



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0025882
(43) 공개일자 2016년03월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08G 73/06 (2006.01) C08G 73/08 (2006.01)

C08G 83/00 (2006.01) C08L 79/04 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0113332

(22) 출원일자 2014년08월28일

심사청구일자 2014년08월28일

(71) 출원인

경상대학교산학협력단

경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)

(72) 발명자

정종화

경남 진주시 초장로14번길 29, 207동 1804호 (초전동, 진주초전푸르지오2단지)

박재현

경남 진주시 돛골로 25번길 16-2

이지하

경남 진주시 사들로 157번길 109동 1101호

(74) 대리인

손민

전체 청구항 수 : 총 9 항

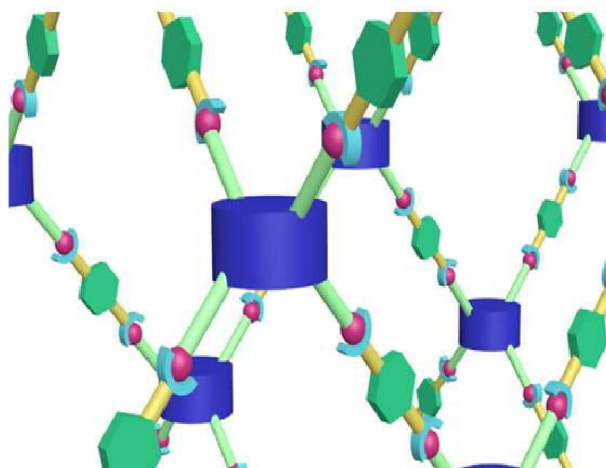
(54) 발명의 명칭 테트라하이드라진이 도입된 칼릭스[4]아렌과 비스페닐알데하이드가 도입된 사이클로헥산의 하이드라존 공중합체, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 자외선 차단용 조성물

(57) 요약

본 발명은 테트라하이드라진이 도입된 칼릭스[4]아렌과 비스페닐알데하이드가 도입된 사이클로헥산의 하이드라존 공중합체 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 상기 공중합체를 포함하는 자외선 차단용 조성물에 관한 것이다.

본 발명에 따른 테트라하이드라진이 도입된 칼릭스[4]아렌과 비스페닐알데하이드가 도입된 사이클로헥산의 하이드라존 공중합체는 물리적 특성이 뛰어날 뿐만 아니라 자외선 차단 특성을 갖는다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2013-0311

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 중견연구자지원사업

연구과제명 칼릭스아렌을 기초로 한 전이금속 배위고분자 나노구조체 및 응용성 개발 나노센서, 약물 전달체 및 촉매(2차년도)

기 여 율 1/1

주관기관 경상대학교 산학협력단

연구기간 2013.05.01 ~ 2014.04.30

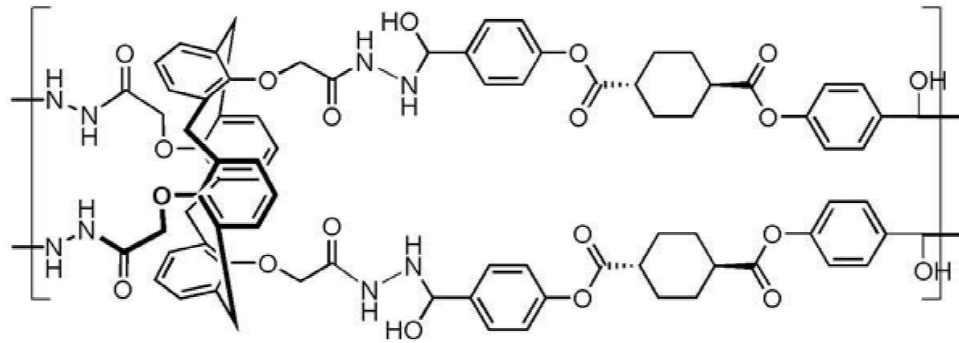
명세서

청구범위

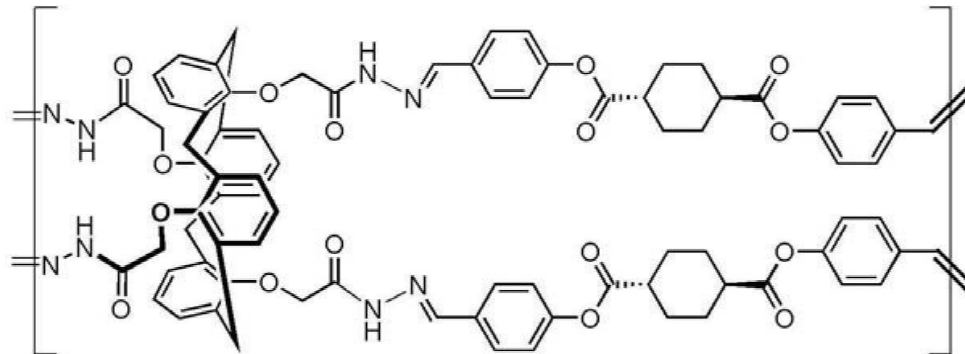
청구항 1

하기 화학식 1, 화학식 2 및 화학식 3으로 표시되는 반복단위로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 반복 단위를 가지는, 수평균 분자량 4000 내지 5000의 공중합체.

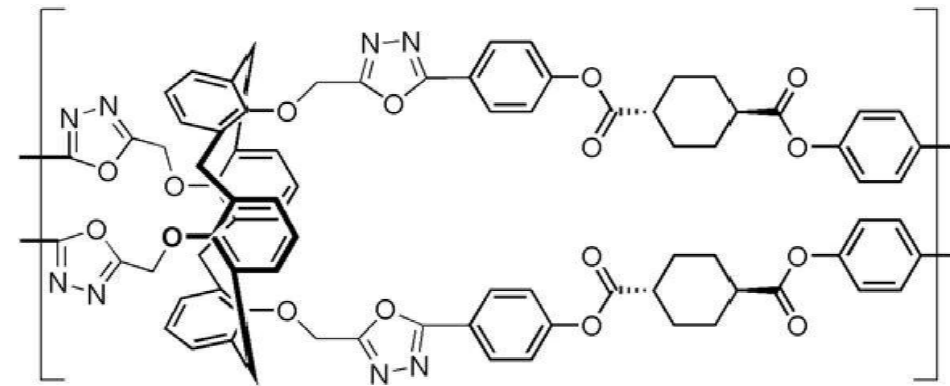
[화학식1]



[화학식2]



[화학식 3]



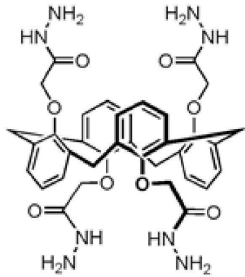
청구항 2

제1항에 있어서, 상기 공중합체는 자외선을 차단하는 특성을 가지는 것을 특징으로 하는 공중합체.

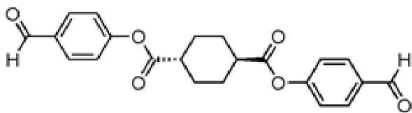
청구항 3

하기 화학식 4의 화합물과 하기 화학식 5의 화합물을 반응시키는 단계(단계 1)를 포함하는 제1항의 공중합체의 제조방법.

[화학식4]



[화학식5]



청구항 4

제3항에 있어서, 상기 화학식 4 및 화학식 5의 화합물의 혼합비율이 중량기준으로 1:1 내지 1:5인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 5

제3항에 있어서, 상기 단계 1의 반응은 pH 3 내지 7 에서 수행하는 제조방법.

청구항 6

제3항에 있어서, 상기 단계1에서 산(acid)을 추가로 첨가하는 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 산(acid)은 염산, 황산, 질산 및 아세트산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 8

제1항의 공중합체를 포함하는 자외선 차단용 조성물.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 조성물은 필름 또는 멤브레인 형태인 자외선 차단용 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 테트라하이드라진이 도입된 칼릭스[4]아렌과 비스페닐알데하이드가 도입된 사이클로헥산의 하이드라존 공중합체, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 자외선 차단용 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 겔은 일반적으로 다량의 액체를 함유할 수 있는 삼차원의 고분자 망상구조를 가진 물질을 의미한다. 겔은 적어도 전체 중량의 20%이상의 액체를 흡수할 수 있으며, 95%이상의 액체를 흡수하는 것을 고흡수성 겔이라고 부른다. 겔은 단일중합체 또는 공중합체로 이루어지며, 외부 이력에 의한 유동성이 거의 없는 구조적으로 안정한 삼차원 네트워크 구조를 형성하는데, 이러한 구조는 공유결합, 수소결합, 반 데르 발스 결합 또는 물리적인 응집 등 여러 요인에 의해 형성된다. 또한, 겔은 용액상에서 팽윤된 후에 열역학적으로 안정하게 존재하여 액체와 고체의 중간 형태에 해당하는 기계적·물리화학적 특성을 지닌다. 이러한 겔이 되기 위해서는 고분자 사이에 가교결합(crosslinking)이 이루어져야 한다. 이러한 가교결합에는 물리적 가교결합과 화학적 가교결합이 존재하는데, 물리적 가교결합(physical crosslinking)은 고분자 용액의 동결 및 해빙의 반복, 결정화, 방사선 조사, 수소결합, 전하 상호작용, 소수성 상호작용, 입체복합체 등에 의한 방법이고, 화학적 가교결합(chemical crosslinking)은 가교제를 이용하여 고분자 사슬이 공유결합하여 가교하는 방법이다.

[0003] 또한, 겔의 팽윤도는 고분자의 화학구조와 친수성, 고분자 사슬간의 가교도에 따라 조절이 가능하므로 구성성분과 제조방법에 따라 다양한 형태와 성질을 가진 겔의 제조가 가능하다.

[0004] 1960년대 Wichterle 등에 의해 폴리-2-하이드록시에틸메타아크릴레이트(PHEMA)로 이루어진 하이드로겔이 개발된 이후로 이것이 가지는 친수성과 생체적합성으로 인하여 생체재료분야에서의 응용에 꾸준히 관심이 증가되어 왔다. 1980년경 칼슘알지네이트 하이드로겔이 개발된 이후 천연 또는 합성고분자를 이용한 다양한 생체재료용 하이드로겔이 개발되었으며, 하이드로겔의 물리화학적 특성에 관한 많은 연구결과로 다양한 종류의 하이드로겔이 개발되었다.

[0005] 이 밖에 겔은 고분자 네트워크 구조에 존재하는 작용기의 종류에 따라 다양한 기능을 보여주는데, 이러한 작용기를 겔에 도입함으로써 외부의 자극에 상당히 뚜렷하고 빠르게 반응하는 자극감응형 및 지능형 고분자 겔에 관한 많은 연구가 진행되어 왔다. 온도, 전기, 용매, 빛, 압력 및 자기력 등과 같은 물리적 자극과 이온, 특정 분자 인식 등과 같은 화학적 자극 등에 반응하는 겔을 이용한 서방형 약물전달을 이용한 다양한 연구가 진행되고 있다.(출처: Rompp Lexikon Chemie - Version 2.0, Stuttgart/New York: Georg Thieme Verlag 1999).

[0006] 초창기에는 주로 고흡수성을 기반으로 하는 위생용품에의 응용을 시작으로 현재에는 다양한 부가적인 기능성의 도입에 의해 약물전달시스템, 색전술, 조직공학용 지지체, 케미컬벨브, 이 밖에 단백질의 분리 및 농축 그리고 안정화, 면역 어세이, 생물반응기, 센서, 크로마토그래피 그리고 화장품 충전제 등 의약학적 응용에서 산업적 응용에 이르기까지 매우 광범위한 분야에서 유용하게 이용되고 있다.

[0007] 이러한 겔이 광범위한 분야에서 다양하게 활용되기 위해서는 물리적 특성이 뛰어난 겔이 필요하고, 이러한 겔을 산업적으로 이용하기 위하여 합성이 보다 간단하고 대량으로 제조할 수 있어야 한다. 특히, 물리적 특성으로서 경도는 겔의 산업적 응용에 있어 품질에 영향을 미칠 수 있는 중요한 특성이므로 경도가 우수한 겔의 제조가 요구된다.

[0008] 이러한 배경하에, 본 발명자들은 물리적 특성이 뛰어난 새로운 겔에 대하여 연구하던 중 테트라하이드라진이 도입된 칼릭스[4]아렌과 비스알데하이드가 도입된 사이클로헥산의 하이드라존 공중합체가 물리적 특성이 뛰어나지만 아니라, 자외선 차단 효과를 나타냄을 확인하고 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

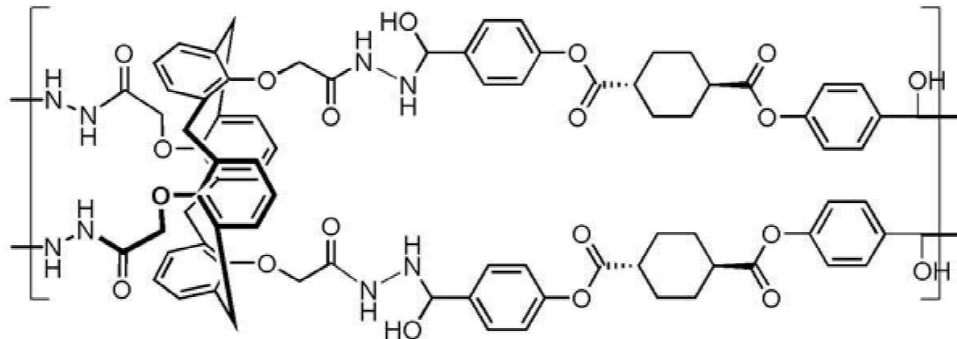
해결하려는 과제

- [0009] 본 발명의 목적은 물리적 특성이 우수하며, 자외선 차단 효과를 가지는 새로운 하이드라존 공중합체를 제공하는 것이다.
- [0010] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 공중합체를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.
- [0011] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 공중합체를 포함하는 자외선 차단용 조성물을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

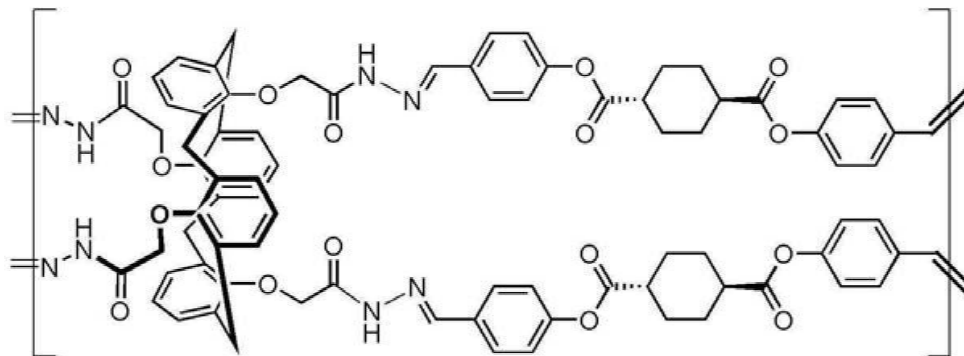
- [0012] 상기 목적을 달성하기 위한 일 실시양태로서, 본 발명은 하기 화학식 1, 화학식 2 및 화학식 3으로 표시되는 반복단위로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 반복단위를 가지는, 수평균 분자량 4000 내지 5000의 공중합체를 제공한다.

- [0013] [화학식1]



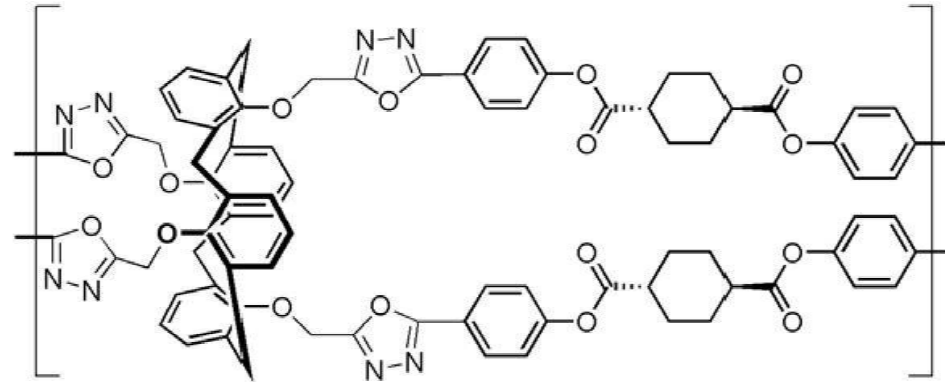
- [0014]

- [0015] [화학식2]



- [0016]

[0017] [화학식 3]



[0018]

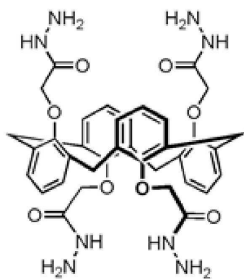
[0019] 본 발명의 "칼릭스아렌"은 페놀과 알데하이드의 하이드록시알킬레이션(hydroxyalkylation)에 기초한 고리형 거대분자 또는 고리형 올리고머이다. 칼릭스 아렌은 더 작은 분자나 이온을 붙잡을 수 있는 소수성의 공간을 가지며, 주객화학(Host-Guest chemistry)에서 알려진 캐비탄드(cavitand)의 부류에 속한다. 칼릭스[4]아렌은 하나의 고리에 4개의 단위체를 가지고 있는 칼릭스아렌을 나타낸다.

[0020] 본 발명의 용어 "하이드라존"은 $R_1R_2C=NNH_2$ 의 구조를 가지고 있는 유기 화합물로, 케톤이나 알데하이드의 산소원자가 $=NNH_2$ 의 작용기로 치환된 것을 가리킨다. 이들은 보통 하이드라진과 케톤 또는 알데하이드의 반응에 의하여 형성된다. 본 발명에서는 칼릭스[4]아렌에 치환된 하이드라진과 사이클로헥산에 치환된 페닐알데하이드의 반응에 의하여 하이드라존 결합이 형성되고, 이로 인하여 공중합체가 형성된다.

[0021] 본 발명의 용어 "젤"은, 다량의 액체를 함유할 수 있는 삼차원의 고분자 망상구조를 가진 물질을 의미한다.

[0022] 아마이드와 비슷한 구조인 하이드라존은 수소결합이 가능하고, 전자를 제공할 수 있는 능력이 있기 때문에 분자간 비공유결합으로 인한 자가조립에 필수적인 구성요소로 작용한다. 본 발명의 공중합체의 일 구성요소인 하기 화학식 4로 표시되는 하이드라진을 가지는 화합물은 1,3-alternate 타입의 칼릭스[4]아렌으로서, 수소결합이 가능한 하이드라진과 소수성 결합을 가지는 페닐그룹을 가지고 있다.

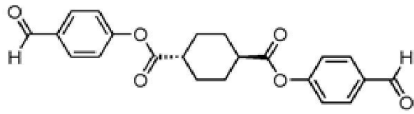
[0023] [화학식 4]



[0024]

[0025] 본 발명의 공중합체의 또 다른 구성요소인 비스-페닐알데하이드를 가지는 하기 화학식 5로 표시되는 화합물은 3차원 네트워크 구조를 가질 수 있도록 가교역할을 하면서 동시에 중합 반응을 일으키고 화학식 4의 화합물이 결정화 되는 것을 방지하는 역할을 한다.

[0026] [화학식 5]



[0027]

[0028] 상기 화학식 4과 화학식 5의 화합물의 반응에 의하여 생성되는 본 발명의 하이드라존 공중합체는 도 1과 같이 한 용액 안에서 4개의 하이드라진을 가지는 칼릭시아렌 1개 분자와 비스페닐알데하이드가 도입된 사이클로헥산 2개 분자가 네트워크 구조를 이룸으로써 겔의 형태로 형성된다.

[0029] 또한, 산촉매와 친양성자성 염기촉매로 반응의 진행속도를 조절하여 겔의 물성을 변화시킬 수 있으며, 이에 동적 공유결합 화학(dynamic covalent chemistry)이 적용될 수 있다.

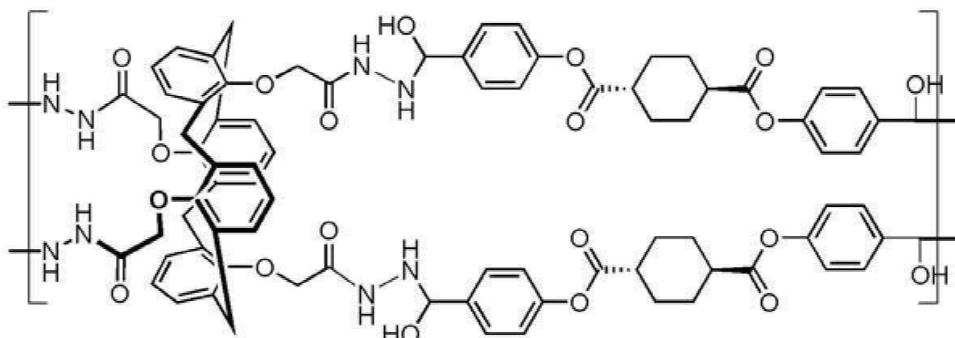
[0030] 구체적으로, 젤을 제조함에 있어서 pH를 변화시킴으로써 젤의 투명도 및 젤의 경도를 조절할 수 있다. 제조과정에 있어서, pH가 중성에서 산성으로 갈수록 젤은 불투명해지고 제조시간은 감소한다. 이와 같이 중성에서 산성으로 갈수록 젤이 불투명해지는 현상이 나타나는 이유는 산성조건에서는 하이드라존 반응이 빠른 반면 무작위로 배열되기 때문이다.

[0031] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 pH의 변화에 따라 제조된 겔의 유변학적 특성을 알아보기 위해 pH 5, pH 6 또는 pH 7의 조건에서 각각 겔을 제조하고, 이의 유변학적 특성을 레오미터를 통하여 측정하였다. 그 결과, pH가 증가할수록 경도가 증가하지만, 겔이 형성되는데 걸리는 시간은 증가하는 것을 알 수 있었다. pH가 높은 경우, 비록 겔 형성에 시간은 걸리나 일정시간 이상 둔다면 단단하면서 투명한 겔을 제조할 수 있었다.

[0032] 또한, 본 발명의 공중합체는 자외선 영역의 빛을 모두 흡수하고 가시광선 영역의 빛을 투과시킴으로써 필름형태로 제조되어 자외선 차단 필름으로서 응용도 가능하다.

[0033] 다른 양태로서, 본 발명은 하기 화학식 4의 화합물과 하기 화학식 5의 화합물을 반응시키는 단계(단계 1)를 포함하는 하기 화학식 1, 화학식 2 및 화학식 3으로 표시되는 반복단위로 이루어진 균으로부터 선택된 하나 이상의 반복단위를 가지는, 수평균 분자량 4000 내지 5000의 공중합체의 제조방법을 제공한다.

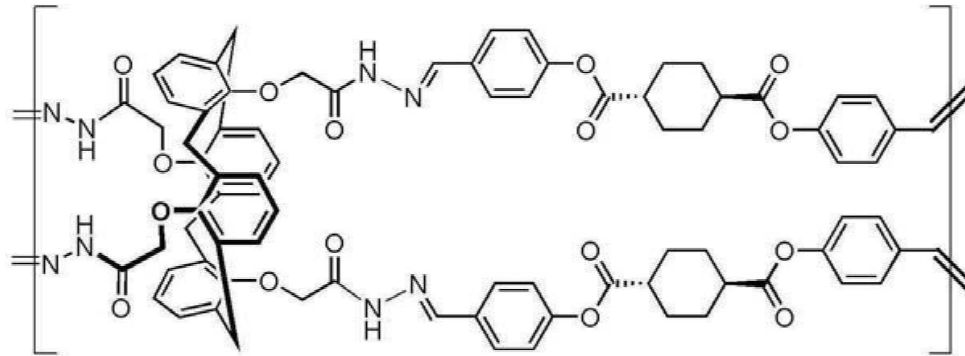
[0034] [화학식1]



[0035]

[0036]

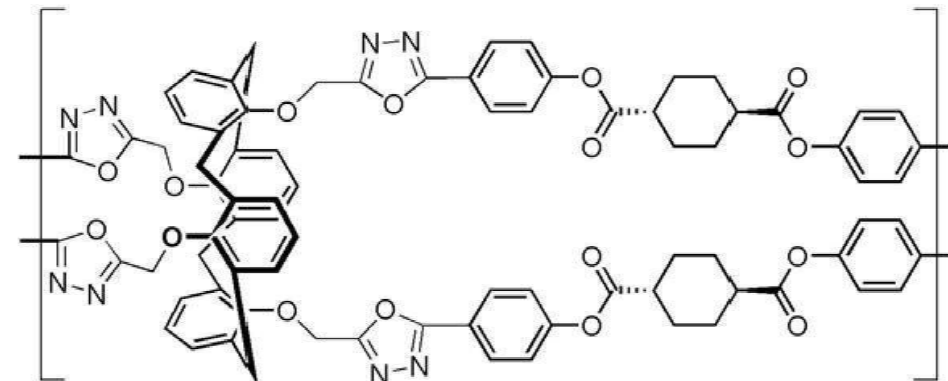
[화학식2]



[0037]

[0038]

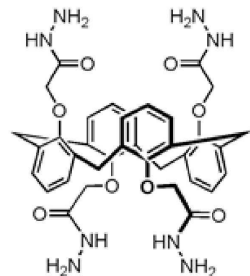
[화학식 3]



[0039]

[0040]

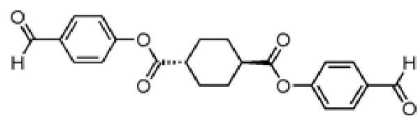
[화학식4]



[0041]

[0042]

[화학식5]



[0043]

[0044]

상기 단계 1의 상기 화학식 4의 화합물 및 화학식 5의 화합물의 혼합비율은 바람직하게는 중량기준으로 바람직하게는 1:1 내지 1:5, 더욱 바람직하게는 1:1 내지 1:1.1일 수 있다.

[0045]

상기 단계 1의 반응은 pH 3 내지 7에서 수행할 수 있다. 바람직하게는 pH 5 내지 7에서 수행할 수 있다.

[0046]

본 발명의 하이드라존 공중합체는 제조되는 pH 조건에 따라 상기 화학식 1, 화학식 2 및 화학식 3 으로 표시되는 반복단위로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 반복단위를 가질 수 있으며, 이때 pH 조건에 따라 주요

반복단위와 부 반복단위의 종류 및 비율이 달라질 수 있다.

[0047] 구체적으로, 중성 조건($\text{pH} = 7$)에서 제조할 경우, 상기 공중합체는 실질적으로 화학식 1의 반복단위로 이루어질 수 있다.

[0048] 산성 조건($\text{pH} < 7$)에서 제조할 경우, 상기 공중합체는 화학식 2의 반복단위 및 화학식 3의 반복단위를 가질 수 있으며, 이 때 화학식 2의 반복단위가 주생성물(major product)이고, 화학식 3의 반복단위가 부생성물(minor)인 공중합체를 얻을 수 있다. 즉, 공중합체 내 주요 반복단위가 화학식 2의 반복단위이고 이보다 적은 수의 부 반복단위로서 화학식 3의 반복단위가 존재할 수 있다.

[0049] 대략적으로, 주생성물과 부생성물의 비율은 1:0.001 내지 0.5일 수 있다.

[0050] 또한, 상기 단계 1에서 pH 를 조절하기 위하여 산(acid)을 추가로 첨가할 수 있다. 상기 산(acid)은 염산, 황산, 질산 및 아세트산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다. 본 발명의 일 실시예에서는 염산을 사용하였다.

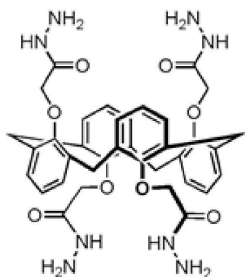
[0051] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 중성 조건에서의 공중합체의 제조는 상기에서 제조된 화학식 4 및 화학식 5의 화합물을 용매에 용해시켜 중합반응을 완료한 후, 상온에서 냉각시켜 수행할 수 있다.

[0052] 본 발명의 다른 일 실시예에 의하면, 산성 조건에서의 공중합체의 제조는 상기에서 제조된 화학식 4의 화합물과 화학식 5의 화합물을 용매에 용해시키고, 산을 첨가하여 중합반응을 완료한 후, 상온에서 냉각시키고 투명해질 때까지 교반하여 수행할 수 있다.

[0053] 상기 단계 1에서의 용매는 다이메틸설폭사이드(DMSO)일 수 있다.

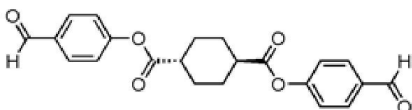
[0054] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 공중합체는 하기 화학식 6의 화합물과 하이드라지닐 수화물을 반응시켜 하기 화학식 4의 테트라하이드라진이 도입된 칼릭스[4]아렌을 제조하고, 트랜스-1,4-사이클로헥산-디카복실산과 티오닐클로라이드(SOCl_2)과 반응시킨 후, 4-하이드록시벤즈알데하이드를 염기 조건하에서 반응시켜 하기 화학식 5의 비스페닐알데하이드가 도입된 사이클로헥산을 제조한 다음, 상기 화학식 4의 화합물과 화학식 5로 표시되는 화합물을 반응시켜 제조할 수 있다.

[0055] [화학식4]



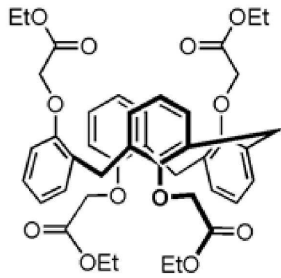
[0056]

[0057] [화학식5]



[0058]

[0059] [화학식6]



[0060]

[0061] 다른 실시양태로서, 본 발명은 상기 공중합체를 포함하는 자외선 차단용 조성물을 제공한다.

[0062] 상기 조성물은 자외선 차단용 필름 또는 멤브레인의 형태일 수 있다.

[0063] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기에서 제조된 겔에 물을 첨가하여 다이메틸설폭사이드(DMSO)용액을 물(H₂O)로 용매 교환시킨 후 건조시켜 자외선 차단용 조성물로서 자외선 차단용 필름을 제조할 수 있다.

발명의 효과

[0064] 본 발명에 따른 테트라하이드라진이 도입된 칼릭스[4]아렌과 비스페닐알데하이드가 도입된 사이클로헥산의 하이드라존 공중합체는 칼릭스아렌 유도체 1개 분자와 사이클로헥산 유도체 2개 분자가 네트워크 구조를 이루어 한 용액 중에서 겔의 형태로 형성된다.

[0065] 상기 하이드라존 공중합체는 자외선 영역의 빛을 모두 흡수하고 가시광선 영역의 빛을 투과하는 자외선 차단 특성을 가져 자외선 차단 용도로 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0066] 도 1은 본 발명의 하이드라존 공중합체의 구조의 예상 모식도이다. 본 발명의 테트라하이드라진이 도입된 칼릭스[4]아렌과 비스페닐알데하이드가 도입된 사이클로헥산의 하이드라존 공중합체는 칼릭스아렌 유도체 1개 분자와 사이클로헥산 유도체 2개 분자가 네트워크 구조를 이루는 형태를 나타낸다.

도 2는 본 발명의 하이드라존 공중합체가 형성하는 겔의 pH에 따른 투과도 그래프이다.

도 3은 본 발명의 하이드라존 공중합체가 형성하는 겔의 pH별 레오미터 측정 그래프이다.

도 4는 본 발명의 하이드라존 공중합체가 형성하는 겔을 필름형태로 제조한 후 pH별 동역학적 분석을 실시하여 얻은 응력-변형률 곡선(Stress-Strain curve) 그래프와 pH별 제조된 겔의 DMA 사진이다((A)pH 5, (B)pH 6, (C)pH 7).

도 5는 본 발명의 pH 7에서의 겔 형태의 하이드라존 공중합체의 시간에 따른 NMR 스펙트럼이다. ((a) 5분 후, (b) 12시간 후, (c)18시간 후, (d) 36시간 후, (e)42시간 후, (f)60시간 후, (g)68시간 후, (h)84시간 후)

도 6은 본 발명의 pH 6에서의 겔 형태의 하이드라존 공중합체의 HCl 첨가 후 시간에 따른 NMR 스펙트럼이다.((a)HCl 첨가 전, HCl 첨가 후 (b) 2분 후, (c)10분 후, (d) 20분 후, (e)30분 후, (f)60분 후, (g)90분 후, (h)120분 후, (i)150분 후)

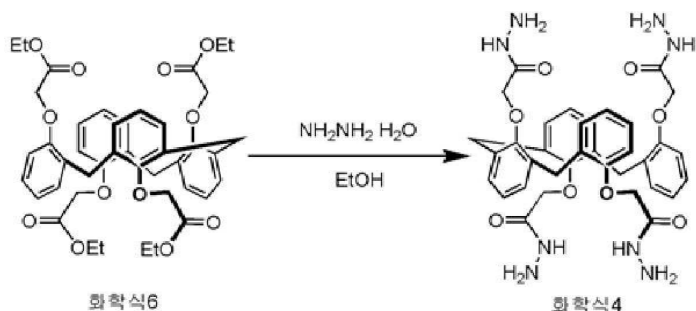
도 7은 본 발명의 pH 5에서의 겔 형태의 하이드라존 공중합체의 HCl 첨가 후 시간에 따른 NMR 스펙트럼이다. ((a)HCl 첨가 전, HCl 첨가 후 (b) 2분 후, (c)10분 후, (d) 20분 후, (e)30분 후, (f)60분 후, (g)90분 후, (h)120분 후)

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0067] 이하 본 발명을 실시예를 통하여 보다 상세하게 설명한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명을 예시적으로 설명하

기 위한 것으로 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

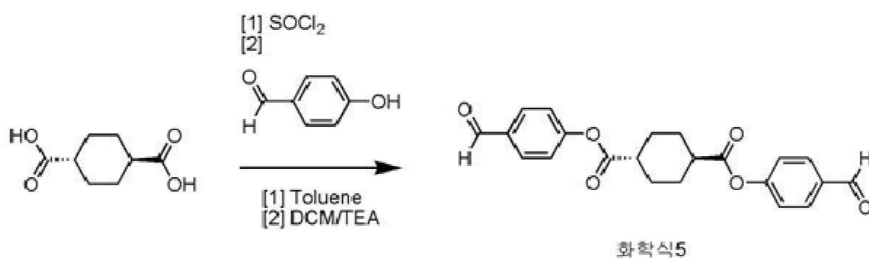
제조에 1 : 테트라하이드라진이 도입된 칼릭스[4]아렌의 제조



에탄올 80mL에 화학식 6의 화합물 3.5g을 첨가하고 80℃로 가열하여 용해시켰다. 상기 용액에 하이드라지닐 수화물 5mL를 첨가하고 12시간동안 반응시켰다. 상기 용액에서 용매를 제거하고 생성된 반응물을 메탄올/에틸에테르 혼합용액 100mL(1:1 v/v)로 세척하였다. 생성된 젤레이터를 건조시켜 89.5%의 수율로 2.91g의 화학식 4의 화합물을 수득하였다.

m.p. 285 ; FT-IR (KBr) : ν =3414, 3397, 3373, 3255, 3019, 2916, 1685, 1617, 1570, 1528, 1459, 1445, 1353, 1323, 1249, 1209, 1191, 1161, 1096, 1060, 1012, 976, 922, 856, 772, 691, 629, 570, 555, 513, 435; ^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ ppm 7.29 (s, 4H), 7.04 (d, J = 7.55 Hz, 4H), 6.81 (t, J = 7.46 Hz, 4H), 4.14 (d, J = 3.81 Hz, 8H), 4.03 (s, 8H), 3.89 (s, 8H); ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- d_6) 167.04, 155.27, 133.85, 129.25, 123.44, 69.15, 36.61; ESI-MS: Calculated for $\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{N}_8\text{O}_8$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 713.30 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 735.29, Found 713.25, 735.33; Anal. Calcd for $\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{N}_8\text{O}_8$: C, 60.66; H, 5.66; N, 15.72; Found: C, 60.72; H, 5.64; N, 16.17.

제조에 2 : 비스페닐알데하이드가 도입된 사이클로헥산의 제조



물루엔 30mL에 트랜스-1,4-사이클로헥산-디카복실산을 3g 첨가하고 80℃로 가열하여 용해시켰다. 상기 용액에 티오닐클로라이드(SOCl₂) 12.8mL와 디메틸포름아마이드(DMF)를 한 방울 첨가한 후 3시간동안 환류시켰다. 상기 용액을 상온으로 냉각시킨 후 용매를 제거하고 디클로로메탄(DCM) 20mL를 첨가하였다. 상기 반응물을 아이스 베스(Ice bath)에서 디클로로메탄 20mL에 4-하이드록시벤즈알데하이드와 트리에틸아민(TEA) 4mL를 용해시킨 용액을 반응물에 천천히 첨가하였다. 첨가 후 반응물을 3시간동안 상온에서 교반하였다. 용매를 제거한 후 디클로로메탄과 메탄올로 재결정하여 건조하여 흰색 고체인 화합식 5의 회합물을 78.6%의 수율로 5.21g을 수득하였다.

m.p. 168 ; FT-IR (KBr) : ν = 2962, 2949 2936, 2864, 1758, 1681, 1596, 1585, 1500, 1455, 1424, 1391, 1320, 1305, 1247, 1122, 1007, 970, 921, 904, 848, 776, 664, 616, 515; ^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ

ppm 10.01 (s, 2H) 7.99 (d, $J = 8.58$ Hz, 4H), 7.39 (d, $J = 8.50$ Hz, 4H), 2.71 (m, 2H), 2.20 (d, $J = 7.08$ Hz, 4H), 1.62 (m, 4H); ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- d_6) 192.49, 173.53, 155.58, 134.36, 131.57, 123.16, 41.90, 27.68; ESI-MS: Calculated for $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_6$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 403.12, Found 403.12; Anal. Calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_6$: C, 69.46; H, 5.30. Found: C, 69.44; H, 5.24.

실시예 1 : pH 7에서의 겔 형태의 공중합체의 제조

상기 제조된 화학식 4의 화합물 120mg과 상기 제조된 화학식 5의 화합물 128mg을 다이메틸설폭사이드(DMSO) 2mL에 첨가하고 가열하여 완전히 용해시켰다. 이후 상온에서 24시간동안 냉각시켰다.

상기 제조된 pH 7에서의 공중합체의 형성 여부를 NMR로 확인하였으며, 이에 대한 NMR 스펙트럼은 도 5에 나타내었다.

실시예 2 : pH 6에서의 겔 형태의 공중합체의 제조

상기 제조된 화학식 4의 화합물 120mg과 상기 제조된 화학식 5의 화합물 128mg을 다이메틸설폭사이드(DMSO) 2mL에 첨가하고 가열하여 완전히 용해시켰다. 이후 상온에서 냉각시킨 다음 진한 염산(HCl) 10L를 첨가하고 투명해질 때까지 교반한 후 30분 동안 두었다.

상기 제조된 pH 6에서의 공중합체의 형성 여부를 NMR로 확인하였으며, 이에 대한 NMR 스펙트럼은 도 6에 나타내었다.

실시예 3 : pH 5에서의 겔 형태의 공중합체의 제조

상기 제조된 화학식 4의 화합물 120mg과 상기 제조된 화학식 5의 화합물 128mg을 다이메틸설폭사이드(DMSO) 2mL에 첨가하고 가열하여 완전히 용해시켰다. 이후 상온에서 냉각시킨 다음 진한 염산(HCl) 40L를 첨가하고 투명해질 때까지 교반한 후 10분 동안 두었다.

상기 제조된 pH 5에서의 공중합체의 형성 여부를 NMR로 확인하였으며, 이에 대한 NMR 스펙트럼은 도 7에 나타내었다.

실시예 4 - 6: 자외선 차단용 필름의 제조

상기 각각의 pH에서 제조된 실시예 1 내지 3의 겔에 물(H_2O) 30mL를 첨가하여 다이메틸설폭사이드(DMSO)를 물(H_2O)로 용매 교환을 실시하였다. 이후 용매가 교환된 겔을 건조시켜 각각의 필름을 얻었다.

실험예 1 : pH에 따른 겔의 투과도 측정

상기 실시예 1 내지 3에서 제조된 겔의 자외선 차단효과를 측정하기 위하여 분광광도계(UV/VIS Spectrophotometer)를 이용하여 측정하였다. 각각의 pH에서 제조된 겔을 200~800nm의 파장에서 빛의 투과도를 측정하였다.

그 결과 도 2에 나타난 바와 같이, 약 330nm 이하의 파장을 갖는 자외선 영역에서의 투과도(Transmittance)가 모든 pH 조건에서 0%에 가까워 상기 제조된 겔이 자외선 차단 효과가 있는 것으로 나타났다.

따라서, 상기 겔을 필름형태로 제조하여 자외선 차단 필름의 용도로 사용할 수 있음을 알 수 있었다.

실험예 2 : pH에 따른 겔의 레오미터 측정

상기 실시예 1 내지 3에서 제조된 겔의 유변학적 특성을 알아보기 위하여 pH 5, 6 또는 7에서의 겔의 레오미터

를 측정하였다.

[0093] 그 결과 도 3에 나타난 바와 같이, pH가 증가할수록 경도가 증가하는 것을 관찰할 수 있었다.

[0094] 이로 인하여, 높은 pH에서 경도가 강한 즉, 물리적 특성이 뛰어나 필름의 용도로 사용할 수 있음을 확인하였다.

[0095] 실험예 3 : pH에 따른 겔의 동역학적 분석

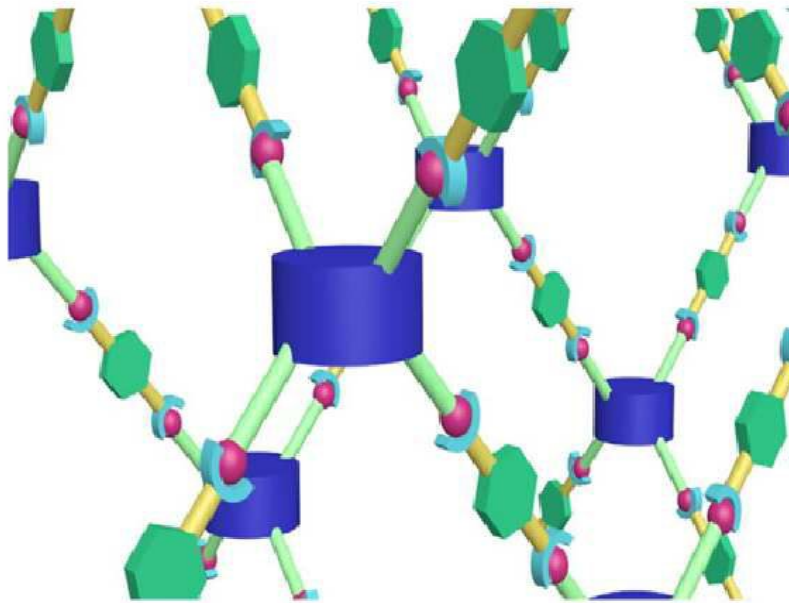
[0096] 상기 실시예 1 내지 3에서 제조된 겔을 건조시켜 물(H_2O)로 용매를 교환한 후 필름형태로 제조하여 동역학적 분석(Dynamic Mechanical Analysis)을 실시하였다.

[0097] 그 결과 도 4에 나타난 바와 같이, 응력-변형률 곡선(stress-strain curve)그래프를 보면 pH 값이 증가할수록 겔의 strain 값과 장력에 대한 값이 증가하는 것을 알 수 있었다. pH가 5일 때, 1MPa에서 변형률이 40%인 반면 pH가 7일 때는 8MPa에서 60%의 변형률을 가짐으로써 더욱 잘 늘어나고 강한 힘을 견뎌내는 것을 확인할 수 있었다.

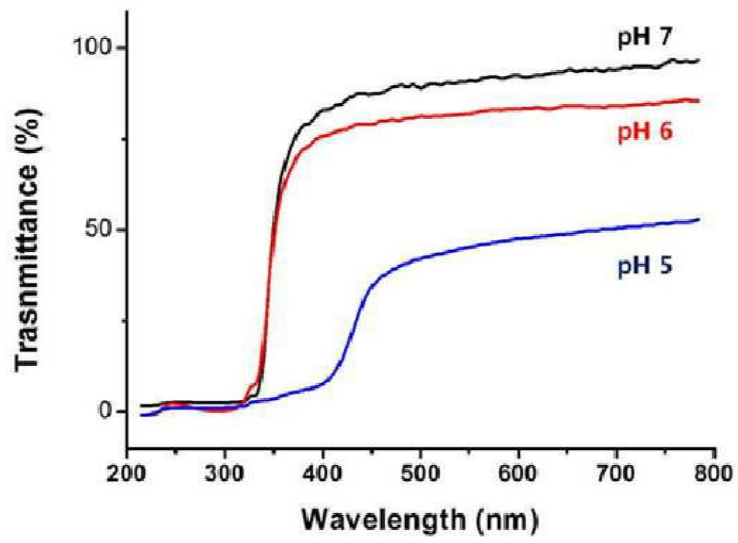
[0098] 따라서, 상기에서 제조된 겔을 이용한 필름은 높은 인장강도를 가져 여러가지 형태의 자외선 차단용 조성물로 사용할 수 있음을 알 수 있었다.

도면

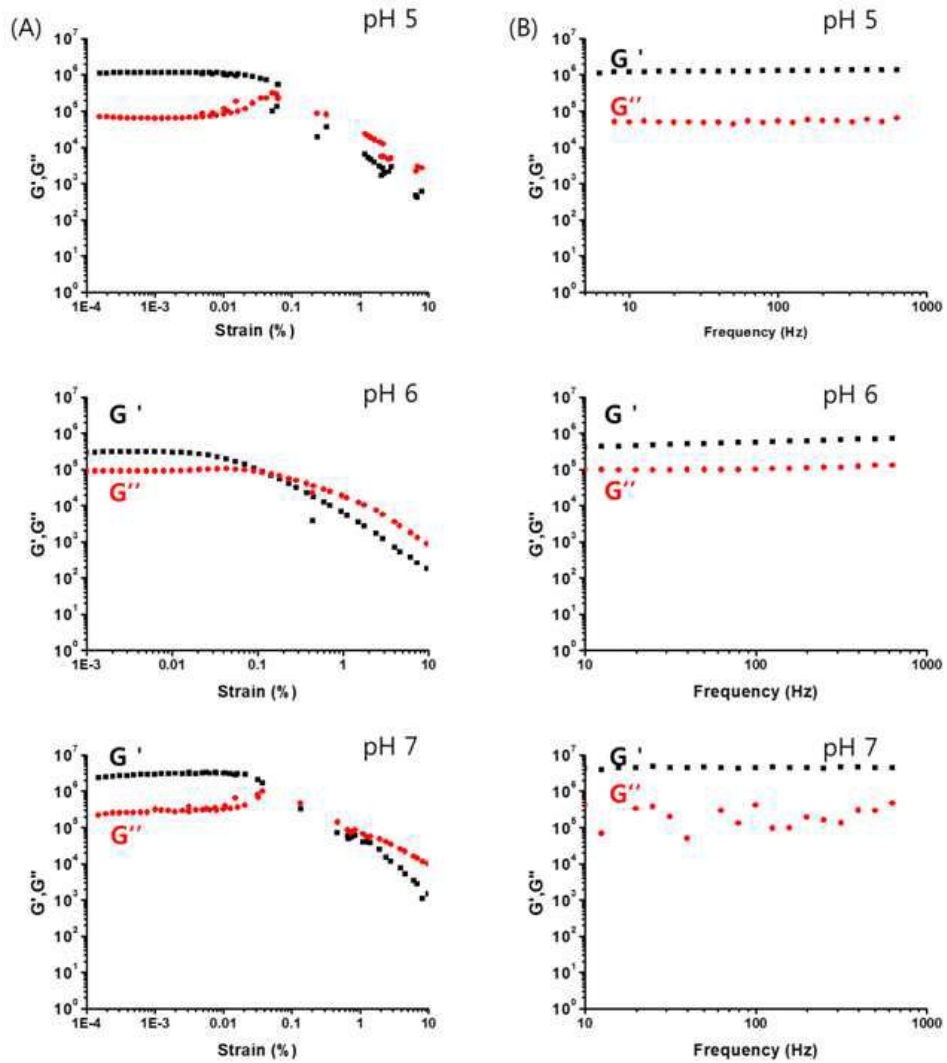
도면1



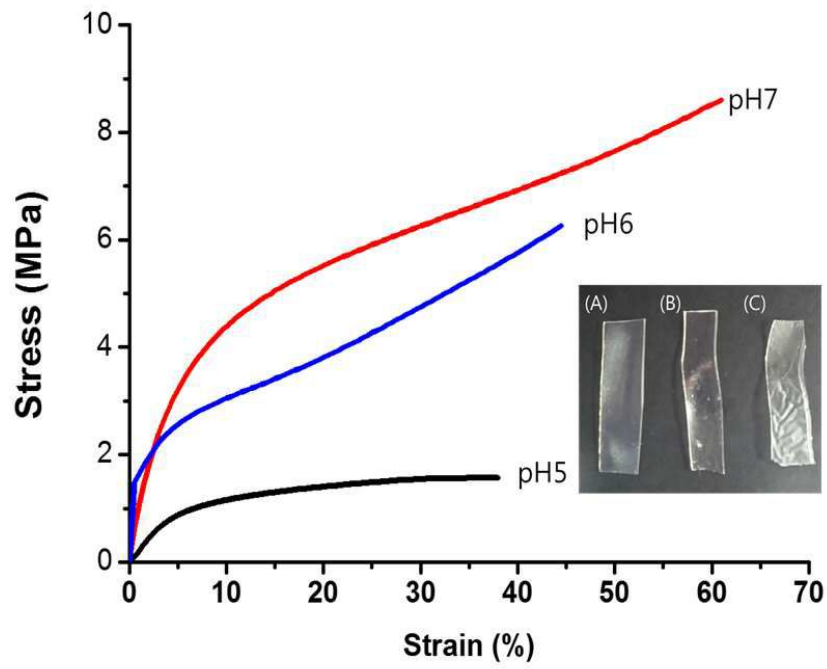
도면2



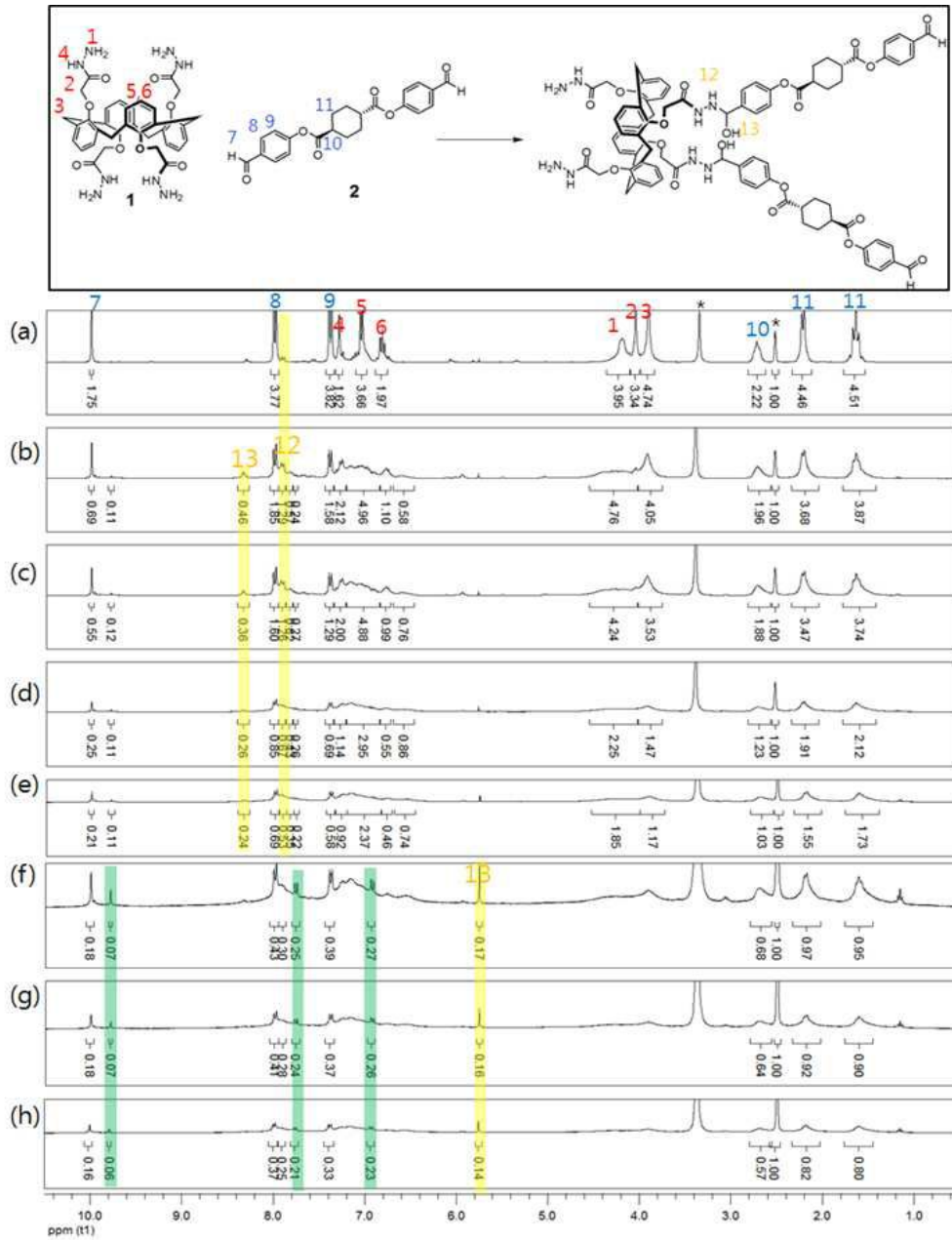
도면3



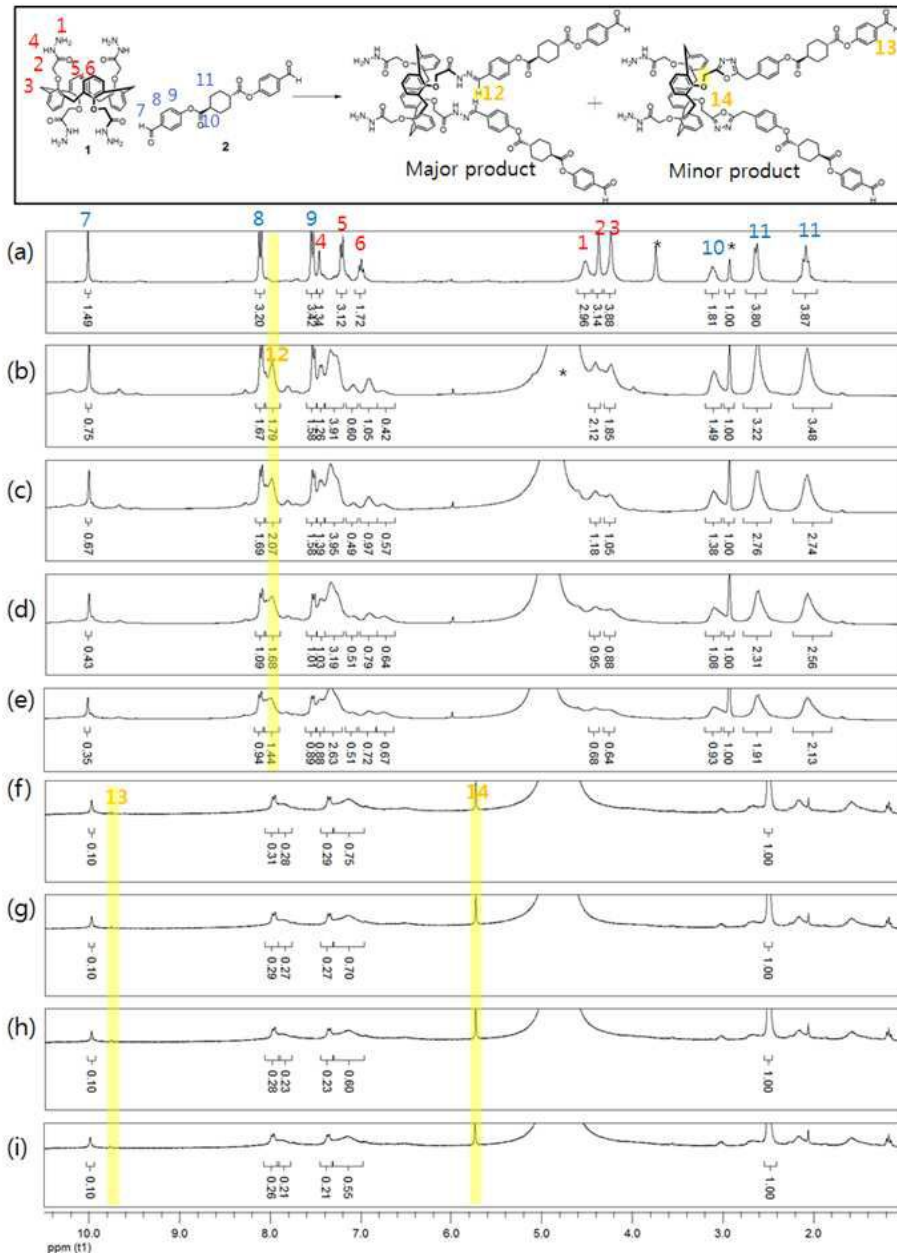
도면4



도면5



도면6



도면7

