Polymer (Korea) Vol. 26, No. 4, pp 439~444 (2002)

Bis[4-(alkyloxy)benzilidene]succinic anhydride 로부터 유도된 불포화기를 가지는 새로운 폴리에스터의 합성

김용석*† · 진왕철 · 정진철

포항공과대학교 신소재공학과, 고분자연구소, *한국화학연구원 화학소재연구부

(2002년 2월 16일 접수, 2002년 4월 22일 채택)

Synthesis and Characterization of New Polyesters Having Unsaturated Groups from Bis[4-(alkyloxy)benzilidene]succinic Anhydride

Yong Seok Kim*†, Wang Cheol Zin, and Jin Chul Jung

Polymer Research Institute/Materials Science and Engineering, Pohang Universtiy of Science and Technology, San 31, Hyoja-dong, Pohang, Kyoungbuk 790-784, Korea

**Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, P.o.Box 107, Yusong, Daejeon 305-600, Korea*

†e-mail: yongskim@krict.re.kr

(Received February 16, 2002;accepted April 22, 2002)

요 약: *n*-Alkyloxy기를 가지는 4가지 종류의 서로 다른 benzilidene anhydrides (2a~d)를 4-(*n*-alkyloxy)benzaldehyde (1a,b)와 diethyl succinate와의 Stobbe condensation, 가수분해, 탈수고리화반응으로 이어지는 연속적인 반응을 통하여 성공적으로 합성하였다. 단량체의 화학적 구조를 분광학적 방법으로 분석하여 합성된 단량체 (2a~d)는 (*Z,Z*)-이성체로 존재함을 확인하였다. 중합은 질소분위기하 150~210 ℃의 온도범위에서 괴상중합법으로 행하여졌다. 합성된 고분자의 화학적 구조와 열적 성질을 각각 분광학적 방법과 TGA, DSC를 이용하여 조사하였다. 합성된 고분자의 성질은 곁사슬의 길이에 따른 화학적 구조에 크게 의존함을 알 수 있었다.

ABSTRACT : Several monomeric benzilidene anhydrides (2a~d) having *n*-alkyloxy groups with various *n*-alkyl chain lengths were prepared by Stobbe condensation of diethyl succinate with 4-(*n*-alkyloxy)benzaldehyde (1a,b) followed by hydrolysis of the succinates and cyclodehydration of the benzilidenated succinic acids. Configurational isomerism of the monomer was investigated by spectroscopic means. It was found that monomers (2a~d) exist in (*Z,Z*)-isomeric structure. Polymerization was carried out in bulk at 150~210 ℃ range in nitrogen flow. The chemical structure and thermal properties of the polymers were characterized by spectroscopic means, TGA and DSC. Their properties highly depended on their chemical structures in accordance with a side chain length.

Keywords : *polyester, benzilidene succinic anhydride, alkyloxy side chain.*

서 론

고분자 주사슬의 화학적인 구조는 고분자의 제반 물성에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 예를 들어 치환기가 붙은 골격원소들의 긴 사슬로 이루어진 선형고분자는 일반적인 화학용매에 녹으며 실온에서 고무상이나 유리상의 열가소성 플라스틱으로 존재한다. 또한 주사슬의 화학적인 구조로서 고리계가 연결되어 있는 고리화 선형고분자는 지방족 선형고분자의 성질과 유사하나 용해도가 낮고 결정화 경향이 높은 성질을 가진다. 사다리형 고분자 혹은 가교 고분자의 예에서도 볼 수 있듯이 고분자 사슬의 화학적인 구조가 여러 성질에 영향을 미침은 자명한 일이다.[1] 이렇듯 화학구조의 연결형태에 따라 고분자는 각기 다른 성질을 보이게 된다. 예를 들면 액정성[2,3] 혹은 감광성 등과[4-6] 같은 기능성을 가지는 측쇄가 도입된 선형 고분자는 분자복합체라는 관점에서 많은 관심을 끌고 있다. 하지만, 지금까지의 연구에서는 측쇄가 고분자의 주사슬에 단일결합으로 연결되어 있는 것이 대부분이었으며, 이중결합에 의해 연결된 측쇄형 선형고분자의 합성과 물성에 관한 연구는 매우 드물었다. 본 연구에서는 우선 주사슬과 측쇄가 이중결합으로 연결된 새로운 지방족 폴리에스터를 설계하였으며, 이를 위해 새로운 구조를 가지는 anhydride를 합성하였다. 본 연구에서는 출발물질로서 4-hydroxybenzaldehyde를 이용하여 탄소의 수가 각각 8개, 12개인 4-(*n*-alkyloxy)benzaldehyde를 합성하고, 이것과 상업적으로 이용 가능한 4-(*n*-alkyloxy)aldehyde를 diethyl succinate와 Stobbe condensation을[7-9] 이용하여 4가지 종류의 서로 치환체를 가지는 dibenzilidene succinic acid 유도체를 합성하였다. 이렇게 합성된 산유도체를 acetyl chloride로 탈수 고리화하여 최종 단량체인 4개의 서로 다른 사슬길이를 갖는 dibenzilidene succinic anhydride를 합성하였다. 또한 ethylene glycol과 축합 중합하여 합성된 고분자의 기본물성을 그것의 화학적 구조와 연관지어 연구하였다.

실 험

시 약. 본 연구에 사용된 시약으로 benzaldehyde (99+%), sodium hydride (95%), diethyl succinate (99%)는 Aldrich사 제품을, *n*-hexane, 에탄올 (무수)은 Mallincrodt사 시약을 더 이상의 정제 없이 그대로 사용하였다. Ethylene glycol (Shinyo)은 감압하에 두 번 증류하여 사용하였다.

기 기. 본 연구에서는 합성된 단량체와 중합체의 구조 확인을 위해 FT-IR 스펙트럼은 Shimadzu FT-IR 4300을 사용하여 측정하였고 ^{1}H-, ^{13}C-NMR 스펙트럼은 300-MHz Bruker AM spectrometer를 통하여 얻었다. 녹는점은 Haake Buchler melting point appratus를 이용하여 보정하지 않고 측정하였다. UV 스펙트럼은 Scinco S-2100 UV/Vis spectrophotometer를 이용하여 얻었다. 중합체의 열적 성질과 열안정성 측정은 각각 Perkin Elmer 사의 DSC 7 열시차분석기 (DSC)와 TGA 7 열 중량 분석기 (TGA)를 이용 헬륨과 질소분위기하에서 분당 20 ℃의 가열 속도로 측정하였다.

(4-Alkyloxy)benzaldehyde의 합성. 500 mL 삼구 플라스크에 에탄올 125 mL를 넣고 KOH 5.61 g (0.1 mol)을 넣은 후 교반하여 완전히 녹인다. 다음 4-hydroxybenzaldehyde 12.2 g (0.1 mol), 1-bromooctane 19.3 g (0.1 mol)을 위의 플라스크에 차례대로 넣는다. 33시간 가열 환류 후 반응을 종결한다. 감압 여과하여 흰색의 고체를 걸러내고 다시 여액에 과량의 *n*-hexane을 부어 강하게 교반한다. *n*-Hexane을 제거하고 진공 증류를 통해 1-bromooctane을 제거(90 ℃/14 mmHg)하여 밝은 갈색의 oily product를 얻었다. (4-Dodecyloxy)benzaldehyde(**1b**)는 0.1 mol의 1-bromododecane을 이용하여 위와 같은 실험방법으로 합성하였다.

4-(Octyloxy)benzaldehyde(1a) : 수율: 70-75%; IR (neat, NaCl cell) : ν = 2930 (CH stretch), 2858, 2734(CH, aldehyde), 1750(C=O, aldehyde), 1257 (-O-, aryl-alkyl ether), 833 cm^{-1}(*p*-disubst. benzene); ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) : δ = 0.87-1.8 (15H, m, $OCH_2(\underline{CH_2})_6\underline{CH_3}$), 3.96 (2H, t, $-O\underline{CH_2}(CH_2)_6CH_3$), 6.91-7.01(2H, m, aromatic H), 7.72-7.79 (2H, m, aromatic H), 9.97 ppm (1H, s, $-C\underline{H}O$); ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) : δ = 191.1, 164.6, 132.2, 130.0, 116.4, 60.7, 32.1-14.4 ppm.

(4-Dodecyloxy)benzaldehyde(1b) : 수율: 70-75%;

IR(neat, NaCl cell) : ν = 2930(CH stretch), 2918, 2682(CH, aldehyde), 1725(C=O, aldehyde), 1259 (-O-, aryl-alkyl ether), 833 cm^{-1}(*p*-disubst. benzene); ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0.81-1.77 (23H, m, $OCH_2(C\underline{H}_2)_{10}C\underline{H}_3$), 3.95 (2H, t, $-OC\underline{H}_2(CH_2)_{10}CH_3$), 6.90-6.93 (2H, m, aromatic H), 7.73-7.77 (2H, m, aromatic H), 9.80 ppm (1H, s, $-C\underline{H}O$); ^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 190.9, 164.6, 132.2, 130.0, 116.3, 68.7, 33.2-14.4 ppm.

Stobbe Condensation. 일반적인 방법을 다음에 기술하였다. 증류기가 장착된 500 mL 이구 플라스크에 *n*-hexane 60 mL를 넣은 후 sodium hydride 67.5 mmol을 수분에 유의하면서 재빠르게 평량하여 넣고 교반한다. 다음 50 mL 바이커에 diethyl succinate 30 mmol과 합성된 benzaldehyde 유도체 66 mmol을 넣고 *n*-hexane 10 mL를 첨가한 다음 균일하게 혼합한다. 3시간 동안 가열 환류하고 다시 실온에서 24시간 동안 반응한다. 반응이 종결된 후 용매를 증발해내고 같은 반응 용기에 증류기를 장착한 후 50 mL의 0.1 M KOH 수용액을 첨가하여 2시간 동안 가열 환류 한다. 진한 염산 수용액으로 처리 후 ether로 2회 추출하여 tetraacid 유도체를 얻었다. 여기에 20 mL/g의 비율로 acetyl chloride를 넣고 4시간 동안 가열 환류한 후 ether 20 mL를 첨가하여 노란색의 고체를 얻었다. 이를 ethyl acetate 20 mL에 두 번 재결정하고 40 ℃의 진공오븐에서 하루 동안 건조하여 밝은 노란색의 결정을 얻었다.

Dibenzilidene succinic anhydride (2a) : 녹는점: 207 ℃; 수율: 17%; IR (KBr): ν = 1820 (cyclic anhydride I), 1776 (cyclic anhydride II), 1600-1550 cm^{-1} (diene); ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 6.8-6.88 (4H, aromatic H), 7.11-7.25 (1H, m, aromatic H), 7.89 ppm (1H, s, $-C=C\underline{H}-$); ^{13}C-NMR ($CDCl_3$):= 168, 120.1, 140.2, 134.6, 131.4, 130.7 ppm.

Bis[(4-butyloxy)benzilidene]succinic anhydride (2b) : 녹는점 : 90.1 ℃; 수율 : 24% ; IR (KBr): ν = 2920 (CH aliphatic), 1818 (cyclic anhydride I), 1758(cyclic anhydride II), 1600-1550 (diene), 1271 (-O-, aryl-alkyl ether), 825 cm^{-1}(*p*-disubst. benzene); ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0.97-1.78 (7H, m, $-OCH_2(C\underline{H}_2)_2C\underline{H}_3$), 3.84-3.89 (2H, t, $-OC\underline{H}_2(CH_2)_2CH_3$), 6.40-6.43 (2H, d, aromatic H), 6.72-6.75 (2H, m, aromatic H), 7.88 ppm (1H, s, $-C=C\underline{H}-$); ^{13}C-NMR ($CDCl_3$): = δ 167.3, 117.7, 138.3, 132.9, 127.0, 113.3, 162.3, 68.7, 31.5, 19.6, 14.3 ppm.

Bis[(4-octyloxy)benzilidene]succinic anhydride (2c) : 녹는점: 86.7 ℃; 수율: 12%; IR (KBr): ν = 2920 (CH aliphatic), 1818 (cyclic anhydride I), 1762 (cyclic anhydride II), 1600-1550 (diene), 1269 (-O-, aryl-alkyl ether), 827 cm^{-1}(*p*-disubst. benzene); ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0.89-1.80 (15H m, $-OCH_2\ C\underline{H}_2)_6C\underline{H}_3$), 3.81-3.85 (2H, t, $-OC\underline{H}_2(CH_2)_6CH_3$), 6.37-6.42 (2H, d, aromatic H), 6.71-6.74 (2H, m, aromatic H), 7.86 ppm (1H, s, $-C=C\underline{H}-$); ^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 167.3, 117.7, 138.3, 132.9, 126.9, 113.3, 162.4, 68.7, 32.2-14.5 ppm.

Bis[(4-dodecyloxy)benzilidene]succinic anhydride (2d) : 녹는점: 75 ℃; 수율: 21%; IR (KBr): ν = 2920 (CH aliphatic), 1820 (cyclic anhydride I), 1762 (cyclic anhydride II), 1600-1550 (diene), 1270 (-O-, aryl-alkyl ether), 827 cm^{-1} (*p*-disubst. benzene); ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) : δ = 0.87-1.79 (23H, m, $-OCH_2(C\underline{H}_2)_{10}C\underline{H}_3$), 3.80-3.85 (2H, t, $-OC\underline{H}_2(CH_2)_{10}CH_3$) 6.39-6.42 (2H, d, aromatic H), 6.71-6.74 (2H, m aromatic H), 7.86 ppm (1H, s, $-C=C\underline{H}-$); ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) : δ = 167.2, 117.7, 138.2, 132.9, 126.9, 113.3, 162.4, 68.7, 32.3-14.5 ppm.

고분자의 합성. 50 mL 이구 플라스크에 질소 투입 및 배기장치를 설치한 후 각각의 단위량체들을 0.7 - 1 g씩 정확히 평량하여 넣고 서서히 온도를 높인다. 각각의 녹는점에 가까워지면 건조된 주사기를 이용하여 ethylene glycol을 같은 당량만큼 플라스크에 주사하여 넣는다. 12시간 반응 후 반응용기에 acetone을 15-20 mL를 첨가한다. 완전히 녹인 후 적당한 침전용매를 넣어 고분자를 재침전한다. 얻어진 고분자를 40 ℃의 진공오븐에서 감압 하에 하루 동안 건조하였다. 각각의 반응온도와 재침전용매를 Table 1에 정리하였다.

Poly(1,4-dioxo-2,3-dibenzilidenetetramethyleneoxyethyleneoxy) (3a) : 수율: 89%; IR (KBr): ν =3068 (CH

Table 1. Reaction Conditions and Properties of Polymers

polymer code	polymerization temp (℃)	non-solvent	T_g (℃)	T_{10} (℃)[a]	UV/Vis(λ_{max}, nm)[b]	
					monomer	polymer
3a	210	pet-ether	71	321	291,360	281
3b	170	pet-ether	60	369	325,413	311
3c	170	methanol	29	388	327,419	310
3d	150	methanol	22	381	325,414	310

[a]Temperature at 10% wt. loss. [b]Determined in CH_3CN at 25 ℃.

stretching), 1706 (ester), 1550-1600 (vinyl double bond), 1195-1250 cm^{-1}(-C-O-C-); ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ =3.63-3.81 (-OC$\underline{H}_2$C$\underline{H}_2$O-), 7.23-7.37 (aromatic H), 7.86 ppm (-C=C$\underline{H}$-).

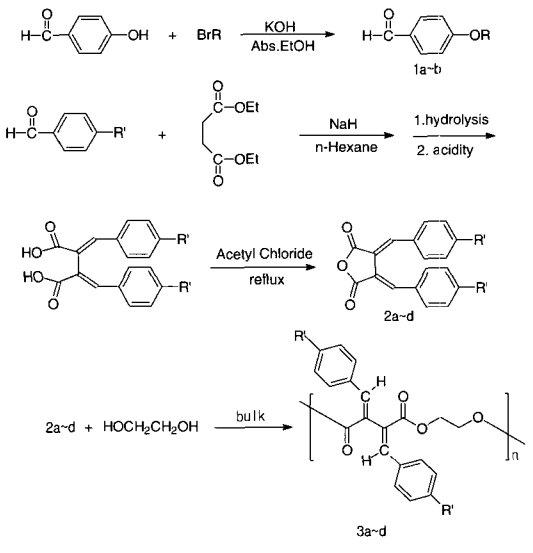
Poly[1,4-dioxo-2,3-di[(4-butyloxy) benzilidene]tetramethyleneoxyethyleneoxy] (3b) : 수율: 89%; IR (KBr): ν =2856 (aliphatic CH), 1708 (ester), 1550-1602 (vinyl double bond), 1172-1249 (-C-O-C-), 827 cm^{-1} (p-disubst. benzene); ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0.93-1.76 (-OCH$_2$(C$\underline{H}_2$)$_2$C$\underline{H}_3$), 3.46 (-OC$\underline{H}_3$), 3.63-3.94 (-OC$\underline{H}_2$C$\underline{H}_2$O-, -OC$\underline{H}_2$(CH$_2$)$_2$CH$_3$), 6.62-6.92 (aromatic H), 7.28-7.42 (aromatic H), 7.88 ppm (-C=C$\underline{H}$-).

Poly[1,4-dioxo-2,3-di[(4-octyloxy)benzilidene]tetramethyleneoxyethyleneoxy] (3c) : 수율: 87%; IR(neat KBr cell): ν =2854 (aliphatic CH), 1716 (ester), 1550-1602 (vinyl double bond), 1172-1249 (-C-O-C-), 830 cm^{-1} (p-disubst. benzene); ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0.89-1.70 (-OCH$_2$(C$\underline{H}_2$)$_6$C$\underline{H}_3$), 3.73-3.93 (-OC$\underline{H}_2$C$\underline{H}_2$O-, -OC$\underline{H}_2$(CH$_2$)$_6$CH$_3$), 6.71-6.93 (aromatic H), 7.24-7.41 (aromatic H), 7.88 ppm (-C=C$\underline{H}$-).

Poly[1,4-dioxo-2,3-di[(4-dodecyloxy)benzilidene] tetramethyleneoxyethyleneoxy] (3d) : 수율: 92% ; IR(neat KBr cell): ν =2923(aliphatic CH), 1739(ester), 1550-1602 (vinyl double bond), 1172-1247 (-C-O-C-), 829 cm^{-1} (p-disubst. benzene); ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0.87-1.75 (-OCH$_2$(C$\underline{H}_2$)$_{10}$C$\underline{H}_3$), 3.73-3.91(-OC$\underline{H}_2$C$\underline{H}_2$O-, -OC$\underline{H}_2$(CH$_2$)$_{10}$CH$_3$), 6.72-6.84 (aromatic H), 7.29-7.44 (aromatic H), 7.95 ppm (-C=C$\underline{H}$-).

결과 및 고찰

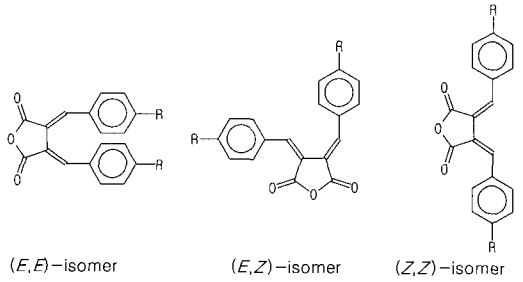
단량체 및 중합체 합성. 4-위치에 알킬옥시 치환체를 가지는 dibenzilidene succinic anhydride 유도체는 4-alkyloxybenzaldehyde와 diethylsuccinate로부터 Stobbe condensation을 이용하여 성공적으로 합성되었다. 4-Alkyloxybenzaldehyde는 4-hydroxybenzaldehyde와 n-bromoalkane를 KOH하에서 반응하여 70~75%의 수율로 합성하였다. Stobbe condensation은 n-hexane을 용매로, sodium hydride를 염기로 하여 약 10%의 수율로 합성하였다. Stobbe condensation은 반응기구로 유추해 볼 때 benzilidene succinic 유도체외에도 arylparconic acid, latonic acid 등의 부반응물이 생기는 것으로 알려져 있다.[7] 또한 다른 부반응으로 Cannizzaro reaction이 일어날 수 있는데 이런 경우에는 benzoic acid 혹은 benzyl alcohol 유도체가 주된 부 반응물이 된다. 이런 이유로 전체적인 수율이 매우 낮았다. 본 반응에서는 무극성 용매로 n-hexane을 사용하였고, 이중



Scheme 1. Synthetic route to monomers and polymers.

치환된 물질을 얻기 위하여 aldehyde/succinic ester/염기의 몰 비를 2.2:1.0:2.2로 하여 반응하였다. 얻어진 단량체는 IR 스펙트럼과 NMR 스펙트럼을 통하여 확인하였다. IR에서 anhydride에 기인하는 1820과 1760 cm^{-1} 의 피크를 확인할 수 있었고, 이중결합의 피크는 1550~1600 cm^{-1} 부근에서 관찰되었다. 또한 3000 cm^{-1} 부근의 C-H 신축진동피크로 보아 알킬옥시 곁가지가 성공적으로 도입되었음을 확인하였다. 중합반응은 ethylene glycol과 합성된 단량체를 *p*-toluenesulfonic acid 촉매하에서 괴상중합으로 실시하였다. 각각의 중합은 단량체의 녹는점 이상의 온도인 150~210 ℃의 범위에서 실시하였다(Table 1). 합성된 고분자는 IR에서 anhydride에 기인하는 흡수피크가 사라지고 1700 cm^{-1}부근의 ester 피크가 관찰됨으로써 esterification이 성공적으로 되었음을 확인할 수 있었다. 또한 ^{1}H-NMR 스펙트럼에서는 각각 7.86~7.92 ppm에서 관찰되는 benzilidene proton의 존재로 고분자 사슬 내에 이중결합이 존재하고 있음을 확인하였다.

단량체 및 중합체의 분석. Stobbe condensation 반응 특성상, 이성체는 Scheme 2에서 보듯이 (*E,E*)-, (*E,Z*)-, (*Z,Z*)-이성체 등이 생성될 수 있다. 기존의 연구에 따르면 (*E,Z*)-이성체와 (*Z,Z*)-이성체는 IR과 NMR자료로서 구별이 가능하다. 즉 NMR 스펙트럼에서 vinyl proton의 위치가 7.8~7.9 ppm이면 (*Z,Z*)-이성체, 8.2~8.3 ppm이면 (*E,Z*)-이성체임이 보고되어 있고, IR 스펙트럼에서도 anhydride의 피크가 1812, 1760 cm^{-1}이면 (*Z,Z*)-이성체이고, 반면에 1790, 1748 cm^{-1}이면 (*E,Z*)-이성체임이 알려져 있다.[10] 본 연구에서 합성된 단량체는 (*Z,Z*)-이성체와 유사한 피크형태를 나타내었다. 또한 합성된



Scheme 2. Possible isomers of monomer.

단량체의 UV/Vis 스펙트럼을 CH_3CN을 용매로 하여 얻은 결과에서도 같은 결론을 얻을 수 있었다(Table 1). 우선 단량체에서는 크게 두 개의 최대흡수파장을 관찰할 수 있었다. 단량체 **2a**의 291 nm의 피크는 cinnamic acid 그룹에서 유래된 피크이다.[11,12] 그리고 **2a**는 cinnamic acid moiety를 가질 뿐만 아니라 1,4-diphenylene-1,3-butadiene의 유도체이기도 하기 때문에 butadiene 유도체에서 기인하는 360 nm에서의 피크도 관찰되었다.[12] 하지만 **2b~d**의 경우에는 약간 다른 경향을 나타내었다. 즉 cinnamic acid moiety와 butadiene 유도체에서 기인하는 흡수파장은 벤젠에서 수소(H) 대신 알킬옥시(OR)기가 치환된 화합물의 전형적인 장파장이동을 보이면서 325~327 nm의 범위와 414~419 nm의 범위에서 각각 관찰되었다. 이것은 알킬옥시기가 성공적으로 치환되었음을 보여주었다. 이러한 분광학적 분석으로 이번 연구에서 합성된 단량체는 (*Z,Z*)-이성체임을 확인할 수 있었다.

합성된 고분자(**3a~d**)의 UV/Vis 스펙트럼을 CH_3CN을 용매로 사용하여 얻었고 이를 Table 1에 정리하였다. 고분자의 경우에는 Table 1에서 확인할 수 있듯이 전체적으로 단파장이동을 보였다. 또한 단량체에서 보였던 1,4-diphenyl-1,3-butadiene에서 유래한 흡수피크가 사라지고 cinnamic 유도체에 기인한 피크는 유효하게 존재함을 확인하였다. 이것은 중합체가 이루어지면서 butadiene unit에 대하여 인접한 ester기가 전자를 끄는 기로 작용하여 butadiene unit의 공액을 감소할 뿐 아니라 직선형 고분자 주사슬이 이들의 공액성을 유지할 만큼 평면성을 제공하지 않는다고 해석할 수 있다.

합성된 고분자는 CH_3Cl, CH_3CN, DMF 등 일반적인 극성용매에 좋은 용해도를 나타내었고, 또한 스타이렌 혹은 MMA와 같은 비닐단량체에도 좋은 용해도를 보여 후에 불포화폴리에스터수지의 가능성을 보였다. 합성된 고분자를 열중량분석기로 질소 기류 하에서 20 ℃/min의 승온 속도로 가열하여 온도에 따른 무게의 변화율을 측정하였으며 그 결과를 Figure 1에 나타내었다. 그리고 합성된 고분자들의 10% 무게감량에서의 온도를 Table 1에 정리하였다. 합성된 고분자들은 320 ℃ 이상에서 본격적으로 열분해를 보였고 곁사슬의 길이가 길어질수록 10% 무게감량

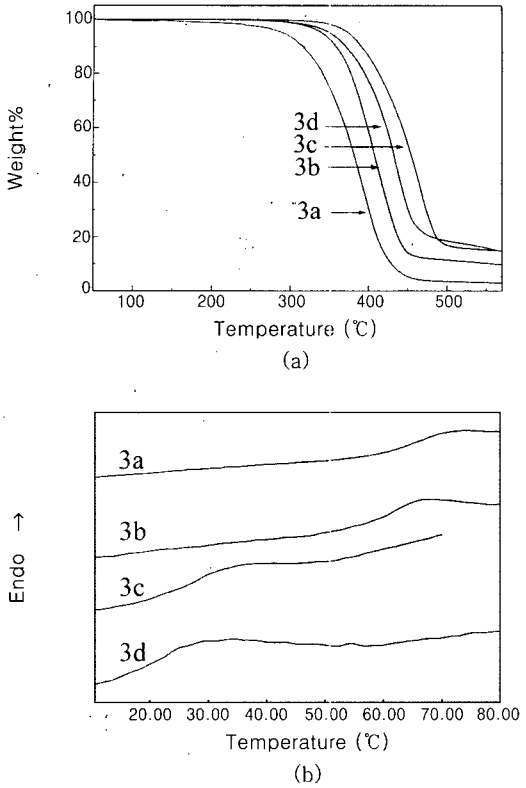


Figure 1. TGA pyrograms (a) and DSC thermograms (b) of polymers.

의 온도가 높아짐을 알 수 있었다. 또한 600 ℃에서의 잔류량비는 사슬의 길이에 따라 증가하는 경향을 보였다. 단일결합으로 연결된 곁사슬을 가지는 일반적인 지방족 폴리에스터의[13,14] 경우에는 약 200 ℃부터 급격한 분자량의 감소가 보고된 바 있다. 하지만, 본 연구결과에서와 같이 지방족 폴리에스터에 곁사슬의 이중결합으로 도입된 경우에는 기존의 연구결과보다 비교적 열적으로 안정함을 보였다. 헬륨 기류하에서 승온 속도 20 ℃/min으로 하여 얻은 DSC thermogram을 Figure 1에 실었으며 합성된 고분자의 유리전이 온도 (T_g)를 Table 1에 정리하였다. 합성된 고분자들의 T_g는 알킬옥시 치환체의 탄소수에 의존하며 22-71 ℃ 의 범위에 존재하였다. 즉 알킬옥시기가 도입되지 않은 **3a**의 경우에는 예상대로 가장 높은 71 ℃ 에서 유리전이 온도를 관찰할 수 있었고, 알킬옥시기의 탄소수가 증가할수록 유리전이 온도가 낮아져 dodecyloxy기가 도입된 **3d**의 경우에는 22 ℃의 유리전이 온도를 나타내었다. 그 이유는 여러 연구결과에서[15,16] 볼 수 있듯이, 측쇄에 치환된 알킬옥시 사슬의 길이가 길어짐에 따라 자유부피가 증가하기 때문이라고 생각된다.

감사의 글 : 이 논문은 1998년 한국 학술진흥재단의 학술연구비에 의하여 지원되었음 (KRF-1998-005-E00309).

참 고 문 헌

1. D. W. Van Krevelen, "Properties of Polymer", 3rd Ed., Elsevier Science Publishers, New York, 1990.
2. J. H. Park, J. C. Jung, B. H. Sohn, S. W. Lee, and M. Ree, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **39**, 3622 (2001).
3. J. H. Park, J. C. Jung, B.-H. Sohn, S. W. Lee, and M. Ree, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **39**, 1800 (2001).
4. M. Irie, K. Eriguchi, and H. Tsuzuki, *Chem. Lett.*, 899 (1995).
5. M. Irie, K. Hirano, S. Hashimoto, and K. Hayashi, *Macromolecules*, **14**, 262 (1981).
6. V. P. Pham, T. Galstyan, A. Granger, and R. A. Lessard, *Jpn. J. Appl. Part 1*, **36**, 429 (1997).
7. W. S. Johnson and G. H. Daub, "Organic Reaction", vol. 16, p. 1, John Wiley & Sons, New York, 1969.
8. W. S. Johnson and A. L. McCloskey, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 514 (1950).
9. G. H. Daub and W. S. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 501 (1950).
10. G. Brunow and H. Tylli, *Acta Chem. Scand.*, **22**, 590 (1968).
11. J. C. A. Boeyens and C. C. Allen, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **2**, 1161 (1993).
12. R. J. Hart and H. G. Heller, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **1**, 1321 (1972).
13. G. P. Norton, B. J. Tighe, and R. Molloy, *J. Polym. Sci: Polym. Chem. Ed.*, **16**, 283 (1978).
14. D. R. Coopper, R. Molloy, G. J. Sutton, and B. J. Tighe, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **18**, 123 (1980).
15. Y. S. Kim and J. C. Jung, *Polym. Bull.*, **45**, 311 (2000).
16. K. H. Lee and J. C. Jung, *Polym. Bull.*, **40**, 407 (1998).