

Poly[2-n-alkyl-1,4-phenylene bis(4,4'-dimethylsilbenzoate)]의 합성 및 물성

이 수 민 · 정 재 희 · 김 기 수 · 이 광 섭*

한남대학교 이과대학 화학과, *고분자학과

(1993년 6월 15일 접수)

Synthesis and Properties of Poly[2-n-alkyl-1,4-phenylene bis(4,4'-dimethylsilbenzoate)]

Soo-Min Lee, Jae-Hee Cheong, Kie-Soo Kim, and Kwang-Sup Lee*

Dept. of Chemistry, *Dept. of Macromolecular Science, Han Nam University, Taejon 300-791, Korea

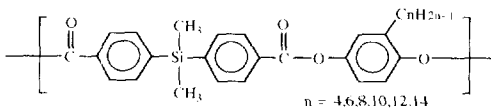
(Received June 15, 1993)

요 약 : 유연성 결사슬이 도입된 실리콘 함유 방향족 폴리에스테르는 bis(4-chlorocarbonylphenyl)dimethylsilane과 2-n-alkylhydroquinone의 용액, 용융 및 계면중축합 반응에 의해 합성하였다. 모든 중합체들은 THF, chloroform, DMF, p-chlorophenol 등과 같은 극성용매에 용해되었으며 용액점도는 결사슬의 길이와 중합방법에 따라 0.23~1.23 dl/g으로 측정되었다. 이들 중합체들의 결사슬의 용융에 기인한 상전이는 46~99°C의 범위에서 관찰할 수 있었는데 그 온도는 결사슬의 길이가 증가하면서 감소하는 경향을 보였다. TGAA 곡선상에 나타난 초기 분해온도(T_{10})는 질소가스 분위기 하에서 307~309°C이었으며, 800°C에서의 잔존 질량은 21.4~35.2%로 결사슬의 길이가 길어질수록 중합체내에서 방향족 성분의 양이 감소하여 낮은 값을 보였다. X-선 회절 실험 결과 알킬기가 치환된 중합체는 결사슬의 결정화에 기인하여 약간의 결정성이 있음을 알 수 있었다.

Abstract : Several silicon-containing aromatic polyesters with flexible side branches were synthesized by solution, melt and interfacial polycondensation of bis(4-chlorocarbonylphenyl)dimethylsilane with 2-n-alkylhydroquinones. All polymers were soluble in polar solvents like THF, chloroform, DMF, p-chlorophenol, etc., and their inherent viscosities ranged from 0.23 to 1.23 dl/g depending on the length of side branches, and polymerization methods. The phase transition due to side chain melting of these polyesters were detectable at 46~99°C, whose values decreased with increasing the length of side chains. The initial decomposition(T_{10}) in TGA curves appeared at 307~309°C in N_2 gas and residual weights at 800°C were 21.4~35.2%. Wide angle X-ray diffractograms showed that alkylsubstituted polyesters have some crystallinity resulting from the crystallization of flexible side branches.

서 론

실록산(siloxane)을 골격으로 하는 무기고분자는 Kipping¹에 의해 처음으로 합성되었으며 세계 2차대전 후 미국에서 공업화에 성공하였다. 실록산을 포함하는 방향족 중합체는 다른 범용고분자에 비해 양호한 내열성, 내한성 및 전기절연성을 보이므로 공업적인 측면에서 주목을 받고 있으나 -Si-O-의 결합이 온도를 높이면 분극상태를 일으킴으로서 격분자량의 고리화합물이 생성되므로 열안정성 및 기계적 성질이 약화되는 단점이 있다.^{2,3} 이 때문에 가교화,^{4~7} 페닐 치환기 및 cyclodisilazane 단위의 도입^{8~12} 등의 방법을 통해 구조의 변화를 꾀하고 있다. 이들 silphenylene 계열의 중합체로서 Kovacs 등^{13,14}은 amide, benzimidazole, hydrazine 및 oxadiazole을 포함하는 중합체를 합성하였고, Pratt와 Jonston¹⁵은 polyamide 계열, Jadhav 등^{16~19}은 amide, imide 및 triazole 중합체를 합성하여 이들 중합체들의 내열성이 향상됨을 발표하였다. 본 연구실에서도 silphenylene 계열의 새로운 방향족 폴리아미드와 에스테르를 합성하여 보고한 바 있다.²⁰ 그러나 대부분이 방향족 폴리에스테르는 여러면에서 물성이 좋지만 일반 유기용매에 잘 용해되지 않아 가공상에 어려움이 있다. 따라서 본 연구에서는 방향족 폴리에스테르의 가공성 향상을 위해 규소를 포함하는 방향족 단량체와 알킬 결사슬이 치환된 hydroquinone과의 축합 중합으로 아래와 같은 구조의 폴리에스테르를 합성하여 이들의 물성을 조사하고자 한다.



실 험

시 약. 단량체 합성에 사용한 p-bromotoluene 및 diglyme는 Fluka제 특급시약, dichlorodimethylsilane은 Sigma제 특급시약, sodium borohydride

및 tributylborane 및 1,1,2,2-tetrachloroethane은 Junsei제 일급시약, borontrifluoride etherate (재증류) 및 benzoquinone은 Fluka제 일급시약, 1-hexene, 1-octene, 1-decene, 1-dodecene 및 1-hexadecene은 Aldrich제 일급시약, 디에틸에테르, 염화티오닐, 피리딘 및 tetrahydrofuran(THF)은 동양화학제 일급시약을 상용의 방법에 따라 정제 또는 그대로 사용하였다.

기기 및 측정. 단량체와 중합체의 구조는 Shimadzu IR-435 IR spectrophotometer와 Varian FT-80 A(80MHz) NMR spectrometer를 이용하여 확인하였다. 중합체의 용액 점성도는 30°C로 유지된 항온조에서 클로로포름이나 p-chlorophenol/1,1,2,2-tetrachloroethane(6 : 4, 중량비) 혼합용액을 이용하여 0.5 g/dl 농도에서 Ubbelohde형 점도계로 측정하였다. 중합체의 열적성질과 열안정성은 Du Pont 9900 differential scanning calorimetry(DSC)와 Du Pont 9900 thermogravimetric analyzer(TGA)로 각각 평가하였다. 또한 중합체의 결정구조 확인은 Rigaku Geiger Flex D-Max X-ray diffractometer ($\text{CuK}\alpha = 1.540\text{\AA}$)을 이용하여 실시하였다.

단량체의 합성. 단량체 bis(4-chlorocarbonylphenyl)dimethylsilane(BCCPD)과 2-n-alkylhydroquinone은 문헌에 보고된 방법을 응용하여 합성하였다.^{21~24}

Di-p-tolyldimethylsilane(DTDS) : 500 ml 둥근 바닥 플라스크에 26.75 g(0.21 mole)의 dichlorodimethylsilane 및 12.35 g의 마그네슘(turning)과 96.08 ml의 무수 에테르를 넣고 교반과 함께 환류시키면서 41.18 ml의 무수 에테르에 용해시킨 77.41 g(0.45 mole)의 p-bromotoluene을 서서히 적하한다. 이 용액을 완전히 가한후 계속 2시간 더 환류시키고 에테르를 제거한 뒤 160°C에서 18시간 가열하였다. 반응후 얻은 고체를 찬물을 부어 분해시키고 에테르로 추출하여 유기층을 물로 수차례 씻은 다음 분리하여 무수 황산마그네슘으로 건조시킨뒤 분별증류(125~135°C : 0.1 mmHg)하여 68%의 수득율로 DTDS를 얻었다.

IR(neat) : 1250, 835 cm^{-1} (silyl- CH_3), 1440, 1105, 700 cm^{-1} [silyl-phenyl(ph)], NMR(DMSO- d_6 , TMS) : δ 0.5 ppm(s, 6H, silyl- CH_3), 2.2 ppm(s, 6H, ph- CH_3), 7.0 ppm(d, 4H, aryl CH ortho to Si), 7.4 ppm(d, 4H, aryl CH meta to Si)

Bis(p-carboxyphenyl)dimethylsilane(BCPD) : 500 ml의 둥근바닥 플라스크에 25 g(0.104 mole)의 DTDS, 62.5 ml 증류수와 131 ml 피리딘을 넣고 물 중탕에서 가열하면서 9.5 g(0.60 mole)의 과망간산 칼륨을 한시간 동안 같은 속도로 가한 후 3시간 동안 계속 반응시킨다. 반응 후 혼합물속에 있는 과량의 과망간산 염을 메탄올로 분해시키고 이산화망간을 여과하여 제거하고 활성탄을 가하여 잠시 교반한 후 여과하고 진한 염산으로 산성화시킨다. 이때 침전된 산을 거르고 물로 씻은 후 탄산나트륨 용액에 용해시키고 활성탄을 가하여 교반 후 여과한 다음 다시 진한 염산으로 산성화시켰다. 이러한 방법을 반복하여 산을 정제한 후 건조시켜 59%의 수득률로 BCPD를 얻었다.

IR(KBr pellet) : 1690 cm^{-1} (acid C=O), 2400~3600 cm^{-1} (acid -OH), NMR(DMSO- d_6 , TMS) : δ 0.6 ppm(s, 6H, silyl- CH_3), 7.6 ppm(d, 4H, aryl CH ortho to Si), 8.0 ppm(d, 4H, aryl CH meta to Si)

Bis(4-chlorocarbonylphenyl)dimethylsilane(BCCPD) : 1L 용량 둥근바닥 플라스크에 18.04 g(0.06 mole)의 BCPD와 480 ml의 염화티오닐을 넣고 이 혼합물을 1시간 동안 환류시킨 후 과량의 미반응 염화티오닐은 감압증류하여 제거하였다. 잔유물을 석유 에테르(b.p 60~80°C)로 재결정하고 다시 n-헥산으로 재결정하여 76%의 수득률로 BCCPD를 얻었다.

IR(KBr pellet) : 1720 cm^{-1} (acid chloride C=O), NMR(DMSO- d_6 , TMS) : δ 0.6 ppm(s, 6H, silyl- CH_3), 7.6 ppm(d, 4H, aryl CH ortho to Si), 8.0 ppm(d, 4H, aryl CH meta to Si)

2-n-Alkylhydroquinone : 이 단량체는 모두 유사한 방법으로 만들었으므로 2-n-octylhydroquinone의

합성방법만을 기술한다. 300 ml 둥근바닥 플라스크에 triethylborane 30 g(0.086 mole)과 THF 30 ml를 넣고 여기에 THF 80 ml에 9.26 g(0.086 mole)의 1,4-benzoquinone을 녹인 용액을 질소 분위기하에서 30분간 적하시켰다. 이 혼합액을 교반과 함께 열은 노란색이 될때까지 환류한 후 수증기증류법으로 용매와 미반응 물질을 제거하였다. 이것을 상온으로 방치하여 생성된 침전을 거르고 n-헥산으로 재결정하여 92%의 수득률로 2-n-alkylhydroquinone을 얻었다.

IR(KBr pellet) : 3200~3600 cm^{-1} (OH), 2980 cm^{-1} (aliphatic-CH), 3020 cm^{-1} (phenyl-CH), NMR(CDCl_3 , TMS) : δ 0.8 ppm(t, 3H, - CH_3), 1.2~1.8 ppm(m, 12H, CH_2 -(CH_2)₆- CH_3), 2.5 ppm(t, 2H, phenyl- CH_2 -(CH_2)₆- CH_3), 4.4 ppm(d, 2H, -OH)

중합체의 합성.

용액중합방법(S-법) : 이 방법으로 합성한 결사슬 길이가 다른 폴리에스테르의 합성방법은 모두 유사하므로 poly[2-n-octyl-1,4-phenylene bis(4,4'-dimethylsilbenzoate)](Si-PES-8)의 경우만을 예로 들겠다. 교반장치를 갖춘 100 ml 둥근바닥 플라스크에 1.11 g(0.005 mole)의 2-n-octylhydroquinone을 30 ml의 1,1,2,2-tetrachloroethane에 용해시키면서 0.7 ml(0.01 mole)의 triethylamine을 가한 뒤 단량체가 완전히 용해될때까지 저어 주었다. 여기에 30 ml의 1,1,2,2-tetrachloroethane에 1.69 g(0.005 mole)의 BCCPD를 녹인 용액을 서서히 가하고 질소 기류하에 실온에서 24시간 동안 교반하였다. 이 혼합물을 24시간 환류하고 냉각시킨후 과량의 n-헥산을 부어 침전을 잡고 메탄올로 씻어 감압하에서 건조시켰다. 생성된 중합체를 클로로포름에 용해시키고 n-헥산에 부어 침전시키는 방법으로 수차례 정제하였다.

용융중합방법(M-법) : 이 방법으로 얻은 모든 중합체의 합성방법도 유사하므로 대표적으로 poly[2-n-dodecyl-1,4-phenylene bis(4,4'-dimethylsilbenzoate)](Si-PES-12)의 경우만을 예로 든다. 1.39 g

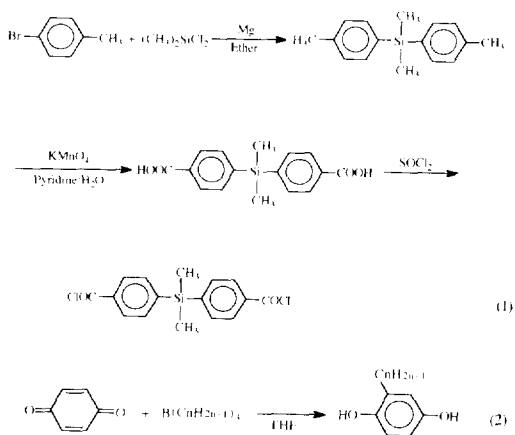
(0.005 mole)의 2-n-dodecylhydroquinone과 1.69 g (0.005 mole)의 BCCPD를 100℃에서 교반하면서 반응시켰다. 이때 반응중 발생하는 염화수소 기체를 용기내에 건조질소를 연속적으로 흘려 보내어 제거하였다. 반응이 진행되면서 점도가 높아져 교반이 어려워지면 온도를 240℃까지 점차적으로 높여 2시간 반응시켜 중합체를 얻었다. 생성된 중합체는 클로로포름에 녹여 n-헥산으로 침전을 잡는 방법으로 정제하였다.

계면중합방법(I-법) : 이 방법으로 얻은 중합체의 합성과정도 유사하므로 2-n-octylhydroquinone을 이용하여 중합한 예만을 들겠다. 0.8 g의 수산화 나트륨을 포함하는 50 ml 수용액에 2.22 g(0.01 mole)의 2-n-octylhydroquinone과 0.078 g의 benzyltributyl ammonium chloride를 넣고 질소분위기하에 0℃에서 교반하였다. 여기에 50 ml의 벤젠에 용해시킨 3.37 g (0.01 mole)의 BCCPD용액을 가한다음 반응혼합물을 3시간동안 격렬히 저어주었다. 반응 종료 후 소량의 염산이 섞인 뜨거운 물로 여러차례 씻고 다시 메탄올로 세척한 다음 진공 건조기에서 말렸다.

결과 및 고찰

단량체의 합성. 실리콘을 포함하는 중합체를 얻기위한 단량체 BCCPD는 Kipping²¹과 Speck²²의 방법을 응용하여 p-bromotoluene과 dichloromethylsilane을 마그네슘 촉매로 di-p-tolyldimethylsilane을 얻고 pyridine속에서 과망간산칼륨을 반응시켜

BCPD을 만든 후 이것을 염화티오닐로 염소화시켜 합성하였다(식 1). 또한 2-n-alkylhydroquinone은 Lenz등²⁴의 방법을 이용하여 1,4-benzoquinone과 trialkylborane을 THF 용매하에서 반응시켜 얻었다(식 2).

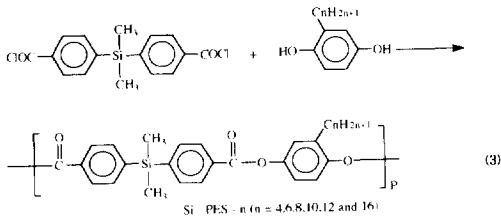


단량체들의 구조는 실험에서 언급한 바와 같이 IR과 NMR 분광광도계로 확인하였다. Table 1에 2-n-alkylhydroquinone의 수득율, 녹는점 및 원소분석 결과를 수록하였다. 여기에서 보면 수득율은 69~97%이었고, 녹는점은 86~108℃로써 hydroquinone의 결사율 길이의 증가와 더불어 역시 증가하는 경향을 보였으며, C/H 원소비의 이론값과 실험값이 실험의 오차내에서 잘 일치하였다.

중합체의 합성. 알킬 결사율이 치환된 방향족 폴리에스테르는 식 3에서 보는바와 같이 BCCPD와

Table 1. Yields, Melting Point, and Elemental Analysis Data of 2-n-Alkylhydroquinone Monomers

Alkyl groups	Yields (%)	Melting points (°C)	C in %		H in %	
			Calc.	Found	Calc.	Found
1-butyl	69	86	72.30	72.41	8.49	8.54
1-hexyl	74	88	74.19	74.26	9.34	9.73
1-octyl	92	100	75.63	75.83	9.97	10.00
1-decyl	97	103	76.15	76.44	10.46	10.56
1-dedecyl	95	105	77.64	77.78	10.86	11.23
1-hexadecyl	91	108	78.99	79.10	11.45	11.54



2-n-alkylhydroquinone을 용액중합법(S-법), 용융중합법(M-법) 및 계면중합법(I-법)에 의하여 얻었다. 합성된 중합체들 (3)은 IR, $^1\text{H-NMR}$ 및 원소분석에 의해 그 구조를 확인하였다. Fig. 1에는 중합체들 중에서 대표적으로 용액중합법으로 합성한 Si-PES-8-S과 용융중합에 의해 얻은 Si-PES-12-M의 IR 스펙트럼이 실려있다. 여기서 보면 중합시 에스테르 결합부의 생성으로 인한 카르보닐기의 신축 진동이 1720 cm^{-1} 에서, 벤젠고리에 결합되어 있는 알킬기의 C-H 신축진동이 $2980\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 에서 각각 관찰되었으며 또한 Fig. 2에서 같은 시료의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 보면 $\delta=0.2\text{ ppm}$ 에서 Si-CH₃의 수소가 단일선으로, $0.6\sim 1.8\text{ ppm}$ 에서 방향족 고리에 치환된 $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ 의 수소가 다중선으로, $2.2\sim 2.7$

ppm에서 방향족 고리에 치환된 $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ 의 수소가 삼중선으로, 그리고 $6.5\sim 8.3\text{ ppm}$ 에서 방향족 수소가 다중선으로 각각 나타나 원하는 중합체의 생성을 확인할 수 있었다. 더 나아가서 Table 2에 수록된 원소분석결과를 보면 실험의 오차내에서 예측된 중합체의 C/H 원소비가 일치함을 볼 수 있다. 용액중합에 의해 합성된 중합체의 정제후의 수득율은 $35\sim 52\%$ 으로서 낮은 분자량 분포를 갖는 올리고머 수준의 중합체들 성분이 많이 생성되어 씻을때 녹아나간 것으로 생각된다. 용융 및 계면중합에 의해서는 수득율이 $74\sim 92\%$ 로서 용액중합체 보다 높게 얻어졌다. 중합체들의 점도는 $0.23\sim 1.23\text{ dl/g}$ 의 범위에 있는데 대체로 용액중합체의 점도가 가장 낮고 계면중합체의 경우가 가장 높아 본 반응계에서 높은 분자량의 중합체를 얻기 위해서는 계면중합법이 효과적인 것으로 판단된다. 또한 결사슬 부재시는 용액중합체 및 용융중합체의 점도가 각각 0.53 및

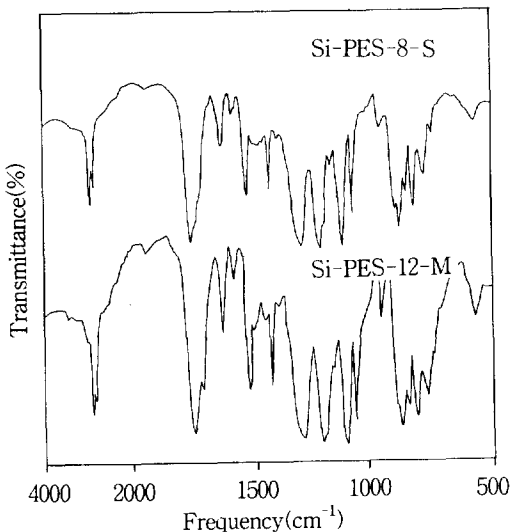


Fig. 1. IR spectra of representative alkylsubstituted polyesters (a) Si-PES-8-S and (b) Si-PES-12-M(KBr pellet).

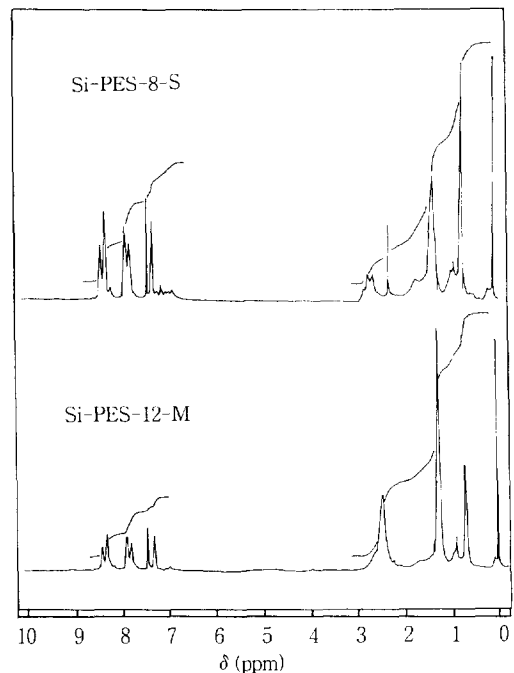


Fig. 2. $^1\text{H-NMR}$ spectra of representative alkylsubstituted polyesters (a) Si-PES-8-S and (b) Si-PES-12-M (CDCl_3 , TMS=0 ppm).

Table 2. Yields, Viscosities, and Elemental Analysis Data of Alkylsubstituted Aromatic Polyesters

Polymers	Polymerization methods ^a	Yields (%)	η_{inh}^b (dl/g)	C in %		H in %	
				Calc.	Found	Calc.	Found
Si-PES-4	S	38	0.41	72.36	73.05	6.31	6.56
	M	89	0.45	72.36	72.82	6.31	6.48
Si-PES-6	S	40	0.35	73.00	73.27	6.80	6.84
	M	84	0.51	73.00	72.09	6.80	6.89
	I	92	0.87 ^c	73.00	72.92	6.80	6.77
Si-PES-8	S	35	0.26	73.88	74.67	7.23	7.46
	M	88	0.30	73.88	73.93	7.23	7.31
	I	74	1.23 ^c	73.88	73.85	7.23	7.25
Si-PES-10	S	52	0.24	74.52	75.02	7.62	7.57
	M	91	0.29	74.52	74.81	7.62	7.89
	I	89	0.31 ^c	74.52	74.38	7.62	7.59
Si-PES-12	S	42	0.26	75.10	74.85	8.00	8.34
	M	86	0.34	75.10	74.47	8.00	8.27
Si-PES-16	S	37	0.23	76.08	76.12	8.57	8.61
	M	81	0.35	76.08	76.39	8.57	8.73

^a For polymer synthesis methods S, M and I, see experimental part

(S : solution polymerization, M : melt polymerization and I : Interfacial polymerization)

^b Measured in chloroform at 30°C^c Measured in p-chlorophenol/1,1,2,2-tetrachloroethane(6 : 4) mixed solvent at 30°C

1.30 dl/g으로 본 연구전에 의해 보고되었는 바²⁰ 결사슬이 있는 경우는 대부분 이 보다 낮은 값을 보여 주었다. 이러한 이유는 BCCPD와 중합에 참여하는 2-n-alkylhydroquinone의 반응성 차이로 인해 낮은 분자량의 중합체가 얻어졌거나 생성된 중합체가 유연성 결사슬로 인하여 용액속에서 유동성이 높아 점도값이 떨어지는 것으로 사료된다.

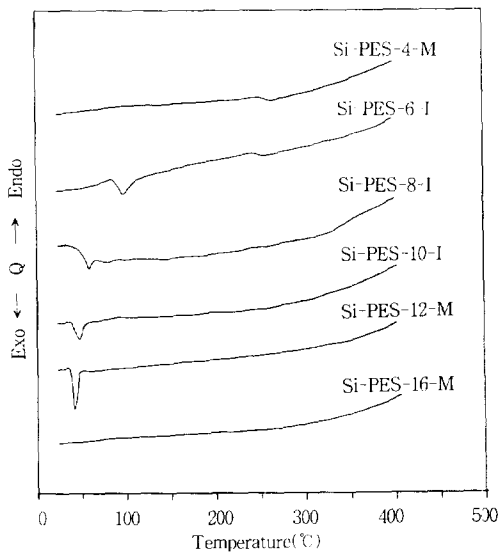
중합체의 물성 및 구조. 중합체의 용해도는 분자량이나 결사슬의 길이에 의해 약간의 차이가 있었으나 대체로 유사한 경향성을 보였다. 모든 중합체들은 p-chlorophenol과 1,1,2,2-tetrachloroethane에 쉽게 용해되었으며, THF, 클로로포름, dimethylformamide(DMF)에는 가열에 의해 용해되어 결사슬이 없는 중합체에 비하여 용해도가 상당히 향상됨을 알 수 있었다. 중합체의 열적성질은 DSC와 TGA를 이용하여 분석하였다(Table 3 참조). Fig. 3의 DSC곡선을 보면 중합체에 도입된 결사슬의 결정화에 의해 낮은 온도 영역에서 엔탈피 변화를 관찰할 수 있었는데, 계면중합법 혹은 용융중합에 의해 합성된 Si-

PES-6-I, Si-PES-8-I, Si-PES-10-I 및 Si-PES-12-M의 결사슬의 녹는점이 99, 59, 48 및 46°C에서 각각 측정되어 알콕시기의 길이가 증가하면서 감소함을 나타내었다. 이러한 경향성은 전방향족 경질고분자에 유연성 결사슬이 결합된 빗모양 고분자(comb-like polymer)에서 관찰되는 일반적인 현상으로 이미 여러 종류의 경질고분자에서 보고된바 있다.^{25~29} 다만 본 연구에서 합성된 고분자들은 중합체 골격에 dimethylsilylene 단위가 있어 사슬의 직선형이 깨지므로 결사슬 이외의 중합체 골격은 결정화하기 어려운 것으로 판단된다. 이러한 분자의 기하학상의 구조적인 요인은 중합체의 결정화도를 극히 낮추거나 무정형이 되게하여 녹는점을 없게 하며, 결사슬의 결정화도 방해시켜 층구조(layered structure)로 결정하는 선형 전방향족 경질고분자에 비해 낮은 엔탈피 변화를 보이게 하는 것으로 생각된다.

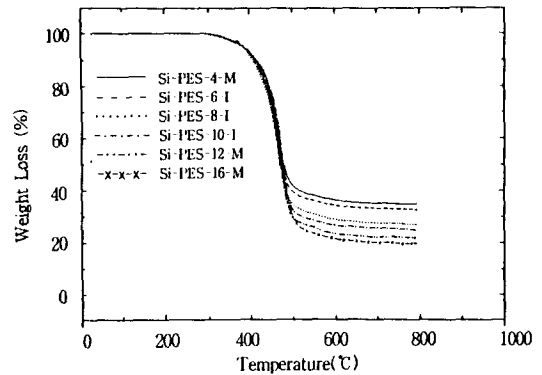
Fig. 4에서 보는 바와 같이 TGA 분석에 의하면 폴리에스테르는 비슷한 온도 영역인 306~309°C에서 초기 열분해가 시작되었고 420~430°C 근처에서 급

Table 3. Thermal Properties of Alkylsubstituted Aromatic Polyesters

Polyesters	Polymerization methods	T _s ^a (°C)	T _g (°C)	T _{kl} ^b (°C)	5% Weight loss (°C)	Residual Wt. at 800°C (%)
Si-PES-4	M	—	256	309	375	35.2
Si-PES-6	I	99	252	308	375	32.5
Si-PES-8	I	69	—	308	374	26.8
Si-PES-10	I	48	—	309	375	24.9
Si-PES-12	M	46	—	307	374	22.1
Si-PES-16	M	? ^c	—	306	373	20.2

^a Side chain crystallization temperature^b Initial decomposition temperatures^c Not observed above room temperatures**Fig. 3.** DSC-thermograms of several aromatic polyesters with flexible alkyl side chains (Heating rate : 10 °C/min).

격한 무게 감량을 나타냈다. 결사율이 없는 중합체의 초기 분해온도가 420°C로 알려진 것에 비해 본 연구에서 얻어진 중합체의 경우 낮은 온도에서 분해가 시작되는 것은 중합체 골격에 결합된 알킬기의 내열성이 약하기 때문으로 볼 수 있다. 중합체의 800°C에서의 잔존 질량은 20.2~35.2%로 결사율 길이의 증가와 함께 감소하는 경향성을 보였다. 이러한 현상은 충분히 예측된 결과로서 중합체의 방향족 성분의 양이 많을수록, 즉 결사율의 길이가 짧을수록 탄화 수득율(char yield)이 높기 때문으로 판단된다.

**Fig. 4** TGA-curves in N₂-gas at 10°C/min for various alkylsubstituted polyesters.

중합체의 결정성을 알아보기 위해 X-선 회절 실험을 실시하였다. Fig. 4에 수록된 결사율의 탄소수가 6, 8, 10개의 중합체에 대한 광각 X-선 회절 곡선을 살펴보면 두개의 할로형의 폭넓은 회절 양상을 보여 주는데 저각도(7.2도 < 2θ < 8.5도)에서 관찰되는 회절곡선은 선형성이 없는 중합체 골격에 알킬 결사율이 결합되어 있어 사슬 결합의 농도가 높으므로 예리하지 못한 회절 반사선이 나타나는 것으로 추측된다. 광각(17.5도 < 2θ < 18.5도)에서의 폭넓은 회절곡선은 중합체의 미세단위에 의한 일반적인 회절 양상으로서 결정성이 없는 것으로 판단된다. 이상의 X-선 실험 결과는 DSC 실험에서 얻어진 결과를 뒷받침 하는 것으로 중합체들의 결정상태를 재확인시켜 주었다.

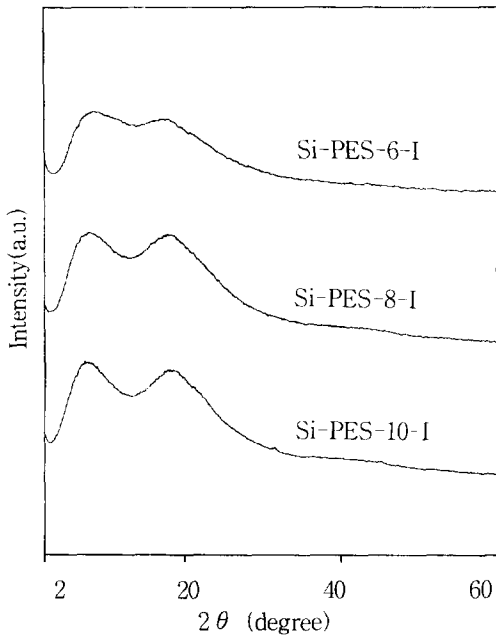


Fig. 5 Wide angle X-ray diffractograms of some representative polyesters (a) Si-PES-6-I, (b) Si-PES-8-I and (c) Si-PES-10-I.

Table 4. Wide Angle X-ray Data for Alkylsubstituted Aromatic Polyesters

Si-PES-6-I		Si-PES-8-I		Si-PES-10-I	
2θ (degree)	d (Å)	2θ (degree)	d (Å)	2θ (degree)	d (Å)
8.5	10.3	7.7	11.39	7.2	12.2
17.5	5.06	17.8	4.96	18.1	4.89

결 론

중합체의 골격에 규소를 포함하고 알킬 겔사슬이 도입된 방향족 폴리에스테르를 단량체 BCCPD와 2-n-alkylhydroquinone의 용액, 용융 및 계면중합 방법으로 합성하였다. 용액점도의 측정에 의하면 겔사슬의 길이와 중합방법에 따라 0.23~1.23 dl/g 영역내에 포함되었으며 계면중합시 가장 높게 얻어졌다. 중합체들은 일반 용매에 용해되어 겔사슬이 없는 중합체에 비해 가공성이 향상되었음을 알 수 있었으며 열적 성질을 조사한 결과 겔사슬의 결정화에 기

인한 상전이 온도가 겔사슬 길이의 함수로서 관찰되었다. 그러나 중합체 골격이 dimethylsilylene 단위로 인해 직선형이 파괴되어 이상적인 층구조로 결정화하지 못함을 X-선 실험을 통해 알 수 있었다. 또한 중합체들은 306~309°C에서 열분해가 시작되었으며, 800°C에서 중합체의 잔존질량이 21.4~35.2%로 겔사슬 길이가 증가하면서 감소하는 경향이 나타났다.

본 연구는 1989년도 한국과학재단의 재정적인 지원에 의해 이루어진바 이에 심심한 사의를 표합니다.

참 고 문 헌

1. F. S. Kipping, *Proc. R. Soc. A*, **159**, 139 (1937).
2. T. H. Thomas, and T. C. Kendrick, *J. Polym. Sci.*, **A2**, 537 (1969).
3. N. Grassie, and I. G. McFarlane, *Eur. Polym. J.*, **14**, 875 (1978).
4. J. A. C. Watt, *Chem. Brit.*, **6**, 519 (1970).
5. D. W. Southwart, and T. Hunt, *J. Inst. Rubber Ind.*, **2**, 77 (1968).
6. D. W. Southwart, and T. Hunt, *J. Inst. Rubber Ind.*, **4**, 75 (1979).
7. E. A. Golduskii, and A. S. Kuzminsk, *Polym. Sci. Tech.*, **6**, 75 (1979).
8. R. L. Merker, and M. J. Scott, *J. Polym. Sci.*, **A2**, 15 (1964).
9. L. W. Breed, R. L. Elliot, and M. E. Whitehead, *J. Polym. Sci.*, **A5**, 2745 (1967).
10. N. Grassie, I. G. McFarlane, and K. F. Francey, *Eur. Polym. J.*, **15**, 415 (1979).
11. L. W. Breed, R. L. Elliot, and H. Rosenberg, *US. Pat.*, 3,702,317 (1972).
12. L. W. Breed, and J. C. Wiely, *US. Pat.*, 3,803,086 (1974).
13. H. N. Kovacs, A. D. Delman, and B. B. Simms, *J. Polym. Sci.*, **A6**, 2103 (1968).
14. H. N. Kovacs, A. D. Delman, and B. B. Simms, *J. Polym. Sci.*, **A6**, 2117 (1968).
15. J. R. Pratt, and N. J. Johnston, *Polym. Eng. Sci.*, **16**, 309 (1976).
16. N. D. Ghatge, and J. Y. Jadhav, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **21**, 3055 (1983).

17. N. D. Ghatge, J. Y. Jadhav, and N. N. Chaven, *Eur. Polym. J.*, **20**, 1009 (1984).
18. N. D. Ghatge, J. Y. Jadhav, and B. M. Misra, *J. Polym. Sci.*, **24**, 103 (1986).
19. J. Y. Jadhav, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **6**, 457 (1985).
20. S. M. Lee, K. S. Kim, K.-S. Lee, and S. K. Lee, *Polymer(Korea)*, **13**, 888 (1989).
21. R. Kipping, *J. Chem. Soc.*, **95**, 302 (1909).
22. S. B. Speck, *J. Org. Chem.*, **18**, 1689 (1953).
23. N. D. Ghatge, and J. Y. Jadhav, *Syn. React. Inorg. and Org. Chem.*, **14**, 83 (1984).
24. J. Majnusz, and R. W. Lenz, *Eur. Polym. J.*, **21**, 565 (1985).
25. M. Ballauff, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **28**, 253 (1989), and references cited therein.
26. K.-S. Lee, B. W. Lee, J. C. Jung, and S. M. Lee, *Polymer(Korea)*, **13**, 47 (1989).
27. K.-S. Lee, J. C. Won, and J. C. Jung, *Makromol. Chem.*, **190**, 1547 (1989).
28. K.-S. Lee, H. M. Kim, J. M. Rhee, and S. M. Lee, *Makromol. Chem.*, **192**, 1033 (1991).
29. K.-S. Lee, J. M. Rhee, K. Y. Choi, H. M. Kim, and S. M. Lee, *Frontiers of Polymer Research*, Plenum Press, NY 1992, pp 529-540.