

환상 단량체로부터 Macroinitiators 합성에 있어서 최근의 동향

김정안 · 황승상 · 박태석 · 김광웅 · Roderic P. Quirk

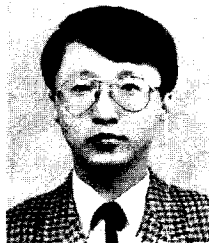
개 요

최근들어 블록 공중합체(block copolymers)의 합성 방법의 개발은 학계 뿐만아니라 산업계에 있어

서도 그 용도에 있어서 관심의 초점이 되고 있다.¹ 특히 고분자의 물성에 영향을 미치는 주요한 요소들을 조절할 수 있는 중합 방법의 개발은 매우 중요하다. 리빙 중합(living polymerizations)들은 분자량(molecular weight)을 예측할 수 있을 뿐 만아니라 정량적인 말단 기능성화(quantitative chain-end functionalization) 및 일정한 형태의 구조(well-defined



김 정 안
1980 서울대 화공과(공학사)
1980 KIST 연구원
1987 미국 Akron대(고분자 석사)
1990 미국 Akron대(고분자 화학박사)
1991.7~ 한국과학기술연구원
현재 선임 연구원



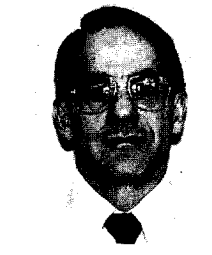
황 승 상
1979 서울대 섬유과(공학사)
1981 서울대 섬유과(고분자 석사)
1990 서울대 섬유과(공학 박사)
1990~ 한국과학기술연구원
현재 선임연구원



박 태 석
1973 고려대 화공과(공학사)
1976 KAIS 화공과(공학 석사)
1983 KIST, 선임 연구원
1988 한국과학기술원(공학 박사)
1990~ 한국과학기술연구원
현재 책임 연구원



김 광 웅
1966 서울대 화공과(공학사)
1970 미국 Polytechnic Institute (공학 석사)
1972 미국 Polytechnic Institute (공학 박사)
1979 한국과학기술연구원 고분자 공정 연구실장
1990~ 과학기술처 화공 연구조정
1992.7 관
1992.7~KIST 책임연구원
현재



Roderic P. Quirk
1963 미국 Rensselaer Polytechnic(공학사)
1965 미국 Illinois대(이학 석사)
1967 미국 Illinois대(이학 박사)
1969 미국 Arkansas대 교수
1978 미국 MMI Faculty
1983~ 미국 Akron대 교수
현재

Recent Trends in Synthesis of Macroinitiators using Cyclic Monomers

한국과학기술연구원(Jungahn Kim, Seung Sang Hwang, Tae Suk Park, Kwang Ung Kim, Korea Institute of Science and Technology, P. O. Box 131, Cheongryang, Seoul, Korea, Roderic P. Quirk, The University of Akron, Institute of Polymer Science Akron, OHIO 44325-3909, USA)

structure)를 갖는 고분자를 합성하기 위한 최선의 방법이다.^{2,3} 또한 living polymerization을 통한 block copolymers의 제조는 통상 단량체의 추가법(sequential monomer addition)에 의해 이루어진다.^{1~4} 그러나 living polymerization에 사용되는 단량체의 종류는 대단히 한정되어 있다. 또한, 환상 단량체(cyclic monomers)들의 living polymerization에 있어서 단량체 추가법에 의한 블록 공중합체의 제조는 더욱 제한되어 있다.

Macroinitiators 합성 방법의 개발은 mechanistic 관점에서 다양한 block copolymers의 제조를 가능하게 하고 있다.^{5~8} 한편 개환 중합(ring-opening polymerization)에 관한 mechanisms과 반응 속도론(kinetics)은 여러 분헌들에 잘 기술되어 있다.^{9,10} 이렇게해서 우리는 환상 단량체를 이용한 block copolymers들의 합성을 위한 macroinitiators 제조 방법들을 설명하고자 한다.

Macroinitiator

먼저 macroinitiator의 의미를 정의하는 것이 매우 중요하다. 중합할 수 있는 말단 기능성기를 가진 macromonomer와는 달리 macroinitiator는 어떤 중합 조건하에서 단량체의 중합을 위해 개시제의 역할을 할 수 있는 반응성기를 보유한 고분자나 oligomer를 의미한다. 이러한 개념하에서라면 사슬 성장(chain-growth)이나 단계 성장(step-growth)과 같은 다양한 방법에 의해 macroinitiators를 합성할 수 있을 것이다. Macroinitiator는 크게 두가지로 대별할 수 있는데 하나가 리빙 활성을 갖는 고분자 혹은 oligomer이며 다른 하나는 반응성기를 갖는 비활성화된 고분자 혹은 oligomer로 분류할 수 있을 것이다. 상기 두가지 종류의 고분자중 living polymers는 더 이상의 설명없이도 블록 공중합체의 제조가 가능한 것은 주지의 사실이다. 그러나 반응성기를 갖는 고분자중 어떤 중합 조건하에서 그 반응성기가 재활성화되어 다른 단량체의 중합에 개시제로 사용될 수 있어야만 macroinitiator로서 가치가 있다. 예를 들

면 Kennedy등¹¹이 개발한 'inifer' technique에서와 같이 고분자 사슬 말단에 할로겐(halide) 원소를 가진 telechelic polymers들은 Lewis acids들로서 cocatalyst와 함께 양이온 중합 조건하(under cationic polymerization condition)에서 다른 단량체를 중합하는데 사용한다. 이러한 관점에서 상기 telechelic polymers는 넓은 범주에서 macroinitiator에 포함시킬 수 있다.

한편 고분자 사슬(chain)의 말단 혹은 중간에 azo, peroxy, 혹은 tetraaromatic ethane이 존재하면 이 고분자는 래디칼 중합에서 개시제로의 사용이 가능하다. 상기의 반응성기들은 열적으로나 UV 조사(irradiation)에 의해 래디칼을 쉽게 생성시키기 때문에 래디칼 중합에서 macroinitiator로서 사용되어지고 있다.^{5~7} 지금까지의 고찰에서 living polymer macroinitiator와 비활성화된 macroinitiator의 상이점은 쉽게 이해되리라 생각한다. 즉 전자는 in situ로 블록 공중합체의 제조가 가능하지만^{1~4} 후자, 즉 dead-end polymers는 개시제 역할을 할 수 있는 기능성기를 보유하고 있으며 완전한 중합이 끝나 정제 과정을 거친 후 개시제로 사용된다는 것을 알 수 있다.^{5~8} 상기와 같은 개념에서 불매 변환 반응('transformation' reaction¹²)을 위해 합성되어진 기능성화된 고분자들도 macroinitiator의 범주에 속한다. 여기서 우리 저자들은 주로 환상 단량체를 이용한 macroinitiators들의 합성 방법을 좀 더 상세히 설명하고자 한다.

Macroinitiators의 음이온적 합성

음이온 중합은 예측 가능한 분자량 및 well-defined 분자 구조를 가진 블록 공중합체의 제조를 위한 최선의 방법이다.^{1~3} 그러나 epoxides, episulfides, lactones, 및 lactams과 같은 환상 단량체를 이용한 block copolymers 제조에 있어서의 어려움은 이러한 단량체들의 리빙 중합의 한계성에 있다. 예를들어, ethylene oxide의 개환 중합에서 개시제로서 알킬 혹은 alkoxide의 counterion이 리튬일 때 고분자가 합성되지 못한다.^{1,13} 특히 재미있는 사실로서 hydrocarbon 용매 속에서 alkoxide의 어떤 강력한 회합

(association) 때문에 lithium polymeric alkoxide는 ethylene oxide의 음이온 중합 개시제로의 유용성이 없다. 반면 비닐 단량체와 ethylene oxide의 block 공중합에서 sodium 혹은 potassium alkoxide는 유용한 개시제로 사용되고 있다.¹⁴⁻¹⁶ 뿐만아니라 비록 lithium polymeric alkoxide도 아주 강력한 극성 용매에서는 개시제로 사용되어질 수도 있다.¹⁷⁻¹⁹ Diphenylethylene chemistry를 이용하여 블록 공중합체의 접점(junction)에 pyrene이나 나프탈렌 같은 형광 특성(fluorescent)을 갖는 poly(styrene-*b*-ethylene oxide)를 합성할 수 있다.¹⁸⁻²⁰ 이때 lithium polymeric alkoxide가 개시제로 사용되었다. 한편 THF 용매 속에서 poly(1,1-naphthylmethylethylene-*b*-hexamethylcyclohexane)을 음이온 중합법으로 합성하였다.²¹ 상기 블록 공중합체는 -40~190°C의 온도 범위에서 탄성체(elastomer) 특성을 가진다. 이 block 공중합에서는 먼저 poly(arylalkyl)lithium과 ethylene oxide를 반응시켜 macroinitiator인 lithium polymeric alkoxide를 합성한 후 환상 단량체인 hexamethylcyclohexane을 -78°C에서 중합한다.

리빙 고분자인 poly(styryl)lithium는 ϵ -caprolactone과 2,2-dimethyl-trimethylene carbonate 중합의 개시제로 사용하여 block 공중합체를 합성할 수 있다.²² 제조된 블록 공중합체의 분자량 및 구조는 GPC와 ¹H-NMR로 분석 증명하였다. 상기 block 공중합에서는 환상 단량체들이 환상-사슬 평형(ring-chain equilibrium)과 연쇄 이동(chain transfer) 때문에 homopolymer가 제조되어 원하는 고분자의 반응 수율(conversion)을 얻기 어려운 것이 단점이다.

한편 potassium methoxide를 개시제로 ethylene oxide를 중합하여 얻어진 poly(ethylene oxide)의 potassium염은 비닐 단량체인 methylmethacrylate (MMA)의 중합에 이용하는 macroinitiator인 것은 이미 잘 알려진 사실이다.¹⁶ 우리 저자들은 이 부분에서 음이온 중합법에 의한 dead-end macroinitiator의 합성법은 뒷 부분에서 상세히 논의하기로 하고 단지 living macroinitiator를 이용한 환상 단량체의

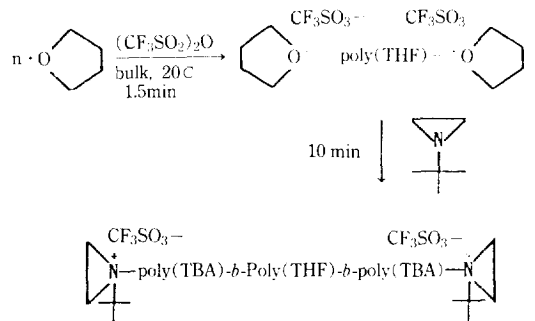
block 공중합체 제조에 초점을 맞추었다.

Macroinitiator의 양이온적 합성

Inifer 방법 : 이미 앞 부분에서 언급했듯이 inifer technique을 이용하면 block 공중합체를 제조할 수 있다 것은 주지의 사실이다.^{11,23} 본래 inifer란 initiator transfer로부터의 합성어로 양이온 중합에서는 연쇄 이동 반응(chain transfer reaction)이 쉽게 일어나는데 특별한 개시제를 이용하여 활성체(growing active center)가 개시제로 연쇄 이동이 일어나도록하여 말단에 할로젠 원소를 가진 고분자를 합성하는 방법을 일컫는 말이다. 이러한 합성 기술로 제조된 telechelic 고분자를 개시제로 사용하여 block 공중합체들을 합성할 수 있다.²⁴⁻²⁷

Living Polymers : 음이온 중합과 같이 리빙 중합이 가능하기 때문에 어떤 환상 단량체에 중합에 활성체(active center)를 macroinitiator로 사용하여 분자량 조절 및 분자 구조 설계가 가능하다. 이미 언급했듯이 *N-t*-butylaziridine(TBA), THF, oxazolines과 같은 환상 단량체들은 양이온 개환 중합 조건하에서 활성체(growing active center)가 리빙 특성(living nature)을 가진다.²⁶⁻³⁶ 이렇게하여 THF와 TBA를 이용한 triblock 공중합체 합성이 가능한데 그 합성 과정은 아래의 Scheme 1 과 같다.²⁸

또한 oxazoline과 치환된 oxazoline 단량체는 공중합으로부터 각각의 block을 형성하거나^{32,33} THF,²⁹ styrene,³⁰ ethylene oxide³¹와 같은 환상 단량체와 조합시켜 block 공중합체를 제조할 수 있다.

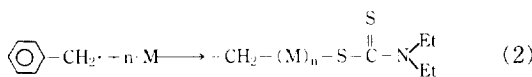
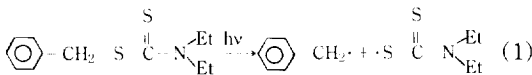


Scheme 1

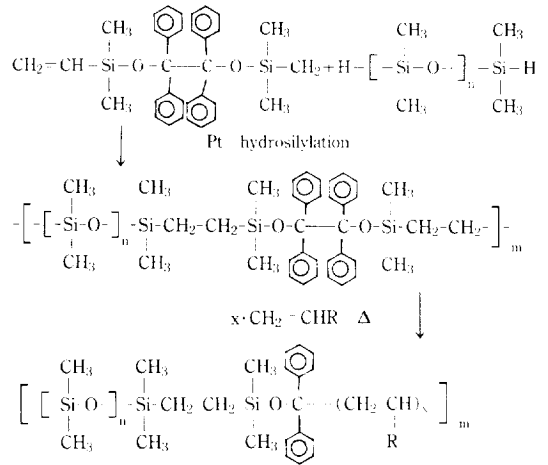
기타 living 중합에 의한 Macroinitiators

최근에 (porphyrinato)aluminum alkoxide 혹은 porphyrin의 아연 착화물(zinc complexes)과 같은 coordinative 촉매를 이용한 중합에서도 단량체가 소모된 후 활성체가 리빙 특성을 가진다고 알려져 있다.³⁷⁻⁴¹ 이러한 'immortal' 중합법을 이용하여 epoxides, episulfides, lactones, 및 cyclic aldehydes와 같은 환상 단량체들을 공중합시켜 분자량을 예측할 수 있고 또한 좁은 분자량 분포를 갖는 A-B와 A-B-C 타입의 block 공중합체들의 합성이 가능하다.

다음으로 래디칼 중합법도 개시제의 선택에 따라 중합을 활성화 시킬 수 있는 macroinitiator를 합성할 수 있다. 양이온 중합의 inifer technique과 비슷한 'iniferter'(initiator transfer termination) 방법을 이용하면 이온 중합에서와 유사한 리빙 중합을 이룰 수 있다.⁴² 80년대 초 Otsu⁴³⁻⁴⁶이 소위 리빙 래디칼 중합이라는 iniferter 기술을 개발하였다. 상기의 중합에 사용 가능한 전형적인 개시제로서 N,N-diethyldithiocarbamate(BDC)는 UV irradiation에 의해 반응성이 큰 benzyl 래디칼과 반응성 낮은 thio-carbamoylthio 래디칼을 형성하는데 benzyl 래디칼이 실제 단량체의 중합에 관여하고 후자의 래디칼은 활성체의 연쇄 이동에 관련하며 그반응 과정은 다음 식 (1)과 (2)에서 보는 바와 같다.⁴⁵⁻⁴⁷



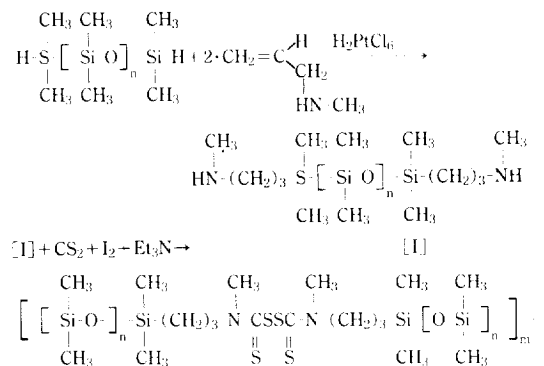
다음은 비록 living 중합법은 아니지만 환상 단량체를 중합 후 유기 합성에 의한 macroinitiators 제조 방법을 알아 보자. 먼저 Crivello와 공동 연구자들^{8, 48-51}은 poly(dimethylsiloxane)(PDMS) macroinitiators들의 합성에 성공하였다. 이 반응에서는 먼저 bis(silyl pinacolate)를 합성한 후 silane-terminated PDMS와 반응시키고 다음으로 hydrosilyla-



Scheme 2

tion 하면 PDMS macroinitiator가 제조된다. 다음 Scheme 2에서 보는 바와 같이 상기 macroinitiator를 사용하여 비닐 단량체들과 중합하여 A-B, A-B-A, 및 (A-B)_n 타입의 공중합체를 합성할 수 있다.

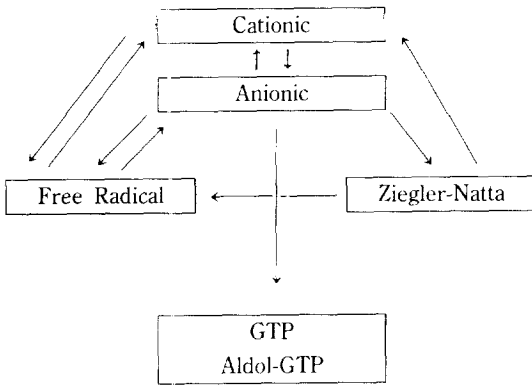
최근 Simionescu⁷은 4,4-azobis-4-cyanovaleryl chloride(ACVC)와 α,ω-dihydroxylated PDMS를 축합반응(condensation)시켜 macroinitiator를 합성하였다고 발표하였다. 또한 Scheme 3에서와 같이 bis(secondary amine)-terminated polyphosphonamides를 합성하여 dithiocarbamylation 후 oxidative coupling 시키면 iniferter 타입의 macroinitiator가 합성될 수 있다. 이 macroinitiator는 MMA나 styrene과 같은 비닐 단량체와 block 공중합이 가능하다.^{52,53}



Scheme 3

변환 반응에 의한 Macroinitiators

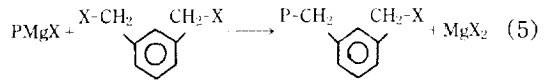
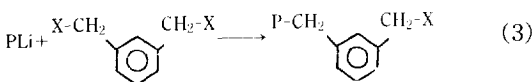
지금까지 우리는 주로 어떤 중합법으로부터 제조된 macroinitiator가 같은 중합 mechanism에 의해 단량체 중합을 이루는 경우에 관하여 고찰하였다. 이와 같은 방법은 중합성(polymerizability)에 의한 단량체 사용 가능성에 있어서 한계성이 있다. 그러나 변환 반응(transformation or mechanism switching reactions)에 의한 중합으로 이러한 한계를 극복할 수 있다. 현재까지 mechanism switching reactions에 있어서 호환성이 있는 반응들 간의 관계를 도식화하면 다음 Scheme 4와 같다.



Scheme 4

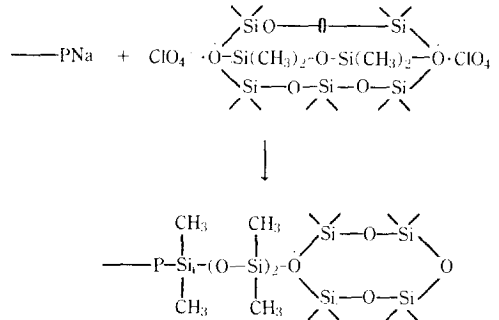
상기 도식에서 알 수 있듯이 음이온 중합이 기능성 고분자(functionalized polymer)들의 합성에 최적의 방법이라는 사실을 보여준다. 이러한 관점에서 환상 단량체와 관련된 macroinitiators들의 합성 방법에 대해 좀 더 깊이 있게 고찰해 보자.

음이온으로부터 양이온: 오래 전부터 음이온으로부터 양이온으로의 변환 반응에 의한 block 공중합체의 합성이 가능하다고 알려져 왔다.¹² 식 (3), (4), 및 (5)과 같이 living polymer인 poly(styryl)lithium이나 Grignard compounds를 과다의 *m*-xylyl-dibromide와 반응시켜 말단기로 할로젠 원소를 갖는 고분자의 합성이 주된 방법이다.



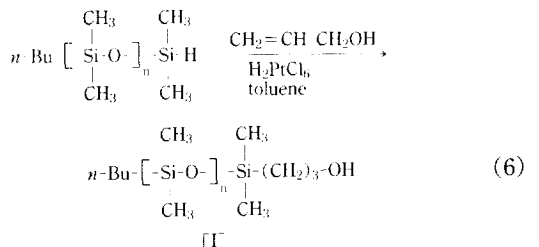
이렇게 합성된 halide-terminated polymer는 Ag-SbF₆나 AgPF₆를 cocatalyst 로 하여 THF를 중합하여 block 공중합체를 제조한다.^{54,55}

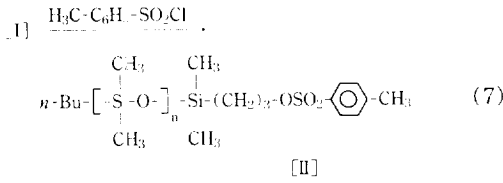
또한 Scheme 5에서와 같이 리빙 고분자에 저분자량의 difunctional 개시제로 적당히 처리하면 환상 단량체의 양이온 중합에 유용한 macroinitiator가 제조되어 block copolymer의 합성이 가능하다.^{56,57}



Scheme 5

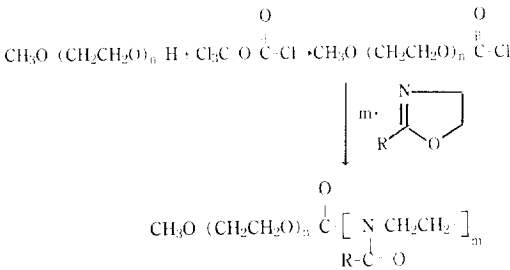
한편 Kazama^{58,59}은 식 (6) 및 (7)에서와 같이 macroinitiator로 tosylate 그룹을 갖는 PDMS를 합성하였다. 이 반응은 먼저 음이온 중합법으로 PDMS를 제조한 후 말단에 silyl hydride 그룹을 도입시키고 platinum 촉매하에서 hydroxylation시키고 다시 tosyl chloride와 반응시켜 말단기로 tosylate ester 그룹을 갖게 하는 PDMS macroinitiator의 합성 방법이다.





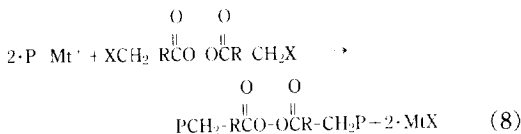
상기 macroinitiator를 이용하여 양이온 개환 중합법에 의해 poly(DMS-*b*-oxazolines)⁵⁸과 poly(DMS-*b*-t-butylaziridine)⁵⁹를 합성하였다.

한편 Simionescu⁶⁰와 Dworak⁶¹도 제조된 macroinitiator를 이용하여 poly(ethylene glycol-*b*-oxazoline)의 합성에 성공하였다. 먼저 ω-hydroxylated poly(ethylene oxide)와 trichloromethyl chloroformate를 반응시켜 chloroformate-terminated poly(ethylene glycol)을 제조 후 potassium iodide나 silver triflate와 같은 coinitiator를 사용하여 oxazoline을 중합하여 block 공중합체를 얻는데 그 반응과정은 Scheme 6와 같다.

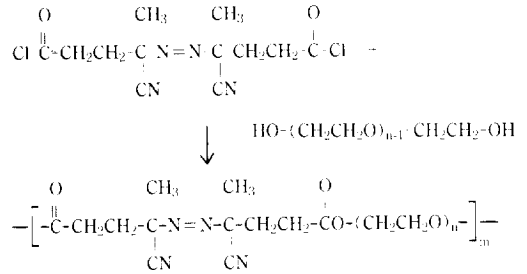


Scheme 6

음이온으로부터 래디칼: 리빙 음이온 중합에서 고분자의 정량적인 기능성화는 최근 10여년 이래로 많은 발전이 있었다.^{62~65} 이렇게 볼 때 음이온 중합으로부터 래디칼 중합으로의 변환 역시 가능하다. 예를 들어 식 (8)에서와 같이 어떤 dihalide perester를 이용한 리빙 고분자의 정지반응(termination)은 래디칼 중합을 위한 macroinitiator로 사용될 수 있다.



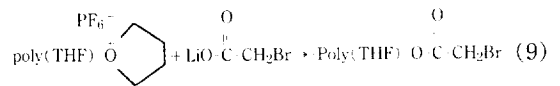
이미 언급했듯이 ACVC를 hydroxy-terminated poly(ethylene oxide)와 반응시켜 Scheme 7과 같이 multifunctional macroinitiator도 합성할 수 있다.⁶⁶ 래디칼 중합 조건하에서 상기 macroinitiator를 사용하여 PVC와 poly(ethylene oxide)의 multiblock copolymer도 합성이 가능하다.



Scheme 7

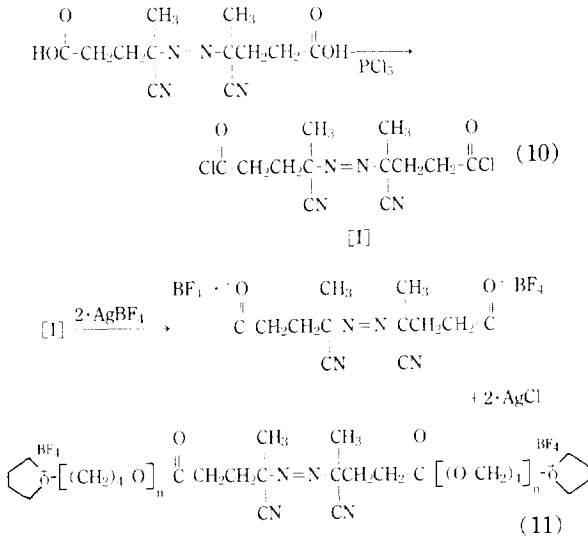
최근에 Inoue^{67,68}은 polysiloxane(azobiscyanopentamide)를 사용하여 Scheme 7와 비슷한 방법으로 poly(DMS-*b*-MMA)와 poly(DMS-*b*-styrene)를 합성하였다.

양이온으로부터 래디칼: 리빙 양이온 중합에서도 음이온 중합에서와 마찬가지로 정량적인 말단 기능성화(chain-end functionalization)가 달성될 수 있다. 식 (9)에서와 같이 living poly(THF)를 bromoacetic acid의 lithium 염으로 정지(termination)시키면 bromine-terminated poly(THF)가 제조된다.^{54,55} 이 macroinitiator는 irradiation에 의해 래디칼이 생성되어 MMA와 같은 단량체의 중합에 관여하여 block copolymer의 합성이 이루어진다.



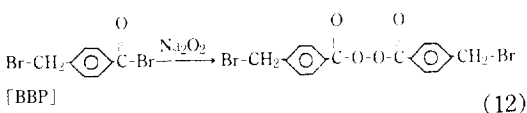
또한 양이온 개환 중합에서 개시제로 ACVC와 cocatalyst로서의 AgBF₄ system은 living 특성을 갖는 oxocarbenium 이온이 발생된다.^{69~71} 이 system을 이용한 THF의 개환 중합은 식 (10) 및 (11)과 같이 poly(THF)의 사슬 중간에 azo group을 갖는 macroinitiator를 제공하게 된다. 이 macroinitiator는

MMA와 같은 비닐 단량체의 중합에 사용이 가능하다.



D'Haese 등⁷²은 living poly(THF)의 정지 반응 물질(terminating agent)로서 1,3,3-trimethylazetidine이나 thiolane을 사용하여 제조된 poly(THF)는 통상의 저장 조건하에서도 안정하다고 발표하였다. 또한 이 poly(THF)와 4,4-azobis(4-cyanopentanoate)의 sodium 염과 반응시켜 고분자 사슬 중간에 azo group을 갖는 macroinitiator를 제조할 수 있다고 한다.

고분자 사슬의 중간에 peroxy 그룹을 갖는 macroinitiator도 합성되어질 수 있다. 한 예로서 sodium peroxide와 4-bromomethyl benzoyl bromide와의 반응으로부터 식 (12)와 같이 bis(4-bromomethyl benzoyl)peroxide(BBP)를 제조 후 coiniciator로서 AgSbF₆의 존재하에서 THF를 중합하면 peroxy group을 갖는 poly(THF)의 합성이 가능하다. 이렇게 하여 상기 peroxy 타입의 macroinitiator는 래디칼 중합에 의한 block 공중합체의 제조가 가능하다.⁷³



이 밖에 비록 환상 단량체로 이루어지진 않았지만 living polymers들의 기능성화(functionalization)로부터 제조된 macroinitiators들과 환상 단량체를 이용한 block 공중합체는 다양하다. 예를 들어 Ziegler-Natta로부터 양이온 중합의 mechanism switching 반응에 의해 poly(propylene-*b*-THF)가 합성될 수 있다.⁷⁴

환상 Olefins

지금까지 이중 환상 단량체(heterocyclic monomers)를 이용한 macroinitiator 제조 및 block 공중합법 사례들을 조사해 보았다. 여기서는 cyclic olefins들을 이용한 block 공중합체의 합성 방법 사례들을 고찰해 보기로 한다. 최근 cyclic olefins 단량체들의 ring opening metathesis polymerization (ROMP)이 리빙 mechanism에 의해 이루어진다는 사실이 증명되었다.^{75~82} 특히 norbornene(NBE)의 중합에서 metallocycles 혹은 metallocarbene complexes들이 리빙 중합에 직접 영향을 주는 활성체(active center)이며 benzonorbornene이나 endo,endo-5,6-dicarbomethoxynorbornene(DCNBE) 같은 cyclic olefins과 block 공중합체를 형성할 수 있다고 알려져 있다.^{79,80}

용도

Living 중합법의 개발과 유기 합성법에 의한 macroinitiators 들의 개발은 기존의 block copolymers 종류의 한계를 극복할 수 있다는 것을 알았다. 특히 mechanism switching 반응과 같은 중합 방법은 더욱 다양한 block 공중합체들의 합성을 가능하게 하였다. 이렇게 하여 graft 공중합체와 마찬가지로 block 공중합체 역시 다방면의 용도로 이용될 수 있는데 block의 종류와 특성에 따라 thermoplastic elastomers, 접착제, 고분자 블랜드를 위한 상용화제(compatibilizers), 적층(laminates) 및 표면 코팅물질, 유화제(surfactants), membranes, 또는 biomaterials들로 사용이 가능하다.^{83~91}

요 약

지금까지 우리는 환상 단량체들을 이용한 macroinitiators 및 이들을 이용한 block 공중합체들의 합성 방법론에 대해 고찰해 보았다. 이 방법들 중 living polymerization은 block 공중합체의 합성 뿐 만 아니라 macroinitiator와 같은 기능성화된 고분자 합성을 위한 최적의 방법이다.

여기서 우리가 지적하고 싶은 것은 macroinitiator라는 과학적인 의미의 혼돈이다. 특히 macroinitiator와 macromolecular initiator는 같은 scientific terms들로서 혼돈이 있어서는 안되며 macroazoinitiator 역시 azo group을 가진 macromolecular initiator의 한 종류이다. 또한 macroinitiator와 macromonomer를 혼돈해서는 안되며 macroinitiator는 block 그리고 macromonomer는 graft 공중합체 및 Network 고분자 제조에 각각 이용되는 기능성화된 고분자(functionalized polymer) 혹은 oligomer를 의미한다.

참 고 문 헌

1. R. P. Quirk, D. J. Kinning, and L. J. Fetters, in *Comprehensive Polymer Science*; S. L. Aggarwal, Ed., Pergamon: Elmsford, New York, Vol. 7, p 1, 1989.
2. R. N. Young, R. P. Quirk, and L. J. Fetters, *Adv. Polym. Sci.*, **56**, 1 (1984).
3. M. Morton, "Anionic Polymerization: Principles and Practice"; Academic: New York, 1983.
4. R. P. Quirk and J. Kim, *Rubber Chem. Technol.*, **64**, 450 (1991).
5. R. P. Quirk and J. Kim, "Macromonomers and Macroinitiators"; in *Ring-Opening Polymerization: Mechanism, Catalysis, Structure, and Utility*; D. J. Brunelle, Ed.; Hanser Verlag: Munchen, Chap. 9, in press (1992).
6. I. Piirma and L. P. H. Chou, *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, 2051 (1979).
7. C. I. Simionescu, V. Harabagiu, E. Comanita, V. Hamciuc, D. Giurgiu, and B. S. Simionescu, *Eur. Polym. J.*, **26**(5), 565 (1990).
8. J. V. Crivello, D. A. Conlon, and J. L. Lee, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **24**, 1197 (1986).
9. "Ring-Opening Polymerization"; K. J. Ivin, T. Saegusa, Eds.; Elsevier: New York, Vol & 2, 1984.
10. *Ring-Opening Polymerization: Mechanism, Catalysis, Structure, and Utility*; D. J. Brunelle, Ed.; Hanser Verlag: Munchen, 1992.
11. J. P. Kennedy, *Makromol. Chem., Suppl.* **3**, 1 (1979).
12. D. H. Richards, *Brit. Polym. J.*, **12**, 89 (1980).
13. R. P. Quirk and J. J. Ma, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **26**, 2031 (1988).
14. M. J. Baer, *Polym. Sci.: Part A* **2**, 417 (1964).
15. H. B. Gia, R. Jerome, and Teyssie, *Ph. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **18**, 3483 (1980).
16. H. Reuter, S. Horing, and J. Ulbricht, *Makromol. Chem. Suppl.*, **15**, 79 (1989).
17. R. P. Quirk, and N. S. Seung, in *Ring-Opening Polymerization*; J. E. McGrath, Ed.; ACS SYMPOSIUM SERIES No. 286; ACS: D. C. Washington, 1985, p. 37.
18. R. P. Quirk, J. Kim, K. Rodrigues, and W. L. Matting, *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.*, **31**(1), 87 (1990).
19. R. P. Quirk, J. Kim, K. Rodrigues, and W. L. Matting, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **42/43**, 463 (1991).
20. R. P. Quirk, J. Yin, S. H. Guo, X. W. Hu, G. Summers, J. Kim, L. F. Zhu, J. J. Ma, T. Takizawa, and T. Lynch, *Rubber Chem. Technol.*, **64**, 648 (1991).
21. T. Rhein and R. C. Schulz, *Makromol. Chem.*, **186**, 2301 (1985).

22. H. Keul and H. Hocker, *Makromol. Chem.*, **187**, 2833 (1986).
23. J. P. Kennedy and R. A. Smith, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **18**, 1539 (1980).
24. M. K. Mishra, B. Sar-Mishra, and J. P. Kennedy, *Polym. Bull.*, **16**, 47 (1986).
25. G. Cai and D. Yan, *Makromol. Chem.*, **187**, 533 (1986).
26. J. P. Kennedy and J. Kurian, *Macromolecules* **23**, 3736 (1990).
27. J. P. Kennedy and J. Kurian, *Polym. Bull.*, **23**, 259 (1990).
28. M. Van de Velde and E. J. Geothals, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **6**, 271 (1986).
29. K. Ishizu and T. Fukutomi, *J. Polym. Sci. ; Part A : Polym. Chem.*, **25**, 23 (1987).
30. K. Ishizu, S. Ishikawa, and T. Fukutomi, *J. Polym. Sci. ; Part A : Polym. Chem.*, **23**, 445 (1985).
31. S. Kobayashi and T. Saegusa, *Makromol. Chem., Suppl.*, **12**, 11 (1985).
32. S. Kobayashi, T. Igarashi, Y. Moriuchi, and T. Saegusa, *Macromolecules*, **19**, 535 (1986).
33. B. R. Hsieh, M. H. Litt, T. N. Demopolis, and I. M. Krieger, *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.*, **27**(2), 122 (1986).
34. M. Miyamoto, K. Aoi, and T. Saegusa, *Macromolecules*, **22**, 3540 (1989).
35. S. Kobayashi, H. Uyama, E. Ihara, and T. Saegusa, *Macromolecules*, **23**, 1586 (1990).
36. S. Kobayashi, H. Uyama, and Y. Narita, *Macromolecules*, **23**, 353 (1990).
37. M. Kuroki, S. Nashimoto, T. Aida, and S. Inoue, *Macromolecules*, **21**, 3114 (1990).
38. T. Aida, K. Kawaguchi, and S. Inoue, *Macromolecules*, **23**, 3837 (1990).
39. H. Sugimoto, T. Aida, and S. Inoue, *Macromolecules*, **23**, 2869 (1990).
40. S. Inoue and T. Aida, in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*; J. I. Kroschwitz, Ed.; Wiley: New York, Vol. 7, 1987, p. 412.
41. T. Aida, K. Sanuki, and S. Inoue, *Macromolecules*, **18**, 1049 (1985).
42. C. Van Kerckhoven, H. Van den Broeck, G. Smets, and J. Huybrechts, *Makromol. Chem.*, **192**, 101 (1991).
43. T. Otsu and M. Yoshida, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **3**, 127 (1982).
44. T. Otsu, M. Yoshida, and T. Tazaki, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **3**, 133 (1982).
45. T. Otsu, M. Yoshida, and A. Kuriyama, *Polym. Bull.*, **7**, 45 (1982).
46. T. Otsu, A. Kuriyama, and M. Yoshida, *Kobunshi Ronbunshu*, **40**, 583 (1983).
47. T. Otsu, T. Matsunaga, A. Kuriyama, and M. Yoshida, *Eur. Polym. J.*, **25**, 643 (1983).
48. J. V. Crivello, D. A. Conlon, and J. L. Lee, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **24**, 1251 (1986).
49. D. Feng, G. L. Wilkes, and J. V. Crivello, *Polymer*, **30**, 1800 (1989).
50. J. V. Crivello and J. L. Lee, *J. Polym. Sci. ; Part A : Polym. Chem.*, **28**, 479 (1990).
51. J. V. Crivello and M. Fan, *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.*, **32**(1), 340 (1991).
52. C. P. Reghunadhan Nair and G. Clouet, *Polymer*, **29**, 1909 (1988).
53. C. P. Reghunadhan Nair, and G. Clouet, *Macromolecules*, **23**, 1361 (1990).
54. M. J. M. Abadie and D. Ourahmoune, *Brit. Polym. J.*, **19**, 247 (1987).
55. D. H. Richards, in *Ring-Opening Polymerization*; J. E. McGrath, Ed.; ACS SYPOSIUM SERIES No. 286; ACS: D. C. Washington, 1985, p. 87.
56. M. Kucera, F. Bozek, and K. Majerova, *Polymer*, **23**, 207 (1982).
57. M. Kucera, A. Salajka, and P. Hudec, *Polymer*, **26**, 1733 (1985).

58. H. Kazama, Y. Tezuka, and K. Imai, *Polym. J.*, **19**, 1091 (1987).
59. H. Kazama, Y. Tezuka, K. Imai, and E. J. Geothals, *Makromol. Chem.*, **189**, 985 (1988).
60. C. I. Simionescu, G. Onofrei, and M. Grigoras, *Makromol. Chem.*, **188**, 505 (1987).
61. A. Dworak and R. C. Schulz, *Makromol. Chem.*, **192**, 437 (1991).
62. R. K. Morrell, D. M. Service, M. J. Stewart, M. Viguier, and D. H. Richards, *Brit. Polym. J.*, **19**, 241 (1987).
63. W. E. Lindsell, D. M. Service, I. Soutar, and D. H. Richards, *Brit. Polym. J.*, **19**, 255 (1987).
64. A. J. Amass and D. Gregory, *Brit. Polym. J.*, **19**, 263 (1987).
65. S. Horing, A. Muller, A. Blazejewski, and J. Ulbricht, *Plast. Kautsch.*, **32**, 326 (1985).
66. J. J. Laverty and Z. G. Gardlund, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **15**, 2001 (1977).
67. H. Inoue, A. Ueda, and S. Nagai, *J. Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem.*, **26**, 1077 (1988).
68. H. Inoue, A. Ueda, and S. Nagai, *J. Appl. Polym. Sci.*, **35**, 2039 (1988).
69. Y. Yagci, *Polym. Commun.*, **26**, 7 (1985).
70. Y. Yagci, *Polym. Commun.*, **27**, 21 (1986).
71. A. Akar, C. Aydogan, N. Talinli, and Y. Yagci, *Polym. Bull.*, **15**, 293 (1986).
72. F. D'Haese, E. J. Geothals, Y. Tezuka, and K. Imai, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **7**, 165 (1986).
73. B. Hazer, *Eur. Polym. J.*, **26**, 1167 (1990).
74. Y. Doi, Y. Watanabe, S. Ueki, and K. Soga, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **4**, 533 (1983).
75. R. H. Grubbs and B. M. Novak, in *Encyclopedic of Polymer Science and Engineering*; J. I. Kroschwitz, Ed.; Wiley: New York, Suppl. Vol, 1989, p. 20.
76. R. R. Schrock, K. B. Yap, D. C. Yang, H. Sitzmann, L. R. Sita, and G. C. Bazan, *Macromolecules*, **22**, 3191 (1989).
77. W. Risse, D. R. Wheeler, L. F. Cannizzo, and R. H. Grubbs, *Macromolecules*, **22**, 3205 (1989).
78. L. F. Cannizzo and R. H. Grubbs, *Macromolecules*, **20**, 1488 (1987).
79. L. F. Cannizzo and R. H. Grubbs, *Macromolecules*, **21**, 1961 (1988).
80. K. Wallace and R. R. Schrock, *Macromolecules*, **20**, 450 (1987).
81. J. S. Murdzek and R. R. Schrock, *Macromolecules*, **20**, 2640 (1987).
82. T. M. Swager and R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 894 (1987).
83. C. R. Reghunadhan Nair, M. C. Richou, and G. Clouet, *Makromol. Chem.*, **192**, 579 (1991).
84. C. M. Hawkins and R. R. Gallucci, Eur. Pat. Appl. EP 402 674, 1990; *Chem. Abstr.*, **114**, 165178z (1991).
85. T. Oda and A. Kondo, Jap. Pat. 90 276 824, 1990; *Chem. Abstr.*, **114**, 165188c (1991).
86. K. Toshima, S. Ueno, K. Okumura, and M. Yamato, Eur. Pat. Appl. EP 387,662, 1990; *Chem. Abstr.*, **114**, 165659g (1991).
87. M. Beck, H. Mueller-Albrecht, and H. Koenigshofen, Ger. Pat. 3,915,424, 1990; *Chem. Abstr.*, **114**, 165911j (1991).
88. S. Ichinohe and I. Ono, Ger. Pat. 4,011,942, 1990; *Chem. Abstr.*, **114**, 166455z (1991).
89. T. Kawashima, N. Saito, and M. Kasai, Jap. Pat. 90 138,342, 1990; *Chem. Abstr.*, **114**, 192642c (1991).
90. I. R. Schmolka, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **68**(3), 206 (1991).
91. J. L. Hedrick, B. Haidar, T. P. Russell, and D. C. Hofer, *Macromolecules*, **21**, 1967 (1988).