

## 단신(Notes)

### $\eta^3$ -알릴 Pd(II) 화합물/MAO 촉매를 이용한 노보넨 중합

윤근병\* · 이동호†

한국전자통신연구원 기반기술연구소 광접속모듈팀  
(2004년 2월 2일 접수, 2004년 5월 20일 채택)

### Polymerization of Norbornene with $\eta^3$ -Allyl Pd(II) Complexes/MAO Catalysts

Keun Byoung Yoon\* and Dong Ho Lee†

\*Optical Interconnection Team, Electronics and  
Telecommunications Research Institute,

161 Gajeong-Dong, Yuseong-Gu, Daejeon, 305-350, Korea  
Department of Polymer Science, Kyungpook National University,  
1370 Sankyug-dong, Boog-du, Daegu, 702-701, Korea

†e-mail : kbyoon@etri.re.kr

(Received February 2, 2004; accepted May 20, 2004)

## 1. 서론

비닐 형태의 부가중합에 의해 생성된 비결정 폴리노보넨은 주사슬이 고리화합물로 이루어져 있으며, 높은 고체 밀도와 유리 전이 온도를 나타내며, 낮은 유전상수를 가지는 특징이 있다.<sup>1</sup>

광학적으로 폴리노보넨은 낮은 투과손실을 가지고 있는데, 광통신 대역인 850 nm에서 삽입 손실이 0.1 dB/cm이고, 복굴절이 0.001을 나타내어 광결합 소자 및 광소자에 응용이 기대된다.<sup>2</sup> 이는 주사슬의 고리화합물에 의해 결정화되지 않아, 유리 전이 온도가 280 °C로 높으면서 비결정의 투명성을 가지기 때문이다.

노보넨 및 노보넨 유도체는 다양한 형태의 중합 방법이 적용되고 있는데, 대표적인 중합방법이 메타세시스(ring opening metathesis polymerization) 중합법이다.<sup>3</sup> 하지만 이 방법으로 제조한 폴리노보넨은 주사슬에 탄소 이중결합이 존재하여 고분자 사슬간 가교반응이 일어나므로 탄성재료로 응용되고 있다.

라디칼 또는 양이온 중합에 의해 2,7-탄소 결합 구조를 가진 폴리노보넨을 얻을 수 있지만, 재배열과 교환반응이 용이하게 일어나 분자량이 아주 낮은 단점이 있다.<sup>4,5</sup>

후전이 금속 촉매를 이용한 중합에서는 2,3-탄소 결합 구조를 가지는 고분자량의 비결정 폴리노보넨을 얻을 수 있다. 이러한 비닐 형태의 중합으로 얻은 폴리노보넨은 비결정 상태에서의 밀도가 높아 높은 유리 전이 온도를 가지며, 화학적으로 안정하며, 낮은 복굴절률을 가짐으로 광학재료로 응용이 되고 있다.<sup>6</sup> 최근에 비닐 형태의 중합은 4족 메탈로센 촉매와 메틸알루미늄옥산 공촉매를 사용하거나, 후전이 금속 촉매를 알코올 또는 수용액 상에서 노보넨 및 그 유도체의 중합에 대한 연구결과가 발표되었다.<sup>7,8</sup> Risse, Novak, Goodall 등은 새로운 구조의 후전이 금속 촉매를 사용한 부가중합으로 폴리노보넨에 대한 결과를 발표하였다.<sup>9-11</sup> 대부분의 후전이 금속 촉매는 중합활성이 낮으며, 생성 폴리노보넨의 분자량이 낮은 단점이 있다.

본 연구에서는 후전이 금속 화합물과 메틸알루미늄옥산 공촉매로 사용하여 노보넨 중합을 행하였다. 팔라듐(II) 화합물의 리간드 구조에 따른 촉매활성 및 분자량의 변화를 조사하여 나타내었다. 그리고 노보넨과 1-옥텐의 공중합에서 중합활성과 분자량의 변화를 조사하였다.

## 2. 실험

촉매 및 공촉매. 촉매로 사용한 팔라듐(II) 화합물은 알릴팔라듐 클로라이드 다이머 ( $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{PdCl})_2$ ), 비스아세트 니트릴 팔라듐 디클로라이드 ( $(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{PdCl}_2$ ), 비스벤조 니트릴 팔라듐 디클로라이드 ( $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\text{PdCl}_2$ ), 팔라듐 아세틸아세토네이트 ( $\text{Pd}(\text{actace})_2$ ) 등을 Strem Chemicals사에서 구입하여 재결정하여 사용하였으며, 니켈화합물인 니켈 아세틸아세토네이트 ( $\text{Ni}(\text{actace})_2$ )와 비스시클로옥타디엔 니켈 ( $(\text{COD})_2\text{Ni}$ ) 촉매도 Strem Chemicals사에서 구입하여 재결정하여 중합에 사용하였다. 공촉매로 사용한 메틸알루미늄옥산 (methylaluminumoxane)은 Akzo Nobel사에서 구입하였으며, 실버 헥사플루오르 안티모네이트 ( $\text{AgSbF}_6$ )는 Strem Chemicals사에서 구입하여 사용하였다. 노보넨과 용매인 톨루엔은 Aldrich사의 제품을 sodium-benzophenone 화합물을 사용하여 증류하여 사용하였다. 용매인 1,2-dichloroethane은  $\text{CaH}_2$ 를 사용하여 정제하여 중합에 사용하였다.

중합. 촉매의 분해를 막기위해서 모든 반응은 glove box 및 Schlenk 기술을 이용하여 질소 분위기 하에서 행하였다. 노보넨의 중합은 mechanical stirrer가 장착된 0.5 L 유리반응기를 사용하였다. 유리반응기에 용매인 톨루엔과 노보넨 및 공촉매인 메틸알루미늄옥산을 순서대로 주입하고 촉매를 주입하여 중합을 개시하였다. 생성 폴리노보넨은 과량의 메탄올을 사용하여 침전시키고 120 °C에서

진공건조 후 촉매활성을 측정하였다.

생성 중합체의 분자량은 Polymer Lab.의 겔 투과크로마토그래피 (GPC)를 사용하여 조사하였다. 이때 두개의 10  $\mu\text{m}$  Polymer-Mixed-Gel columns을 사용하였으며, 10.0 g/L 고분자 용액을 제조하여 180  $^{\circ}\text{C}$ 에서 측정하였다. 중합체의 구조는 benzene- $d^6$ /1,2,4-trichlorobenzene (2/8) 혼합용매에 용해 시켜 125  $^{\circ}\text{C}$ 에서  $^{13}\text{C}$ -NMR (Bruker 400)로 구조를 확인하였다.

### 3. 결과

**노보넨 중합.** 후전이 금속 촉매인 팔라듐(II) 화합물과 니켈 화합물을 촉매로 사용하고 메틸알루미늄옥산 (methylaluminumoxane; MAO)을 공촉매로 이용하여 노보넨 중합을 하였다. 또한 양이온 팔라듐 화합물을 사용한 중합을 통하여 팔라듐(II) 화합물/MAO 촉매계와 비교하였다. 그 중합 결과를 Table 1에 나타내었다. 노보넨 중합은  $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{PdCl})_2$ ,  $(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{PdCl}_2$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\text{PdCl}_2$  등의 팔라듐(II) 화합물은 사용하였으며, 후전이 금속 촉매로 Pd (actace) $_2$ , Ni (actace) $_2$  및  $(\text{COD})_2\text{Ni}$ 을 사용하여 비교하였다. 팔라듐(II) 화합물/MAO 촉매계와 비교하기 위하여 양이온 팔라듐 화합물로는  $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{PdCl})_2/2\text{AgSbF}_6$ ,  $(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{PdCl}_2/\text{AgSbF}_6$  및  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\text{PdCl}_2/\text{AgSbF}_6$  등을 사용하여 공촉매의 효과를 살펴보았다.

팔라듐(II) 화합물/MAO 촉매계를 사용한 경우 양이온 팔라듐 화합물 촉매계에 비해 촉매활성이 10배 이상 높게 나타났다. 또한 Arndt 등이 보고한 메탈로센/MAO 촉매계를 이용한 노보넨 중합과 비교하였을 때, 팔라듐(II) 화합물/MAO 촉매계의 촉매활성이 20배 정도 높은 특성을 나타내었다.<sup>12</sup> 팔라듐(II) 화합물/MAO 촉매계에서 리간드의 종류에 따라 촉매활성이  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN} < \text{CH}_3\text{CN} <$

acetylacetate  $<<$  allyl 순으로 증가하였는데, 이는 두개의 팔라듐과 두개의 알릴리간드가 전자를 공유하고 있기 때문에 노보넨의 이중결합이 팔라듐과 알릴리간드 사이에 삽입이 용이하게 일어나기 때문이다.

양이온 팔라듐 화합물인  $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{PdCl})_2/2\text{AgSbF}_6$ ,  $(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{PdCl}_2/\text{AgSbF}_6$  및  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\text{PdCl}_2/\text{AgSbF}_6$ 을 사용한 노보넨 중합에서는 팔라듐(II) 화합물/MAO 촉매계와 동일한 농도에서는 폴리노보넨의 수율이 3% 미만으로 중합이 거의 되지 않았으며,  $2 \times 10^{-6}$  mol/L 촉매농도 이상에서 알릴리간드를 가지는 촉매와 비교하여 수율 20% 정도의 폴리노보넨을 얻을 수 있었다. 이상의 결과에서 양이온 팔라듐 촉매계에 비해 MAO를 공촉매로 사용한 팔라듐(II) 화합물이 노보넨 중합에서 효과적인 촉매임을 알 수 있었다.

후전이 금속 촉매 촉매와 비교하기 위하여 Pd (actace) $_2$ , Ni (actace) $_2$  및  $(\text{COD})_2\text{Ni}$  촉매를 동일한 조건에서 중합한 결과, 팔라듐 촉매를 사용한 경우 촉매활성이 3배 정도 높게 나타났다. 이러한 결과에서 MAO를 공촉매로 사용한 노보넨 중합에서 팔라듐 화합물이 효과적인 것을 알 수 있었다.

팔라듐(II) 화합물/MAO 촉매계로 얻은 폴리노보넨은 분자량이 높아 1,2,4-trichlorobenzene에 용해되지 않았다. 또한 Pd (actace) $_2$ , Ni (actace) $_2$  및  $(\text{COD})_2\text{Ni}$  촉매를 사용하여 얻은 폴리노보넨의 분자량도  $1 \times 10^6$  g/mol 이상으로 높았다. 하지만 양이온 팔라듐 촉매를 사용한 경우는 중합시 폴리노보넨의 침전물이 생성되지 않을 정도로 분자량이  $2 \times 10^5$  g/mol 수준으로 낮게 나타났다.

생성 폴리노보넨의 분자량 분포가 2 이하로 균일하게 나타나는 결과에서 팔라듐(II) 화합물/MAO 촉매계는 하나의 활성점을 가지는 것을 알 수 있었다.

$(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{PdCl})_2$ 를 이용한 노보넨 중합에서 MAO를 공촉

**Table 1. The vinyl-type polymerization of norbornene with palladium and nickel catalysts**

Catalyst	Yield (g)	Activity	Conversion(%)	$M_w$	$M_w/M_n$
$(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{PdCl})_2$	28.5	28500	97	Insoluble	-
$(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{PdCl}_2$	7.1	7100	24	Insoluble	-
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\text{PdCl}_2$	5.3	5300	18	Insoluble	-
Pd(actace) $_2$	10.5	10500	36	1250000	1.9
Ni(actace) $_2$	3.5	3500	12	1050000	2.0
$(\text{COD})_2\text{Ni}$	1.2	1200	4	960000	2.1
* $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{PdCl})_2/2\text{AgSbF}_6$	6.5	650	22	270000	1.9
* $(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{PdCl}_2/\text{AgSbF}_6$	3.2	320	11	210000	1.8
* $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\text{PdCl}_2/\text{AgSbF}_6$	2.3	230	8	140000	2.0

Polymerization condition : Norbornene (0.32 mol), Toluene (70 mL),  $[\text{Pd}] = 2 \times 10^{-6}$  mol/L,  $[\text{Al}]/[\text{Pd}] = 1000$ , 30  $^{\circ}\text{C}$ , 0.5 hr

<sup>1</sup>Activity : kg-Polymer/mol-Pd  $\cdot$  h. \*Solvent : 1,2-dichloroethane,  $[\text{Pd}] = 2 \times 10^{-5}$  mol/L

때로 사용하였을 때,  $SbF_6$ 를 사용한 경우보다 촉매활성이 40배 정도 높게 나타났다. 이러한 결과에서 팔라듐 촉매를 사용한 노보넨의 중합에서 공촉매로는 MAO가 효과적인 것을 알았다.

공촉매로 사용한 MAO의 효과를 살펴보기 위하여 ( $\eta^3$ - $C_3H_5PdCl$ )<sub>2</sub>와 Pd (actace)<sub>2</sub> 촉매를 사용하여 MAO 양의 변화에 따른 촉매활성과 분자량의 변화를 조사하여 Table 2에 나타내었다.

Pd(actace)<sub>2</sub>/MAO 촉매계에서는 [Al]/[Pd]가 증가할수록 촉매활성이 크게 증가하였으며, [Al]/[Pd]=5000에서는 노보넨의 전환율이 73%까지 증가하였다. 또한 메탈로센/MAO 촉매계에서와 마찬가지로 생성 폴리노보넨의 분자량은 MAO 양이 증가할수록, MAO의 메틸기의 영향으로 분자량이 감소하였다.<sup>12</sup>

( $\eta^3$ - $C_3H_5PdCl$ )<sub>2</sub>/MAO 촉매계의 경우는 [Al]/[Pd]=1000 이상에서는 촉매활성 및 분자량의 변화가 거의 없었다. MAO 양을 증가시켜 [Al]/[Pd]=5000에서 얻은 폴리노보넨의 경우도 분자량이 높아 용매에 녹지 않았다. 알릴리간드를 가지는 ( $\eta^3$ - $C_3H_5PdCl$ )<sub>2</sub> 촉매가 공촉매인 MAO를 소량 사용하여도 노보넨 중합에서 효과적인 것을 알 수 있었다.

**노보넨/1-옥텐 공중합.** 후전이 금속인 팔라듐 및 니켈 촉매를 이용한 노보넨과 에틸렌의 공중합에서는 폴리노보넨 말단이 비닐기를 가지는 것으로 보고되고 있다.<sup>13-15</sup> 폴리노보넨 말단이 비닐기로 중합이 종료되는 현상은 대부분 에틸렌이 활성점에 삽입이 되면서 metal hydride가 생성되고, 에틸렌에 의한  $\beta$ H elimination 반응이 먼저 일어나기 때문이다.<sup>13-15</sup> 이러한 현상으로 노보넨의 중합에서 에틸렌은 중합도를 제한하는 분자량을 조절제 역할을 한다.

**Table 2. Polymerization of norbornene in toluene with allylpalladium chloride dimer(( $\eta^3$ - $C_3H_5PdCl$ )<sub>2</sub>) and palladium acetylacetonate(Pd(actace)<sub>2</sub>) with MAO as a cocatalyst with different [Al]/[Pd] ratios**

Catalyst	[Al]/[Pd]	Yield (g)	Activity	Conversion (%)	$M_w$
Pd(actace) <sub>2</sub>	500	4.3	4300	15	1430000
	1000	10.5	10500	36	1250000
	2000	13.6	13600	46	1050000
	5000	21.5	21500	73	820000
( $\eta^3$ - $C_3H_5PdCl$ ) <sub>2</sub>	500	13.2	13200	45	Insoluble
	1000	28.5	28500	97	Insoluble
	2000	28.6	28600	97	Insoluble
	5000	28.9	28900	98	insoluble

Polymerization condition : Norbornene(0.32 mol), Toluene(70 mL), [Pd]= $2 \times 10^{-6}$  mol/L, 30 °C, 0.5 hr. Activity : kg-Polymer/mol-Pd-h.

본 연구에서도 ( $\eta^3$ - $C_3H_5PdCl$ )<sub>2</sub>/MAO 촉매계로 얻은 폴리노보넨의 분자량이 너무 높기 때문에, 폴리노보넨의 분자량을 낮추어 가공성을 향상시키기 위하여 1-옥텐과의 공중합을 행하였다.

노보넨과 1-옥텐의 공중합은 ( $\eta^3$ - $C_3H_5PdCl$ )<sub>2</sub>/MAO 촉매계를 사용하여 [Pd]= $2 \times 10^{-6}$  mol/L, [Pd]/[Al]=500, 중합시간은 6분의 조건에서 공단량체인 1-옥텐의 주입량을 변화시키면서 행하였다. 노보넨과 1-옥텐의 몰비 변화에 따른 촉매활성과 생성 중합체의 분자량 및 분자량 분포의 변화를 조사하여 Table 3에 나타내었다. 위의 중합조건에서 중합시간을 6분 이상하였을 경우, 생성 중합체가 용매인 1,2,4-trichlorobenzene에 용해되지 않아 중합시간을 6분으로 고정하여 실험을 하였다.

Table 3에서 보듯이 1-옥텐의 주입량이 증가할수록 분자량이 크게 감소하였다. 1-옥텐을 약 28% 주입 ([NB]/[1-Octene]=0.23/0.089) 하였을 때, 생성중합체의 분자량은 1-옥텐을 사용하지 않은 경우보다 1/3로 감소하였다. 또한 1-옥텐을 50% 가량 주입하였을 경우 분자량은 크게 감소하여 생성 중합체의 분자량은 270000 g/mol 이었다. 이러한 결과는 공단량체로 사용한  $\alpha$ -올레핀에 의한  $\beta$ H 제거 반응에 기인한 것으로 메탈로센/MAO 촉매계를 사용한 에틸렌과의 공중합 결과와 일치하였다.<sup>13-15</sup>

1-옥텐을 약 20% 주입하여도 촉매활성은 거의 변화가 없었다. 이는 1-옥텐이 활성점에 삽입되어 metal hydride가 생성되어 새로운 활성점이 형성되기 때문이다.<sup>15</sup> 생성 중합체의 분자량 분포는 1-옥텐의 주입량이 증가할수록 조금씩 증가하였는데, 이는 1-옥텐이 새로운 활성점이 형성되어 새로운 사슬이 성장하기 때문이다. 이러한 결과에서 1-옥텐은 활성점과 결합되어 새로운 활성점을 형성하고,  $\beta$ H 제거 반응이 일어나 분자량을 감소시키는 사슬전달체 역할을 하는 것을 알 수 있다.

생성 중합체를 benzene-d<sup>6</sup>/1,2,4-trichlorobenzene (2/8)혼

**Table 3. Polymerization of norbornene with allylpalladium chloride dimer(( $\eta^3$ - $C_3H_5PdCl$ )<sub>2</sub>) and MAO in the presence of 1-octene as a comonomer with different concentration**

[NB]/[1-Octene]	Yield(g)	Activity	$M_w$	$M_w/M_n$
0.32/0.000	3.4	17000	1320000	2.0
0.30/0.022	2.8	14000	1310000	1.9
0.28/0.044	2.6	13000	1010000	2.1
0.26/0.066	2.9	14500	970000	2.2
0.23/0.089	2.1	10500	460000	2.5
0.21/0.112	1.8	9000	270000	2.9

Polymerization condition: Toluene (70 mL), [Pd]= $2 \times 10^{-6}$  mol/L, [Pd]/[Al]=500, 30 °C, 6 min. Activity : kg-Polymer/mol-Pd-h. NB : norbornene.

합용매에 용해 시켜  $^{13}\text{C}$ -NMR로 구조를 확인하였다.

$^{13}\text{C}$ -NMR로 측정된 결과에서 폴리노보넨의 주사슬인 탄소영역의 47.4~48.2 ppm 피크, 고리구조의 다리결합을 가지는 탄소영역의 36.5~40.5 ppm 및 31 ppm 피크, 29.5 ppm 부근의 탄소만 관찰되었다.<sup>16</sup> 1-옥텐 사슬의 알킬 탄소 영역의 피크는 관찰되지 않았다.  $^{13}\text{C}$ -NMR 스펙트럼의 결과로 노보넨과 1-옥텐의 공중합에서는 공중합체가 생성되지 않고 노보넨 단독 중합체가 생성되며, 1-옥텐은 분자량을 조절하는 사슬전달체 역할을 하는 것을 알 수 있었다.<sup>17,18</sup>

#### 4. 결론

팔라듐(II) 화합물/MAO 촉매계를 이용한 노보넨 중합에서 비닐 형태의 부가 중합에 의한 폴리노보넨이 생성되었으며, 팔라듐(II) 화합물의 리간드 종류에 따라 촉매 활성이  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN} < \text{CH}_3\text{CN} < \text{acetylacetonate} \ll \text{allyl}$  순으로 증가하였다. 촉매활성은 알릴리간드를 가진 팔라듐(II) 촉매가 가장 높았는데, 이는 두개의 팔라듐과 두개의 알릴리간드가 전자를 공유하고 있기 때문에 노보넨의 이중결합이 팔라듐과 알릴 사이에 삽입이 용이하게 일어나기 때문이다. 노보넨 중합에서 팔라듐(II) 화합물/MAO 촉매계는 양이온 팔라듐 촉매 및 메탈로센/MAO 촉매계에 비해 촉매활성 및 생성 중합체의 분자량이 높았다.  $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{PdCl})_2/\text{MAO}$  촉매계를 이용한 노보넨과 1-옥텐의 공중합에서는 노보넨 단독 중합체가 생성되었으며, 1-옥텐은 사슬전달체 역할을 하여 생성 중합체의 분자량을 크게 감소 시켰다.

#### References

1. N. R. Grove, P. A. Kohl, S. A. B. Allen, S. Jayaraman, and R. Shick, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **37**, 3003 (1999).
2. D. Appell, *OE Reports*, No. **197**, May (2000).
3. K. J. Ivin and J. C. Mol, *Olefin Metathesis and Methathesis polymerization*, Academic Press, San Diego, CA 1997, pp.407-410.
4. J. P. Kennedy and H. S. Makowski, *J. Macromol. Sci., Chem.*, **A1**, 345 (1967).
5. N. G. Gaylord, B. M. Mandal, and M. Martan, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **14**, 555 (1976).
6. T. F. A. Haselwander, W. Heitz, S. A. Krügel, and J. H. Wendorff, *Macromol. Chem. Phys.*, **197**, 3435 (1996).
7. O. Henschke, F. Köller, and M. Arnold, *Macromol. Rapid Commun.*, **18**, 617 (1997).
8. W. Heitz and T. F. A. Haselwander, *Macromol. Rapid Commun.*, **18**, 689 (1997).
9. A. Reimuth, J. P. Mathew, J. Malia, and W. Risse, *Macromol. Rapid Commun.*, **17**, 173 (1996).
10. T. J. Deming and B. M. Novak, *Macromolecules*, **26**, 7089 (1993).
11. B. L. Goodall, D. A. Barnes, G. M. Benedikt, L. H. McIntosh, and L. F. Rhodes, *Polym. Mat. Sci. Eng.*, **76**, 56 (1997).
12. M. Arndt and M. Gosmann, *Polymer Bulletin*, **41**, 433 (1998).
13. F. P. Alt and W. Heitz, *Macromol. Chem. Phys.* **199**, 1951 (1998).
14. B. F. Goodrich Co., B. F. Goodall ; G. M. Benedikt, I. McIntosh II and D. A. Barnes, *Chem. Abstr.* **123**, 341322p (1995).
15. F. P. Alt and W. Heitz, *Acta Polym.* **49**, 449 (1998).
16. W. J. Huang, F. C. Chang, and P. P. Chu, *J. Polym. Sci.*, **38**, 2554 (2000).
17. J. C. Ahn, S. H. Park, K. H. Lee, and K. H. Park, *Polymer(Korea)*, **27**, 429 (2003).
18. J. C. Ahn and K. H. Park, *Polymer(Korea)*, **28**, 245 (2004).