

Butanone oxime으로 봉지된 *m*-isopropenyl- α, α -dimethylbenzyl isocyanate계 공중합체 합성 및 자체 가교현상

안종수, 최동훈

경희대학교, 섬유 화학 산업공학부, 산학협력기술연구원

서 론

코팅이나 접착제 분야에서 대기 중에서 불안정한 이소시아네이트기를 보호하기 위해 phenol, oxime, caprolactam계 화합물을 사용하는 봉지 방법을 본 연구에서 이용하고자 하였다. 선천적으로 위의 화합물들로 봉지된 이소시아네이트기는 결합쇄로 carbamate를 형성하나 이들은 열에 의해 특정 온도 영역에서 해리 되면서 다시 이소시아네이트기가 재 생성되는 과정을 거친다. 보통 수분에 의해 경화되는 수분경화 수지(moisture curable resin)인 경우에 존재하는 이소시아네이트기가 물에 의해 재배열을 형성하여 카르복실산을 거쳐 일차아민으로 바뀌게 된다. 그 후 잔류 이소시아네이트와 반응하여 우레아 결합을 형성하여 경화되는 특성을 지닌 고분자들도 접착제 또는 코팅기술의 한 부분으로서 상업화되어 있는 실정이다. 이에 따라 본 연구에서는 이차 비선형 광학 특성을 가지는 기능성 단량체로 이소시아네이트기를 가지는 α -메틸스티렌을 이용하여 히드록시기가 있는 발색단을 결합시키고, 이를 이용하여 공중합체 고분자들을 합성하고, butanone oxime으로 봉지한 *m*-TMI 단량체가 열에 의해 해리 되면서 재 생성된 이소시아네이트와 다른 단량체에 존재하는 carbamate의 이차아민과의 반응에 의해 가교 결합이 형성되는 현상을 적외선 분광광도법에 의해 조사하고자 한다. 또한 가교효과를 검증하기 위하여 메틸메타크릴레이트를 가지는 공중합체를 합성하여, 두 가지 공중합체를 박막화한 후 분극처리 후 측쇄 극성 분자쇄의 배향도를 구하고 그들의 100도정도의 고온에서의 완화거동을 살펴봄으로써 매질내의 가교현상을 확인하고자 한다.

실 험

단량체 및 공중합체의 합성

(1) 단량체의 합성

1-[4-(*N*-hexylmethyl)amino-4'-nitroazobenzene]-*N*-[1-(3-isopropenyl)-1,1-dimethyl]carbamate의 합성 (Monomer I): 건조된 100ml 3구 플라스크에 4'-[(6-hydroxyhexyl)methyl amino]-4-nitroazobenzene 3.00g과 DMF 40ml를 넣어준다. 촉매량의 DBTDL를 넣고 *m*-TMI, 1.73g(8.58mmol)을 DMF 20ml에 녹여 적하하였다. 70°C로 2시간 동안 교반하고 찬물에 결정을 석출시켰다. 이 생성물을 THF에 녹여 과량의 헥산에 적하하여 침전을 생성시키고 에탄올로 재결정하여 2.9g(61%)의 수득물로 1-[4-(*N*-hexylmethyl)amino-4'-nitroazobenzene]-*N*- [1-(3-isopropenyl)-1,1-dimethyl]carbamate를 합성하였다. m.p

76-80°C

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) δ 1.40(m, 4H), 1.58(s, 6H), 1.60(m, 4H), 2.04(s, 3H), 3.08(s, 3H), 3.42(t, 2H), 3.83(t, 2H), 5.02(s, 1H), 5.32(s, 1H), 6.80(d, 2H), 7.22(t, 3H), 7.40(s, 1H), 7.90(two overlapped d, 4H), 8.30(d, 2H).

(2) 공중합

1-[4-(*N*-hexylmethyl)amino-4'-nitroazobenzene]-*N*-[1-(3-isopropenyl)-1,1-dimethyl]carbamate 와 *m*-TMI의 공중합(Copolymer I): 1-[4-(*N*-hexylmethyl) amino-4'-nitroazobenzene]-*N*- [1-(3-isopropenyl)-1,1-dimethyl]carbamate 2.00g(0.0039mol)과 *m*-TMI 2.34g(0.0116mol)을 진공 중합 용기에 넣은 후 진공 증류된 DMF 17.6ml 와 AIBN 0.12g을 첨가한 후 냉동-진공-해동 방법을 사용하여 반응물의 기체를 제거하고 밀봉한 후 70°C로 48시간동안 반응시키고 냉각시킨 후 상온에서 Butanone oxime 5.05g(0.059mol)과 DBTDL을 첨가한 후 24시간동안 교반시킨 후 과량의 에탄올에 쏟아 부어 공중합체의 침전물을 얻었다. 이 생성물을 THF에 녹인 후 과량의 에탄올에 재침전하여 불순물을 제거하고 30°C 진공오븐에서 72시간 동안 건조시켰다. 수율 15 %

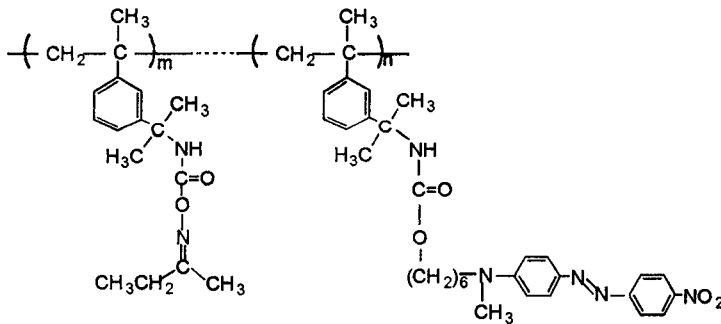


Figure 1. Synthesized self-crosslinkable copolymer I.

결과 및 고찰

가. 온도변화에 따른 적외선 분광 스펙트럼의 변화

공중합체의 박막을 이용하여 또 같은 승온, 냉각 실험을 행하였다. oxime으로 이소시아네이트기가 봉지된 상태이므로 승온시 약 110도 정도에서부터 이소시아네이트 특성 밴드가 나타나기 시작하였고 170도 정도에서 그 흡수강도는 극대화되었다. 그 후 등은 조건으로 열처리한 결과 이소시아네이트 밴드인 2259cm^{-1} 의 흡수강도가 작아지는 현상을 관찰 할 수 있었다. 또한 우레탄기를 형성하는 이차아민, 그리고 카르보닐 밴드의 흡광도가 이소시아네이트 흡수가 증가 함에 따라 감소하는 경향을 보였다. 이때 감소하는 흡광도는 오로지 oxime이 결합되어있던 반복 단위에서 나타나는 현상으로 설명 할 수 있다. 그러므로 이소시아네이트 흡광도가 극대에 달하여도 단량체 에 존재하는 특성 밴드에 의한 흡광도는 남아있는 것을 볼 수 있다. 180도 에서 약 30분간 등은 열처리한 결과 1731cm^{-1} 에서 유일하게 나타

나뒀 카르보닐 밴드가 낮은 영역에서 1687cm^{-1} 부근에서 어깨가 나타나기 시작하였다. 그리고 승온하였다가 냉각 시 같은 발색단량체와 메틸메타크릴레이트 공중합체인 경우에는 수소결합 형성이 가역적인 현상을 보였다. 그러나 이 경우에는 180도에서 등은 열처리 한 스펙트럼이 오직 자유로운 카르보닐기와 이차아민기의 밴드를 나타내고, 그 상태가 냉각시에도 그대로 유지되고 수소결합의 재형성에 의한 카르보닐 밴드, 또는 이차아민 밴드의 재형성되는 현상은 보이지 않았다. 이는 다시 말해 아마도 측쇄내의 우레탄 본드에서의 분자내, 분자간 가교가 부분적으로 일어나 입체적으로 장애를 일으켜 비가역적으로 나타나는 현상으로 생각 할 수 있다.

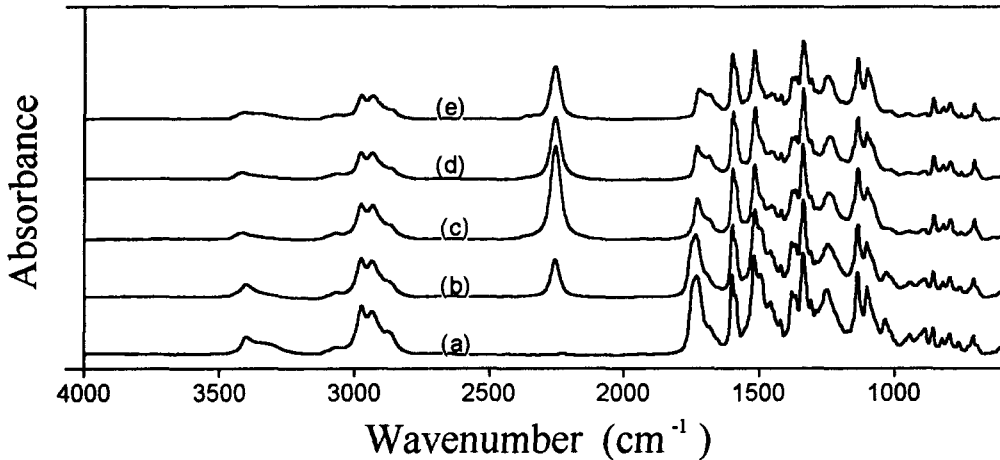


Figure 2. Infrared Spectra of Copolymer I with the temperature.
 (a) 25°C; (b) 140°C; (c) 170°C; (d) annealed at 170°C for 30 min. isothermally.; (e) 25°C (cooled)

나. 분극처리 후 분자 배향도 및 완화 거동

입사면에 평행하게 나오는 편극 일축 광원을 이용하여 입사각도에 따른 흡수로 흡수를 나타낼 수 있다. 흡수 스펙트럼의 각도의존성(dichroism)은 배향도(degree of orientation)를 평가 할 수 있게 한다. 이와 같이 배향도를 측정 계산하고 쌍극자의 배향 완화 현상도 이 값, A_2 의 감소 경향으로부터 연속적은 아니지만 관찰할 수 있다.

본 연구에서 분극처리된 공중합체 II은 MMA 공 중합체로 비가교성 고분자이다. 두공중합체의 박막을 이용하여 측정된 배향도는 0.17, 0.16으로 각각 계산되었다. 공중합체 I을 이용하여 분극처리된 박막과, 미처리된 시료의 UV-VIS 스펙트럼들을 입사각을 변화시키면서 기록하여 Figure 3에 나타내었다. 분극처리된 시료인 경우에는 흡수강도의 입사각 의존성이 매우 큰 반면에 미처리된 시료의 그것은 매우 작다고 볼 수 있다. 그러나 미처리된 시료인 경우에도 작게나마 분자 배향도를 계산하면 0.01-0.05 정도까지 구해지는 것을 보아 종전의 NI(Normal incidence)방법의 가정에서 스핀 코팅된 시료는 광학적으로 등방성이라고 한 것은 이 방법에 의해 수정 될 수있다.

분자 또는 쌍극자의 일축 배향도는 이차비선형 광학 특성중 전기광학 상수와 밀접

한 관계를 가진다. 그리므로 배향도의 경시 안정성을 평가한다는 것은 바로 전기광학상수의 그것을 평가하는 것과 같은 경향을 가지게 된다. 시간이 지남에 따라 상온에서 또는 고온에서 처리후 배향도의 감소경향을 흡수 스펙트럼에서의 optical density를 측정함으로써 평가할 수 있었다. 분극처리된 공중합체 I, II의 박막을 이용하여 배향도의 고온에서의 완화 거동을 살펴보았다. 열처리 온도는 100도로 고정하고 처리 시간을 변화시키면서 측정하여 보았다.(Figure 4 참조) 위에서 예시한 바와 같이 고온에서 가교현상을 보이는 공중합체 I인 경우에 자체 가교현상으로 말미암아 분극처리된 시료의 이차비선형 광학 특성의 온도 안정성도 우수하게 평가될 수 있다.

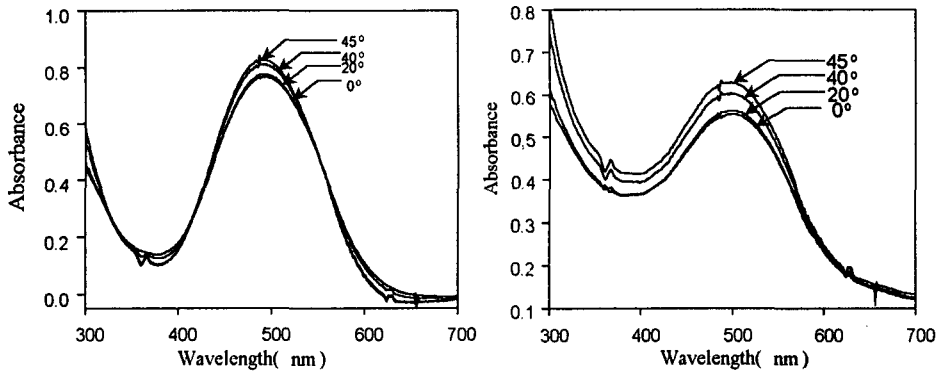


Figure 3. Polarized UV-VIS spectra of unpoled and poled film of copolymer I with the incident angle.

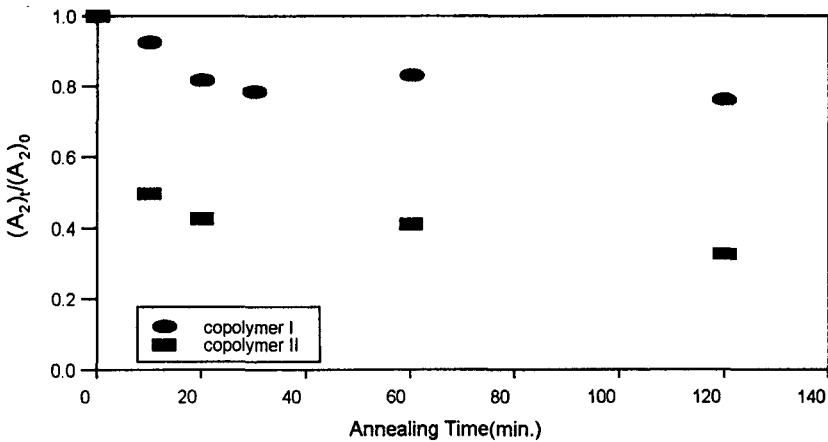


Figure 4. Decaying behavior of order parameter, A_2 at 100°C.