Polymer (Korea) Vol. 25, No. 6, pp 796 802 (2001)

Bulky Side Group을 갖는 폴리벤즈이미다졸의 합성

안병현†·김원호*
부경대학교 재료공학부, *부산대학교 화학공학부
(2001년 8월 7일 접수)

Synthesis of Polybenzimidazole Containing Bulky Side Group

Byung Hyun Ahn† and Won Ho Kim*
Division of Material Engineering, Pukyong National University, Pusan 608-739, Korea
**Division of Chemical Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea*
†*e-mail :bhahn@pknu.ac.kr*
(Received August 7, 2001)

요 약 : 나프탈렌을 측쇄로 갖는 새로운 폴리벤즈이미다졸 단량체을 합성하고, 이 단량체를 친핵치환반응에 의해 중합하였다. 4 - Methoxy - *N* - naphthyl - 1,2 - phenylenediamine과 4 - fluoro - benzoyl chloride의 반응으로 *N* - (4 - fluorobenzoyl) - 4 - methoxy - *N′* - naphthyl - 1,2 - phenyl - enediamine이 합성되었고 이로부터 고리화반응 및 demethylation에 의해 단량체인 2 - (4 - fluoro - benzoyl) - 5 - hydroxy - 1 - naphthylbenzimidazole이 얻어졌다. 중합반응은 potassium carbo - nate를 함유하는 *N* - cyclohexyl - 2 - pyrrolidinone (CHP)에서 행해졌다. 생성된 폴리벤즈이미다졸은 *N* - methyl - 2 - pyrrolidinone (NMP)에 용해되었고 0.38 dL/g (NMP at 30 ℃)의 대수 점도를 가졌다. 유리전이온도(T_g)는 270 ℃였고 열중량분석에서 5% 중량감소를 보이는 온도는 질소분위기에서는 550 ℃, 공기중에서는 540 ℃였다.

ABSTRACT : Novel monomer for polybenzimidazole was prepared and polymerized via aromatic nucleophilic substitution reaction. Thus, ***N*** - (4 - fluorobenzoyl) - 4 - methoxy - ***N′*** - naphthyl - 1,2 - phenylenediamine was synthesized from the reaction of 4 - methoxy - ***N*** - naphthyl - 1,2 - phenylenediamine and 4 - fluorobenzoyl chloride. ***N*** - (4 - fluorobenzoyl) - 4 - methoxy - ***N′*** - naphthyl - 1,2 - phenylenediamine was converted to 2 - (4 - fluorobenzoyl) - 5 - hydroxy - 1 - naphthylbenzimidazole by ring closure and demethylation reaction. Poly - merization was done in ***N*** - cyclohexyl - 2 - pyrrolidinone (CHP) containing potassium car - bonate. The resulting polymer was soluble in ***N*** - methyl - 2 - pyrrolidinone (NMP) and had inherent viscosity of 0.38 dL/g (NMP at 30 ℃). The glass transition temperature (T_g) of the polybenzimidazole was 270 ℃. The thermogravimetric analysis (TGA) thermograms of this polymer showed 5% weight losses at 550 ℃ in nitrogen and at 540 ℃ in air.

Keywords **:** *polybenzimidazole, aromatic nucleophilic substitution reaction, heat resistant polymers.*

서 론

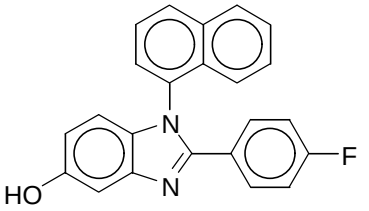
폴리벤즈이미다졸은 탁월한 내열성, 내화학성 및 우수한 기계적 강도를 가진 선형 고성능 고분자이다.[1] 그러나 생산공정이 까다롭고 유리전이온도가 400 ℃ 이상이며 유기용매에 대한 용해도가 낮기 때문에 가공하기가 쉽지 않아서 상업적으로 널리 사용되고 있지는 않다. 폴리벤즈이미다졸은 주로 섬유, 필름, molding compound 등의 형태로 가공된다. 폴리벤즈이미다졸 섬유는 고압, 고온 상태에서 용매인 dimethylacetamide (DMAc)에 녹여서 spinning을 하여 만드는데, asbestos의 대체품이나 방화용품, 내열성 의복 등으로 사용된다. 필름이나 molding compound의 경우는 분자량이 낮은 precursor를 만든 후 이를 일정 형태로 가공한 후 분자량을 높이는 방법을 사용하는데 필름, 폼, 종이, 접착제, 이온교환수지 등으로 응용이 가능하다.

그 동안 폴리벤즈이미다졸의 가공성을 향상시키기 위해 여러 가지 방법들이 연구되어 왔다. 첫번째 방법은 주사슬에 catenation을 주는 방법으로써 poly[2,2'-(*m*-phenylene)-5,5'-bibenzimidazole]이 그 예이다. 이 섬유는 보통 PBI fiber라고 불리는데 우수한 내열성 및 내화학성 때문에 경주용 자동차의 운전사나 전투기 조종사의 유니폼 등으로 사용되고 있다. 두번째는 주사슬에 유연한 연결기를 도입하는 방법으로써 열안정성을 크게 저해하지 않는 에테르 연결기 등이 많이 사용된다.[2,3] 세번째는 벤즈이미다졸 고리의 1번 위치의 수소를 벤젠고리로 치환시키는 것이다.[4,5] 크기가 크고 열안정성이 좋은 벤젠고리가 도입되면 사슬과 사슬 사이의 간격이 넓어지고 사슬의 운동이 용이하게 되어 T_g가 낮아지며, 사슬과 사슬사이에 용매가 잘 침투하게 되어 유기용매에 대한 용해도는 증가된다. 특히 벤젠고리로 치환된 폴리벤즈이미다졸은 내열성이 많이 저하되지 않고, 공기 중에서의 열안정성은 오히려 증가되었다고 보고되었다.

폴리벤즈이미다졸은 일반적으로 bis(*o*-phenylene-diamine)과 dicarboxylic acid 유도체의 반응으로 중합된다. 그런데 bis(*o*-phenylenediamine)은 가격이 비싸고 정제하기가 어려우며 발암 가능 물질이어서 취급하기가 까다롭다. 또한 polyphosphoric acid와 같은 산성 용매를 사용해야 하고 반응 중 발생하는 페놀과 같은 부산물을 제거해야 하는 등 반응조건도 복잡하다. 따라서 여러 가지 다른 폴리벤즈이미다졸 중합 방법이 연구되었는데 그 중 하나가 방향족 친핵치환반응 (aromatic nucleophilic substitution reaction)이다.

방향족 화합물에서는 지방족 화합물에 비해 친핵치환반응이 어려운데 그 이유는 방향족 화합물이 sp^2탄소로 이루어져 전자 밀도가 높기 때문에 친핵체가 공격하기 힘들고, 공명 안정화되어 있기 때문이다. 그런데 이탈기의 *ortho* 또는 *para* 위치에 electron-withdrawing group이 있으면 반응 중간체에 생성된 전하가 비편재화되어 방향족 친핵치환반응이 잘 일어난다고 알려져 있다. 방향족 친핵치환반응은 이미 상업화된 여러 고분자의 중합반응으로 사용되고 있는데 polysulfone이나 polyetheretherketone이 그 대표적인 예이다. 폴리벤즈이미다졸의 경우 벤즈이미다졸 성분이 electron-withdrawing group으로 작용할 수 있으므로 벤즈이미다졸 성분을 가진 단량체의 친핵치환반응에 의해 중합이 가능하다.

본 연구에서는 Figure 1과 같이 벤즈이미다졸 고리의 1번 수소가 나프탈렌으로 치환된 새로운 폴리벤즈이미다졸 단량체를 합성하고, 이를 친핵치환반응에 의해 중합하였다.[6-10] 나프탈렌 치환기는 벤젠고리와 유사한 열안정성을 가지면서 크기가 더 크므로 이들의 도입에 의하여 내열성이 유지되면서 가공성은 향상되었다. 이와 같이 가공성이 향상된 폴리벤즈이미다졸은 내열성이나 내화학성이 요구되는 분야에 더욱 광범위하게 응용될 수 있으리라 기대된다.



(1)

Figure 1. Structure of 2-(4-fluorobenzoyl)-5-hydroxy-1-naphthylbenzimidazole.

실 험

시 약. 4-Methoxy-2-nitroaniline (Aldrich), 1-bromonaphthalene (Aldrich), nitrobenzene (Aldrich), potassium iodide (Aldrich), copper(II)sulfate pentahydrate (Aldrich), 4-fluorobenzoyl chloride (Aldrich)는 1급 시약을 구입한 대로 사용하였다. Potassium carbonate (Aldrich)는 잘게 분쇄한 후 감압하에 180 ℃에서 18시간 동안 건조시켜 사용하였다. *N*-methyl-2-pyrrolidinone (NMP) 및 *N*-cyclohexyl-2-pyrrolidinone (CHP)은 CaH_2와 함께 24시간 교반시킨 후 감압증류하여 사용하였다.

4-Methoxy-*N*-naphthyl-2-nitrophenylamine(2)의 합성. 교반기 및 환류냉각기가 장치된 500 mL 3구 둥근 플라스크에 4-methoxy-2-nitroaniline (16.82 g, 0.1 mol), 1-bromonaphthalene (20.71 g, 0.1 mol), potassium carbonate (13.82 g), potassium iodide (1.00 g), copper powder (1.00 g) 및 nitrobenzene (100 mL)을 넣고 180 ℃에서 16시간 동안 가열하였다. 반응혼합물을 상온으로 냉각시킨 후 copper 및 기타 불용성 물질을 거르고, 감압하에 증류하여 nitrobenzene을 제거하였다. 잔류물을 diethyl ether에 녹인 후 2 N HCl 수용액으로 세척하고 diethyl ether는 회전증발기를 사용하여 제거하였다. 잔유물을 실리카를 충전제로 사용하고 톨루엔을 용출액으로 사용한 column chromatography로 분리한 결과 14 g (53 %)의 붉은색을 띄는 가루형태의 생성물을 얻었으며 녹는점은 119-120 ℃였다. IR(KBr, cm^{-1}): 3118, 3059 (C-H); 1520 (N-O), ^{1}H-NMR(DMSO-d^6, ppm): 9.5 (1H, s, NH); 8.1-6.6 (10H, m, ArH); 3.8 (3H, s, OCH_3).

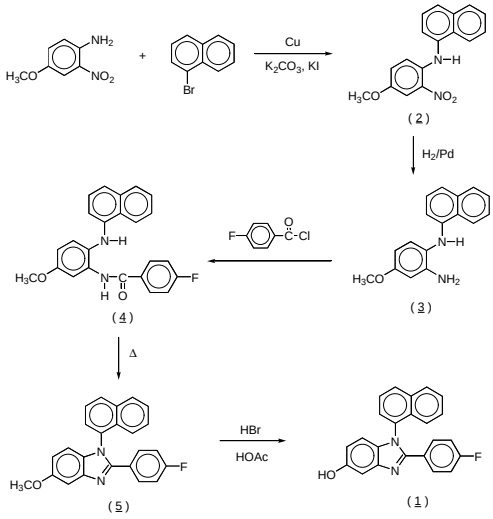
4-Methoxy-*N*-naphthyl-1,2-phenylenediamine(3)의 합성. 4-Methoxy-*N*-naphthyl-2-nitrophenylamine (6.60 g 0.025 mol) (2)을 ethyl acetate(40 mL)에 녹이고 10 % palladium 촉매 (0.5 g)를 첨가한 후 수첨반응기를 사용하여 5기압의 수소 압력하에 상온에서 4시간 동안 반응시켰다. 반응혼합물을 거른 후 회전증발기를 사용하여 ethyl acetate를 제거하였다. 잔유물을 감압하에 승화시켜 3.10 g (53%)의 노란색 고체를 얻었다. 녹는점은 176-177 ℃였다. IR(KBr, cm^{-1}): 3473, 3381, 1612 (N-H), 1278, 1244 (C-N), ^{1}H-NMR(DMSO-d^6, ppm): 8.3 (1H, d, NH); 7.8-6.1 (10H, m, ArH); 4.8 (2H, s, NH_2); 3.7 (3H, s, OCH_3).

N-(4-Fluorobenzoyl)-4-methoxy-*N*′-naphthyl-1,2-phenylenediamine (4)의 합성. 100 mL 3구 플라스크에 4-methoxy-*N*-naphthyl-1,2-phenylenediamine (3) (2.36 g, 0.01 mol) 및 NMP (20 mL)를 넣고 반응물을 –5 ℃까지 냉각시킨 후 4-fluorobenzoyl chloride (1.59 g 0.01 mol)를 서서히 첨가하였다. 반응물을 0 ℃에서 6시간 동안 교반한 후 물속에서 침전시켰다. 침전물을 거른 후 에탄올 수용액에서 재결정시켜 3.48 g (90 %)의 생성물을 얻었다. 녹는점은 163-165 ℃였다. IR(KBr, cm^{-1}): 1643 (C=O); 1613 (N-H).

2-(4-Fluorobenzoyl)-5-methoxy-1-naphthylbenzimidazole (5)의 합성. *N*-(4-Fluorobenzoyl)-4-methoxy-*N*′-naphthyl-1,2-phenylenediamine (4) (3.86 g, 0.01mol)을 감압하에 250 ℃에서 6시간 동안 가열하여 2.36 g의 흰색 고체를 얻었다. 녹는점은 188-189 ℃였다. IR(KBr, cm^{-1}): 1618 (C=N), ^{1}H-NMR (DMSO-d^6, ppm): 8.0-6.6 (14H, m, Ar-H); 3.8 (3H, s, OCH_3).

2-(4-Fluorobenzoyl)-5-hydroxy-1-naphthylbenzimidazole (1)의 합성. 250 mL 3구 둥근 플라스크에 2-(4-fluorobenzoyl)-5-methoxy-1-naphthylbenzimidazole (5) (2.58 g, 0.007 mol), 48% hydrobromic acid (30 mL) 및 acetic acid (15 mL)를 넣고 6시간 동안 환류시킨 후 상온으로 냉각시켰다. 생성된 침전을 거르고 5% $NaHCO_3$ 수용액으로 세척한 후 에탄올 수용액에서 재결정시켜 1.94 g (55 %)의 흰색 결정을 얻었다. 녹는점은 238-240 ℃였다. ^{1}H-NMR(DMSO-d^6, ppm): 9.2 (1H, s, OH); 8.0-6.6 (14H, m, Ar-H).

Poly(*N*-naphthylbenzimidazole) (8)의 중합. 교반기, 냉각기, 질소 주입구 및 증류기가 장치된 100 mL 4구 둥근 플라스크에 2-(4-fluorobenzoyl)-5-hydroxy-1-naphthylbenzimidazole (1) (1.7714 g, 5.0 mmol), CHP (10 mL) 및 potassium carbonate (0.4492 g, 3.25 mmol)를 넣고 150 ℃에서 6시간 동안 교반하면서 가열하였다. 반응 중 질소를 계속 통과시켜 생성되는 수분을 제거하였다. 그리고



Scheme 1.

반응혼합물을 230 ℃에서 48시간 동안 가열하였다. 짙은 갈색의 반응혼합물을 NMP (10 mL)로 희석시킨 후 상온까지 서서히 냉각시켰다. 반응혼합물을 acetic acid (25 mL)가 혼합된 메탄올 (250 mL)에 침전시켰다. 침전된 분말을 걸러서 회수한 후 끓는 메탄올과 물로 각각 2회씩 세척하였다. 생성물은 감압하에 100 ℃에서 48시간 동안 건조시켰다.

기기 및 분석. 단량체 중간체 및 단량체의 합성을 확인하기 위해 융점을 측정하고 적외선분광분석(IR)을 하였다. 융점측정은 Buchi B-545 융점측정기를 사용하였고 IR은 Analtec RFX-75A FT-IR을 사용하였다. 단량체 중간체 및 단량체는 KBr 펠렛법으로, 중합체는 필름으로 측정하였다. 양성자 핵자기 공명분석은 Bruker Am200을 사용하였다. 용매는 DMSO-d^6를 사용하였다. 시차주사열량분석 (DSC)는 DuPont 9900을 사용하여 질소 기류 하에 승온 속도 l0 ℃/min으로 측정하였다. 열중량분석 (TGA)은 Perkin Elmer TGA-2를 이용하여 승온 속도 10 ℃/min으로 질소 및 공기 기류 하에서 측정하였다. 합성된 폴리벤즈이미다졸 0.125 g을 NMP에 녹여 전체 부피가 25 mL가 되게 하였다(0.5 g/dL). 용액을 30±5 ℃에서 Ubbelohde 점도계를 사용하여 통과시간을 측정하였다. 이를 근거로 하여 폴리벤즈이미다졸의 대수점성도(η_{inh})를 계산하였다.

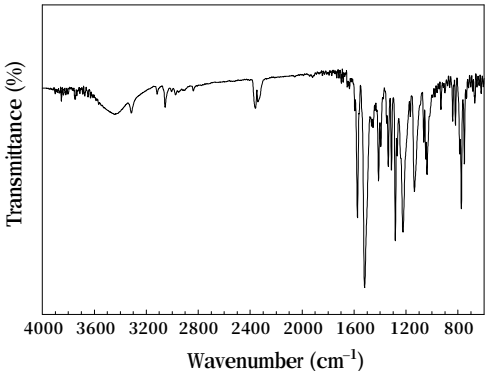


Figure 2. IR spectrum of 4-methoxy-*N*-naphthyl-2-nitrophenylamine.

결과 및 고찰

단량체 합성. Bulky side group으로서 나프탈렌기를 가지면서 친핵치환반응에 의해 중합이 가능한 새로운 A-B type의 폴리벤즈이미다졸 단량체 (1)을 설계하였다. 폴리벤즈이미다졸 단량체는 벤즈이미다졸 성분이 2 위치의 불소화 벤젠고리에 있는 불소가 5 위치의 히드록시기에 의해 치환이 되도록 활성화시켜 높은 분자량을 갖는 폴리벤즈이미다졸의 중합이 가능하게 한다. 1 위치의 나프탈렌기는 고분자 사슬과 사슬간의 거리를 증가시켜 T_g를 낮추고, 유기용매에 대한 용해도를 향상시키리라 예상되었다.

2-(4-Fluorobenzoyl)-5-hydroxy-1-naphthylbenzimidazole (1)은 Scheme 1에 의해 합성하였다. 먼저 copper powder를 촉매로 사용하여 4-methoxy-2-nitroaniline을 1-bromonaphthalene과 반응시켜 4-methoxy-*N*-naphthyl-2-nitrophenylamine (2)을 합성하였다. Copper powder는 Zn을 사용하여 copper(II) sulfate pentahydrate를 환원시켜 제조하였다.[11] 이 copper 촉매에 의한 aryl halogen의 친핵치환반응은 반응성이 낮아서 매우 격렬한 반응조건이 요구된다. 따라서 Harris 등은[12] aryl halogen을 당량비의 10배로 사용하기도 하였는데 본 연구에서는 당량비로 반응시켰다. 그리고 반응용매로서 1-bromonaphthalene, NMP 및 nitrobenzene을 시험하였는데 1-bromonaphthalene은 고가인 관계로 반응 용매로의 사용이 부적절하였고,

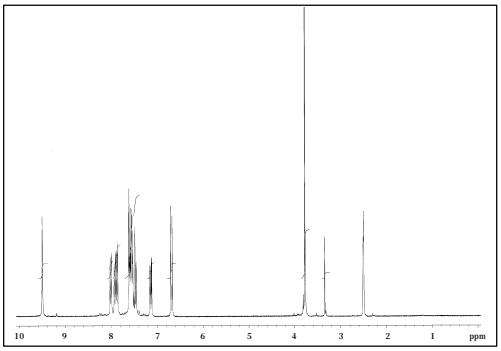


Figure 3. ^{1}H-NMR spectrum of 4-methoxy-*N*-naphthyl-2-nitrophenylamine.

NMP는 반응 후 제거하기가 힘들어 nitrobenzene이 최적 용매로 생각되었다. 반응중의 부반응 생성물과 반응하지 않은 4-methoxy-2-nitroaniline을 제거하기 위해 실리카겔을 충전제로 사용하고 톨루엔을 용매로 사용한 column chromatography 행한 결과 순수한 4-methoxy-*N*-naphthyl-2-nitrophenylamine (2)을 얻었다. Figure 2는 (2)의 IR spectrum이고 Figure 3은 NMR spectrum이다. Figure 2에서 3118 및 3059 cm^{-1}에서의 aromatic C-H stretch, 1520 cm^{-1}에서의 asymmetric N-O stretch band를 확인할 수 있었다. Figure 3에서는 9.5 ppm의 NH proton peak, 8.1-6.6 ppm의 aromatic proton peak 및 3.8 ppm의 methoxy group의 proton peak가 관찰되었다.

니트로 화합물 (2)를 palladium 촉매를 사용하여 환원시켜 4-methoxy-*N*-naphthyl-1,2-phenylenediamine (3)을 얻었고, (3)을 4-fluorobenzoyl chloride와 반응시켜 *N*-(4-fluorobenzoyl)-4-methoxy-*N*′-naphthyl-1,2-phenylenediamine (4)를 합성하였다. (4)를 감압하에 250 ℃에서 6시간 가열하여 2-(4-fluorobenzoyl)-5-methoxy-1-naphthylbenzimidazole (5)로 전환시켰다. 마지막으로 hydrobromic acid를 사용하여 2-(4-fluorobenzoyl)-5-methoxy-1-naphthylbenzimidazole (5)의 methoxy group을 hydroxy group으로 전환시켰다. Figure 4는 2-(4-fluorobenzoyl)-5-hydroxy-1-naphthylbenzimidazole (1)의 IR spectrum으로서 3050 cm^{-1} 부근의 aromatic C-H stretch, 1600 cm^{-1}의 C=N stretch, 1326 cm^{-1}에서의 C-N stretch 흡수 band가 확인되었다. Figure 5는 2-(4-fluorobenzoyl)-5-hydroxy-1-naphthylbenzimidazole (1)의 NMR spectrum인데 3.8 ppm 부근의 methoxy group의 proton peak는 보이지 않고, 9.5 ppm 부근에서 hydroxy group의 proton peak가 관찰되어 methoxy group이 hydroxy group으로 전환되었음을 확인할 수 있었다.

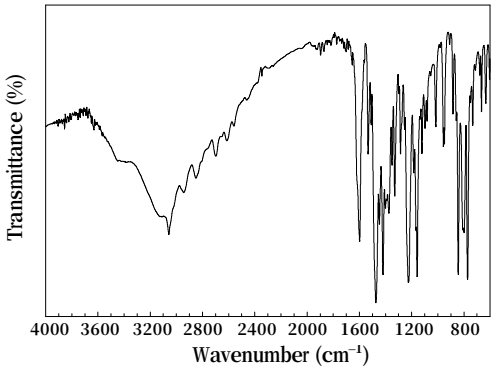


Figure 4. IR spectrum of 2-(4-fluorobenzoyl)-5-hydroxy-1-naphthylbenzimidazole.

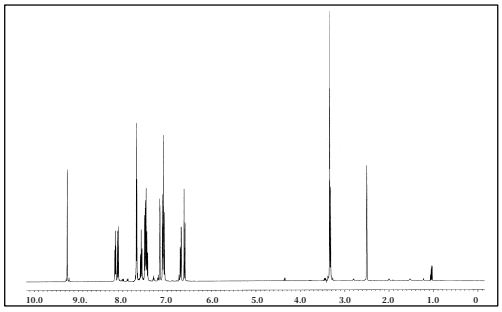
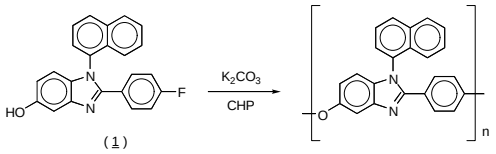


Figure 5. ^{1}H-NMR spectrum of 2-(4-fluorobenzoyl)-5-hydroxy-1-naphthylbenzimidazole.

Poly(*N*-naphthylbenzimidazole)의 중합. 2-(4-Fluorobenzoyl)-5-hydroxy-1-naphthylbenzimidazole (1)을 potassium carbonate를 포함하는 CHP에서 중합시켰다(Scheme 2). CHP는 80 ℃ 이상에서는 물과 섞이지 않아서 중합 용매겸 탈수촉진제로 사용되었다. 2-(4-Fluorobenzoyl)-5-hydroxy-1-naphthylbenzimidazole (1)은 A-B형 단량체로서



Scheme 2.

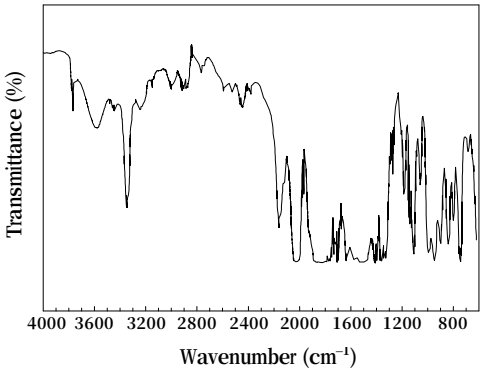


Figure 6. IR spectrum of poly(*N*-naphthylbenzimidazole).

몰비를 조절할 필요가 없었으며, 농도는 15%로 중합을 시켰다. 중합 초기에는 hydroxy기가 potassium carbonate에 의해 반응성이 높은 phenoxide anion으로 전환되었으며, 이때 발생한 물은 질소기류에 의해 제거되었다. 물이 다 제거된 후 친핵치환반응을 촉진시키기 위해 중합온도는 230 ℃로 높여졌으며 중합이 48시간 진행된 후 반응용액의 점도 증가가 관찰되었다. 생성된 poly(*N*-naphtylbenzimidazole)은 acetic acid가 혼합된 메탄올에 침전시키고 끓는 메탄올과 증류수로 잘 세척한 후 진공오븐에서 건조시켰다. Poly(*N*-naphtylbenzimidazole)의 h_{inh}는 0.38 dL/g (30 ℃ in NMP)이었다. Figure 6은 poly(*N*-naphtylbenzimidazole)의 IR spectrum이다. 3000 cm^{-1} 부근의 aromatic C-H stretch, 1600 cm^{-1}의 C=N stretch, 1200 cm^{-1}에서의 C-O stretch 흡수 band가 확인되었다.

Poly(*N*-naphtylbenzimidazole)의 열적 성질을 조사하기 위해 DSC와 TGA 분석을 하였는데 유리전이온도 (T_g)에 해당하는 DSC thermogram (Figure 7)의 불연속이 270 ℃ 부근에서 관찰되었다. 이는 일반적인 폴리벤즈이미다졸의 T_g (450 ℃)에 비해 상당히 낮은 값인데 이는 부피가 큰 나프탈렌 group으로 인해 사슬과 사슬 사이의 거리가 넓어져 poly(*N*-naphtylbenzimidazole) 사슬의 움직임이 용이해졌고, 주사슬에 유연한 ether 연결기가 도입되어 사슬 자체의 유연성이 증가되었기 때문이라 사료된다. TGA thermogram (Figure 8)에서 5% 분해온도는 질소분위기에서 550 ℃, 공기분위기에서 540 ℃로서 우수한 열안정성을 보였다. 이들 값은 poly(*N*-phenylbenzimidazole)에 비해서 약간 낮았는데 이는 벤젠 고리에 비해 나프탈렌 고리가 크기 때문이라 해석된다. 공기분위기에서의 열안정성은 일반적인 폴리벤즈이미다졸에 비해 높았는데 이는 벤즈이미다졸 고리 1 위치의 수소가 나프탈렌으로 치환되었기 때문이라 생각된다.

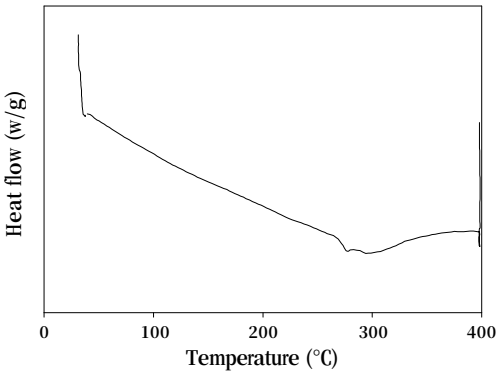


Figure 7. DSC thermogram of poly(*N*-naphthylbenzimidazole).

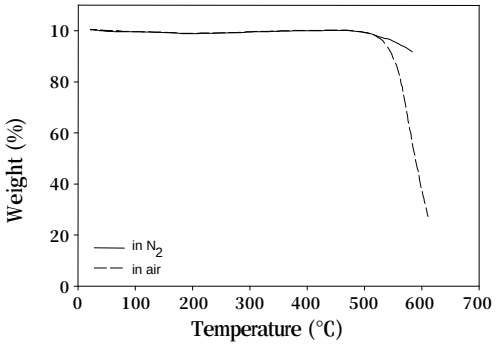


Figure 8. TGA thermogram of poly(N-naphthylbenzimidazole).

결 론

본 연구를 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 4-Methoxy-2-nitroaniline과 1-bromonaphthalene으로부터 naphtyl기를 bulky side group으로 가지며 친핵치환반응에 의해 자가중합이 가능한 A-B type의 새로운 폴리벤즈이미다졸 단량체인 2-(4-fluorobenzoyl)-5-hydroxy-1-naphthylbenzimidazole을 합성하였다.

2. 2-(4-Fluorobenzoyl)-5-hydroxy-1-naphthylbenzimidazole을 CHP 용매에서 중합하여 h_{inh}가 0.38 dL/g인 poly(*N*-naphthylbenzimidazole)을 얻었다.

3. Poly(*N*-naphtylbenzimidazole)의 T_g는 270 ℃였으며 5% 분해온도는 질소분위기에서 550 ℃, 공기분위기에서 540 ℃로서 우수한 열안정성을 보였다.

감사의 글 : 본 연구는 1996년도 교육부 학술연구조성비 (신소재분야)에 의하여 수행되었으며 이에 감사의 뜻을 표합니다.

참 고 문 헌

1. A. Buckley, D. E. Stuet, and G. A Serad, "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", eds. by H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, and G. Menges, vol. 11, p. 571, Wiley, New York, 1988.
2. H. Vogel and C. S. Marvel, *J. Polym. Sci.*, 50, 511 (1961).
3. R. T. Foster and C. S. Marvel, *J. Polym. Sci.*, A3, 417 (1965).
4. H. Vogel and C. S. Marvel, *J. Polym. Sci.*, A1, 1531 (1963).
5. V. V. Korshak, A. L. Rusanov, D. S. Tugushi, and G. M. Cherkasova, *Macromolecules*, 5, 807 (1972).
6. D. M. White, T. Takekoshi, F. J. Aillams, H. M. Relles, P. E. Donahue, H. J. Klopfer, G. R. Loucks, J. S. Manello, R. O. Matthews, and R. W. Schluenz, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 19, 1635 (1981).
7. J. W. Connell and P. M. Hergenrother, *Polym. Prepr., Am Chem. Soc., Div. Polym. Chem.*, 29(1), 172 (1988).
8. J. L. Hedrick and J. W. Labadie, *Macromolecules*, 21, 184 (1988).
9. J. G. Smith, Jr., J. W. Connell, and P. M. Hergenrother, *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.*, 32(1), 646 (1991).
10. J. L. Hedrick and J. W. Labadie, *Macromolecules*, 23, 2854 (1990).
11. R. Q. Brewster and T. Groening, "Organic Syntheses", ed. by A. H. Blatt, vol. II, p. 445, Wiely, New York, 1943.
12. F. W. Harris, B. H. Ahn, and S. Z. D. Cheng, *Polymer*, 34, 3083 (1993).