

전하 이동을 이용한 실세스퀴옥산/폴리스티렌 하이브리드

최지원[†] · 요시키 주조*

경희대학교 환경응용화학대학 화학공학 · 영상정보소재기술연구소, * 교토대학교 고분자화학과 일본
(2006년 12월 4일 접수, 2007년 2월 15일 채택)

Silsesquioxane/Polystyrene Hybrid Materials via Charge Transfer Interactions

Jiwon Choi[†] and Yoshiki Chujo*

Department of Chemical Engineering,

Kyung Hee University, Yongin, Gyeonggi-do 449-701, Korea

*Department of Polymer Chemistry, School of Engineering,

Kyoto University, Kyoto, Japan

(Received December 4, 2006; accepted February 15, 2007)

초록 : Carbazole (electron donor) 그룹과 dinitrobenzene (electron acceptor) 그룹을 이용하여 전하 이동 작용이 실세스퀴옥산/고분자 하이브리드의 형성 메커니즘으로서 작용할 수 있는지 살펴보는 연구를 진행하였다. 하이브리드 실험은 새롭게 합성된 poly(carbazole-styrene) (PS/D)와 dinitrobenzyl silsesquioxane (Cube/A)의 툴루엔 용액을 혼합/캐스팅을 하여 만들어진 필름을 이용하였으며 상분리가 없는 투명한 하이브리드 필름이 일부 조건에서 얻어졌다. PS/D 및 Cube/A의 ¹H-NMR 분석, 그리고 하이브리드 필름들의 UV 흡수 실험은 실세스퀴옥산에 의한 입체 장애 효과가 없는 조건에서는 acceptor와 donor가 1:1로 전하 이동 착물을 형성할 수 있지만, 상분리가 없는 투명한 실세스퀴옥산 하이브리드는 acceptor/donor의 비율이 0.7 : 1 이하에서 형성된다는 것을 보여주었다. 이 결과들은 또 실세스퀴옥산 한 분자 당 평균 4개의 전하 이동 착물이 형성된다는 하이브리드 나노 구조에 대한 정보도 제공하였다.

Abstract : Charge transfer interaction as a hybridization mechanism of silsesquioxane/polymer was tested using carbazole (electron donor) group and dinitrobenzene (electron acceptor) group. Hybridization test was conducted using films made from mixing/casting of poly(carbazole-styrene) (PS/D) and dinitrobenzyl silsesquioxane (Cube/A), and transparent hybrid films were successfully obtained under some conditions. ¹H-NMR of PS/D and Cube/A, and UV absorption test of hybrid films showed that one acceptor and one donor can form one charge transfer complex when no silsesquioxane molecule was included in films, but transparent hybrids with no phase separation were obtained only at acceptor/donor ratios less than 0.7 : 1. These results also suggested that on average 4 charge transfer complexes form per one silsesquioxane.

Keywords : silsesquioxane, charge transfer, nanocomposite, hybrid material, carbazole.

서 론

재료의 물성을 향상시키기 위하여 두 가지 이상의 성분을 섞어서 복합재료를 만드는 기술은 인류가 생겨난 이래로 계속되어 발전되어 왔다. 특히 유기 무기 하이브리드 복합재료는 고분자가 갖는 특성을 잃지 않으면서 열적/기계적/전기적 물성 등을 향상시킬 수 있다는 장점 때문에 최근에 많이 연구되어진 분야이다. 대표적인 예로는 polymer/clay hybrid composites,¹⁻⁴ polymer/silica hybrid composites,⁵⁻⁷ 그리고 polymer/silsesquioxane hybrid compo-

sites 등이⁸⁻¹³ 있다. 이러한 하이브리드 소재를 만들 때에는 무기 성분이 고분자 매트릭스 안에 나노 크기로 분산되어야 최적의 물성을 얻을 수 있는데 clay의 표면 처리를 통한 exfoliate 구조의 형성이나¹⁻³ silica 입자 표면 개질 등은^{5,6} 고분자와 무기 성분 간의 섞임을 향상시켜 나노 구조를 얻기 위한 노력의 일환이다. 이와 비교하여 모노머 단계에서부터 유기 성분과 무기 성분을 공유결합 형성을 통해 붙이는 bottom-up 접근 방법은 무기 성분들이 분자 수준에서 고분자 매트릭스에 균일하게 분산될 수 있어 실세스퀴옥산 연구에서⁸⁻¹³ 많이 사용되어 왔다. 또한 이러한 구조적 특성 때문에 실세스퀴옥산 하이브리드는 하이브리드 복합체의 나노 구조와 물성과의 관계를 밝히는 모델로서도 많이 연구되어 왔다.

한편, 전자 공여체와 수용체 사이의 전하 이동(CT: charge trans-

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: g1choi@khu.ac.kr

fer)이 일어나는 현상은 디스플레이용 photo-conductive polymer 분야에서 많이 연구되어 왔는데¹⁴⁻¹⁷ 섞이지 않는 두 상이 전자 공여체와 수용체를 각각 포함하면 단순한 혼합이나 접촉만으로도 전하 이동 착물이 형성되어 잘 섞이게 되는 점을 이용하여 고분자들의 상용성 향상,¹⁸⁻²¹ carbon nanotube나 fullerene의 고분자 wetting 향상,²¹⁻²⁴ 그리고 다층 필름 제조 분야 등에도²⁵⁻²⁷ 응용되어 왔다.

본 논문에서는 bottom-up 방식으로 제작된 물질들로부터 하이브리드를 제조하는 통상적인 방법인 라디칼 중합이나⁸⁻¹⁰ 열 가교 반응에서¹¹⁻¹³ 벗어나 전하 이동 착물 형성만으로 실세스퀴옥산 하이브리드가 만들어 질 수 있는지를 연구하였다. 전자 공여체와 수용체로는 관련된 연구에서 광범위하게 사용되어온 carbazole과 dinitrobenzene 그룹을²⁶⁻³¹ 각각 선택하였으며 이들을 포함하는 유기 및 무기 소재인 poly(carbazole-styrene)과 dinitrobenzyl silsesquioxane을 합성하였다. 각 물질들은 ¹H-NMR, DSC, 및 GPC로 분석되었다. 이 두 가지 물질의 단순 혼합에 의한 전하 이동 착물의 생성이 하이브리드 소재 형성 메커니즘으로 작용할 수 있는지는 혼합 용액의 캐스팅으로 얻어진 필름의 투명도 및 UV 흡수 실험을 통하여 판단하였다. 마지막으로 이러한 결과를 바탕으로 실세스퀴옥산 하이브리드의 나노 구조를 파악하려고 하였다.

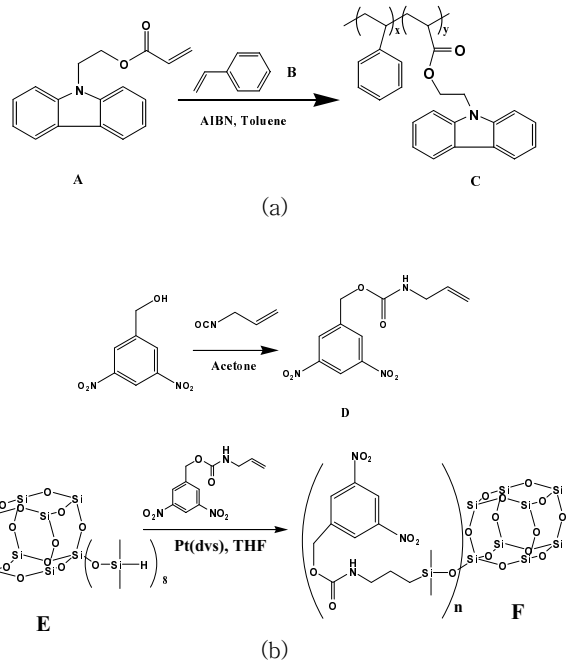
실 험

본 연구에서는 carbazoleylethylacrylate와 스티렌의 공중합 고분자를 전자 공여체(PS/D)로, dinitrobenzene 치환기가 붙은 실세스퀴옥산을 전자 수용체(Cube/A)로 사용하여 유기/무기 하이브리드를 형성하였다. 각각의 합성은 문헌을 참고하였으며²⁶⁻³¹ 각 반응들은 ¹H-NMR로 확인되었다. 반응 메커니즘은 Scheme 1에 나타내었다.

합성된 물질들의 열적 특성은 DSC로 분석하였으며 분자량은 GPC로 측정하였다. 유기/무기 하이브리드 필름은 PS/D와 Cube/A의 톨루엔 용액(0.1 mole/L)을 일정한 비율로 섞은 후 유리 기판(10×30 mm)에 코팅하고 덮개를 덮은 상태에서 하루 동안 자연 건조를 시켜 얻었다. 이렇게 준비된 복합소재 필름에서 유기/무기 상(phase)들이 균일하게 분포되었는지 혹은 상분리가 일어났는지는 광학현미경으로 필름의 투명도를 관찰하여 판단하였다. UV 흡수 실험에서는 유리 기판에 코팅된 필름을 그대로 사용하였으며 이때 유리 기판에 의한 UV 흡수는 미미하였기에 얻어진 UV 흡수 그래프의 base line 조정은 따로 하지 않았다.

결과 및 토론

전자 공여체와 수용체의 합성 및 분석. 본 연구에서 전자 공여체로 사용된 poly(carbazole-styrene) (PS/D)는 carbazoleylethylacrylate(A in Scheme 1(a))와 스티렌의 라디칼 공중합으로 얻어졌다. 중합 feed에서의 carbazoleylethylacrylate의 비율은 10.0 mol%였으며 공중합체(C in Scheme 1(a))에서 ¹H-NMR를 통해 확인된 스티렌과 carbazoleylethylacrylate의 비율은 약 8.5 : 1(약 10.5 mol%)이었다. 문헌에 의하면 carbazoleylethylacrylate와 구조가 비슷한 methyl methacrylate과 스티렌의 라디칼 공중합의 경우



Scheme 1. Synthetic mechanisms for the electron donor and the electron acceptor molecules. (a) poly(carbazole-styrene) (PS/D) as an electron donor and (b) dinitrobenzyl silsesquioxane (Cube/A) as an electron acceptor.

반응성 비는 각각 0.46과 0.52로써³² feed 비율과 비슷하게 공중합체의 구성 비율이 결정된다는 것이 알려져 있는데, PS/D의 스티렌 비율이 feed와 비슷한 10.5 mol%라는 것은 carbazoleylethylacrylate와 스티렌의 경우 역시 반응성 비가 서로 비슷하다는 것을 나타내준다. Carbazole의 비율을 10%로 정한 것은 carbazole group들이 서로 인접하여 전하 이동 착물 형성 시 서로 간섭을 일으키지 않게 하기 위함이며 이 점은 기초 필름의 UV 실험 때 확인되었다. 순수한 PS와 PS/D의 유리전이온도는 DSC(N₂/5 °C/min)에서 각각 100 °C와 105 °C로 측정되었다. 즉, carbazolyl group이 PS main chain의 움직임 방해하여 유리전이온도가 약간 높아진 것이다. PS/D의 질량평균 분자량과 수평균 분자량은 GPC에서 각각 43800와 19500으로 측정되었다.

전자 수용체로 사용된 dinitrobenzyl silsesquioxane(Cube/A)은 octahydro spacer silsesquioxane(E in Scheme 1(b)), 이하 spacer cube)에 allyl dinitrobenzene(D in Scheme 1(b))을 hydrosilylation 방법으로 첨가하여 만들어졌다. Hydrosilylation 반응은 spacer cube의 Si-CH₃의 ¹H-NMR 신호가 0.24에서 0.13으로 바뀌는 것을 이용하여 확인하였으며^{11,12} 8개의 Si-H group중에서 평균 6.4개(80%)의 반응기가 allyl dinitrobenzene과 반응하였음을 알 수 있었다. Spacer cube를 이용한 관련 연구에서¹¹⁻¹³ hydrosilylation 반응이 거의 99% 진행하였던 것과 비교하면 80%는 낮은 반응 전환율인데 이것은 allyl dinitrobenzene 분자가 커서 입체 장애효과를 일으켜 6개 이상의 치환 반응이 하나의 spacer cube에서 일어나기 힘들기 때문인 것으로 생각된다.

일단 하나의 spacer cube의 최대 치환율이 80%인 것을 파악한

후에는 spacer cube와 allyl dinitrobenzene의 feed 비율을 1 : 6으로 조정하여 평균적으로 1개의 cube 당 6개의 dinitrobenzene이 반응되도록 하였다(치환율 75%). 이것은 미반응 allyl dinitrobenzene의 양을 최소화한 Cube/A를 얻기 위함이며 미반응 allyl dinitrobenzene 양은 GPC에서 확인한 결과 미미하였다. 이렇게 준비된 Cube/A는 하이브리드 필름 제작과 UV 흡수 실험에 사용되었다.

기초 필름의 제작과 UV 흡수 실험. 기초 필름의 제작은 PS, PS/D 그리고 allyl dinitrobenzene 수용체(A)의 혼합 용액을 유리 기판에 코팅, 자연 건조하여 얻었다. 상 분리와 관계되는 필름의 투명도는 주로 광학 현미경으로 판단하였으며 밑의 UV 흡수 실험에서 추가적으로 정량적인 분석이 이루어졌다. 참고로 SEM 사진으로도 상 분리의 유무는 확인이 가능하였으나 본 논문에서는 포함시키지 않았다. UV 흡수 실험은 필름이 유리 기판에 코팅된 상태로 이루어졌으며 유리 기판에 의한 흡수도는 미미하였기에 base line을 따로 조정하지는 않았다. 필름 두께에 따른 흡수도의 차이를 없애기 위하여 각 필름의 두께를 측정된 후 UV 흡수 값을 일정한 두께에 대한 값으로 재조정하였다.

하이브리드 필름의 UV 흡수 특성을 파악하기 위한 기초 자료 마련을 위해 먼저 순수한 PS, carbazole 공여체가 치환된 PS (PS/D), dinitrobenzene 수용체와 혼합된 PS(PS+A), 그리고 dinitrobenzene 수용체와 혼합된 PS/D(PS/D+A)의 4가지 필름을 제작하여 UV 흡수 실험을 하였으며 그 결과를 Figure 1에 나타내었다.

위의 그래프에서는 carbazole 공여체와 dinitrobenzene 수용체 사이의 전하 이동 작용 및 이와 관련한 PS의 UV 흡수 특성이 파악될 수 있는데, 이 발견들은 다음의 하이브리드 필름의 특성파악에 중요한 기초가 된다. 그 발견들은, 1) 순수한 PS 만의 필름은 300~700 nm 영역에서 UV 흡수가 거의 없다. 즉, 전하 이동에 의한 UV 흡수를 살피는 데는 PS는 아무런 노이즈를 발생시키지 않는다. 2) 공여체 그룹이 치환된 PS 만으로 필름을 형성한 경우(PS/D), 수용체가 섞이지 않았으므로 전하 이동 현상은 일어나지 않으며 공여체 그룹만의 UV 흡수는 300~350 nm 영역에서만 나타난다.

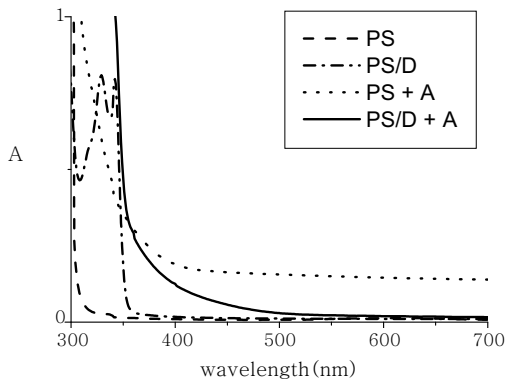


Figure 1. UV absorption spectra of 4 reference films. Polystyrene (PS), carbazole donor substituted polystyrene (PS/D), polystyrene mixed with dinitrobenzene acceptor (PS+A) and carbazole donor substituted polystyrene mixed with dinitrobenzene acceptor (PS/D+A).

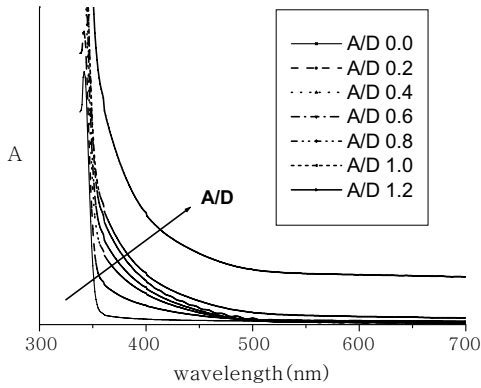
3) 순수한 PS와 수용체로 필름을 형성한 경우(PS+A), 마찬가지로 공여체가 섞이지 않았으므로 전하 이동 현상은 일어나지 않으며 PS와 수용체는 섞이지 않고 상분리가 일어나 필름은 불투명해지고 결과적으로 UV 흡수 곡선의 base line이 크게 상승하는 모습을 보여준다. 이 발견은 하이브리드 필름에서 상분리가 일어날 경우 UV 흡수의 base line이 상승하는 것으로 판단할 수 있다는 중요한 기초 자료로서 나중에 활용될 것이다. 참고로, PS나 PS/D의 경우 모두 투명하였다. 4) 공여체 그룹이 치환된 PS에 수용체를 더하여 필름을 형성한 경우(PS/D+A), 전하 이동 작용이 일어나 PS/D와 수용체는 서로 섞이게 되어 상 분리는 일어나지 않고 투명한 필름이 얻어졌다. 균일한 상이 얻어졌기 때문에 base line은 변하지 않았으며 전하 이동 현상에 의한 UV 흡수는 350~500 nm에서 발생함을 알 수 있었다. 이 값은 여러 문헌에서 보고한 carbazole/dinitrobenzene의 전하 이동 착물에 의한 흡수 파장 값과 일치하고 있다.²⁶⁻³¹ 그리고 300~350 nm 영역에서의 흡수는 공여체 그룹 및 전하 이동에 의한 복합 효과일 것으로 생각된다.

전하 이동 현상과 상 분리 그리고 UV 흡수 특성과의 관계를 자세히 살펴보기 위하여 PS/D에 다양한 양의 수용체를 더한 용액으로 만든 필름의 UV 흡수 특성을 측정하였다(Figure 2). 용액 혼합 시 수용체와 공여체의 상대적 몰 비율(A/D)을 수용체가 들어 있지 않은 0 : 1부터 상분리가 현격하게 나타나는 1.2 : 1까지 변화시켰으며 UV 흡수 측정값은 앞에서와 마찬가지로 일정한 필름 두께에 대해 재조정되었다.

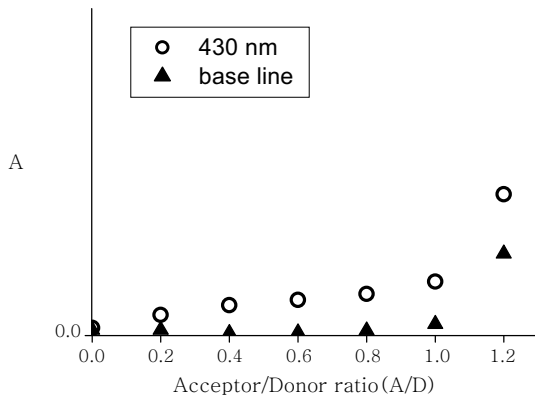
Figure 2(a)에서는 수용체 양의 증가에 따른 필름의 UV 흡수 곡선을 나타내었으며 이 곡선들을 정량적으로 파악하기 위하여 전하 이동에서 기인한 흡수 파장 영역의 대표 값인 430 nm와 base line에서의 UV 흡수 값을 따로 Figure 2(b)에 나타내었다.

PS/D에 수용체가 섞일 때에는 전하 이동 현상이 일어나 용액 상태에서 노란 빛을 띠며 건조되면 투명한 노란 필름이 된다. 수용체 양이 증가하면 전하 이동 현상도 강해져 350~500 nm 영역에서의 흡수도 점차 강해지지만 수용체/공여체의 비가 1 : 1이 될 때 까지는 상분리가 일어나지 않고 필름은 투명한 상태를 유지한다. 즉, base line의 값이 증가하지 않는다. 그러나 수용체와 공여체의 비율이 1 : 1을 넘어가면 갑자기 상분리가 발생하여 필름은 불투명해지고 base line의 값이 급격히 증가한다. Figure 2(b)에서는 이 현상을 쉽게 파악할 수 있는데 우선 수용체/공여체 비율이 증가할 때 430 nm에서의 값은 점점 증가하는 반면 base line의 값은 변하지 않는 것을 볼 수 있다. 즉, 필름은 투명하게 유지되는 한편, 전하 이동에 의한 흡수는 강해지는 것이다. 그러나 수용체/공여체 비율이 1 : 1을 넘어 가면서 전하 이동에 의한 흡수뿐만 아니라 base line에서의 흡수도 동시에 증가하게 된다.

이 실험은 수용체 그룹이 실세스퀴옥산에 붙어 있지 않아 자유롭게 움직여 PS/D와 전하 이동 착물을 형성할 수 있는 조건, 즉 입체 장애 효과가 없는 조건에서의 수용체와 공여체의 정량적 반응에 대한 정보를 제공한다. 그것은 carbazole 공여체 그룹과 dinitrobenzene 수용체 그룹은 1 : 1의 비율로 전하 이동 착물을 형성하며 수용체 분자가 당량보다 많은 경우는 그 부분만큼이 상 분리를 일으킨다는 것이다. 이 결과는 carbazole과 dinitrobenzene이 작은 분자로 존재할 경우 1 : 1 뿐 아니라 1 : 2의 비율로도 착물을 형성할 수 있다는 문



(a)



(b)

Figure 2. UV absorption spectra of acceptor-added PS/D films. (a) UV spectra as a function of acceptor/donor ratio (A/D) and (b) UV absorption values at 430 nm and the base line.

헌의 보고와 비교되는데,²⁸⁻³¹ 본 연구에서는 carbazole 그룹이 PS의 벤젠 그룹과 가까이 있어 2개의 dinitrobenzene 그룹이 접근하기 어렵기 때문에 1 : 1의 비율로만 착물을 형성하는 것이라 생각된다.

한편, 공여체 그룹이 1 : 1 당량보다 많은 경우는 공여체가 PS에 붙어 있으므로 투명한 필름을 형성하는 데에는 아무런 문제가 없다. 즉 당량보다 적은 수용체 그룹들은 전부 전하 이동 착물 형성에 참여하여 상 분리를 일으키지 않는다. 이런 결과는 수용체 그룹이 실세스퀴옥산에 붙어있어 움직임이 자유롭지 못할 때는 전하 이동 착물의 형성이 제한되어 다르게 나타나는데 이 결과를 다음에 나타낸다.

하이브리드 필름의 제작과 UV 흡수 실험. 이번에는 수용체로 치환된 Cube/A 용액과 PS/D 용액을 혼합하여 만든 하이브리드 필름을 제작하여 앞의 실험을 반복하였다. 1개의 cube에 6개의 수용체가 붙어 있는 이 경우도 수용체와 공여체의 비율을 0 : 1에서 1.2 : 1까지 변화시켰으며 UV 흡수 값은 일정한 필름 두께에 대해 재조정되었다. 전체 UV 흡수 곡선은 나타나지 않고 430 nm와 base line에서의 흡수 값 곡선만 Figure 3에 나타내었다.

이 결과는 하이브리드 필름의 경우 실세스퀴옥산에 의해 수용체의 움직임이 제한되어 상분리가 일찍 일어나는 것을 보여준다. 이런 상 분리의 발생은 base line의 값이 A/D=1.0에서 이미 상승하고 있는 것에서 알 수 있으며 실제로 A/D=0.8에서 필름이 탁해지기 시작하는 것이 관찰되었다. 그렇다면 약 A/D=0.7 정도까지는

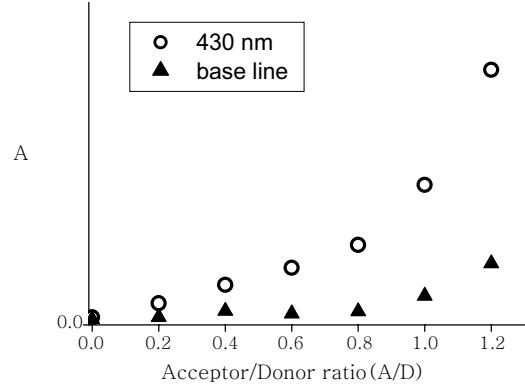
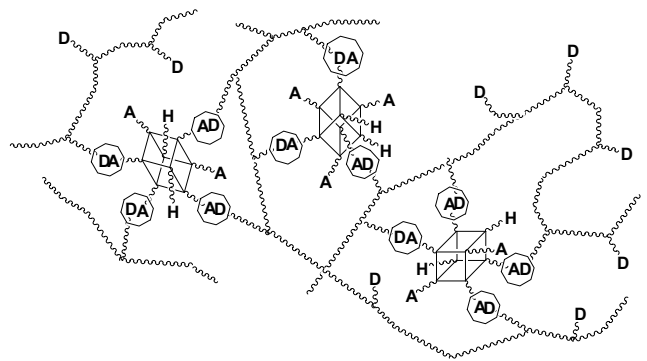


Figure 3. UV absorption spectra of hybrid films as a function of acceptor/donor ratio (A/D).



Scheme 2. Schematic illustration of polystyrene/silsesquioxane hybrid materials via formation of charge transfer complex.

전하 이동 착물 형성에 의해 PS와 실세스퀴옥산이 상 분리 없이 균일한 하이브리드 물질을 이루고 있다고 생각할 수 있다.

이 결과들은 하이브리드를 이루는 PS와 실세스퀴옥산 분자들의 배열 구조를 파악할 수 있는 단서를 제공한다. 우선, 실세스퀴옥산은 8곳의 치환 가능한 Si-H 작용기가 있으나 약 6개 정도가 수용체 그룹들로 치환되어 있다. PS에 약 10% 비율로 공중합되어 있는 공여체 그룹들은 입체 장애 효과가 없다면 전부 전하 이동 착물 형성에 참여할 수 있으나 실세스퀴옥산이 있는 경우 공여체와 수용체가 1 : 0.7 정도의 비율까지 상 분리 없이 하이브리드를 형성한다. 즉, 여분의 공여체 그룹들이 반드시 존재하게 된다는 것이다. 여기서 주의할 점은 실세스퀴옥산이 없는 기초 필름에서 상분리가 일어나는 것은 당량점 초과분의 수용체 분자가 분리되어 나오는 것임에 반해, 하이브리드의 경우는 당량점을 초과하는 실세스퀴옥산 분자, 즉, 전하 이동 착물을 단 한 개도 형성하지 못하는 실세스퀴옥산 분자가 분리된다는 것이다. 다른 말로 말하면 6개의 수용체 그룹 중 전하 이동 착물을 1개라도 형성한다면 실세스퀴옥산 분자는 PS와 섞일 수 있다고 판단하는 것이 타당하다. 그렇다면 하이브리드를 이루는 실세스퀴옥산 한 분자는 1개에서부터 6개의 전하 이동 착물을 형성할 수 있으며 확률적 평균으로 3~4개 정도가 대부분을 차지할 것이라 생각할 수 있다. 이러한 하이브리드의 분자 구조를 개략적으로 나타내면 Scheme 2와 같다.

결 론

본 연구는 charge transfer interaction을 이용하면 섞이지 않던 유기 성분과 무기 성분이 단순한 혼합만으로 분자 수준에서 균일하게 분산된 하이브리드를 이룰 수 있다는 것을 보여주었다. 보통 실리카 계열의 하이브리드가 졸-겔 방법이나 라디칼 공중합, 열 가교 반응 등을 반드시 거쳐야 투명하고 균일한 상태로 만들어 지는 것과 비교할때 이 결과들은 하이브리드 소재도 상당히 단순한 공정으로 제조가 가능하다는 가능성을 제시하고 있다. 특히 앞에서 사용된 실세스퀴옥산 하이브리드는 작용기의 종류와 위치를 자유로이 바꿀 수 있어 분자 수준의 배열 구조의 파악 및 조정이 가능하며 이러한 점은 공정 단순화와 더불어 나노 구조와 물성이 직접적인 관계가 있는 분야, 예를 들어 저유전율 하이브리드 막의 개발 등에 유용하게 응용될 수 있다. 그러나 이 연구는 아직 전하 이동 착물 형성에 의한 하이브리드 소재 제조 연구의 초기 단계에 있는 만큼 물성의 정확한 파악, 착물 형성의 한계점 그리고 의미있는 응용 분야의 개척 등은 앞으로 지속적으로 이루어져야 할 것이다. 예를 들어 전하 이동 작용에 의한 필름의 유리 전이 온도 상승이나 온도 변화에 따른 decomplexation 현상 등을 포함한 실세스퀴옥산 하이브리드의 추가적인 연구는 진행 중이며 그 결과는 따로 발표될 것이다.

감사의 글 : 본 연구는 교토 대학 고분자 화학과 요시키 주조 교수 실험실과 일본 문부과학성의 도움으로 이루어졌습니다.

참 고 문 헌

1. S. J. Wang, C. F. Long, X. Y. Wang, Q. Li, and Z. N. Qi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **69**, 1557 (1998).
2. P. B. Messersmith and E. P. Giannelis, *J. Polym. Sci.; Part A : Polym. Chem.*, **37**, 2225 (1999).
3. J. G. Doh and I. Cho, *Polym. Bull.*, **41**, 511 (1998).
4. B. Abramoff and J. Covino, *J. Appl. Polym. Sci.*, **46**, 1785 (1992).
5. P. C. Pebaron, Z. Wang, and T. Pinnavaia, *J. Appl. Clay Sci.*, **15**, 11 (1999).
6. C. G. Reid and A. R. Greenberg, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 9951 (1990).
7. T. T. Che, R. V. Carney, G. Khananarian, R. A. Keosiuian, and M. Bozo, *J. Non-Cryst. Solids*, **102**, 280 (1988).
8. P. H. Sung and C. Y. Lin, *Eur. Polym.*, **33**, 903 (1997).
9. D. A. Loy and K. J. Shea, *Chem. Rev.*, **95**, 1431 (1995).
10. B. M. Novak, *Adv. Mater.*, **5**, 422 (1993).
11. R. M. Laine, J. Choi, and I. Lee, *Adv. Mater.*, **13**, 800 (2001).
12. J. Choi, R. Tamaki, S. G. Kim, and R. M. Laine, *Chem. Mater.*, **15**, 3365 (2003).
13. J. Choi, S. G. Kim, and R. M. Laine, *Macromolecules*, **37**, 99 (2004).
14. M. C. Castex, C. Olivero. G. Pichler, D. Ades, E. Cloutet, and A. Siove, *Synthetic Met.*, **122**, 59 (2001).
15. T. Yasuda, T. Imase, and T. Yamamoto, *Macromolecules*, **38**, 7378 (2005).
16. K. R. J. Thomas, J. T. Lin, Y.-T. Tao, and C.-H. Chuen, *Chem. Mater.*, **16**, 5437 (2004).
17. S. A. Jenekhe, L. Lu, and M. M. Alam, *Macromolecules*, **34**, 7315 (2001).
18. J. M. G. Cowie and A. Demaude, *Polym. Adv. Tech.*, **5**, 178 (1994).
19. H. A. Schneider, H. J. Cantow, and V. Percec, *Polym. Bull.*, **6**, 617 (1982).
20. H. A. Schneider, U. Epple, B. Leikauf, and H. A. Neto, *New Polym. Mater.*, **3**, 115 (1992).
21. X. Li, B. Wu, J. Huang, J. Zhang, Z. Liu, and H. Li, *Carbon*, **41**, 1645 (2002).
22. L. Valentini, I. Armentano, L. M. Kenny, S. Bidali, and A. Mariani, *Thin Solid Films*, **476**, 162 (2005).
23. M. Pientka, V. Dyakonov, D. Meissner, A. Rogach, D. Talapin, H. Weller, L. Lutsen, and D. Vanderzande, *Nanotechnology*, **15**, 163 (2004).
24. N. Ballav, *Mater. Lett.*, **59**, 3419 (2005).
25. Y. Shimazaki, M. Mitsuishi, S. Ito, and M. Yamamoto, *Langmuir*, **14**, 2768 (1998).
26. Y. Shimazaki and S. Ito, *Langmuir*, **16**, 9478 (2000).
27. Y. Shimazaki, M. Mitsuishi, S. Ito, and M. Yamamoto, *Langmuir*, **13**, 1385 (1997).
28. S. Setz and H. A. Schneider, *Makromol. Chem.*, **194**, 233 (1993).
29. M. Bolsinger and H. A. Schneider, *Makromol. Chem.*, **195**, 2683 (1994).
30. A. Simmons and A. Natansohn, *Macromolecules*, **23**, 5127 (1990).
31. A. Simmons and A. Natansohn, *Macromolecules*, **24**, 3651 (1991).
32. G. Odian, *Principles of Polymerization*, Wiley Interscience, New York, p.456 (1991).