

## Head-to-Head 폴리머의 합성 및 특성

### Preparation and Characterization of Head-to-Head Polymer

최 삼 권 · 최 길 영

#### 1. 서 론

비닐이나 아크릴 모노머와 같은  $\alpha$ -올레핀을 라디칼중합하면 라디칼은 주로 head-to-tail (이하 H-T) 형태로 모노머를 공격하므로 대부분 H-T 구조의 폴리머가 얻어지며 중합 종결 반응에서의 라디칼 재결합으로 인한 head-to-head (이하 H-H) 구조도 극히 일부 포함된다.

그러나 일부 폴리머는 상당한 비율의 H-H 구조를 포함하는 경우도 있다<sup>1</sup>. 즉 poly(vinyl chloride)<sup>2</sup>는 2.4%, poly(vinyl fluoride)<sup>3</sup>는 26~32%, poly(vinylidene Fluoride)<sup>3</sup>는 10~12%, Poly(chloroprene)<sup>4</sup>는 10~15%의 H-H 구조를 포함하고 있는데 일반적으로 중합반응온도가 높아질수록 그 비율은 증가한다<sup>6</sup>.

예 : Poly(vinyl acetate)<sup>5</sup>; 60°C:3%, 100°C:4%

1961년 Natta와 그공동 연구자들<sup>7</sup>에 의하여 H-H polypropylene이 합성된 이래 순수한 H-H 구조의 폴리머는 통상의 H-T 구조의 폴리머와 다른 성질을 가질 것이라는 기대와 함께 많은 사람들이 H-H 구조의 폴리머 합성과 성질에 대하여 활발히 연구하고 있다.

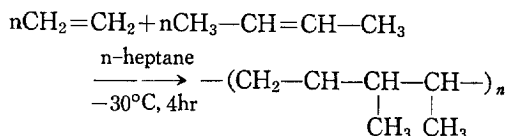
대부분의 H-H 구조의 폴리머는 H-T 폴리머처럼 모노머를 직접 중합하여 합성할 수 있는 것이 아니라 에틸렌과 시스-2-부텐을 교대 공중합하여 H-H polypropylene을 합성하는 것처럼 간접적인 방법으로 합성한다.

본 총설에서는 최근에 흥미를 끌고 있는 H-H 폴리머에 대한 이해를 돕고자 그 제조방법과 성질에 대하여 정리 기술하였다.

#### 2. H-H 폴리머

##### 2-1. H-H Polypropylene<sup>7</sup>

H-H polypropylene (이하 H-H PP)은 n-헵탄이나 톨루엔과 같은 용매 중에서 에틸렌과 시스-2-부텐을 -30°C에서 4시간정도 교대 공중합하여 합성한다.

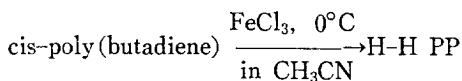


이때 에틸렌만의 단독중합을 방지하기 위하여 시스-2-부텐을 에틸렌보다 7-8배 과량사용하며  $\text{VCl}_4/\text{Al}(\text{hexyl})_3$ ,  $\delta\text{-TiCl}_3/\text{Al}(\text{Et})_3$ ,  $\text{V}(\text{acetoacetonate})_2/\text{Al}(\text{Et})_3$ 와 같은 coordination complex를 반응개시제로 쓴다.

H-H PP의 IR 스펙트럼은 13.2 $\mu$ 에서 두 메틸기에 의한 강한 특성 피크가 나타나며, Tg는 -27°C로서<sup>8</sup> H-T PP의 -8°C보다 낮다.

##### 2-2. H-H Poly(vinyl chloride)<sup>9</sup>

H-H poly(vinyl chloride) (이하 H-H PVC)는 cis-poly(butadiene)을  $\text{FeCl}_3$ 을 촉매로하여 염소첨가 반응하면 얻을 수 있다.

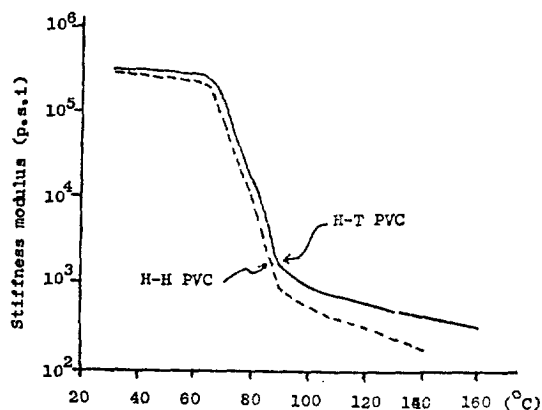


결정성구조인 trans-poly(butadiene)은 용매에 잘 녹지 않아 염소 부가반응이 어려울뿐만 아니라 반응중에 일부 치환반응도 일어나므로 별로 사용되지 않는다.

Fig. 1은 PVC의 온도변화에 따른 stiffness modulus 변화를 나타낸 것인데 H-H 및 H-T PVC의 Tg는 80°C 부근에서 비슷하게 나타난다.

H-T PVC는 중합반응온도가 높을수록 Table I

한국과학원화학과(Sam-Kwon Choi and Kil-Yeong Choi, Department of Chemistry Korea Advanced Institute of Science)



**Figure. 1.** 온도 변화에 따른 PVC의 stiffness modulus 변화.

과 같이 Tg가 감소하는데 Reading 등<sup>10</sup>은 H-T PVC 중의 H-H PVC 비율이 증가하기 때문에 Tg가 감소한다고 생각하였다.

Table I. 중합반응온도에 따른 H-T PVC의  $T_g$  변화

| 중합반응온도<br>(°C) | T <sub>g</sub> (°C) | 중합반응온도<br>(°C) | T <sub>g</sub> (°C) |
|----------------|---------------------|----------------|---------------------|
| 125            | 68                  | -10            | 90                  |
| 90             | 75                  | -80            | 100                 |
| 40             | 80                  | —              | —                   |

그러나 H-H PVC의 Tg는 H-T PVC와 거의 같으므로 Reading의 결론은 모순이며 중합반응 온도가 증가함에 따라 PVC의 stereospecificity가 변하기 때문에 Tg가 감소하는 것으로 생각되고 있다.

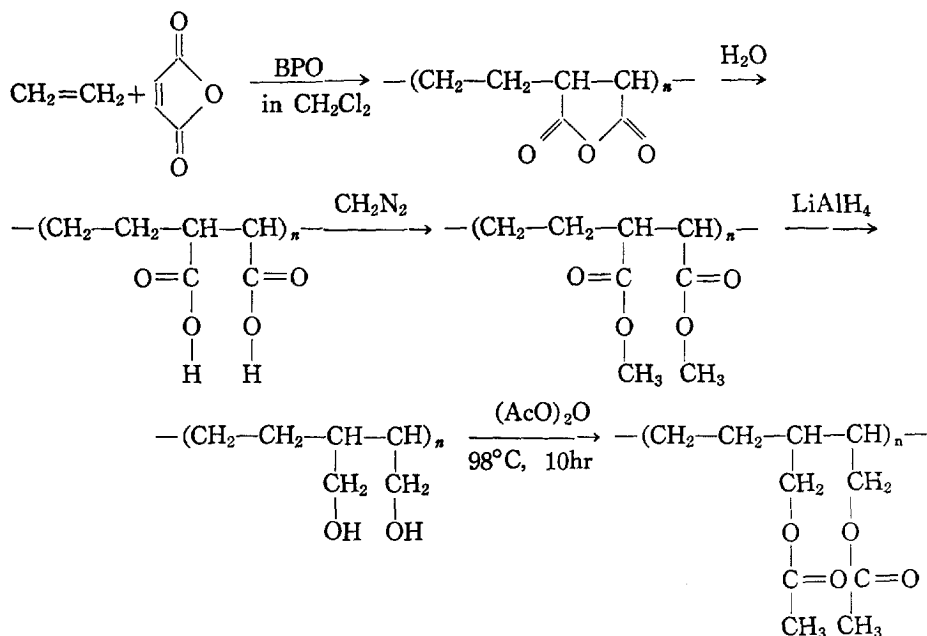
H-H PVC의 IR 스펙트럼은  $1330\text{cm}^{-1}$ 에서 강한 특성 피크가 나타난다. 또한 H-H PVC는 가열하면  $170^\circ\text{C}$ 에서 변색되기 시작하는 것으로 보아 H-T PVC 보다 내열성이 좋지못함을 알 수 있다.

### 2-3. H-H Poly(allyl acetate)<sup>11</sup>

H-H Poly(allyl acetate) (이하 H-H PAAC)는 Otsu 등<sup>12)</sup>이 공중합한 방법에 따라 에틸렌과 무수말레산을 교대 공중합한후 이 공중합체를 가수분해, 에스테르화, 환원 및 아세틸화하여 합성한다.

**Table II.** PAAC의  $C^{13}$ -NMR 스펙트럼 ( $\delta$ -Value, ppm)

|          | Pendant |               |               | Main Chain  |               |
|----------|---------|---------------|---------------|-------------|---------------|
|          | C=O     | $\text{CH}_2$ | $\text{CH}_3$ | $\text{CH}$ | $\text{CH}_2$ |
| H-H PAAC | 170.6   | 64.5          | 20.5          | 39.0        | 26.5          |
| H-T PAAC | 170.5   | 66.5          | 20.5          | 32.7        | 35.5          |



H-T PAAC도 H-T Poly (methyl acrylate)를 H-H PAAC 제조지와 마찬가지로 환원, 아세틸화하면 얻을 수 있다.

H-H PAAC의 IR, NMR 스펙트럼은 H-T PAAC와 별 차이가 없으나  $C^{13}$ -NMR 스펙트럼은 상당한 차이가 있다.

Fig. 2는 각각 다른 온도에서 중합한 H-T PAAC의  $C^{13}$ -NMR 스펙트럼을 나타낸 것인데 중합 반응온도가 높을수록 H-H PAAC의 특성 피크가 강하게 나타나고 있다. 즉 H-T PAAC도 H-T poly(vinyl acetate)<sup>5</sup>와 마찬가지로 중합 반응온도가 높을수록 H-H PAAC의 비율이 증가한다.

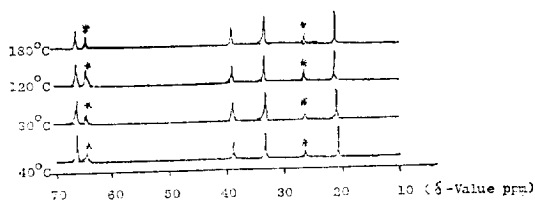


Figure 2. 중합반응 온도 40, 80, 120 및 180°C에서 중합한 H-T PAAC의  $C^{13}$ -NMR 스펙트럼.  
(\*: H-H PAAC 특성 피크)

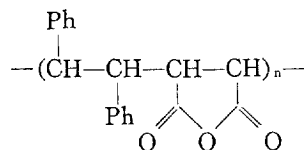
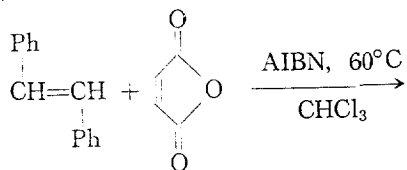
Matsumoto<sup>11</sup>는 식 (1)로부터 H-T PAAC에 포함된 H-H PAAC의 비율을 계산한 결과 40°C에서는 7.5%, 180°C에서는 19% 정도임을 알았으며 H-H PAAC의 비율은 중합 반응 온도에 비례하여 증가하였다.

H-H PAAC (%)

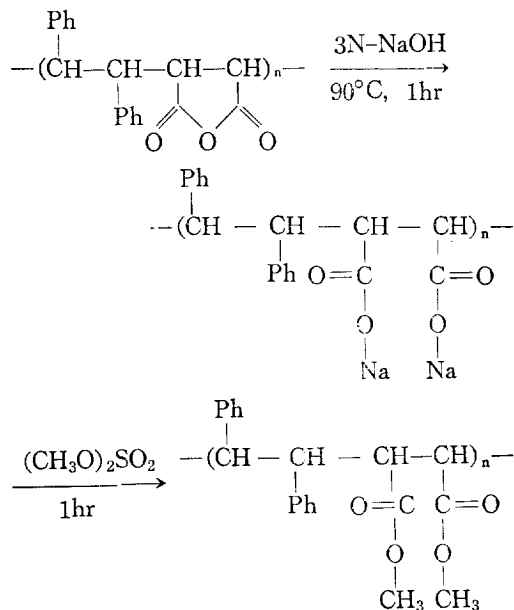
$$= \frac{\text{H-H Pendant } CH_2 \text{ 피크 면적}}{\text{전체 Pendant } CH_2 \text{ 피크 면적}} \times 100 \quad (1)$$

## 2-4. H-H Poly(methyl cinnamate)<sup>6</sup>

H-H Poly(methyl cinnamate) (이하 H-H PMC) 스티렌과 무수말레인산을 공중합하여 교대 공중합체를 얻은 후 이 공중합체를 에스테르화하면 합성된다.



그러나 교대공중합체는 NaOH 용액에만 녹으므로 90°C에서 1 시간 정도 3N-NaOH 용액으로 처리하여 H-H poly(sodium cinnamate)로 만들어서 과량의 dimethyl sulfate로 에스테르화한다.



Trans-methyl cinnamate를 AIBN이나 BPO로 라디칼 중합하여 얻은 H-T PMC와 H-H PMC의 IR, NMR 스펙트럼은 뚜렷한 차이가 없으며 두 형태의 폴리머는 모두 무정형이나 DSC에 의한 Tg 측정이 거의 불가능하다. H-H PMC의 내열성은 H-T PMC 보다 나쁘며 (Table III), 열분해 생성물은 두 경우 모두 모노머인 methyl cinnamate가 가장 많이 생성되나 (Table IV) H-H PMC는 공중합 모노머 및 그 유도체도 상당량 생성되는 것으로 보아 H-H PMC는 H-T PMC 보다 복잡한 열분해 반응을 거치는 것으로 생각되는데 열분해 반응 기구에 대해서는 뒤에서 별도로 설명하기로 한다.

H-H PMC는 상온에서도 pyridine, trifluoroacetic acid에 잘 녹을 뿐 아니라 가열하면 DMF, dimethyl acetamide, chlorobenzene에도 3~5%

Table III. PMC의 열분해온도

|               | H-H PMC | H-T PMC |
|---------------|---------|---------|
| 분해개시온도 (°C)   | 352     | 360     |
| 최대분해진행온도 (°C) | 376     | 410     |

(측정 : TGA, 승온속도 : 5°/분)

**Table IV.** PMC의 열분해 생성물의 상대적 몰비

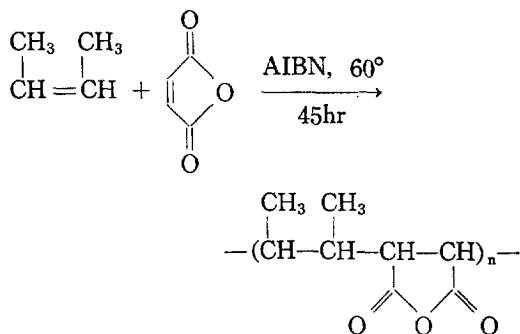
|         | CO <sub>2</sub> | CH <sub>3</sub> -OH | CH <sub>3</sub> C-OCH <sub>3</sub> | DM, DMF <sub>u</sub> | MC  | STB |
|---------|-----------------|---------------------|------------------------------------|----------------------|-----|-----|
| H-H PMC | 4               | 0                   | 1.8                                | 18                   | 90  | 18  |
| H-T PMC | 10              | 10                  | 2.0                                | 0                    | 100 | 0   |

DM ; Dimethyl maleate, DMFu ; Dimethyl fumalate  
MC ; Methyl cinnamate, STB ; Stilbene

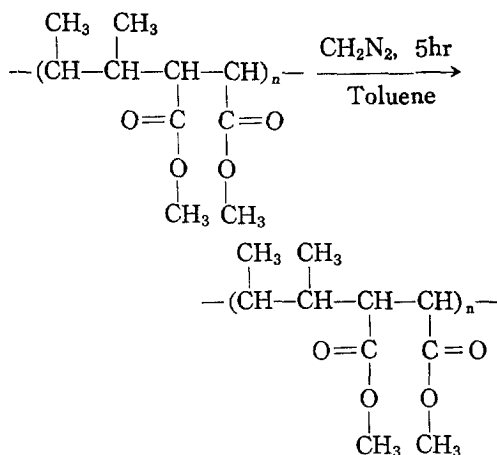
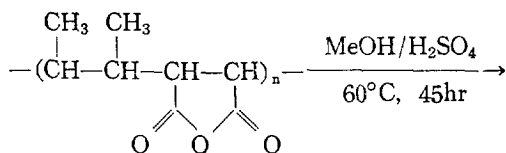
정도 녹지만 H-T PMC는 trifluoroacetic acid와 dichloroacetic acid에만 녹는다.

### 2-5. H-H Poly(methyl crotonate)<sup>13</sup>

H-H Poly(methyl crotonate) (이하 H-H PM-CR)은 Imoto 등<sup>14</sup>이 공중합한 방법에 따라 시스-2-부텐과 무수말레산을 벤젠이나 클로로포름과 같은 용매하에서 공중합하여 교대공중합체를 만든 다음 에스테르화하면 합성된다.

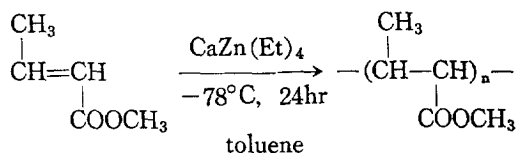


그러나 교대중합체는 용매에 잘 녹지않아 직접 에스테르화가 어려우므로 다음과 같이 두단계로 에스테르화한다.



교대공중합체와는 대조적으로 H-H PMCR 은 벤젠, 톨루엔, dimethyl formamide, trifluoro acetic acid, dichloroacetic acid에 잘 녹는다.

H-T PMCR trans-methyl crotonate를 음이온 중합하면 얻을 수 있다<sup>15</sup>.



두종류의 PMCR의 IR 스펙트럼은 뚜렷한 차이가 없으나 NMR 스펙트럼은 다소 차이가 있다. 즉 H-H PMCR은 0.5ppm (C-methyl), 1.5ppm (methine) 및 2.3ppm (carboxy methyl)에서 NMR 스펙트럼이 나타나며 H-T PMCR은 0.5, 2.1 및 3.4ppm에서 나타난다.

또한 H-H PMCR은 T<sub>g</sub>가 95°C인 무정형인데 H-T PMCR은 DSC상에 T<sub>g</sub>가 나타나지 않으며 결정형이다.

Table V에서 보는 바와 같이 PMCR 도 PMC와 마찬가지로 H-H PMCR이 H-T PMCR 보다 내열성이 좋지 않다.

Table V. PMCR의 열분해 온도

|               | H-H PMCR | H-T PMCR |
|---------------|----------|----------|
| 분해개시온도 (°C)   | 336      | 346      |
| 최대분해진행온도 (°C) | 383      | 410      |

PMCR을 열분해하면 두경우 모두 모노머인 methyl crotonate가 생성되며 특히 H-H PMCR

은 공중합 모노머 및 그 유도체도 일부 생성되는 것으로 보아 H-T PMCR 보다 복잡한 열분해 반응기구를 갖는 것으로 생각된다 (Table VI).

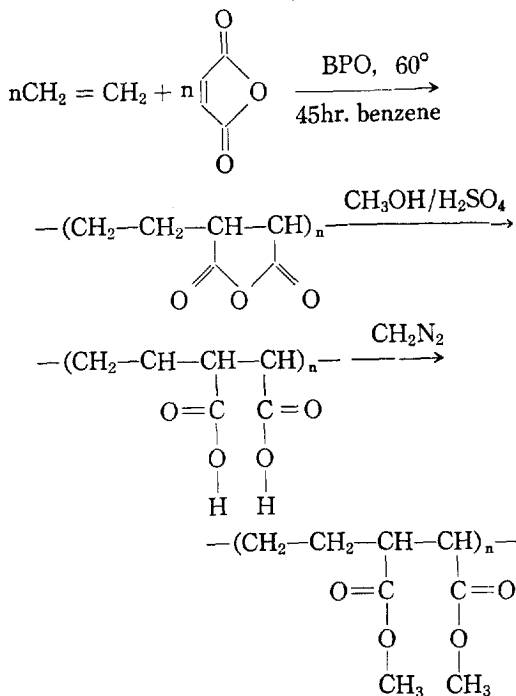
Table VI. PMCR의 열분해 생성물의 상대적 몰비

|          | CO <sub>2</sub> | CH <sub>3</sub> -OH | Cis-butene-2 | Methyl crotonate | DM, DMFu | Non-volatile char |
|----------|-----------------|---------------------|--------------|------------------|----------|-------------------|
| H-H PMCR | 3.0             | 3.0                 | 0.6          | 1                | 0.5      | 36                |
| H-T PMCR | 2.6             | 1.8                 | 0            | 4.6              | 0        | 20                |

DM ; Dimethyl maleate, DMFu ; Dimethyl fumaleate

## 2-6. H-H Poly(methyl acrylate)<sup>16</sup>

H-H Poly (methyl acrylate) (이하 H-H PMA) 는 에틸렌과 무수말레산을 교대 공중합시킨 다음 H-H PMCR 제조때와 같이 두단계로 에스테르화하여 합성할 수 있다.



H-T PMA는 methyl acrylate를 AIBN 등으로 라디칼중합을 쉽게 얻을 수 있다.

H-H PMA는 T<sub>g</sub>가 31°C로서 H-T PMA의 7°C보다 더 높으며, PMC나 PMCR은 H-H 구조가 내열성이 나쁘나 PMA는 H-H나 H-T의 내열성이 비슷한 것이 특징적이다 (Table VII).

Table VII. PMA의 열분해 온도

|                | H-H PMA | H-T PMA |
|----------------|---------|---------|
| 열분해개시온도 (°C)   | 368     | 372     |
| 최대열분해진행온도 (°C) | 418     | 419     |

H-H PMA를 열분해하면 H-H PMC에 비해 모노머 (methyl acrylate)의 생성이 적고 CO<sub>2</sub>나 methanol이 상대적으로 많이 생성되는데 이것은 최대열분해 진행온도가 H-H PMC 보다 약 50°C 정도 높기 때문이다.

또한 PMC나 PMCR과 달리 공중합 모노머나 그 유도체는 거의 생성되지 않고 methyl crotonate, allyl acetate 등과 같은 methyl terminating fragment가 다소 생성되는 것도 특이한 점이다 (Table VIII).

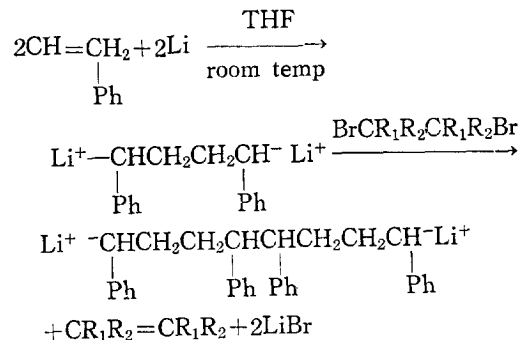
Table VIII. PMA의 열분해 생성물의 상대적 몰비

|         | CO <sub>2</sub> | CH <sub>3</sub> -OH | CH <sub>3</sub> C-OCH <sub>3</sub> | MA | MMA | AAC | MCR |
|---------|-----------------|---------------------|------------------------------------|----|-----|-----|-----|
| H-H PMA | 8               | 4                   | 0.2                                | 1  | —   | 0.5 | 0.2 |
| H-T PMA | 6               | 2.8                 | 0.1                                | 4  | 0.4 | —   | —   |

MA ; Methyl acrylate, MMA ; Methyl methacrylate  
AAC ; Allyl acetate, MCR ; Methyl crotonate

## 2-7. H-H Polystyrene

Richard 등<sup>17</sup>은 vicinal dihalide 존재 하에서 styrene dimer dianion의 단계적 중합에 의한 H-H polystyrene (이하 H-H PS)의 합성을 시도 하였다.



<단 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>=H, Ph, CH<sub>3</sub>, F>

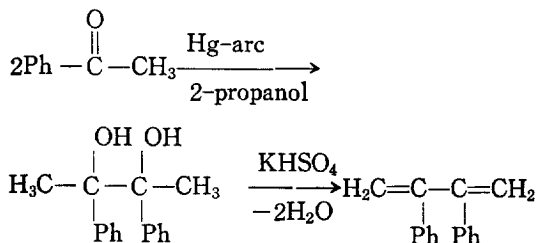
그러나 부산물로 생긴 올레핀과 스티렌이 반응

하여 addition product가 다소 생성되기 때문에 순수한 H-H PS를 얻기 어렵다.

Vogl 등<sup>18</sup>은 2,3-diphenyl butadiene을 1,4-중합하여 poly(2,3-diphenyl butadiene)을 얻고 이것을 환원시킴으로써 순수한 H-H PS를 합성하였는데 구체적인 반응내용은 다음과 같다.

#### (a) 2,3-Diphenyl butadiene의 제조

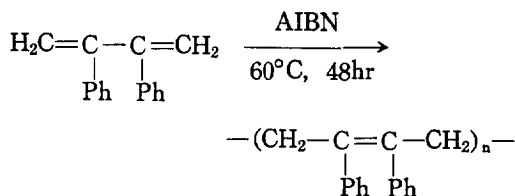
2-Propanol 용매에서 acetophenone을 photo-dimerization 한후 potassium hydrogen sulfate로 탈수시킨다.



광원 : medium pressure Hg-arc

#### (b) 2,3-Diphenyl butadiene의 1,4-중합

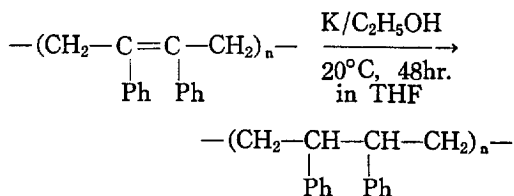
AIBN 등으로 라디칼 중합한다.



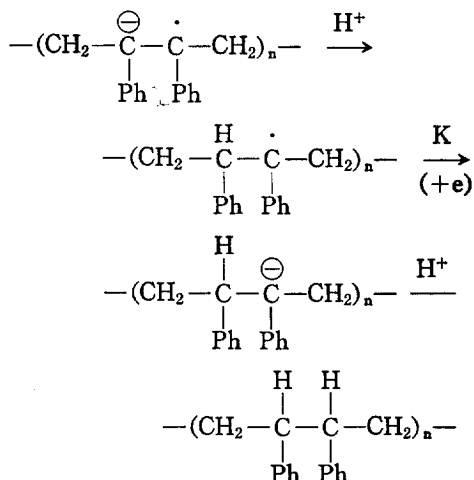
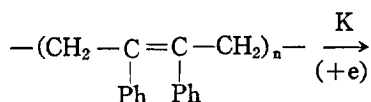
#### (c) Poly (2,3-diphenyl butadiene)의 환원

반응에 의한 H-H PS 제조

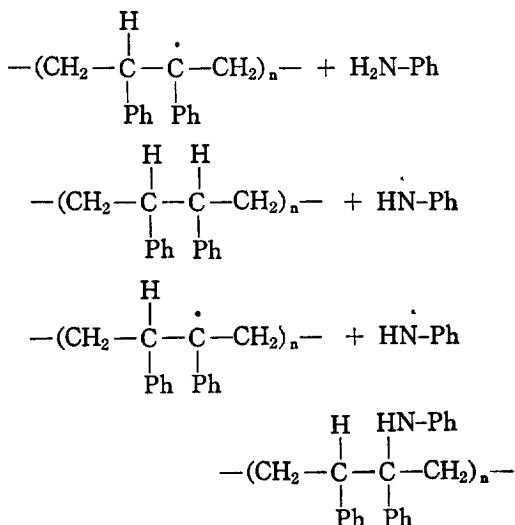
THF 용매에서 potassium/ethanol로 환원하면 H-H PS가 얻어지며



환원반응의 반응기구는 다음과 같다.

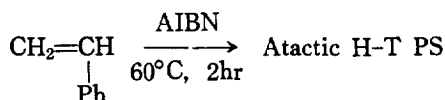


Poly (2,3-diphenyl butadiene)은 potassium/aniline을 사용하여 환원시킬 수도 있으나 aniline의 일부가 폴리머에 혼입되기 때문에 순수한 H-H PS를 얻을 수 없다.

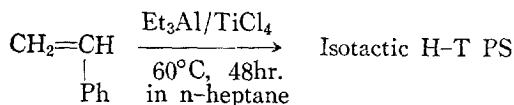


또한 Pd/C와 같은 촉매하에서 수소로 환원시키려면 폴리머와 거의 같은량의 촉매가 필요하며 이중결합뿐만 아니라 벤젠핵도 환원되기 때문에 이 방법 역시 순수한 H-H PS만을 얻을 수 없다.

Atactic H-T PS는 스티렌 모노머를 AIBN 등으로 라디칼 중합하여 합성하며



Ziegler-Natta 촉매로 중합하면 isotactic H-T PS를 얻을 수 있다.



결정형인 isotactic H-T PS의 IR 스펙트럼은 1062cm<sup>-1</sup>와 1071cm<sup>-1</sup>에서 특성 피크가 나타나는데 H-H PS는 무정형인 Atactic H-T PS와 마찬가지로 1069cm<sup>-1</sup>에서 단일 피크만 나타나는 것으로 보아 H-H PS는 무정형임을 알 수 있다.

Table IX는 PS의 C<sup>13</sup>-NMR 스펙트럼을 표시한

Table IX. PS의 C<sup>13</sup>-NMR 스펙트럼 ( $\delta$ value ; ppm)

|   | H-H PS | Atactic H-T PS | Isotactic H-T PS |
|---|--------|----------------|------------------|
| 1 | 144.3  | 145.3          | 147.0            |
| 2 | 130.8  | 130.5          | 130.7            |
| 3 | 127.8  | 128.1          | 127.6            |
| 4 | 124.9  | 125.5          | 125.0            |
| 5 | 49.7   | 42.7           | 43.0             |
| 6 | 28.9   | 38.9           | 39.5             |

것인데 H-H PS의  $\alpha, \beta$ -carbon의 chemical shift가 두 종류의 H-T PS와 크게 차이가 나는 것으로 보아 steric effect를 많이 받는 것으로 생각된다.

Table X, XI에서 보는 바와 같이 다른 H-H 폴리머와 달리 H-H PS의 Tg와 열분해 온도가 H-T PS와 거의 비슷한 것도 흥미있는 일이다.

Table X. PS의 Tg

|         | H-H PS | Atactic H-T PS | Isotactic H-T PS |
|---------|--------|----------------|------------------|
| Tg (°C) | 97     | 98             | 92               |

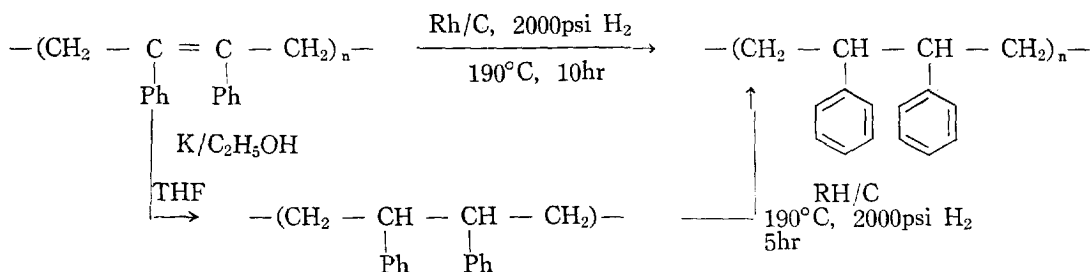
Table XI. PS의 열분해 온도

|               | H-H PS | Atactic H-T PS | Isotactic H-T PS |
|---------------|--------|----------------|------------------|
| 분해개시온도 (°C)   | 347    | 337            | 357              |
| 최대분해진행온도 (°C) | 397    | 398            | 403              |

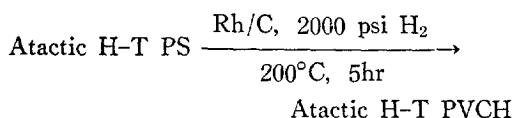
(측정 : TGA, 승온속도 : 5°C/분)

## 2-8. H-H Poly (vinyl cyclohexane)<sup>19</sup>

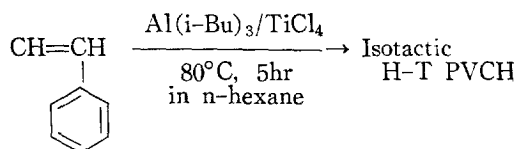
H-H Poly (vinyl cyclohexane) (이하 H-H PVCH)는 poly (2,3-diphenyl butadiene)을 촉매하에서 수소로 환원하거나 H-H PS를 환원시켜 합성한다.



Atactic H-T PS를 촉매 하에서 환원하면 atactic H-T PVCH를 얻을 수 있으며



Vinyl cyclohexane을 Ziegler-Natta 촉매로 중합하면 isotactic H-T PVCH를 합성할 수 있다.



Atactic H-T PVCH와 isotactic H-T PVCH의 IR 스펙트럼은 885 및 891cm<sup>-1</sup>에서 특성 피크가 나타나지만 H-H PVCH는 890cm<sup>-1</sup>에서만 흡수가 나타나며 H-H PVCH의 Tg는 88°C로서 at-

actic H-T PVCH의 138°C나 isotactic H-T PVCH의 127°C 보다 40~50°C 낮다.

그리고 isotactic H-T PVCH는 결정형이나 H-H PVCH는 atactic H-T PVCH와 마찬가지로 무정형이다.

TableXII에서 보는 바와 같이 H-H PVCH의 내열성은 H-T PVCH와 거의 같으며 PVCH의 최대분해진행온도가 PS보다 약 40°C 정도 높은 것으로 보아 PVCH가 PS보다 다소 안정함을 알 수 있다.

TableXII. PVCH의 열분해온도

|               | H-H<br>PVCH | Atactic<br>H-T<br>PVCH | Isotactic<br>H-T<br>PVCH |
|---------------|-------------|------------------------|--------------------------|
| 분해개시온도 (°C)   | 366         | 368                    | 379                      |
| 최대분해진행온도 (°C) | 433         | 441                    | 449                      |

### 3. H-H 폴리머의특성고찰

지금까지 알려진 H-H 폴리머가 별로 많지 않기 때문에 H-H 폴리머의 특성을 체계적으로 평가하기는 어려우나 개략적인 경향은 다음과 같다.

#### 3-1. 분광학적 특성

H-H 폴리머는 분자구조가 H-T 폴리머와 차이가 있으므로 IR, NMR 및  $C^{13}$ -NMR 스펙트럼에서 특성 피크들을 볼 수 있다. 특히 IR이나 NMR 스펙트럼은 PMC<sup>6</sup>나 PMCR<sup>13</sup>과 같이 H-H와 H-T 폴리머의 차이를 볼 수 없는 경우도 있으나 PAAC<sup>11</sup>과 PS<sup>18</sup>에서 보는 바와 같이  $C^{13}$ -NMR 스펙트럼에서는 뚜렷한 차이를 볼 수 있으므로  $C^{13}$ -NMR을 이용한 H-H 폴리머의 구조확인이 많이 활용될 것으로 생각된다.

#### 3-2. Morphology

알려진 바와 같이 atactic H-T 폴리머는 주로 무정형이며 isotactic H-T 폴리머는 결정형이다. 현재까지 보고된 H-H 폴리머의 X-ray 분석 결과에 의하면 대부분의 H-H 폴리머는 무정형이다.

#### 3-3. Tg

PMA는 H-H 구조가 H-T 구조보다 Tg가 높고<sup>16</sup> PVC<sup>9</sup>와 PS<sup>18</sup>는 비슷하며 PP<sup>7</sup>및 PVCH<sup>19</sup>는 H-H 구조가 오히려 낮다.

일반적으로 Tg는 분자의 유연성이 적고, 치환기의 부피와 극성이 클수록 높다. H-H 폴리머의 Tg는 아직까지 보고된 자료가 많지않아서 정확한 평가가 어렵지만, H-H 구조로 인한 분자의 유연성 증가효과와 치환기가 인접함으로 인한 극성증가 효과의 상대적 크기에 따라 결정되는 경향이 있다<sup>19</sup>.

즉 치환기의 극성이 큰 PMA는 H-H 구조로 인한 극성증가가 분자의 유연성증가 효과보다 크기 때문에 H-H 구조의 Tg가 H-T 보다 높으며 치환기와 부피가 크고 극성도 별로 크지 않는 PVC나 PS는 두 효과가 비슷하기 때문에 Tg가 거의 같다. 반대로 치환기의 극성이 아주 작은 PP와 PVCH는 분자의 유연성증가 효과가 극성증가 효과보다 커서 H-H 구조의 Tg가 H-T 보다 낮다.

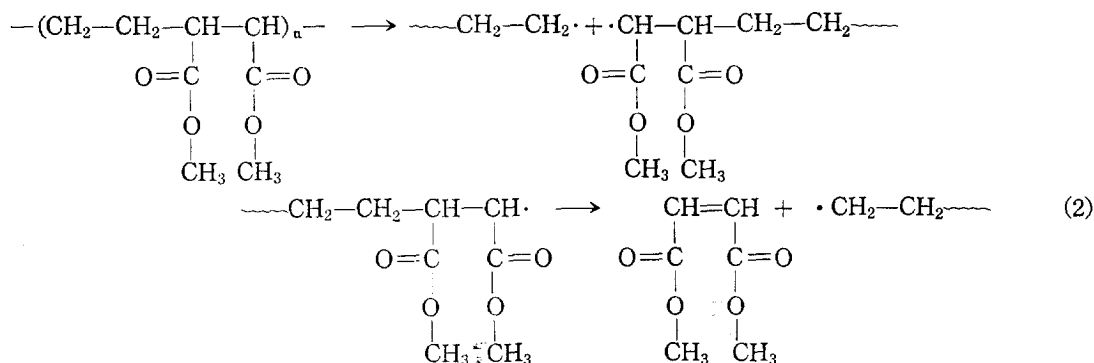
#### 3-4. 열분해온도(내열성)

PMC와 PMCR은 H-H 폴리머의 열분해 온도가 H-T 폴리머보다 낮으며 PMA, PS 및 PVCH는 비슷하다. 즉  $\alpha, \beta$ -disubstituted 구조에서는 H-H 폴리머의 내열성이 H-T 폴리머 보다 나쁜 경향이 있다.

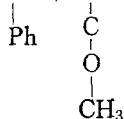
#### 3-5. 열분해 생성물

PMC<sup>6</sup>와 PMCR<sup>13</sup>을 열분해하면 모노머 생성비율이 크나 PMA는 별로 생성되지 않고 methylated polymeric fragment가 다소 생성된다.

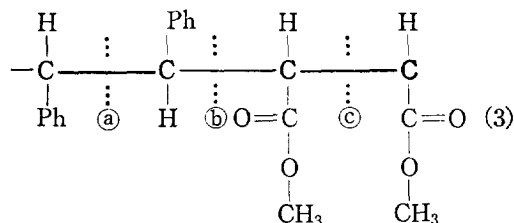
이것은 PMC와 PMCR의 열분해로 생성되는 라디칼은 페닐기가 치환되어 있어서 안정하기 때문에 모노머 생성이 용이하나, PMA<sup>16</sup>는 반응성이 큰 methylene group의 라디칼이 생성되고 (식(2))이 라디칼이 다른 분해물질로 부터 수소를 탈취하여 allyl acetate나 methyl crotonate와 같은 methyl terminated fragment가 생기기 때문이다.



H-H PMC와 H-H PMCR의 열분해 생성물에는 공중합모노머나 그유도체들이 포함되어 있는데 이것은 H-H PMC나 H-H PMCR이 H-T PMC나 H-T PMCR보다 복잡한 열분해과정을 거친다는 것을 뜻한다. 즉 PMC의 경우 H-T PMC는 분자쇄의 일차분해가 어디서 일어나든지에 관계없이  $-\text{CH}$ 와  $\text{CH}-$  사이의 분해뿐이나 H-H

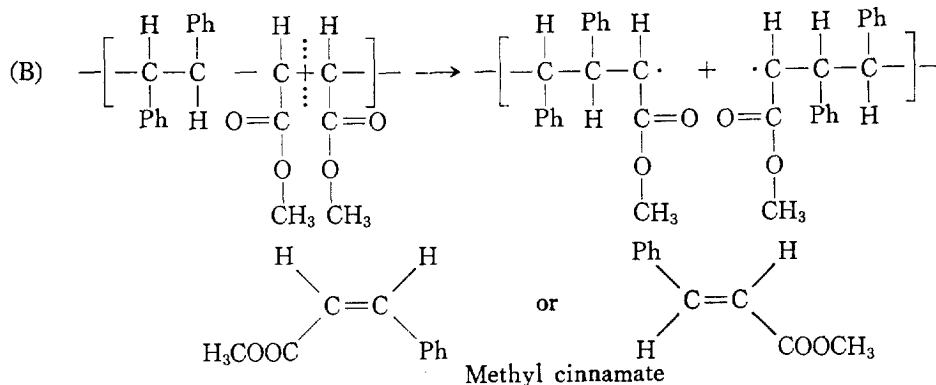
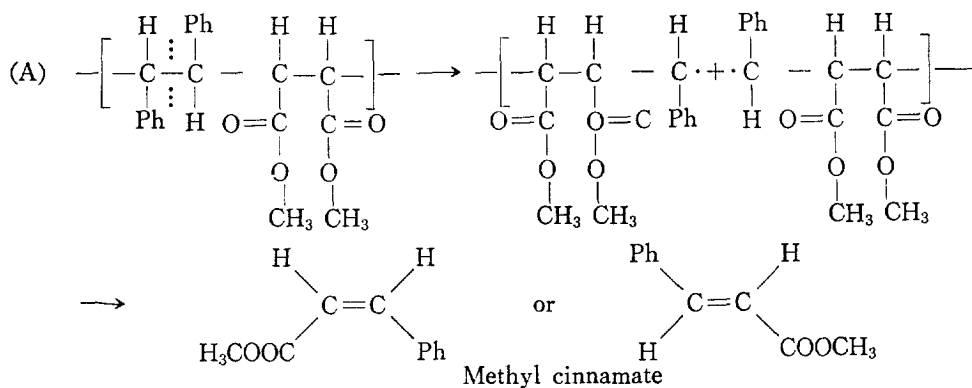


일어날수 있다.



H-H PMC의 열분해도 공중합 모노머나 그유도체가 생성되는 열분해 반응기구는 Fig.3와 같이 생각된다<sup>6</sup>.

PMC는 식 (3)과 같이 a, b, c 세가지 분해가



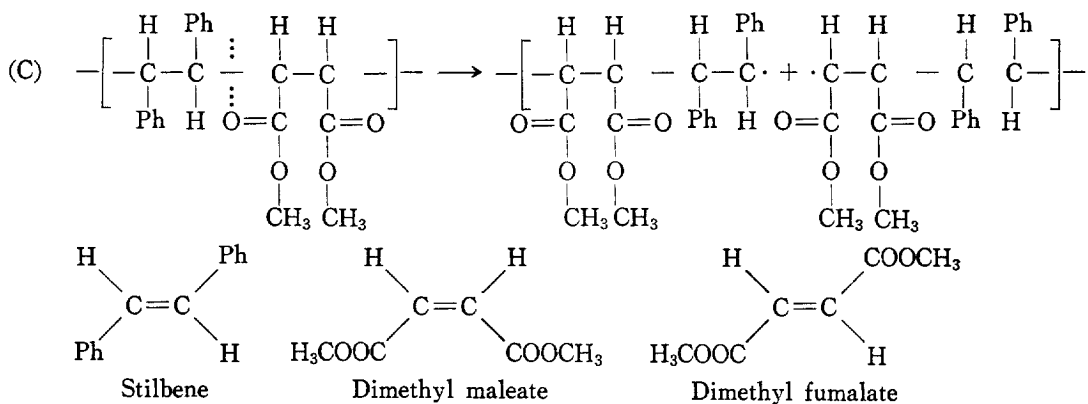


Figure 3. H-H PMC 의 열분해 반응기구

이상에서 살펴본 바와 같이 H-H 폴리머는 H-T 폴리머와 다른 특성을 가지고 있으므로 향후에도 합성방법과 특성에 대한 활발한 연구가 진행될 것으로 예상된다.

#### 참 고 문 헌

1. D.G. Hawthorne and D. H. Solomon, *J. Polym. Sci., Polym. Sym.*, **55**, 211 (1976).
2. (a) J.L. McClanahan and S.A. Previteva, *J. Polym. Sci., Pt. A* **3**, 3919 (1965).  
(b) T. Otsu, A. Shimizu and M. Imoto, *J. Polym. Sci., Pt. A* **3**, 615 (1965).
3. C.W. Wilson III. and E.R. Santee Jr., *J. Polym. Sci., Pt. C* **8**, 97 (1965).
4. C.A. Hargreaves IV. and D.C. Thompson, "Encyclopedia of Polymer Science and Technology," **3**, 705 (1964).
5. P.J. Flory and F.S. Leutner, *J. Polym. Sci.*, **3**, 880 (1948).
6. T. Tanaka and O. Vogl, *Polymer J.*, **6**, 522 (1974).
7. G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mazzanti, I. Pasquon, A. Valvassori and A. Zambelli, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 3343 (1961).
8. D. Khlok, Y. Deslandes and J. Prud'homme, *Macromolecules*, **9**, 809 (1976).
9. F.E. Bailey Jr., J.P. Henry, R.D. Lundberg and J.M. Whelan, *J. Polym. Sci., Pt. B*, **2**, 447 (1964).
10. Reding, F.P., E.R. Walter and F.J. Welch, *J. Polym. Sci.* **56**, 225 (1962).
11. Akira Matsumoto, Kunio Iwanami and Masayoshi Oiwa, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **18**, 211 (1980).
12. T. Otsu, S. Aoki and R. Nakatani, *Macromol. Chem.*, **134**, 331 (1970).
13. T. Tanaka and O. Vogl, *J. Macromol. Sci., Chem.*, **A8**, 1299 (1974).
14. T. Otsu, A. Shimizu and M. Imoto, *J. Polym. Sci., Pt. B*, **2**, 973 (1964).
15. T. Tsuruta, T. Makimoto and K. Tanabe, *Macromol. Chem.*, **114**, 182 (1968).
16. T. Tanaka and O. Vogl, *J. Macromol. Sci., Chem.*, **A8**, 1059 (1974).
17. D.H. Richards and N.F. Scilly, *Chem. Commun.*, 1515 (1968).
18. H. Inoue, M. Helbig and O. Vogl, *Macromol.* **10**, 1331 (1977).
19. M. Helbig, H. Inoue and O. Vogl, *J. Polym. Sci., Polym. Sym.*, **63**, 329 (1978).
20. E. Machal, H. Benoit and O. Vogl, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **16**, 949 (1978).
21. J. Strazielle, B. Benoit and O. Vogl, *Eur. Polym. J.*, **14**, 331 (1978).