

## 폴리히드라존계 킬레이트 고분자의 합성과 특성

金楨洙<sup>†</sup> · 李榮雨 · 李斗熙

충북대학교 공과대학 화학공학과

(1985. 4. 30 접수)

## Synthesis and Characterization of Chelated Polymers of Polyhydrazones

Kong Soo Kim<sup>†</sup>, Yong Woo Lee and Doo Hee Lee

Department of Chemical Engineering, Chung Buk University,

Cheongju 310, Korea

(Receive March 30, 1985)

**요 약.** *p*-, *m*-, *o*-phthalaldehyde 및 5,5'-methylene-*bis*-salicyl aldehyde (PPTA, MPTA, OPTA, MBSA)와 5,5'-methylene-*bis*-salicylic dihydrazide, terephthalic dihydrazide 및 sebacic dihydrazide (MBSDH, TDH 및 SDH) 등의 디히드라지드 화합물을 DMF-CH<sub>3</sub>COOH 혼합용액 중에서 축합중합반응으로 몇가지 새로운 폴리히드라존을 합성하였다. 합성한 폴리히드라존과 그의 금속 킬레이트의 용해성, 흡수스펙트럼 및 열적성질에 대하여 검토하였다. OPTA와 MBSDH의 반응으로 얻어진 폴리히드라존을 제외한 폴리히드라존과 그의 금속킬레이트는 일반적으로 보통 유기용매에 불용성이었다. 폴리히드라존의 중량열분석 결과 250~350°C 사이에서 10%의 중량감소가 일어났고 500°C에서 32.5~62.5% 범위의 잔유중량을 나타내었다. 합성한 폴리히드라존 중에서 PPTA-MBSDH(IIa) 및 MBSA-MBSDH(IIIa)가 열분해온도가 비교적 높았으며 IIa의 금속킬레이트에 있어서는 Zn(II)-IIa > Ni(II)-IIa > Co(II)-IIa > Cu(II)-IIa의 순서로 열분해온도가 저하되었다.

**ABSTRACT.** A new class of polyhydrazones has been synthesized by the solution polycondensation from equimolecular amounts of aromatic dialdehydes such as *para*, *meta*, *ortho*-phthalaldehyde, 5,5'-methylene-*bis*-salicyl aldehyde (PPTA, MPTA, OPTA, MBSA) and dihydrazides, 5,5'-methylene-*bis*-salicylic dihydrazide (MBSDH), terephthalic dihydrazide (TDH), sebacic dihydrazide (SDH) in DMF-CH<sub>3</sub>COOH solution. The solubility characteristics, spectral, and thermal properties of the synthesized polyhydrazones and their metal chelates were also studied. These polyhydrazones and their metal chelates except the polyhydrazone prepared from OPTA-MBSDH were generally insoluble in common organic solvents. The thermogravimetric analysis of polyhydrazones showed 10% weight losses at 250~350°C and residual weight at 500°C were 32.5~62.5%. The decomposition temperature of higher relatively, and the metal chelates decrease in the following orders: Zn(II)-IIa > Ni(II)-IIa > Co(II)-IIa > Cu(II)-IIa.

### I. 서 론

최근에 금속이온들과 킬레이트를 생성할 수 있는 특성있는 고분자물이 많이 개발되고 고분

자 금속킬레이트에 관한 연구<sup>1~5</sup>가 많이 이루어지고 있다.

지금까지 알려진 킬레이트 고분자 중에서 특히 폴리히드라지드<sup>6~10</sup> 및 폴리 Schiff 염기<sup>11</sup> 등의

킬레이트 고분자물은 열안정성이 비교적 우수하기 때문에 중요시되고 있다.

Frazer<sup>9, 12, 13</sup> 등은 디카르복실산 염화물과 디히드라지드의 저온용액 축합방법으로 합성되는 폴리히드라지드의 열적특성에 관한 연구로부터 지방족 고분자물이 방향족 고분자물에 비하여 유연성이 기대되거나 열안정성이 떨어진다는 사실을 밝힌 바 있으며, 금속이온들과 형성한 고분자금속킬레이트의 필름 또는 섬유 특성 상에 관하여 연구한 바 있다.

한편, Vogel, Marvel<sup>14~17</sup> 등은 디알데히드와 디아민의 용액축합중합방법으로 생성되는 폴리 Schiff 염기의 킬레이트의 열안정성 및 각종 화학 반응 촉매작용 특성에 관하여 보고하였다.

이밖에도 저자들은 내열성 폴리아미드계 킬레이트 고분자의 합성과 열적특성에 관한 연구결과를 보고한 바 있다.<sup>18</sup>

따라서 본 연구에서는 방향족 디알데히드와 몇 가지 디히드라지드류와의 용액축합반응으로 폴리히드라존을 합성하였으며, 금속이온들과 반응시켜 이들 고분자물의 금속킬레이트를 제조하고 이들의 열적성질을 포함하는 일반적인 물성을 검토하는 연구를 수행하였다.

## II. 실험

### 1. 시약

본실험에서 사용한 시약중 *p*-, *m*- 및 *o*-phthalaldehyde(PPTA, MPTA 및 QPTA)는 일급시약을 사용하였고, 5,5'-methylene-bis-salicylaldehyde(MBSA)는 Marvel, Tarköy<sup>19</sup>의 방법으로 합성하였고, 5,5'-methylene-bis-salicylic dihydrazide(MBSDH)는 Frazer<sup>9, 20</sup>의 방법으로 합성하여 사용하였다. 또한, DMF 를 포함하는 모든 유기용매는 건조한 후 재증류하여 사용하였고, 금속염을 비롯한 다른 시약은 일급시약을 그대로 사용하였다.

### 2. 모델화합물의 합성

1.34g(0.01 mole)의 PPTA, MPTA, OPTA 또는 1.82g(0.01mole)의 MBSA 를 각각 취하고 2.72g(0.02mole)의 benzoic hydrazide를 가하여 DMF 75ml 및 초산 25ml의 혼합용매에 녹이고,

1 시간동안 가열하여 환류시킨 후 실온으로 냉각하였다.

침전물을 여과하고 DMF로 재결정하여 증류수로 충분히 씻어준 다음, 80°C에서 24시간동안 진공건조하였다.

### 3. 폴리히드라존의 합성

3.35g(0.025 mole)의 PPTA, MPTA 및 OPTA 또는(0.025 mole)의 MBSA 를 각각 취하여 DMF 75ml에 녹이고 같은 몰농도에 해당하는 MBSDH, TDH 및 SDH 를 초산 25ml에 녹인용액을 각각 가한 다음 질소 기류하에 교반하면서 2 시간동안 80~85°C로 가열하여 환류시켰다. 반응 혼합용액을 증류수 500ml에 조금씩 가하여 생성되는 침전물을 여과하고 DMF에 비교적 잘용해되는 축합중합물, IIb(MPTA-MBSDH), IIc(OPTA-MBSDH), IIIb(MBSA-TDH) 및 IIIc(MBSA-MBSDH)는 DMF에 녹이고 활성탄으로 처리한 다음 메탄올수용액(1:4)을 조금씩 가하여 재침전시켜 정제하였고, 잘 용해되지 않는 IIa(PPTA-MBSDH) 및 IIIa(MBSA-MBSDH)는 DMF로 48시간동안 추출한 다음 아세톤으로 씻어주고 80°C에서 24시간동안 진공건조 하였다.

### 4. 금속킬레이트화 반응

1.03g(2.5mmole)의 IIa, IIb, IIc 또는 1.33g(2.5mmole)의 IIIa 등의 폴리히드라존을 압력계가 부착된 Pyrex 가압반응관에 취하고, DMF 25ml에 용해 또는 분산시키고 5 mmole에 해당하는 Cu, Ni, Zn, Co 등의 질산염(Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O)을 각각 DMF 25ml 및 진한암모니아수 5ml의 혼합액에 녹인 용액을 가한 다음 교반하면서 실온에서 2일간 가끔 저어주면서 방치하거나, 80~85°C에서 2 시간동안 가열하였다. 반응혼합물을 증류수 300ml에 붓고 하룻밤동안 방치한 후, 팽윤된 침전물을 여과하고 0.01M 묽은 초산으로 씻어주고 다시 증류수로 충분히 씻어준 다음 80°C에서 24시간 진공 건조하였다.

### 5. 킬레이트 고분자물의 특성시험

#### 흡수스펙트럼

합성한 모델화합물을 DMSO-d<sub>6</sub>에 녹이고 그 용액의 NMR 스펙트럼을 NMR Spectrophotometer

(JEOL, PMX 60)를 사용하여 조사하였고, 모델 화합물과 폴리히드라존을 각각 KBr pellet로 만들어 IR Spectrophotometer(Shimadzu, IR-420)를 사용하여 흡수스펙트럼을 조사하였으며, UV & VIS. Spectrophotometer(Shimadzu, UV-240)를 사용하여 고분자 시료를 conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 또는 1 N-NaOH 용액에 녹인 용액의 흡수스펙트럼을 조사하였다.

**점도측정 및 분자량 추정**

Conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>에 폴리히드라존을 일정량 녹여서 농도가 0.5g/100ml인 고분자시료 용액의 점도를 Ostwald viscometer를 사용하여 25°C에서 측정하였고, 고분자시료(IIc 및 IIIb)를 DMF에 녹여 Gel Permeation chromatograph(Waters model 150C)를 사용하여 분자량분포를 조사하여 대략적인분자량을 추정하였다.

**X-선 회절분석**

Ni-filtered Cu K<sub>α</sub> radiation을 사용한 X-선 회절계(Rigoka Geiger Flex)를 사용하여 X-선회절분석을 하였다.

**원소분석 및 열분석**

원소분석장치(Yanaco, MF-2)를 사용하여 시료의 원소분석을 하였고, Atomic Absorption Spectrometer(Shimadzu, AA- 625-11)를 사용하여 금속킬레이트의 금속함량을 정량하였으며, 열 분석장치(Shimadzu, DT-30)를 사용하여 20°C/min.의 가열속도로 질소분위기하에 DTA 및 TGA 분석을 하였다.

**III. 결과 및 고찰**

**1. 폴리히드라존의 합성**

PPTA, MPTA, OPTA 및 MBSA 등과 같은 방향족 디알데히드와 benzoic dihydrazide를 DMF 용액 중에서 축합반응시켜 schiff 염기-아미드 결합을 포함하는 모델화합물을 합성한 결과는 Table 1에서와 같다.

이들 모델화합물은 DMF, DMAC 및 DMSO 등과 같은 극성유기용매에 잘 용해되었으며, 모두 schiff 염기결합, ν<sub>CH=N</sub>에 의한 흡수대가 1500-1540cm<sup>-1</sup> 영역에서 강하게 나타났다.

또한, 디알데히드류와 MBSDH, TDH 및 SDH 등과 같은 디히드라지드의 축합중합으로 폴리히

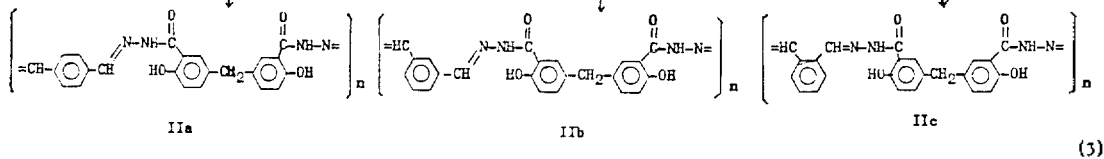
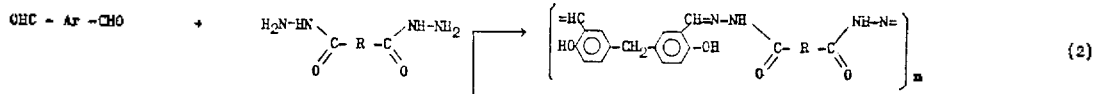
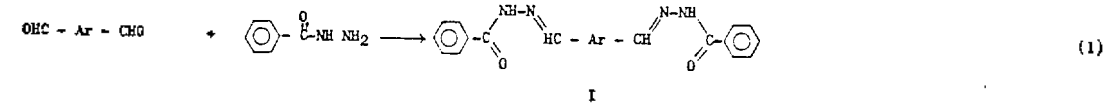
Table 1. Model compounds

Model compounds	Dialdehydes	Hydrazides	Yield (%)	mp. (°C)	Color	N		Characteristic IR band (cm <sup>-1</sup> ) ν <sub>CH=N</sub>
						Found	Calcd.	
Ia	PPTA		92.2	253	Light Brown	14.7	15.1	—
Ib	MPTA	BDH	90.5	250	White	14.2	15.1	1540
Ic	OPTA		70.0	245	Yellow	15.5	15.1	1540
Id	MBSA		95.7	284	White	11.6	11.4	1500

PPTA: *p*-phthal aldehyde, MPTA: *m*-phthal aldehyde, OPTA: *o*-phthal aldehyde, BDH:Benzoic dihydrazide.

Table 2. Synthesis of polyhydrazones

Polymers	Dialdehydes	Dihydrazides	Yield (%)	Elemental analysis (%)					
				C		H		N	
				Found	Calcd.	Found	Calcd.	Found	Calcd.
IIa	PPTA	MBSDH	96.2						
IIb	MPTA	MBSDH	98.2	66.0	66.7	4.0	4.3	12.3	13.3
IIc	OPTA	MBSDH	85.3						
IIIa	MBSA	MBSDH	89.0	65.7	67.2	4.3	4.5	9.8	10.4
IIIb	MBSA	TDH	84.3						
IIIc	MBSA	SDH	84.5	64.9	66.7	6.4	6.7	12.1	12.4



I	Ar	II	Ar	R	III	Ar	R
Ia		IIa			IIIa		
Ib		IIb			IIIb		
Ic		IIc			IIIc		
Id							$-(\text{CH}_2)_8-$

Scheme 1. Synthetic steps of polyhydrazones.

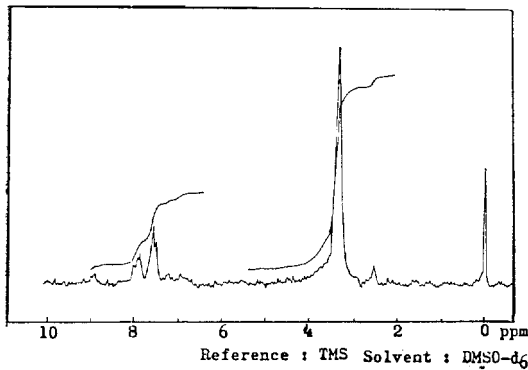


Fig. 1. NMR spectrum of model compound. Id (MBSA-BDH).

드라존의 합성반응 단계와 그 분자구조단위는 Scheme 1에서와 같다. 그리고 이들 고분자물질을 합성한 결과는 Table 2에 나타내었다.

폴리히드라존을 합성한 결과는 모델화합물에서와 마찬가지로 IIa 및 IIb의 경우가 IIc에 비하여 높은 수율로 얻어졌으며 합성한 폴리히드라존의 원소분석치는 고분자 구조단위를 기준으로 계산한 이론치에 접근하였다.

합성한 모델화합물, Id의 NMR 스펙트럼은

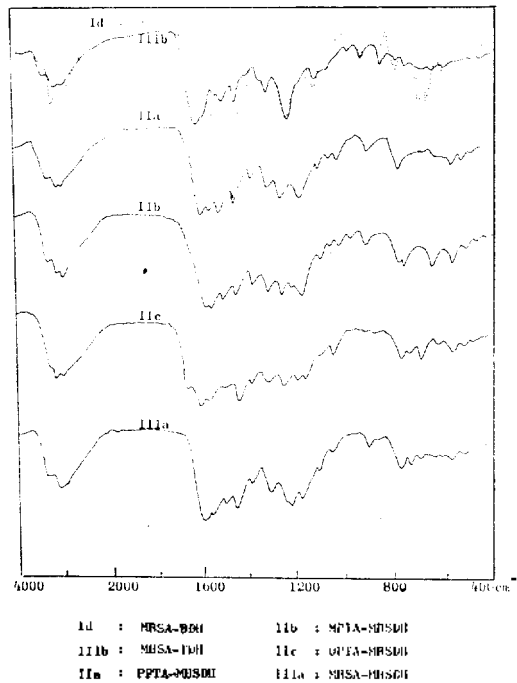


Fig. 2. IR spectra of polyhydrazones.

Fig. 1에서와 같고, 모델화합물 Id 및 폴리히드라존의 IR 스펙트럼은 Fig. 2에 나타났었다.

Fig. 1의 NMR 스펙트럼을 보면  $\delta_{3.35}$ 에서 지

방향족 메틸렌기의 양성자에 의한 공명흡수가 강하게 나타났고,  $\delta_{7.55}$ 에서 말단페닐기와 NH 결합의 양성자에 의한 흡수가 일어났으며  $\delta_{7.85}$   $\delta_{8.50}$ 에서 각각 페닐기에 의한 2중공명 흡수대가 나타났다.<sup>21</sup>

또한, Fig.2에서 나타난 바와 같이, 3000-3300  $\text{cm}^{-1}$  영역에서 N-H결합의 신축진동에 의한 흡수가 강하게 나타났고, 1590-1660 $\text{cm}^{-1}$  영역에서 아미드의 C=O 결합에 의한 흡수와 1540-1550 $\text{cm}^{-1}$ 에서 CH=N 결합의 특성 흡수가 일어나는 것으로 보아 모델화합물과 같은 Schiff 염기-아미드 결합을 포함한다는 사실을 알 수 있다.<sup>8,15</sup>

2. 폴리히드라존의 특성

합성한 폴리히드라존의 일반적인 물성을 조사한 결과는 Table 3에서와 같다.

여기에서 보는 바와 같이 합성한 고분자물의 분자내에서 Schiff 결합을 포함하고 있기 때문에 노랑, 오렌지 또는 갈색 등의 특이한 색깔을 띄고 있고, IIc를 제외한 모든 고분자물 300°C 이상에서 분해가 일어났다.

conc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  용액중에서 측정된 고유점도는 IIa, IIb, IIc의 경우에는 1.04-1.07 dl/g 범위의 값을 나타내었고, IIIa, IIIc의 경우에는 0.09-0.14 dl/g 범위의 값을 나타내었으며, GPC법에 의한 이들 고분자물의 수평균 분자량을 측정할 바  $1.6 \times 10^4 - 2.2 \times 10^4$  범위의 분포를 보였다.

폴리히드라존의 용매에 대한 용해성을 비교한 바는 Table 4에서와 같이 IIa와 IIIa를 제외하면 다른 고분자물은 대체로 DMF, DMAC, DMSO 등과 같은 극성용매에 실온에서 또는 가열하게 되면 용해가 일어났으나 THF, m-cresol에는 모두 실온에서 불용성이었으며, IIc는 극성유기용매에 비교적 잘 용해되었다. 이와같이 고분자사슬의 대칭성의 크기에 따라 용해성이 IIc > IIb의 순으로 감소되었다.

한편 conc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  및 10% NaOH 용액에는 대체로 용해가 일어났으나, IIa, IIb는 10% NaOH 용액에 불용성이었다.

따라서 합성한 폴리히드라존 중에서 IIc 및 IIIb

Table 3. Properties of polyhydrazones

Polymers	Color	PDT <sup>a</sup> (°C)	$\eta_{inh}^b$ (dl/g)	Wavelength of absorption (nm) <sup>c</sup>	
				in $\text{H}_2\text{SO}_4$	in NaOH
IIa	Orange	337	1.04	<u>262</u> , 295, 235	—
IIb	Light Yellow	326	1.07	<u>262</u> , 285, 340	—
IIc	Deep Brown	250	1.06	<u>262</u> , 340	<u>223</u> , 332
IIIa	Light Yellow	349	0.09	264, 293, 345, 405	<u>230</u> , 295, 390
III	Dark Yellow	303	0.14	<u>315</u> , 392	<u>235</u> , 383
IIIc	Dark Yellow	383	0.10	<u>295</u> , 340, 425	<u>233</u> , 375

<sup>a</sup> PDT is temperature at which 10% of the initial sample weight has been lost. <sup>b</sup>  $\eta_{inh}$  were measured taken in conc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . <sup>c</sup>  $\lambda_{max}$  exhibited at the underlined wavelength.

Table 4. Solubility of polyhydrazones

Polymers	DMSO	DMAC	DMF	THF	FA	m-CRS	NMP	Conc. $\text{H}_2\text{SO}_4$	10% NaOH
IIa	—	—	—	—	—	—	±	+	—
IIb	±	±	±	—	—	—	±	+	—
IIc	+	+	+	±	+	±	+	+	+
IIIa	—	—	—	—	±	—	±	+	+
IIIb	±	+	+	—	±	—	+	+	+
IIIc	+	±	±	—	—	—	±	+	+

+ : Soluble, ± : Partially soluble or Soluble by heating, — : Insoluble.

Table 5. Metal contents of the metal chelates

Metal Chelates	Metal Contents (%)	Color
Cu(II)-IIa	18.5	Dark Green
I Co(II)-IIa	13.2	Dark Brown
Ni(II)-IIa	4.6	Deep Yellow
Zn(II)-IIa	3.5	Deep Yellow
Zn(II)-IIb	10.8	Light Yellow
Cu(II)-IIc	26.3	Dark Green
Zn(II)-IIc	15.8	Light Brown
II Cu(II)-IIIa	21.6	Dark Green
Zn(II)-IIIa	15.1	Deep Yellow
Cu(II)-IIIb	23.9	Dark Green
Cu(II)-IIIc	24.6	Green

I: Metal chelates prepared at room temperature for 48 hr. II: Metal chelates prepared at 80~85°C for 2 hr. Molecular formula: M(II)-IIa, IIb, IIc, and IIIb:  $(M_2C_{23}H_{15}N_4O_4)_x \cdot H_2O)_n$ , M(II)-IIIa:  $(M_2(C_{30}H_{19}N_4O_6)_x \cdot H_2O)_n$ , M(II)-IIIc:  $(M_2(C_{25}H_{28}N_4O_6)_x \cdot H_2O)_n$ .

를 conc.  $H_2SO_4$  또는 1N-NaOH 용액에 녹인 시료용액의 UV 흡수스펙트라를 조사한 바는 Fig. 4에서 보는 바와 같이 산성용액에서 IIc는 262-340nm, IIIb는 315-392nm 영역에서 흡수가 일어났고, 알칼리성에서는 IIc는 223-330nm, IIIb는 235-383nm의 낮은 파장영역으로 이동이 일어남을 볼 수 있다.

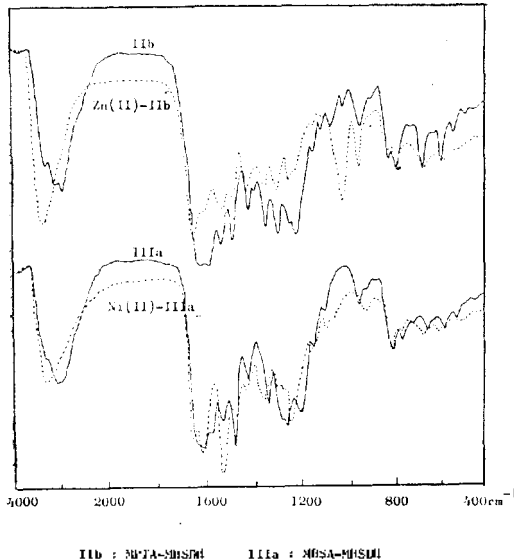


Fig. 3. IR spectra of metal chelates of polyhydrazones.

이와같이 산, 알칼리용액에서 각각 다른 파장영역으로 최대흡수대를 그리고 있는데, 이와같은 흡수특성은 Scheme 2에서와 같이 결합구조적변화<sup>5</sup>에 기인하는 것으로 설명할 수 있다.

폴리히드라존을 DMF-NH<sub>4</sub>OH 혼합용액 중에서 Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) 이온들과 실온 또는 80-85°C에서 킬레이트화 반응시킨 후 금속이온의 함량을 측정된 결과는 Table 5에 나타내었다.

또한 conc.  $H_2SO_4$  및 1 N-NaOH 용액중에서 측정된 이들 고분자물의 최대흡수파장은 Table 3에서 보는 바와 같이 산성 용액에서는 260-315 nm 영역에서 최대흡수가 일어났고, 알칼리성 용액에서는 230-245nm 범위의 낮은 파장영역에서 최대흡수가 일어났다.

Table 5에서 보는 바와 같이 금속킬레이트의 금속함량은 실온에서 보다 가열 조건에서 킬레이트화 반응으로 생성된 경우가 현저하게 금속함량이 많았으며, Cu(II) 및 Co(II)의 금속킬레이트중의 금속함량은 폴리히드라존 구조단위를 기준한 이론치에 접근하였으나, Ni(II) Zn(II)의 금속킬레이트의 경우에는 이론치에서 상당히 떨어졌다.

이와같은 현상은 배위결합성에 대한 금속이온의 활성이 다르기 때문이며, 특히 Ni(II), Zn(II)이온은 실온에서 반응율이 작았다.

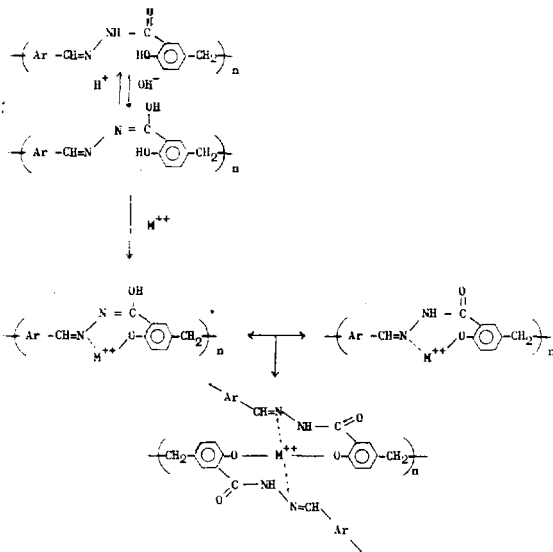
폴리히드라존이 금속이온들과 배위 결합하여 생성하는 킬레이트의 IR 스펙트라를 폴리히드라존의 경우와 비교한 바는 Fig. 3에서와 같고, IR 스펙트럼에 나타난 특성흡수대를 비교해석한 결과는 Table 6에 나타내었다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 Zn(II)-IIb 및 Ni(II)-IIIa 등의 금속킬레이트 경우에는 IIb, IIIa의 경우에 3000-3450  $cm^{-1}$  영역에서 나타내었던 NH의 특성흡수대가 3300-3450  $cm^{-1}$  영역으로 약간 Shift 되었고 1200-1300  $cm^{-1}$  또는 1000-1110  $cm^{-1}$  영역에서 일어나는  $\nu_{C=N}$  및  $\nu_{C=O}$ 에 의한 흡수대가 변화되었는데 이 같은 현상은 Scheme 2에 나타낸 것과 같이 금속이온과의 배위결합에 의한 구조적인 변화<sup>9,15</sup>에 의한 것으로 해석할 수 있다.

폴리히드라존의 X-선회절 분석을 한 결과는

Table 6. Characteristic IR bands

Model compds Id	Polyhydrazones			Metal chelates		Assignment
	IIIb	IIb	IIIa	Zn(II)-IIb	Ni(II)-IIb	
3300-3000 bs	3450-3000 bs	3450-3000 bs	3450-3000 bs	3450-3300s	3450-3300s	$\nu$ OH, $\nu$ NH
1640-1590 vs	1660-1620 vs	1650-1600 vs	1660-1590 vs	1650-1610s	1660-1600s	$\nu$ C=O (amide) $\nu$ C=N
1500-1480vs	1550 s	1550 m	1550 m	1540 m	1540 s	$\nu$ CH=N, $\delta$ C-N
1380 w	1360 s	1360 s	1360 m	1360 m		$\nu$ C-N
1270 vs	1280 vs	1300 s	1270 s	1310 m	300-1280 w	$\nu$ C-O-M
1220 m	1240 w	1220 s	1220 s	1240 m	1260 m	$\nu$ C-O
1040 w	1020 w	1020 w	1020 sh	1030 s	1110-1080 w	
970 w	960 w	960 w	960 w	960 w	940 w	Subst. phenyl
830 m	830 w	830 m	830 m	820 m	840 m	$\delta$ OH (inplane) $\delta$ C-H

vs: very strong. w: weak. m: medium. s: strong. bs: broad strong. sh: shoulder.



Scheme 2. Structure of metal chelates.

Fig. 5에서와 같이 MPTA 및 OPTA 및 MBSDH로부터 유도된 폴리히드라존 IIb, IIc와 그의 금속킬레이트, Ni(II)-IIb의 X-선회절 곡선에 나타난 몇개의 예민한 Peak는 다른 폴리이미드드라이지드<sup>8</sup>, 폴리아미드 아마이드<sup>23</sup> 및 폴리에스테르이미드<sup>22</sup>에 비하여 비교적 결정성을 가진 고분자물임을 나타내준다.

폴리히드라존과 금속킬레이트의 열에 대한 안정성을 비교한 결과는 Fig. 6과 7에서와 같고, 가열온도와 중량감량과의 관계를 Table 7과 8

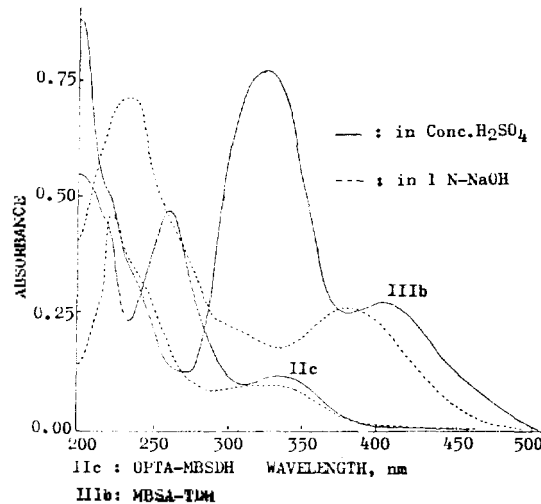


Fig. 4. UV spectra of polyhydrazones.

에서 표시하였다.

Fig. 6에 나타낸 DTA 곡선에서, IIc의 경우에는 300°C 이하에서 용융이 일어나 흡열반응이 일어났으나, IIa, IIb 및 IIIa 등은 흡열곡선을 볼 수 없으며 모두 300°C 이상에서 열분해가 일어나기 시작하여 500°C 부근에 달하면 산화에 의한 열분해가 일어남을 볼 수 있다.

또한, Fig. 7의 TGA 곡선에서 보면, OPTA와 MBSDH로부터 유도된 IIc를 제외한 폴리히드라존들은 300°C 이하에서는 열분해가 거의 일

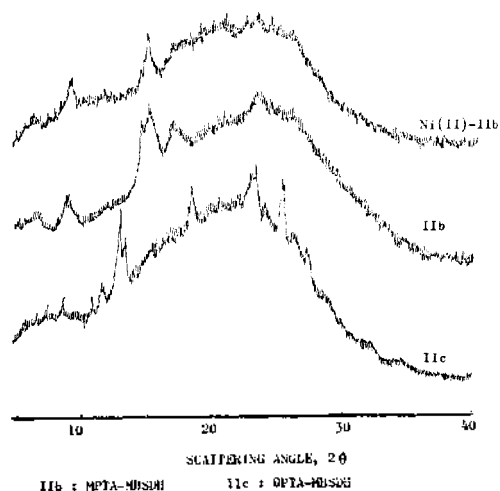


Fig. 5. X-ray diffraction diagram.

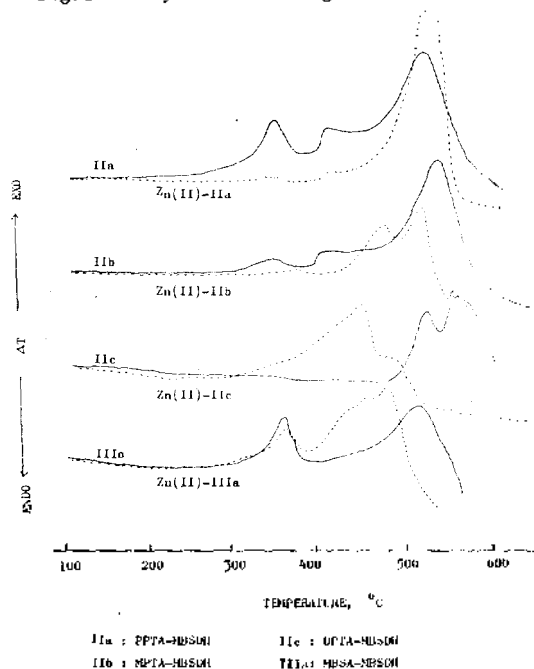


Fig. 6. DTA curves of polyhydrazones.

어나지 않았으나, IIa의 금속킬레이트들은 300°C 이하에서부터 열분해되기 시작하여 중량감량이 급격하게 일어났다.

TGA 곡선으로부터 구한 가열온도와 중량감량과의 관계에서 보면, IIa, IIb 및 IIc는 각각 337°C, 326°C 및 250°C에서, IIIa, IIIb, IIIc는 각각 350°C, 338°C 및 330°C에서 10%의 중

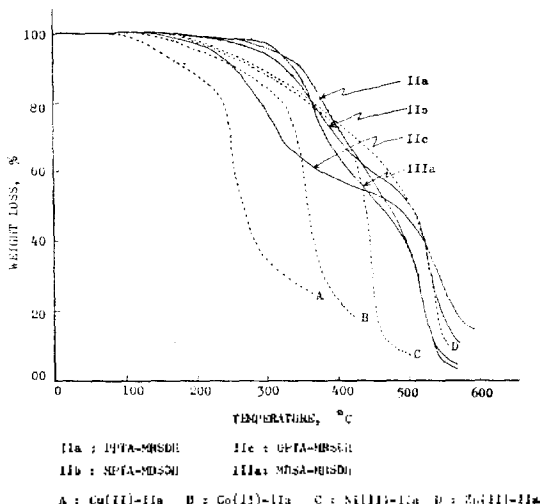


Fig. 7. TGA curves of polyhydrazones.

량감량을 나타내었으며, IIa > IIb > IIc, IIIa > IIIb > IIIc의 순으로 열분해 온도가 낮아졌다.

이와같이 모든 폴리히드라존중에서 가장 열분해온도가 낮은 ortho 고분자물, IIc는 고분자 사슬축의 비대칭성이 크기 때문에 규칙적인 배열 구조를 형성하기가 어렵고 열에 대한 안정성이 좋지 않다.

한편, para 고분자물, IIa는 완전히 대칭성 구조를 하고, meta 고분자물, IIb는 IIa와 IIc의 중간형태의 대칭성 구조를 하고 있기 때문에 분자의 조밀충진이 가능할 것이므로 비교적 결정성이 크고 용매에 대한 난용성과 열에 대한 안정성 등이 우수한 것으로 해석할 수 있다. 또한 Cu(II), Co(II), Ni(II) 및 Zn(II) 등의 금속킬레이트의 경우에는 폴리히드라존에 비하여

Table 7. Thermal stability data of polyhydrazones

Polymers	Weight loss at temp. in °C			Weight loss (%)	
	10%	20%	30%	400°C	500°C
IIa	337	352	373	36.0	64.5
IIb	326	363	423	26.5	48.0
IIc	250	291	316	33.3	53.5
IIIa	350	369	408	29.0	67.5
IIIb	338	361	430	20.0	37.5
IIIc	330	397	435	22.0	50.2



Table 8. Thermal stability data of metal chelates

Metal chelates	Weight loss at temp. in °C			weight loss (%)	
	10%	20%	30%	400°C	500°C
Cu(II)-IIa	195	240	245	75.8	75.8
Co(II)-IIa	294	327	356	77.5	81.2
Ni(II)-IIa	273	323	380	34.0	98.7
Zn(II)-IIa	275	350	418	27.5	47.5
Zn(II)-IIb	263	345	375	36.0	80.0
Ni(II)-IIb	167	330	363	85.3	85.3
Zn(II)-IIc	197	237	318	47.5	80.7
Ni(II)-IIc	176	247	318	84.5	85.0
Zn(II)-IIIa	335	366	402	29.5	82.0
Ni(II)-IIIa	232	295	297	74.6	77.6

열안정성이 현저하게 저하되었으며, Zn(II)-IIa>Ni(II)-IIa>Co(II)-IIa>Cu(II)-IIa의 순서로 열안정성이 떨어졌다.

폴리히드라존의 금속킬레이트들이 150°C 부근에서 3~5% 정도의 중량감량이 일어나는 것으로 보아 반복단위당 결합된 금속이온에 물분자를 포함하고 있음을 보여주고 있다.

특히 금속함량이 높은 Cu(II) 및 Co(II)들의 금속킬레이트는 금속함량이 낮은 Ni(II) 및 Zn(II)의 킬레이트에 비교할 때 열분해율이 현저하게 큰 것은 금속이온의 열분해 반응에 대한 촉진작용에 의한 것으로 판단된다.

본 연구는 1984년도 한국과학재단 학술연구지원계획에 의하여 수행된 연구의 일부분임을 밝혀둔다.

### 인용문헌

1. F.C.A.A. Van Berkel, H. Grotjahn, *Appl. Polymer Symp.*, **21**, 67(1973).
2. D.W.V. Krevelen, *Angew. Makromol. Chem.*, **22**, 133 (1972).
3. H. Bohlen, B. Martens, and D. Wöhrle, *Makro-*

- mol. Chem. Rapid Commun.*, **1**, 753 (1980).
4. P.L. Maurya, B.V. Agarwala, and A.K. Dey, *Makromol. Chem.*, **183**, 511 (1982).
5. A.H. Frazer, I.M. Sarashn, *J. Polymer Sci.*, Part A-1, **4**, 1649 (1966).
6. H. Takahashi, M. Hasegawa, *J. Polymer Sci.*, Part A-1, **6**, 1449 (1968).
7. V. Mahadevan, S. Padma, and M. Srinivasan, *J. Polymer Sci.*, **19**, 1409 (1981).
8. A. Ray, Y. V. Rao, and V.K. Bhattacharya, *J. Polymer Sci.*, **21**, 77 (1983).
9. A.H. Frazer, F.T. Wallenberger, *J. Polymer Sci.*, Part A, **2**, 1137 (1964).
10. H. Hasegawa, T. Takahashi, *J. Polymer Sci.*, B, **4**, 369 (1966).
11. M.S. Patel, S.R. Patel, *J. Polymer Sci.*, **20**, 1985 (1982).
12. A.H. Frazer, F.T. Wallenberger, *J. Polymer Sci.*, Part A, **2**, 1825 (1964).
13. A.H. Frazer, F.T. Wallenberger, *J. Polymer Sci.*, Part A-1, **4**, 1469 (1966).
14. H. Vogel, C.S. Marvel, *J. Polymer Sci.*, A, **1**, 1531 (1963).
15. M. Takahashi, T. Iwamoto, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **43** 253(1981).
16. D. Wöhrle, H. Bohlen, *Makromol Chem.*, **184**, 763 (1983).
17. H. Aeissen, D. Wöhrle, *Makromol. Chem.*, **182**, 2961 (1981).
18. K.S. Kim, *Research Review of Chungbuk Univ.* **26**, 327 (1983).
19. C.S. Marvel, N. Tarköy, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 832 (1958).
20. A.H. Frazer, F.T. Wallenberger, *J. Polymer Sci.*, A2, **117** (1964).
21. D. E. Leyden, R.H. Cox, "Analytical Applications of NMR", John Wiley & Sons, New York, 1977.
22. S. Maiti, S. Das, *J. Appl. Polymer Sci.*, **26**, 957 (1981).
23. S. Maiti, A Ray, *J. Polymer Sci.*, **29** 999 (1983).