

Polyarylsiloxane Modified Rosinimides의 합성과 그 특성

강두환[†] · 김영민 · 권동건^{*}

단국대학교 공과대학 고분자공학과, ^{*}(주)진우하이테크 재료분석실

(1998년 2월 2일 접수)

Synthesis and Characteristics of Rosinimides Modified with Polyarylsiloxane

Doo Whan Kang[†], Young Min Kim, and Dong Keon Kweon^{*}

Department of Polymer Science and Engineering,

College of Engineering, Dankook University, Seoul 140-714, Korea

^{*}Material Analysis Department of Jin Woo Hi-Tech. Co.

[†]e-mail : polysyn@unitel.co.kr

(Received February 2, 1998)

요약: 염소화시킨 rosin maleic anhydride adduct (RMA)를 hydroquinone과 반응시켜 로진비스 에스테르를 제조하였다. 또한 ZnO 촉매 존재 하에서 각종 치환기가 도입된 arylcyclotrisiloxane을 합성한 다음 평형중합반응으로 양말단에 아미노기가 결합된 polyarylsiloxane prepolymer를 제조하였다. 로진비스에스테르와 양말단에 아미노기가 결합된 polyarylsiloxane prepolymer로부터 rosinimide 화합물을 제조하였고 이들을 IR, NMR로 분석한 다음 열적 특성을 측정하였다. TGA 측정 결과 생성 중합체는 공기 중 500 °C에서도 무게잔존율이 70%로서 우수한 열적 특성을 나타내었다. 또한 용해도를 측정한 결과 생성 중합체는 일반적인 유기용매에는 용해되지 않는 반면 DMSO, DMAc, DMF, NMP 등의 극성용매에만 용해되는 특성을 보였다.

ABSTRACT: Rosinbisester was prepared by the esterification of chlorinated rosin maleic anhydride adduct (RMA) with hydroquinone. Arylcyclotrisiloxanes containing phenyl, methyl and tolyl groups were synthesized in the presence of ZnO catalyst, and amine-terminated polyarylsiloxane prepolymers were prepared by equilibrium polymerization. Rosinimides modified with polyarylsiloxane were prepared by the imidization of rosin amic acid modified with polyarylsiloxane. The chemical structures of the obtained polymers were confirmed by IR and NMR spectroscopies. TGA results showed that thermal stability of polyarylsiloxane modified rosinimide increased with introducing phenyl group in polysiloxane. And also the weight residue of prepared rosin modified with polyarylsiloxane was approximate 70% at 500 °C in air. They were not soluble in common organic solvents, but soluble in aprotic polar solvents, such as DMSO, DMAc, DMF, and NMP.

Keywords: rosinimides modified polyarylsiloxane, arylcyclotrisiloxane, thermal property.

서 론

미국을 위시하여 중국, 러시아, 인도 등에서 매년 거의 100만톤 이상으로 생성되고 있는 천연 고분자 물질인 로진을 고기능화시켜 각종 용도에 응용하기 위한 고분자 변성 로진 화합물의 제조와 그 특성을

밝히기 위한 연구가 많이 시도되고 있다.^{1,2} 로진은 일 반적으로 terpene기를 갖는 화합물에 속하는 로진산 으로서 탄소수 20여개를 함유하는 유기 불포화 카르 복실산이며 분자내에 함유된 2개의 이중 결합의 위 치에 따라 Fig. 1에 나타난 바와 같이 많은 이성질체 들이 존재한다. 이들 중 천연 로진 중에서 가장 많이

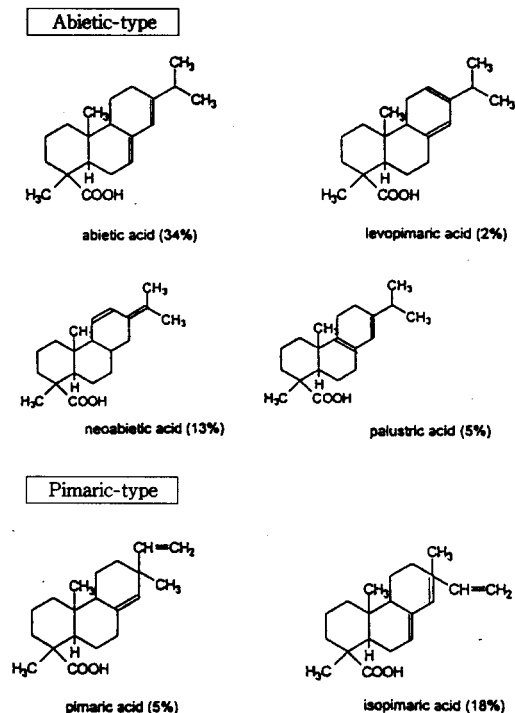


Figure 1. Chemical structures of rosin isomers.

존재하는 이성질체는 abietic acid로서 30~40% 정도가 이 화합물이며 diene계의 다른 이성질체도 100 °C 이상으로 가열하면 levopimaric acid로 변하는 것으로 알려져 있다.³ 이와 같이 로진의 분자 내에 각종 화합물로 변성시키기 쉬운 작용기들을 다른 화합물과 반응시켜 여러 종류의 로진 변성체를 제조하고 이들을 접착제, 안료분산제, 프린트 잉크 등 각종 산업 분야에 응용하고 있다. 특히 Choi 등은^{4,5} 로진말레산 무수물 부가물을 합성하고 이를 각종 아민 화합물과 반응시켜 로진변성 폴리이미드이미드를 제조한 다음 이의 열적 특성을 밝힌 바 있으며 Kim 등은⁶ 로진에 각종 비닐기를 도입시킨 다음 감광성기를 도입하여 감광성 수지로서의 응용에 대한 결과를 발표한 바 있다. 이밖에 Ogata,⁷ Imai,⁸ Yamazaki,⁹ Maiti¹⁰ 등도 로진에 각종 아민 화합물을 도입한 다음 이미드화시켜 rosinimides 수지를 제조하고 그 특성을 밝혀 보고하였다.

본 연구에서는 폴리실록산이 범용 수지에 비하여 우수한 열적 특성, 오존과 UV에 대한 저항성, 기체 투과성, 생체 적합성, 전기적 특성 등이 우수한 것으로

알려져 있어 말단에 아미노기를 갖는 각종 polyarylsiloxane prepolymer를 합성하고 이를 로진에 이미드화 반응으로 도입하여 각종 polyarylsiloxane이 변성된 로진이미드를 합성하였으며 polysiloxane 변성체 내에 도입된 페닐기의 함량에 따른 열적 특성과 용해도 특성을 고찰하였다.

실험

시약. Rosin, hexamethylcyclotrisiloxane (D₃)과 methylphenyldichlorosilane 및 diphenyldichlorosilane은 Aldrich사의 특급시약을 구입하여 그대로 사용하였으며 phenyltrichlorosilane과 1,3-bis(3-aminopropyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane은 동경화성 제품을, ZnO는 약리화학 제품을, tetramethylammonium hydroxide (TMAH)는 Fluka사 제품을 구입하여 그대로 사용하였다. Ethyl acetate, methyl acetate, γ -butyrolactone 및 기타 용매는 감압증류하여 사용하였다.

Rosin-Maleic Anhydride Adduct (RMA)의 합성. RMA의 합성은 Maiti의¹¹ 방법을 참고로 하여 용융합성법으로 제조하였다. 이를테면 교반기, 환류냉각기, 온도계 및 질소 유입구가 장착된 4구 플라스크에 질소를 유입시켜 주면서 로진 1몰과 말레산 무수물 0.9몰을 180 °C에서 90분간 반응시켜 분말 형태의 생성물을 얻었으며 미반응의 반응물을 제거한 다음 아세트산으로 3회 재결정하였다 (수율: 40%).

RMA의 염소화 반응. RMA 합성장치에 티오닐클로라이드 (SOCl₂) 150 mL를 가하고 교반시켜 주면서 RMA 0.2몰을 조금씩 첨가하였다. 반응온도를 서서히 승온시켜 75 °C에서 3시간 반응시킨 후 얻어진 고상의 물질을 클로로포름으로 재결정하고 진공오븐에서 건조시켜 분말형태의 갈색 생성물을 얻었다 (수율: 75%).

로진 비스에스테르의 합성. RMA의 제조장치에 hydroquinone 0.1몰과 염소화된 RMA (RMA-Cl) 0.2몰을 -10 °C 가해진 다음 피리딘 350 mL를 서서히 투입하여 이를 완전히 용해시키고 이 온도에서 1시간동안 반응시켰다. 반응종료 후 과량의 증류수를 가하여 진한 갈색의 점조한 수지생성물이 침전되었으며 이를 분리시킨 다음 진공건조하여 반응생성물을 얻었다 (수율: 80%).

Arylcyclotrisiloxane의 합성.

Methylphenylcyclotrisiloxane ($D_3^{Me, Ph}$)의 합성: $D_3^{Me, Ph}$ 은 Toshio Takiguchi의¹² 방법을 참조하여 합성하였다. 이를테면 RMA의 합성장치에 질소를 유입시켜 주면서 ZnO 0.3몰과 methyl acetate 120 mL를 가하고 20분간 충분히 교반시켰다. 이에 methyl acetate 250 mL와 methylphenyldichlorosilane 0.3몰을 혼합시킨 용액을 적가깔대기를 통해 1시간에 걸쳐 서서히 적가한 다음 이를 반응온도 40 °C에서 24시간 반응시켰다. 반응종료 후 유리거르개로 ZnO를 제거하고 여과된 용액에 과량의 증류수를 가하여 염화아연을 제거하였다. 상층 분리액에서 미반응물과 수분을 제거한 후 이를 메탄올로 세척하여 점성이 있는 생성물을 얻었으며 이를 60 °C에서 24시간동안 진공건조하여 백색의 점성이 있는 생성물을 얻었다(수율: 55%).

Hexaphenylcyclotrisiloxane (D_3^{Ph})의 합성: D_3^{Ph} 은 반응물인 methylphenyldichlorosilane 대신에 페닐기만으로 결합된 diphenyldichlorosilane을 사용하여 $D_3^{Me, Ph}$ 의 제조방법과 동일한 방법으로 합성하여 백색 분말형태의 생성물을 얻었다(수율: 62%).

Phenyltolylcyclotrisiloxane ($D_3^{Ph, Tol}$)의 합성: $D_3^{Ph, Tol}$ 은 Michale의¹³ Grignard 합성법을 이용하여 합성하였다. 이를테면 RMA의 제조장치에 질소를 유입시켜 주면서 마그네슘 1몰을 에틸에테르 250 mL에 녹인 용액에 브로모톨루엔 0.9몰과 에틸에테르 250 mL의 혼합용액을 1시간에 걸쳐 적가깔대기를 통해 천천히 첨가하였다. 여기에 phenyltrichlorosilane 0.9몰을 천천히 가하여 40 °C에서 10시간 반응시켜 phenyltolylchlorosilane을 얻었다. 얻어진 phenyltolylchlorosilane을 반응물로 사용하여 $D_3^{Me, Ph}$ 제조방법과 동일한 방법으로 합성하여 노란 분말형태의 생성물을 얻었다(수율: 60%).

α, ω -Aminopropyl Terminated Polyarylsiloxane (APS)의 합성. 양말단에 aminopropyl기를 갖는 APS의 합성은 McGrath의 방법¹⁴ 참조하여 제조하였다. 이를테면 RMA 합성장치에 질소를 유입시켜 주면서 1,3-bis(3-aminopropyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane과 합성한 각종 arylcyclotrisiloxane의 물비를 1:5로 그리고 촉매인 TMAH 0.02 wt%를 가해준 다음 90 °C에서 24시간동안 벌크중합시켰다. 반응이 완결된 후 온도를 120 °C로 승온시켜 1시간

동안 방치하여 촉매인 TMAH를 탈활성화시켰으며 0.1 mmHg의 고진공하 100 °C에서 건조시켜 점조상의 α, ω -aminopropyl terminated polyarylsiloxane을 제조하였다.

Polyarylsiloxane Modified Rosinimides (PASR)의 합성. RMA의 제조장치에 질소를 유입시켜 주면서 로진 비스에스테르와 각종 APS를 1:1 몰비로 그리고 γ -butyrolactone/pyridine (8:2) 혼합용매 250 mL를 가해준 다음 70 °C에서 4시간 반응시킨 후 여기에 촉매로 triethylamine 21.3 g을 가하고 110 °C에서 3시간동안 축합반응시켜 얻은 생성물을 아세톤에 가하여 생성물을 침전시켜 연한 갈색의 고상의 수지생성물을 얻었다.

기기 분석.

적외선 분광 분석: FT-IR은 Shimadzu사제 DR-8011을 사용하여 측정하였으며 시료는 Nujol과 혼합한 다음 KBr 디스크를 이용하여 측정하였다.

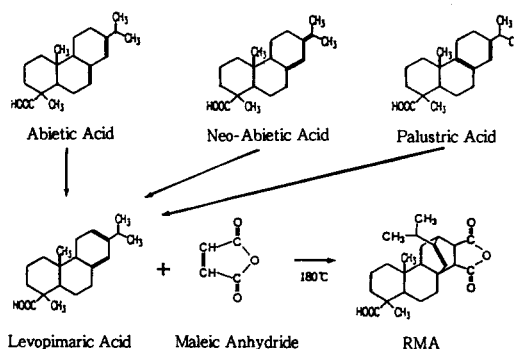
핵자기 공명장치: 1H 및 ^{13}C -NMR은 Varian사제 EM 360A를 사용하였고 시료를 TMS가 0.01% 함유된 $CdCl_2 \cdot d_6$ 용액에 용해시켜 측정하였다. 또한 ^{29}Si -NMR은 Varian Unity 300을 사용하여 고상으로 측정하였다.

시차주사 열량분석: 시차주사 열량분석은 Mettler사제 DSC 30을 사용하였다. 시료 6~8 mg을 알루미늄 pan에 넣고 질소 기류하 -100~400 °C 범위에서 10 °C/min의 승온 속도로 측정하였으며 참조 셀로는 빈 알루미늄 팬을 사용하였다.

열 중량분석: 열 중량분석은 Siber Hagen Intel사제를 사용하였다. 시료 6~8 mg을 Al_2O_3 pan에 넣고 질소 기류하 0~800 °C 범위에서 10 °C/min의 승온 속도로 측정하였다.

결과 및 고찰

RMA 및 RMA-Cl의 합성. 로진에 함유된 abietic acid, neo-abietic acid 및 plaustic acid와 같은 이성질체는 본 반응의 온도에서 공액이중결합을 갖는 levopimaric acid로 이성질체화하여 말레산 무수물과 Diels-Alder 반응을 일으켜 RMA가 얻어지는 것으로 잘 알려져 있으며,³ 이에 대한 반응 메커니즘을 Scheme 1에 나타내었다. 본 연구에서 합성한 RMA

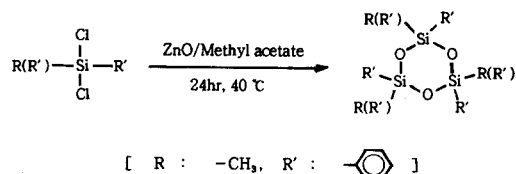
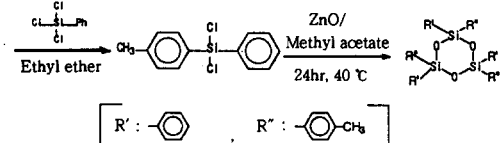
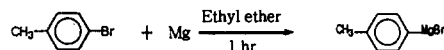


Scheme 1. Preparation of RMA.

의 산값은 275~285 mg KOH/g (이론 값 : 281), 녹는점은 205~215 °C로서 이미 보고된⁴ 값과 거의 일치하고 있었으며, FT-IR 측정에서도 산무수물의 특성흡수 피크가 1775 cm⁻¹와 1884 cm⁻¹에서 나타났고, 또한 NMR 측정결과 RMA의 12번 탄소에 있는 메틸기의 프로톤이 0.63 ppm에서, 이소프로필기에 결합된 메틸기의 프로톤이 1.01과 1.18 ppm에서, 그리고 말레산 무수물의 프로톤이 3 ppm, 불포화기에 기인된 프로톤이 5.6 ppm에서 관측된 것으로 보아 RMA가 잘 합성 되었음을 확인할 수 있었다.

RMA-Cl의 제조는 RMA 0.2몰에 과량의 티오닐 클로라이드(SOCl₂)를 가하고 3시간 반응시켜 전환율 90% 이상을 얻을 수 있었다. 특히 산값을 측정한 결과 이론값 134 mg KOH/g과 거의 유사한 136을 얻을 수 있었으며, FT-IR에서도 1694 cm⁻¹에서 RMA에 기인된 카르복실기의 흡수피크가 현저히 감소되는 반면, 1800 cm⁻¹ 부근에서 -COCl기에 기인되어 나타나는 피크가 크게 증가되는 것으로 보아 RMA-Cl의 합성이 잘 이루어졌음을 확인할 수 있었다.

로진 비스에스테르의 합성. RMA-Cl과 히드로퀴논을 2 : 1 몰비로 하여 -10 °C에서 축합반응시켜 로진 비스에스테르를 합성하였다. 반응용매로 1,4-디옥산, NMP, 피리딘을 사용하여 반응시켰으며, 본 반응에서 사용한 용매 중에서 피리딘을 사용하였을 때가 반응 수율이 75% 이상으로 가장 좋았다. 본 생성물의 확인을 위하여 산값과 FT-IR을 측정하였다. 산값의 측정결과 이론값인 116.7 mg KOH/g과 거의 유사한 117.3을 얻을 수 있었으며, FT-IR 측정결과에서도 1750 cm⁻¹에서 에스테르의 카르보닐기에 기인된 흡수피크가 새로이 나타나는 것으로 보아 생성물

Scheme 2. Preparation of D₃^{Me, Ph}, D₃^{Ph}.Scheme 3. Preparation of D₃^{Ph, Tol}.

이 잘 합성되었음을 확인할 수 있었다.

Arylcyclotrisiloxane의 합성. Arylcyclotrisiloxane은 해당하는 dichlorosilane을 ZnO 촉매 존재하에서 고리화 반응시켜 합성하였다. 각종 arylcyclotrisiloxane을 합성하는 반응에서 D₃^{Me, Ph} 및 D₃^{Ph}의 합성 반응기구를 Scheme 2에, D₃^{Ph, Tol}의 합성에 대한 것을 Scheme 3에 각각 나타내었다. Scheme에서 D₃^{Me, Ph} 및 D₃^{Ph}의 합성은 methyl-diphenyldichlorosilane과 diphenyldichlorosilane을 ZnO 촉매 존재하에서 고리화 반응시켜 합성하였으며 D₃^{Ph, Tol}의 합성은 *p*-tolylbromide를 Mg와 Grignard 반응으로 tolylmagnesium bromide를 제조하고 여기에 phenyltrichlorosilane을 1시간동안 천천히 가해준 다음 40 °C에서 16시간 반응시켜 phenyltolyl-dichlorosilane을 합성하였다. 이 생성물을 methyl acetate에 용해시키고 촉매로 ZnO를 가해준 다음 실온에서 24시간 반응시켜 D₃^{Ph, Tol}를 합성하였다.

합성한 arylcyclotrisiloxane의 구조확인을 위하여 FT-IR과 ²⁹Si-NMR을 측정하고 그 결과를 Fig. 2와 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 2에서 보면 D₃^{Me, Ph} 및 D₃^{Ph}의 경우 1020~1100 cm⁻¹에서 Si-O-Si에 결합된 흡수피크, 1245 cm⁻¹에서 Si에 결합된 methyl기에 기인된 흡수피크, 1824, 1892, 1961 cm⁻¹에서 Si-Ph의 결합에 기인된 흡수피크를 확인할 수 있었다. 또한 D₃^{Ph, Tol}의 경우 850 cm⁻¹에서 Si에 결합

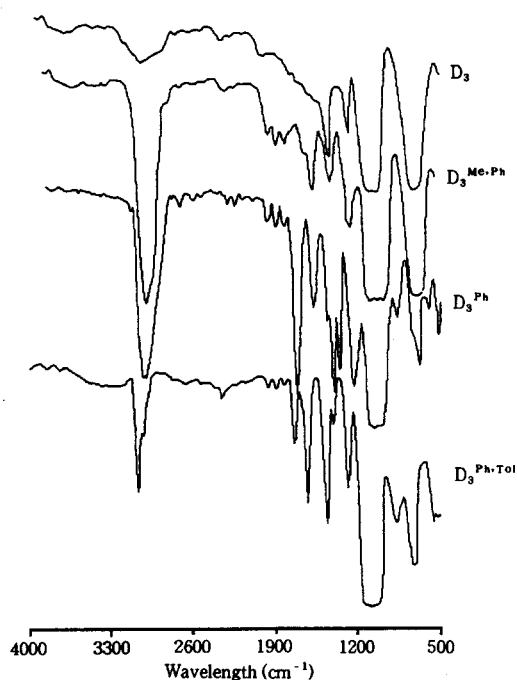


Figure 2. FT-IR spectra of arylcyclotrisiloxanes.

된 tolyl기에 기인된 흡수피이크가 나타난 것으로 보아 생성물의 구조를 확인할 수 있었다. 한편 ^{29}Si -NMR을 측정한 Fig. 3에서 보면 $\text{D}_3^{\text{Me,Ph}}$, D_3^{Ph} 및 $\text{D}_3^{\text{Ph,Tol}}$ 의 경우 각각 -30.62, -33.84, -33.61 ppm에서 각각의 Si결합특성 흡수피이크를 확인할 수 있었다.

APS의 합성. 벌크한 치환체를 갖는 arylcyclotrisiloxane 화합물의 경우 일반적인 염기성 촉매로 개환

중합시켜 고분자 화합물을 얻기는 어려운 것으로 알려져 있으나 본 실험에서는 앞서 합성한 각종 cyclic trimer 에 1,3-bis(3-aminopropyl)-1,1,3,3-tetra-methyldisiloxane과 촉매인 TMAH를 가해준 다음 평형중합 반응시켜 각종의 APS prepolymer를 얻었다 ($\bar{M}_n=2200$). 이들 화합물의 구조확인을 위하여 FT-IR과 ^1H -NMR를 측정하였으며, $\text{D}_3^{\text{Me,Ph}}$ 을 개환 중합시켜 얻은 APS prepolymer에 대한 결과를 Fig. 4와 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 4에서 보면 1020과 1100 cm^{-1} 사이에서 Si-O-Si의 결합에 기인한 흡수피이크, 1245 cm^{-1} 에서 Si에 결합된 methyl기에 기인한 흡수피이크 및 1824, 1892, 1961 cm^{-1} 에서 Si에 결합된 phenyl기에 기인한 흡수피이크가 나타났으며, 3360 cm^{-1} 에서 N-H에 기인한 흡수피이크가 새롭게 확인되었다. 또한 Fig. 5의 ^1H -NMR 측정 결과에서도 Si원소에서부터 propyl기의 γ -methylene proton이 2.8 ppm, β -위치의 proton이 2.1 ppm, 그리고 α -위치의 proton이 0.7 ppm에서 나타났으며 Si-Ph에 의한 proton이 7.2~7.8 ppm, Si-Me에 의한 proton이 0.2~0.6 ppm에서 나타나고 있는 것으로 보아 양말단에 aminopropyl기가 결합된 prepolymer들이 잘 합성됨을 확인할 수 있었다. 또한 D_3^{Ph} 및 $\text{D}_3^{\text{Ph,Tol}}$ 를 개환중합시켜 얻은 APS prepolymer들의 FT-IR 측정결과 1020~1100 cm^{-1} 에서 Si-O-Si에 기인된 흡수피이크, 1892, 1960 cm^{-1} 에서 Si-Ph의 흡수에 기인한 피이크, 850 cm^{-1} 에서 Si에 결합된 tolyl기에 기인된 흡수피이크가 나타났으며 역시 3360 cm^{-1} 부근에서 N-H에 기인된 흡수피이

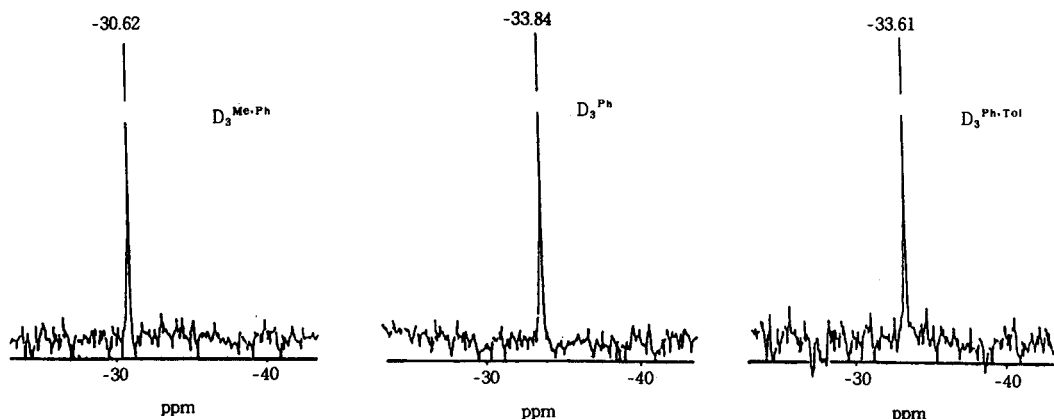


Figure 3. ^{29}Si -NMR spectra of arylcyclotrisiloxanes.

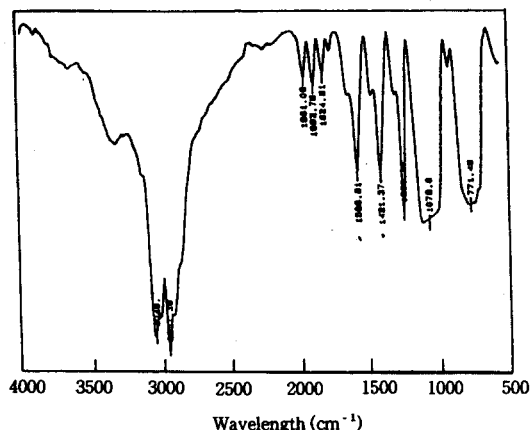


Figure 4. FT-IR spectrum of α,ω -aminopropyl terminated polyarylsiloxane.

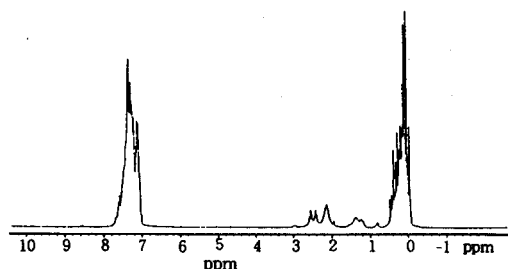
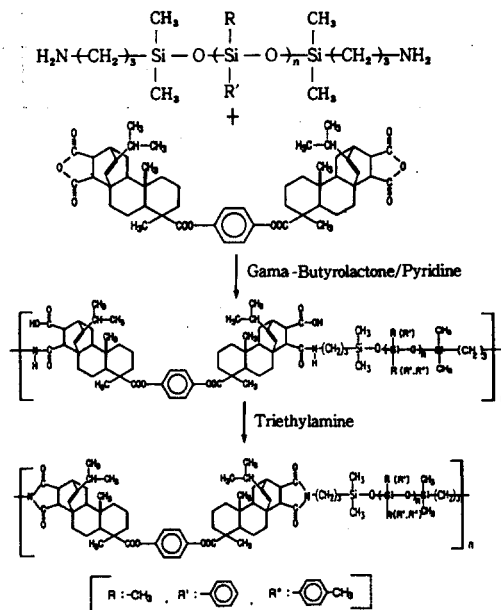


Figure 5. ^1H -NMR spectrum of α,ω -aminopropyl terminated polyarylsiloxane.

크가 확인되었다. 이들 중합체의 ^1H -NMR 측정결과 propyl기의 proton이 2.1, 2.8 ppm에서 각각 나타났으며 Si-Ph에 의한 proton이 7.3 ppm, Si-tolyl에 의한 proton이 6.9~7.2 ppm에서 확인되어 이들이 잘 합성되었음을 확인할 수 있었다.

PASR 합성. 로진 비스에스테르에 APS prepolymer를 가한 다음 반응시켜 얻은 생성물에 대한 반응기구를 Scheme 4에 나타내었다. 합성한 PASR의 구조확인용 위하여 FT-IR과 ^{13}C -NMR를 측정하고 그 결과를 Fig. 6과 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 6에 나타낸 $\text{D}_3^{\text{Me, Ph}}$ 변성 rosinbisester imide에 대한 FT-IR의 측정결과를 보면 1020~1100 cm^{-1} 에서 Si-O-Si에 결합된 흡수피이크, 1245 cm^{-1} 에서 Si-Me에 기인된 흡수피이크, 1824, 1892, 1961 cm^{-1} 에서 Si-Ph에 기인된 흡수피이크 및 1745, 1775 cm^{-1} 에서 이미드에 기인한 흡수피이크가 확인되었다.



Scheme 4. Preparation of rosinimides with amine-terminated polyarylsiloxanes.

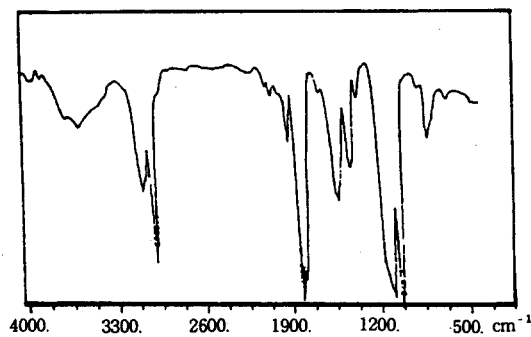


Figure 6. FT-IR spectrum of PASR.

Fig. 7에서 보면 이미드의 C=O에 기인한 피이크가 170 ppm에서 확인되었다. 이밖에도 D_3^{Ph} , $\text{D}_3^{\text{Ph, Tol}}$ 로 개질시킨 PASR의 경우도 FT-IR과 NMR 측정결과를 보면 1020 cm^{-1} 에서 Si-O-Si에 기인한 흡수 피이크, 1892, 1961 cm^{-1} 에서 Si-Ph에 기인한 흡수 피이크, 850 cm^{-1} 부근에서 Si-tolyl에 기인한 흡수 피이크 및 1710, 1745 cm^{-1} 에서 이미드에 기인한 흡수피이크가 확인되었고 ^{13}C -NMR의 측정결과 역시 170 ppm 부근에서 이미드에 기인한 피이크가 확인되어 생성물이 잘 합성되었음을 확인할 수 있었다.

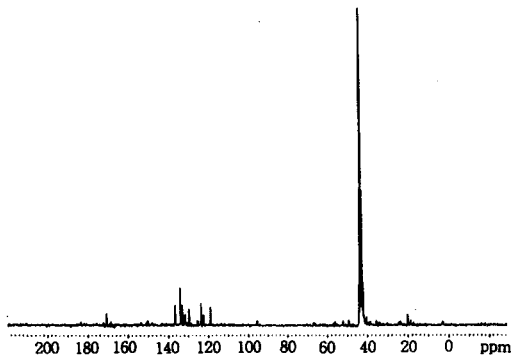


Figure 7. ^{13}C -NMR spectrum of PASR.

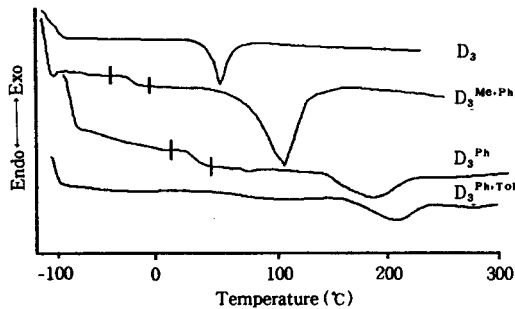


Figure 8. DSC curves of arylcyclotrisiloxanes.

Arylcyclotrisiloxane의 열적 특성. 고리상에 methyl, phenyl 및 tolyl기를 갖는 화합물들에 대한 DSC와 TGA 측정결과를 Figs. 8과 9에 나타내었다. Fig. 8에서 보면 D_3 의 경우 녹는점이 59°C 인 반면 $\text{D}_3^{\text{Me-Ph}}$ 는 105°C , D_3^{Ph} 는 190°C , $\text{D}_3^{\text{Ph-Tol}}$ 는 202°C 로서 methyl기 대신에 phenyl기로 치환됨에 따라 녹는점이 급격히 향상됨을 알 수 있었고 phenyl기 대신에 tolyl기가 치환되어도 녹는점에는 큰 차이가 없었으나 용해성에 있어서 THF나 chloroform과 같은 일반 용매에 용해되는 특성을 나타내었다. 한편 Fig. 9에서 보면 500°C 에서 D_3 의 경우 무게잔존율이 거의 1~2%도 안되는 반면 $\text{D}_3^{\text{Me-Ph}}$ 는 48%, D_3^{Ph} 는 62%, $\text{D}_3^{\text{Ph-Tol}}$ 는 63%로서 역시 methyl기 대신에 phenyl기로 치환됨에 따라 무게잔존율이 향상되었다.

PASR의 열적 특성. 각종 PASR에 대한 열적 특성을 알아보기 위해 DSC와 TGA로 측정하고 그 결과를 Figs. 10과 11에 나타내었다. Fig. 10에서 보면 D_3 로 변성시킨 PASR의 경우 380°C 그리고 $\text{D}_3^{\text{Me-Ph}}$,

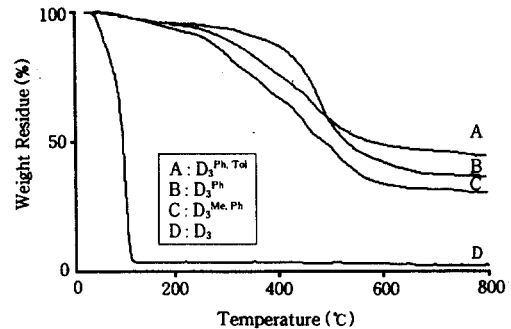


Figure 9. TGA curves of arylcyclotrisiloxanes.

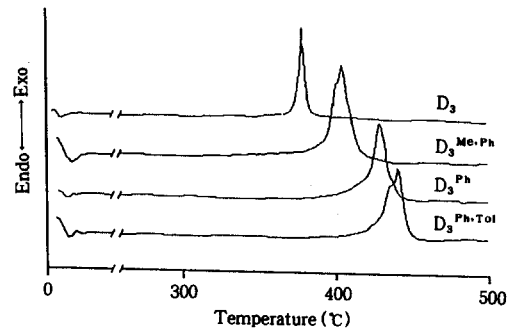


Figure 10. DSC curves of PASR.

D_3^{Ph} , $\text{D}_3^{\text{Ph-Tol}}$ 을 평형중합시켜 얻은 APS prepolymer로 변성시킨 PASR은 400 , 415 , 420°C 에서 각각 발열피크가 나타나고 있어 이들 온도에서 PASR 화합물이 분해되는 것으로 사료되는데 이것은 Fig. 11에서 나타낸 TGA 결과와도 잘 일치함을 알 수 있었다. 또한 Fig. 11에 나타낸 TGA 결과를 보면 D_3 로 변성시킨 PASR의 경우 500°C 에서 무게잔존율이 25%로 낮은 반면 $\text{D}_3^{\text{Me-Ph}}$, D_3^{Ph} 및 $\text{D}_3^{\text{Ph-Tol}}$ 로 변성시킨 PASR의 경우는 무게잔존율이 각각 50, 61, 및 65%로 증가되는 경향을 나타내는 것으로 보아 methyl기 대신에 phenyl기로 치환됨에 따라 열안정성이 향상됨을 확인하였다.

용해도 특성. 로진과 RMA 및 각종 PASR에 대한 용해도 특성을 측정하고 그 결과를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 보면 로진의 경우 벤젠과 아세톤에 잘 용해되는 반면 RMA는 벤젠에 용해되지 않았다. 한편 각종 polyarylsiloxane으로 변성시킨 PASR의 경우 일반적인 유기용매에는 용해되지 않았으나 극성이 있는 양자성 용매인 DMSO, DMF, DMAc 등에

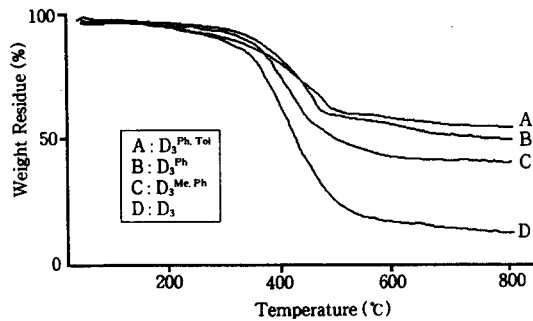


Figure 11. TGA curves of PASR.

Table 1. The Solubility of Rosin, RMA, and PASR

	Bz	acetone	water	DMF	DMSO	DMAc	NMP/LiCl
rosin	○	○	●	○	○	○	○
RMA	●	○	●	○	○	○	○
P D ₃	●	●	●	○	○	○	○
A D ₃ ^{Me, Ph}	●	●	●	○	●	○	○
S D ₃ ^{Ph}	●	●	●	●	●	●	○
R D ₃ ^{Ph, Tol}	●	●	●	○	●	○	○

○ : Soluble, ● : Partially soluble, ● : Insoluble.

는 용해되었고 특히 NMP/LiCl 용액에는 매우 잘 용해되는 것으로 나타났다. 한편 D₃^{Ph}로 변성시킨 PASR 중합체의 경우 다른 중합체에 비하여 용해도가 저하되었으나 phenyl기를 tolyl기로 치환시킨 D₃^{Ph, Tol}로 변성시킨 PASR의 경우 용해성이 향상됨을 알 수 있었는데 이는 D₃^{Ph}와 D₃^{Ph, Tol}의 특성이 중합체 내에서도 영향을 미치고 있기 때문인 것으로 판단된다.

결론

각종 치환기가 도입된 D₃, D₃^{Me, Ph} 및 D₃^{Ph}와 D₃^{Ph, Tol}로 변성시켜 얻은 PASR을 합성하고 이들 생성물에 대한 열적 특성 및 용해 특성을 측정하여 얻은 결론은 다음과 같다.

1. Methylphenyldichlorosilane, diphenyldichlorosilane 및 phenyltolylchlorosilane을 ZnO 촉매 존재하 40 °C에서 24시간 반응시켜 cyclic trimer를 합성하였다.

2. Cyclic trimer인 D₃, D₃^{Me, Ph}, D₃^{Ph}, D₃^{Ph, Tol}의 녹는점은 각각 59, 105, 190, 및 202 °C로서 methyl기 대신에 phenyl기로 치환됨에 따라 열안정

성이 향상되었다.

3. Cyclic trimer들을 1,3-bis(3-aminopropyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane과 TMAH 촉매하에서 평형중합시켜 APS prepolymer를 합성하였다.

4. Cyclic trimer로 평형중합시켜 얻은 APS prepolymer로 변성시킨 PASR의 경우 siloxane에 결합된 methyl기를 phenyl기나 tolyl기로 치환시킴에 따라 열안정성이 향상됨을 확인하였다.

5. PASR 중합체는 일반적인 유기용매에는 용해되지 않은 반면 극성이 있는 비양자성 용매인 DMSO, DMF, DMAc에 용해되는 특성을 보였으며 특히 NMP/LiCl 용액에서는 매우 우수한 용해성을 나타내었다.

감사의 글: 본 연구는 한국과학재단 특정연구과제 연구비 (과제번호: 96-0300-1501-3)에 의한 결과로 지원기관에 감사드립니다.

참고문헌

1. E. H. Schuller and R. V. Lawrence, *J. Polym. Sci., Part A-1*, **5**, 2204 (1967).
2. U. S. Pat. 3,522, 211 (1970).
3. S. C. Saksena, H. Panda, Ahisanuddin and Rakhshinda, *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, **64**, 229 (1981).
4. H. K. Choi and J. S. Kim, *Polymer(Korea)*, **13**, 8 (1989).
5. H. K. Choi and J. S. Kim, *ibid.*, **14**, 2 (1990).
6. W. S. Kim, K. H. Hong, K. Y. Um, and K. H. Seo, *Proc. Asia Polymer Symposim*, 81 (1997).
7. N. Ogata and H. Tanaka, *Polym. J.*, **2**, 672 (1971).
8. Y. Imai, M. Kajiyama, S. Ogata, and M. Kakimoto, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **22**, 3183 (1984).
9. N. Yamajaki, F. Higashi, and J. Kawabata, *ibid.*, **12**, 2149 (1974).
10. S. Maiti and M. Maiti, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **20**, 109 (1983).
11. S. Maiti, S. S. Ray, A. K. Kundu, and M. Ghosh, *Eur. Polym. J.*, **21**, 131 (1985).
12. T. Takiguchi, M. Sakura, and T. Kishi, *J. Org. Chem.*, **25**, 310 (1960).
13. Michale K. Lee and Dale J. Meier, *Polymer*, **34**, 23 (1993).
14. J. E. Mcgrath, J. S. riffle, L. Yilgor, and A. K. Banthia, *ACS Symp. Ser.*, No. 211, chapter 2, 1983.