

디아세틸렌 화합물의 고상 중합

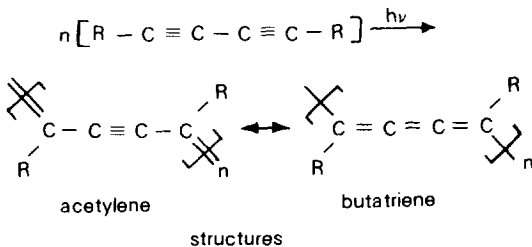
갈 영 순 · 정 발

서 론

고상중합(Solid State Polymerization)이란 결정성 단량체 등을 고상에서 열이나 γ 선 또는 X-선 등을 이용하여 중합시켜서 원하는 중합체를 합성하는 방법이다. 결정성 단량체에서 출발하여 고분자량의 중합체를 제조하는 방법에 대해서는 이미 많은 문헌에 소개되어 있다.^{1~2}

결정성 단량체로서 고상 중합의 최초 예는 1936년 Letort에 의한 acetaldehyde의 중합이다. 이때 생성된 중합체는 무정형이었다. 그 뒤에 pentaglycylglycine methyl ester 등의 고상 중합에 관한 연구가 이루어졌다.

공액 삼중 결합을 갖는 단량체인 디아세틸렌 화합물의 topochemical 중합은 아래와 같이 간단히 표시될 수 있다.



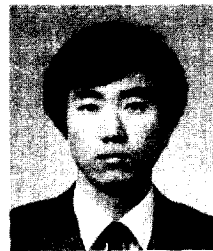
여기서 R은 $-(CH_2)_m-\dot{C}H_3$, $-CH_2-O-CONH-Ph$, $-CH_2-O-SO_2-pTos$ 등이다.

최근에 이와같은 폴리아세틸렌 화합물은 공액 선형 분자 구조로 인한 전도 특성 및 비선형 광학 특성을 보임으로써 많은 관심을 끌고 있다.

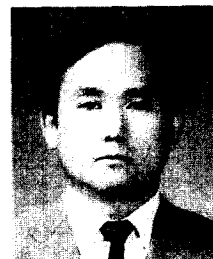
본고에서는 이들 디아세틸렌계 화합물의 고상 중합과 그 특성 및 응용에 관하여 소개하고자 한다.

디아세틸렌계 중합체의 합성

디아세틸렌 화합물의 고상 중합은 고체 유기화학에서 많은 법칙을 제시한 Schmidt³에 의해서 처음으로 제안되었다. 그러나 그 당시에는 치환기가 $-CH_2-O-CONH-\langle \bigcirc \rangle$, $-O-SO_2-\langle \bigcirc \rangle-CH_3$ 인 경우가



1983 경북대학교 화학과 (B.S.)
1985 한국과학기술원 화학과 (M.S.)
1988 한국과학기술원 화학과 (Ph.D.)
현재 국방과학연구소 선임연구원



1967 해군사관학교 (B.S.)
1970 서울대학교 화학공학과 (B.S.)
1975 한국과학원 화학 및 화학공학 (M.S.)
1982 충남대학교 화학과 (Ph.D.)
1975~ 국방과학연구소 책임
현재 연구원

Solid State Polymerization of Diacetylenes

국방과학연구소(Yeong Soon Gal and Bal Jung, Agency for Defense Development, 4-4-5, P. O. Box 35, Daejeon 300-600, Korea)

결정성 중합체로 합성된 유일한 예였다.

반응성 디아세틸렌 화합물의 결정에서 분자들은 삼중 결합의 한 끝이 인접 삼중 결합과 0.4mm 이하의 간격을 두고 사다리형으로 배열된다. 중합은 무색의 단량체 결정을 단량체의 녹는점 이하에서 가열하거나 X-선, γ -선, 혹은 UV-조사에 의해서 이루어진다. 중합에 의해서 주쇄에 공액 구조를 갖는 중합체가 형성됨으로써 색은 무색에서 금속 광택을 갖는 적색 혹은 초록색으로 바뀐다.

지금까지 그 중합이 시도된 디아세틸렌 화합물은 약 50여종에 이른다.

Fig. 1은 1,6-di(N-carbazolyl)-2,4-Hexadiyne의^{4,5} 열중합에 있어서 반응 시간에 따른 중합 수율을 표시한 것이다. 열 중합에 의해서 반응시킬 때 보통 110°C에서 2주 정도 thermal annealing시키는데, 이 경우 초기의 반응 속도가 매우 빠르며 약 2일이 경과하면 대부분의 반응이 완결되는 것으로 보인다. 이렇게 합성된 중합체는 대부분 유기 용매에 용해되지 않는다. 중합이 진행됨에 따라 Raman 스펙트럼

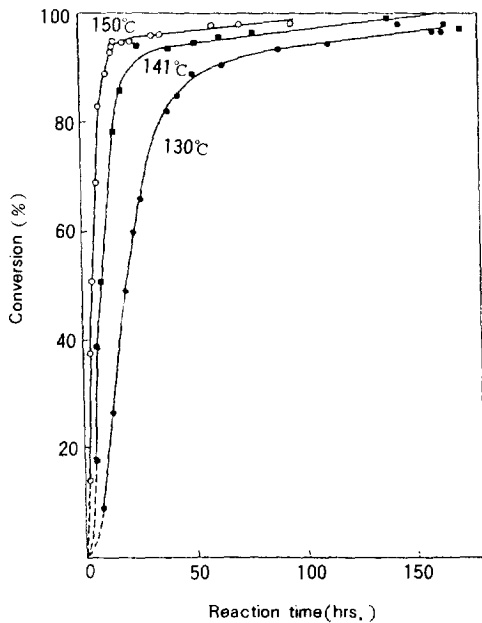


Fig. 1. Thermal polymerization of DCHD. Percent conversion is determined as the insoluble polymer fraction after extraction with dioxane.

을 살펴보면 2257cm⁻¹에서 나타나는 단량체의 특성 peak가 사라지는 대신 폴리디아세틸렌 화합물의 특성 peak가 2081cm⁻¹에서 관찰된다. Table 1은 지금까지 많이 연구되어온 디아세틸렌 화합물의 치환기와 그 symbol을 표시한 것이다.⁶

또다른 예로서 고리 디아세틸렌(cyclic diacetylene)의 고상 중합을 들 수 있다.⁷ 그 대표적인 단량체는 o,o'-diacetylene diphenyl glutarate이다.

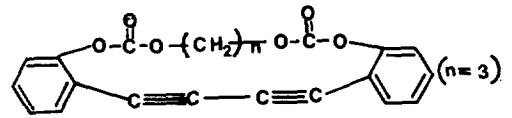


Table 1. List of Symbols and Structure Formula of the Substituents for the Diacetylenes Treated in the Text

Symbol	Substituent(s)
TS-6 (or TS)	$-(CH_2)_6-O-SO_2-$ $-CH_3$
TS-12	$-(CH_2)_{12}-O-SO_2-$ $-CH_3$
MBS	$-(CH_2)_6-O-SO_2-$ $-OCH_3$
TCDU	$-(CH_2)_4-O-CO-NH-$
EUHD	$-(CH_2)_6-O-CO-NH-C_2H_5$
HDU	$-(CH_2)_6-O-CO-NH-$
MCD	$-(CH_2)_4-O-CO-NH-CH_3$
n-BCMU	$-(CH_2)_n-O-CO-NH-CH_2-CO-O-(C_6H_5)$
DCH	$-(CH_2)-N-$
TCDA	$R_1: -(CH_2)_9-CH_3$ $R_2: -(CH_2)_8-COOH$

n=4, 5, 및 7이면서 이와 유사한 구조를 갖는 화합물이 빛에 대해서 상당히 안정함에 반하여 이 화합물은 빛에 매우 민감하다.^{8,9} 빛에 노출되기만 해도 이 화합물의 무색 결정은 붉은 색을 띄게 되며 불용의 중합체가 생성된다. 그러나 선형(linear) 디아세틸렌 화합물의 경우와 마찬가지로 이 화합물의 용액은 빛에 매우 안정한 것으로 밝혀졌다.

유사한 구조를 갖고 있으며 강한 스트레인을 받는 에테르 유도체[highly strained ether analogues, R = -(CH₂)₃-, -CH₂CH=CHCH₂-(cis 혹은 trans), -CH₂C≡CCH₂-, -CH₂(m-C₆H₅)CH₂-]들은 고상에서도 빛에는 매우 안정하나 열 중합에 의해서 쉽게 중합이 진행된다.

Fig. 2는 한 고리내에 네개의 디인(diyne)을 포함한 화합물의 예를 도식적으로 표시한 것이다.¹⁰ Raman 및 X-선 회절 분석 결과로부터 디아세틸렌기의 1,4-부가 반응에 의해서 중합이 진행되어 사슬 배열

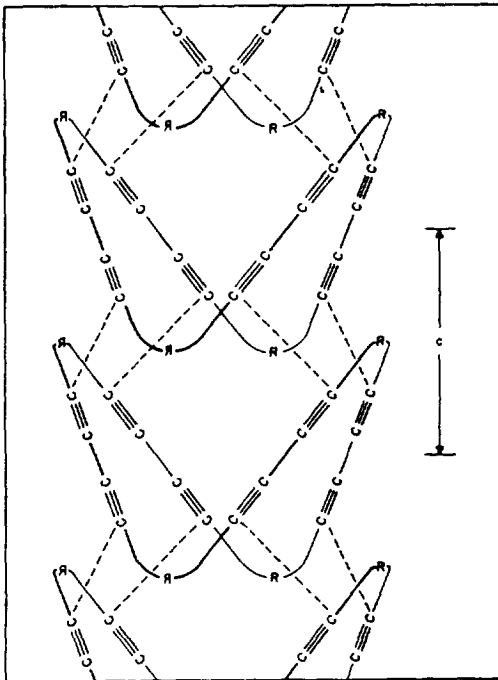


Fig. 2. Schematic representation of the structure and possible reaction mode of a cyclic tetradiyne. Reacting carbon atoms are connected by dashed lines. R is (CH₂)₄.

중합체(chain aligned polymer)가 형성되는 것으로 밝혀졌다.

HOOC-C≡C-C≡C-COOH와 같은 diacetylenic dioic acids의 고상 중합에 의해서 고분자 주쇄에 불포화기를 갖고 있으며 높은 입체 규칙성을 보이는 polyelectrolytes의 합성이 가능하다. 극성이 크며 유연한(flexible)치환기, 즉 R = -(CH₂)_nOCONHCH₂COO(CH₂)_mCH₃(n=3 and m=3, n=4 and m=3)를 갖고 있으며 용매에 용해되는 폴리디아세틸렌이 합성되었다.^{11,12} 이 두 중합체는 solvent/non-solvent의 비나 온도의 변화에 따라서 색의 변화(Yellow↔blue, red) 혹은 형태 변화(conformational transitions, nonplanar↔planar)를 수반하는 특성을 보인다.

치환기가 carboxylic acid 및 urethane-carboxylic acid, 혹은 이들의 염인 경우 열 중합시의 중합 수율은 치환기가 -CH₂OCONHCH₂COOH(열중합시 중합수율은 정량적)를 제외하고는 5% 미만으로 매우 낮다. 반면에 γ-선(50-Mrad)을 사용하면 중합 수율은 거의 정량적이다. Fig. 3은 치환기가 -CH₂OCONHCH₂COOH인 디아세틸렌 단량체의 DSC곡선을 표시한 것이다.¹¹ 150°C에서의 봉우리는 중합 반응에 기인하는 것이며 224°C에서의 봉우리는 중합체들의 분해(decomposition)에 기인하는 것이다.

Lipid bilayer계를 구성할 수 있는 디아세틸렌의 monocarboxylic acid(I)의 중합에 관해서 연구되었는데 이 방법에 의해서 친수 및 소수성 표면을 갖는 유용한 모델 막(II)이 gas-water 계면에서 합성되었다.¹³

최근에 디아세틸렌계 비닐 단량체로부터 가공이

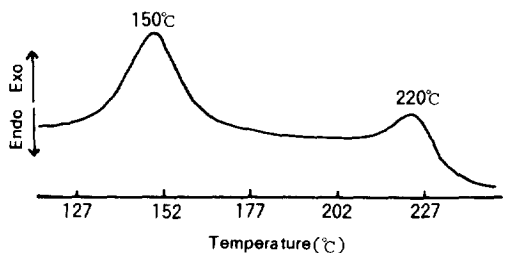
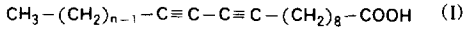
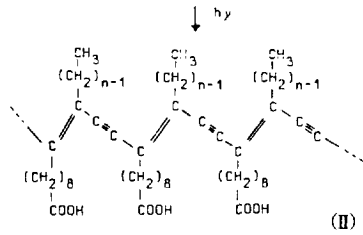


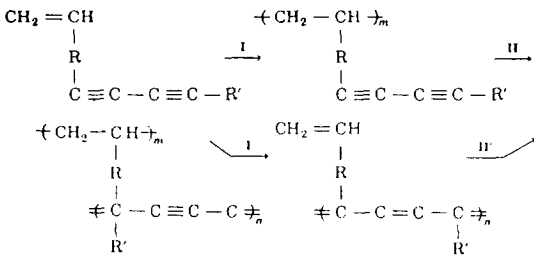
Fig. 3. Programmed DSC of 1HAU.



$n=5, 8, 10, 12, 14, \text{ and } 16$

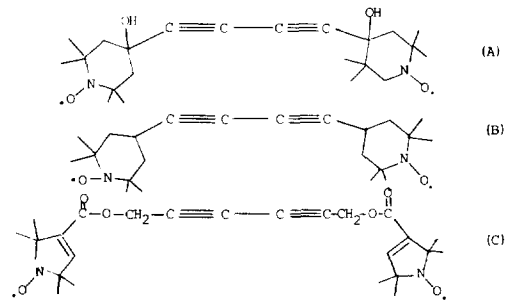
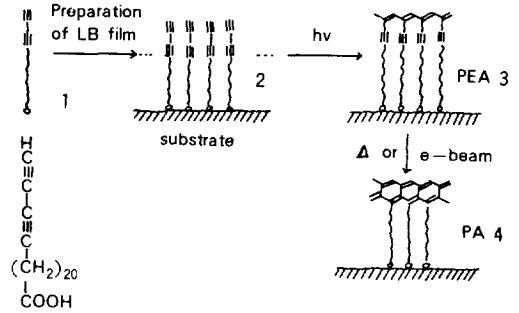


가능하며 비교적 높은 기계적 물성을 갖는 공액 구조의 폴리디아세틸렌 화합물을 합성하였다.¹⁴ 비닐 및 디아세틸렌 기를 통한 이러한 단량체들의 중합 (controlled polymerization)은 아래와 같이 진행된다.



여기서 R은 alkylene, arylene 등이며 R'는 alkyl 및 aryl기이다. 과정 I 및 I'를 거친 생성물은 가공 가능한 중합체이며 과정 II 및 II'를 거친 것이 최종 생성물이다. 이러한 반응의 예로는 phenyl 4'-vinyl-phenylbutadiyne의 단독 중합¹⁵이나 상용 비닐 단량체와의 공중합¹⁶ 들 수 있다. 폴리아센(polyacene) 합성의 한 예로 디아세틸렌 화합물의 고상 중합을 이용하였다.¹⁷ 아래 그림과 같이 이 반응은 먼저 비닐기를 중합시켜 LB 필름을 만든 후 빛을 쬐어 폴리아세틸렌 유도체를 만들고 이를 다시 열이나 전자빔(e-beam)에 의해서 pendent 아세틸렌기를 사다리형으로 중합시켜 목적하는 폴리아센을 합성하였다.

최근에 관심을 끄는 신물질로서 폴리(디아세틸렌)계 유기 강자성체(organic ferromagnets)에 관한 연구가 속속 발표되고 있다.¹⁸ 그 대표적인 단량체는 다음과 같다.



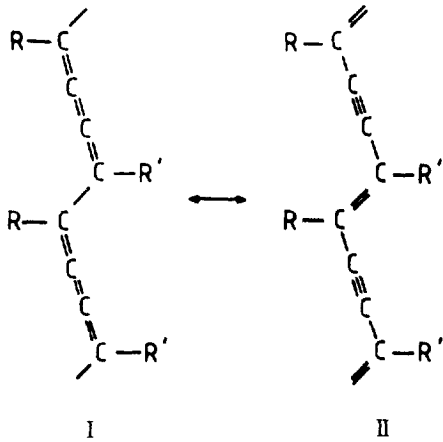
즉 디아세틸렌의 말단에 cyclic nitroxyl기로 이루어진 안정한 디라디칼 단량체를 중합시켜 강자성 물질을 합성하였다. 이 화합물은 짝짓지 않은 전자 스핀이 같은 방향으로 배열하므로 큰 자성을 나타낸다. 강자성체의 첫번째 예가 A인데 소련의 Korshak가 처음으로 그 합성을 발표하였다.¹⁹ 그 두번째 예가 B로서 1988년에 발표되었다.^{20,21} 물론 현재 이러한 중합체들의 강자성 부분(fraction)의 비율이 매우 낮고 이들의 자기 특성을 완전히 해석하여 체계화시키지는 못했지만 강자성 부분을 증가시킬 수 있는 방법이나 새로운 중합체에 관한 연구가 활발히 진행 중이기 때문에 실용성 있는 폴리디아세틸렌계 강자성체의 개발이 기대된다.

그 밖에도 프탈로시아닌(phthalocyanine)을 포함한 폴리디아세틸렌계 LB 필름의 합성이나^{22,23} 말단에 니트릴(nitrile)기를 갖는 폴리디아세틸렌 화합물의 합성에²⁴ 관해서 최근에 보고된 바 있다.

디아세틸렌계 중합체의 구조

지금까지 디아세틸렌계 중합체의 결정 구조에 관

한 많은 연구가 진행되었다.^{25~30} 디아세틸렌 화합물의 고상 중합의 중합 반응 기구는 디라디칼(diradical)말단 혹은 카벤(carbene) 사슬의 말단을 포함하는 것으로 나누어진다. 디라디칼을 포함한 중합 반응은 butatriene(I) 구조를 만들며 카벤을 포함한 중합 반응은 폴리아세틸렌 사슬의 아세틸렌 구조(II)를 만든다.



Sixl등은 butatriene 구조를 생성시키는 디라디칼은 비교적 짧은 사슬($n < 7$)을 갖는 올리고머에서만 관찰된다는 사실을 발표하였다. 비교적 큰 분자량을 갖는 긴 사슬에서는 carbene 중간체의 높은 에너지가 이들의 공명 구조(resonance structure)의 낮은 에너지에 의해 안정화된다. 반응의 마지막 단계에서 carbenes 및 dicarbenes는 반응성 사슬 말단(reactive chain ends)으로 밝혀졌다.

X-선 회절과^{31,32} Raman 스펙트럼 분석³³의 결과에 의해서 고분자 주쇄가 mesomeric 구조인(II)로 존재할 확률이 높은 것으로 밝혀졌다. 그러나 π -전자 delocalization에 기인하는 구조(I)이 공명 형태로 존재한다는 사실이 기기분석으로부터 확인되었다.³³ 결정 구조 분석은 저온 및 5% 미만의 conversion 조건 하에서 각 구조에 대한 Data를 모으는 방법으로 가능하다. 이 방법에 의해서 단량체 및 중합체의 결정 구조가 밝혀진 것은 PTS($R=R'=-CH_2OSO_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$)이다.^{34,35} Fig. 4는 PTS 단량체 및 중합체의 결정 구조를 표시한 것이다.^{36,37}

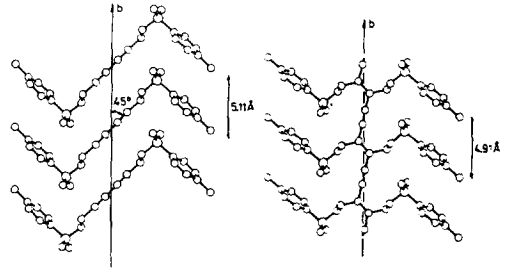


Fig. 4. Projection of the PTS monomer and polymer crystal structures on the plane of the polymer backbone.

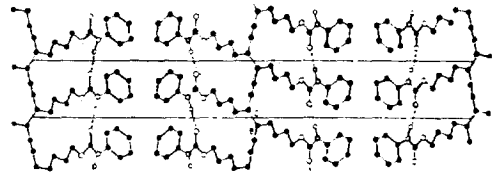


Fig. 5. Projection of poly(5,8-dodecadienediol-1,12-bis-phenylurethane) on the bc plane.

치환기(side groups) 사이의 주 상호 작용(interactions)이 intermolecular인 중합체의 결정 구조^{31,32}와 달리 치환기의 상호 작용이 intramolecular인 경우는 수소 결합을 통해서 상호 작용을 하고 있는 poly(5,6-dodecadienediol-1,12-bis-phenylurethane)과 치환기가 공유결합을 통해서 결합되어 있는 poly(o,o-diacetyldiphenyl glutarate) 등이다.

Poly(5,6-dodecadienediol-1,12-bis-phenylurethane) 단위 격자는 $a=6.299\text{\AA}$, $b=39.03\text{\AA}$, $c=4,909\text{\AA}$ (사슬 축 방향), $\beta=106.85^\circ$, 공간군 $P2_1/c$, 및 $z=4$ 의 값을 갖고 있으며 관찰된 intensity는 reflections과는 무관하다. 또한 o, o-diacetylenediphenyl glutarate 및 그 중합체의 단위 격자 상수는 다음과 같다. $a=23.12\text{\AA}$, $b=7.87\text{\AA}$, $c=9.69\text{\AA}$ (사슬 축 방향), $\beta=111.29\text{\AA}$, 공간군 $C2/c$, 및 $z=4$.

Fig. 5는 poly(5,7-dodecadienediol-1,12-bis-phenylurethane)의 bc면 투시도를 표시한 것이다. 이 그림에 나타나 있지는 않지만 모든 원소에 대해서 상당한 anisotropic temperature factors들이 존재한다.

결합 길이 및 결합 각의 표준 편차(standard deviations)는 각각 0.01~0.02Å과 1°이다. 즉 고분자 주쇄는 이 범위 내에서 평면 구조를 이루고 있다.

일반적으로 폴리디아세틸렌 화합물은 비가역적(irreversible) 색 변이를 일으킨다.³⁸ 이러한 비가역적 색 변이가 중합 과정에서 관찰되는데 그 이유는 고상 중합시 단량체 결정의 회전 및 병진 운동이 동시에 일어나기 때문이다.³⁹ 반응된 각 단량체 단위에서 원소군의 이동이 디아세틸렌 화합물계 결정체 내에 큰 응력을 야기시키는데, 이러한 응력은 결정학적인 상변화나 질서-무질서(order-disorder)전이의 형태로 완화된다(relieved).⁴⁰ 측쇄에서의 무질서는 폴리디아세틸렌 주쇄의 형태 변화(conformational change)를 야기시킬 수 있으며 이것은 공액 사슬 길이를 짧게 하는 효과를 가지고 있으므로 색 변이가 관찰된다.

디아세틸렌계 중합체의 응용

결정성 폴리디아세틸렌은 고분자 주쇄에 공액 구조에 의한 π -전자계의 증가로 여기(excitation) 에너지를 현저히 낮출 수 있으므로 이들을 이용한 광정보 보관 system이나 광 인쇄용 장치의 유용한 소재로 사용될 것이 기대된다.

디아세틸렌 중합체의 독특한 비선형 광 특성을 이용한 3-혹은 4-파 신호 증폭기로의 개발이 상당한 관심을 끌고 있다.⁴¹ Sauteret 등은 1.06 μ m, 1GW/cm² 용량의 pump를 가지고 근적외선(near infrared) 영역에서 PTS의 4-파 증폭에 의해서 얻어진 출력이 LiNbO₃ 3-파 증폭기의 출력보다 10배 이상이라는 실험 결과를 발표하였다.⁴¹

디아세틸렌 화합물이 다른 디아세틸렌 화합물과 공결정화(cocrystallized)되면 이들은 반응성 혹은 비반응성 상을 형성할 수 있다. 예를 들면 phenylurethane 및 p-chlorophenylurethane 디아세틸렌 혼합물을 기름이 도포되어 있는 표면에 뿌리게 되면 비반응성(nonreactive) 상이 형성된다. 이러한 원리를 이용하여 지문채취에 사용하였다.⁴²

긴 사슬의 탄화 수소(C₁₄~C₂₂) 소수성 기능기에

-COOH, -OH, -COOCH₃, -NH₂, -CONH₂ 등과 같은 친수성 기능을 갖는 양친매성 디아세틸렌 화합물을 이용한 LB(Langmuir Blodgett, 유기초박막)막의 합성이 가능하다.⁴³ 이들은 절연성이 뛰어나며 반도체(semiconductors) 표면에 쉽게 침착된다. 폴리디아세틸렌계 LB막은 SiO₂와 같은 고순도 천연 산화물을 갖지 않는 narrow band gap semiconductor인 InSb와 (Hg-Cd)Te에 대한 침착성(deposition)이 우수하다. 이들의 이러한 특성을 이용하여 IR detectors나 광 집적 회로의 소재로서 응용에 관한 연구가 진행 중에 있다.

중합시 색의 변화나 특수한 구조의 디아세틸렌 화합물이 일정 농도에서의 급격한 색 변화 현상을 이용하여 온도나 조사(radiation) 지시약(indicators)으로 사용하였다.⁴⁴

일반적으로 폴리디아세틸렌 화합물은 절연체로 알려져 있으나 결정성 디아세틸렌 중합체인 DCH는 NaI/I₂ 전극을 적용시키면 전기 전도도가 10³ Ω ⁻¹cm⁻¹까지 증가한다.⁴⁵ 그 밖에 디아세틸렌 결정이나 LB막 표면에 전자과 중합을 시킴으로서 전도성을 부여할 수 있다. 그리고 디아세틸렌 말단에 cyclic nitroxyl기로 이루어진 유기 강자성체의 개발 및 그 응용이 기대된다.

결론

지금까지 최근 관심을 끌고 있는 폴리디아세틸렌 화합물의 합성과 구조 그리고 그 응용에 대해서 간단히 살펴보았다. 이 화합물들은 앞으로 전자 장치, 광 신호 전달, LB막, 유기 강자성체 등 그 응용성이 다양하고 중합거동이 매우 흥미롭기 때문에 화학자나 고체 물리학자에게 큰 관심을 끌어 왔다. 물론 중합시 중간체의 형성 과정, 전자 구조, 및 그 반응성에 대한 해석이 완전히 이루어져 있지는 않지만 앞으로 이 분야에 대한 심도있는 연구가 이루어진다면 흥미롭고 놀랄만한 신기능을 갖는 신소재의 개발이 기대된다.

참 고 문 헌

1. G. Wegner, *Z. Naturforsch. (b)* **24**, 824(1969)
2. F. L. Hirshfeld and G. M. Schmidt, *J. Polym. Sci.*, A **2**, 2181(1964).
3. G. M. Schmidt, "Reactivity of the Photoexcited Molecule." p. 227. Interscience(1967).
4. A. J. Melveger and R. H. Baughman, *J. Polym. Sci. Polym. phys. Ed.*, **11**, 603(1973).
5. D. Bloor, L. Koski, G. C. Stevens, F. H. Preston, and D. J. Ando, *J. Mat. Sci.*, **10**, 1678(1975).
6. H. Bässler, *Adv. in Polymer Sci.*, **63**, 4(1984).
7. R. H. Baughman and K. C. Yee, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **12**, 2467(1974).
8. F. Toda and M. Nakagawa, *Bull. Chem Soc. Japn.*, **34**, 862(1961).
9. F. Toda and M. Nakagawa, *Bull. Chem. Soc. Japn.*, **34**, 223(1960).
10. R. H. Baughman and K. C. Yee, *U. S. Patent*, 3,926,622(Dec. 2, 1975).
11. G. N. Patel, A. F. Preziosi, and H. R. Bhattacharjee, *J. Polym. Sci. Polym. symp.*, **71**, 247(1984).
12. J. Kate. K. Nakamura, S. Yamazaki, K. Tokushige, and T. Amano, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **27**, 1853(1989).
13. D. Day and H. Ringsdorf, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **16**, 205(1978).
14. R. E. Nararro and T. Ogawa, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **21**, 2143(1989).
15. G. Burillo and T. Ogawa, *Polym. Bull.*, **16**, 257(1986).
16. F. F. Castillon, R. E. Navarro, and T. Ogawa, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, in press.
17. M. Ozaki, *Synth. Met.*, **28**, C 801(1989).
18. Y. Cao, P. Wang, Z. Hu, S. Lis L. Zhang, and Zhao, *Synth. Met.*, B625(1988).
19. Yu. V. Korshak, A. A. Ovchinnikov, A. M. Shapiro, T. V. Medvedeva, and V. N. Spektor, *JEPT Lett.*, **43**, 399(1986).
20. Yu. V. Korshak, T. V. Medvedeva, A. A. Ovchinnikov, and V. N. Spektor., *Nature*, **326**, 370(1987).
21. A. A. Ovchinnikov and V. N. Spector, *Synth. Met.*, **27**, B615(1988).
22. A. Fukuda, T. Koyama, K. Hanbusa, and H. Shirai, *Polymer Prep. Jpn.* **37**, 530(1988).
23. A. Fukuda, T. Koyama, K. Hanbusa, and H. Shirai, N. Nakahara, and K. Fukuda, *Polymer Prep. Jpn.* **37**, 523(1988).
24. R. P. Grasso and J. B. Lando, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **27**, 3327(1989).
25. Y. Z. Berkoviteh, L. Leiserowitz, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 5627(1975).
26. H. Irngartinger and H. U. Jager, *Angew. Chem.*, **88**, 615(1976).
27. V. Enkelmann and J. B. Lando, *Acta Cryst. B* **34**, 957(1978).
28. W. F. Lewis and D. N. Batchelder, *Chem. Phys. Letter.* **60**, 232(1979).
29. A. C. Cottle, W. F. Lewis, and D. N. Batchelder, *J. Phys. C* **11**, 605(1978).
30. V. K. Mitra, Jr. V. M. Risen, and R. H. Baughman, *J. Chem. Phys.*, **66**, 2731(1977).
31. E. Hadicke, E. C. Mez, C. H. Krauch, G. Wegner, and J. Kaiser, *Angew. Chem.*, **83**, 253(1971).
32. D. Kobelt and H. Paulus, *Acta Cryst.*, B **30**, 232(1974).
33. A. J. Melveger and R. H. Baughman, *J. Polym. Sci.*, A-2, **11**, 603(1973).
34. G. Wegner and V. Enkelmann, *Angew. Chem.*, **89**, 432(1977).
35. V. Enkelmann and G. Wegner, *Makronol. Chem.*, **180**, 1787(1979).
36. D. Kobelt and E. F. Paulus, *Acta Cryst. B* **30**,

- 232(1974).
37. V. Enkelmann, *Acta Cryst. B* **33**, 2842(1977).
38. R. R. Chance and R. H. Baughman, *J. Chem. Phys.*, **67**, 3616(1977).
39. R. H. Baughman. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **12**, 1511(1974).
40. G. Lieser, B. Tieke, and G. Wegner, *Thin Solid Films.*, **68**, 77(1980).
41. C. Sauteret, J. P. Hermann, R. Frey, F. Pradere, J. Ducuing, R. H. Baughmann, and R. R. Chance, *Phys. Rev. Letts.* **36**, 956(1976).
42. G. G. Miller and G. N. Patel, *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, 883(1979).
43. Y. H. Park, *J. Korean Soc. Text. Eng. Chem.*, **25**, 43(1988).
44. G. N. Patel., Third Intl. Meeting on Radiation Processing, Tokyo 1980.
45. U. Seiferheld and H. Bassler, *Solid State Commun.*, **47**, 391(1983).