

백금촉매에 의한 PCS-co-MPS 세라믹 전구체의 합성과 열분해 특성

황택성[†] · 이준태 · 우희권^{*}

충남대학교 공과대학 화학공학과, *전남대학교 자연과학대학 화학과

(1998년 10월 10일 접수)

Synthesis of PCS-co-MPS Ceramic Precursor with Platinum Catalyst and Its Pyrolysis

Taek-Sung Hwang[†], John-Tae Lee, and Hee-Gweon Woo^{*}

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Chungnam National University,
Taejeon 305-754, Korea

^{*}Department of Chemistry, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

[†]e-mail : tshwang@hanbat.chungnam.ac.kr

(Received October 10, 1998)

요약: 백금촉매를 이용한 hydrosilylation 반응에 의해 높은 수율의 세라믹 전구체를 얻기 위해서 polycarbosilane-co-methacryloxypropyltrimethoxy silane (PCS-co-MPS)을 합성하였다. 합성한 시료의 FT-IR 스펙트럼에서 2100, 1720, 1640, 1170, 1130 cm⁻¹ 부근에서의 흡수 피크 변화와 ¹H-NMR의 4.1, 3.5, 1.8 ppm 부근에서 특성 피크를 확인해 시료의 합성을 확인하였다. 또한 1500 °C 까지 열분해시킨 후 ²⁹Si-NMR 분석결과 $\delta = -60, -109$ ppm 부근에서 특성 피크와, X-ray 회절 분석결과 $2\theta = 34, 61, 78^\circ$ 에서 결정성 피크로 β -SiC의 전환을 확인하였고, PCS-co-MPS의 열분해 전환율은 87.5%로 PCS에 비해 18.2%가 증가함을 보였다.

ABSTRACT: In order to increase the yield of the ceramic precursors, copolymers of polycarbosilane (PCS) and γ -methacryloxypropyltrimethoxy silane (γ -MPS) were synthesized by hydrosilylation with platinum catalyst. The structures of PCS-co-MPS ceramic precursors were investigated by using FT-IR and ¹H-NMR spectrometers. The syntheses of ceramic precursors were confirmed by monitoring the change of the absorption bands appearing at 2100, 1720, 1640, 1170, 1130 cm⁻¹ on the FT-IR spectra. The syntheses of ceramic precursors were also confirmed by the presence of peaks at 4.1, 3.5, 1.8 ppm on the ¹H-NMR spectra. The conversion of PCS-co-MPS copolymers was around 87.5% and 18.2% higher than that of the pure PCS. After the heat-treatment at 1500 °C, the crystalline peaks for β -SiC were observed at $\delta = -60, -109$ ppm on the ²⁹Si-NMR spectra, and at $2\theta = 35^\circ, 59^\circ$ and 71° on the X-ray spectra, respectively. It showed the conversion of ceramic precursors to crystalline β -SiC.

Keywords: hydrosilylation, PCS-co-MPS-based, ceramic precursor, catalysis, silicon carbide.

서론

탄소나 실리콘 보강 복합재는 열교환기나 가스터빈 또는 항공기 등과 같이 고온, 고강도를 필요로 하는 기계 부품 등에 많이 사용되어져 왔다. 복잡한 형태

의 세라믹을 만들기 위한 가장 좋은 방법은 유기실란 고분자와 polycarbosilane (PCS) 등 전구체를 촉매나 기타 방법으로 개질하여 이용하는 것으로 특히 PCS는 SiC 섬유의 전구체로서의 많은 관심의 대상이 되고 있다.¹

탄화규소 섬유의 합성 방법은 1970년대 중반 Yajima 등에^{2,3} 의해서 연구되어졌는데 그들은 dimethylchlorosilane 단량체를 금속나트륨을 사용하여 polydimethylsilane (PDS)를 합성하고 이들을 열분해 전이과정을 거쳐 PCS를 합성하였다. 이때 경화 및 열분해 전이과정에서 PCS구조 내의 Si-H는 열분해 후 안정한 SiC형태를 유지하는데 아주 중요한 요소로 작용한다.⁴

고전적인 SiC의 제조방법은 기상접촉방법에 의한 기상반응법,⁵ 상 접촉반응시 증기의 응축에 의한 증발응축법,⁶ SiO₂를 원료로 탄소와의 환원에 의한 탄소 환원법,⁷ 규소-탄소 직접반응법 및 SiC 제조가능 단량체로부터 합성한 polysilane고분자 전구체의 열분해법⁸⁻¹⁰ 있다. 그런데 고분자 전구체의 열분해법에 의한 SiC 제조방법을 제외한 나머지 방법은 대부분 무기화학적 공정에 의존하며 세라믹의 원료인 β-SiC 분말 제조에 목적이 있다.

그러나 이러한 합성방법에 의해 제조된 세라믹 전구체들은 열분해에 의한 세라믹 전환시 중량감소율이 커서 고밀도의 세라믹 제조가 어렵고, 비교적 낮은 파괴인성 때문에 고온에서 고강도를 유지하기가 어렵다. 또한 복합체의 제조시 결함(defect site)으로 작용하여 물성을 저하시키는 원인을 제공하는 단점을 지니고 있다. 뿐만 아니라 큰 분자량을 갖는 polysilane의 합성은 알칼리족 금속(Na, K 등)을 환원물질로 하여 Wurtz 짝지움 반응에 의해 합성하였는데 이 반응은 반응수득률이 낮으며, 반응시약의 반응성이 커서 취급이 어렵고 또한 반응조건이 격렬하여 환원성 치환기를 갖는 polysilane 중합이 어렵고 추출시 알콜을 사용하여 부반응이 일어나기 쉬운 단점을 지니고 있다.

따라서 본 연구에서는 trimethoxy silane 단량체와 PCS를 공중합하는데 있어 전보에서 발표한 바와 같이^{11,12} 단량체와의 반응성이 크고, 안정하며 반응조건이 온화하여 촉매기능이 뛰어난 백금촉매를 사용하여 Wurtz 짝지움 반응의 단점을 개선하고 hydrosilylation 반응을 통해 열분해시 세라믹 전환율을 증가시킬 수 있는 개질된 PCS를 합성하였다. 또한 FT-IR, ¹H-NMR 등을 이용하여 합성물질의 구조를 확인하였으며 TGA, ²⁹Si-NMR 및 XRD를 통해 열분해 특성을 조사하였다.

실 험

시 약. 단량체로 γ-methacryloxypropyltrimethoxysilane (이하 γ-MPS, H₂C=C(CH₃)CO₂(CH₂)₃Si(OCH₃)₃)과 polycarbosilane (PCS, (-SiHCH₂CH₂)_n) ($\bar{M}_n=910$)은 순도 98%인 Aldrich Chemical사와 일본탄소(주)의 제품을 각각 사용하였다. 실험에 사용한 용매로는 톨루엔(주)의 순도 99% 이상의 특급시약으로 toluene, THF 및 methanol을 정제없이 사용하였다. 촉매로는 H₂PtCl₆·6H₂O로 Aldrich Chemical사의 제품을 정제없이 사용하였다.

공중합체의 합성. PCS-co-MPS 공중합체 합성을 위한 장치로는 교반기, 냉각기, 질소 주입구 및 단량체 주입구가 부착된 1 L 4구 플라스크를 사용하였다. 우선 플라스크에 용매로 toluene을 일정량 넣은 후 PCS와 촉매인 H₂PtCl₆·6H₂O를 THF에 현탁시켜 넣고 Table 1과 같은 양으로 질소기류 하에서 dropping funnel을 이용하여 단량체 주입구로부터 γ-MPS를 서서히 적가하고 반응온도를 80 °C로 유지한 후 24시간 동안 반응시켰다.

반응 생성물을 냉각시키고 메탄올에 반응물을 quenching시켜 점성이 있는 흰색의 분말을 얻었다. 이 분말을 THF를 이용해 여과하여 미반응 단량체를 제거한 후 50 °C 진공오븐에서 24시간 감압건조하여 시료를 합성하였다.

공중합체의 열분해. 세라믹 전구체의 열분해는 온도조절이 가능하고 불활성기체의 주입이 가능하며 1700 °C까지 온도상승이 가능한 튜브로를 이용하여 아르곤 유속은 100 mL/min로 조절하고 graphite boats에 합성한 공중합체 2~4 g가량을 넣은 후 승온속도 17 °C/min로 하여 800, 1000, 1200, 1500 °C에서 각각 열분해하였으며 최종 온도에서 3.5~

Table 1. Synthetic Conditions of PCS-co-MPS Copolymers

reactants					reaction conditions		
PCS		γ -MPS		cat.	time	temperature	yield
mole	g	mole	g	(wt%)	(hrs)	(°C)	(%)
0.1	6	0.02	5.12	0.3	24	80	28.0
0.1	6	0.05	12.81	0.3	24	80	42.3
0.1	6	0.10	25.60	0.3	24	80	63.3
0.1	6	0.15	38.40	0.3	24	80	64.1

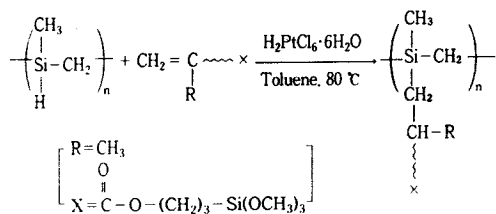


Figure 1. Reaction scheme for synthesis of PCS-co-MPS polymers.

4 hrs가량을 유지시켰다. 열분해 후 얻어진 갈색 또는 검정색의 시료는 β -SiC 생성을 확인하는데 사용되었다.

분석. 합성한 PCS-co-MPS 공중합체의 생성 및 구조확인을 위하여 Mattson사의 FT-IR spectrometer를 사용하여 파장범위 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 에서 주사 회수(scan number)를 32로 하고 resolution은 4 cm^{-1} 로 하여 분석하였다. 모든 시료는 KBr pellet 법으로 시료/KBr=1/200의 비율로 혼합하여 사용하였다.

합성물의 열분해 수득물을 확인하기 위한 열중량분석(TGA)은 DuPont 2100 열중량분석기를 이용하여 아르곤기류 하에서 가열속도 $10 ^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 $20 ^\circ\text{C}$ 에서 $1000 ^\circ\text{C}$ 까지 측정하였다. 구조분석을 위하여는 300 MHz, Bruker DRX 300 model, ^1H -NMR spectrometer를 이용하였다. 이때 용매는 CDCl_3 를 사용하였고 TMS를 기준물질로 하여 분석하였다. 또한 열분해 후의 구조확인을 위해서 400 MHz, Bruker DSX 400 model, ^{29}S -NMR spectrometer를 이용하여 분석하였다. 제조한 세라믹 전구체의 열분해 후 결정상태 확인을 위한 XRD 측정은 Rigaku D Max IIIb의 X-ray diffractor를 이용하였는데 이때 target는 Cu K α radiation을 사용하였고 니켈 필터를 사용하였으며 주사속도는 $4 ^\circ/\text{min}$ 의 속도로 회전하였고 5° 와 90° 사이를 측정하였다.

결과 및 고찰

PCS-co-MPS 공중합체의 합성. PCS-co-MPS 공중합체를 합성하기 위하여 γ -MPS의 물비를 변화시키면서 Fig. 1과 같은 반응 공정을 통하여 반응하였다.

Fig. 1에서 보는 바와 같이 백금촉매에 의한 PCS-

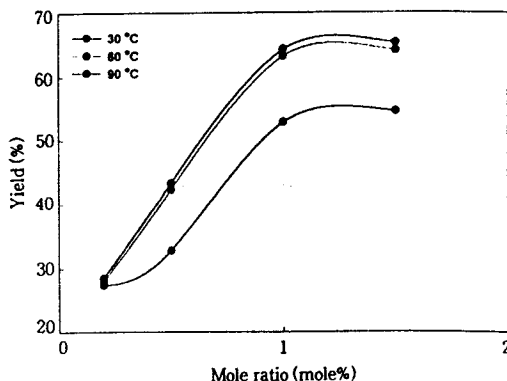


Figure 2. Plot of yield of PCS-co-MPS copolymers with varying molar ratios of γ -MPS at various temperatures.

co-MPS간의 hydrosilylation반응에 의해 PCS의 Si-H가 활성화되고 여기에 활성 γ -MPS 단량체의 비닐기가 결합되어 PCS-co-MPS 공중합체가 합성되는 것이다. 또한 합성한 공중합체의 수득률과 구조확인을 하기 위한 FT-IR 및 ^1H -NMR 스펙트럼 분석결과를 Fig. 2~4에 각각 나타내었다.

Fig. 2는 반응온도와 PCS의 농도를 0.1 mol로 고정시키고 γ -MPS 단량체의 물비를 10:2부터 증가시켜가면서 합성한 PCS-co-MPS의 수득률의 관계를 plot한 것으로 수득률은 다음 식에 의해 계산하였으며 γ -MPS의 농도를 증가시킬수록 농도가 Si-H의 이론적 대응비가 정확히 1:1까지는 증가하였으며 그 이후부터는 거의 일정하였다. 또한 반응온도의 변화에 따른 수율은 $50 ^\circ\text{C}$ 에서는 낮게 나타났으며 $80 ^\circ\text{C}$ 와 $100 ^\circ\text{C}$ 에서는 거의 차이를 보이지 않는 것으로 보아 최적반응온도는 $80 ^\circ\text{C}$ 이었으며 PCS 대 γ -MPS의 최적물비는 1:1로 알 수 있었다.

$$\text{Yield (\%)} = \left[\frac{\text{Weight of copolymer (g)}}{\text{Weight of PCS and } \gamma\text{-MPS (g)}} \right] \times 100$$

Fig. 3은 합성한 PCS-co-MPS의 구조를 확인하기 위하여 분석한 FT-IR 스펙트럼 결과이다.

Fig. 3에서 보는 바와 같이 PCS-co-MPS 공중합체는 합성이 진행됨에 따라 PCS에서 나타나지 않았던 1720 cm^{-1} 에서 C=O의 신축진동 피크가 나타났으며 1170 cm^{-1} 및 1130 cm^{-1} 에서 Si-O-CH $_3$ 의 CH $_3$

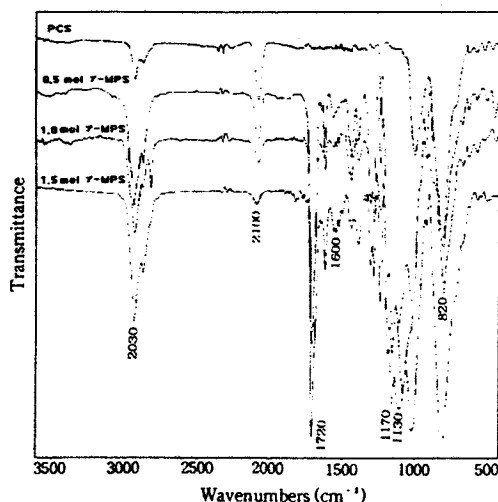


Figure 3. FT-IR spectra of PCS and synthesized PCS-co-MPS copolymers.

의 굽힘진동 피크가 매우 강하게 나타났다. 또한 PCS의 특성 피크인 Si-H에 의한 신축진동 피크가 2100 cm^{-1} 에서 나타나 있으나 γ -MPS의 몰비가 0.5~1.0으로 증가함에 따라 이 피크는 현저히 감소하는 것으로 보아 PCS-co-MPS 공중합체의 생성이 확인되었다. 또한 1600 cm^{-1} 에서 비닐기 ($\text{CH}_2=\text{CH}-$)의 피크는 γ -MPS 몰비가 증가함에 따라 intensity가 현저히 감소하다가 γ -MPS의 몰비가 1.5에서 다시 증가하는 것으로 보아 PCS-co-MPS 공중합체의 합성시 γ -MPS의 몰비는 1.0이 최적으로 생각되었다.

한편 Fig. 4는 합성한 PCS-co-MPS 공중합체의 구조확인을 위한 ^1H -NMR 스펙트럼이다.

Fig. 4에서 보는 바와 같이 $\delta=4.1\sim 4.7$ ppm 범위에서 PCS의 특성 피크인 Si-H 피크가 γ -MPS와 공중합함에 따라 intensity가 감소하였고¹³ 반면에 $\delta=3.4\sim 3.7$ 과 $1.7\sim 1.9$ ppm에서 각각 γ -MPS의 특성 피크인 Si-O-CH₃와 -CH₂-CH₂-에 의한 피크가 나타났고 $\delta=0$ ppm을 중심으로 Si-CH₃ 및 Si-CH₂의 피크가 관찰된 것으로 보아 PCS-co-MPS 공중합체가 합성되었음을 확인할 수 있었다.¹⁴ 한편 $\delta=6.1$, 5.5 ppm과 $\delta=4.1$ ppm에서 비닐기 이중결합 피크와 Si-H 피크가 나타났는데 이는 정제과정에서 소량의 미반응 단량체가 분리되지 않고 존재하기 때문에 나타난 것으로 생각되었다.

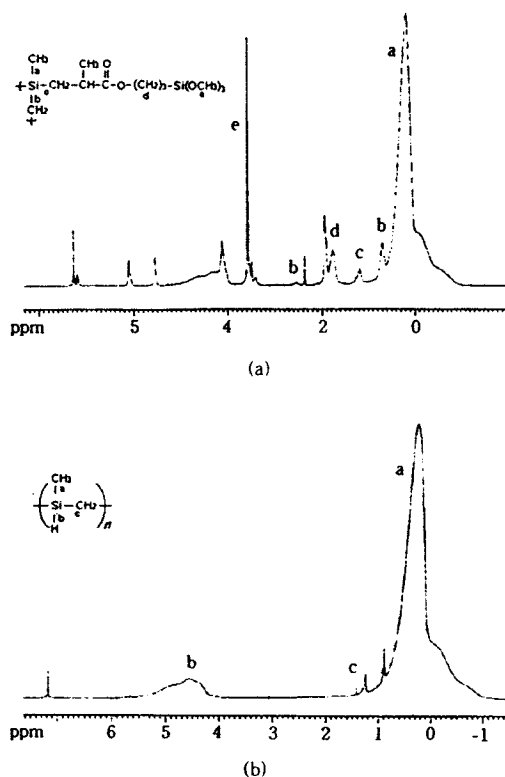


Figure 4. ^1H -NMR spectra of PCS(b) and PCS-co-MPS(a) copolymers.

PCS-co-MPS 공중합체의 열중량분석. 합성한 PCS-co-MPS를 SiC로 전환하기 위한 최적 열분해 조건을 설정하기 위해 열중량분석을 하였는데 그 결과가 Fig. 5에 나타나 있다.

Fig. 5에서 보는 바와 같이 TGA 분석결과 순수한 PCS는 550 $^{\circ}\text{C}$ 이하에서는 26.3%의 중량감소를 보였는데 이는 Hasegawa 등의⁸ 연구결과에서 처럼 polydimethylsilane (PDMS)을 열분해하여 polycarbosilane (PCS)으로 전환하여 PCS를 가교 후 열분해하면 저분자량은 휘발되고 또한 β -SiC 구조로 전환되는 동안 수소 등의 증발로 인해 중량감소가 일어나는 것으로 생각되었다. 또한 550~730 $^{\circ}\text{C}$ 범위에서는 4.4%의 중량감소를 보였는데 이는 PCS가 망상구조와 3차원 구조를 가진 무기구조로의 전환이 일어나는 과정에서 주로 측쇄에 붙어 있는 수소, 메틸기 등의 열분해가 일어나 Si-C-Si 결합이 형성되기 때문이며 이때 주쇄는 거의 열적 분해가 일어나지

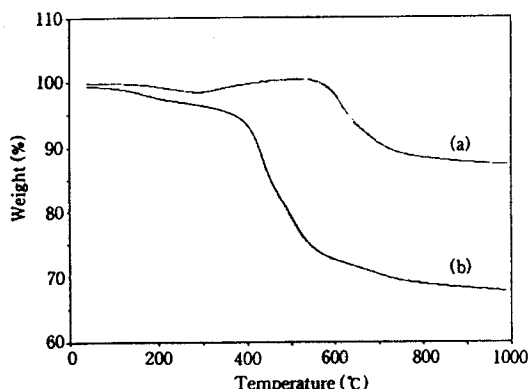


Figure 5. TGA curve of PCS and PCS-co-MPS copolymer. (a) PCS-co-MPS copolymer and (b) PCS.

않아 중량감소가 이전보다 현저히 줄어들었음을 알 수 있었다. 730 °C 이상에서는 열분해가 완전히 일어나 무기구조로 전환된 무정형 물질이 되어 중량감소는 거의 보이지 않았다. 따라서 이를 토대로 합성한 PCS-co-MPS 공중합체를 열분해한 결과 Fig. 5(a)에서 보는 바와 같이 280 °C 이하에서 증발하기 쉬운 저분자량의 고분자가 제거되고 280~580 °C 사이에서는 Fritz 등의¹⁵ 결과처럼 미반응 단량체와 저분자량의 hydrocarbon의 분해과정에서 분자간의 반응에 의해 약간의 분자량 증가를 보였다. 그러나 580 °C 이상에서는 사슬간 가교결합 및 열분해가 심하게 일어나 고분자에서 무기물로 전이되는 매우 중요한 단계로 Si-O-Si 또는 Si-O-C 등의 결합구조물이 생성되며 이 과정에서 770 °C 까지 12.5%의 중량감소를 보였다. 또한 PCS의 초기 열분해 온도보다 PCS-co-MPS 공중합체의 열분해 온도가 더 높게 나타난 이유는 γ -MPS의 케톤기와 Si에 결합된 메틸측쇄기에 의한 입체장애효과 때문으로 사료되었다.

Fig. 6은 열분해 온도변화에 따른 세라믹 전구체의 구조를 확인하기 위하여 800, 1000, 1200 °C, 그리고 1500 °C에서 각각 열분해시켜 전환된 SiC의 구조 확인을 위해 측정한 FT-IR 스펙트럼의 결과이다.

Fig. 6에서 보는 바와 같이 800 °C에서 열분해한 시료의 경우 유기 구조물의 특징인 hydrogen과 carbon (or silicon) 사이의 결합에 의한 피크는 존재하지 않는 반면에 Si-C의 결합을 나타내는 피크가 각각 800 cm^{-1} 과 1100 cm^{-1} 사이에서 관찰되었다. 또한

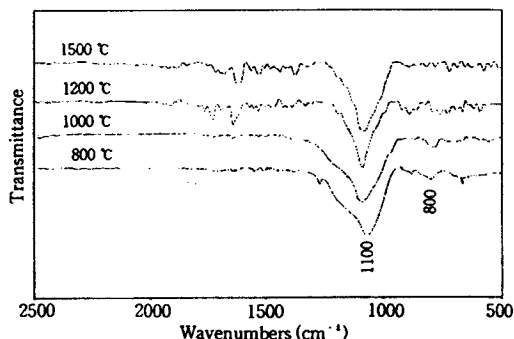


Figure 6. FT-IR spectra of PCS-co-MPS copolymers after pyrolysis between 800 °C and 1500 °C.

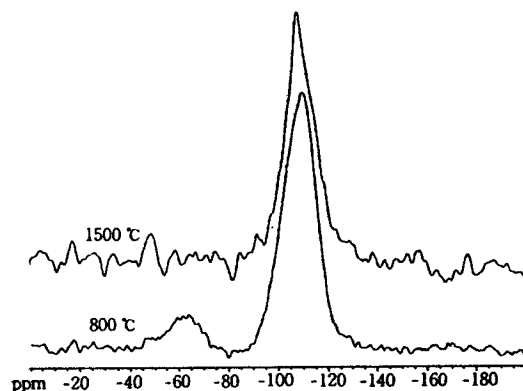


Figure 7. ^{29}Si -NMR spectra of PCS-co-MPS ceramic precursor after pyrolysis at 800 °C and 1500 °C.

열분해 온도가 증가함에 따라 Si-C 신축진동 피크 intensity는 점차 증가하며 800 cm^{-1} 에서 Si-C결합 피크는 사라지고 1000-1100 cm^{-1} 사이에서 Si-C결합 피크만 증가하는 것으로 보아 열분해에 의해 Si-C의 무기구조물로 전환되었음을 확인할 수 있었다.¹⁶

한편 Fig. 7은 PCS-co-MPS 공중합체를 열분해 후 그의 구조변화를 확인하기 위한 ^{29}Si -NMR 스펙트럼이다.

Fig. 7에서 보는 바와 같이 800 °C에서 $\delta = -60$ ppm 부근에서 Si의 3차원 망상구조에 의한 피크가 나타났으며 또한 $\delta = -109$ ppm 부근에서는 SiC의 강력한 가교결합에 의한 피크도 나타났다. 이러한 결과는 silicon과 carbon의 무기 망상구조가 600 °C 부근에서 형성되기 시작하며 600~700 °C 부근에서 silicon carbide의 Si-C결합이 이루어지며 가교가 급

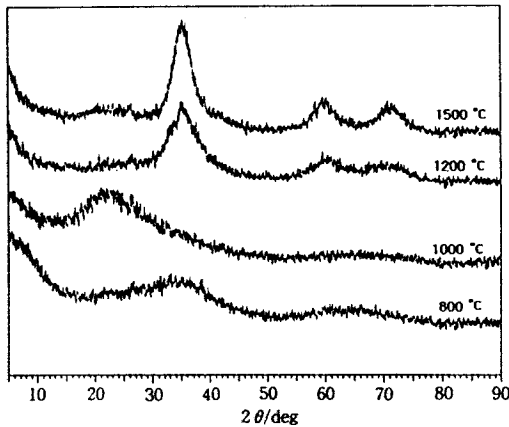


Figure 8. X-ray diffractions of SiC with various heat-treatment temperatures for PCS-co-MPS ceramic precursor.

격히 진행된다는 H. P. Martin 등의¹⁷ 보고와 일치하는 것으로 보아 공중합체가 800 °C 이하에서 이미 가교반응이 일어나 가교결합에 의한 무기 망상구조가 형성되기 시작하였음을 알 수 있었다. 또한 열분해 온도가 증가함에 따라 $\delta = -60$ ppm 부근의 피크는 점차 사라지고 $\delta = -109$ ppm 부근의 피크만 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 사실들은 이미 보고된 문헌과¹⁷ 잘 일치하며 무기물질들의 가교결합력의 증가에 의한 망상구조가 형성되기 때문으로 사료되었다.

Fig. 8은 합성한 PCS-co-MPS 공중합체를 800 °C에서 1500 °C까지 단계별로 열분해시킨 후 그의 결정구조를 확인하기 위해 X-ray 회절분석한 결과이다.

Fig. 8에서 보는 바와 같이 800 °C에서 열분해한 시료의 경우 SiC의 회절피크가 나타나지 않았으며 1000 °C에서는 $2\theta = 59^\circ$, 71° 에서 β -SiC의 (2 2 0)과 (3 1 1)의 피크가 나타나지 않고 $2\theta = 22.6^\circ$ 에서 α -SiC의 (1 0 1)의 회절피크가 생성되는 것으로 보아⁸ 열분해 생성물은 무정형 구조임을 알 수 있었으며 이들 결과로부터 Fig. 6과 Fig. 7의 결과를 재확인할 수 있었다. 한편 1200 °C에서 열분해한 생성물의 경우 (2 2 0)과 (3 1 1) 피크가 분리되기 시작했으며 1500 °C에서 열분해한 열분해 생성물은 이면에서 피크분리가 뚜렷한 것으로 보아 PCS-co-MPS 공

중합체의 대부분이 β -SiC 세라믹으로 전환되었음을 확인할 수 있었다.¹⁸

결 론

열분해시 고수율의 세라믹을 얻기 위하여 백금촉매를 사용하며 PCS-co-MPS 세라믹 전구체를 합성하였고 이들의 구조와 열분해 특성을 확인한 결과로부터 얻은 결론은 다음과 같다.

백금촉매를 사용하여 hydrosilylation 반응에 의해 합성한 PCS-co-MPS 공중합체는 PCS 대 γ -MPS의 물비가 정확히 1 : 1에서 최적이었으며 그 이상에서는 변화가 없었다. 또한 PCS-co-MPS의 열중량 감소율은 12.5%로 잔존율이 PCS에 비해 18.2%가 증가하였으며 이로부터 개질된 PCS-co-MPS 공중합체는 열분해에 의해 고수율의 SiC 세라믹으로 전환이 가능한 것으로 사료되었다. 한편 PCS-co-MPS로부터 β -SiC의 완전전환을 위해서는 ^{29}Si -NMR과 XRD 분석결과 열분해 온도를 1500 °C 이상으로 유지해야 하며 고수율의 세라믹을 제조하기 위해서는 γ -MPS의 첨가 과정에서 미반응 단량체가 생기지 않도록 물비조절이 필요하다고 생각된다.

참 고 문 헌

1. Y. Hasegawa and K. Okamura, *J. Mater. Sci. Lett.*, **4**, 356 (1985).
2. S. Yajima, J. Hayashi, and M. Omori, *Chem. Lett.*, 931 (1975).
3. S. Yajima, K. Okamura, J. Haysahi, and M. Omori, *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**, 324 (1976).
4. Y. Hasegawa, M. Imura, and S. Yajima, *J. Mater. Sci.*, **15**, 720 (1980).
5. Y. Okave, J. Hejo, and A. Kato, *J. Less. Commun. Mater.*, **68**, 29 (1979).
6. T. Hirai, T. Goto, and T. Ksj, *Yogyo Kyokai Shi*, **91**, 502 (1983).
7. T. Hase and M. Suzuki, *Yogyo Kyokai Shi*, **68**, 541, (1978).
8. Y. Hasegawa and K. Okamura, *J. Mater. Sci.*, **18**, 3633 (1983).
9. S. Yajima, Y. Hasegawa, J. Hayashi, and M. Imura, *J. Mater. Sci.*, **13**, 2569 (1978).

10. Y. Hasegawa, M. Imura, and S. Yajima, *J. Mater. Sci.*, **15**, 720 (1980).
11. T. S. Hwang, J. H. Lim, and H. G. Woo, *Polymer (Korea)*, **22**, 2 (1998).
12. T. S. Hwang, *Polymer(Korea)*, **22**, 5 (1998).
13. E. Bacque, J.-P. Pillat, M. Birot, and J. Dunogues, *Macromolecules*, **21**, 34 (1988).
14. T. Ganicz, W. Stanczyk, E. Bialecka-Florjanczyk, and I. Sledzinska, *Polymer*, **37**, 4167 (1996).
15. G. Fritz, J. Grobe, and D. Kummer, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **7**, 349 (1965).
16. E. Bouillon, F. Langlais, R. Pailler, R. Naslain, F. Cruege, and P. V. Huong, *J. Mater. Sci.*, **26**, 1333 (1991).
17. H. P. Martin, E. Müller, R. Richter, G. Roewer, and E. Brendler, *J. Mater. Sci.*, **32**, 1381 (1997).
18. M. Narisawa, M. Shimoda, K. Okamura, M. Sugimoto, and T. Seguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68**(4), 1098 (1995).