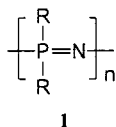


# Polyphosphazenes

김진석 · 김철희

## 1. 서론

고분자물질이 구조 및 기능을 원하는 대로 설계하고 제어하고자 하는 노력은 고분자 과학분야에서 항상 중요한 과제로 인식되어왔다. 그러나 현재 알려져 있는 대부분의 고분자 물질들은 탄소를 중심으로한 원소들로 구성되어 있는 유기고분자들이다. 따라서 주기율상의 모든 원소들을 임의로 선택하여 우리가 원하는 고분자 구조에 안정한 형태로 도입함으로써 기존의 유기고분자에서는 기대하기 어려운 물질특성을 얻고자하는 연구의 중요성은 매우 크다. 이러한 노력의 일환으로 1960년대 중반부터 Allcock 등을 중심으로 진행되어온 polyphosphazene에 대한 연구는 최근 poly(heterophosphazene) 등의 등장으로 새로운 차원의 발전을 이루고 있다.<sup>1-4</sup> Polyphosphazene은 1과 같이 주쇄에 인과 질소가 교대로 존재하고 인 원자에는 두개의 측쇄 치환체가 결합되어 있다. 분자량은 합성방법에 따라 수천에서 수백만에 이르기까지 다양하게 얻을 수 있다.



Poly(heterophosphazene)은 polyphosphazene의 인 원자 중의 일부가 다른 원소들로 바뀐 형태의 고분자로서, 1989년부터 Allcock과 Manners 등에 의해 본격적인 연구 결과가 보고되고 있다.<sup>4</sup>

Polyphosphazene의 중요한 특징 중의 하나는, 유연한 주쇄와 더불어 유기, 유기금속, 또는 무기물 등으로 이루어져 있는 다양한 측쇄 치환체의 종류에 따라 고분자의 물리화학적 특성이 크게 좌우된다는 것이다. 따라서 polyphosphazene의 구조적 특성으로부터 발현되는 액정

현상, 전기적, 광학적 특성, 약물전달체, 생체재료 등의 광범위한 분야에 대해 활발한 연구가 진행되고 있다.<sup>3</sup>

본 총설에서는 polyphosphazene과 poly(heterophosphazene)의 합성에 대한 최신 연구를 중심으로 하여, 구조, 그리고 그로부터 유도되는 물질특성 등에 대하여 요약하였다.

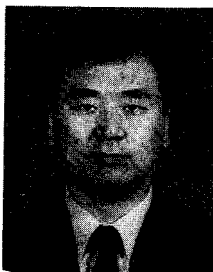
## 2. Polyphosphazene의 합성

유기 phosphazene 고분자의 합성은 일반적으로 hexachlorocyclotriphosphazene, (NPCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub>,을 열개환중합하여 poly(dichlorophosphazene), (NPCl<sub>2</sub>)<sub>n</sub>,을 제조



김진석

1987~ 단국대학교 화학과(B.S.)  
1991  
1991~ 단국대학교 화학과(M.S.)  
1993  
1993~ 인하대학교 고분자공학과  
현재 (박사과정)



김철희

1980 서울대학교 화학과(B.S.)  
1982 한국과학기술원 화학과(M.S.)  
1985 한국과학기술원 연구원  
1990 Pennsylvania State University(Ph.D.)  
1992 AT&T Bell Labs  
1992~ 한국과학기술원 연구원  
1993  
1993~ 인하대학교 화공·고분자·생물공학부 부교수  
현재

### Polyphosphazenes

인하대학교 고분자공학과(Jin Seok Kim and Chulhee Kim, Department Polymer Science and Engineering, Inha University, 253, Yonghyun-Dong, Nam-Ku, Inchon 402-751, Korea)

한 후 염소원자를 alkoxy, aryloxy, amine, 또는 유기금속 화합물 등을 치환체로 치환하여 이루어진다. 이외에도 phosphoranimine의 중합, 유기치환체를 갖는 고리삼당량체의 개환중합, 그리고 P, N 이외의 원소를 고리에 도입시킨 헤테로 고리화합물을 개환중합하여 poly(heterophosphazene)을 합성한다.

### 2.1 (NPCl<sub>2</sub>)<sub>n</sub>의 제조 및 친핵성 치환반응

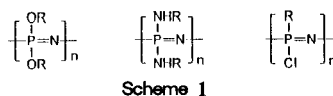
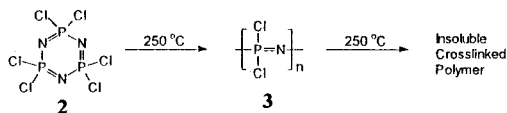
18세기 말, (NPCl<sub>2</sub>)<sub>n</sub>이 Stokes에 의해 (NPCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (2) 으로부터 열개 환중합되어 얻어졌을 때는 가교된 상태였다. 따라서 다루기가 힘들고 수분에 민감했기 때문에 그다지 큰 주목을 받지 못하였다.<sup>3</sup> 그러나 1960년대 중반 Allcock과 Kugel은 순수한 (NPCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub>을 잘 제어된 용융 상태의 열중합에 의하여 가교되지 않고 유기용매에 잘 녹는 (NPCl<sub>2</sub>)<sub>n</sub> (3)을 얻을 수 있다는 것을 발표하였으며, 따라서 이 고분자에 대한 광범위한 연구가 이루어지기 시작하였다.<sup>3-8</sup>

(NPCl<sub>2</sub>)<sub>n</sub>의 합성에 사용되는 고리삼당량체인 (NPCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub>은 클로로벤젠이나 테트라클로로메탄과 같은 용매에서 PCl<sub>5</sub>와 NH<sub>4</sub>Cl의 반응으로 만들어진다. 이 화합물은 정제과정을 거친 후 수분이 배제된 조건에서 210~250 °C의 온도에서 용융 개환중합이 이루어진다. 이렇게 만들어진 (NPCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub>은 벤젠, 톨루엔, THF와 같은 유기용매에 잘 용해되지만 수분에 의해 쉽게 가교되기 때문에 **Scheme 1**에서와 같이 벤젠, 톨루엔, 또는 THF 등의 용액에서 염소원자를 alkoxy, aryloxy, 아민, 유기금속화합물 등의 여러 치환체들로 치환시킴으로써 안정한 형태의 polyphosphazene을 합성할 수 있다.

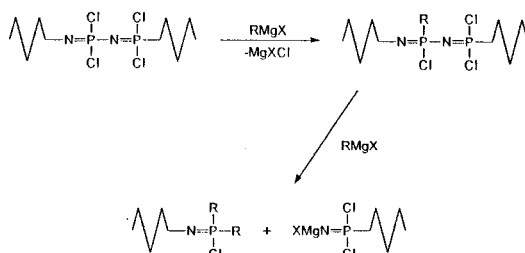
Sodium trifluoroethoxide와 (NPCl<sub>2</sub>)<sub>n</sub>이 반응하여 얻어진 poly[bis(trifluoroethoxy)phosphazene]은 Allcock에 의해 처음으로 안정한 형태로 합성된 polyphosphazene이다.<sup>9,10</sup> 일부의 아민 또는 aryloxy 친핵체들은 입체장애로 말미암아 완전 치환되기 어려운 경우도 있다. 대표적으로 diethylamine은 (NPCl<sub>2</sub>)<sub>n</sub>의 인에 존재하는 두 개의 염소원자 중 한 개만을 선택적으로 치환한다고 보고된 바 있다.<sup>11</sup> 나머지 염소원자는 입체장애가 적은 친핵체들에 의해 다시 치환될 수 있다.

Grignard 또는 organolithium 시약과 같은 유기금속 화합물과 (NPCl<sub>2</sub>)<sub>n</sub>의 반응은 alkoxy 또는 아민 등의 유기치환체의 경우와는 달리 반응이 복잡하다.<sup>12,13</sup> 즉, **Scheme 2**에 나타낸 바와 같이 유기금속 시약은 치환반응과 함께 질소와 인의 결합이 절단되는 반응이 동시에 일어난다. 따라서 주쇄가 모두 alkyl 또는 aryl기로 치환된 polyphosphazene의 합성은 (NPCl<sub>2</sub>)<sub>n</sub>의 치환반응으로는 어려우며, 뒤에서 언급될 새로운 방법을 필요로 한다. 그러나 현재까지 알려진 대부분의 polyphosphazene들은 (NPCl<sub>2</sub>)<sub>n</sub>의 치환반응을 기본으로 하여 제조되었다.

### 2.2 N-Silylphosphoranimine의 축중합



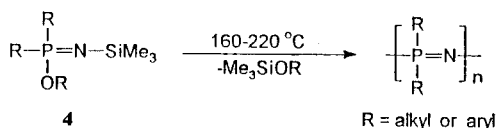
Scheme 1



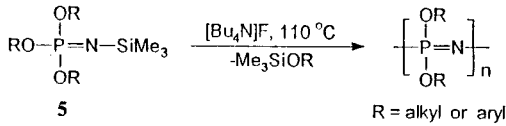
Scheme 2

고분자 치환반응은 다양한 구조의 polyphosphazene의 합성을 가능하게 하였지만, 인-탄소의 직접 결합을 갖는 구조의 고분자를 생성시키지는 어렵다. 즉, 앞에서 언급한 바와 같이 유기금속 화합물 (NPCl<sub>2</sub>)<sub>n</sub>과 반응하여 주쇄의 절단을 야기하기 때문이다. 이러한 문제를 해결하기 위한 방법 중의 하나로서, Neilson 등은 **Scheme 3**에서와 같이 N-silyl-P-(trifluoroethoxy)phosphoranimine (4)을 160~220 °C로 가열하여 Me<sub>3</sub>SiOCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>을 제거하고 poly(alkyl/arylphosphazene)을 합성하는 방법을 발표하였다.<sup>14-16</sup> 여기서 사용된 N-silylphosphoranimine은 단일중합 (homopolymerization) 뿐만 아니라 두 종류 이상의 단량체를 사용하여 중합하므로써 공중합체 합성도 가능하여 poly(dimethylphosphazene) 또는 poly(methylphenylphosphazene) 등이 이 방법으로 합성될 수 있다.<sup>15</sup>

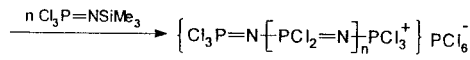
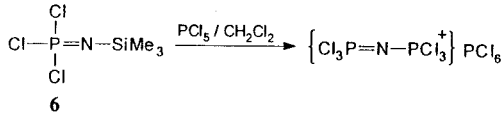
Matyjaszewski 등은 인 원자의 세 개의 치환체가 모두 trifluoroethoxy 그룹인 N-silylphosphoranimine (5)을 tetra-n-butylammonium fluoride 등을 음이온 촉매로 사용하여 110 °C의 온도에서 수 시간만에 poly[bis(2,2-trifluoroethoxy)phosphazene]을 합성하였다고 보고하였다(**Scheme 4**).<sup>17-22</sup> 이들은 공중합체도 합성하였는데, 특히, (CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>P=N-SiMe<sub>3</sub>과 (CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)-



Scheme 3



Scheme 4



Scheme 5

(CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>P=N-SiMe<sub>3</sub>을 133 °C에서 음이온 촉매 하에서 중합하여 블록공중합체를 합성하였다. 그러나 초기 단량체에 두 개의 가능한 leaving group(CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O와 CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O)이 존재하므로 이 방법으로 얻어지는 블록공중합체의 한쪽 블록은 side group의 mixture를 갖게 된다.<sup>20,23</sup>

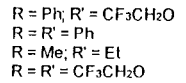
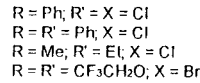
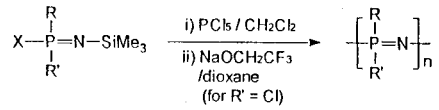
또한 trimethylsilyl azide와 bis(2,2,2-trifluoroethyl)-phenylphosphonite를 직접 반응시켜 poly(phenyltrifluoroethoxyphosphazene)의 합성방법도 고안되었다.<sup>19</sup>

최근에는 Allcock과 Manners 등은 phosphoranimine Cl<sub>3</sub>P=N-SiMe<sub>3</sub>(6)에 PCl<sub>5</sub> 등을 개시제로 사용하여, 벌크 또는 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>와 같은 용매에서 용액상태로 상온에서 중합하여 poly(dichlorophosphazene)을 제조하였다. 이 방법에서 중요한 사실은 “living” 중합조건이 이루어졌다는 것인데, 실제로 phosphoranimine으로부터 상온에서 분자량이 조절되고 좁은 분자량 분포를 갖는 poly(dichlorophosphazene)을 얻을 수 있었으며,<sup>24,25</sup> 이것으로부터 고분자 치환반응을 거쳐 분자량이 잘 조절된 안정한 polyphosphazene을 합성할 수 있었다. 중합 메커니즘은, 몇 가지 실험결과로부터, Scheme 5와 같이 제안되었다.

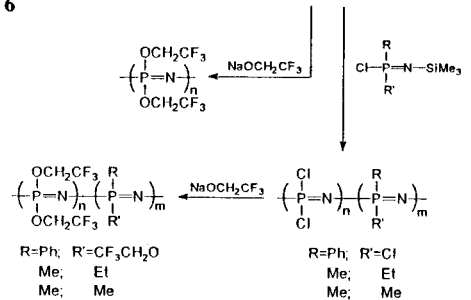
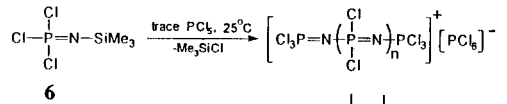
Allcock과 Manners가 발표한 상온에서의 “living” 중합방법은 polyphosphazene의 구조와 분자량을 매우 효과적으로 제어할 수 있는 합성루트를 제공하였다. 이 “living” 중합방법을 이용하여 인 원자에 유기치환체가 한 개 또는 두 개 치환된 유기 phosphoranimine으로부터 Scheme 6과 같은 방법으로 상온에서 polyphosphazene을 얻을 수 있었다.<sup>26</sup> 이와 더불어, Scheme 7에서와 같은 구조적으로 잘 정의된 phosphazene의 블록공중합체들을 매우 효과적으로 상온에서 합성할 수 있는 길을 마련하였다.<sup>27</sup>

### 2.3 유기치환체를 갖고 있는 고리삼량체의 개환중합

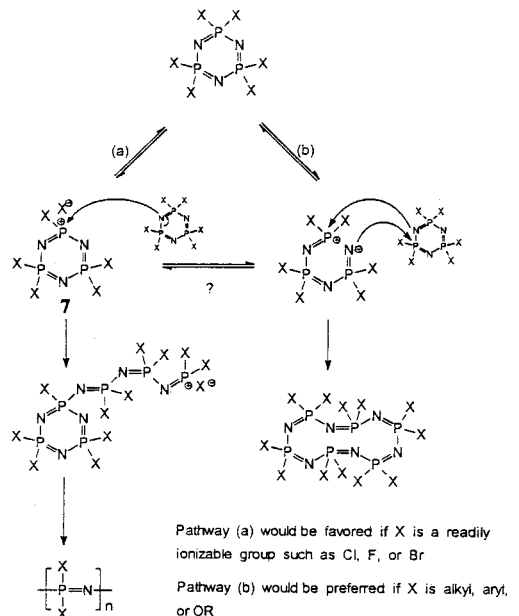
포스파젠 고리 삼량체인 (NPCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub> 또는 (NPF<sub>2</sub>)<sub>3</sub> 등의 용융상태에서의 열개환중합 메커니즘은, 실험적으로



Scheme 6



Scheme 7

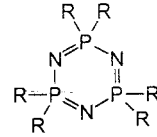


Scheme 8

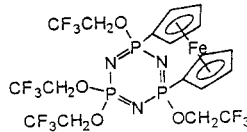
관찰된 여러 결과들로부터, 일반적으로 Scheme 8과 같이 제안되었다.<sup>3,5,28-35</sup> 먼저, (NPCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub>가 용융상태에서 중합이 진행될 때 이온전도도가 급격히 상승한다는 사실

로부터 중합시 이온물질이 참여하고 있다고 믿고 있다. 또한, 소량의 물 또는  $\text{BCl}_3$ 가 중합 촉매역할을 한다. 이러한 사실들은 고리삼량체의 P-Cl 결합이 분해되면서 **Scheme 8**의 (a) 경로를 거쳐 phosphazanium 이온 (7)을 생성시키고, 이것은 다른 고리삼량체를 개환시키는 개시제 역할을 할 것이라는 제안을 뒷받침하고 있다.<sup>28,31</sup>

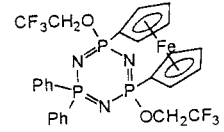
고리삼량체의 할로젠 원자중 한 개 정도가 유기치환체로 치환되면 일반적으로 열중합이 크게 방해받지 않지만, 유기치환체의 수가 많아질수록 개환중합이 어려워지고 **Scheme 8**에서 경로 (b)와 같은 ring-expansion 반응에 의해 cyclic tetramer, pentamer, hexamer 등으로의 변환이 일어난다.<sup>35</sup> 예를 들어 phosphazene 고리삼량체 **8-11**은 가열하면 ring-expansion이 일어나고 **12**의 경우는 ring-expansion도 개환중합도 일어나지 않는다. 유기치환체가 부분적으로 치환되어있는 고리삼량체들의 개환중합 또는 ring-expansion 여부를 **Chart 1**에 요



R = Me (**8**), Ph (**9**),  $\text{OCH}_2\text{CF}_3$  (**10**),  $\text{OPh}$  (**11**),  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$  (**12**)



**13**

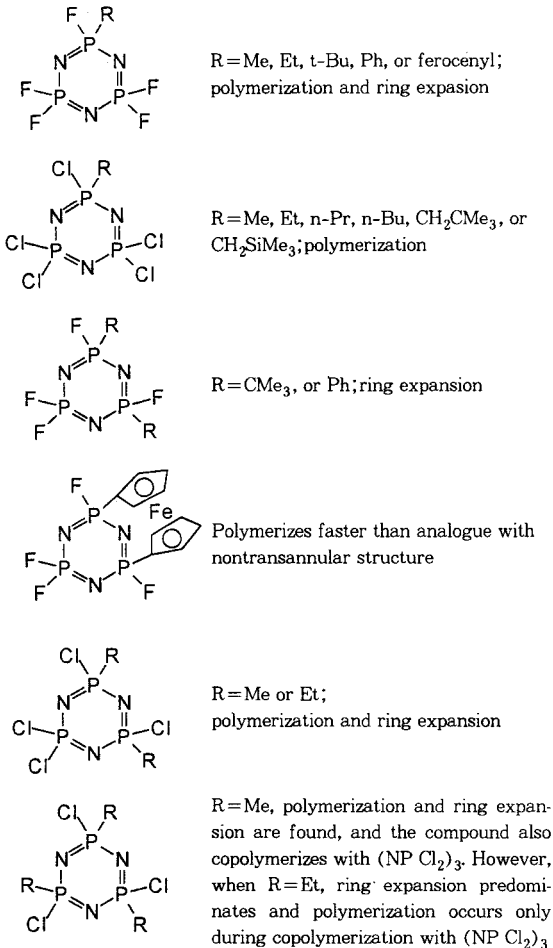


**14**

약하였는데, 개환중합된 경우는 나머지 P-Cl을 치환 반응을 통하여 안정한 polyphosphazene으로 전환시킬 수 있다.

앞에서 요약된 바와 같이 대부분의 cyclic phosphazene은 P-Cl 결합이 존재해야 중합이 가능하지만 모든 할로젠 원자들이 유기물로 치환되어있는 cyclic phosphazene 중에서도 열개환중합이 발생하는 경우가 있다.<sup>35-37</sup> 현재까지 알려진 것은 구조 **13**, **14**와 같이 ferrocenyl 그룹이 반드시 transannular 구조로 도입되어야 하고 나머지 할로젠들이  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}$  등의 유기치환체로 대체되어있는 일부 화합물들의 경우 중합이 가능하다. Cyclic phosphazene **14**의 X-ray 구조분석 결과로부터 **그림 1**에서와 같이 transannular ferrocenyl 그룹에 의하여 phosphazene의 고리구조가 평면으로부터 꺾여져 있음을 알 수 있었다. 따라서 이러한 구조는 cyclic phosphazene에 ring-strain을 부여하므로, 나머지 P-Cl이 모두 유기그룹들로 치환되어 있어도, 개환중합이 일어날 수 있는 것이라고 추측되고 있다.<sup>14,35,38,39</sup>

Manners는 Allcock 그룹에서 위와 같은 연구에 참여 하였던 경험을 바탕으로 하여, 토론토 대학으로 자리를 옮긴 후, 매우 흥미로운 연구결과들을 최근 연속적으로 발표하고 있다. 즉, ferrocene이 다른 고리화합물에 ring strain을 주는 것이 아니라 그 반대로 ferrocene의 사이클로펜타다이엔 리간드가 평행한 구조에서 기울어져 ring-strain을 갖는  $[\eta]$ metallocenophane을 열개환중합을 시도한 것이다.<sup>4,40</sup> 즉, ferrocene의 두 사이클로펜타다이엔 리간드를 실리콘,<sup>41</sup> 게르마늄,<sup>42</sup> 또는 두 개의 탄소 다리로 연결하여 strain이 가하여진 ferrocenophane을 합성하였고,<sup>43</sup> X-ray 결정구조에서 이들 ferrocenophane의 사이클로펜타다이엔 리간드의 ring-tilt angle은  $18\sim 26^\circ$  정도였으며, 모두 촉매 없이 열중합되었다. 그러나 두 개의 실리콘 원자가 다리를 이루고 있는 [2]ferrocenophane의 경우는 tilt angle이  $4^\circ$ 이었으며 중합되지 않았다. 이 결과는 ring strain이 ferrocenophane



**Chart 1**

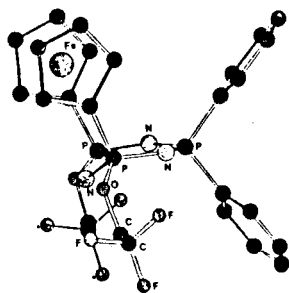
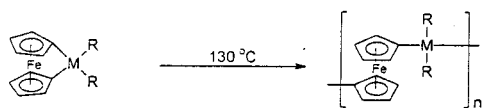
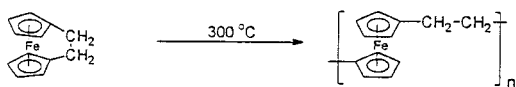


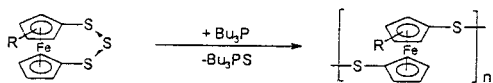
그림 1. Molecular sytructure of **14** derived from X-ray diffraction positional parameters using Chem3D.<sup>39</sup>



for poly(ferrocenylsilane), M = Si, R = Me, Et, n-Bu, n-Hex  
for poly(ferrocenylgermanium), M = Ge, R = Me



Scheme 9



Scheme 10

들의 중합에 결정적인 추진력으로 작용한다는 것을 보여 준다. Scheme 9에는 Manners 등에 의해 발표된 ferrocenophane의 중합을 요약하였다.<sup>41-43</sup>

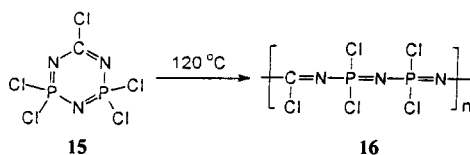
일리노이대학의 Rauchfuss는 Scheme 10에서와 같이 trithiaferrocenophane의 개환탈황(ring-opening desulfurization)을 이용하여, ferrocene이 주쇄에 존재하고 이것이 S-S 결합으로 연결된 새로운 구조의 고분자 물질을 합성하였다.<sup>44</sup>

### 3. Poly(heterophosphazene)s

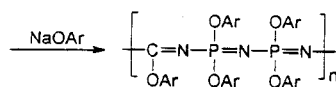
Poly(heterophosphazene)이란 polyphosphazene 주쇄의 P 또는 N 대신 다른 원소가 존재하는 고분자를 일컫는다. 현재까지는, 세 개의 P 중에서 한 개가 C, S, S=O 또는 W 등으로 대체된 구조를 갖는 poly(heterophosphazene)이 알려져 있다.

#### 3.1 Poly(carbophosphazene)s<sup>45-48</sup>

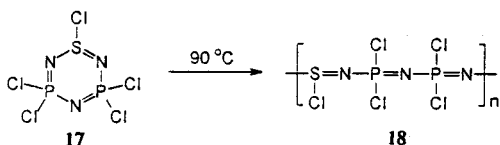
Poly(carbophosphazene)은 polyphosphazene의 세 개의 P 원자중 한 개가 C로 대체된 구조를 갖고 있다.



16



Scheme 11



18

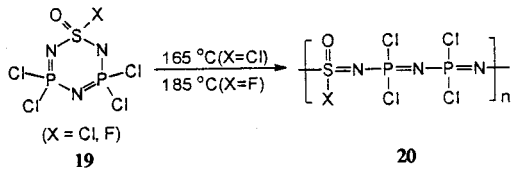
Scheme 12

1989년에 보고된 이 고분자를 제조하기 위해서는 cyclic carbophosphazene (**15**)을 cyclic phosphazene의 중합 온도보다 훨씬 낮은 120 °C에서 열 개환중합하여 P-Cl과 C-Cl 결합을 갖고 있는 poly(carbophosphazene) (**16**)을 먼저 얻고, 염소원자를 다른 유기치환체로 바꾸면 Scheme 11에서와 같이 안정한 poly(carbophosphazene)을 얻을 수 있다. 이 고분자의  $M_n$ 은  $10^4 \sim 10^5$  정도이다. Poly(carbophosphazene)은  $T_g$ 가 polyphosphazene 보다 일반적으로 높는데, 예를 들면 고분자 **16**은  $T_g$ 가 -21 °C이고 poly(dichlorophosphazene)은 -66 °C이다. 주목할만한 것은 **16**을  $\text{Ph}_2\text{NH}$ 과 먼저 반응시키면 C-Cl 만을 선택적으로 치환시키므로, 이어서 P-Cl을  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{ONa}$  등의 다른 친핵체로 치환하여 주쇄의 C와 P에 선택적으로 치환된 구조의 poly(carbophosphazene)을 얻을 수 있다.

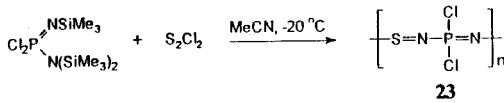
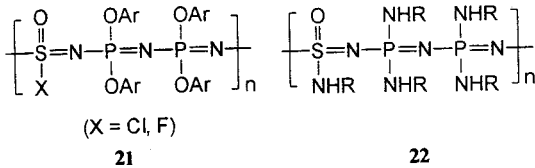
#### 3.2 Poly(thiophosphazene)s,<sup>49,50</sup> Poly(thionylphosphazene)s,<sup>51-58</sup> Poly(thiazylphosphazene)s

Cyclothiophosphazene (**17**)을 90 °C에서 열중합하여 제조되는 수분에 불안정한 poly(thiophosphazene) (**18**)은  $\text{ArONa}$ 에 의해 모두 Cl 원자가 치환되지만, 치환체가 ortho-phenylphenoxy 그룹과 같이 입체적으로 매우 큰 경우를 제외하고, 고분자가 수분에 의해 서서히 분해된다(Scheme 12).

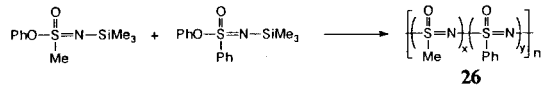
Poly(thionylphosphazene)은 poly(thiophosphazene)의 S(IV)가 S(VI)로 바뀌어 있는 구조로, S(VI)에 Cl 또는 F가 결합된 cyclic thiophosphazene (**19**)으로부터 제조된다(Scheme 13). Poly(thionylphosphazene) (**20**)의 S(VI)-Cl, P-Cl을 aryloxide 또는 아민으로 치환시키면 안정한 고분자를 얻을 수 있다. 흥미로운 것은 aryloxide가 S(VI)-할로젠보다는 P-Cl에 대해 먼저 선택적으로 반응하여 **21**과 같은 poly(thionylphosphazene)을 얻을 수 있다.



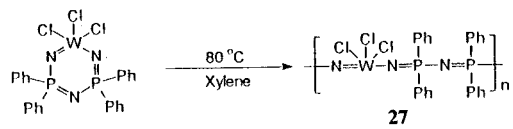
Scheme 13



Scheme 15



Scheme 16



Scheme 17

ene)을 만들 수 있다는 것이다. 이 선택성은 poly-(thiophosphazene)의 경우 S(IV)-Cl이 선택적으로 먼저 반응하는 것과는 반대의 현상이다. 그러나 아민 치환체와의 반응에서는 선택성을 보이지 않으며, 따라서 S(VI)-Cl과 P-Cl이 모두 치환된 poly(aminothionylphosphazene) (22)이 얻어진다.

Poly(thionylphosphazene) (20)은 사슬이 cis-trans helical conformation이 가장 안정할 것으로 예측되었는데,<sup>57</sup> 이는 poly(dichlorophosphazene)이 cis-trans planar conformation을 선호하는 것과 대조된다. Poly(thionylphosphazene)은 실제로 polyphosphazene과 매우 다른 모폴로지를 보이는데, [NSOF(NP(OPh)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>은 T<sub>g</sub>가 -15 °C인 비결정성 고분자인데 반하여 polyphosphazene analogue인 [NP(OPh)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>은 T<sub>m</sub>이 390 °C이고 T<sub>g</sub>가 -6 °C인 microcrystalline한 고분자이다.<sup>58</sup>

최근에는 poly(thiazylphosphazene) (23)이 보고되었는데, 이 고분자는 polyphosphazene의 주쇄에 S(III)=N과 P=N이 교대로 존재하는 고분자이다(Scheme 14).<sup>59</sup> 이 고분자는 주쇄가 poly(sulfur nitride)와 polyphosphazene의 혼합된 구조를 갖고 있어서 앞으로의 연구가 크게 기대된다.

### 3.3 Poly(oxothiazene)s

이 고분자는 1960년대 초반에 잠시 소개되었으나,<sup>60</sup> characterization에 문제가 있었으며, 1992년 Roy 등에 의해 합성과 구조결정이 효과적으로 이루어져 다시 보고되었다.<sup>61</sup> N-Silylsulfonimidate (24)를 120~170 °C에서 수 일 동안 축중합하여 M<sub>n</sub>이 10<sup>4</sup> 정도의 poly(oxothiazene) (25)을 제조한다(Scheme 15). 또한 두 종류

의 sulfonimidate 혼합물을 중합하여 26과 같은 공중합체를 얻을 수도 있다.

### 3.4 Poly(metallaphosphazene)s

Polyphosphazene의 P 원자를 주기율표상의 전이금속 원소로 대체하여 이 고분자들로부터, 유기고분자에서는 발견할 수 없는, 전기적, 광학적 특성 및 촉매효과, 그리고 유용한 산화-환원 특성을 얻고자하는 것이 poly(metallaphosphazene)에 대한 연구의 궁극적 목표이다.<sup>62-66</sup> 이 고분자에 대한 연구는 아직 초기단계에 있고 Roesky 등에 의해 poly(tungstanaphosphazene) (27) 등이 보고된 바 있다(Scheme 16).<sup>67</sup>

### 3.5 새로운 heterophosphazene 고리화합물

1997년에 Manners 등은 boratophosphazene에서 boron 원자가 As(V) 또는 Sb(V)로 치환된 구조의 새로운 heterophosphazene 고리화합물에 대해 발표하였다.<sup>68</sup> 이 연구에서 boratophosphazene의 고리의 골격 구조에 존재하는 원자의 치환반응 (skeletal substitution)이 일어났다는 사실은 매우 획기적인 일로서, boron을 갖고 있는 고리화합물에서는 처음 발견된 반응이다. 그 결과로 얻어진 arsenic(V) heterophosphazene (28)과 antimony(V) heterophosphazene (29, 30)에 대한 개환중합의 경로를 밝히는 연구가 앞으로 기대된다(Scheme 17).

Poly(heterophosphazene)을 제조하기위한 매우 중요

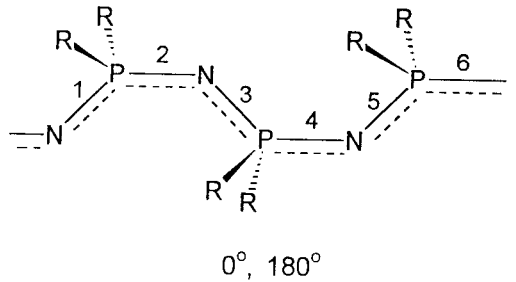
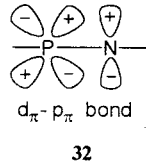
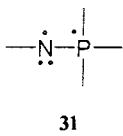


그림 2. Cis-trans planar conformation of a polyphosphazene.

한 합성경로는 heterophosphazene 고리화합물의 개환중합이다. 따라서 poly(heterophosphazene)에 대한 연구는 heterophosphazene 고리화합물에 대한 기초연구를 필수적으로 요구하고 있다.<sup>69</sup>

#### 4. Polyphosphazene의 구조 및 물질특성

##### 4.1 Polyphosphazene의 구조

Polyphosphazene,  $(\text{NPCl}_2)_n$ ,의 주쇄의 결합특성은 유기고분자와는 매우 다르다. 반복단위당 인 원자는 다섯 개의 valance electron을 제공하고 질소 원자 또한 다섯 개의 valance electron을 제공한다. 질소의 전자 두 개가 비공유 전자쌍을 이루고 전자쌍들이 주쇄의  $\sigma$ -결합을 이루고 나면, 인에서 한 개 그리고 질소에서 한 개의 전자가 구조 31과 같이 남게된다. 질소의 전자 한 개는  $2p_z$  오비탈(orbital)을 차지하고 인의 전자 한 개는  $3d$  오비탈을 차지하여 구조 32와 같은 오비탈들의 배열이 이루어질 것이다.<sup>70</sup> 여기서  $\pi$ -결합은 세 개의 원자에 걸쳐서 비편재화(delocalization)되지만, 주쇄 전체에 걸쳐서는 비편재화 되어있지 못하다. 또한 인 원자는 다섯 개의  $3d$  오비탈을 이용할 수 있으므로 P-N 결합이 회전할 때 어떤 각도에서도 질소의 p-오비탈은 인의 d-오비탈과 중첩(overlap)될 수 있다. 따라서 유기분자에서의  $p_\pi-p_\pi$  이중결합보다 훨씬 작은 torsional barrier를 갖는다. Polyphosphazene의 사슬 conformation은 주쇄 사슬의 torsional barrier가 작으므로 인 원자에 결합된 측쇄들 사이의 상호작용에 의해 크게 좌우되는 것으로 알려져 있다.<sup>71</sup> 따라서 그림 2에서와 같이 측쇄들의 상호거리를 최대한으로 두기 위하여 cis-trans planar conformation을 이는 선호할 것으로 예측되었으며, 이는 X-ray 실험 결과들로부터 입증되었다.<sup>72-75</sup>

한편, cyclic phosphazene의 여러 구조적 특징 중에서도 매우 흥미로운 것은 그림 3의 tris(o-phenylenedioxy)cyclotriphosphazene (33)은 여러 종류의 유기분자들과 inclusion adduct를 형성하는 것이다.<sup>76-79</sup> Adduct의 형성은, cyclic phosphazene (33)를 액상 또는 기상의 유기화합물과 함께 재결정시키는 과정에서 이루어진다. 이때, 33의 결정구조는 원래의 monoclinic에서 inclusion adduct의 형성으로 인해 hexagonal 구조로 바뀌게 된다. 그림 3에서 33의 결정구조에는 직경이 약 5 Å인 터

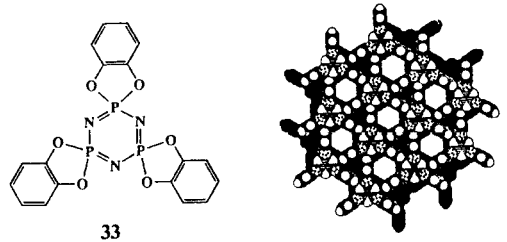


그림 3. Representation of the molecular and crystal structures of tris(o-phenylenedioxy)cyclotriphosphazene.

널이 존재하는데, 이 터널은 crystallographic c-axis를 따라, 즉 phosphazene ring 표면과 수직방향으로 배향되어있다. Adduct에서 손님분자(guest molecule)들은 바로 이 터널에 존재하게 된다. Diene,<sup>80</sup> acrylate,<sup>81</sup> vinyl monomer<sup>82</sup> 등이 cyclic phosphazene (33)과 inclusion adduct를 이룬 상태에서 중합되었을 때, 고립된 stereoregular 고분자 사슬을 형성한다. Allcock 등은 1997년에 cyclic phosphazene (33)이 poly(ethylene oxide) 또는 polyethylene과 inclusion adduct를 형성시킨 흥미로운 연구결과를 발표한 바 있다.<sup>83</sup>

##### 4.2 Polyphosphazene의 물질특성

Polyphosphazene의 물질특성은 P와 N으로 이루어진 주쇄와 P에 존재하는 측쇄 치환체의 물리, 화학적 성질에 의해 결정된다. 따라서, 비결정성에서 결정성, 수용성에서 소수성, 또는 비분해성에서 분해성 등에 이르기까지 매우 광범위한 물질특성을 나타낼 수 있다. 표 1에는 몇 가지 polyphosphazene 등의 기본적인 성질들을 정리하였다.

Polyphosphazene을 고기능화하려는 노력은 매우 광범위한 연구분야에서 지속적으로 수행되고 있는데, 전기적, 광학적,<sup>84-86</sup> 액정고분자 및 액정 고리화합물,<sup>87-91</sup> 약물전달체, 생체재료 등으로의 응용이 연구되고 있다. 예를 들면, poly[bis(methoxyethoxyethoxy)phosphazene)], MEEP,은 리튬 이차전지의 고체 전해질로서 매우 주목받는 연구개발의 대상이 되어왔다.<sup>92-94</sup> 최근에는, 이 고분자의 높은 이온전도도는 그대로 유지하면서 dimensional

표 1. Physical Properties of Selected Polyphosphazenes

Formula	Properties	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)
[NP(OCH <sub>2</sub> H <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> - <i>b</i> ) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	Microcrystalline thermoplastic; high reflective index	+93	>350
[NP(NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	Glass	+91	-
[N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> (OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> FeC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ] <sub>n</sub>	Amber-colored glass	+61	-
[NP(OCH <sub>2</sub> H <sub>4</sub> [NP(NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> )] <sub>n</sub>	Glass; soluble in aqueous acid	+30	-
[NP(OCH <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )(OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> - <i>o</i> ) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	Glass	+24	-
[NP(NHCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	Glass; water soluble	+14	-
[NP(OCH <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )(OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CHO)] <sub>n</sub>	Thermoplastic	+11	-
[NP(OCH <sub>2</sub> H <sub>4</sub> COOEt) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	Microcrystalline thermoplastic(films)	+7.5	127
[NP(OCH <sub>2</sub> H <sub>4</sub> COOH) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	Glass; soluble in aqueous base	-4.7	-
[NP(OCH <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	Microcrystalline thermoplastic(films, fibers)	-8	+390
[NP(OCH <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )(OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	Elastomer	-10 <sup>a</sup>	<i>b</i>
(NPBr <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	Leathery material; hydrolytically unstable	-15	-
[NP(O(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	Elastomer	-56	-
[NP(OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> )(OCH <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>x</sub> - CF <sub>2</sub> H)] <sub>n</sub>	Elastomer	-60 <sup>c</sup>	-
[N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> (OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>x</sub> (CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>n</sub>	Elastomer	-61	-
[N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> (OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>n</sub>	Elastomer	-63	-
[NP(OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	Microcrystalline thermoplastic(films, fibers)	-66	+242
(NPCl <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	Elastomer; hydrolytically unsta- ble	-66	-7.2 (+39) <sup>d</sup>
[NP(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	Elastomer	-76	-
[NP(OCH <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	Elastomer	-84	-
[NP(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	Water-soluble elastomer	-84	-
(NPF <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	Elastomer, hydrolytically unstable	-96	-68 -40
[NP(OCH <sub>2</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	Elastomer	-100	-
[NP(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	Elastomer	-105	-

<sup>a</sup>Varies with ratio of side groups.

<sup>b</sup>Complex melting phenomena.

<sup>c</sup>Varies with values of x and ratio of side groups.

<sup>d</sup>For the stretched polymer.

stability를 향상시키는 노력이 보고되고 있다.<sup>95,96</sup>

Polyphosphazene은 약물전달체 등의 의과학적 응용성을 갖는 물질로서도 많은 연구의 대상이 되었다. 측쇄에 친수성 치환체를 갖는 일부의 polyphosphazene들은 lower critical solution temperature (LCST)를 보여서 이들의 온도 감응성 하이드로겔 특성이 보고된 바 있다.<sup>97</sup> 또한 Allcock과 Langer 등은 polyphosphazene의 이온가교를 이용하여 세포, 단백질 등의 생체 활성물질의 microencapsulation 연구 결과를 발표하였다.<sup>98-102</sup> 우리나라에서는 손연수 박사 등의 KIST 연구팀에서 polyphosphazene에 cisplatin을 도입하여 항암제로 응용하려는 연구가 수행되고 있다.<sup>103</sup> 이 외에도 polyphosphazene에 대한 많은 응용 연구가 지속적으로 이루어지고 있다.

어지고 있다.

## 5. 맺음말

Polyphosphazene은 다양한 화학적 구조와 물질 특성을 갖는 무기고분자로서, 최근에는 poly(heterophosphazene) 등에 대한 급속한 연구진전과 더불어 새로운 발전단계를 맞고 있다. 인과 질소로 구성되어 있는 polyphosphazene의 주쇄에 main group 원소 또는 전이 금속 등을 도입하여 새로운 개념의 고분자 구조를 얻을 수 있는 여러 연구결과들이 최근 발표되고 있는데, 이는 무기고분자의 구조를 근본적으로 다양화시킬 수 있는 방법을 제시하고 있다. 이와 더불어, 이들 무기고분자들은 기존의 고분자 물질로부터는 얻기 어려운 새로운 물질특성을 나타낼 것으로 예측되어서, 이들 고분자들의 고기능화에 대한 활발한 연구가 기대된다.

## 참고 문헌

1. H. R. Allcock, in "Inorganic and Organometallic Polymers", M. Zeldin, K. J. Wynne, and H. R. Allcock, Eds., ACS Symposium Series, vol. 360, p. 250, Washington, DC, 1988.
2. A. J. Downs, M. J. Goode, and C. R. Rulham, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 1936 (1989).
3. J. E. Mark, H. R. Allcock, and R. West, *Inorganic Polymers*, Prentice Hall, 1992.
4. I. Manners, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **35**, 1602 (1996).
5. H. R. Allcock, in "Proceedings of Symposium on Catalysis", E. J. Vandenberg and J. C. Salamone, Eds., ACS Symposium Series 496, chapter 18, American Chemical Society.
6. H. R. Allcock, *J. Inorg. Orgnomet. Polym.*, **2**, 197 (1992).
7. H. R. Allcock, *Chem. Mater.*, **6**, 1476 (1994).
8. H. R. Allcock, *Adv. Mater.*, **6**, 106 (1994).
9. H. R. Allcock and R. L. Kugel, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 4216 (1965).
10. H. R. Allcock, R. L. Kugel, and K. Valan., *J. Inorg. Chem.*, **5**, 1709 (1966).
11. H. R. Allcock and D. P. Mack, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **11**, 685 (1970).
12. H. R. Allcock and C. T.-W. Chu, *Macromolecules*, **12**, 551 (1979).
13. H. R. Allcock, D. B. Patterson, and T. L. Evans, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 6095 (1977).
14. H. R. Allcock, J. A. Dodge, I. Manners, and G. H. Riding, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 9586 (1991).
15. R. H. Neilson and P. Wisian-Neilson, *Chem. Rev.*, **88**, 541 (1988).
16. P. Wisian-Neilson and R. H. Neilson, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 2848 (1980).
17. R. A. Montague and K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem.*



- Soc., 112, 6721 (1990).
18. K. Matyjaszewski, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **2**, 5 (1992).
  19. K. Matyjaszewski, R. A. Montague, J. Dauth, and O. Nuyken, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **30**, 813 (1992).
  20. K. Matyjaszewski, M. K. Moore, and M. L. White, *Macromolecules*, **26**, 6741 (1993).
  21. K. Matyjaszewski, U. Franz, R. A. Montague, and M. L. White, *Polymer*, **35**, 5005 (1994).
  22. M. L. White, R. A. Montague, K. Matyjaszewski, and T. Pacula, *Polymer*, **36**, 3493 (1995).
  23. M. L. White and K. Matyjaszewski, in "Inorganic and Organometallic Polymers II", P. Wisian-Neilson, H. R. Allcock and K. J. Wynne, Eds., Acs Symposium Series 572, chapter 24, American Chemical Society, Washington, DC, 1994.
  24. C. H. Honeyman, I. Manners, C. Morrissey, and H. R. Allcock, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 7035 (1995).
  25. H. R. Allcock, C. A. Crane, C. T. Morrissey, J. M. Nelson, S. D. Reeves, C. H. Honeyman, and I. Manners, *Macromolecules*, **29**, 7740 (1996).
  26. H. R. Allcock, J. M. Nelson, S. D. Reeves, C. H. Honeyman, and I. Manners, *Macromolecules*, **30**, 50 (1997).
  27. H. R. Allcock, S. D. Reeves, J. M. Nelson, and C. A. Crane, *J. Am. Chem. Soc.*, **30**, 2213 (1997).
  28. J. W. Fieldhouse and D. F. Graves, U. S. Patent 4,226,840 (1980).
  29. H. R. Allcock, J. E. Gardner, and K. M. Smeltz, *Macromolecules*, **8**, 36 (1975).
  30. H. R. Allcock and R. J. Best, *Can. J. Chem.*, **42**, 447 (1964).
  31. M. S. Sennett, G. L. Hagnauer, and R. E. Singler, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **49**, 297 (1983).
  32. F. Seel and J. Langer, *Angew. Chem.*, **68**, 461 (1956).
  33. F. Seel and J. Z. Langer, *Anorg. Allg. Chem.*, **295**, 316 (1958).
  34. H. R. Allcock, R. L. Kugel, and E. G. Stroh, *Inorg. Chem.*, **11**, 1120 (1972).
  35. I. Manners, G. H. Riding, and J. A. Dodge, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 3067 (1989).
  36. H. R. Allcock and G. Y. Moore, *Macromolecules*, **8**, 377 (1975).
  37. H. R. Allcock, G. H. Riding, I. Manners, G. S. McDonnell, J. A. Dodge, and J. L. Desocrie, *Polym. Prep. (ACS Div. Polym. Chem.)*, **31**, 48 (1990).
  38. H. R. Allcock, J. A. Dodge, I. Manners, M. Parvez, G. H. Riding, and K. B. Visscher, *Organometallics*, **10**, 3098 (1991).
  39. H. R. Allcock, J. A. Dodge, I. Manners, and G. H. Riding, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 9596 (1991).
  40. I. Manners, *Polyhedron*, **15**, 4311 (1996).
  41. D. A. Foucher, B. Z. Tang, and I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 6246 (1992).
  42. D. A. Foucher and I. Manners, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **14**, 63 (1993).
  43. I. Manners, *Adv. Organomet. Chem.*, **37**, 131 (1995).
  44. P. F. Brandt and T. B. Rauchfuss, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 1926 (1992).
  45. I. Manners, G. Renner, H. R. Allcock, and O. Nuyken, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 5478 (1989).
  46. H. R. Allcock, S. M. Coley, I. Manners, O. Nuyken, and G. Renner, *Macromolecules*, **24**, 2024 (1991).
  47. H. R. Allcock, S. M. Coley, I. Manners, K. B. Visscher, M. Parvez, O. Nuyken, and G. Renner, *Inorg. Chem.*, **32**, 5088 (1993).
  48. H. R. Allcock, S. M. Coley, and C. T. Morrissey, *Macromolecules*, **27**, 2904 (1994).
  49. J. A. Dodge, I. Manners, G. Renner, H. R. Allcock, and O. Nuyken, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 1268 (1990).
  50. H. R. Allcock, J. A. Dodge, and I. Manners, *Macromolecules*, **26**, 11 (1993).
  51. M. Liang and I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 4044 (1991).
  52. M. Liang and I. Manners, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **12**, 613 (1991).
  53. J. C. van de Grampel, *Rev. Inorg. Chem.*, **3**, 1 (1981).
  54. J. C. van de Grampel, *Coord. Chem. Rev.*, **112**, 247 (1992).
  55. Y. Ni, A. J. Lough, A. L. Rheingold, and I. Manners, *Angew. Chem.*, **107**, 1079, (1995); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **34**, 998 (1995).
  56. Y. Ni, M. Liang, J. Massey, and I. Manners, *Macromolecules*, **29**, 3401 (1996).
  57. R. Jaeger, J. Lagowski, I. Manners, and G. J. Vancso, *Macromolecules*, **28**, 539 (1995).
  58. Y. Ni, A. Stammer, M. Liang, J. Massey, G. J. Vasco, and I. Manners, *Macromolecules*, **25**, 7119 (1992).
  59. T. Chivers, D. D. Doxsee, M. Edwards, and R. W. Hiits, in "The Chemistry of Inorganic Ring Systems", Ed. R. Steudel, vol. 14, p. 291, Elsevier, 1992.
  60. F. Seel and G. Simon, *Angew. Chem.*, **27**, 709 (1960).
  61. A. K. Roy, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 1530 (1992).
  62. L. Oriol, J. L. Serrano, *Adv. Mater.*, **7**, 348 (1995).
  63. N. G. Connelly and W. E. Geiger, *Adv. Organomet. Chem.*, **23**, 1 (1984).
  64. J. E. Sheats, C. E. Carraher, and C. U. Pittman, *Metal Containing Polymer Systems*, Plenum, 1985.
  65. C. U. Pittman, Jr., C. E. Carraher, and J. R. Reynolds, *Encycl. Polym. Sci. Eng.*, **10**, 541 (1987).
  66. I. Manners, *Chem. Br.*, **32**, 46 (1996).
  67. H. W. Roesky and M. Lücke, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **28**, 493 (1989).
  68. D. P. Gates, L. M. Liable-Sands, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold, and I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 1125 (1997).
  69. M. Witt and H. W. Roesky, *Chem. Rev.*, **94**, 1163 (1994).
  70. Y. J. S. Dewar, E. A. C. Lucken, and M. A. Whitehead, *J. Chem. Soc.*, **24**, 23 (1960).
  71. H. R. Allcock and F. W. Lampe, "Contemporary Polymer Chemistry", 2nd., chapter 18, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1990.
  72. H. R. Allcock, R. W. Allen, and J. J. Meister, *Macromolecules*, **9**, 950 (1976).
  73. R. W. Allen and H. R. Allcock, *Macromolecules*, **9**, 956 (1976).
  74. H. R. Allcock, R. A. Arcus, and E. G. Stroh, *Macromolecules*, **13**, 919 (1980).
  75. Y. Chatani and K. Yatsuyanagi, *Macromolecules*, **20**, 1042 (1987).

76. H. R. Allcock and L. A. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 5140 (1964).
77. H. R. Allcock, M. L. Levin, and R. R. Whittle, *Inorg. Chem.*, **25**, 41 (1986).
78. L. A. Siegel and J. H. van der Hende, *J. Chem. Soc. A*, 817 (1967).
79. H. R. Allcock, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2592 (1964).
80. H. R. Allcock, G. K. Dudley, and E. N. Silverberg, *Macromolecules*, **27**, 1039 (1994).
81. H. R. Allcock, E. N. Silverberg, and G. K. Dudley, *Macromolecules*, **27**, 1033 (1994).
82. H. R. Allcock, W. T. Ferrar, and M. L. Levin, *Macromolecules*, **15**, 697 (1982).
83. A. P. Primrose, M. Parvez, and H. R. Allcock, *Macromolecules*, **30**, 670 (1997).
84. H. R. Allcock and C. Kim, *Macromolecules*, **24**, 2848 (1991).
85. H. R. Allcock, A. A. Dembek, C. Kim, R. L. S. Devin, Y. Shi, W. H. Steier, and C. W. Spangler, *Macromolecules*, **24**, 1000 (1991).
86. A. A. Dembek, C. Kim, H. R. Allcock, R. L. S. Devin, W. H. Steier, and C. W. Spangler, *Chem. Mater.*, **2**, 97 (1990).
87. H. R. Allcock and C. Kim, *Macromolecules*, **24**, 2841 (1991).
88. H. R. Allcock and C. Kim, *Macromolecules*, **23**, 3881 (1990).
89. H. R. Allcock and C. Kim, *Macromolecules*, **22**, 2596 (1989).
90. H. R. Allcock and C. Kim, *Macromolecules*, **20**, 1726 (1987).
91. H. R. Allcock and E. H. Klingenberg, *Macromolecules*, **28**, 4351 (1995).
92. H. R. Allcock, S. J. M. O'Connor, D. L. Olmeijer, M. E. Napierala, and C. G. Cameron, *Macromolecules*, **29**, 7544 (1996).
93. H. R. Allcock, S. E. Kuharcik, C. S. Reed, and M. E. Napierala, *Macromolecules*, **29**, 3384 (1996).
94. H. R. Allcock, M. E. Napierala, C. G. Cameron, and S. J. M. O'Connor, *Macromolecules*, **29**, 1951 (1996).
95. J. L. Bennett, A. A. Dembek, H. R. Allcock, B. J. Bruce, D. F. Shriver, *Chem. Mater.*, **1**, 14 (1989).
96. C. Kim, J. S. Kim, and M.-H. Lee, unpublished results.
97. H. R. Allcock, S. R. Pucher, M. L. Turner, and R. J. Fitzpatrick, *Macromolecules*, **25**, 5573 (1992).
98. H. R. Allcock and S. Kwon, *Macromolecules*, **22**, 75 (1989).
99. S. Cohen, M. C. Bano, K. B. Visscher, M. Chow, H. R. Allcock, and R. Langer, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 7832 (1990).
100. M. C. Bano, S. Cohen, K. B. Visscher, H. R. Allcock, and R. Langer, *Bio/Technology*, **9**, 468 (1991).
101. A. K. Andrianov, S. Cohen, K. B. Visscher, L. G. Payne, H. R. Allcock, and R. Langer, *J. Controlled Release*, **27**, 69 (1993).
102. A. K. Andrianov, L. G. Payne, K. B. Visscher, H. R. Allcock, and R. Langer, *Polym. Prepr. (ACS Div. Polym. Chem.)*, **34**(2), 233 (1993).
103. Y. S. Sohn, H. Beak, Y. H. Cho, Y.-A. Lee, O.-S. Jung, C. O. Lee, and Y. S. Kim, *Int. J. Pharm.*, in press.