

[4.3.0] 환상 유사 우레아의 이성화 개환중합과 특성평가

이찬우[†] · 정진도^{*}

호서대학교 첨단산업공학과, * 호서대학교 환경공학과

(2011년 1월 12일 접수, 2011년 2월 18일 수정, 2011년 4월 6일 채택)

Characteristics of Ring-Opening Isomerization Polymerization of [4.3.0] Cyclic Pseudoureas

Chan Woo Lee[†] and Jin Do Chung^{*}

Department of Innovative Industrial Technology,

*Department of Environmental Engineering, Hoseo University, Asan-City 336-795, Korea

(Received January 12, 2011; Revised February 18, 2011; Accepted April 6, 2011)

초록: 5원환의 2,3,5,6-tetrahydroimidazo[2,1-b][1,3]oxazole (TIO)와 비교하여 6원환인 2,5,6,7-tetrahydro-3H-imidazo[2,1-b][1,3]oxazine (TII)가 중합반응성이 낮은 결점을 개선하고자 각종의 조건하에서 중합을 실시한 결과, 최적의 중합조건으로 methyl trifluoromethanesulfonate (MeOTf)을 개시제로 사용한, 극성이 높은 니트로벤젠 용매의 60 °C에서 24시간 반응시간에 의해 고수율의 중합체를 얻었다. 생성된 중합체를 ¹H NMR과 ¹³C NMR, IR 스펙트럼으로 분석하였으며, GPC로부터 구한 분자량과 이론분자량이 거의 일치함도 확인하였으며, 용점(*T_m*)은 알킬 그룹의 길이에 따라 큰 차이를 나타내었다.

Abstract: The ring-opening isomerization polymerization behavior of 2,5,6,7-tetrahydro-3H-imidazo[2,1-b][1,3]oxazine (TII) has been studied under various conditions. The present study aimed at improving the low polymerizability of the above monomer (six-membered ring) up to a level comparable to that of 2,5,6-tetrahydroimidazo[2,1-b][1,3]oxazole (TIO) (five-membered ring). The optimum result could be observed when methyl trifluoromethanesulfonate (MeOTf) and nitrobenzene were used as an initiator and a solvent in the polymerization at 60 °C for 24 h. Polymers were confirmed by ¹H NMR, ¹³C NMR and IR measurements. The molecular weight obtained by gel permeation chromatography (GPC) corresponded to the molecular weight theoretically calculated from the feed ratio. The melting temperature (*T_m*) of TII was conspicuously different from that of TIO, because of the difference in the alkyl group.

Keywords: isomerization polymerization, six-membered ring, polyurea, ring-opening polymerization, melting temperature.

서 론

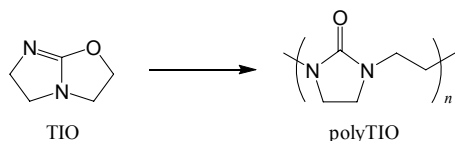
이성화 개환중합은 환상 이미노기의 개환이 수반되기 때문에, 단량체의 환상 이미노기에 적합한 치환기를 도입시켜 폴리머에 응용하여 폴리머의 주사슬에 치환기를 도입시켜 고기능성의 응용범위를 확대하고 있다. 그러나 이성화 개환중합은 성장말단의 이성화가 수반되는 복잡한 중합기구에 의해 진행되므로 단량체상의 치환기에 의해 중합이 방해될 가능성이 높기때문에 어떠한 치환기를 지닌 단량체가 이성화 개환중합이 가능하며, 어떠한 치환기가 주사슬 중에 도입가능한지를 검토함에 의해 폴리머의 역학적 성질을 변화시키는 연구가 활발히 진행되고 있는 상황이다.

본 연구도 환상 단량체의 개환중합이 필연적으로 반복단위 중에 환상구조를 포함한 폴리머를 생성하고, 환상구조를 도입하면 일반적으로 폴리머 사슬은 견고해 지므로 환상 단량체의 중합은 고기능성 폴리머 생성이 가능해져 첨단재료개발의 응용이 기대되어 진다.

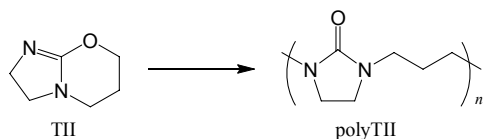
이전의 연구에서도¹⁻⁷ 2,3,5,6-tetrahydroimidazo[2,1-b][1,3]oxazole (TIO)의 양이온 이성화 개환중합은 여러 방법으로 진행되어 졌다(Scheme 1).

TIO와 자체적 특성인 [3.3.0] 환상구조가 초래하는 큰 환 뒤틀림에 의해 1,3-oxazo 화합물로서는 우수한 반응성을 갖춰 용이하게 중합이 가능하며, 생성된 폴리머 poly(1,3-oxazolidin-2-one-1,2-diethylene) (polyTIO)는 결정성을 나타내 열에 안정한 장점을 겸비하고 있다. 또한 물과 클로로포름은 물론, trifluoro sulfonic acid와 같이 아주 강한 유기산에서만 용해되는 대단히 흥미있는 용해적 특성을

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: cwlee@hoseo.edu



Scheme 1. Synthesis of poly(1,3-oxazolidin-2-one-1,2-diyl-ethylene) (polyTIO).



Scheme 2. Synthesis of poly(1,3-oxazolidin-2-one-1,3-diyltri-methylene) (polyTII).

지니고 있으나 이와 같은 특성은 polyTIO를 기반으로 하는 고분자의 설계에 있어서는 크나큰 장애요소로 존재한다.

PolyTIO는 견고한 에틸렌우레아(ethyleneurea) 환이 에틸렌 단위(ethylene unit)에 결합하는 구조를 가지고 있으며, 이와 같은 에틸렌 단위를 트리에틸렌 단위로 치환시킴으로써 polyTIO와 비교하여, 생성되는 폴리머가 유연성이 증가되고 유기용매에 대한 용해성이 용이하고 광범위해지리라 예상된다.

따라서 본 연구는 이와 같은 문제점을 개선함은 물론, 응용범위를 확대하고자 하는 연구로 poly(1,3-oxazolidin-2-one-1,3-diyltri-methylene) (polyTII)를 얻고자 [4.3.0] 환상구조를 지닌 2,5,6,7-tetrahydro-3H-imidazo[2,1-b][1,3]oxazine(TII)의 이성화 개환중합을 실시하였다(Scheme 2).

실 험

시약 및 재료. *N*-(3-hydroxypropyl)-ethylenediamine은 3-chloro-1-propanol 중에서 ethylenediamine과 3-chloro-1-propanol을 반응시킴으로써 얻었다.⁸⁻¹⁰ 그 외의 시약 및 용매는 시판의 시약을 구입하여 모두 질소하에서 증류하여 사용하였으며, 보존에는 공기의 접촉을 철저히 차단하기 위하여 3 Å의 분자(molecular chip)를 사용하였다.

측정. ¹H NMR과 ¹³C NMR 스펙트럼은 Varian Gemini-200과 Bruker ARX-500 NMR측정기를 사용하여 측정하였으며, 측정샘플은 시료 20 mg을 표준물질로서 사용하여 tetramethylsilane이 0.03%가 도입된 클로로포름 0.7 mL에 용해시켜 조제하였다. IR 측정은 Shimadzu(Japan) 적외분광광도계 FTIR 8000 pc를 사용하여, 주로 KBr 정제법에 의해 측정하였으며, 측정샘플은 시료 1 mg과 KBr 70 mg을 충분히 혼합 후, 가압에 의해 조제하였다. GPC 측정은 Shimadzu LC-10A의 송액단위, Shimadzu RID-6A시차굴절계검출기, Sugai U-620 컬럼오븐으로 구성된 시스템을 사용하였으며, 컬럼은 TOSOH TSKgel GMH_{HR}-M을 사용하여 용리액으로는 클로로포름을 사용하였으며, 컬럼의 온도는 35 °C, 유속은 1 mL/min의 속도로 측정하였다. 분자량 및 분자량분포는 폴리스티렌을 표준물질로 하는 환산치를 사용하였다. DSC 측정은 Shimadzu의 시차주사열량계 DSC-50 V를 사용하여, 측정샘플은 약 2 mg의 샘플을 알루미늄 용기에 넣어 프레스기로

압축시켜 제작하였다. 측정은 질소분위기에서 승온속도 5 °C/min로 실시하였다. TGA 측정은 Shimadzu DT-30을 사용하여, 시료 약 1 mg을 가스버너로 한번 가열한 용기에 넣고 질소와 공기의 분위기에서 승온속도 15 °C/min으로 실시하였다.

1-(3-Chloropropyl)-2-Imidazolidinone의 합성. *N*-(3-hydroxypropyl)-ethylenediamine 3.0 g(0.025 mol)과 urea 1.5 mg(0.025 mol)을 50 mL의 플라스크에 넣어 oil bath 중, 140 °C에서 4시간 교반하면서 반응시킨 후, 실온까지 냉각시켜 염화메틸렌 30 mL를 첨가하여, thionyl chloride 1.82 mL(0.025 mol)를 5 °C 전후의 얼음상태를 유지하면서 서서히 적하시킨 후, 20시간정도 반응 후, 용매를 철저히 진공상태에서 제거하였다. 남아있는 점액상태의 물질을 디에틸에테르를 사용하여 재결정시킴에 의해 목적의 백색 결정상태인 1-(3-chloropropyl)-2-imidazolidinone 2.4 g을 얻었다(수율 : 59%). 융점 : 111.6 °C(DSC). ¹H NMR(CDCl₃) : δ 2.05(m; CH₂CH₂CH₂), 3.42(t; CH₂Cl), 3.58(t; NCH₂CH₂N) ppm. IR (KBr) : 3225, 2954, 2879, 1689(C=O), 1497, 1443, 1365, 1273, 1080, 756, 721 cm⁻¹.

2,5,6,7-Tetrahydro-3H-imidazo[2,1-b][1,3]oxazine(TII)의 합성. 수소화나트륨(NaH, 60% 오일함유) 1.1 g(0.018 mol)을 50 mL 플라스크에 넣고 온도계를 설치, dimethoxyethane(DME) 20 mL를 첨가하여 얼음상태에서 냉각시킨 후, 30 mL의 DME에 1.0 g(0.0061 mol)의 1-(3-chloropropyl)-2-imidazolidinone을 용해시켜, 이 용액을 5 °C의 온도를 유지하는 반응계 중에 서서히 적하시킨다. 적하종료 후 그대로 2시간정도 교반시킨 후, oil bath 속의 60 °C에서 14시간 가열하였다. 용액층을 감압농축시킨 후, 수소화칼슘을 첨가하여 감압 증류시켜 0.24 g의 TII를 얻었다(수율 : 37%). 융점 : 38 °C(DSC). 비점 : 40 °C/1.7 Torr. ¹H NMR(CDCl₃) : δ 2.04(m; H3), 3.16(t; H4), 3.37(t; H6), 3.56(t; H7), 4.18(t; H2) ppm. ¹³C NMR(CDCl₃) : δ 21.75(C3), 43.85(C5), 51.62(C7), 66.52(C2), 162.08(C9) ppm. IR(CHCl₃) : 2943, 2859, 1628(C=N), 1442, 1275, 1028, 960, 789 cm⁻¹.

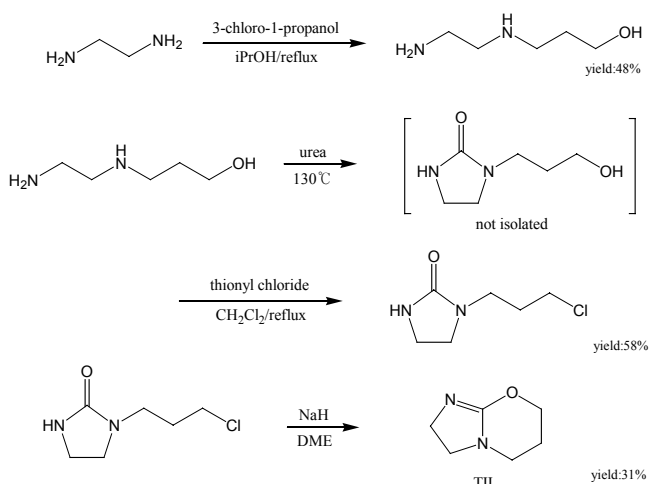
8-Methyl-2,5,6,7-tetrahydro-3H-imidazo[2,1-b][1,3]oxazinium의 합성. 50 mL의 플라스크에 10 mL의 클로로포름과 MeOTf 0.40 mL(0.3 mmol)을 넣고 얼음상태에서 교반시키면서, 5 mL의 클로로포름에 TII 88.3 mg(0.70 mmol)을 용해시킨 용액을 5 °C의 온도를 유지하는 반응계 속에 서서히 적하시킨 후, 0 °C에서 30분 교반 후, 반응용액에 hexan을 10 mL 첨가하였다. 윗부분의 맑은 hexan층을 제거한 후, 생성된 오일상의 생성물을 진공건조시킴에 의해 무색의 거친 입자의 생성물을 얻었다. ¹H NMR(CDCl₃) : δ 2.97(s; CH₃), 3.51(t; H4), 3.80(t; H6), 3.97(t; H7), 4.69(t; H2) ppm.

TII의 중합. 철저히 질소분위기에서 TII 64 mg(0.51 mmol), 0.5 mL 니트로벤젠 및 개시제로서 MeOTf 0.57 μL(0.005 mmol)을 혼합한 후, 혼합용액을 60 °C에서 24시간 교반하면서 가열시켜 반응을 진행하였다. 반응종료 후, 용매로부터 단리와 정제를 위하여 다량의 디에틸에테르용액에 반응용액을 적하시켜, 재침전을 실시함에 의해 백색의 고체 폴리머를 얻었다. ¹H NMR(CDCl₃) : δ 1.73, 3.21, 3.33 ppm. ¹³C NMR(CDCl₃) : δ 26.0, 41.8, 43.0, 161.4 ppm. IR(KBr) : 3445, 2840, 1689(C=O), 1494, 1435, 1267, 758 cm⁻¹.

결과 및 토론

TII의 합성. TII는 에틸렌디아민을 출발물질로 한 3단계로 나누어 합성을 실시하였다(Scheme 3). 2단계에서 우레아와 교환반응으로 인해 생성되는 1-(3-hydroxypropyl)-2-imidazolidinone는 단리과정을 거치지 않고 다음단계의 반응에 사용하였으며, 1-(3-chloropropyl)-2-imidazolidinone의 합성에서는 클로로포름을 사용한 경우가 염화메틸렌을 사용한 경우보다 환류온도가 약 20 °C 정도 높기 때문에 반응시간은 1/10 정도로 짧아지나, 보다 온화한 조건인 염화메틸렌을 사용하는 쪽이 수율이 높고, 또한 생성물도 불순물의 혼합이 거의 없기 때문에 염화메틸렌의 사용을 주요 합성법으로 사용하였으며, 생성된 1-(3-chloropropyl)-2-imidazolidinone은 공기중에 안정하여 장기간 보존가능하다. 최종단계의 수율이 비교적 낮은 이유는 분자간 반응에 의한 올리고머의 생성이 주원인으로 생각된다.

TII의 구조는 ^1H 와 ^{13}C NMR 및 IR 스펙트럼 측정에 의해 확인하였으며, Figure 1에 TII의 ^1H NMR스펙트럼 측정결과를 나타내었다. δ 2.04에 관측된 멀티피크는 트리메틸렌 부위에 있는 메틸렌 단위로 b에 귀속되며, TIO에는 존재하지 않는 피크이다. δ 3.16의 트리플피크는 시프트위치와 TIO의 귀속으로부터 트리메틸렌 부위에 있는 질



Scheme 3. Synthetic route of 2,5,6,7-tetrahydro-3H-imidazo[2,1-b][1,3]oxazine (TII) from ethylenediamine.

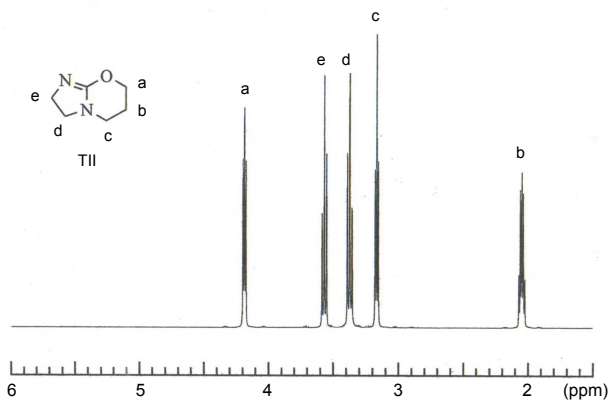


Figure 1. 500 MHz ^1H NMR spectra of TII(CDCl_3/TMS).

소원자에 결합한 메틸렌단위 c에 귀속되고, δ 3.37과 3.56의 트리플피크는 TIO의 귀속과 이민(imine) 형의 질소원자에 결합하고 있는 메틸렌단위 쪽이 낮은 자장측에 시프트되는 고찰로부터 3.56의 피크가 이민형 질소원자에 결합된 메틸렌단위 e에, 그리고 3.37의 피크가 메틸렌단위 d에 귀속되었다. 또한 δ 4.18의 트리플피크가 트리메틸렌 부근에 있는 산소원자에 결합한 메틸렌단위 a에 귀속된다. 이것은 TIO의 귀속 및 화학시프트로부터 확인되었다.

TII는 6원환 1,3-oxaza 환과 2-imidazoline 환을 포함한 [4.3.0] 환상 구조이다. 6원환상의 이미노에테르 예를들면, 5,6-dihydro-4H-1,3-oxazine은 일반적으로 환비틀림이 작기 때문에 5원환상의 같은 종류의 화합물보다 반응성이 낮다. 이와 마찬가지로 TII는 TIO와 비교하여 개환중합에 대한 반응성이 결핍되리라 예상된다. TIO와 비교했을 경우, TII의 낮은 환비틀림은 DSC의 분석으로부터도 확인되었다. Figure 2는 TII단량체의 DSC열량곡선으로 TII의 융점에 의한 흡열피크는 38 °C 부근에서 관측되었으며, 융점 이상의 온도로 가열을 계속함에 의해 TII는 자발적으로 중합이 진행되었다. 이와 같이 가열에 의한 자발적인 중합은 TIO 및 다른 환상 pseudo urea에 대하여 관측되는 중합이다. TII에 관한 중합열(ΔH_p)은 열량곡선으로부터 -12.9 kcal/mol임을 확인하였으며, 이는 2-methyl-2-oxazoline (-6.4 kcal/mol)와 같은 전형적인 5원환의 단환상 이미노에테르의 중합열보다는 훨씬 높기 때문에⁷ TII는 1-3-oxaza화합물이 지닌 특유한 개환이성화중합에 대한 높은 반응성이 기대된다.

TII의 양이온 이성화 개환중합. TIO의 중합결과와 비교, 검토하기 위하여 TII의 양이온 이성화 개환중합은 TIO와 비슷한 조건하에서 즉, 개시제로는 methyl trifluoromethanesulfonate(MeOTf) 또는 *p*-toluenesulfonate(MeOTs)를 사용하여 용매는 니트로벤젠과 클로로포름의 두 종류에서 실시, 그 결과를 Table 1에 나타내었다.

TII의 양이온 이성화 개환중합은 두 종류의 용매하에서 진행하였으나, 중합은 클로로포름 35 °C의 조건에서 상대적으로 중합이 늦고, 24 시간 후의 수율도 낮았다(Run 1). 그러나 TIO의 중합은 같은 조건에서 순조롭게 진행되어 확실히 TIO와 비교하여 TII의 중합성이 보다 낮은 것을 확인하였다. 반응온도를 상승시킨 클로로포름 용매 중의 60 °C의 중합은 확실하게 빠르게 진행되어 35 °C에서는 중합이 전혀 이루어지지 않았던 $[\text{M}]_0/[\text{I}]_0=500$ 에서도 중합이 상당히 진행됨을 알 수 있었다. 전체적으로 수율, 분자량 모두 35 °C의 경우보다는 개선된 것을 확인하였으나, GPC에 의해 계산된 분자량은 개시제와 단량체의 첨가비에 의해 계산된 이론량보다 낮은 것으로 확인되어 상당의 연쇄이동

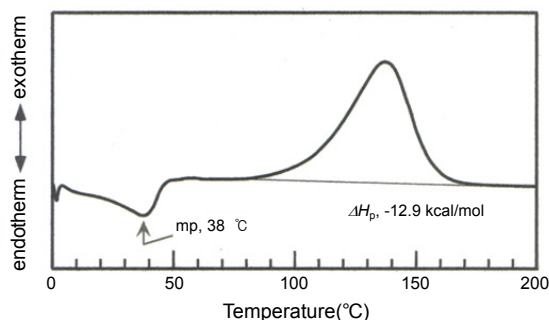


Figure 2. DSC thermogram of TII with a heating rate of 2 °C/min under nitrogen.

이 발생된 것으로 생각된다. 이와 같은 결과로 반응온도는 60 °C가 적당함이 확인되었으며, 용매로서 클로로포름보다 극성이 높은 니트로벤젠을 사용하여 60 °C에서 중합을 실시한 경우에는 보다 순조롭게 중합이 진행되어 24시간 반응시킴에 의해 87~96%의 높은 수율의 폴리머를 얻었다. 이 경우에도 GPC에 의해 계산된 분자량은 개시제와 단량체의 첨가비에 의한 이론량보다 낮은 것으로 확인되었다.

생성된 폴리머의 구조를 ^1H 및 ^{13}C NMR과 IR 측정으로부터 polyTII를 파악하여, polyTII의 ^1H NMR스펙트럼을 Figure 3에 나타내었다. 트리메틸렌브릿지 [$\delta=1.73(\text{H})$ 와 $3.21(\text{G})$]와 에틸렌우레아환 [$\delta=3.33$

Table 1. Ring-Opening Polymerization of TII^a

No	Solvent	Temp. (°C)	$[\text{M}]_0/[\text{I}]_0$	Yield (%)	M_n^b (GPC)	M_w/M_n	M_n (NMR) ^c	M_n (thero.)
1	CHCl_3	35	50	60	4100	1.4	4000	3800
2	CHCl_3	35	100	32	2700	1.7	3000	4100
3	CHCl_3	35	500	0				
4	CHCl_3	60	50	68	4200	1.3	7000	4300
5	CHCl_3	60	500	86	7700	1.4	15300	54000
6	PhNO_2	60	50	96	3000	1.6	3100	6000
7	PhNO_2	60	100	87	6700	1.6	8600	11000
8	PhNO_2	60	500	92	27700	1.4	60300	58000
9	PhNO_2	80	50	54	3100	1.4	3200	3400
10	PhNO_2	80	100	52	6300	1.4	7400	6600
11	PhNO_2	80	500	66	11700	1.8	38000	41000

^aPolymerization time is 24 h and initiator is MeOTf, $[\text{M}]_0=1.0 \text{ M}$.

^bDetermined from GPC with polystyrene standards. ^cDetermined from ^1H NMR spectroscopy.

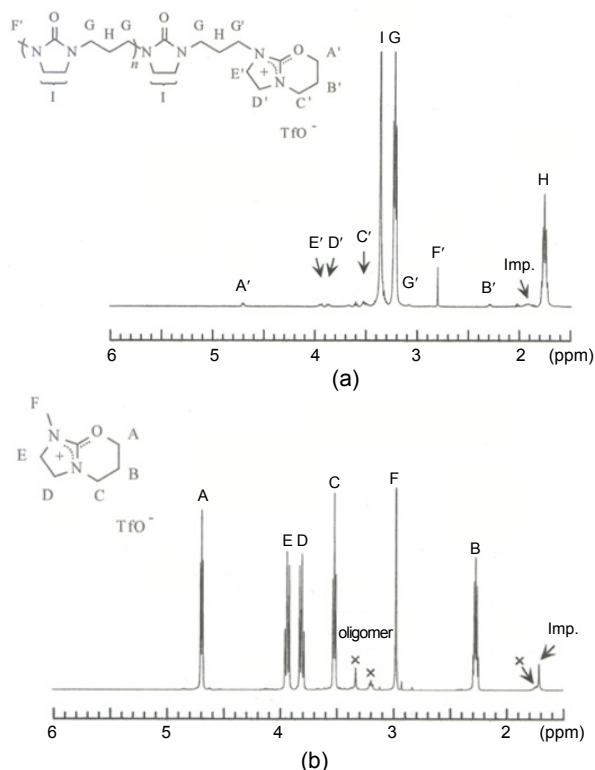


Figure 3. 500 MHz ^1H NMR spectra of polyTII (a); Me-TII (b) (CDCl_3/TMS).

(I)에 귀속된 시그널이 관측되었다. $\delta=2.80(\text{F}')$ 에서 관측된 약한 피크는 개시 메틸알딘에 귀속된다. Figure 3에는 이들 이외에도 약한 피크(A'-E')가 관측되어 이것은 정치말단기의 oxazinium기에 동정된다. 피크 I에 대한 피크 F'의 적분비로부터 1개의 폴리머분자에 1개의 개시말단메틸기가 존재하는 것으로 추측하여 polyTII의 수평균분자량을 결정하여 Table 1에 정리하였다. 클로로포름 용매 중 35 °C에서 생성된 polyTII의 위와 같은 값은 개시제가 완전히 반응한 것으로 가정하여 첨가비와 수율로부터 구한 이론분자량과 GPC로부터 결정된 분자량이 거의 일치함을 확인하였으나, 60 °C의 클로로포름 용매와 니트로벤젠 용매 중에서 생성된 폴리머의 경우는 첨가비가 큰 경우에는 불일치함이 확인되었다. 이 경우 이론분자량과 ^1H NMR로부터 구한 값이 거의 일치하고 개시반응은 정량적으로 진행되고 있는 것으로 판단된다. 한편 이들의 값과 GPC로부터 구한 분자량은 후자가 작고, 이것은 연쇄이동이 발생된 것으로 생각된다.

Table 2에는 클로로포름 용매 중에서 TIO의 중합결과를 TII(Table 1)와 비교하여 나타내었다. Table 1에서 언급한 결과와 같이 TII의 클로로포름 용매 중 35 °C의 중합조건에서 순조롭게 진행이 이루어지지 않았던 중합이 TIO에서는 높은 수율과 고분자량의 폴리머를 얻을 수 있었으며, 분자량의 분포도 좁아진 것이 확인되었다. 또한 TII의 중합에서 확인되었던 연쇄이동반응도 TIO의 중합에서는 발생되지 않았음이 확인되었다.

중합기구. TIO의 MeOTf 개시제에서의 중합은 리빙적으로 진행되는 반면, TII의 중합에서는 연쇄이동이 병행되어 진행됨이 추측되었다.^{11,12} TIO와 TII의 중합반응이 서로 다른 것을 명확하게 하기 위하여 TII의 중합기구의 해명을 실시하였다. 단리된 폴리머 성장말단의 구조를 증명하기 위하여 5당량의 MeOTf를 사용하여 TII의 반응을 실시하였다(Scheme 4).

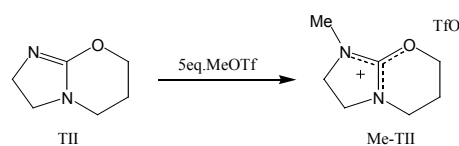
소량의 올리고머(약 5 wt%)를 포함한 1:1의 부가물이 무색의 액체

Table 2. Results on the Polymerization of TII and TIO in Chloroform^a

No.	Monomer	Temp. (°C)	$[\text{M}]_0/[\text{I}]_0$	Yield (%)	M_n^b (GPC)	M_w/M_n
1	TII	35	50	60	4100	1.4
2	TII	35	100	32	2700	1.7
3	TII	35	500	0		
4	TIO	35	50	100	8700	1.1
5	TIO	35	100	100	15000	1.1
6	TIO	35	500	100	32000	1.5
7	TII	60	50	68	4200	1.3
8	TII	60	500	86	7700	1.4
9	TIO	60	500	100	5200	1.4

^aPolymerization time was 24 h and initiator was MeOTf, $[\text{M}]_0=1.0 \text{ M}$.

^bDetermined from GPC with polystyrene standards.



Scheme 4. Synthesis of 8-methyl-2,5,6,7-tetrahydro-3H-imidazo[2,1-b][1,3]oxazinium triflate (Me-TII).

Table 3. Solubilities of Polyureas

Solvent	PolyTII	PolyTIO
Toluene	—	—
Chloroform	+	+
Dichloromethane	+	—
Diethyl ether	—	—
THF	—	—
Dioxane	—	—
Acetone	—	—
Nitrobenzene	+	±
Nitromethane	+	—
Benzonitrile	+	—
Acetonitrile	—	—
NMP	—	—
DMSO	+	±
DMF	—	—
Ethanol	—	—
Methanol	+	—
<i>m</i> -Cresol	+	±
Water	+	+
CF ₃ COOH	+	+
CF ₃ SO ₃ H	+	+
Conc. H ₂ SO ₄	+	+

At r.t.; +; soluble, ±; partly soluble, —; insoluble.

로 단리되고, 그 구조는 8-methyl-2,5,6,7-tetrahydro-3H-imidazo [2,1-b] [1,3]oxazinium triflate(Me-TII)라 확신되며 ¹H NMR 스펙트럼의 결과를 Figure 3(b)에 나타내었다. Me-TII의 스펙트럼은 TII 유래의 피크 및 MeOTf 유래의 메틸기에 대한 시그널이 관측될 것으로 예측되며, 그 *N*-메틸기 F에 의한 단일피크가 δ 2.97에서 관측되었다. 메틸기가 도입됨에 의해 발생하는 양이온은 환상구조에 있어 질소원자로부터 산소원자의 결합위에 비국소화되어 존재하는 것으로 생각되어 모든 수소의 시그널은 낮은 자장측에 시프트될 것으로 생각되며, TII 구조로부터 귀속을 정리하면 δ 2.27의 피크는 B에, δ 3.51의 피크는 C에 δ 3.80은 D에, δ 3.93은 E에, δ 4.69는 A에 귀속됨을 확인하였다.

단리된 폴리머의 ¹H NMR스펙트럼(Figure 3(a))과 Me-TII의 ¹H NMR스펙트럼(Figure 3(b))을 비교하면 명확하게 채침전 후 폴리머의 성장말단에는 oxazinium 구조가 존재함을 알았으며 즉, 중합은 이온성장에 의해 진행됨을 확인하였다.

PolyTII의 용해성 및 열적특성. Table 3에 polyTII의 용해성을 polyTIO와 비교하여 나타내었다. 주사슬의 유연성이 증가함에 의해, 극성용매에서는 가용성이 관측되었으며, 이로 인하여 polyTII의 용해성이 크게 개선된 것을 확인하였으나 유연성의 증가는 동시에 폴리머의 용점(*T_m*)을 감소시킬 것으로 예측된다. PolyTII의 DSC 측정 결과를 나타낸 Figure 4에서 확인된 것과 같이 polyTII는 결정성으로 유리전이온도(*T_g*)가 26 °C, 용점이 138 °C임을 알 수 있었다. PolyTIO의 *T_m*인 298 °C와 크게 차이¹³ 보이는 것은 에틸렌 단위가 트리메틸렌 단위로 변환됨에 의한 결과로 *T_m*에 큰 영향을 부여함을 확인하였다.

PolyTII의 TGA 분석은 polyTII의 용점이 낮음에도 불구하고 큰 내열성을 지닌 것을 알 수 있다. Figure 5는 polyTII의 질소와 공기 중에서 TGA 측정 결과를 나타내었다. 양쪽 모두 100 °C 부근에서 약간

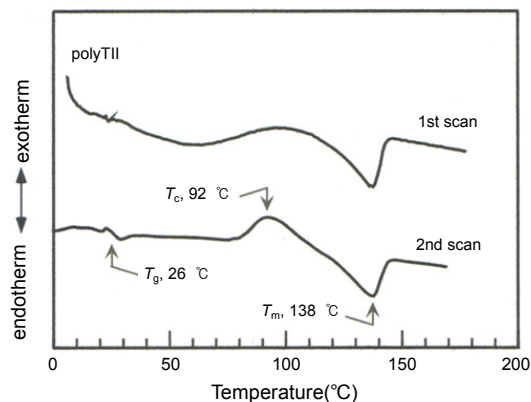


Figure 4. DSC thermograms of polyTII with a heating rate of 5 °C/min under nitrogen.

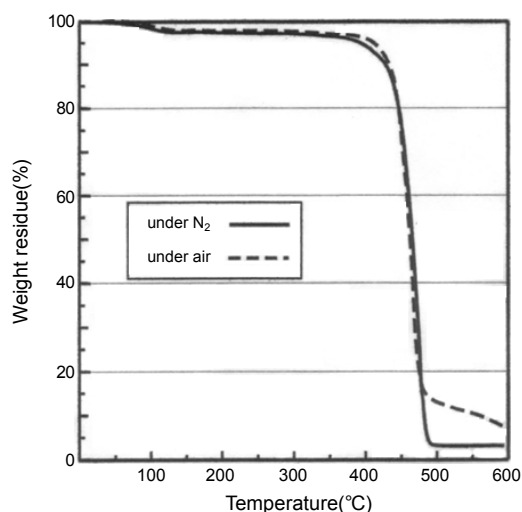


Figure 5. TGA profiles of polyTII measured under nitrogen (—) and under air (---) with a heating rate of 15 °C/min.

의 중량손실(약 2%)이 관측되었으나, 이것은 흡착된 물이 증발된 것으로 생각된다. 그 후 400 °C 부근에서 분해가 시작되어 약 470 °C에서 분해가 완료되었다. 5% 중량손실온도는 공기 중에서는 410 °C, 질소 중에서는 397 °C임을 확인하였다.

결론

TII의 합성과 양이온 이성화 개환중합을 실시함에 의해 TII가 높은 중합성을 지님을 확인하였으며, 최적의 조건으로는 니트로벤젠 용매 중의 60 °C에서 고수율의 polyTII를 얻었다. TII단량체의 DSC 열량곡선으로 TII의 용점에 의한 흡열피크는 38 °C 부근에서 관측되었으며, TII에 관한 중합열(ΔH_p)은 열량곡선으로부터 -12.9 kcal/mol임이 관찰되었다. 생성된 polyTII는 DSC의 측정으로부터 *T_g*가 26 °C임을 확인하였으며, TGA 해석으로부터 질소분위기에서 416 °C까지는 안정한 고분자임을 확인하였고, 용해성도 개선되어 많은 일반적인 유기용매에 대하여 가용임을 확인하였다.

감사의 글: 본 연구는 2010년 충남환경기술개발센터의 연구비 지원을 받아 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. M. Miyamoto, K. Aoi, and T. Saegusa, *Macromolecules*, **24**, 11 (1991).
2. M. Miyamoto, M. Shimakura, K. Tsutsui, K. Hasegawa, K. Aoi, S. Yamaga, and T. Saegusa, *Macromolecules*, **26**, 7716 (1993).
3. M. Miyamoto, M. Morimoto, and T. Saegusa, *Polym. J.*, **25**, 1133 (1993).
4. M. Miyamoto, M. Shimakura, S. Shimoda, and K. Hasegawa, *Polym. J.*, **27**, 469 (1995).
5. M. Miyamoto, K. Aoi, M. Morimoto, Y. Chujo, and T. Saegusa, *Macromolecules*, **25**, 5878 (1992).
6. M. Miyamoto, H. Amii, K. Aoi, and T. Saegusa, *Macromolecules*, **26**, 1474 (1993).
7. M. Miyamoto, K. Aoi, S. Yamaga, and T. Saegusa, *Macromolecules*, **25**, 5111 (1992).
8. R. Keller and J. Edwards, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 215 (1952).
9. T. Saegusa, H. Ikeda, and H. Fujii, *Macromolecules*, **5**, 359 (1972).
10. T. Saegusa, S. Kobayashi, and Y. Nagura, *Macromolecules*, **7**, 713 (1974).
11. A. Levy and M. Litt, *J. Polym. Sci., A-1*, **6**, 63 (1968).
12. A. Levy and M. Litt, *J. Polym. Sci., A-1*, **6**, 1883 (1968).
13. M. Litt, T. T. Chen, and B. R. Hsieh, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **24**, 3407 (1986).