 밴드가 2200 cm^{-1} 에서 나타났다(Fig. 4). 벤젠고리와 스페이서를 이루는 결합들에 해당하는 피크들은 거의 변하지 않은 것으로 보아 이 온도에서 분해 반응은 일어나지 않은 것으로 판단된다. 이는 TGA의 분석 결과와도 일치한다. 생성된 고분자는 진한 갈색으로 alcohol, chloroform, DMSO, DMF 등의 일반적인 유기 용매에 녹지 않았다.

화합물 4는 앞에서 언급한 것처럼 용융 상태에서 냉각시 구정 형태로 얻어진다. 구정을 134 °C에서 12시간 동안 가열하여 열중합을 시도하였으나 전혀 변화가 없었다. 같은 온도에서 UV(12 W)를 조사하면서 광중합이 일어나는지 관찰하였다. 1시간이 지나면서 시료의 색깔이 흰색에서 연한 갈색으로 변하는 것으로 보아 중합이 진행되고 있음을 알 수 있었다.

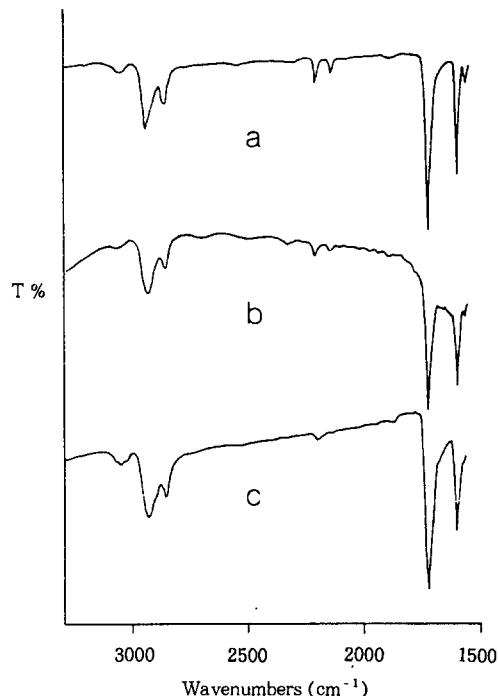


Figure 4. IR spectra of compound 4 (a), after UV polymerization at 134 °C (b), and after thermal polymerization at 290 °C (c).

시료의 색깔은 중합 시간이 길어짐에 따라 점점 짙어졌으나 10시간이 경과한 후에는 큰 변화가 없었다. 12시간이 경과한 후 미반응 단량체들을 methylene chloride에 녹여 제거하였다. 녹지 않는 부분의 IR 스펙트럼에서 2223 cm^{-1} 과 2145 cm^{-1} 에서 나타나는 디아세틸렌 그룹의 특성 피크의 강도를 1737 cm^{-1} 에서 나타나는 카보닐 그룹의 피크의 강도와 비교하는 방법으로 중합에 참여한 디아세틸렌 그룹의 양을 계산한 결과 약 35%의 디아세틸렌 그룹이 중합에 참여하였음을 확인하였다. 이는 화합물 4가 함유하고 있는 세 개의 디아세틸렌 그룹 중에서 한 그룹만 중합에 참여했을 때의 결과와 일치한다. 광중합은 열중합과는 달리 고체상태에서 진행되었기 때문에 이때 생성된 폴리디아세틸렌은 규칙적인 구조를 가질 것으로 예상되며 이에 대해 계속 조사 중이다.

디아세틸렌의 양쪽에 페닐 그룹이 있는 1,4-diphenylbutadiyne의 결정은 분자간의 거리와 배향

각도가 중합에 적합하지 않아 열이나 광에 의해 중합이 일어나지 않는 것으로 보고되었다. 이러한 점에서 화합물 4의 고체상태 중합은 흥미롭다. Powder XRD로 화합물 4의 구조를 분석한 결과 $2\theta=10^\circ$ 에서 25° 사이에 많은 강한 피이크들이 나타난 동시에 무정형 부분에서 기인하는 넓은 피이크가 존재하였다. 따라서 판정에서 분자간의 거리와 배향 각도들이 중합에 적합하였다는 가능성 이외에도 중합이 판정들 사이에 존재하는 무정형 부분에서 주로 진행되었다는 가능성도 배제할 수는 없다.

결론적으로 본 연구에서는 세개의 디아세틸렌 그룹들이 벤젠고리에 연결된 형태의 새로운 디아세틸렌 화합물 4를 합성하여 결정화 및 중합 반응성에 대하여 조사하였다. 화합물 4는 용융 상태에서부터의 결정화시 구정으로 얻어졌으며 용융상태에서의 열중합 및 고체상태에서의 광중합에 의해 고분자로 전환되었다.

감사의 글: 이 논문은 1994년도 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. G. Z. Wegner, *Naturforsch.*, **24b**, 824 (1969).
2. "Advances in Polymer Science", ed. by H. J. Cantow, vol. 63, Springer-Verlag, Berlin, 1984.
3. W. H. Kim, B. Bihari, R. Moody, N. B. Kodali, J. Kumar, and S. K. Tripathy, *Macromolecules*, **28**, 642 (1995).
4. B. Tieke, H. J. Graf, G. Wegner, B. Naegle, H. Ringsdorf, A. Banerjee, D. Day, and J. B. Lando, *Colloid and Polym. Sci.*, **255**, 521 (1977).
5. B. Tieke, G. Wegner, B. Naegle, and H. Ringsdorf, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **12**, 764 (1976).
6. L. Gros, H. Ringsdorf, and H. Schupp, *Angew. Chem.*, **93**, 311 (1981).
7. D. N. Batchelder, S. D. Evans, T. L. Freeman, L. Haussling, H. Ringsdorf, and H. Wolf, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 1050 (1994).
8. M. F. Rubner, *Macromolecules*, **19**, 2114 (1986).
9. M. F. Rubner, *Macromolecules*, **19**, 2129 (1986).
10. X. Hu, J. L. Stanford, R. J. Day, and R. J. Young, *Macromolecules*, **25**, 672 (1992).
11. L. J. Buckley, P. T. Hammond, and M. F. Rubner, *Macromolecules*, **26**, 2380 (1993).
12. S. Fomin, A. Maciel, and T. Ogawa, *Polym. J.*, **26**, 1270 (1994).
13. G. N. Gerasimov, E. L. Popova, S. M. Phomin, T. Kiryanova, and E. N. Teleshov, *Macromol. Rapid. Commun.*, **16**, 155 (1995).
14. J. Y. Chang, H. J. Ji, and M. J. Han, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **16**, 674 (1995).
15. K. Sonogashira, Y. Tohda, and N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.*, 4467 (1975).
16. H. A. Dieck and R. F. Heck, *J. Organomet. Chem.*, **93**, 259 (1975).
17. S. Takahashi, Y. Kuroyama, K. Sonogashira, and N. Hagihara, *Synthesis*, 627 (1980).
18. W. B. Austin, N. Bilow, W. J. Kellaghan, and K. S. Y. Lau, *J. Org. Chem.*, **46**, 2280 (1981).
19. J. Y. Chang, S. B. Rhee, S. Cheong, and M. Yoon, *Macromolecules*, **25**, 2666 (1992).
20. A. P. Melissaris and M. H. Litt, *J. Org. Chem.*, **57**, 6998 (1992).
21. K. Komatsu, H. Matsuda, S. Okada, Y. Hattori, H. Oikawa, K. Ono, and H. Nakanishi, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **26**, B245 (1993).
22. A. E. Woodward, "Polymer Morphology", p. 43, Hanser Publishers, Munich, 1995.
23. A. Peterlin, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", eds. by H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger and G. Menges, 2nd ed., vol. 10, p. 61, Wiley, New York, 1987.