

## 새로운 폴리(2,2,2-트리플루오로포스파젠) 이오노머의 합성 및 특성

진 정 일\* · 이 영 훈\* · 윤 경 근\*<sup>+</sup> · 손 연 수\*\*

\* 고려대학교 화학과, \*\* 한국과학기술원 무기화학연구소, + (주)코오롱그룹 중앙연구소 제1연구소  
(1993년 3월 22일 접수)

### Synthesis and Characterization of Poly(2,2,2-trifluoroethoxy- phosphazene) Ionomers

Jung-Il Jin\*, Young-Hun Lee\*, Kyung-Keun Yoon\*<sup>+</sup>, and Youn-Soo Shon\*\*

\*Chemistry Department, College of Science, Korea University, Seoul 136-701, Korea

\*\*Inorganic Chemistry Lab., Korea Institute of Science and Technology, Seoul 130-650, Korea

\*<sup>+</sup>Polymer Research & Development, Central Research Institute, Kolon, Yongin 449-910, Korea

(Received March 22, 1993)

**요 약 :** 2,2,2-트리플루오로에톡시기 및 p-카르복시페닐기를 갖는 새로운 폴리포스파젠 공중합체를 합성하였다. <sup>1</sup>H-NMR 분석에 의하면 카르복시산 에스테르가 28몰% 함유되어 있음을 알 수 있었다. 이 카르복시산 에스테르기를 카르복시산으로 바꾸고 Ba(OH)<sub>2</sub>와 Sr(OH)<sub>2</sub>를 이용하여 중화반응시켜 이오노머의 형성 가능성을 검토하였다. 주사율이 비교적 극성이기 때문에 비교적 높은 급속 이온 농도(~10 mole %)에서 ionic cluster가 생김을 알 수 있었다. 이 이오노머들은 DMF 혹은 THF 등에 용해되었으며, T<sub>g</sub>가 105~108°C로 비교적 높았다.

**Abstract :** A polyphosphazene copolymer containing both 2,2,2-trifluoroethoxy and p-carboxyphenyl units was newly synthesized. According to <sup>1</sup>H-NMR analysis carboxylic ester content of the polymer was 28 mole %, and the ester groups were converted to carboxylic acid. This polymer was neutralized using varying amounts of Ba(OH)<sub>2</sub> and Sr(OH)<sub>2</sub>, and the possible formation of ionomers was studied. It was found that about one third of the carboxylic acid groups was necessary to be neutralized before the formation of ionic clusters. The ionomers were soluble in DMF and THF. They showed relatively high T<sub>g</sub> values of about 110°C.

### 서 론

일반적으로 고분자 사슬에 10 mole % 내외의 무기 이온들이 결합된 고분자를 이오노머라고 부른

다.<sup>1~4</sup> 이 이오노머의 성질은 주사율의 종류와 이온의 함량, 양이온이나 음이온의 종류에 따라 달라진다. 이오노머의 뛰어난 물리적 성질은 이온들의 움직임에 의한 물리적 다리결합 때문이다. 이온들은 임

계농도 이상에서는 멀티플렛(multiplets)과 클러스터(clusters)로 존재하는데, 멀티플렛은 이온쌍들이 8~20개가 모인 형태이고 이 멀티플렛이 모여서 클러스터를 만든다.<sup>5</sup> 클러스터 형성에 영향을 주는 요인으로는 고분자의 극성, 이온함량, 온도 등이 있다. 이러한 이오노머의 대표적 예인 DuPont사의 Surlyn<sup>1</sup>은 나트륨염과 아연염으로 이루어져 있으며 유연성이 뛰어나고 강인한 열가소성 수지의 성질을 갖고 있다.

한편 포스파젠 고분자는 -P=N-의 구조를 갖는, 주사슬이 P와 N으로 이루어진 고분자로서 다양한 결사슬 및 작용기를 포함시켜 여러가지 성질을 나타낼 수 있게 구조를 변형시킬 수 있기 때문에 고분자 화학에서 흥미를 끌어들였다. 가장 일반적인 기능성 포스파젠은 Allcock 등<sup>6,7</sup>에 의해서 보고된 고리삼합체의 고리열림 중합후 결사슬작용기의 치환반응으로 만든다. 선형의 모체고분자 poly(dichlorophosphazene)은 무색 투명한 탄성체이나 수분존재하에서는 가수분해를 통한 경화가 빠른 속도로 일어나고, 계속된 가수분해에 의해 인산염, 암모늄염으로 분해된다. 그러나 염소원자를 다른 친핵성 유기치환체로 치환시키면 가수분해에 안정한 포스파젠 고분자를 얻을 수 있고, 치환체의 종류에 따라 탄성중합체,<sup>8</sup> 액정고분자,<sup>9</sup> 전도성고분자<sup>10</sup> 등 다양한 성질을 갖는 고분자를 합성할 수 있다는 장점을 갖고 있다.

본 연구에서는 내유성이 강하고, 저온에서의 유연성이 뛰어난 poly(trifluoroethoxyphosphazene)에 카르복시산기를 도입하여 공중합체를 합성한 후 그 카르복시산기를 금속이온으로 중화하여 polyphosphazene 이오노머를 합성할 수 있는지를 알아보고 그 특성을 살펴보았다.

## 실 험

**시 약.** Phosphonitrilic chloride trimer(Aldrich Co.)는 승화(70°C, 0.1 torr)하여 사용하였으며, THF(Junsei Co.)는 나트륨과 벤조페논으로 환류시켜서 증류하여 바로 사용하였다.<sup>11</sup> 또 ethyl 4-hydroxybenzoate(Junsei Co.)는 정제없이 진공진조후 사용하였고, 2,2,2-trifluoroethanol(Aldrich Co.)은 정제없이 사용하였다. Potassium t-butoxide는 potassium과 t-butanol(Junsei Co.)로 합성하여 사용하였다.

기 기. 적외선 분광기로는 Mattson사의 Alpha Centauri FT-IR Spectrophotometer를 이용하였고, 핵자기 공명 분석에는 Bruker AM300(300 MHz)을 이용하였다. 열적성질을 관찰하기 위해서 DuPont사의 910 DSC를 이용하였고, 승온속도는 10°C/min으로 질소 기류하에서 측정을 행하였다. X-선 회절곡선은 Rigaku Geiger Flex D-max III<sub>a</sub> 기종을 사용하여 니켈필터가 부착된 CuKα(λ=1.542 Å)선을 광원으로 하여 얻었으며, 전자현미경 사진은 JEM-100 CX II Transmission Electron Microscopy를 사용하여 중합체의 얇은 필름을 grid에 입혀 얻었다.

**Poly(dichlorophosphazene)(1)의 합성<sup>9</sup>.** 정제된 고리삼합체(녹는점 : 113°C) 15.0 g(0.13 mole)을 진공진조시킨 앰플에 넣고, 0.1 torr에서 10분간 탈기체시킨 후 질소가스를 충전한 다음 앰플을 진공 밀봉하였다. 이 앰플을 250°C oil bath에 담구어 10시간 동안 중합시켰다. 중합이 끝난후 중합반응 혼합물을 65°C oil bath에서 10시간 동안 승화시켜 미반응 고리삼합체를 제거하였다.

**Poly[bis(trifluoroethoxy)phosphazene-co-bis(4-ethoxycarbonylphenoxy)phosphazene](2)의 합성<sup>12,13</sup>.** 질소기류하에서 1ℓ 사구 플라스크에 mechanical stirrer를 장치하고 ethyl 4-hydroxybenzoate 9.97 g(6.0×10<sup>-2</sup>mole)과 나트륨 1.38 g(6.0×10<sup>-2</sup>mole)을 THF 100 ml에서 반응시켜 salt를 합성한 후, 앞에서 승화법으로 정제한 poly(dichlorophosphazene) 12.0 g(0.11 mole)을 THF에 녹인 용액을 주사기를 이용하여 사구플라스크에 적가한 뒤 전 혼합물을 6시간 환류시켰다. 온도를 실온으로 낮춘 후 2,2,2-trifluoroethanol 17.61 g(1.76×10<sup>-1</sup>mole)과 나트륨 4.04 g(1.76×10<sup>-1</sup>mole)을 THF 50 ml에서 반응시켜 sodium 2,2,2-trifluoroethoxide를 합성하여 주사기를 이용하여 적가하고, 실온에서 14

시간 더 반응시켰다. 반응후 또다시 ethyl 4-hydroxybenzoate 5.00 g( $3.01 \times 10^{-2}$  mole)과 나트륨 0.69 g( $3.0 \times 10^{-2}$  mole)을 THF 50 ml에서 반응시켜 sodium 2,2,2-trifluoroethoxide를 만들어 적가하고 24 시간 동안 환류시켰다. 반응이 끝난뒤 용액을 감압 증류하여 30 ml 정도로 농축시킨 다음 2ℓ 증류수에 침전시켰다. 증류수로 침전물을 여러번 씻은 다음 아세톤에 녹이고, 40% ethanol/water(v/v) 혼합용액에 재침전한 후 걸러서 진공하에 건조시켰다. 생성물을 아세톤에 녹인 후 아세트산에틸/헥산 1:1 (v/v) 용액을 전개액으로 한 TLC 분석법에 의하여 고리삼합체가 없음을 확인하였다. 생성물은 20.0 g (수득율 60%)이었다. (수득율 60%)이었다.

$^1\text{H-NMR}$ (Acetone- $d_6$ ) :  $\delta$  7.80~8.20(2H, 방향족), 7.10~7.30(2H, 방향족), 4.30(2H $\times$ 3.57,  $-\text{OCH}_2\text{CF}_3$ 와  $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.35(3H,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ),  $^{31}\text{P-NMR}$ (Acetone- $d_6$ ) :  $\delta$ -4.9( $(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{P}=\text{N}$ ), -10.1( $(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5\text{O})\text{P}=\text{N}$ ), -15.5( $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{P}=\text{N}$ ), IR(필름) : 1721(C=O, 신축진동), 1283(P=N/P-O, 신축진동), 1075( $-\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_3$ , 신축진동), 657  $\text{cm}^{-1}$  ( $-\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_3$ , 굽힘진동)

**Poly[bis(2,2,2-trifluoroethoxy)phosphazene-co-bis(4-carboxyphenoxy)phosphazene](3)의 합성**<sup>12</sup>. 삼구플라스크에 THF 100 ml, potassium t-butoxide 8.9 g( $7.9 \times 10^{-2}$  mole)과 중합체 2 10.0 g( $3.1 \times 10^{-2}$  mole)을 THF 500 ml에 녹인 용액을 가하고, 실온에서 40시간 반응시켰다. 반응이 끝난 다음 0.1 M HCl 용액 1ℓ에 반응물을 가하여 침전을 얻은 후 증류수로 여러번 씻고 거른 다음 진공하에서 건조하였다. 생성물은 8.90 g(수율 91%)였다.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- $d_6$ ) :  $\delta$  8.20~7.90(2H, 방향족), 7.40~7.15(2H, 방향족), 4.30(2H $\times$ 2.57,  $-\text{OCH}_2\text{CF}_3$ ). IR(NaCl상의 필름) ; 2400~3500(O-H, 신축진동), 1705(C=O, 신축진동), 1290  $\text{cm}^{-1}$  (P=N/P-O, 신축진동)

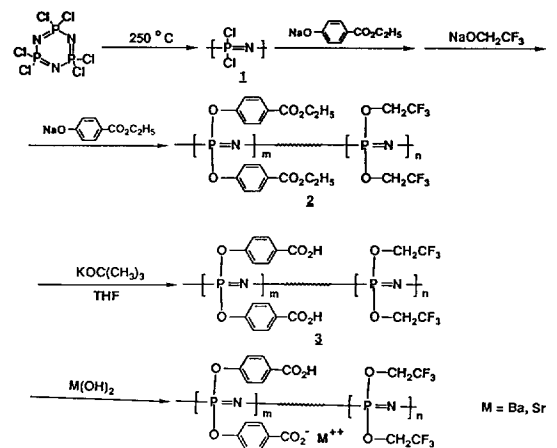
**중합체의 Ba 및 Sr Ionomer 합성.** Ba-ionomer의 경우에는 중합체 3과  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (중합체의 평

균반복단위에 대하여 12 mole %, 10 mole % 및 7 mole %를 사용)로 중화반응시켜 얻었으며, Sr-ionomer의 경우에는 중합체 3과  $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (12 mole %)를 반응시켜 합성하였다. 그 대표적인 예로 12 mole % Ba-이오노머의 합성방법을 서술하겠다. 중합체 3 1.00g( $3.15 \times 10^{-3}$  mole)과  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  0.12 g( $3.78 \times 10^{-4}$  mole)을 THF 20 ml를 가한 후 실온에서 48시간 동안 중화시켰다. 중화반응도중  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 가 서서히 녹는 현상을 관찰할 수 있었다. 반응이 끝난 후 감압증류하여 THF를 제거한 후 메탄올로 씻고 진공건조하여 Ba-ionomer를 얻었다.

IR(NaCl상의 필름) ; 2400~3600(COOH, 신축진동), 1705(C=O, 신축진동), 1550 and 1400(COOBa, 신축진동), 1290  $\text{cm}^{-1}$ (P=N/P-O, 신축진동)

### 결과 및 고찰

**중합체의 합성.** 주사슬이 P와 N으로 이루어진 polyphosphazene 고분자에 카복시산기를 도입하고 그 산을  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 로 중화하여 새로운 polyphosphazene ionomer를 합성하였다. 이들 ionomer의 합성경로는 다음과 같다.



중합체 **2**의 NMR 스펙트럼에서 benzene의 수소와  $-CH_3$ 의 수소 그리고  $-OCH_2CF_3$ 의 수소를 비교 분석한 결과 ethyl 4-hydroxybenzoate가 28 mole % 치환되었음을 알 수 있었다.

또한 중합체 **2**의  $^{31}P$ -NMR 분광분석에서  $-4.8$ ,  $-10.1$ ,  $-15.6$  ppm에서 3개의 peak를 확인할 수 있었다. 이중  $-4.8$  ppm의 peak는 양쪽에 trifluoroethoxy기가 치환된 구조단위의 P의 공명 peak이고,  $-15.6$  ppm의 peak는 P의 양쪽에 ethyl 4-hydroxybenzoate기가 치환된 구조단위 때문에 나타나는 공명 peak이다. 그리고  $-10.1$  ppm에서 나온 peak는 한쪽은 trifluoroethoxy기가 다른 한쪽은 ethyl 4-hydroxybenzoate기가 치환된 구조단위의 P에 의한 공명 peak이다.<sup>10,13</sup>

중합체 **3**의 경우  $^1H$ -NMR 스펙트럼에서  $\delta$  4.30의 peak가 줄어들고  $\delta$  1.35 ppm의  $-OCH_2CH_3$ 의  $-CH_3$  수소에 대한 peak가 나타나지 않는 것을 확인하였다.  $\delta$  4.30의 peak는  $-OCH_2CF_3$ 의  $CH_2$ 와  $OCH_2CH_3$ 의  $CH_2$ 가 겹쳐서 나온 peak로  $OCH_2CH_3$ 의  $CH_2$ 가 없어짐에 따라 전체적으로 peak의 크기가 줄어들었다. 또한 IR 스펙트럼에서는  $2400\sim 3600\text{ cm}^{-1}$ 에서 acid의 O-H 신축진동 흡수띠를 확인할 수 있었으며,  $1705\text{ cm}^{-1}$ 에서 carbonyl의 신축진동 흡수띠를 확인할 수 있었다. 따라서 카르복시산 에틸에스테르기가 거의 정량적으로 가수분해되어 카르복시산으로 되었음을 알 수 있었다.

Ba-ionomer의 경우 IR 스펙트럼에서  $1705\text{ cm}^{-1}$ 의 carbonyl기의 신축진동 흡수띠가 줄어들고  $1550\text{ cm}^{-1}$ 과  $1400\text{ cm}^{-1}$ 에서 카르복시산염의 새로운 C-O 신축진동 흡수띠를 확인할 수 있었다. 이 흡수띠는 카르복시산기가  $Ba(OH)_2$ 에 의하여 중화되어  $Ba^{2+}$  염으로 존재하기 때문이다.<sup>15,16</sup> Sr-ionomer의 경우에도 IR 스펙트럼에서  $1555\text{ cm}^{-1}$ 과  $1395\text{ cm}^{-1}$ 에서 카르복시산염의 새로운 C-O 신축진동 흡수띠를 확인할 수 있었다.

중합체의 성질. 합성한 중합체의 경우 모든 중합체가 THF, DMF 등에 쉽게 용해되었다. 그리고 중합체 **2**의 경우  $30\pm 0.1^\circ\text{C}$ 로 유지된 항온조에서 0.2

g/dL의 농도를 갖는 용액을 Ubbelohde 점성도계로 측정된 결과 고유점도 값이 1.9로 비교적 높은 분자량이 합성되었음을 예측할 수 있었다.

이들의 열적성질을 살펴보면 중합체 **2**의 경우  $T_g$ 가  $-36^\circ\text{C}$ 였으며,  $T_m$ 은 관찰할 수 없었다. 이로 미루어 중합체 **2**는 무정형 중합체임을 알 수 있었다. 중합체 **3**의 경우  $T_g$ 는  $-15^\circ\text{C}$ 였으며,  $T_m$ 은 마찬가지로 관찰되지 않았고,  $T_1$ 에 해당하는 peak가  $54^\circ\text{C}$ 에서 관찰되었다.<sup>6</sup> 중합체 **3**은 카르복시산기를 갖고 있으므로 사슬간 수소결합이 가능하기 때문에  $T_g$  값이  $-36^\circ\text{C}$ 에서  $-15^\circ\text{C}$ 로 증가했다고 생각한다. Ba-이오노머(12 mole %)의 경우  $T_g$ 는  $108^\circ\text{C}$ 로 증가하였고, Sr-이오노머(12 mole %)의 경우에도 Ba-이오노머와 비슷하게  $115^\circ\text{C}$ 에서  $T_g$ 를 보여주었다. 이와 같은  $T_g$ 값의 커다란 상승은 ionic multiplet와 cluster의 형성으로 사슬 세그먼트의 운동이 속박받게 되기 때문이다. 또한 중화되지 않고 남아 있는 카르복시산기에 기인한 수소결합도 이에 기여하였으리라 믿는다. 그러나  $54^\circ\text{C}$ 에서 관찰되었던 열전이는 거의 변화없이 관찰되는 것으로 보아 이 전이는 이온집합체의 형성에 무관한 분자운동에 기인하는 것으로 보인다. 이 전이에 대한 완전한 해석은 아직 분명치 않으며, 이 전이에 대한 논란은 지금도 계속되고 있다.<sup>6</sup>

Ba 및 Sr-ionomer의 X-ray Diffractogram과 Transmission Electron Microscopy(TEM). 광각 X-선 분석 및 투과전자현미경(TEM) 분석을 통하여 합성한 ionomer들의 구조를 조사하였다. Fig. 1은 이들의 wide angle X-ray diffractogram으로 보여주고 있다.  $Ba^{++}$ 을 12 mole % 포함하는 ionomer의 경우  $2\theta=10^\circ$ ( $d=8.8\text{ \AA}$ ) 및  $21^\circ$ ( $d=4.2\text{ \AA}$ )에서 2개의 회절피이크를 보여주는데 비하여,  $Sr^{++}$ 을 12 mole % 포함하는 조성은  $2\theta=9.5^\circ$ ( $d=9.3\text{ \AA}$ ),  $12^\circ$ ( $d=7.4\text{ \AA}$ ) 및  $20.9^\circ$ ( $d=4.3\text{ \AA}$ )에서 회절피이크를 보여준다. 이중  $2\theta\approx 21^\circ$ 에서 나타나는 피이크는 분자사슬간 거리에 해당하는 회절피이크로  $Ba^{++}$ 이나  $Sr^{++}$ 을 포함하지 않는 카르복시산 형태의 고분자에서도 관찰된다. 그러나 기타 그보다 작은 회절각에서 나

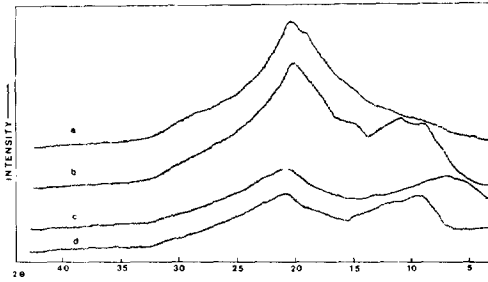


Fig. 1. Wide angle X-ray diffractograms of (a) poly([bis(2,2,2-trifluoroethoxy)phosphazene-co-bis(carboxyphenoxy)phosphazene] (b) 12 mole % Ba-ionomer, (c) 10 mole % Ba-ionomer and (d) 12 mole % Sr-ionomer.

타나는 피이크는 몇개의 이온들이 모여 있는 multiplet의 존재를 말해준다.<sup>2</sup> 한편  $Ba^{++}$  이온을 10 mole% 포함하는 ionomer는  $2\theta = 7^\circ$  ( $d = 12.6\text{\AA}$ )에서 diffraction peak를 보여주며, 이는 12 mole%의  $Ba^{++}$ 을 포함하는 경우보다 평균 multiplet의 크기가 큼을 암시한다.

이들 계에 multiplet보다 더 큰 cluster의 존재는 small angle X-선 회절로 알아볼 수 있겠으나, 본 연구에서는 투과전자현미경분석(Fig. 2)에 의하였다. 전자현미경사진에 의하면 12 mole % Ba-ionomer에서 cluster의 크기는  $200 \sim 1000\text{\AA}$ 인데 비하여 10 mole %  $Ba^{++}$  조성에서는  $200 \sim 2000\text{\AA}$ 으로 전자보다 커다란 cluster가 존재함을 알 수 있다. 이와 같이 multiplet 혹은 cluster의 크기가 12 mole % Ba-ionomer에서 보다 10 mole % Ba-ionomer에서 더 큰 것은 아직 확실하게 설명을 할 수 없으나, 아마도 이온농도가 어느 임계농도 이상으로 증가하면 aggregate의 크기를 증가시키기보다는 aggregate의 수를 증가시켜 결과적으로 크기를 감소시키는 것으로 추측된다. 이점에 대하여는 더 연구가 필요하다고 믿는다. 그러나  $Ba^{++}$ 의 함량이 7 mole %일때 cluster의 존재는 전자현미경 분석으로 확인할 수 없었다. 따라서 본 연구에서 다루고 있는 polyphosphazene 유도체의 경우  $Ba^{++}$ 의 농도가 대략 10 mole%는 되어야 ionomer가 형성됨을 알 수 있다. 이 농도는 비교적 큰 값으로, 주사슬이 극성고분자인 경우

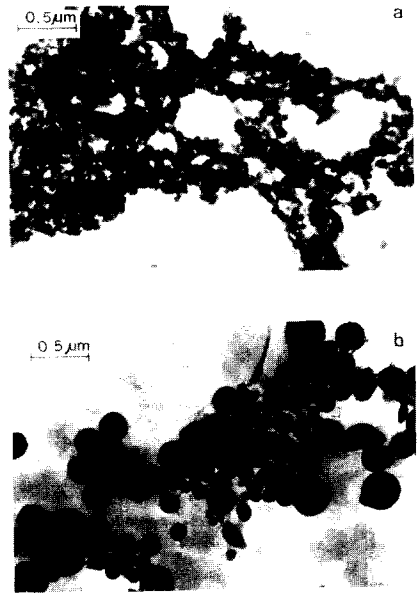


Fig. 2. Electron micrographs of  $Ba(OH)_2$ -neutralized polyphosphazene ionomer. (a) 12 mole %, (b) 10 mole % Ba-ionomer

금속이온의 농도가 비교적 높아야 ionic cluster 즉 ionomer가 형성되는 다른 관찰들<sup>1,2</sup>과 일치한다고 볼 수 있다. 이와 같은 현상은 다음과 같이 설명할 수 있다. 즉, 비극성고분자의 경우 이들 고분자 사이의 인력이 크지 않을 뿐아니라 소량의 금속이온을 첨가하여도 이들 금속이온들과 고분자사슬간의 상호작용이 약하므로 이온들 사이의 이온성 aggregation이 일어나기 쉽다. 그러나, 극성고분자의 경우 적은 양의 이온은 고분자의 극성구조에 의하여 어느정도 안정화될 수 있어 aggregation 형성이 관찰되지 않지만, 많은 양의 금속이온을 포함시켜야 금속이온들간의 이온결합성 aggregate 형성 경향이 고분자사슬에 의한 이온들의 안정화능력을 증가하여 ionic aggregation이 만들어지게 된다. 끝으로  $Sr^{++}$ 을 12 mole % 포함하는 고분자도  $Ba^{++}$ 을 포함하는 경우와 유사한 TEM 사진을 보여주었으며, cluster 크기는  $100 \sim 1000\text{\AA}$ 이었다.

## 결 론

Ionomer의 성질을 갖는 polyphosphazene을 처음으로 합성하여 그 성질 및 구조를 살펴보았다. 이 polyphosphazene 이오노머들은 THF, DMF 등에 쉽게 용해되어 가공성이 매우 뛰어나음을 알 수 있었다.  $T_g$ 는  $108\sim 115^\circ$ 로 polyphosphazene 주사슬을 갖는 고분자로 비교적 높은  $T_g$ 를 보여주었다. 그리고 이오노머 고분자의 필수요건인 이온들의 aggregation을 wide angle X-ray diffractogram과 TEM으로 확인할 수 있었다.

**감사의 글 :** 이 연구가 과학기술처의 지원으로 수행된 것에 대해 깊이 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. J. Holliday, "Ionic Polymer", Wiley, New York, 1975.
2. R. D. Lundberg, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Wiley, New York, Vol. 8, 1985, p. 393.
3. C. L. Richard, A. Register and S. L. Cooper, *Polymer*, **30**, 1227 (1989).
4. D. J. Yarusso and S. L. Cooper, *Macromolecules*, **16**, 1871 (1983).
5. A. Eisenberg, *Macromolecules*, **3**, 146 (1970).
6. H. R. Allock, "Phosphrous-Nitrogen Compound", Academic Press, New York, 1972.
7. H. R. Allock, *Chem. Rev.*, **72**, 315 (1972).
8. H. R. Allock, *Science*, **193**, 1214 (1976).
9. H. R. Allock and C. Kim, *Macromolecules*, **23**, 3881 (1990).
10. H. R. Allock, M. L. Levin and P. E. Austin, *Inorg. Chem.*, **25**, 2281 (1986).
11. D. P. Perrin and W. L. F. Armarego, "Purification of Laboratory Chemicals", 3rd Ed., Pergamon Press, New York, 1988, p. 356.
12. H. R. Allock and S. Kwon, *Macromolecules*, **22**, 75 (1989).
13. S. Cohen, M. C. Bano, K. B. Visscher, M. Chow, H. R. Alcock and R. Langer, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 7832 (1990).
14. H. R. Allock, G. S. McDonnell and J. L. Desorcie, *Macromolecules*, **23**, 3873 (1990).
15. D. L. Pavia, G. M. Lampman and G. S. Kriz, "Introduction to Spectroscopy ; a Guide for Student of Organic Chemistry", W. B. Saunders Company Press, London, 1979, p. 68.
16. M. M. Coleman, J. Y. Lee and P. C. Painter, *Macromolecules*, **23**, 2339 (1990).