

전도성 고분자의 합성법

진 정 일

머 리 말

전도성 고분자는 보는 관점에 따라 그 범위가 매우 넓을 수 있으므로, 본고에서는 최근에 특히 커다란 관심의 대상이 되고 있는 polyconjugated organic polymer의 합성만을 다루고 있다. Polyconjugated 구조로는 polyacetylene과 같은 polyenes, poly(*p*-phenylene)으로 대표되는 polyaromatics, poly(*p*-phenylenevinylene) 처럼 방향족 구조와 ene 구조를 함께 갖는 고분자를 대표적인 예로 꼽을 수 있다. 기타 phthalocyanine류¹ 및 폴리아닐린²에 관한 관심도 매우 크지만 이들에 관한 논의는 제외시켰다.

전도성고분자도 다른 경우와 같이 단계중합(축합중합)과 연쇄중합(첨가중합)법을 사용하여 단위체로부터 직접 합성하며, 때에 따라서는 precursor

polymer를 합성한 후 제거, 첨가 및 이성질화등의 최종 반응을 거쳐 목적하는 마지막 고분자를 얻기도 한다(Fig. 1).

본고에서는 앞부분에서 단위체로부터 직접 전도성고분자를 합성하는 방법을 고분자별로 다루었으며, 뒷부분에서는 간접적인 합성법 즉 precursor polymer를 거쳐 최종 polyconjugated polymer를 합성하는 방법을 발표된 문헌을 중심으로 하여 기술하고 있다.

직접 중합에 의한 합성법

폴리아세틸렌

Ziegler촉매를 사용하여 아세틸렌을 최초로 중합한 것은 Natta 연구진인 것 같으나,³ 이는 한낱 역사적 사실에 불과할 뿐, 폴리아세틸렌의 현대적 역사의 전기가 된것은 일본 Shirakawa 연구진이 1970년대 초에 발표한 합성법이라 할 수 있다.⁴ 이들은 $Ti(OC_4H_9)_4 - Al(C_2H_5)_3$ (Al : Ti = 4 : 1)을 비교적 많은 양(250 mmole / ℓ 정도)을 사용하여 액체-기체 계면상에서 아세틸렌을 중합하여 필름형의 고분자를 얻었다. 용매로는 톨루엔과 같은 탄화수소를 사용하였다. 이 방법으로 합성한 폴리아세틸렌을 현재는 Shirakawa polyacetylene 이라 부른다. 중합온도가 높을수록 트랜스형의 수득율이 높고, 낮은 온도에서는 시스 중합체를 얻지만, 후자는 가열하면 쉽게 이성

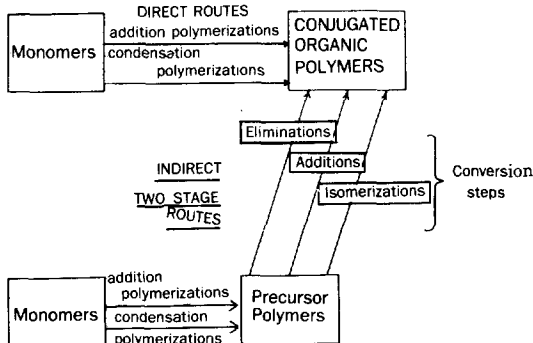


Fig. 1. Outline of possible routes to conjugated organic polymers.

Synthesis of Conducting Polymers

高麗大學校 化學科(Jung-Il Jin, Chemistry Department, College of Sciences, Korea University, 1-Anam Dong, Seoul 136-701, Korea)

질화하여 트랜스형이 된다. 필름의 두께는 아세틸렌 기체의 압력 및 중합시간에 의존한다. 이 합성법으로 얻는 고분자는 겉보기로는 필름같으나 실제로는 엉성하게 마구 엉킨 결정성 섬유소로 되어있다. 따라서 이 중합체의 밀도는 비교적 낮아 $0.3\text{--}0.4\text{ g/cm}^3$ 정도로 폴리아세틸렌 필름이 점유하고 있는 공간의 약 1/3 정도만 중합체 사슬이 차지하고 있다.⁵

Shirakawa 방법에서는 수분은 철저히 배제 하여야 하나, Luttinger 촉매 사용시는 그럴 필요가 없어 편리하다.⁶ Luttinger 촉매는 Ni이나 Co염을 sodium borohydride로 환원하여 만든다.^{6~8} 이 촉매로 합성된 폴리아세틸렌 필름도 섬유소의 집합체이다.

이들 폴리아세틸렌은 쉽게 다리결합하기때문에 염소화나 수소화하여도 불용성인 경우가 대부분이다. 염소화 하거나 수소화한 후 가용성 부분을 추출하여 분자량을 측정한 예가 있으며, 수평균 분자량이 대략 6,000–8,000 정도이다.^{9,10}

이 밖에도 아세틸렌의 중합은 metathesis 촉매에 의하여도 가능하다.¹¹ 흥미있는 또 다른 합성법은 AsF_5 의 사용이다.¹² AsF_5 기체가 들어있는 유리 용기에 아세틸렌 기체를 낮은 온도($-75\sim -198^\circ\text{C}$)에서 주입하여 기액에서 빠른 속도로 시스-폴리아세틸렌이 생기며, 중합과 동시에 AsF_5 에 의한 doping이 일어난다.

폴리아세틸렌은 I_2 로 doping했을 때 전기 전도도는 대략 $10^2\text{ }\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 정도이며,¹³ 물론 그 morphology에 크게 의존한다. Shirakawa와 Luttinger법으로 얻는 폴리아세틸렌보다 분자 및 섬유소의 배향이 더 큰 중합체를 만들면 전기전도성도 커진다. Shirakawa 촉매를 포함하는 비페닐 표면에서 아세틸렌을 중합시키면 분자배향이 매우 큰 영역이 생긴다.¹⁴ 또한 외부장에 의하여 배향시킨 액정에 촉매를 포함시키고 그 표면에서 폴리아세틸렌을 합성시켜서도 배향을 증가시킬 수 있다.¹⁵ 이 필름은 I_2 로 doping 했을 때 $\sigma=12,000\text{ }\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 의 전도성을 보여준다. 배향도 중요하지만 섬유소사이

의 접촉도 매우 중요하며, 섬유소간 접촉이 좋을수록 전도성도 증가한다. 최근 Naarman 등은 정제된 실리콘유에 중합촉매($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4/\text{BuLi}$)를 포함시키고 그 표면에서 아세틸렌을 중합시켜 중합체 섬유소가 밀착한 구조를 얻었으며,¹⁶ 이를 I_2 로 doping했을 때 지금까지 발표된 최고($\sigma=150,000\text{ }\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)의 전기전도성을 갖는다.¹⁷ 이 값에 대하여 몇가지 이유로 이의가 제기되고 있기는 하나,¹⁸ 분자 배향과 섬유소의 밀착의 중요성에는 의심의 여지가 없다.

치환기를 갖는 폴리아세틸렌 및 폴리디아세틸렌

치환기를 갖는 여러 아세틸렌 유도체의 중합이 연구되었으나, 비치환 아세틸렌의 중합에 이용되는 조건하에서는 일반적으로 저분자량의 중합체가 얻어진다. 그러나 Masuda 등¹⁹은 WCl_6 를 사용하여 비교적 분자량이 큰 고분자를 얻었다. 치환기로는 페닐, 알킬, 나프틸, N-카르바졸릴, 3-페난트레닐, 9-안트라세닐, 벤질, 트리플루오로메틸기등이 연구되었다.^{20~27} Katz와 Lee²⁰는 메탈로 카르벤을 촉매로 하여 일치환아세틸렌의 중합을 자세히 연구하였으며, 시클로알킨을 metathesis 중합시킬 때와 같은 메카니즘이 적용된다고 가정하

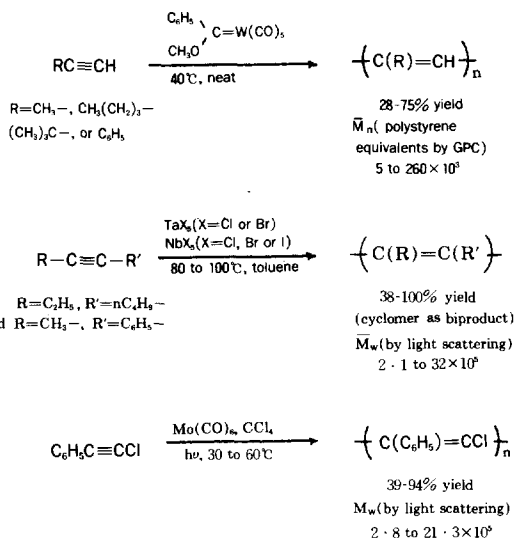
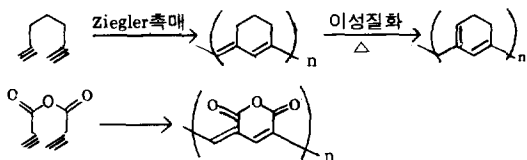


Fig. 2. Examples of polymerization of substituted acetylenes.

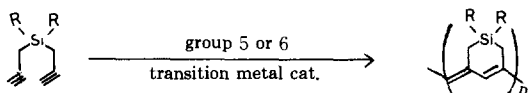
였다. 이 때 벤젠과 시클로옥타테트라엔등이 부산물로 생기며, 성장말단의 **back-biting** 메카니즘에 의하여 이들이 생기는 것 같다.

1,2-이치환아세틸렌도 중합이 가능하며 중합하여 Fig. 2에 보여주었다. 치환기를 갖는 폴리아세틸렌은 가용성으로 분자구조를 밝히기가 용이하다. 그러나 치환기의 존재가 이웃 비닐렌구조의 π -전자간 **overlapping**을 감소시키고, 결과적으로 전기전도성을 떨어뜨리기 때문에 전도성 고분자로서의 관심은 크지 못하다. 치환기를 갖는 아세틸렌간의 공중합²⁰과 아세틸렌 - 프로핀간의 공중합체의 합성도 보고되었다.²⁸

디아세틸렌의 고리화중합에 의한 폴리엔의 합성은 25여년 전에 Stille와 Frey²⁹가 발표하였으나, 잊어지고 있다가 Gibson등³⁰이 다시 이 중합을 자세히 연구하였다. 그 예를 아래에 보여주고 있다.



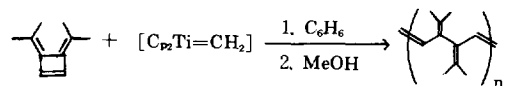
폴리(1,6-헵타디엔)은 1,3-수소이동에 의하여 **conjugation**이 깨지는 구조로 이성질화하며, 알릴 위치에 수소가 없는 산무수물의 카르보닐 구조를 가지면 이같은 이성질화 현상이 일어나지 않는다. 최근 우리나라의 최 등³¹에 의하여도 유사한 단위체를 중합하여 폴리엔 구조를 얻는데 성공하였으며, 이를 I_2 로 **doping**하였을 때 좋은 전도성을 보여주었다.



디인결정의 topochemical 중합,³² Langmuir-Blodgett 단 혹은 다분자막의 중합, 디인구조를 갖는

마크로머를 배향시킨 후 **cross-polymerization**시키는 방법등에 의하여 디인을 중합시킬 수 있다.^{33,34} 그러나 이들 중합체는 전도성 고분자로는 별로 흥미를 끌지 못하고 있으며, 비선형 광학소자로의 성질에 큰 관심을 끌고 있다.

Swager와 Grubbs³⁵는 3,4-diisopropylidenecyclobutene을 titanocene metallocycle 촉매를 사용하여 중합하여 벤젠이나 클로로포름에 녹는 특수한 구조의 중합체를 합성하였다. 이를 I_2 로 **doping**하면 $\sigma=200 \Omega^{-1}cm^{-1}$ 정도의 전도성을 얻을 수 있었다. 그



러나 이 고분자도 폴리아세틸렌처럼 공기에 민감하다.

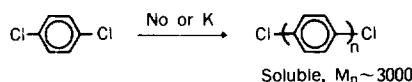
폴리아로마틱스(Polyaromatics)

위에서 보았듯이 폴리아세틸렌류의 합성은 주로 첨가중합법에 의하지만 **polyaromatics**는 주로 **aryl coupling**과 **oxidative polymerization**에 의하여 만든다. **Oxidative polymerization**에는 화학적 방법과 전기화학적 방법이 사용된다. **Polyaromatics**의 대표로 볼 수 있는 **poly(p-phenylene)**은 잘 알려진 여러가지 **aryl coupling**법으로 얻는데 이를 중합하여 Fig. 3에 보여주고 있다.³⁶⁻⁴⁰

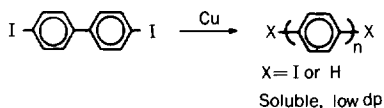
이 중에서 (c)와 (e)법이 고분자량을 얻기에 가장 적합하다. **Wurtz-Fittig** 짝지음반응 (a)와 **Ullmann** 반응(b)는 저분자량의 가용성 중합체를 만들며, **Cu-촉매 디아조짝지음반응**(d)는 원하는 비아릴구조 이외에 소량의 아조결합을 갖는 고분자를 만든다. 이들 반응은 **poly(2,5-thienylene)**,⁴¹ **poly(N-subst. 2,5-pyrrolylene)**⁴² 및 **poly(N-methyl-3,3'-carbazolyl)**⁴³ 같은 헤테로방향족 고분자의 합성에도 사용한다.

Poly(p-phenylene), **PPP**: 폴리(p-페닐렌), **PPP**, 를 만들기 위하여 잘 알려진 여러가지 반응이 시도되었다. 그러나 모든 고리가 파라결합을 하고

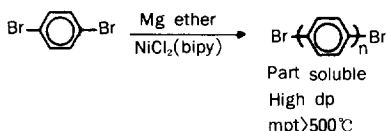
(a) Wurtz-Fittig coupling



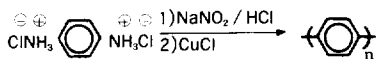
(b) Ullmann coupling



(c) Grignard coupling



(d) Diazonium coupling



(e) Oxidative coupling

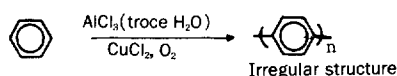
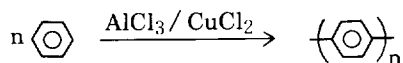


Fig. 3. Application of coupling reactions to polyarylene synthesis.

있는 고분자량 중합체를 얻기는 매우 힘들다. 위에서 말하였듯이 Wurtz-Fittig반응과 Ullmann반응으로는 저분자량 중합체가 얻어질 뿐아니라 불규칙구조를 만든다. 따라서 벤젠을 직접 중합하는 합성법이 중요시되고 있다. 벤젠을 Lewis산 촉매와 산화제가 공존하는 조건에서 중합하여 PPP를 얻으며, AlCl_3 - CuCl_2 combination의 사용이 가장 좋은 결과를 준다.^{40,44~47} 반응온도 37°C에서 30분간 반응시키면 침전물 꼴로 PPP를 얻으며, 이를 pellet으로 만든 후 질소기류하에서 400°C에서 24시간동안 annealing시킨다. (결정구조를 더 완전하게 할 뿐아니라 pellet에 void도 만들어 dopant 분자의 접근을 더 쉽게 한다). 이를 AsF_5 로 doping하면 $500 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 의 전도도를 얻는다.



이 밖에 비스-시클로펜타디엔온과 디알킬벤젠의 Diels-Alder반응,^{48~51} 구리염의 존재하에 비스-디아조 화합물의 분해^{52,53} (Gomberg-Bachmann 반응)에 의한 PPP의 합성도 연구되었다. 후자의 방법에 의하여서는 고리 4-10개당 1개의 아조기와 1개의 염소를 포함하는 중합체가 얻어진다. 이상의 합성법으로는 PPP가 doping되지 않은 상태로 얻어진다. 그러나 MoCl_5 , MoOCl_4 및 FeCl_3 같은 산화제로 벤젠을 중합하여 얻는 PPP는 doping된 상태로 얻어진다.⁵⁴ 따라서 MoCl_4 로 얻은 중합체는 $20 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 의 전도도를 나타낸다.

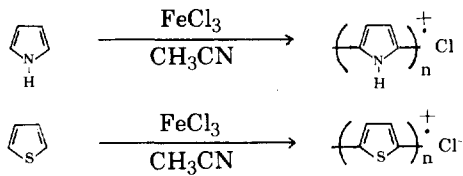
벤젠을 직접 전기화학적으로 중합하여 PPP를 합성한 예도 알려져 있다.⁵⁵ 즉 물이나 KF 존재하에 HF 중에서 벤젠은 중합한다. HF에 벤젠이 소량이나마 용해하기때문에 중합이 가능하다. 이때 0-1.2 V 사이를 연속적으로 voltage sweeping하여 전도성 film을 얻는다. 이외에도 HF- SbF_5 , Et_4NPF_6 -아세토니트릴, Me_4NBF_4 - SO_2 용매계에서 벤젠이나 비페닐을 중합하여 PPP를 얻을 수 있다.^{56~58} 또한 벤젠과 HX 또는 벤젠과 AlCl_3 의 착물을 electrolysis 시켜도 PPP를 얻는다는 보고가 있으며, 이때 anode는 CuCl_2 과 같은 산화제의 역할을 담당한다. 전기화학적 중합에는 폴리 에틸렌이나 폴리프로필렌 cell 중에서 Pt, Au나 carbon working electrode와 Ag-AgCl 혹은 Pd- H_2 reference electrode를 사용한다. 종종 얻어지는 PPP필름이 무정형이고, 필름의 질도 나쁘며, 오르토와 파라위치로 짝지은 페닐렌 단위를 함께 가지고 있어 전도성도 별로 좋지 않다.

폴리피롤과 폴리티오펜 : Polypyrrole과 polythiophene(poly(2,5-thienyl))은 각각 피롤과 티오펜을 화학적으로나 전기화학적으로 oxidative polymerization을 행하여 얻는다. 화학적 산화에 의하여 분말형 고분자가 얻어지나, 전기화학적 방법에서는 전극 표면에 필름형으로 얻는다. 화학적 방법에 의해서 중합할 때에도 고체나 액체 표면에서 중합이 일어나도록 하면 필름형의 고분자를 얻지만 필름의 질이 좋지 못하다.^{59,60} 산화중합제

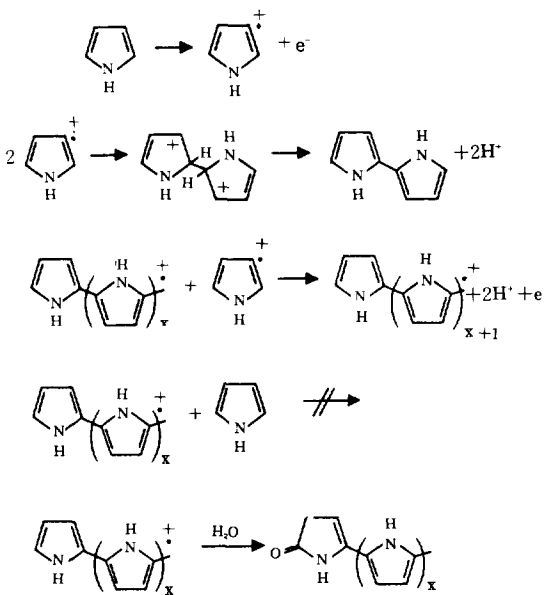
Table 1. Electrochemical Data for Some Aromatic Compounds.

Compound	Peak potential	n
Pyrrole	1.2	2.2-2.4
Bipyrrole	0.55	-
Terpyrrole	0.26	-
Thiophene	2.07	2.06
Bithiophene	1.31	2.22
Terthiophene	1.05	-
Azulene	0.91	2.2
Pyrene	1.23	2.31
Carbazole	1.30	2.45

로는 FeCl_3 와 $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ 가 자주 사용되며 이때 중합체는 doping된 상태로 얻어진다. 전기전도도는 $10^{-2} \sim 10^2 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 가 보고되었다. 중합은 실온에서 빨리 진행되며, 중합이 진전됨에 따라 검은 색의 불용성 침전물이 생긴다. 그외의 산화중합제로는 PbO_2 , 퀴논 및 persulfate 등이 사용되었다.



피롤과 티오펜은 주로 전기화학적 산화중합에 의하여 필름형의 고분자로 만든다. Table 1은 피롤과 티오펜 및 전기화학적중합이 가능한 몇가지 방향족 화합물의 예와 peak potential, 전기소비량(n)을 보여준다.⁶¹ Peak potential이 2.1 V이하인 방향족 화합물은 전기중합(electropolymerization)을 행하며, 일반적으로 친전자성 치환반응을 잘 행하는 화합물이 중합도 잘한다. 또한 양이온라디칼이 전과단계에서 관여하므로 양이온의 안정성이 어느정도 좋아 라디칼착지움반응이 일어날 시간을 줄 수 있어야 한다. 그러나 양이온이 너무 안정하면 오히려 양이온이 전극표면에서 확산해나가 가용성 생성물을 만드는 부작용을 준다. 반



Scheme 1. Electropolymerization of pyrrole.

대로 양이온이 너무 불안정하고 반응성이 크면 용매나 기타 친핵체와 반응하여 중합체를 만들지 못한다. 아래에 보여준 피롤의 전기중합 메카니즘(Scheme 1)을 보면 이를 이해할 수 있으리라 믿는다.⁶²

이 메카니즘을 보면 전극표면주위 물질의 친핵성과 라디칼과의 반응성이 중합에 많은 영향을 미치리라는 점을 쉽게 판단할 수 있다. 따라서 많은 경우 용매로는 CH_3CN 과 같은 비양성자성 용매를 사용하며, 전해질의 선택에는 용해도, 분자 회합도, 친핵성등을 고려하여야 하며 테트라알킬 암모늄염이 자주 사용된다. 리튬염도 유기용매에 꽤 잘 녹지만, 비양성자성 용매중에서 분자회합을 강하게 하기 때문에 사용하지 않는다. 친핵성이 큰 수산화물, 시안화물, 초산염 및 벤조산염등은 좋은 필름을 만들지 못한다.

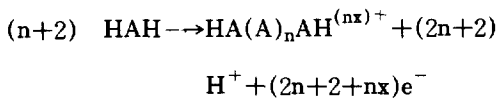
Counterelectrode를 working electrode 및 reference electrode와 분리한 전극계를 사용할 때 가장 양질의 필름이 얻어지며, Pt이나 Au전극이 자주 사용된다. 단위체 1몰당 전기화학적 stoichiometry는 2.06~2.5 Faraday(n)로 2.0는 중합도가 큰 중합체를 만들에 해당하며, 2.0보다 큰 나머지 값

Table 2. Solvent Effects of the Quality of the Generated Polypyrrole Films.

Solvent / electrolyte (0.1M) ^a	Film quality	Conductivity ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)
Acetonitrile / tetraethylammonium tetrafluoroborate	Good film	50
Acetonitrile / toluenesulfonic acid	Good film	50
Acetonitrile / tetraethylammonium tetrafluoroborate plus 1.0M pyridine	No film	—
Methylene chloride / tetrabutylammonium tetrafluoroborate	Good film	50
Butanone / tetrabutylammonium tetrafluoroborate	Good film	40
Propylene carbonate / tetrabutylammonium tetrafluoroborate	Good film	50
Dimethylformamide / tetraethylammonium tetrafluoroborate	No film	—
Dimethylformamide / toluenesulfonic acid	Good film	20
Dimethylsulfoxide / tetraethylammonium tetrafluoroborate	No film	—
Hexamethylphosphoramide / tetraethylammonium tetrafluoroborate	No film	—
Ethanol / tetrabutylammonium tetrafluoroborate	Rough, flaky	0.2
Ethanol / toluenesulfonic acid	Good film	3
Ethanol / sulfuric acid	Good film	3
Ethanol / phosphoric acid	No film	—
Ethanol / hydrochloric acid	Thin, very low yield	—

^aPyrrole(0.01 M) was oxidized on a platinum electrode.

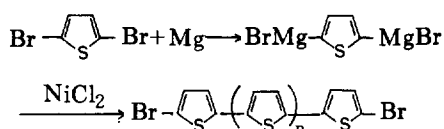
즉 0.06~0.5는 생긴 중합체의 산화에 해당한다. 방향족 단위체를 HAH라 나타내면 반응식은 다음과 같다.



많은 경우 중합도를 모르나 낮게는 약 10으로부터 높게는 100 정도가 되지않나 추산된다.^{63,64} Table 2는 전기중합법으로 만든 폴리피롤 필름의 질과 전도성이 용매와 전해질에 어떻게 의존하는가를 보여준다.⁶⁵

일반적으로 친핵성이 낮은 음이온이 양질의 필름을 만든다. 피롤의 질소나 고리에 치환기를 가지면 중합체의 전기전도도는 감소한다.

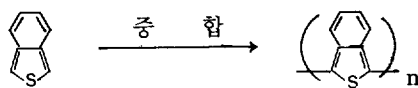
티오펜을 화학적으로 중합시킬 때는 황산, FeCl_3 와 Ziegler 촉매등을 사용한다.^{66,67} 그러나 산촉매로 얻은 중합체는 티오펜과 테트라히드로티오펜 구조를 교대로 갖는다.^{68,69} Ni 염을 사용하여 2,5-디브로모티오펜의 짝지움반응을 행하여도 폴리(2,5-티에닐렌)을 얻는다.⁷⁰ 우선 2,5-디브로모티오펜을 THF 중에서 Mg과 반응시켜 Grignard 시약을 만든 후 THF에 녹인 nickel acetylacetonate나 NiCl_2 용액과 섞어 4시간여 동안 저어준 후 methanol-HCl 용액에 부어 중합체를 얻는다.



이밖에 티오펜은 AsF_5 로도 중합이 가능하다.⁷¹ 화학적 방법으로 합성된 폴리티오펜은 doping 후 $10^{-2} \sim 10^1 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 정도의 전도성을 갖는다. 이들은 불용성이라 중합중 침전물꼴로 생긴다. 이

에 비하여, 전기화학적중합에 의하여는 폴리피롤 때처럼 전극에 부착된 필름형으로 얻는다.^{72~74} Table 3은 티오펜 및 티오펜유도체를 전기중합했을때의 전도성을 비교하고 있다. 음이온에 따라 $10^{-2} \sim 10^2 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 의 넓은 범위의 전도성을 보여 주며, 일반적으로 화학적으로 합성했을 때보다 약간 전도성이 크다. Doping된 폴리티오펜 필름은 산, 알칼리와 유기용매에 비교적 안정하며, 두꺼운 필름의 경우는 80°C 에서 몇시간 두어도 전도성에 변화가 없다.

Heeger등^{75,76}은 isonaphthene을 양이온 중합(CH_2Cl_2 중에서 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 사용)이나 전기중합법(CH_3CN 중에서 Bu_4NPF_6 를 전해질로 사용)에 의하여 투명한 고분자를 얻었으며, doping 후 $50 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 정도의 전도도를 가졌다. 폴리이소나프텐은 폴리티오펜의 유도체로 볼 수 있다.



Naitoh⁷⁷는 최근에 2,2'-thienylpyrrole을 전기화학적으로 중합(니트로벤젠 중에서 $\text{Bu}_4\text{NH}_2\text{SO}_4$ 사용)하여 폴리티에닐피롤을 합성하였으나 티오펜구조와 피롤구조가 어떤 순서로 결합되어 있는지는 아직 모른다.

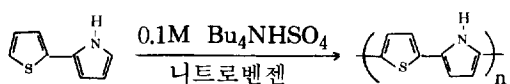
Table 3. Electrochemical Data for Some Conducting Polythiophene Films.

Polymerized monomer	Anion	$\sigma(\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$	Oxidation level
Thiophene	BF_4^-	0.02	0.06
—	BF_4^-	0.1	0.05
—	BF_4^-	10-20	0.3
—	PF_6^-	0.02	0.06
—	ClO_4^-	0.3	0.13
—	ClO_4^-	10-20	0.3
—	SO_4^{2-}	10^{-4}	0.1
—	TCNQ^-	10^{-4}	0.02
—	CF_3SO_3^-	10-20	0.3
Bithiophene	SO_4^{2-}	0.1	0.22
3-Methyithiophene	PF_6^-	1	0.12
—	ClO_4^-	10-30	0.25
—	CF_3SO_3^-	30-100	0.30
3,4-Dimethylthiophene	CF_3SO_3^-	10-50	0.3

Table 4. Properties of Polymeric Perchlorates Derived from Aromatic Monomers.

Monomer		Polymer			
Compound	$E_{pa}(\text{V})$ monomer	$E_{pa}(\text{V})$ polymer	Elemental composition	Conductivity $\sigma_{300\text{K}}(\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$	Density (floatation)(g/cm ³)
Azulene (C_{10}H_8)	+0.91	+0.65-0.70	$(\text{C}_{10}\text{H}_{6.5}(\text{ClO}_4)_{0.25})$	$10^{-2}-1$	1.35
Pyrene ($\text{C}_{16}\text{H}_{10}$)	+1.23	+1.1	$(\text{C}_{16}\text{H}_{12})(\text{ClO}_4)_{0.31}$	$10^{-1}-1^a$	1.34
Carbazole ($\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}$)	+1.30	+0.95	$(\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{H}_1)(\text{ClO}_4)_{0.45}$	10^{-3a}	1.36

^aPressed films.



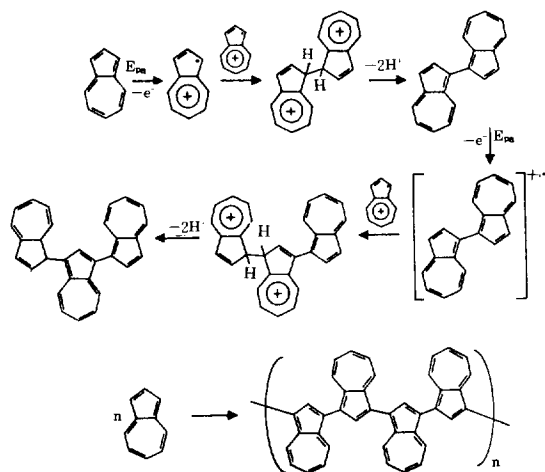
기타 Polyaromatics : 폴리아줄렌,^{78,79} 폴리카르바줄,⁷⁹ 폴리인돌^{80,81} 및 폴리피렌^{79,82}도 각각의 단위체를 전기중합에 의하여 필름형으로 얻는다. Table 4는 이들의 전도성 및 기타 성질을 보여준다. 폴리인돌의 화학구조는 아직 분명치 않으며 필름이 잘 부서지고 $10^{-2} \sim 10^{-3} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 의 전도성을 갖는다.

폴리아줄렌의 생성 메카니즘이 아래의 Scheme 2와 같다고 제안된 바 있으며, 그 구조로 보아 poly(1,3-azulenediyl)임을 알 수 있다.

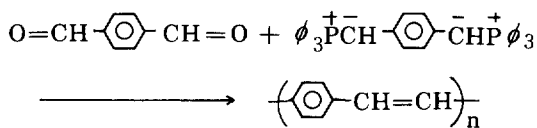
방향족 구조와 엔구조가 Conjugation하고 있는 중합체

방향족 구조와 ene구조가 짝지어있는 중합체의 대표적인 예는 poly(*p*-phenylenevinylene), PPV와 poly(2,5-thienylenevinylene), PTV가 있다. 이들은 Wittig 반응과 precursor polymer를 거치는 간접적 방법으로 합성이 가능하며, 후자에 관해서는 다음 절에서 다루고 여기서는 전자만 설명한다.

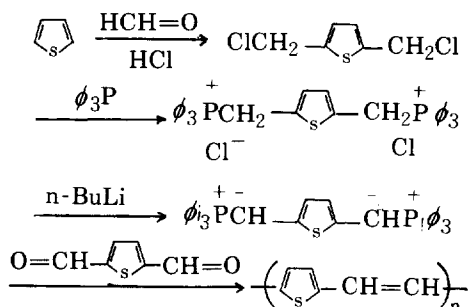
PPV는 다음식과 같이 Wittig 반응으로 합성한다.⁸³ PPV는 불용성이므로 분말형의 침전으로 얻는다. 중합도가 3-8 밖에 안되는 저분자량 중합



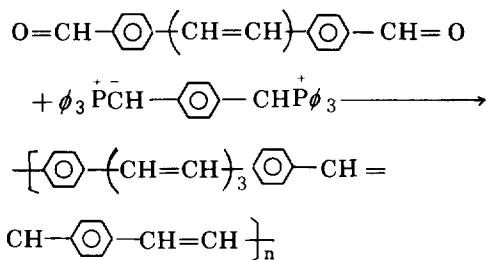
Scheme 2. Electropolymerization of azulene.



체로 얻어지며, AsF₅로 doping하면 $3 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 정도의 전도도를 얻는다. PTV도 PPV와 같은 방법으로 합성한다.⁸⁴⁻⁸⁷ 1,4-페닐렌기나 2,5-티에닐렌기에 비닐렌기가 2개 또는 그 이상 연속적으로 결합된 반복단위를 갖는 공중합체도 합성되었다.

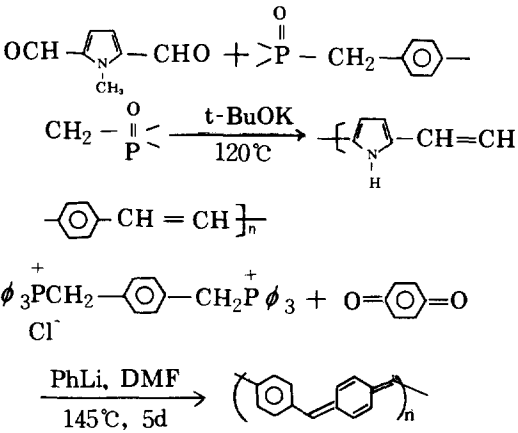


필자의 연구실에서도 방향족구조사이에 세계의 비닐렌기를 갖는 공중합체를 합성하였다.⁸⁷ Wittig 법으로 합성한 PPV는 I₂로 doping이 별로 되지 않으며 $<10^{-9} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 정도의 낮은 전도성을 보여 주지만, 다음의 중합체는 I₂로 doping하면 $1 \times 10^{-4} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 정도까지 커진다. 즉 비닐렌기가 페닐렌기 사이에 여러개 있으면 I₂로 doping이 쉬워지고 따라서 doping 후 전도성도 커짐을 암시한다.



MacDiarmid 등⁸⁸은 *N*-methypyrrole-2,5-dicarboxaldehyde 와 1,4-xylylene diphosphonate를 반응하여 일종의 공중합체로 볼 수 있는 poly(*N*-

methylpyrrole-2,5-vinylene-1,4-phenylenevinylene)을 합성하였다. 이 중합체를 I₂로 doping하여 10⁻¹ Scm⁻¹의 전도성을 얻었다. 이 밖에 poly(*p*-phenylene methide) 단위를 포함하는 전도성 조성도도 Wittig 반응으로 합성할 수 있으나, 이 때는 수소원자의 제거도 동시에 일어나는 것 같다.⁸⁹

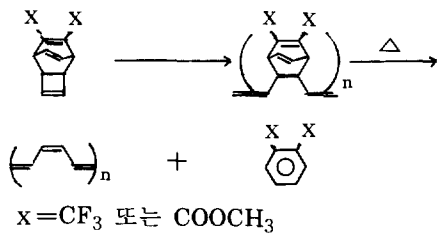


Precursor를 통한 합성법

폴리아세틸렌

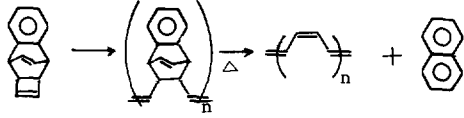
역사적으로 불 때 폴리염화비닐(PVC)를 가열하여 염화수소를 제거시켜 폴리아세틸렌을 합성하는 방법은 전도성 고분자의 합성을 위해서가 아니고, PVC의 구조내지 반응성 연구의 일환으로 행해졌다.⁹⁰ 그러나 지금까지의 연구결과를 보면 HCl 제거시 다리결합 형성등의 부반응이 수반될 뿐만 아니라, PVC 사슬 자체의 구조에 불규칙성이 있어 최종생성물의 전기적 특성은 아세틸렌의 중합으로 얻은 조성보다 훨씬 뒤진다. 폴리(1,4-부타디엔)을 염소화시킨 후 염화수소 제거반응을 행하여도 폴리아세틸렌이 얻어진다.⁹¹

Durham process^{92~94} 라고 알려진 방법에서는 시클로옥타테트라엔과 알킨의 thermal cyclo- addition 반응으로 얻은 출발물을 WCl₆, MoCl₅, metallocarbene을 촉매로 사용하는 ring-opening metathesis 중합법으로 우선 가용성 prepolymer를 얻는다. 이 prepolymer는 발열성 제거반응에 의해



여 트랜스-폴리아세틸렌이 된다. 이 prepolymer의 열분해 연구결과에 의하면 우선 시스-고분자가 생긴후 열이성질화에 의하여 트랜스형으로 변하는 것 같다.

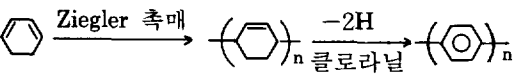
Prepolymer를 solution casting하여 얻은 필름을 가열하여 필름형의 폴리아세틸렌을 얻는데, 이렇게 하여 얻는 폴리아세틸렌은 무정형이며 I₂로 doping(≠ CHI_{0.27})했을때 10 Ω⁻¹cm⁻¹ 정도의 전도성을 얻는다. 물론 film을 stretching한 상태에서 제거반응을 행하면 결정성 조성을 얻는다.⁹⁵ Prepolymer의 열안정성이 별로 좋지않아 (반감기가 26℃에서 20여 시간) 저온에서 다루어야 하



는 번거러움이 있으나, 그 구조를 변경시키면 실온에서는 안정하고 70℃정도에서 쉽게 제거반응을 행하는 prepolymer를 얻는다.

폴리(*p*-페닐렌)

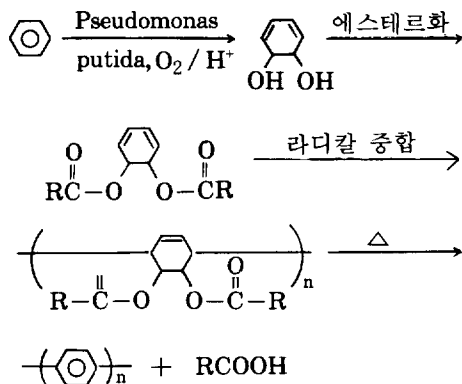
약 30여년전에 Marvel과 Hartzell⁹⁶은 1,3-cyclohexadiene을 Ziegler 촉매로 중합한 후 수소 제거반응을 행하여 poly(*p*-phenylene)을 합성하



였다. Precursor polymer를 고분자량으로 얻을 수 있는 장점은 있으나 수소제거반응의 최적화가 쉽지 않은 단점이 있다.

최근에 유전자조작과 미생물의 metabolism을

결합시켜 PPP를 합성하는 매우 흥미있는 발표가 있었다.⁹⁷ 즉 *Pseudomonas putida*라는 미생물은 벤젠을 카테콜로 바꾸는 대사를 행하며, 이때 5,6-dihydroxycyclohexa-1,3-diene을 중간체로 거친다. 유전자조작을 통하여 이 디엔중간체를 카테콜로 변화시키는 능력을 제거하면 이 미생물은 5,6-디히드록시-1,3-시클로헥사디엔까지만 만든다. 이를 유기용매로 추출한 후 벤조산이나 아세트산으로

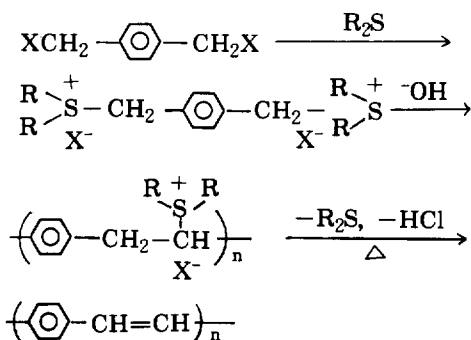


에스테르화 한후 자유라디칼 중합을 행하여 precursor polymer를 만든다. 이를 가열하면 카르복시산의 제거반응이 일어나 동시에 PPP를 얻는다.

Precursor polymer의 중합도는 600-1,000이나 되며, 여러가지 유기용매에 녹는다.

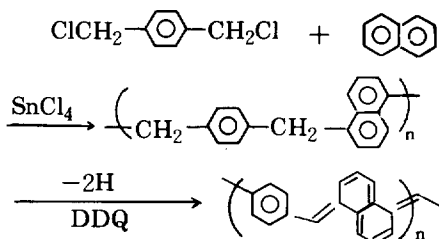
Poly(arylenevinylene)류

Poly(*p*-phenylenevinylene), PPV은 여러해 전에 전도성 고분자로의 응용과는 관계없이 전혀 다른 목적으로 합성되었다. 우선 α,α' -디브로모(혹은 디클로로)-*p*-크실렌을 황화디알킬과 반응시



켜 술포늄염을 만든다. 이 염을 실온이나 그 이하에서 염기와 반응시켜 수용성의 polyelectrolyte prepolymer를 만든다. 이 중합체를 수용액에서 casting하여 필름을 만든 후 200℃ 이상으로 가열하여 HCl과 황화디알킬을 제거함으로써 최종 PPV를 얻는다.⁹⁸ 이 방법은 PPV 이외에도 PPV 공중합체 및 poly(2,5-thienylenevinylene)과 그 공중합체의 합성에도 이용되었다.^{99,100}

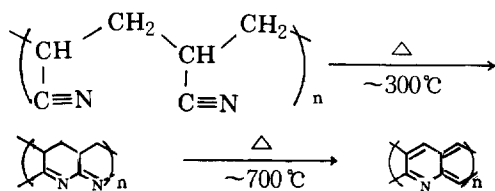
나프탈렌을 α,α' -디클로로-*p*-크실렌으로 알킬화시켜 크실렌구조와 나프탈렌구조가 메틸렌기에 의하여 연결된 precursor polymer를 만든 후, 수소 제거반응을 행하여 새로운 고분자를 만들 수 있



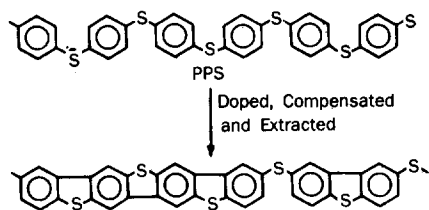
다.¹⁰¹ 이 중합체는 AsFs로 doping했을 때 10^6 Scm^{-1} 의 전도성을 보여준다.

기타 중합체

폴리아크릴로니트릴을 열분해시켜 탄소섬유를 만드는 공정은 현재 널리 사용되고 있다.^{102,103} 최종 조성의 전도성은 열분해 조건에 크게 의존한다.



폴리(*p*-황화페닐렌), PPS는 매우 안정하며, 용해와 용융이 가능한 열가소성 중합체이다.^{104,105} 이 중합체를 AsF₅와 같은 강한 전자받게로 doping하면 전기전도성이 크게 증가한다 ($\sigma \sim 1 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$).¹⁰⁶



Scheme 3. Structural change of PPS during AsF_5 doping.

동시에 용융성과 용해성을 잃으며, 화학적 구조에 변화가 생긴다 (Scheme 3).

맺 음 말

이상에서 대표적인 전도성 고분자의 합성법을 개관하였다. 앞에서 다룬 구조를 여러가지로 변형하거나 유도체, 공중합체 등을 합성한 예도 많으나 이들에 관한 서술은 최소한으로 하였다. 그러나 이들의 합성법도 별다른 점이 없다. 대부분의 전도성 고분자는 불용성, 불용성을 갖기때문에 다루기 힘든 공통점을 지니며, 그들의 구조, 합성조건 및 방법에 따라 분말, 필름 및 섬유형으로 얻는다. 위에서 살펴보았듯이 지금까지 사용된 합성법은 그 종류에 있어 비교적 소수에 지나지 않으며, 고분자의 구조에 있어서도 마찬가지다. 그러나 새로운 조성을 만들거나 새로운 합성법을 찾는 것에 못지않게 합성되는 고분자의 구조적 특징을 조절할 수 있는 능력도 매우 중요하다. 즉 고분자 사슬의 배향 및 효과적인 상호접촉, dopant의 용이한 접근 등도 매우 중요한 인자이다. Precursor polymer를 거치는 간접적 중합법은 최종 고분자를 원하는 꼴로 얻을 수 있는 커다란 장점이 있어 계속 커다란 관심을 끌 것이 예상되며, 그에 덧붙여 분자배향을 이룰 수 있는 장점이 있어 앞으로도 새로운 간접적 합성법이 계속 연구될 전망이다. 앞으로 전도성이 큰 중합체의 발견도 중요하지만, 안전하고 가공성이 좋은 조성의 발견도 그에 버금가게 중요하다는 점을 지적하고 싶다.

참 고 문 헌

1. C. W. Dirk, T. Inabe, K. F. Schoch, Jr., and T. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 1539(1983); D. W. Kalina, J. W. Lyding, M. T. Ratajack, C. R. Kannewurf, and T. J. Mark, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 7854(1980); C. J. Schramm, R. R. Scaringe, D. R. Stojakovic, B. M. Hoffman, J. A. Ibers, and T. J. Marks, *ibid.*, **102**, 6702(1980).
2. J.-C. Chiang and A. G. MacDiarmid, *Synth. Met.*, **13**, 193(1986); A. G. MacDiarmid, J. C. Chiang, and A. F. Richter, *ibid.*, **18**, 285 (1987).
3. G. Natta, G. Mazzanti and P. Corrandini, *Atti Accad. Naz. Lincei Cl. Sci. Fis. Mat. Nat. Rend.*, **25**, 2(1958).
4. T. Ito, H. Shirakawa, and S. Ikeda, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **12**, 11(1974).
5. G. Lieser, G. Wegner, W. Müller, V. Enkelmann, and W. H. Meyer, *Makromol. Chem. Rap. Commun.*, **1**, 627(1980).
6. L. B. Luttinger, *J. Org. Chem.*, **27**, 1591(1962).
7. W. E. Daniels, *J. Org. Chem.*, **29**, 2936(1964).
8. G. Lieser, G. Wegner, W. Müller, and V. Enkelmann, *Makromol. Chem. Rap. Commun.*, **1**, 621(1980).
9. H. Shirakawa, M. Sato, A. Hamano, S. Kawakami, K. Soga, and S. Ikeda, *Macromolecules*, **13**, 457(1980).
10. G. Wegener, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **20**, 361(1981).
11. M. Aldissi, C. Linaga, F. Schue, L. Giral, J. M. Fabre, and M. Rolland, *Polymer*, **23**, 243, 246 (1982).
12. K. Soga, Y. Kobayashi, S. Ikeda, and S. I. Kawakami, *J. Chem. Soc., Commun.*, 931 (1980).

13. C. K. Chiang, M. A. Druy, S. C. Gau, A. J. Heeger, E. J. Louis, A. G. MacDermid, Y. W. Park, and H. Shirakawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 1013(1978).
14. T. Woerner, A. G. MacDermid, and A. J. Heeger, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* **20**, 305(1982).
15. K. Akagi, S. Katayama, H. Shirakawa, K. Araya, A. Mukoh, and T. Narahara, *Synth. Met.*, **17**, 241(1987).
16. H. Naarmann, *Synth. Met.*, **17**, 223(1987).
17. H. Naarmann, Symposium on Conducting Polymers : Their Emergence and Future, Amer. Chem. Soc. Meeting, Denver, Co, April 8-9, 1987.
18. Y. W. Park, C. Park, Y. S. Lee, C. O. Yoon, H. Shirakawa, Y. Suezaki, and A. Akagi, *Solid State Commun.*, in press.
19. T. Masuda, T. Hasegawa, and T. Higashimura, *Macromolecules*, **7**, 728(1974).
20. T. J. Katz and S. J. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 422(1980) ; T. J. Katz, S. J. Lee, and M. A. Shippey, *J. Mol. Cat.*, **8**, 219(1980).
21. C. I. Simionescu, S. Dumitrescu, V. Percec, I. Negulescu, and I. Diaconu, International Symposium on Macromolecules, O' Harva and C. G. Overberger, eds. Wiley, New York, 1976, p.201
22. C. I. Simionescu, S. Dumitrescu and V. Percec, *Polym. J.*, **8**, 139, 313(1976).
23. C. I. Simionescu, S. Dumitrescu, and V. Percec, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **15**, 2893 (1977).
24. C. I. Simionescu, S. Dumitrescu, and M. Grigoras, *Eur. Polym. J.*, **14**, 1051(1978).
25. C. I. Simionescu, S. Dumitrescu, M. Grigoras, and I. Negulescu, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A13**, 203(1979).
26. K-I, Hasegawa, *Eur. Polym. J.*, **13**, 47(1977).
27. M. Rubner and W. Deits, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **20**, 2043(1982).
28. J. C. W. Chien, G. E. Wnek, F. E. Karasz, and J. S. Hirsch, *Macromolecules*, **14**, 479 (1981).
29. J. K. Stille and D. A. Freg, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1697(1961).
30. H. W. Gibson, A. J. Epstein, H. Ronmelmann, D. B. Tanner, X-Q. Yang, and J. M. Pochan, *J. Phys. Paris. Colloque C3*. C63-651(1983), J. M. Pochan, D. F. Pochan, and H. W. Gibson, *Polymer*, **22**, 1367(1981).
31. 김윤희, 갈영순, 최삼권, 한국고분자학회, 1987년도 추계총회, 연구논문초록 및 일정표, p. 163.
32. G. Wegner, *Pure Appl. Chem.*, **49**, 443(1977).
33. D. Naegele, J. B. Lande, and H. Ringsdorf, *Macromolecules*, **10**, 1339 (1977).
34. M. Thahir and J. B. Lando, *Macromolecules*, **16**, 143(1983).
35. T. M. Swager and H. Grubbs, *Polym. Materials Sci. Engr.*, **55**, 323(1986).
36. G. Edwards and G. Goldfinger, *J. Polym. Sci.*, **16**, 589(1955).
37. G. K. Noren and J. K. Stille, *Macromol. Rev.*, **5**, 385(1971).
38. T. Yamamoto, Y. Hayashi, and A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **51**, 2091(1978).
39. A. A. Berlin, V. I. Liogonku, and V. P. Parnini, *J. Polym. Sci.*, **55**, 675(1961).
40. P. Kovacic and A. Kyriakis, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 454(1963).
41. P. Lin and L. Dudek, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **18**, 2869(1980) ; C. E. Brown, I. Khoury, M. D. Bezoari, and P. Kovacic, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **20**, 1697 (1982).

42. I. Khoury, P. Kovacic, and H. M. Gilow, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **19**, 395(1981).
43. S. T. Wellinghoff, T. Kedrowski, and H. Ishida, Presented at Conference Internationale sur la Physique et la Chimie des Polymères Conducteurs, Les Arcs, France, December, 1982.
44. P. Kovacic and C. Wu, *J. Polym. Sci.*, **47**, 45(1960).
45. P. Kovacic and F. W. Koch, *J. Org. Chem.*, **28**, 1864(1963).
46. P. Kovacic, F. W. Koch, and C. E. Stephan, *J. Polym. Sci.*, **A2**, 1193(1964).
47. P. Kovacic and J. Oziomek, *J. Org. Chem.*, **29**, 100(1964).
48. N. Kitajima, Y. Hakone, and Y. One, *Chem. Lett.*, 871(1982).
49. H. Mukamol, F. W. Harris, and J. K. Stille, *J. Polym. Sci.*, **5**, 2721(1967).
50. J. K. Stille, R. O. Rakutis, H. Makamol, and F. W. Harris, *Macromolecules*, **1**, 431 (1968).
51. J. K. Stille and Y. Gillians, *Macromolecules*, **4**, 515(1971).
52. A. A. Berlin, *J. Polym. Sci.*, **55**, 621(1961).
53. A. A. Berlin, V. A. Kiogronkii and V. P. Parini, *J. Polym. Sci.*, **55**, 675(1961).
54. M. L. Larson and F. W. Moore, *Inorg Chem.*, **5**, 801(1966).
55. A. F. Shepard and B. F. Dannels, *J. Polym. Sci.*, **4**, 511(1966).
56. G. Brilmyer and R. Jasinski, *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 1950(1982).
57. T. Osa, A. Yildiz and T. Kuwana, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 3994(1969).
58. M. Delamar, P.-C. Lacaze, J.-Y. Dumousseau, and J.-E. Dubois, *Electrochim. Acta*, **27**, 61 (1982).
59. G. B. Street, T. C. Clarke, M. Krounbi, K. K. Kanazawa, V. Lee, P. Pfluger, J. C. Scott, and G. Weiser, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **83**, 253(1982).
60. M. Salmon, K. K. Kanazawa, A. F. Diaz, and M. Krounbi, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **20**, 187(1982).
61. Terje A. Skotheim ed., 'Handbook of Conducting Polymers', Vol.1, Marcel Dekker, New York, 1986, p. 83.
62. E. M. Genies, G. Bidan, and A. Diaz, *Electrochem. Soc.*, **149**, 101(1983).
63. A. F. Diaz, J. I. Crowley, J. Bargon, G. P. Gardini, and J. B. Torrance, *J. Electroanal. Chem.*, **121**, 355(1981).
64. A. Nazzari and G. B. Street, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 84(1983).
65. Referene 61, p.88.
66. V. Meyer, *Chem. Ber.*, **16**, 1465(1983).
67. A. V. Topchiev, Y. Y. Goldfact, and B. A. Krentsel, *Vysokomol. Soedin.*, **3**, 870 (1961).
68. P. Kovacic and K. N. McFarland, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **17**, 1963(1979).
69. S. L. Mersel, G. C. Johnson, and H. D. Hartough, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1910(1950).
70. T. Yamamoto, K. Sanechika, and A. Yamamoto, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **18**, 9(1980).
71. G. Kossmehl and G. Chatzitheodorou, *Makromol. Chem. Rap. Commun.*, **2**, 551(1981); *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **83**, 291(1982).
72. R. J. Waltman, A. F. Diaz and J. Bargon, *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 1452(1984).
73. G. P. Gardini, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **15**, 95(1973) and references therein.
74. S. Hotta, T. Hosaka, and W. Shimotsuna, *Synth. Met.*, **6**, 69(1983).
75. F. Wual, M. Kobayashi, and A. J. Heeger, *J. Org. Chem.*, **49**, 3382(1984).

76. M. Kobagashi, N. Colaneri, M. Boysel, F. Wudl, and A. J. Heeger, *J. Chem. Phys.*, **82**, 5717(1985).
77. S. Naitoh, *Synth. Met.*, **18**, 237(1987).
78. J. Bargon, S. Mohamand, and R. J. Waltman, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **93**, 279(1983).
79. J. Bargon, S. Mohamand, and R. J. Waltman, *IBM J. Res. Dev.*, **27**, 330(1983).
80. G. Tourillon and F. Garnier, *J. Electroanal. Chem.*, **82**, 1459(1983).
81. R. J. Waltman, J. Bargon, and A. Diaz, *J. Phys. Chem.*, **88**, 4343(1984).
82. M. E. Peover and B. S. White, *J. Electroanal. Chem.*, **13**, 93(1967).
83. G. E. Wnek, J. C. W. Chien, F. E. Karasz, and C. P. Lillya, *Polymer*, **20**, 1441(1984).
84. I. Schopov and C. Jossifov, *Makromol. Chem.*, **183**, 1123(1982).
85. G. Kossmehl, M. Haertel, and G. Manecke, *Makromol. Chem.*, **131**, 15(1970).
86. G. Kossmehl, M. Haertel, and G. Manecke, *Makromol. Chem.*, **131**, 37(1970).
87. M. Haertel, G. Kossmehl, G. Manecke, W. Wille, D. Woehle, and D. Zerper, *Angew. Makromol. Chem.*, **29130**, 307(1973).
87. J.-I. Jin, unpublished results.
88. K. Y. Jen, M. P. Cava, W.-S. Huang, and A. G. MacDiarmid, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1502(1983).
89. K. Al-Jumah and J. E. Fernandez, *Macromolecules*, **20**, 1177(1987).
90. C. S. Marvel, J. H. Sample, and M. F. Roy, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 3241(1939).
91. G. Drefahl, H. H. Horhold, and E. Hesse, *East German Patent*, **50**, 954(1966); *Chem. Abstracts*, **66**, 86117r(1966).
92. J. H. Edwards and W. J. Feast, *Polymer*, **21**, 595(1980).
93. J. H. Edwards, W. J. Feast, and D. C. Bott, *Polymer*, **25**, 395(1984).
94. D. C. Bott, C. K. Chai, J. H. Edwards, W. J. Feast, R. H. Friend, and M. E. Horton, *J. Phys. Colloq. C3, Suppl. 6*, **44**, C3-143(1983).
95. D. E. White and D. C. Bott, *Polym. Commun.*, **25**, 98(1984).
96. C. S. Marvel, and G. E. Hartzell, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 448(1959).
97. D. G. H. Ballard, A. Courtis, I. M. Shirley, and S. C. Taylor, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 954(1983).
98. D. R. Gagnon, J. D. Capistran, F. E. Karasz, R. W. Lenz, and S. Antoun, *Polymer*, **28**, 567(1987).
99. C.-C. Han, R. W. Lenz, and F. E. Karasz, *Polym. Commun.*, **28**, 261(1987).
100. H. -K. Shim, J. -I. Jin, and R. W. Lenz, *Makromol. Chem.*, in press.
101. K. Al-Jumah and J. E. Fernandez, *Macromolecules*, **20**, 1181(1987).
102. N. Grassie and I. C. McNeill, *J. Polym. Sci.*, **27**, 707(1958).
103. J. Manassen and J. Wallach, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2671(1965).
104. J. T. Edmonds, Jr. and H. W. Hill, Jr., U. S. Pat. 3354129(1967).
105. R. W. Lenz, C. E. Handlovitz, and H. A. Smith, *J. Polym. Sci.*, **58**, 351(1962).
106. R. L. Elsenbaumer and L. W. Shacklette, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **20**, 1781(1982).