

우레탄기를 포함하는 벤조퀴논/디아민 중합체의 합성과 특성분석

김 준 호 · 노 시 태 · 김 동 국* · 이 치 규**

한양대학교 공학대학 화학공학과

*한양대학교 이과대학 화학과

**국립공업기술원 고분자화학과

(1993년 8월 2일 접수, 1993년 9월 14일 채택)

Synthesis and Characterization of Urethane Group Containing Benzoquinone/Diamine Polymers

Jun-Ho Kim, Si-Tae Noh, Dong-Kook Kim*, and Chi-Gyu Lee**

Dept. of Chem. Eng., Hanyang Univ., Ansan 425-791, Korea

*Dept. of Chem., Hanyang Univ., Ansan 425-791, Korea

**Div. of Polym. Chem., Nat'l Ind. Tech. Inst. Guacheon 427-010, Korea

(Received August 2, 1993, Accepted September 14, 1993)

요 약 : 용해성과 접착력을 향상하기 위하여 우레탄 그룹을 함유하는 디아민-퀴논 중합체를 합성하고 특성분석을 행하였다. 디이소시아네이트와 저분자량의 디올을 반응시켜 NCO말단 프리폴리머를 합성한 다음 NCO그룹을 아민으로 변화시켜 우레탄기를 함유하는 디아민을 제조하였다. 이때 NCO/OH몰 비율을 1.2에서 2.1까지 변화시켜 디아민 분자량을 변화시켰다. 이러한 디아민기를 함유하는 프리폴리머를 p-벤조퀴논과 반응시켜 디아민-벤조퀴논 중합체를 제조하였다. 중합체의 분석에는 분광분석기와 크로마토그래피를 이용하여 분자구조 분석과 분자량을 측정하였으며, 용해도와 열적 거동도 측정·검토하였다.

Abstract: To improve the solubility and adhesion strength of diamine-quinone polymers, urethane group was introduced into the polymer backbone. Urethane group containing polymeric diamines(UDA) were prepared firstly by the decarboxylation of the NCO group in NCO terminated prepolymer obtained from the reaction of MDI and 1,6-hexandiol. The reaction mole ratio of NCO/OH was changed from 1.2 to 2.1 to increase the molecular weight of diamine. From the addition reaction of UDA and p-benzoquinone in THF or DMSO solvent, five kinds of urethane group containing diamine/quinone polymers(PUAQ) were prepared according to the diamine used. IR, NMR, UV-visible spectroscopy and GPC were used to characterize the molecular structure and molecular weight of UDAs and PUAQs. Thermal analysis of polymer by DSC and TGA were carried out according to the molecular weight differency. Also solubility test of UDA and PUAQ with 10 different solvents were carried out to predict the coating property of the polymers.

1. 서 론

일차 아민을 벤조퀴논과 반응시키면 α, β -불포화케톤의 1, 4-부가반응과 유사한 반응기구를 경유하여 퀴논환에 2개의 아민이 결합된 부가물을 형성한다. 디아민을 반응시키는 경우에는 연속적인 부가반응이 가능하므로 퀴논-아민부가물을 반복 단위로 하는 중합체를 얻을 수 있다. 이들 중합체에 관한 연구는 의료용 생체 접착제로서 특이한 물성을 갖는 barnacle 시멘트에 대한 응고기구의 연구에서 모델 화합물 합성과정으로부터 시작되었으나, 최근들어 이들 퀴논-아민중합체는 금속이나 규소질표면에 대한 강한 부착성과 내부식성 등으로 우수한 도료 특성을 갖는 것이 알려졌다 [1]. 특히 퀴논-아민 중합체는 우수한 발수성으로 인하여 도막 형성 후에는 낮은 흡수율을 가지며, 습기가 많은 금속표면이나 규소질표면 또는 녹이슨 표면에 대해서도 매우 강한 부착성을 나타낸다 [2, 3]. 더욱이 사용된 아민류의 구조에 따라서 높은 열분해 온도를 가지며, 경화 후에는 우수한 내용매성을 갖는다는 것이 알려졌다. 1990년부터 Erhan과 Kaleem [4, 5] 등에 의해서 시작된 퀴논-아민 중합체에 관한 연구는 화학구조가 다른 디아민에 따른 중합체의 합성을 중심으로 진행되어 왔다. 지금까지 20여종의 디아민 구조에 따른 최적 반응조건과 중합체의 분석 및 용해도, 흡수율 등이 연구되어 있으나 [2], 아직까지 큰 주목을 받지 못한 실정이다. 이것은 퀴논-아민 중합체가 대부분의 유기용매에 대하여 낮은 용해도를 갖기 때문에 반응 생성물은 중합도가 낮은 분말상으로 얻어지며, 분자내 퀴논기로 인하여 검은색상의 생성물이 얻어지기 때문이다. 그 밖에 중합반응시 산화환원 반응으로 생성되는 하이드로 퀴논의 제거를 위한 정제과정이 수반되어야만 하는 문제점도 가지고 있다. 그러나 Erhan과 Kaleem은 저분자량의 방향족 디아민 대신에 유연성을 가지며 분자량이 큰 polyoxypropylene계 디아민 (Jeffamine, 분자량 1,000~2,000)을 반응시켜 용해성이 향상된 고분자량의 퀴논-아민 중합체를 점성 용액으로 얻을 수 있었다 [6-10]. 본 연구에서는 저분자량의 단순 디아민과 퀴논으로부터 얻어지는 퀴논-아민 중합체의 여러성질을 보완하고 도장재료로서의 응용을 목적으로 우레탄기를 함유한 퀴논-아민 중합체를 합성하였다. 우선 반응 물 비율을 달리하여 저분자량의 디올-디이소시아네이트 반응으로 얻어지는 NCO말단 프리폴리머를 아민화시킨 후 벤조퀴논과의 반응으로 퀴논-아민 중합체를 합성하였으며, 디아민의 분자량 및 퀴논기 함량에 따른 우레탄기 함유 퀴논-아민 중합체의 기초 물성을 조사, 검토하였다.

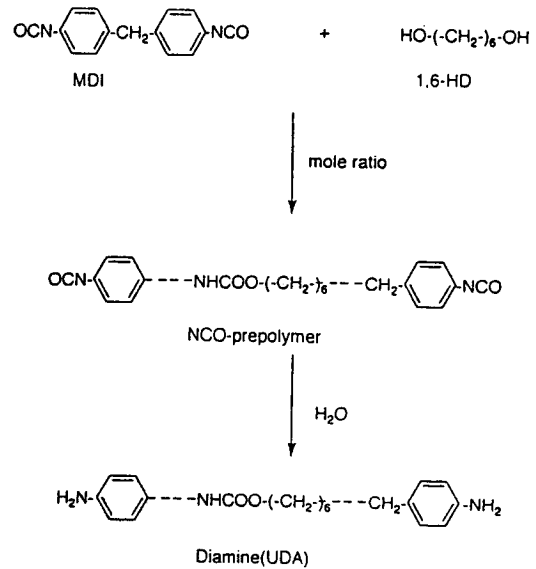
2. 실험

2.1. 시약

디아민류의 합성에 사용한 1,6-hexanediol(1,6-HD)은 일본 Junsei사 1급 시약을 80°C에서 진공 건조한 후 사용하였으며 pure 4, 4'-diphenylmethane diisocyanate(MDI)(Junsei사)는 60°C에서 여과한 후 사용하였다. 반응용매로 사용한 tetrahydrofuran (THF) 및 dimethylsulfoxide(DMSO) 등은 Aldrich사 1급 시약으로 추가 정제없이 그대로 사용하였다. 벤조퀴논(p-benzoquinone)과 표준물질로 사용한 4, 4'-diphenylmethane diamine(MDA)은 Aldrich사 1급 시약을 재결정법으로 추가 정제한 후 사용하였다.

2.2. 우레탄기를 갖는 디아민의 합성

환류냉각기와 교반기 및 가열장치가 부착된 반응기에 THF와 과량의 정제된 MDI를 넣고 교반하면서 1,6-HD를 서서히 적하시켜 NCO말단의 프리폴리머를 생성시켰다. 부반응과 중합열을 제어하기 위하여 전체 고형분의 농도를 5wt%로 하였으며, 1,6-HD첨가 단계에서는 50°C로, 이후 반응온도를 60°C로 7시간 동안 유지하여 반응을 완결시켰다. NCO말단 프리폴리머가 합성되면 반응온도를 40°C로 낮추고 격렬한 교반상태에서 증류수를 적하하여 NCO기를 아민으로 변화시켰다 (Scheme 1. 참조). MDI와 1,6-HD의 반응 몰 비율을 2.1:1.0, 1.7:1.0, 1.4:1.0 및 1.2:



Scheme 1. Reaction step for urethane group containing diamines(UDA).

1.0으로 변화시켜 분자량이 서로 다른 우레탄기를 함유한 디아민류 MDA-21, 17, 14 및 12를 합성하였으며, 반응 종료 후 여과, 세척 조작을 반복하여 미반응물을 제거한 다음 감압 건조하였다.

2.3. 퀴논-디아민 중합체(PUAQs)의 합성

분자량이 각기 다른 우레탄기를 갖는 디아민을 50°C에서 과량(2:3 이상)의 벤조퀴논과 7시간 동안 반응시켜 우레탄기를 갖는 퀴논-디아민 중합체(PUAQs)를 합성하였다. 디아민류의 반응 비율은 측정된 평균 분자량을 근거로 하였으며 용매로서 THF와 DMSO를 사용하였다. 이 때 합성과정을 Scheme 2에 표시하였다. 반응 개시 후 30분 정도가 경과하면 반응물은 갈색으로 변하게 되며 반응 말기에는 진한 갈색의 침전물(THF용매 사용시)이나 진한 갈색의 용액으로 변하게 된다. DMSO의 경우에 침전물이 생기지 않으나 THF를 용매로 사용한 경우에는 중합도가 증가하면서 입자상 침전물이 얻어졌다. 반응이 종료되면 증류수를 첨가하여 중합체를 침전시킨 후 원심분리한 다음 수차례에 걸쳐 증류수로 세척한다. 윗 용액의 갈색이 나타나지 않을 때까지 반복 세척하여 미반응 벤조퀴논과 P-하이드로 퀴논을 제거한 다음 감압 건조하여 분석을 행하였다.

2.4. 디아민 및 중합체 시료

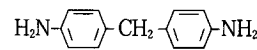
본 실험에서 합성한 디아민류와 시료를 표시하면 Table 1과 같이 분류할 수 있다. 여기에서 UDA-00은 표준 물질인 MDA를 다른 시료와 같은 기호로 표시하기 위하여 바꾼 것이며 UDA의 다음 숫자는 diisocyanate인 MDI와 diol인 1.6-HD의 반응 몰 비율을 표시한 것이다. 한편, 중합체의 시료 표시는 di-

amine code를 따라서 결정하였으며, 디아민과 벤조퀴논의 반응 비율은 2/3의 비율로 고정하였다.

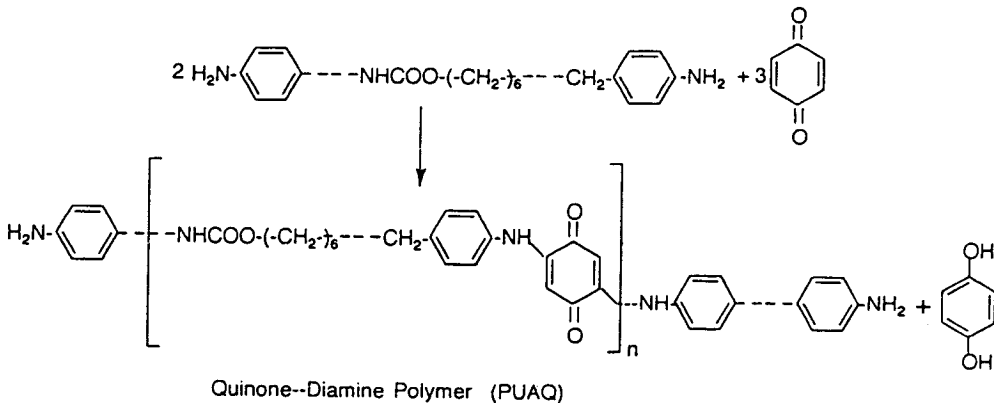
2.5. 측정 및 분석

본 실험에서 합성한 우레탄기를 갖는 디아민류와 퀴논-아민 중합체들에 대하여 구조 분석, 열 분석, 분자량 분석과 용해도 측정을 행하였다. 상대 분자량은 GPC(Gel Permeation Chromatography, Shimadzu LC-6A)를 이용하여 측정하였으며, 고유점도는 10mg의 디아민 및 중합체를 50mg의 DMSO의 용매에 용해시킨 후 25°C에서 측정하였다. 구조 분석은 적외선 분광기(IR, Perkin Elmer 9900), 핵자기 공명분석(NMR) 및 자외-가시광선(UV-visible)분광 분석을 행하였으며, 열 분석에는 DSC(Differential

Table 1. Diamine(UDAs) and Polymer(PUAQs) Sample Notation

Diamine	Mole Ratio (MDI/1.6-HD)	Remark
UDA-00	-	MDA (standard)
UDA-12	1.2	
UDA-14	1.4	
UDA-17	1.7	
UDA-21	2.1	

Polymer	Diamine	Mole Ratio UDA/p-BQ	Remark
PUAQ-00	UDA-00	2/3	THF(ppt.) DMSO
PUAQ-12	UDA-12	2/3	
PUAQ-14	UDA-14	2/3	
PUAQ-17	UDA-17	2/3	
PUAQ-21	UDA-21	2/3	



Scheme 2. Polymerization reaction of diamine/benzoquinone polymers(PUAQ).

Scanning Calorimeter, Shimadzu DSC-50)를 이용하여 녹는점(Tm)과 TGA(Thermal Gravimetric Analyzer Perkin Elmer TGS-2)를 승온 속도 20°C/min으로 하여 열분해 온도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

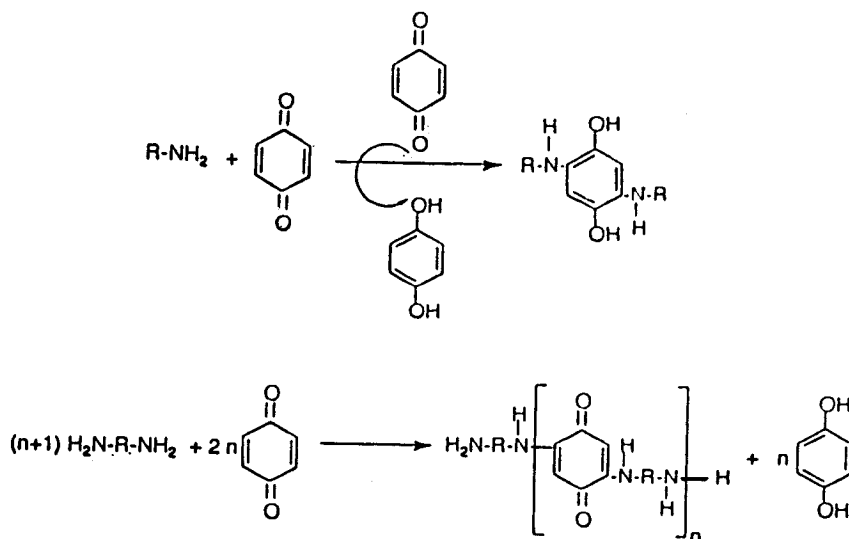
3.1. 퀴논-디아민 중합체의 합성

모노 아민(R-NH₂)을 벤조퀴논과 반응시키는 경우 Scheme 3과 같이 1, 4-부가반응 형태로 진행된다. 다만 아민이 퀴논에 부가될 때 퀴논의 케톤기가 하이드록실기로 환원되므로 페놀기를 산화시키는데 1몰의 퀴논이 추가로 필요하게 된다. 따라서 모노 아민류와 퀴논과의 반응에서는 2몰 이상의 벤조퀴논이 필요하게 된다. 모노 아민의 반응 대신에 디아민을 사용할 경우 Scheme 3과 같은 1, 4-부가반응이 퀴논 분자를 중심으로 양 말단에 일어나게 되므로 중합체가 얻어지게 된다. 반응 몰비율도 모노 아민류와 마찬가지로 디아민의 몰수보다 추가로 1몰이 필요하게 된다. 따라서 p-하이드로 퀴논이 부생성물로 얻어지게 된다. 그러나 아직까지 벤조퀴논/디아민의 부가반응에 대하여 자세한 반응기구는 연구되어 있지 않았으나 벤조퀴논/디아민의 반응 몰 비율에 관계없이 항상 아민 말단의 중합체가 생성되는 것으로 보고되고 있으며 반응 몰 비율이 1:1에 가까울수록 중합도가 저하되며 2:3 이상인 경우에도 중합도가 증가하지 않는 것으로 보고되고 있다[5]. 벤조퀴논의 3 및

4치환 반응과 같은 부반응에 대해서는 아직까지 자세한 연구가 없다.

3.2. 용해도 및 분자량

먼저 얻어진 디아민류의 용해도와 분자량을 측정하였으며, 디아민의 용해도 및 퀴논-아민 중합체의 용해도를 Table 2에 나타내었다. 여기서 0은 외관상 완전한 용해성을 나타낸 상태이며, ×는 전혀 녹지 않은 상태이고, △는 일부 용해가 된 것을 표시한다. 디아민류의 경우 UDA-00, 즉 표준 물질인 MDA는 대부분의 극성 용매에 대하여 가용성을 표시하며 화학 구조가 비슷한 벤젠에 대하여 용해를 나타내나 우레탄기를 갖는 디아민류인 UDA-12에서 UDA-21까지의 경우에는 용해력이 큰 용매인 DMF와 DMSO에서만 가용성을 나타낸다. 특히 THF에 대한 용해성이 적어 GPC분석이 곤란함을 알 수 있다. 이와 같은 경향은 우레탄기를 갖는 퀴논-아민 중합체의 경우에서도 같은 경향을 나타내었으며, 다만 표준물질로부터 만든 PUAQ-00, 즉 우레탄기를 함유하지 않은 경우에도 큰 차이가 나타나지 않음을 알 수 있다. Fig. 1은 디아민류와 중합체의 분자량을 GPC로 분석한 결과이다. UDA-00은 표준 물질인 MDA이며 가장 낮은 분자량을 표시하고, PUAQ-12는 가장 앞쪽에 Chromatogram이 나타나고 있어 가장 큰 분자량을 가짐을 알 수 있다. 이들 상대 분자량은 Table 3과 같다. 이들 결과는 앞의 용해도 측정 결과에서 알 수 있듯이 대부분 중합체들이 THF용매에 잘 녹지 않



Scheme 3. Reaction mechanism between amine and benzoquinone.

Table 2. Solubility Tests of Diamines(UDAs) and Diamine/Quinone Polymers(PUAQs)

Diamines	THF	DMSO	DMF	EtOH	H ₂ O	MeOH	CCl ₄	HEXANE	ACETONE	BENZENE
UDA-00 (THF)	○	○	○	×	×	○	△	×	○	○
UDA-14 (THF)	△	○	○	×	×	×	△	×	×	×
UDA-17 (THF)	△	○	○	×	×	×	△	×	×	×
UDA-21 (THF)	△	○	○	×	×	×	△	×	×	×
PUAQ-00 (THF)	○	○	○	×	×	×	×	×	△	×
PUAQ-14 (THF)	△	○	○	×	×	×	×	×	△	×
PUAQ-17 (THF)	△	○	○	×	×	×	×	×	△	×
PUAQ-21 (THF)	×	○	○	×	×	×	×	×	△	×

○ : soluble △ : slightly soluble × : insoluble

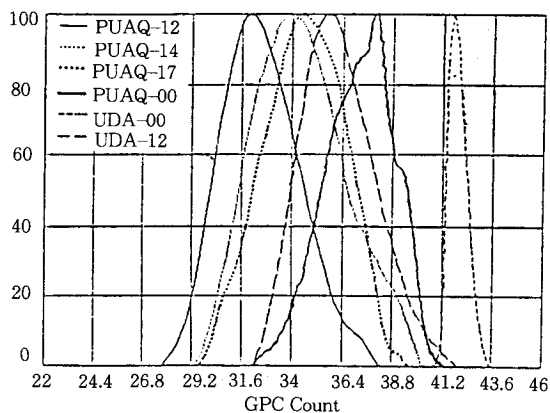


Fig. 1. GPC chromatograms of UDAs and PUAQs series.

므로 녹는 부분만을 취하여 측정된 결과이다. 상대 분자량으로부터 diisocyanate/diol의 반응 비율에 따라서, UDA-00인 경우 고유점도가 0.03에서 UDA-12의 경우 0.348로 증가하였으며 GPC결과 또한 300~4,500 정도로 증가하여 디아민류의 분자량이 제어되었음을 알 수 있고, 중합체의 경우도 PUAQ-00인 경우 GPC 분석결과 2,800에서, PUAQ-12인 경우 25,000까지 증가되었음을 알 수 있다. 여기서 PI는 다분산성이며 분자량의 분산성은 반응조건에 따라 크게

Table 3. Inherent Viscosities and Relative Molecular Weights of Diamines and Polymers

Dimine	$[\eta]_{inh}$	GPC	PI	Polymer	$[\eta]_{inh}^b$	GPC	PI
UDA-00 ^{a)}	0.030	0.3K		PUAQ-00	—	2.8K	1.6
UDA-21	0.201	—		PUAQ-21	0.345	—	
UDA-17	—	—		PUAQ-17	0.822	11K	2.4
UDA-14	0.205	—		PUAQ-14 ^{c)}	0.419	9K	2.0
UDA-12	0.348	4.5K		PUAQ-12	1.220	25K	2.1

a) UDA-00 is MDA with 198.3g/mol

b) Polymerization solvent is DMSO

c) Questionable

영향을 받지 않음을 알 수 있다.

3.3. 분광분석

3.3.1. 적외선 분석

Fig. 2는 원료물질과 본 실험에서 합성한 디아민류(UDA-14)와 퀴논-아민 중합체(PUAQ-14)의 적외선 스펙트럼을 비교 표시한 것이다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 벤조퀴논 내에 있는 카르보닐기의 특성 흡수대가 1650cm⁻¹에서 나타나고 있으며 이중결합인 C=C 특성 흡수대는 1600cm⁻¹에서 나타나고 있음을 알 수 있다. UDA-14인 경우 우레탄 그룹의(-NH-CO-)의 -NH-, C=O, -O-에 해당하는 특성 peak가

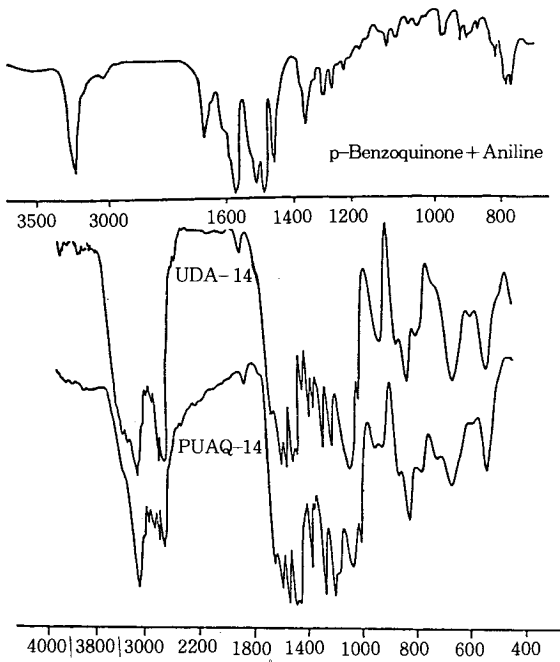


Fig. 2. IR-spectra of (a) BQ+ Aniline (b) UDA-14 (c) PUAQ-14.

1530, 1690, 1630cm⁻¹에서 나타나고 있어 디아민 연쇄중에 우레탄기의 도입을 확인할 수 있었다. PUAQ 스펙트럼에서도 UDA-14와 같은 결과를 나타내고 있으나 퀴논의 특성 흡수대인 1650cm⁻¹가 중첩되어 퀴논 함유 여부를 확인하기가 곤란함을 알 수 있다.

3. 3. 2. 핵자기 공명분석

Fig. 3은 모델 물질인 벤조퀴논-아닐린 adduct 및 우레탄기를 함유하는 중합체 PUAQ-17의 NMR 스펙트럼을 비교한 것이다. 먼저 벤조퀴논-아닐린 adduct의 경우, 벤젠핵 수소는 7-8ppm에서 peak가 나타나고 있으며, 아닐린 내의 -NH-의 수소가 6.3ppm에서, 그리고 벤조퀴논 내의 수소가 5.8ppm에서 나타난다. 한편, 우레탄기를 갖는 중합체 PUAQ-17에 있어서 2.5ppm에서 DMSO의 peak가 나타나며, 벤젠핵 수소는 7-8ppm에서, 메틸렌 수소의 경우 4.0부근에서 2개의 peak로 나타나고, 1,6-HD의 4개의 메틸렌 -(CH₂)₄-수소는 1.5ppm에서, 우레탄기 옆의 메틸렌 -CH₂-O-수소는 3.3ppm에서 나타남을 알 수 있다. 또한 9.5ppm에서 벤젠핵과 카르보닐기의

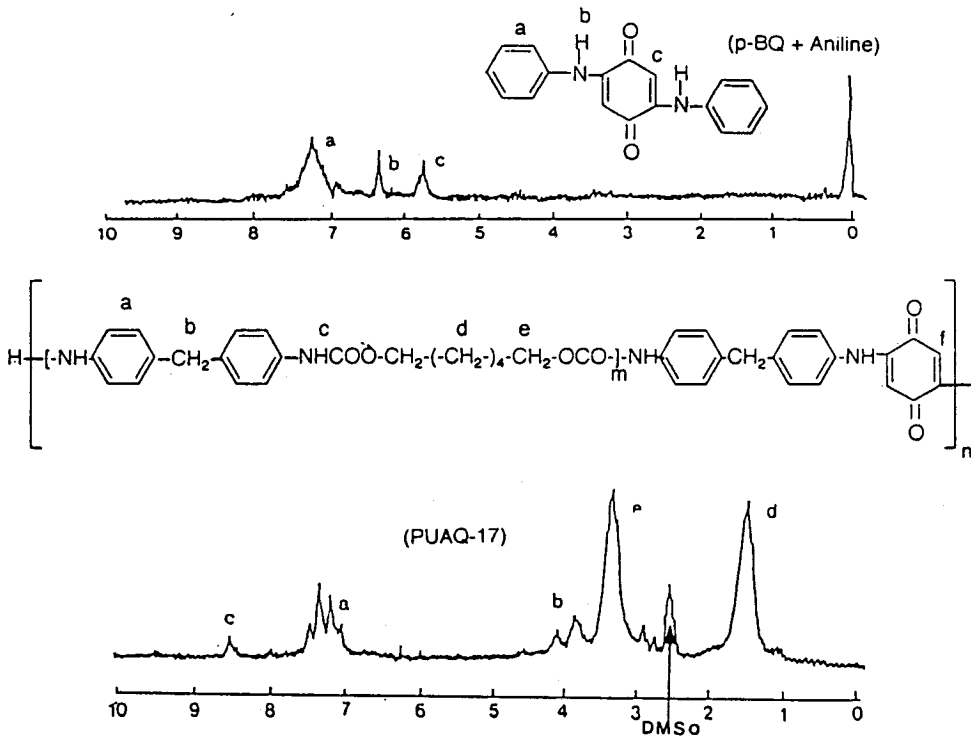


Fig. 3. NMR-spectra of (a) BQ+ Aniline (b) PUAQ-17.

영향을 받은 2차아민 내의 수소가 크게 shift되어 8.5ppm에서 나타나고 있음을 알 수 있으며 PUAQ-17의 경우, 벤조퀴논 흡수대가 6.8ppm에서 5.8ppm으로 이동되어 나타나야 하나 보이지 않는데 이는 비교적 분자량이 큰 디아민과의 반응에 있어서 그 양이 상대적으로 적기 때문으로 여겨진다.

3.3.3. UV분석

DMSO에서 측정한 Fig. 4의 UV스펙트럼 결과에서 벤조퀴논은 245nm에서 나타나고 UDA-00의 경우 245와 280nm에서 나타나나 PUAQ-00의 경우 248.7과 370nm쪽으로 이동되어 나타나고 있음을 알 수 있으며, PUAQ-17의 경우 우레탄기가 도입됨에 따라 370nm 부근의 peak가 없어지고 248nm에서 흡수대가 나타남을 알 수 있다. 한편 가시광선 분석 결과인 Fig. 5에서도 BQ는 412nm에서 흡수가 있으나 PUAQ-17의 경우 485.7nm쪽으로 크게 이동된 결과를 알 수 있다.

3.3.4. 열분석

Fig. 6은 디아민류와 중합체의 녹는점(융점)을 측정하기 위한 DSC thermogram을 나타낸 것이다. UDA-00인 MDA의 경우 92.8°C이나 우레탄기를 도입함에 따라 모두 200°C 부근으로 상승된 결과를 나타낸다. 특히 분자량 증가에 관계없이 거의 같은 온도의 융점을 표시하는 것이 특이하다. 이는 분자량에 관계없이 1.6-HD와 MDI의 결합 비율이 일정하기 때문에 분자 쌓임 구조가 거의 같으며 분자간 수소 결합량도 거의 같기 때문이라 생각한다. 또한 우레탄기가 도입됨으로써 분자간력이 더욱 강화되는 결과가 일어나고 있음을 알 수 있다. 그러나 퀴논과의 중합

체인 PUAQ-14인 경우 200°C 부근의 융점을 표시하나 다른 중합체[12, 17, 21]에서는 선명한 융점을 얻을 수가 없었다. Fig. 7은 이들 중합체에 대한 열분해 개시온도를 TGA thermogram으로 측정한 결과

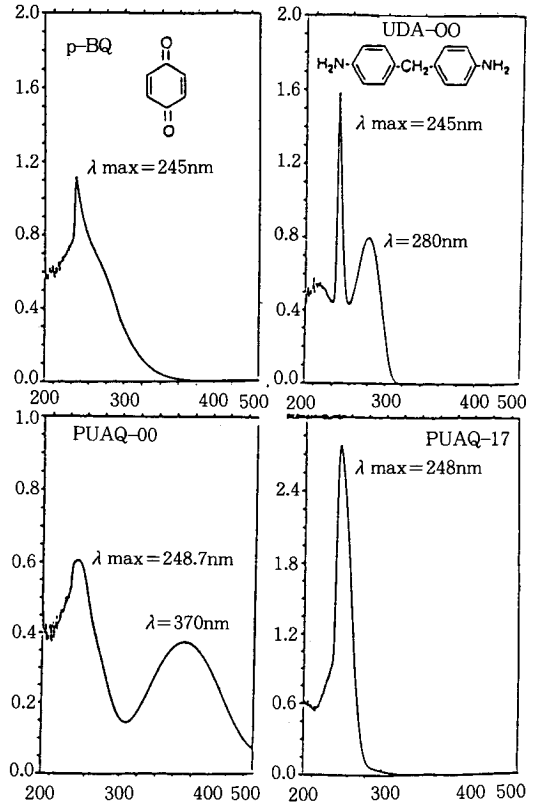


Fig. 4. UV-spectra of (a) benzoquinone (b) UDA-00(MDA) (c) PUAQ-00 and (d) PUAQ-17 in DMSO solvent.

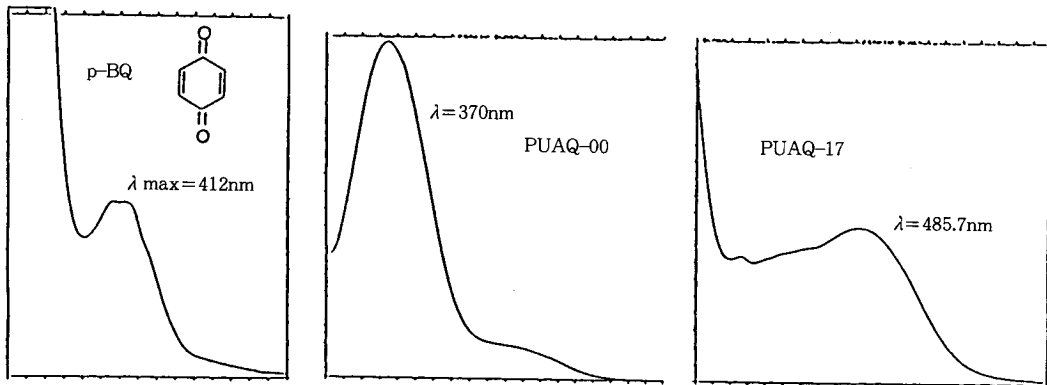


Fig. 5. Visible-spectra of (a) p-benzoquinone (b) PUAQ-00 (c) PUAQ-17 in DMSO solvent.

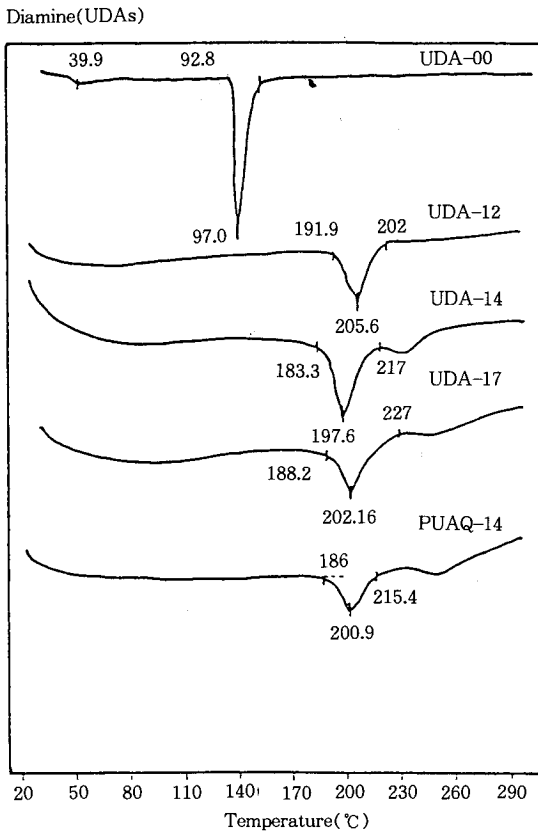


Fig. 6. DSC Thermograms of UDAs and PUAQ series.

Table 4. Average Molecular Weights and Thermal Properties of Td UDAs and PUAQs Series

Sample	$[\eta]_{inh}$	Mw	Tm	Td
UDA-00	0.030	0.3K	97.0	-
UDA-12	0.348	4.5K	200.7	-
UDA-14	0.205	*	200.9	-
UDA-17	-	*	202.6	-
UDA-21	0.201	*	-	-
PUAQ-00	-	2.8K	-	321
PUAQ-12	1.220	24.8K	-	-
PUAQ-14	0.419	9.0K	200.9	309
PUAQ-17	0.822	11.3K	-	311
PUAQ-21	0.345	-	-	313

Td : Decomposition Temperature, * : Insoluble.

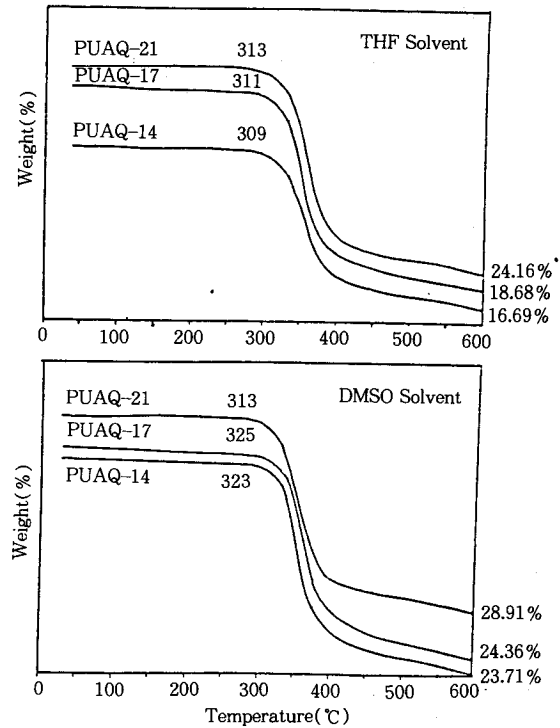


Fig. 7. TGA Thermograms of PUAQs with different solvent used in polymerization.

이며 이를 Table 4에 나타내었다. DMSO를 용매로 하여 중합한 경우 PUAQ-21에서는 분해온도 313°C가 분해 개시온도이나 분자량이 증가한 PUAQ-14의 경우 개시온도가 323°C로 분해온도가 상승됨을 알 수 있다. 그러나 THF를 용매로 사용하여 중합한 경우에는 분해온도가 거의 같음을 알 수 있다. 이는 용해도 실험에서 알 수 있듯이 THF가 중합체의 양용매가 아니기 때문에 PUAQ-21과 PUAQ-14 사이의 분자량 차이가 크지 않기 때문인 것으로 여겨진다. 한편 600°C 부근에서 char yield는 대략 20~30%임을 알 수 있다.

4. 결론

디이소시아네이트와 저분자량의 디올을 사용하여 우레탄기를 도입한 디아민류를 합성하고 이들을 p-benzoquinone과 반응시켜 우레탄기를 갖는 퀴논-아민 중합체를 합성하고 그들의 특성분석을 행한 결과 아래와 같은 결론을 얻었다.

1. MDA를 표준물질로 하여 비교 실험한 결과 용해도 실험에서 우레탄기의 도입과는 상관없이 용해도의 향상을 볼 수 없었으며, 도료로서 이용하기 위해서는 유연성이 크고 분자량이 큰 디올의 사용이 바람직하다.

2. IR, NMR분석으로부터는 퀴논 그룹의 함유여부를 측정하기 곤란하나 UV-visible에서 새로운 peak가 나타나고 있어 중합체 합성이 이루어졌음을 알 수 있고, GPC분석에 의한 분자량 증가로부터 확인이 가능하나, 모델 화합물에 의한 특성 peak의 확인이 필요하다.

3. 얻어진 퀴논-아민 중합체의 열분해 개시온도가 모두 300°C 이상으로 내열성 도료로서 이용이 가능하며, 더욱이 경화반응을 시킬 경우 분해온도는 더욱 상승할 수 있을 것이다.

4. 단, 디아민류의 용융 온도는 200°C로서 비교적 높기 때문에 디올 분자구조를 연화시켜 T_m을 낮출 필요가 있다.

참고문헌

1. K. Kaleem, F. Chertok, and Erhan, *Prog. in Org. Coat.*, **15**, 63(1987).
2. V. S. Nithianandam, K. Kaleem, F. Chertok, and S. Erhan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 2893 (1991).
3. K. Kaleem, F. Chertok, and S. Erhan, *J. Polym. Sci. Chem.*, **27**, 865(1989).
4. K. Kaleem, F. Chertok, and Erhan, *New Polymeric Mater.*, **1**, 265(1990).
5. K. Kaleem, F. Chertok, and S. Erhan, *Angw. Makromol. Chem.*, **155**, 31(1987).
6. M. P. Soriaga and A. T. Hubbard, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 2735(1982).
7. V. S. Nithianandam, F. Chertok, and S. Erhan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 2893(1991).
8. V. S. Nithianandam and S. Erhan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 2385(1991).
9. V. S. Nithianandam and S. Erhan, *Polymer*, **32**, 1146(1991).
10. K. Kaleem, F. Chertok, and S. Erhan, *Nature*, **325**, 328(1987).