

지방족 고차가지구조 폴리에스테르의 합성 및 물성

김장엽 · 옥창율 · 이상원 · 허완수[†]

송실대학교 환경화학공학과

(2005년 8월 19일 접수, 2005년 11월 23일 채택)

Synthesis and Characterization of Aliphatic Hyperbranched Polyesters

Jang-Yup Kim, Chang-Yul Ok, Sang-Won Lee, and Wansoo Huh[†]

Department of Chemical & Environmental Engineering,

Soongsil University, Seoul 156-743, Korea

(Received August 19, 2005; accepted November 23, 2005)

초록 : 하이드록시 말단의 지방족 고차가지구조 폴리에스테르를 용융축합법을 이용하여 합성하였다. 말단의 하이드록시 그룹을 acryloyl chloride를 사용하여 비닐 말단으로 변환시켰으며, 말단변화에 따른 구조를 분석하고 분자량을 측정하였다. 비닐 말단의 지방족 고차가지구조 폴리에스테르는 점도가 높고 노란색의 투명한 액체이며, 하이드록시 말단의 지방족 고차가지구조 폴리에스테르에 비해 유리전이온도가 낮았다. 또한 비닐 말단으로 변환한 후에는 열안정성이 감소하였으며, 말단 작용기의 전환율 차이에 의해 불규칙적인 열분해거동을 보였다.

Abstract: The hydroxy terminated aliphatic hyperbranched polyesters having different generations were synthesized by using melt polycondensation procedure. Then, the terminal groups of hyperbranched polyesters were modified by using acryloyl chloride and characterized by ¹H-NMR and GPC techniques. As a result of the modification of terminal groups for hyperbranched polyesters, the phase of the polymers were changed from sticky solid to high viscous liquid indicating that the glass transition temperatures of modified hyperbranched polyesters were lower than the original one. The thermal stabilities of hydroxy terminated hyperbranched polyesters were higher than those of terminal group-modified polymers.

Keywords: synthesis, hyperbranched, polyester, thermal properties, generations.

1. 서론

1990년대 초 Du Pont사의 Kim과 Webster에 의해 일반 선형 고분자와 다른 구조적 특성을 가지는 고차가지구조 고분자가 최초로 발표된 이후로 이 분야에 대한 많은 연구가 진행되어지고 있다.^{1,3} 특히 축합중합에 의해 얻어지는 고차가지구조 폴리에스테르에 대한 다양한 합성연구와 응용연구가 진행되고 있다.^{4,6} Frechet 그룹은 3,5-bis(trimethylsiloxy)benzoyl chloride로부터 축합반응에 의해서 방향족 고차가지구조 폴리에스테르 합성을 보고하였다.^{7,8} 그들은 고차가지구조 폴리에스테르 말단을 다양한 관능기 그룹으로 변환시켜 말단구조에 따른 그 성질을 조사하였다. Stainto 그룹은 AB₂ 형태의 단량체인 5-(2-hydroxyethoxy)isophthalate와 B₃ 형태의 중심분자인 1,3,5-benzenetricarboxylate를 공중합하여 고차가지구조 고분자를 합성하였다.⁹ 지방족 고차가지구조 폴리에스테르는 현재 스웨덴의 Perstorp사에서 상업적으로 생산되고 있으며, 에폭시 수지의 강인화제로의 연구가 가장 활발히 진행되고 있다.¹⁰

본 연구에서는 용융축합법을 이용하여 가장 세대가 다른 지방족 고차가지구조 폴리에스테르들을 합성한 후 그 구조와 물성을 조사하였다. 또한 하이드록시 말단의 지방족 고차가지구조 폴리에스테르는 비닐 말단으로 변환시켜 그 구조를 확인하였으며 그들의 열적 성질을 DSC와 TGA를 이용하여 분석하였다.

2. 실험

2.1 시약 및 재료

AB₂ 형태의 단량체와 B₃ 중심분자는 Acros사의 2,2-bis(methoyl)propionic acid(bis-MPA, 98%)와 trimethylol propane(TMP, 99.5%)를 구입하여 사용하였다. 말단변형 반응에 사용한 acryloyl chloride는 TCI사의 제품을 구입하여 사용하였다. 촉매인 *p*-toulenesulfonic acid monohydrate(*p*-TSA, 98.5%)는 Aldrich사의 제품을 사용하였으며, 반응 중 반응부산물로 발생하는 염화수소(HCl)를 제거하기 위하여 TCI사의 triethylamine(TEA)을 사용하였다. 사용한 용매들은 특급시약 급의 제품을 삼전화학에서 구입하여 분자체(molecular sieves, 4A)를 이용하여 물을 제거한 후 더 이상의 정제과정 없이 사용하였다.

2.2 고차가지구조 폴리에스테르의 합성

기계적 교반기가 설치된 3구 반응기에 bis-MPA와 TMP를 몰 비율에 맞게 측량하여 투입한 후 촉매인 *p*-TSA(bis-MPA의 0.5 wt%)를 투입한 후 140 °C의 오일중탕에서 1시간 동안 반응시켰으며 반응부산물로 생성되는 물을 제거하기 위하여 강한 질소흐름하에서 진행하였다. 1시간 후 질소흐름을 멈추고 2시간 동안 진공을 걸어서 반응을 진행하였다. 2시간 동안의 반응 후 이론적인 다음 세대(generation)에 맞는 몰 비율의 bis-MPA와 *p*-TSA를 반응기에 추가적으로 투입한 후 위의 실험방법과 동일하게 반응시켰다. 각 이론 세대에 해당하는 몰 비율을 Table 1에 나타내었다.

2.3 고차가지구조 폴리에스테르의 말단변형 반응

[†]To whom correspondence should be addressed. E-mail: wshuh@ssu.ac.kr

5 g 하이드록시 말단 가상 2세대(theoretical 2nd generation) 지방족 고차가지구조 폴리에스테르(이하 G2-HBP), 0.4 g dimethylaminopyridine (DMAP, 0.04 mol), 5.16 g TEA(0.051 mol)을 아세톤에 녹인 후 적하 깔대기를 통하여 얼음중탕에 있는 acryloyl chloride 5.0 g(0.055 mol)이 들어있는 반응기에 한 방울씩 적하시켜며 반응시켰다. 반응 초기 흰색의 염이 생성되면서 침전물이 형성되었다. 2시간 동안 얼음중탕에서

Table 1. Feed Ratio and Weight of Monomers for Each Generation

HBP	[TMP]/[bis-MPA] in feed	Theoretical generation	No. of functional groups	Input	
				TMP	Bis-MPA
G2-HBP	1/9	2	12	3 g (0.0224 mol)	26.8 g (0.2 mol)
G3-HBP	1/9	2	12	3 g (0.0224 mol)	26.8 g (0.2 mol)
					36.2 g (0.27 mol)
	1/12	3	24		
G4-HBP	1/9	2	12	3 g (0.0224 mol)	26.8 g (0.2 mol)
					36.2 g (0.27 mol)
	1/12	3	24		72.4 g (0.54 mol)
	1/24	4	48		

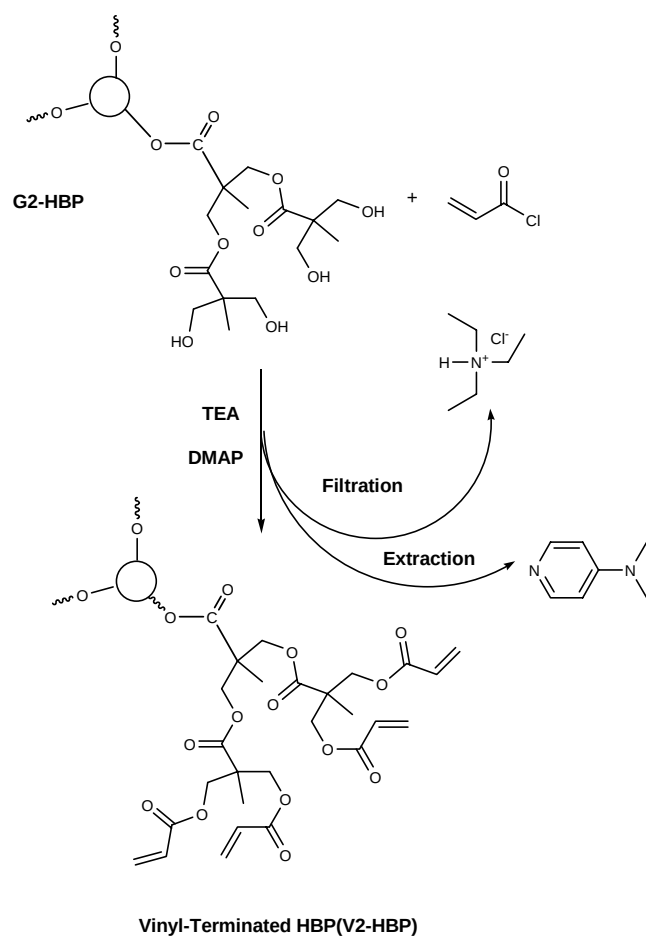


Figure 1. Schematic diagram for the modification of the end-groups of G2-HBP.

반응을 시킨 후 상온에서 12시간 동안 반응을 더 진행시킨 후 감압 여과하여 침전물을 제거하였다. 회전 농축기에서 용매인 아세톤을 제거하여 높은 점도의 노란색의 투명한 액체를 회수하였다. 회수한 액체를 methylene chloride에 녹인 후 2 M-HCl 수용액으로 한번, NH₄Cl(10%) 수용액으로 한번, 그리고 NaHCO₃(10%) 수용액으로 한 번씩 세척하였다. 회수된 유기상은 무수 MgSO₄를 이용하여 건조하였고 용매는 회전 농축기에서 제거하여 비닐 말단 가상 2세대 지방족 고차가지구조 폴리에스테르(V2-HBP)를 회수하였다. G3-HBP와 G4-HBP도 G2-HBP와 동일한 방법으로 말단의 하이드록시기를 비닐그룹으로 변환시켰으며 반응기구를 Figure 1에 도시하였다.

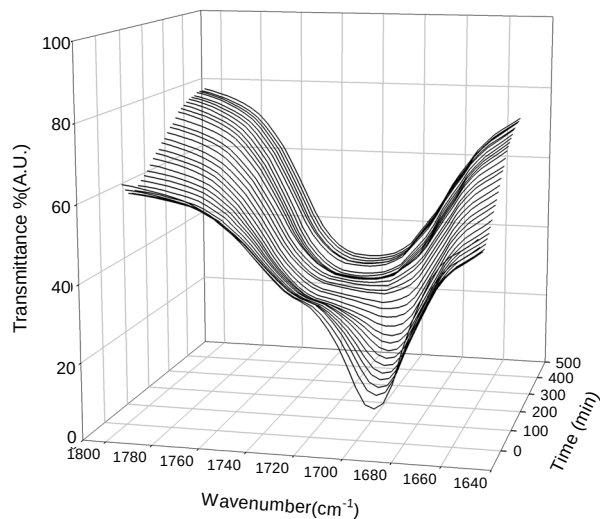
2.4 분석

FTIR spectrum은 Bio-Rad사의 FTS-3000 모델을 사용하였으며 분해능은 8 cm⁻¹, 스캔 회수는 60회로 고정하였다. 고차가지구조 고분자의 가지화도와 구조를 분석하기 위하여 Bruker 400 MHz FT-NMR spectrometer와 Bruker 500 MHz NMR spectrometer(Advance 500)를 사용하였다. 사용한 용매는 중수소로 치환된 d₆-DMSO를 사용하였다. 합성한 고차가지구조 고분자의 분자량은 GPC를 이용하여 측정하였다. 용리액은 THF를 사용하였으며 컬럼은 Waters사의 Styragel(7.8 mm i.d.×300 mm 5 μm particle diameter) 컬럼을 사용하였다. 검출기는 굴절률 검출기(RI750F)를 사용하였다. 말단의 하이드록시 수(hydroxy number)는 Perstrop사의 분석방법(PO-100-1)에 따라 측정하였다.¹¹ 유리전이온도는 Mettler Toledo사의 DSC 821e 모델을 사용하여 측정하였으며 영하 100 °C에서 30초간 안정화시킨 후 20 °C/min의 승온속도로 100 °C까지 승온하면서 유리전이온도를 확인하였다. 합성한 고차가지구조 폴리에스테르의 열분해 거동을 알아보기 위하여 Mettler Toledo사의 TG-50 모델을 사용하였다. 진공오븐에서 건조한 샘플을 40 °C에서 1분간 안정화시킨 후 질소분위기하에서 600 °C까지 분당 20 °C의 속도로 승온하면서 온도에 따른 시료의 중량 감소율을 측정, 분석하였다.

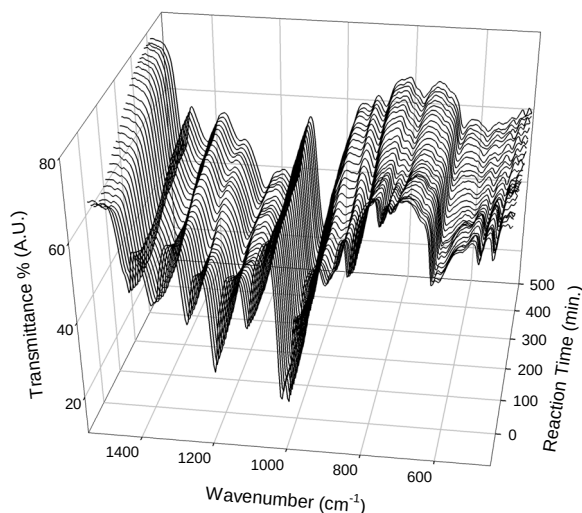
3. 결과 및 토론

지방족 고차가지구조 폴리에스테르를 산촉진 에스테르화(acid-catalyzed esterification) 방법을 이용하여 합성하였다. 에스테르화 반응은 벌크 상태로 반응을 진행시키고 반응 전환율을 높이기 위하여 생성되는 반응부산물인 물을 연속적으로 제거하면서 수행하였다.

AB2 형태의 단량체인 bis-MPA의 미반응 카복시 그룹이 성장 중인 고차가지구조 말단의 하이드록시 그룹과 만나서 반응을 하기 위한 가능성을 증가시키기 위하여 bis-MPA와 TMP의 비율을 유지하는 것이 중요하다. 따라서 각 세대를 제조한 후 그 다음 세대에 해당하는 비율의 bis-MPA를 투입하여 제조하는 가상 일단계 방법(pseudo-one-step procedure)을 이용하여 제조하였다.¹² Figure 2에 가상 2세대 지방족 고차가지구조 폴리에스테르인 G2-HBP를 합성하면서 실시간으로 FTIR 스펙트럼을 측정하여 도시하였다. 단량체인 bis-MPA와 TMP 그리고 촉매인 p-TSA를 가상 2세대에 맞는 몰 비율로 THF에 녹여 미리 제작한 KBr 원도우에 떨어뜨려 강제대류오븐에서 건조시킨 후, 다른 KBr 원도우로 덮은 다음 온도조절이 가능한 variable temperature cell을 이용하여 140 °C로 유지하면서 측정하였다. Figure 2(a)에서 보듯이, 1690 cm⁻¹ 영역에서 발현되는 자유 카복시산(-COOH)의 카보닐기(C=O)의 스트레칭에 의한 강한 특성피크가 중합시간이 경과함에 따라 사라지는 것과 1720 cm⁻¹ 영역에서 특성피크가 발현되는 것을 확인할 수 있



(a)



(b)

Figure 2. Real-time FTIR spectra of G2-HBP during polymerization ranging : (a) from 1640 cm^{-1} to 1800 cm^{-1} and (b) from 400 cm^{-1} to 1550 cm^{-1} .

었다. 또한 bis-MPA의 하이드록시 그룹에 의한 피크가 526 cm^{-1} 에서 발견되는데, Figure 2의 (b)에서 보면 반응시간이 진행됨에 따라 526 cm^{-1} 의 피크가 사라지는 것을 확인할 수 있다. Figure 3에 각 가상세대에 해당하는 하이드록시 말단 지방족 고차가지구조 폴리에스테르들의 FTIR 스펙트럼을 나타내었다. 3000~3500 cm^{-1} 에서 말단의 하이드록시 그룹에 의한 특성피크가 넓게 확인되었고, 1720 cm^{-1} 에서 에스터 그룹에 의한 강한 특성피크를 확인할 수 있었으나, 가상 세대의 차이에 의한 변화는 확인할 수 없었다.

Figure 4에 각 가상 세대에 해당하는 지방족 고차가지구조 폴리에스테르들의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 나타내었다. 고차가지구조 고분자의 내부와 표면에서의 환경차이로 인해 각각의 하이드록시 그룹의 resonance 차이가 발생하여 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼에서 두 개의 chemical shift를 볼 수 있다.¹³ 본 실험에서 같은 상황으로, 말단의 하이드록시 그룹에 의한 피크가 4.9와 4.7 ppm에서 확인되었다. 이론적으로 하이드록시 그

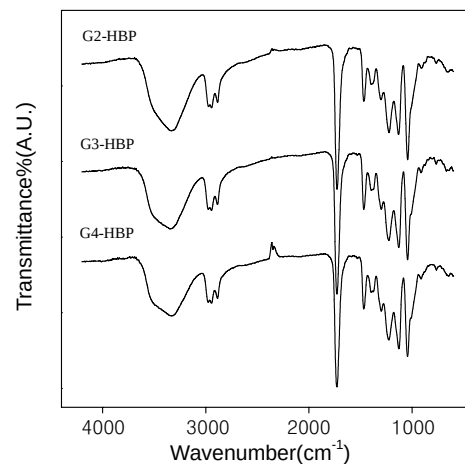


Figure 3. FTIR spectra of synthesized aliphatic hyperbranched polyesters.

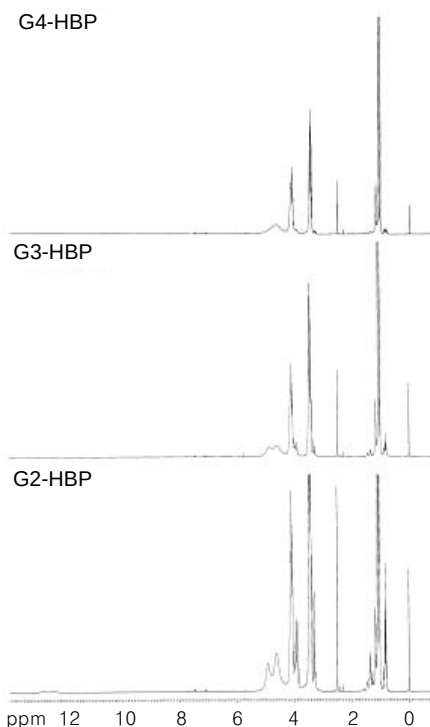


Figure 4. $^1\text{H-NMR}$ spectra of hydroxy terminated aliphatic hyperbranched polyesters.

룹은 구형 구조를 이루고 있는 고차가지구조 폴리에스테르의 표면부분에 위치하게 되는데, 고차가지구조 고분자의 특징인 불규칙적인 분자구조 때문에 표면뿐만 아니라 구형 구조의 내부에도 하이드록시 그룹이 존재할 수 있다.

$\delta = 4.9$ ppm과 4.7 ppm에서 발견되는 하이드록시 프로톤에 의한 피크의 면적비가 G2-HBP는 1.74 ppm, G3-HBP는 1.28 ppm, 그리고 G4-HBP는 1.1로 가상세대가 증가할수록 그 면적비가 작아지는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼을 이용하여 구한 가지화도의 경향과 비슷한 결과를 보여주고 있다. 1.0 ppm 부근에서 bis-MPA의 메틸($-\text{CH}_3$)에 의한 피크가 확인되었으며, 3.5 ppm 부근에서 메틸올(methylol, $-\text{CH}_2\text{-OH}$)에 의한 피크가 발견되었다. 4.1 ppm 부근

에서는 가지(branch)를 형성하는 메틸에스터($-\text{COO}-\text{CH}_3$)에 의한 피크가 확인되었다. 가상세대의 차이에 의한 chemical shift는 확인되지 않았다.

Figure 5에 지방족 고차가지구조 폴리에스테르들의 ^{13}C -NMR 스펙트럼을 나타내었다. 각 반복단위에 대한 분석은 Hult 등이 설명한 방법을 이용하였다.¹² Hult 등은 각 반복단위에 해당하는 모델화합물을 합성하여 ^{13}C -NMR 분석으로 반복단위에 의해서 발현되는 피크를 정의하였다. 말단단위(terminal unit)에 의한 피크는 50.65 ppm, 선형단위(linear unit)에 의한 피크는 48.85 ppm 그리고 덴드리틱 구조(dendritic unit)에 의한 피크는 46.80 ppm에서 나타난다고 보고하였다. 그리고 이러한 각 피크들의 면적을 계산하여 가지화도(degree of branching)를 계산하였다. 이상적인 덴드리머는 가지화도가 1의 값을 나타내는데 고차가지구조 고분자는 가지화도가 0에서 1사이의 값을 나타낸다. Frechet 등에 의해서 고차가지구조 고분자의 가지화도는 아래식과 같이 정의되어지고 있다.³

$$DB = \frac{D+T}{D+T+L}$$

여기서 D 는 덴드리틱 구조에 의한 면적, T 는 말단 구조(terminal unit)에 의한 면적, 그리고 L 은 덴드리머에는 존재하지 않는 선형 구조에 의한 면적으로 보통 NMR 스펙트럼에서 해당하는 각 피크를

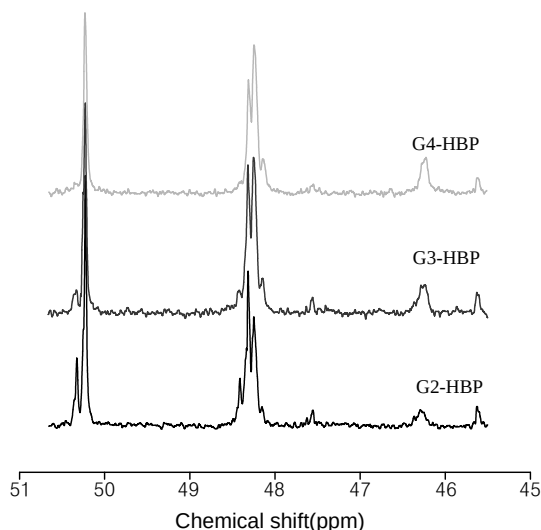


Figure 5. ^{13}C -NMR spectra of hydroxy terminated aliphatic HBPs ranging between 4.5 and 51 ppm.

Table 2. DB Measured Using ^{13}C -NMR Spectra and Molecular Weight of Aliphatic Hyperbranched Polyesters

HBP	Theoretical generations	Theoretical molar mass (g/mol)	DB ^a	GPC ^b			Hydroxy number (mg KOH/g)
				M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	MWD	
G2-HBP	2	1179	0.47	600	1140	1.90	568.2
G3-HBP	3	2573	0.46	1100	2120	1.93	616.1
G4-HBP	4	5359	0.43	1700	3040	1.79	686.1

^aDegree of branching. ^bAs calibrated against linear polystyrene standard with low polydispersity index.

적분하여 얻는다.

Table 2에 합성된 각 가상세대에서의 가지화도, 분자량 그리고 하이드록시 수를 나타내었다. 가지화도는 0.47(G2-HBP), 0.46(G3-HBP) 그리고 0.43(G4-HBP)으로, 가상세대가 증가할수록 감소하는 것으로 나타났다. 가상 세대가 증가할수록 평균분자량이 증가하는 것으로 확인되었으며, 이론분자량보다는 낮은 것으로 확인되었다. 그리고 말단의 하이드록시 그룹 양을 나타내는 하이드록시 수는 G2-HBP의 경우 568.2 mg KOH/g으로 확인되었으며 G3-HBP는 616.1 mg KOH/g 그리고 G4-HBP에서는 686.1 mg KOH/g으로 확인되어 가상 세대가 증가할수록 말단에 존재하는 하이드록시 그룹의 양이 증가하는 것으로 확인되었다.

합성한 지방족 고차가지구조 폴리에스테르의 하이드록시 말단을 acryloyl chloride와 반응시켜 비닐 말단 지방족 고차가지구조 폴리에스테르(VT-HBP)를 제조하였다. 각 가상세대에 해당하는 VT-HBP의 ^1H -NMR을 Figure 6에 나타내었다. 비닐 말단의 VT-HBP의 경우 5.9~5 ppm 사이에서 3개의 피크가 확인되었는데 이것은 하이드록시 말단 지방족 폴리에스테르의 하이드록시 그룹과 반응하여 생성된 비닐그룹에 의한 것이고, 4.7과 4.9 ppm에 하이드록시 그룹에 의한 피크가 작게 확인되어 하이드록시 그룹이 비닐그룹으로 100% 변환되지 않은 것으로 확인되었다. 따라서 VT-HBP의 하이드록시 수를 측정하여 전환율을 계산하였는데 G3-HBP에서 V3-HBP로 변환할 때 하이드록시 그룹이 비닐그룹으로 78.1% 변화되고, G4-HBP의 경우에는 71.7% 변환된 것으로 확인되었다. G3-HBP보다 G4-HBP의 전환율이

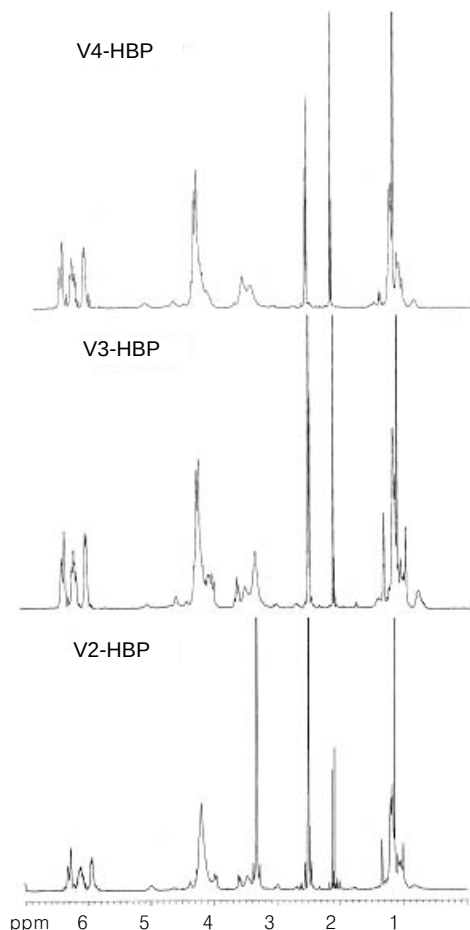


Figure 6. ^1H -NMR spectra of VT-HBPs.

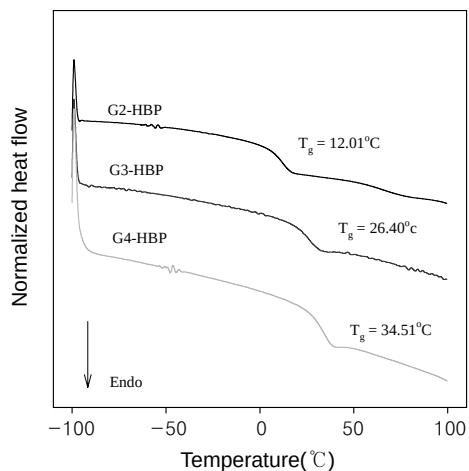


Figure 7. DSC thermograms of aliphatic hyperbranched polyesters.

낮은 이유는 말단의 하이드록시 그룹이 구형의 고차가지구조 폴리에스테르의 내부에 존재하는 경우 입체장에 효과에 의하여 acryloyl chloride의 접근이 어려워 반응이 어렵기 때문으로 판단되어진다. 그런데 G3-HBP보다 G4-HBP의 가지화도가 낮아 입체장에 효과가 더 크며 이러한 이유로 전환율이 낮은 것으로 판단된다.

지방족 고차가지구조 폴리에스테르의 유리전이온도를 DSC를 이용하여 측정하여 그 결과를 Figure 7에 나타내었다. G2-HBP의 경우 유리전이온도가 12.0 °C로 측정되었고, G3-HBP는 26.4 °C, G4-HBP는 34.5 °C로 확인되어 가상 세대가 증가할수록, 즉 분자량이 증가할수록 유리전이온도가 증가하는 것으로 확인되었다. 방향족 고차가지구조 폴리에스테르의 경우 높은 온도에서 유리전이온도가 확인된 것에 비하여 유연한 지방족이 주사슬을 형성하고 있어 그 유리전이온도가 낮은 것으로 판단된다. 일반적으로 고차가지구조 고분자의 유리전이온도는 선형고분자와 다르게 말단에 의한 영향이 크다고 보고되어 지고 있는데 특히 말단의 극성에 의한 영향이 크다고 알려져 있다.¹⁴ Hult 등에 의하면 가상 세대가 증가함에 따라 유리전이온도가 증가하다가 가상 5세대 이후부터는 유리전이온도에 변화가 거의 없다고 보고하였다.¹² 극성을 가지고 있는 하이드록시 말단을 비닐그룹으로 변형한 후 그 유리전이온도의 변화를 DSC로 측정하여 Figure 8에 나타내었다. V2-HBP는 -74.3 °C, V3-HBP는 -28.9 °C, V4-HBP는 -23.6 °C로 확인되어 극성을 가지고 있는 하이드록시 말단에 비하여 유리전이온도가 많이 낮아진 것을 확인할 수 있다. 또한 말단 변형에 의하여 상온에서 끈적끈적한 상태의 고체에서 점도가 높은 액체 상태로 변한 것을 확인할 수 있었다.

TGA 분석을 통하여 지방족 고차가지구조 폴리에스테르의 열안정성을 확인하여 Table 3에 10% 무게감소 온도를 나타내었다. 하이드록시 말단 고차가지구조 폴리에스테르의 경우, 가상 세대의 차이에 의한 열분해 거동 변화는 없었다. 하지만 10% 무게감소 온도는 가상세대가 증가할수록 증가하는 것으로 확인되었다. G2-HBP의 10% 무게감소 온도는 317 °C로 확인되었고 G3-HBP는 329 °C 그리고 G4-HBP는 339 °C로 확인되었다. 선형고분자에서 고분자의 말단그룹이 고분자의 물리적 성질에 미치는 영향은 아주 미미하여 일반적으로 무시된다. 그러나 고차가지구조 고분자의 경우는 합성방법에 관계없이 많은 말단그룹을 가지게 된다. 또한 이러한 말단은 변형의 용이성을 가지며 말단의 성질이 고차가지구조 고분자의 열적

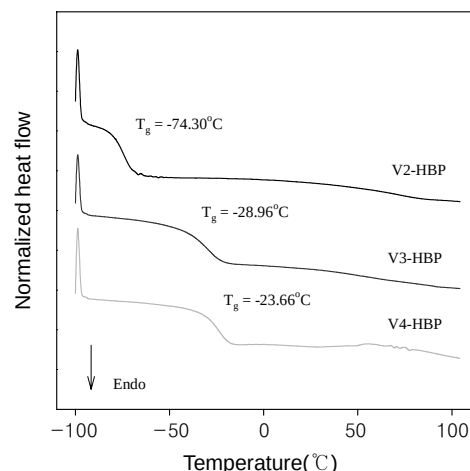


Figure 8. DSC thermograms of vinyl terminated aliphatic hyperbranched polyesters.

Table 3. 10% Weight Loss Temperatures of Aliphatic Hyperbranched Polyesters

HBP	10% Weight loss temperature(°C)
G2-HBP	317
G3-HBP	329
G4-HBP	339
V2-HBP	172
V3-HBP	241
V4-HBP	229

물리적 성질에 크게 영향을 미친다. 따라서 하이드록시 말단을 비닐 그룹으로 변경함에 따라 그 열안정성이 많이 감소하는 것으로 판단되어지며, 비닐 말단 지방족 고차가지구조 폴리에스테르는 10% 무게 감소 온도가 하이드록시 말단 고분자에 비하여 감소하였다. V2-HBP는 172 °C, V3-HBP는 241 °C 그리고 V4-HBP는 229 °C로 확인되었다. 비닐 말단의 지방족 고차가지구조 폴리에스테르의 열분해 거동이 하이드록시 말단 고차가지구조 폴리에스테르와 다르게 불균일하게 나타나는 것은 비닐그룹으로 변형이 100% 이루어지는 것이 아니라 불규칙한 가지구조와 같은 영향으로 인하여 말단변형이 100%로 이루어지는 것이 아니라 어느 정도까지만 이루어지고 나머지는 부분은 하이드록시 그룹으로 존재하게 때문인 것으로 판단된다.

4. 결론

지방족 고차가지구조 폴리에스테르를 가상 2세대에서부터 가상 4세대까지 합성하였으며, 말단의 하이드록시 그룹을 반응성을 가지는 비닐 말단으로 변환시켜 그 물성과 구조를 분석하였다. 가상 세대가 증가함에 따라 그 분자량도 증가하였고, 분자량 분포도 넓어졌다. 가지화도는 가상 세대가 증가함에 따라 낮아져 가지구조가 더 불규칙하게 형성되는 것을 확인하였다. 또한 이러한 가지의 불규칙성의 증가에 따라 말단변환 반응 동안에 입체장에 효과가 커져서 말단의 전환율이 가상 세대가 증가할수록 증가하였다. 유리전이온도는 말단변화 반응에 의해서 크게 감소하였으며, TGA 분석결과 하이드록시 말단 지방족 고차가지구조 폴리에스테르의 열분해 거동은 유사한 거동을 나타내면서 가상 세대가 증가할수록 10% 무게감소 온도가 증가하였다. 하지

만 비닐 말단으로 변형한 후에는 10% 무게감소 온도가 감소하여 열 안정성이 감소하였으며 열분해 거동은 불규칙적으로 나타났다. 고차가지구조 고분자의 말단변화에 의한 물성과 상태의 큰 변화를 적절히 제어하면 다양한 분야에서 응용 가능할 것으로 판단되어진다.

감사의 글 : 본 연구는 숭실대학교 교내연구비 지원으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Y. H. Kim and O. W. Webster, *Macromolecules*, **25**, 5561 (1992).
2. Y. H. Kim and O. W. Webster, *Macromolecules*, **27**, 1968 (1994).
3. C. J. Hawker, R. Lee, and J. M. J. Frechet, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 4583 (1991).
4. R. Pruthikul, M. M. Coleman, P. C. Painter, and N. B. Tan, *Macromolecules*, **34**, 4145 (2001).
5. D. Parker and W. J. Feast, *Macromolecules*, **34**, 5792 (2001).
6. A. Sidorenko, X. W. Zhai, S. Peleshanko, A. Greco, V. V. Shevchenko, and V. V. Tsukruk, *Langmuir*, **17**, 5924 (2001).
7. K. L. Wooley, J. M. J. Frechet, and C. J. Hawker, *Polymer*, **35**, 4489 (1994).
8. K. L. Wooley, C. J. Hawker, R. Lee, and J. M. J. Frechet, *Polym. J.*, **2**, 187 (1994).
9. W. J. Feast and N. M. J. Stainton, *Mater. Chem.*, **5**, 404 (1995).
10. R. Mezzenga and J. A. E. Manson, *J. Mater. Sci.*, **36**, 4883 (2001).
11. PO 100-1 Analytical Method, "Determination of Hydroxy Number and Hydroxy Content", Perstorp Specialty Chemicals (2000).
12. E. Malmstrom, M. Johansson, and A. Hult, *Macromolecules*, **28**, 1698 (1995).
13. Q. Teng, T. Liming, F. Zhiwei, T. Xinlin, L. Yi, L. Deshan, and Y. Wantai, *Polym. Adv. Technol.*, **15**, 65 (2004).
14. K. L. Wooley, C. J. Hawker, J. M. Pochan, and J. M. J. Frechet, *Macromolecules*, **26**, 1514 (1993).