

분자수준의 유-무기 고분자 복합재료

김경민

1. 서론

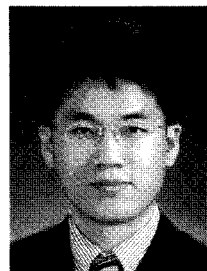
유기고분자, 무기물, 금속, 목재와 같은 재료에는 여러 가지 종류들이 알려져 있고, 또한 그것들의 물성을 향상시킨 신재료들이 산업적으로 많이 사용되고 있다. 이렇게 물성을 향상시키는 방법의 하나로 이종간 재료의 복합화(hybrid)가 많이 사용되어지고 있다. 예를 들어, 가볍고 유연하며, 인성이 있고 성형성이 우수한 유기 고분자(플라스틱)에 내열성, 탄성, 표면 경도, 투명성이 우수한 무기물 필러(filler)를 첨가하거나, 금속 또는 목재표면에 유기고분자를 코팅하는 방법이 알려져 있다. 그러나, 이러한 방법으로 얻어진 복합재료의 특성은 원재료의 특성을 그대로 반영하기 때문에 복합화의 개념보다는 두 물질을 붙여서 합치는 단순히 섞었다는 정도의 개념으로만 이해할 수 있다.

이것에 비해 이종재료, 즉 유기물과 무기물을 분자수준으로 서로 혼합시키면 원재료의 성질과는 전혀 다른 특성을 가진 재료를 만들 수 있다. 이러한 재료를 하이브리드 재료라고 부를 수 있다. 유-무기 혼성 소재는 두 성분, 즉 유기 고분자에 무기물질을 혼합함으로써 단일재료에서는 볼 수 없는 시너지 효과를 낼 수 있도록 여러 가지 방법으로 만든 복합재료를 말한다. 이러한 분자수준 혹은 나노수준으로 균일하게 분산된 유-무기 고분자 복합재료가 최근에 주목받는 배경으로는 아래와 같은 이유를 들 수 있다. 우선 나노수준으로 정밀한 분자설계 및 구조제어가 가능하게 되었고, 나노수준 혹은 그 이하의 크기의 분석이 가능한 장치 및 설비가 개발되어 왔으며, 나노수준의 영역에서 에너지 이동 및 광화학 등 흥미로운 특이한 현상이 발견되어 왔다. 또한, 전혀 새로운 재료를 개발하는 것이 아니라, 기존의 복합재료를 분자수준으로 제어하는 기술로 인하여 결과적으로 재료의 성질이 비약적으로 향상될 수 있는 가능성을 나타냈기 때문이다. 최근의 재료공학 연구주제는 구조재료에서 기능성재료, 고기능성 인텔리전트 재료로 바뀌고 있다. 인텔리전트 재료란, 센서, 프로세서 등의 기초 기능을 가지고, 거시적 기능으로서 재료자체가 자기 회복성, 자기 증식성, 자기 분해성, 자기 학습성, 자기 진단성, 자극 응답성 등의 인텔리전트 성질을 갖는 기능성 재료를 말한다. 인텔리전트 재료를 만드는 시도 중의 하나로서 복합재료의 분산상의 크기를 나노 수준 또는 분자레벨로 제어해서 재료에 고기능성을 부여하는 방법이 있는데, 이때 고분자에 금속이나 세라믹스 등을 첨가해서 유-무기 하이브리드 재료를 얻는 것이 신기술로 주목받고 있다.

본 특집에서는 분자수준으로 균일하게 분산된 유-무기 고분자 복합재료에 대하여 제작 원리, 방법, 재료로서의 가능성에 대하여 언급하고자 한다.^{1,2}

2. 수소결합을 이용한 유-무기 고분자 복합재료

유-무기 고분자 복합재료의 무기성분으로는 실리카, 알루미늄, 티타니아, 지루코니아 등 다양한 종류가 사용될 수 있으나, 본 특집에서는 대표적인 예로 실리카를 무기 성분으로 이용한 경우에 대하여 설명하기로 한다. 실리카겔을 아무리 미세한 분말로 갈아도 분자수준으로 만드는 것이 불가능 하나, 졸-겔 방법을 이용하면 분자수준으로 분산시키는 것이 가능하다. 유-무기 고기능성 나노 하이브리드 소재의 합성에 있어서 가장 중요한 과제는 서로 상이하고 섞이지 않는 두 상의 혼합을 나노 레벨로 조절하는 것이다. 지금까지 이러한 유-무기 하이브리드 재료를 제조하기 위해 주로 사용되는 방법은 실란(silane)계와 같은 무기물질을 졸-겔(sol-gel) 공정을 통하여 무기 네트워크를 형성, 유기 고분자와 하이브리드를 형성시키는 방법이 있다. 졸-겔 방법에 의해 얻어진 하이브리드의 분산상의 크기는 나노 수준이거나 분자 레벨이므로, 계면력이 커서 표면상태가 미세하고, 따라서 투명하고 다양한 성능을 갖는 소재가 얻어진다. 기존의 세라믹 공정은 melt fusion 방식으로 매우 높은 온도를 이용하기 때문에 유-무기 복합체를 만드는데 적합하지 않았고, 유기물과 무기물이 서로 섞이지 않는 경우가 많았다. 이러한 단점을 보완하여, 낮은 온도(상온)에서 투명한 유-무기 복합재료를 얻기 위한 방법이 졸-겔 공정이며 유기 분자들을 무기 네트워크에 침투하는 것이 가능하게 되었다. 졸-겔 방법은 **그림 1**에



김경민

1996 한양대학교 화학과(학사)
 1998 한양대학교 화학과(석사)
 1998~2000 일본 Kyoto University 고분자공학과 (문부성 특별연구원)
 2000~2003 일본 Kyoto University 고분자공학과 (공학박사)
 2003~2004 미국 Cornell University 재료공학과 (Post Doc.)
 2004~ 현재 충주대학교 나노고분자공학과 조교수

Organic-Inorganic Polymer Hybrids at Molecular Level

충주대학교 나노고분자공학과 (Kyung-Min Kim, Department of Polymer Science & Engineering, Chungju National University, 72 Daehangno, Chungju, Chungbuk 380-702, Korea) e-mail: kmkim@cju.ac.kr

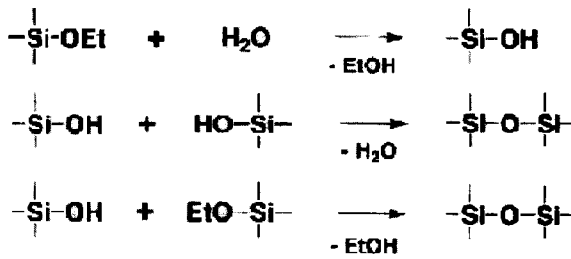


그림 1. 졸-겔 방법에 의한 실란화합물의 가수분해와 축합반응.

서 보는 것과 같이 실리케이트의 가수분해와 그 이후에 일어나는 실란올기의 축합반응을 통하여 실리콘(Si)과 산소(O)와의 결합을 기본으로 하는 삼차원적으로 가교된 실리카겔 매트릭스를 형성하는 반응이다. 이러한 졸-겔 반응에 유기 고분자를 함께 이용하여, 유기 고분자와 실리카겔이 분자수준으로 서로 균일하게 섞인 복합재료를 합성하는 것이 가능하다.³

그러나, 이러한 방법으로 모든 유기 고분자가 실리카겔과 균일한 나노복합재료를 만드는 것이 아니라, 폴리옥사졸린(polyoxazoline) 또는 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone)과 같은 유기 고분자를 이용할 경우에 거의 0~100%의 넓은 범위의 조성에서 무색 투명하고 균일한 나노복합재료를 얻을 수 있다. 이러한 유-무기 고분자 복합재료의 우수한 균일성은 유기 고분자의 아마이드 카르보닐기와 실리카겔 매트릭스의 잔존 실란올과의 상호작용인 수소결합(hydrogen bonding interaction)이 강하게 작용하여, 결국 유기 고분자가 실리카겔 내에 분자수준으로 균일하게 분산되었기 때문이라고 판단된다. 또한, 친수성 고분자와 실리카겔과의 수소결합의 세기에 따라 나노복합재료의 분산성이 달라지는 것도 확인할 수 있다. 유기 고분자가 복합재료 내에 균일하게 분산되어 있다는 것은 이러한 하이브리드 재료를 태워 분자수준의 공간을 갖고 있는 다공성 실리카를 얻을 수 있는 장점을 가지고 있다.

3. *In situ* 중합법을 이용한 유-무기 고분자 복합재료

위에서 언급한 졸-겔 반응에 유기 고분자를 함께 이용하여 나노복합재료를 만드는 경우에는 사용하는 유기 고분자의 종류가 제한되어 있다. 따라서, 여기서는 간단하고 일반적인 방법으로 알콕시 실란의 졸-겔 반응과 동시에 유기 단량체를 첨가하여, *in situ* 중합방법으로 유-무기 고분자 나노복합재료를 합성하는 방법을 소개하고자 한다.

환형 알켄 단량체와 알콕시 실란의 혼합물에 개환 메타세시스중합 촉매와 졸-겔 반응의 촉매인 산을 넣어 반응을 시키면 졸-겔 반응과 개환중합이 동시에 일어나면서 균일한 유-무기 고분자 복합재료를 얻을 수 있다(그림 2).⁴ 범용 고분자인 폴리스타이렌은 수소결합을 할 수 있는 작용기가 없기 때문에 실리카겔과의 상호작용이 적어, 균일한 복합재료를 만들기가 어렵다. 즉, 폴리스타이렌을 알콕시 실란의 졸-겔 반응에 함께 첨가하여 반응을 시키면, 폴리스타이렌이 응집되어 불투명한 재료를 얻는다. 따라서, 스타이렌 단량체를 졸-겔 반응용액에 첨가한 후 라디칼 개시제를 넣고 가열하여 *in situ* 중합을 시키면 투명하고 균일한 유-무기 나노복합재료를 얻을 수 있다.

또한, 그림 3에서는 이러한 *in situ* 중합방법을 이용하여 디메틸아크릴아미드를 유기 단량체로 이용하고 가교제로 메틸렌비스아크릴아

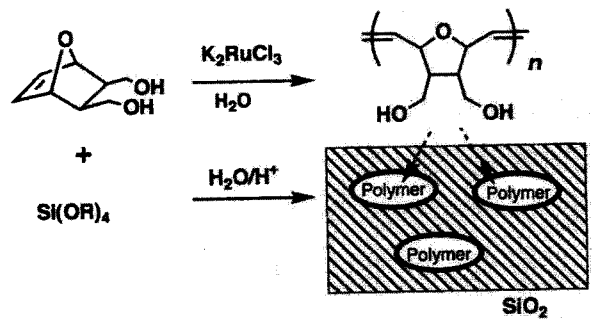


그림 2. *In situ* 중합법에 의한 유-무기 나노복합재료의 합성.

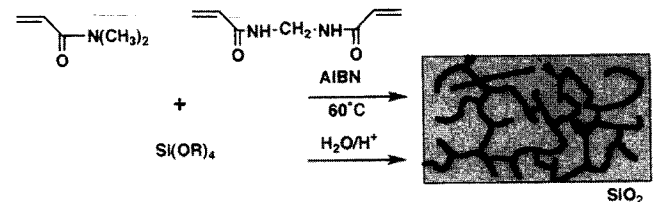


그림 3. IPN구조를 가진 유-무기 나노복합재료의 합성.

마이드를 첨가하면, 유기성분의 겔화가 진행되어 내용제성이 매우 우수한 투명, 균일한 유-무기 고분자 복합재료를 얻을 수 있다. 얻어진 복합재료는 메탄올로 일주일 이상 씻더라도 유기성분이 전혀 추출되지 않았다. 이러한 *in situ* 중합법을 사용하여 가교된 고분자와 무기성분이 3차원적인 망목상태로 서로 결합된 IPN(interpenetrating polymer network) 구조의 유-무기 고분자 나노복합재료를 얻을 수 있다.^{5,6}

4. 비수축성 유-무기 고분자 복합재료

일반적으로 졸-겔 반응에서는 알콕시 실란에서 발생하는 알코올 성분, 용매, 수분이 나오므로 반응이 진행됨에 따라 겔의 수축이 나타난다. 보통 50~80% 정도 체적이 감소하여 생성된 하이브리드 재료에 금이 가는 현상이 발생한다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 중합이 가능한 알콕사이드기를 가진 유도체를 사용하여 졸-겔 반응을 진행시킬 경우 중합성 관능기를 가진 알코올은 중합이 진행되어 유기 고분자가 만들어지므로 체적 감소는 거의 일어나지 않게 된다. 예를 들어 환형 알켄 알콕시 실란에 중합촉매 및 졸-겔 반응 촉매를 함께 첨가하여 가열, 반응시키면 수축이 전혀 일어나지 않은 유-무기 고분자 복합재료를 얻을 수 있다.⁴

또한, 아크릴기와 메타크릴기를 함유한 알콕시 실란을 이용하면 수축이 일어나지 않은 겔을 얻을 수 있다.⁷ 이러한 방법으로 얻어진 복합재료 내부의 무기성분 함량은 출발성분인 알콕시 실란 중에 포함된 유기성분의 양으로 제한되기 때문에 15% 정도만 증가된다. 여기서 비수축성 졸-겔 복합체 내에 존재하는 무기성분의 함량을 증가시키기 위하여 실리케이트올리고머를 합성(그림 4)한 후 중합성 관능기를 함유한 알코올과 함께 피상중합을 진행시키면 실리케이트 올리고머가 유기 매트릭스 내에 균일하게 분산된 복합재료를 얻을 수 있다.⁸

이 반응계에 물과 졸-겔 반응 촉매를 넣어 반응시키면 중합성 알코올의 라디칼 중합과 함께 실리케이트 올리고머의 가수분해 및 축합반응이 일어나 유기고분자와 실리케이트 고분자간에 삼차원적으로 엮인 그물구조의 복합재료가 만들어 진다. 이러한 방법을 이용하여 중합성

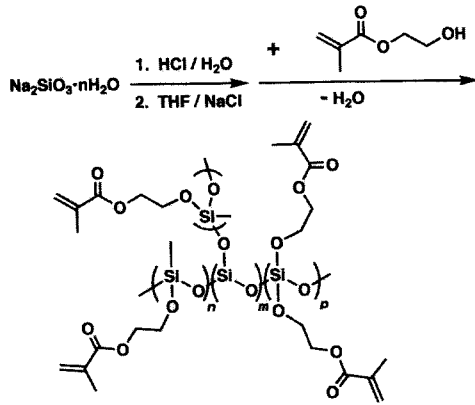


그림 4. 비수축성 유-무기 고분자 복합재료의 합성을 위한 실리케이트 올리고머.

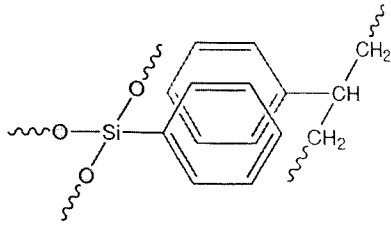


그림 5. 폴리스타이렌과 페닐그룹으로 치환된 실리케이트와의 π - π 전자상호작용.

알코올 부분의 구조를 다양하게 바꾸면서 새로운 성질과 기능을 가진 졸-겔 전구체의 설계가 가능하고, 다른 유기단량체와 공중합을 통한 다양한 구조의 유-무기 고분자 복합재료를 얻을 수 있다.

5. 유-무기 고분자 복합재료 합성을 위한 다양한 상호작용

지금까지 유-무기 고분자 복합재료 내에서의 유기 고분자와 무기 매트릭스 사이의 상호작용으로 수소결합 및 공유결합을 이용한 예를 설명하였지만, 그 밖의 상호작용으로써 페닐기간의 스택킹(stacking), 즉 π - π 전자상호작용을 이용하여 유-무기 고분자 복합재료를 합성하는 예에 대하여 설명하고자 한다. 예를 들어, 그림 5에서 보는 바와 같이 폴리스타이렌을 유기 고분자로 이용하고, 졸-겔 반응의 원료로서 페닐트리메톡시실란과 같이 페닐기를 가진 실란화합물을 무기성분으로 이용할 경우 폴리스타이렌과 무기매트릭스 사이에 π - π 전자상호작용이 일어나 투명하고 균일한 유-무기 고분자 복합재료를 얻을 수 있다.⁹ 일반적으로 수소결합을 이용하여 유-무기 고분자 복합재료를 합성한 경우에는 유기 고분자로서 친수성 고분자를 사용하는 경우가 많아 내수성에 문제가 있다고 판단되어 폴리스타이렌과 같이 소수성 고분자를 이용한 유-무기 고분자 복합재료는 이러한 문제점을 해결할 수 있어 매우 흥미롭다. 이러한 π - π 전자상호작용을 이용하면 폴리스타이렌 이외에 벤젠링을 가진 다양한 고분자를 이용하여 하이브리드 재료를 만들 수 있다.

유기 고분자와 무기물간의 상호작용으로는 양이온과 음이온과의 결합, 즉 이온간 상호작용도 생각할 수 있다. 예를 들어, 폴리스타이렌 술포산을 유기 고분자로 이용할 경우, 무기 매트릭스에 아민그룹을 도입하면 술포산 그룹과 아민 그룹 사이에 이온간 상호작용으로 인하여

투명한 나노복합재료를 얻을 수 있다.

그 밖의 유-무기 고분자 나노복합재료의 상호작용으로는 소수성 상호작용, 금속과 리간드와의 상호작용, 전자 주개와 전자 받개간의 전자 이동 등을 생각할 수 있다. 이러한 다양한 상호작용을 통하여 열적, 기계적 물성이 우수한 유기 고분자와 무기물간의 투명한 나노복합재료를 만들 수 있다.

6. 실세스키옥산을 이용한 유기 고분자 복합재료

지금까지의 예에서, 유-무기 고분자 복합재료의 무기성분으로는 알콕시실란 등과 같이 졸-겔 반응에 사용되는 화합물을 이용한 결과 얻어진 무기 매트릭스의 구조를 제어하기 어려운 단점이 있고, 게다가 졸-겔 반응 중에 일어나는 가수분해(hydrolysis)와 축합반응(condensation reaction)에 수반된 알코올 또는 물의 제거로 인한 메탈 옥사이드 구조의 변형적인 수축은 산업현장의 주형 공정에서 상당한 문제점으로 지적되어 왔다. 이러한 졸-겔 방법의 단점을 해결하기 위하여 무기물질로서 이미 구조가 제어된 케이지(cage) 모양의 실세스키옥산(polyhedral oligomeric silsesquioxane) (POSS)을 이용하여 다양한 유-무기 고분자 나노복합재료, 금속 나노입자(nanoparticles) 제조 및 자기조직화(self-assembly)가 가능한 기능성 하이브리드 고분자를 합성할 수 있다.¹⁰⁻¹⁵ POSS는 그 자체가 유-무기 혼성물질로서 케이지의 안쪽부분(core)은 실리카로 되어있고 바깥부분은 8개의 유기관능기로 둘러 싸여있는 독특한 구조를 지닌 화합물이다. POSS는 1-3 nm 크기의 3차원 구조를 지닌 가장 작은 실리카 입자로 알려져 있다. 또한, POSS는 기존의 실리카, 실리콘, 필러와는 다르게 POSS의 바깥쪽에 붙어있는 유기관능기로 인하여 다양한 유기용매에 잘 녹을 뿐만 아니라 고분자, 생물학 계, 혹은 금속 표면과도 친화적으로 융합할 수 있다. POSS를 이용한 고분자 하이브리드 재료의 성질은 POSS로 인한 내수성, 내후성, 내열성, 내부식성, 가스투과성, 절연성 등의 비약적인 향상을 가져온다. 이러한 POSS를 이용한 복합재료는 기존의 졸-겔 공정에서 문제가 된 무기 매트릭스의 변형적인 수축과 일단 만들어진 매트릭스의 용매에 대한 불용성으로 인한 가공성의 문제점을 극복할 수 있다. 따라서, POSS를 이용한 고분자 하이브리드 재료는 유기용매에 녹기 때문에 여러 번 다시 용매에 녹여서 똑같은 복합재료를 가역적, 반복적으로 제조할 수 있다는 장점이 있다. 따라서, 구조가 제어된 무기성분을 이용하면 이러한 무기성분이 유기 고분자 매트릭스에 나노 수준으로 균일하게 분산된 하이브리드 재료를 얻을 수 있다.

실세스키옥산은 실리카와 제올라이트의 구성단위와 유사한 구조를 가지고 있고, 졸-겔 반응의 새로운 전구체로서 이용되는, 최근에 주목받고 있는 화합물이다. 이러한 실세스키옥산을 이용하여 구조가 제어된 무기고분자를 합성하거나, 결사술에 알킬기를 도입하여 액정성을 나타내게 하는 등 다양한 연구가 진행되고 있다.^{16,17} 예를 들어, 실세스키옥산을 무기성분의 구성단위로 중합성 관능기를 도입하여, 열경화성 또는 광경화성 유-무기 고분자 복합재료의 새로운 전구체 단량체를 합성하는 실험도 보고되었다.¹⁸ 비닐 그룹을 가지는 실세스키옥산(그림 6)은 가시광선을 조사하면 경화가 일어나 유기용매에 녹지 않는 투명한 하이브리드 재료가 된다. 에폭시 그룹을 도입한 실세스키옥산의 경우에도 UV를 조사하면 유기용매에 전혀 녹지 않는 유-무기 고분자 복합재료를 얻을 수 있다.^{19,20} 위에서 언급한 실세스키옥산을

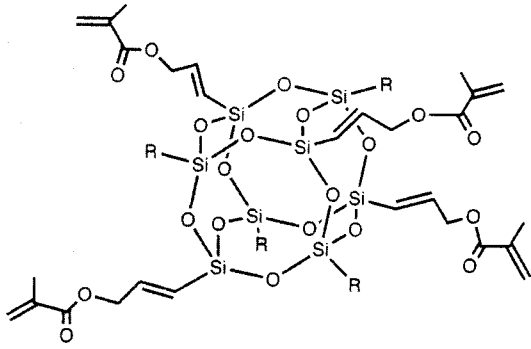


그림 6. 유기관능기로 비닐기를 함유한 실세스키옥산.

다른 유기 단량체와 공중합을 시키면 분자구조가 제어된 다양한 나노 복합재료를 얻을 수 있다. 또한, POSS를 개시제로 이용하여 옥사졸린을 개환중합하여 새로운 하이브리드 고분자를 합성하고, POSS에 붙어있는 7개의 소수성기인 사이클로펜틸기(cyclopentyl)기와 친수성 부분인 폴리옥사졸린(POZO)에 의해 수용액 내에서 미셀(micelle)을 형성시킬 수 있다.¹⁰ 얻어진 하이브리드 고분자는 POSS의 구조(7개의 cyclopentyl기를 3차원적으로 가집)로 인한 증가되어진 소수성으로 인해 미셀 구조를 형성할 수 있다. 이렇게 하이브리드 미셀을 만드는 기술은 기존의 블록공중합체를 이용한 방법과는 전혀 다른 독창적이고 새로운 방법으로 POSS의 구조로 야기되는 소수성의 증가를 통하여 하이브리드 미셀을 제조하였다. POSS를 이용해 얻은 고분자 하이브리드 재료는 기존의 상호침투 망상 계(IPN)를 가진 하이브리드 재료에 비해서 높은 내유성(solvent resistance)을 보여주었다.

그 밖의 예로 Feher와 공동연구자들은 염기 또는 산 촉매를 이용하여 여러 가지 다양한 구조를 지닌 POSS를 제조하는 새로운 방법을 개발하였고,²¹⁻²³ Laine과 공동연구자들은 POSS에 붙어있는 유기관능기를 가교반응의 개시점으로 이용하여 다양한 열경화성 나노복합체를 제조하였다.^{24,25} 또한, Duchateau와 공동연구자들은 POSS를 올레핀(olefin) 중합촉매로의 기능성 및 유용성을 제한하였다.²⁶⁻²⁸

또한, 실세스키옥산은 제올라이트의 구성단위와 비슷한 구조를 갖고 있기 때문에 실세스키옥산으로부터 얻어진 나노복합재료에는 실세스키옥산의 내부의 공간에 해당하는 기공(pore)이 존재한다. 이러한 기공의 사이즈가 규정된 다공성 재료에의 응용도 가능하여 비닐 그룹을 포함한 실세스키옥산과 수소 그룹을 갖고 있는 실세스키옥산과의 반응을 통하여 새로운 실리카 재료를 합성할 수 있다. 이러한 투명한 겔 형태의 복합재료는 높은 열적 안정성을 갖고 있다.

위에서 언급한 것처럼 무기성분의 구조가 제어된 화합물을 이용하면 미래에는 3차원의 조직구조를 제어할 수 있는 고도의 하이브리드 재료의 합성도 가능할 수 있다.

7. 결론

분자수준으로 균일하게 서로 분산된 유-무기 고분자 복합재료는 기존 재료의 가공성 및 구조제어의 어려움을 극복하여 하이브리드 재료의 실용화를 가속시킬 수 있다. 또한, 복잡한 과정 없이 두 요소간의 다양한 물리적인 결합을 이용하여 고분자와 실리카겔 또는 실세스키옥산을 분자 수준으로 복합화시키는 새로운 하이브리드화 방법으로 인하여 복합재료 합성 기술은 보다 빠른 속도로 발전할 것으로 기대

된다. 지금까지 언급된 기본원리는 수소결합, 이온결합, π - π 전자상호작용 등으로 이러한 상호작용은 다양한 유기 고분자에 적용 가능하다. 이러한 분자수준의 유-무기 고분자 복합재료에서의 상호작용의 원리를 이종재료의 계면에 적용하면, 접착성의 향상 및 기능성 계면의 형성, 계면재료에의 응용 등으로 확대 발전시킬 수 있다.

분자수준의 유-무기 고분자 복합재료는 기존의 유기 고분자 또는 무기물이 재료로서 사용되는 분야에 대신 사용되어질 수 있으며, 그 특성은 유기 고분자 혹은 무기물이 단독으로 사용되어진 것과는 전혀 다른 특성을 나타내어 차세대의 신구재료로서 가능성이 무궁무진하다.

참고문헌

1. Y. Chujo and T. Saegusa, *Adv. Polym. Sci.*, **100**, 11 (1992).
2. K. Naka and Y. Chujo, *Kobunshi High Polymers*, **48**, 244 (1999).
3. T. Saegusa and Y. Chujo, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, **51**, 1 (1991).
4. M. W. Ellsworth and B. M. Novak, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 2756 (1991).
5. R. Tamaki, K. Naka, and Y. Chujo, *Polym. J.*, **30**, 60 (1998).
6. R. Tamaki and Y. Chujo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **71**, 2749 (1998).
7. B. M. Novak, *Adv. Mater.*, **5**, 422 (1993).
8. M. W. Ellsworth and B. M. Novak, *Chem. Mater.*, **5**, 839 (1993).
9. R. Tamaki, K. Samura, and Y. Chujo, *Chem. Commun.*, 1131 (1998).
10. K. M. Kim, D. K. Keum, and Y. Chujo, *Macromolecules*, **36**, 867 (2003).
11. K. M. Kim and Y. Chujo, *J. Mater. Chem.*, **13**, 1384 (2003).
12. K. M. Kim and Y. Chujo, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **41**, 1306 (2003).
13. K. M. Kim, K. Adachi, and Y. Chujo, *Polymer*, **43**, 1171 (2002).
14. K. M. Kim and Y. Chujo, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **39**, 4035 (2001).
15. K. Naka, H. Itoh, and Y. Chujo, *Nano Letters*, **2**, 1183 (2002).
16. J. D. Lichtenhan, N. Q. Vu, J. A. Carter, J. W. Gilman, and F. J. Feher, *Macromolecules*, **26**, 2141 (1993).
17. K. M. Kim and Y. Chujo, *Polym. Bull.*, **46**, 15 (2001).
18. A. Sellinger and R. M. Laine, *Macromolecules*, **29**, 2327 (1996).
19. C. Zhang and R. M. Laine, *J. Organomet. Chem.*, **521**, 199 (1996).
20. C. Zhang and R. M. Laine, *Chem. Mater.*, **8**, 1592 (1996).
21. F. J. Feher, D. Soulivong, and A. E. Eklund, *Chem. Commun.*, 399 (1998).
22. F. J. Feher, R. Terroba, and J. W. Ziller, *Chem. Commun.*, 2309 (1999).
23. F. J. Feher, R. Terroba, and R. Jin, *Chem. Commun.*, 2513 (1999).
24. R. M. Laine, J. Choi, and I. Lee, *Adv. Mater.*, **13**, 800 (2001).
25. C. Zhang and R. M. Laine, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 6979 (2000).
26. R. Duchateau, *Chem. Rev.*, **102**, 3525 (2002).
27. R. Duchateau, H. C. L. Abbenhuis, R. A. van Santen, A. Meetsma, S. K. H. Thiele, and M. F. H. van Tol, *Organometallics*, **17**, 5663 (1998).
28. R. Duchateau, H. C. L. Abbenhuis, R. A. van Santen, S. K. H. Thiele, and M. F. H. van Tol, *Organometallics*, **17**, 5222 (1998).