Journal of the Korean Society of Dyers and Finishers
Vol. 4, No. 3, pp. 33~51 (1992. 9)

〈研究論文(學術)〉

"이 논문은 1990년도 교육부지원 한국학술진흥재단의 지방대학육성과제 학술연구조성비에 의하여 研究되었음."

Spiroacetal을 포함하는 신고분자의 합성 (2)

李鍾文 · 崔枓軫* · 李光燮** · 趙淳彩 · 安鍾烈

全北大學校 工科大學 纖維工學科
*(株)三養社, **漢南大學校
(1992. 8. 6 접수)

Syntheses and Properties of New Polymers Containing Spiroacetal Moiety (2)

John M. Rhee, Doo Jin Choi, Kwang Sup Lee, Soon Chae Cho, and Jong Yeol Ahn

Fibre & Polymer Lab., Textile Dept., Chonbuk National University, Chonju, Chonbuk 560-756, Korea
**Samyang Co., Ltd. 263, Yonji-dong, Chongnogu, Seoul, 110-470, Korea*
***Polymer Science Lab., Han Nam University, Taejeon, 300-791, Korea*
(Received August 6, 1992)

Abstract—In order to improve the processability of rigid rod-like polyspiroacetals without significant loss of their good nature, in this work a few new ideas for molecular design were adopted:
(1) Copolymerization for breaking the regularity of polymer repeating units.
(2) Incorporation of flexible methylene linkages or spacers in rigid spiroacetal polymer main chain.
(3) Derivatization of long flexible side chains onto rigid polymer backbone.
On the basis of these ideas, a series of polyspiroacetals were prepared, using the phase transfer catalyst, BTMAC, by interfacial polymerization reactions of spiroacetal monomer (SAB) and disubstituted aromatic acid chlorides or aliphatic diacid chlorides.
Physical properties of these polyspiroacetals are discussed in relation to their chemical structure and are compared with those of polyspiroacetals synthesized by several other researchers.

1. 서 론

1970년대 이래 선진국 일원에서 일기 시작했던 고성능 및 고기능성 고분자 재료는 초강력, 초고탄성재료, 분리막재료, 생물기능성재료, 내열성재료, 전자기능성재료, 에너지변환재료, 의료용재료 등 거의 모든 분야의 재료를 포괄할 수 있을 만큼 다양한 범위에 걸쳐서 개발 발전되어 왔다.

이런 고성능, 고기능성 재료를 구성하는 골격을 이루는 고분자의 단위구조면에서도 알리파틱(aliphatic) 혹은 벤젠 단위체를 기본으로 하는 구조차원을 벗어나 새로운 화학적 단위구조를 도입함으로써 특수한 새로운 기능을 갖는 고분자를 만들어 보려는 시도가 알게되었다.

예를 들면[1-4,11] polynaphthalene, polyimide, polyanthracene, polybenzothiazole, polybisthiophene, polybenzoxazole, polytriazole, polybenzimidazole 등 Single strand와 double strand를 조합하는 형의 고분자가 출현하여 내열성 및 초고강력 물성을 갖는 고분자를 만들려는 노력이 결실을 이루어 그중 몇 개는 실용화 되기도 했다.

또 한편으로는 전 고분자 골격이 double strand로 되어 있는 사다리형의 고분자인 polyquinoxaline, polyimidazopyrrolone 등도 출현하게 되었는데 이들은 single strand형에 비해서 열안정성이 높은 특성을 갖는다.[5,6]

이런 류의 고분자와 유사한 구조의 폴리스피로 아세탈은 역시 double strand형의 중합체 형성이 가능한데[7,8] 이들은 분자사슬간의 제한된 회전운동 때문에 높은 용융온도를 보이며, 화학적으로 안정하고 열안정성이 좋은 것으로 알려져 있다. Bailey 등[7]이 이 계의 중합체에 관심을 가진 바 있지만 몇년동안 연구대상이 되지 않다가, 최근 Akar 등[9]이 dihydroxyacetone으로부터 이 계의 고분자를 만들려는 시도를 하고 있다.

스피로아세탈 구조를 갖는 화합물에 대한 연구의 효시는 1900년대 초에 Read 등[10]이 진한 황산 촉매하에 pentaerythritol과 여러 종류의 알데히드 및 케톤을 반응시켜 아세탈을 포함하는 고리화합물을 합성하는 데서 비롯되었다.

여러 학자들이 Read 등이 사용한 방법에 의해서 축합제(condensing agent)로 진한 황산을 사용할 경우 monoacetal이 포함되는 혼합물이 얻어진다는 사실을 밝혀내고[12] 이를 해결하려는 노력이 이루어져 몇몇 연구진들은 p-toluenesulfonic acid를 소량 사용하는 방법을 알아냄으로써 문제의 해결을 보게 되었다.[13-15]

이때부터 이 계통의 연구가 활발히 이루어져 스피로아세탈을 모체로한 고분자도 등장하게 되었다. Orth 등[16]이 terephthaldehyde 및 1,4-cyclohexanone 등을 사용하여 고분자화합물을 얻었고, Abbott 등[14]은 여러가지 치환된 디알데히드를 사용하여 폴리스피로아세탈 수지를 만들어 셀룰로즈 아세테이트의 가소제로 사용해 보려 했는가 하면, Kress 등[17]은 디알데히드를 과량으로 사용하여 알데히드 말단기를 갖는 수지를 만들어 섬유개질용 가교제로 이용해 보려고 시도하였고, 또한 Cohen 등[18]도 이 계의 고분자를 몇개 만들고 IR 등의 기기를 이용하여 분석 검토한 바 있다.

그후 스피로 아세탈 단위를 포함하는 많은 single strand 중합체들이 여러가지 합성방법에 의해서 만들어졌는데 이 계의 중합체들이 양호한 투명성, 기계적 성질, 경도, 열안정성 및 낮은 복굴절 등의 특성을 보임으로써 열안정제, 압력 및 열감응성복사지, 가교제, 기름의 microencapsulation, 빛안정제, 접착제, 코팅제, 필링(pilling)성 방지제 및 방오가공제 등 다양한 분야에 응용되고 있다. 또한 최근에는 광기억디스크, 금속의 강력접착제, 의약방출계 등에 이용해 보려는 시도가 있어 이에 대한 인식이 더욱 새로워지고 있다.[19-24]

경질성 단위(rigid unit)로써 스피로 아세탈을 포함하는 고분자는 높은 연화점과 유리 전이온도를 보임으로써 내열성이 탁월하고, 사슬의 강성도로 인해 높은 강도를 나타낼 수 있어 고성능 엔지니어링 플라스틱 재료로 이용되어질 수 있는 가능성을 가지고 있다. 하지만 double strand로만 되어있는 폴리스피로 아세탈은 이와 같은 좋은 특성과는 반대로 용해성, 용융성 등이 요구되는 가공성의 측면에서 많은 어려움에 직면하게 되는데, 공업재료로 이용하기 위해서는 스피로 아세탈의 특성을 그대로 유지하면서 가공성을 향상시키는 어떤 방법을 찾아내야 한다.[28-30]

강직성 분절을 갖는 고분자의 가공성을 향상시키는 방법으로는

가. -O-, -S-, -SiO-, -CO-, $-(CH_2)_n-$ 등의 유연성 헤테로원자 및 유연성 사슬을 중합체의 주사슬에 삽입하는 방법

나. 규칙적인 사슬 충진상태(chain packing)를 파괴시킴으로써 일부 비선형 구조를 중합체의 주사슬에 도입시키는 방법

다. 반복단위의 규칙성을 깨뜨리는 공중합법을 이용하는 방법

라. 고분자의 골격에 치환기를 도입하는 방법 등이 있다.

유연성 spacer가 경질성 중합체 골격에 도입된 (가)형의 고분자는 열을 가할 때 어느 온도 이상에서 유연성기가 녹아서 등방성이 되고, 강직성 단위들은 비등방성으로 배향되어 강직성 단위에 따라서는 액정성을 나타내기도 하고, 이 상태에서 가공하면 강직성 분절로만 되어있는 경우보다는 떨어지지만, 고강도를 갖는 섬유를 얻을 수 있다. 이때 유연성의 spacer로서는 메칠렌기, 폴리에테르 및 폴리실록산 등이 있다.[25-27]

중합체의 직선형 구조를 파괴시켜서 비선형 구조를 중합체의 주사슬에 도입시키는 방법 (나)는 Du Pont, Bayer, Ciba-Geigy, Monsanto, NASA, UdSSR 등의 회사에서 Nomex, Phenylon, Durette, AFT-2000, LARC-TPI, XU-213 등의 고강력 섬유제조에

사용한 예를 들수 있는데, 대부분의 경우 벤젠고리의 para- 위치 대신 ortho-나 meta- 위치에 인접사슬을 연결시키고 있다. 이러한 가공성을 향상시키는 방법의 사용은 선형의 경질성 중합체에 비해 기계적 성질을 크게 저하시키는 문제점이 있는데, 예를 들어 Kevlar 49의 인장강도와 탄성율(elastic modulus)은 각각 2,760 Mpa 및 138 Gpa인데 반하여 직선형을 깨뜨린 Nomex의 경우는 인장강도가 640-770 Mpa, 12-22 Gpa로 각각 1/4, 1/10 정도로 떨어짐을 알 수 있다.

이와 같이 가공성을 증가시킬 때, 기계적, 화학적 성질이 저하되는 결과를 수반함을 피할 수 없는데, 이러한 문제를 해결하기 위하여 몇 가지 새로운 착상에 의한 연구가 진행되어 왔다.

가공성 증가에 따른 열산화 안정성이 저하되는 문제점을 해결할 목적으로 불소를 포함시키는 방법, 축합중합형 폴리이미드의 가공성 향상에 따른 문제점 보완으로 말단기가 불포화기인 부가형 폴리이미드의 개발, 단량체인 반응물의 중합을 이용하는 PMR(polymerization of monomeric reactants)법 등이 그 한 예가 될 것이다.[31-36]

이와는 달리 1980년대 후반에 Max-Plank 고분자연구소에서는 새로운 분자 설계의 개념을 도입하여 경질고분자의 가공성을 향상시키는 방법을 발표한 바 있다.[37-41] 이 방법에서는 막대형 경질고분자 골격의 측면에 긴유연성 사슬을 결합시켜 분가간의 packing이 막대형 경질고분자 자체만의 결합력에 의하지 않고 유연성 사슬간의 결합력의 보조적 수단에 의함으로써, 경질고분자 분자구조를 흐트리지 않고 가공성만을 향상시켜 보려는 시도이다.

본 연구자 및 공동연구자들은 막대형 경질성 분절인 스피로 아세탈을 포함하면서 주쇄에 유연성 사슬을 갖는 구조,[42] para-형이 아닌 meta-형의 벤젠고리를 갖는 구조,[44] 상기에서 언급한 Max-Plank 연구소의 분자설계의 개념을 응용한 구조[43,44] 등에 대해서 합성 연구해 왔는데, 본 논문에서는 이들의 연구 결과로부터 본인 등[46]이 새로이 합성한 공중합체를 이용한 것들과 그리고 Hirose 등[45]이 발표하고 있는 측쇄에 치환기를 도입한 것과 상호 비교함으로써, 스피로 아세탈 단위를 갖는 고분자의 가공성 개질방법의 일환으로, 분자설계상의 차이에 따른 합성물질의 특성변화, 스피로 아세탈 단위가 중합체의 성질에 미치는 영향 및 그 자체의 특성 등에 대해서 고찰하려 한다.

2. 실 험

2.1 시약 및 기기

유연성 분절로 사용될 단량체인 adipoyl chloride, sebacoyl chloride, didecandioic acid, hexadecandioic acid와 terephthaloyl chloride 등은 Aldrich 및 Janssen 등에서 시판되는 일급시약을 감압증류 및 재결정에 의해서 정제하였고 4,4′-biphenol, pentaerythritol, P-hydroxybenzaldehyde, Dowex 50, benzyl trimethyl ammonium chloride(BTMAC), P-nitrobenzaldehyde, diethyl 2,5-dihydroxy terephthalate, P-Toluenesulfonic acid(PTSA), Vanillin 등 본 논문에서 사용되고 있는 모든 시약류와 벤젠, n-hexane, toluene, DMSO 등 용매들은 시판되는 일급시약을 그대로 사용하였다.

합성화합물의 물리화학적 구조분석과 열적성질을 조사하기 위해서 IR spectrometer(Shimadzu IR-435), JEOL 60 MHz ^{1}H-NMR 및 Bruker 300 MHz ^{1}H-NMR spectrometer, differential scanning calorimeter(DSC, Du pont 9900), thermogravimetric analyzer(TGA, Du pont 9900), X-ray diffractometer (Rigaka Geiger Flex D-Max, CuK λ=1.5406Å) 등의 기기를 사용하였고 액정상의 출현은 온도를 ±1 ℃의 오차범위내에서 조절 가능한 가열판이 부착된 Nikon AFX-II polarized microscope를 이용하여 확인하였다.

중합체의 용액점도는 30℃로 유지된 항온조 속에서 중합체의 종류에 따라 phenol/tetrachloroethane 1 : 1 혹은 6 : 4 혼합용매를 이용하여 0.5 g/dl 농도에서 Ubbelohde형 점도계로 측정하였다. 중합체 반복단위의 분자모델을 위하여 VAX 컴퓨터 및 VMS 5.02 운용시스템하에서 Chem-X 모델링 방법을 이용하였다. 이때 에너지 극소화를 위해서는 분자메카닉스계산(Allinger, 1986) 방법을 이용하였다.

2.2 합성

2.2.1 단량체의 합성[43]

(1) 3,9-Bis(4-hydroxyphenyl)-2,4,8,10-tetraoxaspiroundecane(SAB)

먼저 Dowex 50 양이온 교환수지 약 15g을 30% 황산용액에 넣고 상온에서 하루동안 교반하고 감압여과한 후 DMSO 80g과 벤젠 100g의 혼합용액이 들어있는 Dean stark이 부착된 500 ml의 3구 플라스크에 넣고 하루동안 환류하여 잔여수분을 제거하였다. 여기에 15g(0.11 mole)의 pentaerythritol과 p-hydroxybenzaldehyde 27.5g(0.025 mole)을 부가하고, 이론량에 가까운 물이 제거될 때까지 약 2일간 환류시킨 후 여과하여 Dowex 50을 제거하였다. 여과액에 200 ml의 벤젠을 부어 희석시킨 다음 냉각시켜 얻은 백색침전물은 벤젠으로 몇번 씻은 후 40 ℃에서 진공건조하였다. 이때 수율은 80%이었고 융점은 약 250℃ 이었다.

IR(KBr), cm^{-1} : 1470-1490(CH_2 bendng), 1410 (tert. C-H), 1220, 1175, 1155, 1110, 1070, 1050(C-O stretching, spiroacetal 특성 흡수띠), 3325(-OH stretching), 1610, 1520(phenyl C=C)

^{1}H-NMR($CDCl_3$, TMS), δppm : 3.5-4.0(8H, m, $-CH_2-$), 4.6-4.8(2H, d, -CH-), 5.47(2H, s, -OH), 6.78-6.87(4H, m, Ar-CH), 7.27-7.35(4H, m, Ar-CH)

원소분석 : $C_{19}H_{20}O_6$, 계산값 : C 66.27 ; H 5.85, 측정값 : C 65.63 ; H 5.88

(2) Diacid chloride(DAC)

Dodecandioyl chloride와 hexadecanedioyl chloride는 시판되는 dodecandioic acid와 hexadecandioic acid에 각각 4-5배량의 thionyl chloride에 부가하고 1-2방울의 피리딘 존재하에 90-100℃ 에서 1-2시간 환류한 후 미반응의 thionyl chloride를 90℃ 이하의 온도에서 증류하고 여액은 진공증류에 의해서 정제하였다.

(3) Diethyl 2,5-dialkoxyterephthalates(DE-DATT)

63.6g(0.25 mole)의 2,5-dihydroxyterephthalate 69.2g(0.5 mole)의 K_2CO_3 및 1.25 mole의 alkylbromide을 500 ml의 정제한 acetone에 녹인 후 노란색이 사라질 때까지(약 1주일) reflux시킨다. 고체로 생성된 KBr을 여과하여 제거하고 여액속에 있는 acetone과 과량의 alkylbromide를 감압하에서 증류제거하여 노란색 화합물을 얻었다. 이것을 EtOH로 재결정하여 순수한 diethyl 2,5-dialkoxyterephthalates를 얻었다.

IR(KBr pellet) : Diethyl 2,5-didodecyloxyterephthalate 기준, 2850, 2920 cm^{-1}(CH stretching), 1680 (C=O stretching), 1500, 1465, 1420, 1380(aromatic & aliphatic C-H bending), 1000, 1215(C-O stretching), 700(CH rocking)

^{1}H-NMR($CDCl_3$, TMS) : δ 0.75-1.00 ppm(t, $-O(CH_2)_{10}\underline{CH_2}\underline{CH_3}$), 1.00-2.00(m, $-C-O\underline{CH_2}\underline{CH_3}$, $-O\underline{CH_2}(\underline{CH_2})_{10}CH_3$), 4.20-4.50(q, $-C-O\underline{CH_2}CH_3$)

원소분석(R=$C_{12}H_{25}$) : Cacld ; C : 73.22, H : 10.51, Found ; C : 73.28, H : 10.50

(4) 2,5-Dialkoxyterephthalic acid(DATA)

0.1 mol의 DE-DATT에 30 wt% KOH 수용액 530 g을 넣고 4시간 동안 격렬하게 교반하면서 환류시킨다. 이때 부산물로 생성된 고체를 여과한 다음 500 ml 증류수에 넣고 환류하면서 용해시킨 후 진한 염산으로 중화시켜 산화합물을 얻는다. 생성된 산화합물을 여과하여 증류수로 2-3회 세척하여 건조시킨뒤, alkoxy group[$-(CH_2)_mCH_3$]의 탄소수가 4, 8, 10인 경우는 EtOH에서, 탄소수가 12, 14, 16, 18인 경우에는 toluene으로 각각 재결정하여 백색의 분말을 얻었다.

IR(KBr pellet) : 2,5-didodecyloxyterephthalic acid 기준, 2850, 2920 cm^{-1}(C-H stretching), 1500, 1470, 1450 cm^{-1}(aromatic, aliphtic C-H bending), 1300(carboxylic acid C-O stretching), 1210, 1025(C-O stretching), 720(C-H rocking)

^{1}H-NMR($CDCl_3$+DMSO-d_5(1 : 1), TMS), δ 0.75-0.90 ppm(t, $O(CH_2)_{11}\underline{CH_3}$), 1.00-2.00 ppm(m, $-O\underline{CH_2}(\underline{CH_2})_{10}CH_3$), 3.80-4.20 ppm(t, $-\underline{OCH_2}(CH_2)_{10}CH_3$), 7.30 ppm(s, Ar-H)

원소분석(R=$-C_{12}H_{25}$) : Cacld ; C : 71.91, H : 10.11, Found ; C : 71.52, H : 10.18

(5) 2,5-Dialkoxyterephthalic acid dichloride (DATA-DAC)

0.03 mol의 DATA를 100 ml의 thionyl chloride에 넣고 질소분위기 하에서 8시간 동안 환류시킨 후 미반응 thionyl chloride를 단순증류 및 감압증류하여 제거하였다. 생성된 화합물을 alkoxy group [$-(CH_2)_mCH_3$]의 탄소수가 4, 8, 10인 경우에는 dry n-hexane에서, 탄소수가 12, 14, 16, 18인 경우에는 dry toluene으로 질소 존재하에 재결정한 뒤 상온에서 감압건조하여 노란색 화합물을 얻었다. 이들은

습기에 매우 민감하므로 septum으로 막은 뒤 질소 분위기하에 데시케이터에서 보관하여 이용하였다.

IR(KBr pellet) : 2,5-dioctyloxyterephthalic acid dichloride 기준, 2950, 2920 cm^{-1}(CH stretching), 1800 cm^{-1}(acid chloride C=O stretching), 1500, 1465, 1410, 1389(aromatic, aliphatic bending), 1225 (C-O stretching), 720(CH rocking)

^{1}H-NMR($CDCl_3$, TMS) : δ 0.75-0.90 ppm(t, -O$(CH_2)_{11}\underline{CH_3}$), 1.00-2.50 ppm(m, -O$CH_2(\underline{CH_2})_{10}CH_3$), 3.80-4.20 ppm(t, -$\underline{OCH_2}(CH_2)_{10}CH_3$), 7.30 ppm(s, Ar-H)

원소분석(R=C_8H_{25}), Calcd ; C : 62.74, H : 7.90, Found ; C : 62.72, H : 7.88

2.2.2 중합체의 합성(계면중축합법)

10 ml의 증류수에 NaOH 0.006 mole을 녹이고 식힌 다음 여기에 SAB 0.003 mole과 상이동 촉매로써 BTMAC을 소량(0.01g) 부가하여 상온에서 교반한다. SAB를 완전히 용해시킨 후 교반하면서 여기에 diacid chloride 0.003 mole을 5 ml의 $CHCl_3$이나 CCl_4에 녹여 주사기를 이용해서 서서히 적가한다. 1시간 동안 교반한 후 여과해서 얻은 백색고분자 물질은 처음에는 따뜻한 증류수로 그리고 메탄올로 2-3회 씻고 여과하여 50℃에서 24시간 진공건조하였다. 비교를 용이하게 하기 위해서 모든 반응의 교반속도를 일정하게 유지하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 개요

스피로 아세탈 단위를 포함하는 중합체들의 가공성 개선이라는 측면에서 저자와 저자의 공동연구자들은

(1) 공중합법을 이용하는 방법(PSA I series)

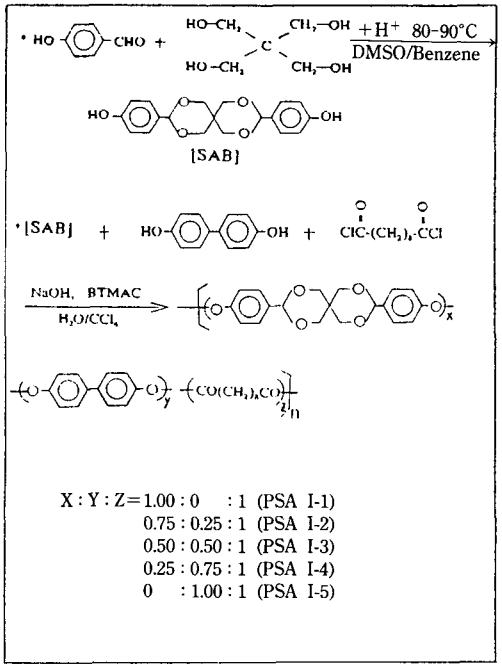
(2) 유연성 사슬을 주사슬에 삽입하는 방법(PSA II series)[42]

(3) 막대형의 경질 고분자의 측쇄에 긴유연성 사슬을 도입하는 방법(PSA III series)[43]

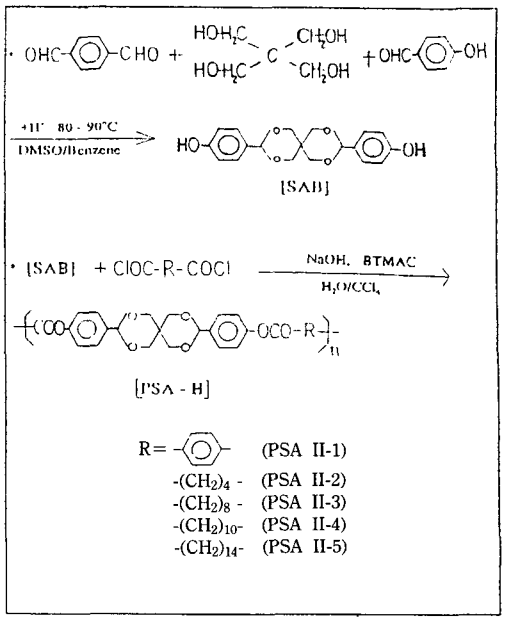
등의 몇 가지 중합체 설계 개념을 이용하여 여러 중합체군을 만들었다.

이들의 제조방법에 관한 것은 Scheme 1-3에 체계적으로 정리하였고, Fig. 1-3에 중합체의 구조모형도를 그려서 보다 명확하게 표시하고 있다.

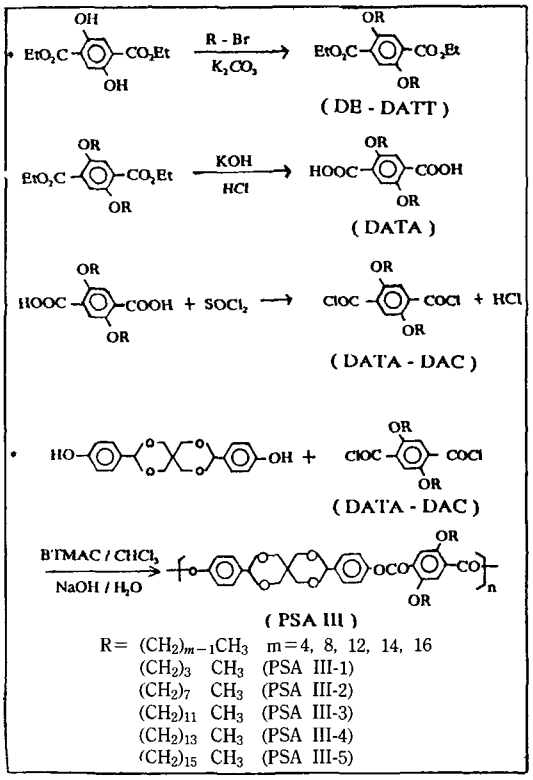
Scheme 1. Synthesis of PSA-I series.



Scheme 2. Synthesis of PSA-II series (after Rhee & Lee).



Scheme 3. Synthesis of PSA-III series (after Lee & Rhee).



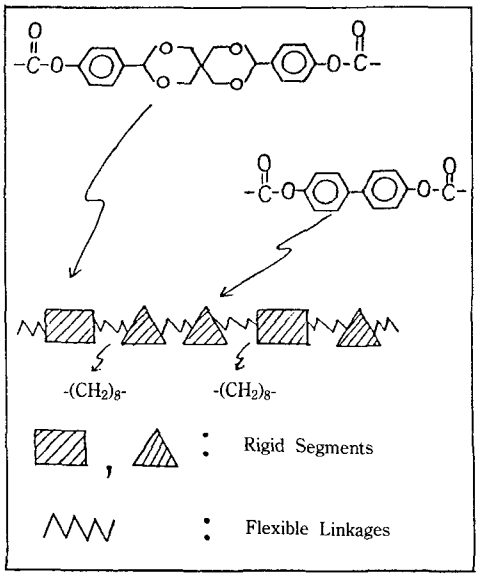


Fig. 1. PSA-I series: the use of copolymerization.

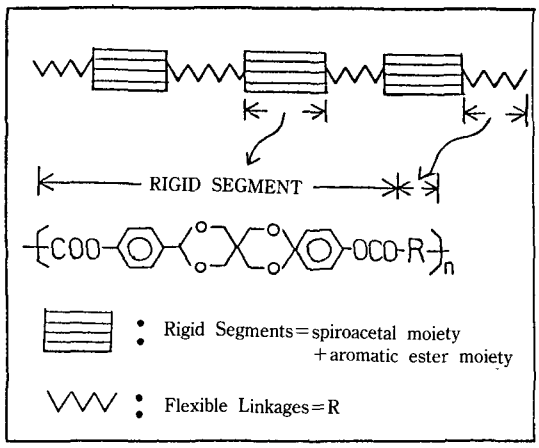


Fig. 2. PSA-II Series: the use of flexible linkges in polymer main chains.

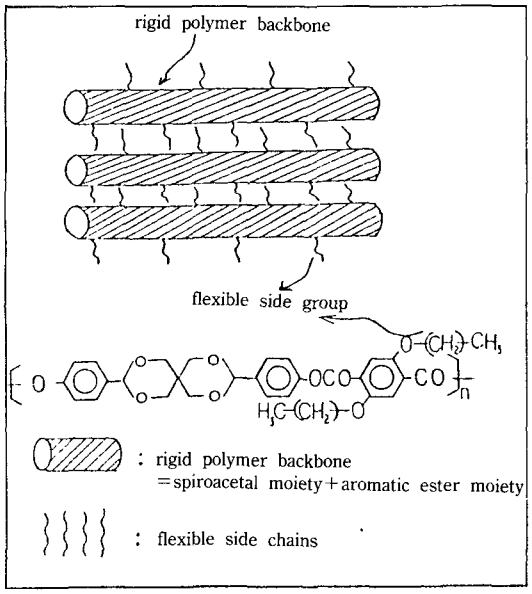


Fig. 3. PSA-III Series: the use of flexible side chains.

3.2 중합체의 합성

PSA I, II, III 등을 얻기위한 합성방법에는 엑시드 및 에스터와 디올(diol)을 균일계에서 촉매를 첨가하여 중합체를 얻는 직접중합법, 두 단량체가 녹는 용매중에 녹여 중합하는 용액중합법 및 양 단량체 반응성을 크게 하기위한 중간체를 만든 후 서로 섞이지 않는 두 용매에 녹여 계면에서 반응시키는 계면축중합법이 사용될 수 있다. 본 연구에서는 중

합체군간 물성의 상호비교를 용이하게 하기 위하여 모든 중합체를 BTMAC 상이동 촉매를 이용한 계면 축중합법(2.2.2절 참조)으로 합성하고 있다.

3.3 중합체의 구조분석

3.3.1 IR 분석

중합체군 PSA-I, II, III의 IR, NMR spectrum은 Fig. 4-8에 나타내고 있는데, 단량체의 경우 3,000 cm^{-1} 오른쪽에 나타나고 있는 스피로 아세탈환의 CH의 신축진동에 의한 흡수띠는 C=O 흡수띠에 대한 면적비가 주쇄내의 flexible link인 $-CH_2-$쇄의 길이 증가에 따라 크게 다르지 않았지만(Fig. 6 PSA-II의 경우), 측쇄의 길이가 길어질 때는(Fig. 7 PSA-III의 경우) 그 길이에 따라 비례적으로 증가했다. 이 현상은 Lee 등의 polyamide에 대한 실험결과와 일치하였다.[44]

또한 스피로 아세탈환 내의 $-CH_2-$, -CH-의 chemi-

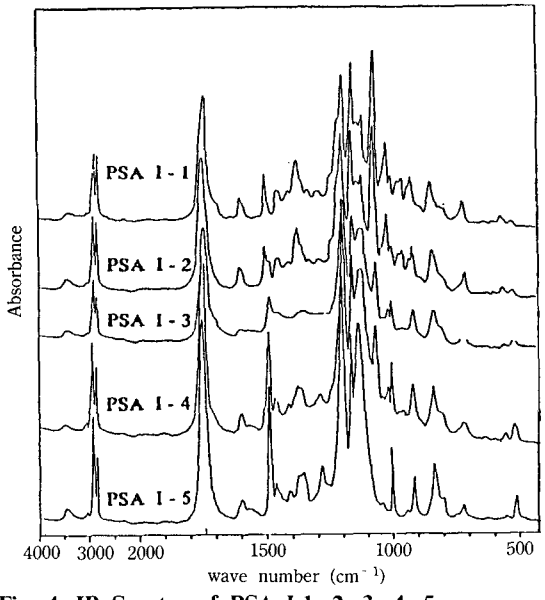
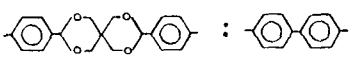


Fig. 4. IR Spectra of PSA I-1, 2, 3, 4, 5.



1 : 0	PSA	I - 1
0.75 : 0.25	PSA	I - 2
0.50 : 0.50	PSA	I - 3
0.25 : 0.75	PSA	I - 4
0 : 1	PSA	I - 5

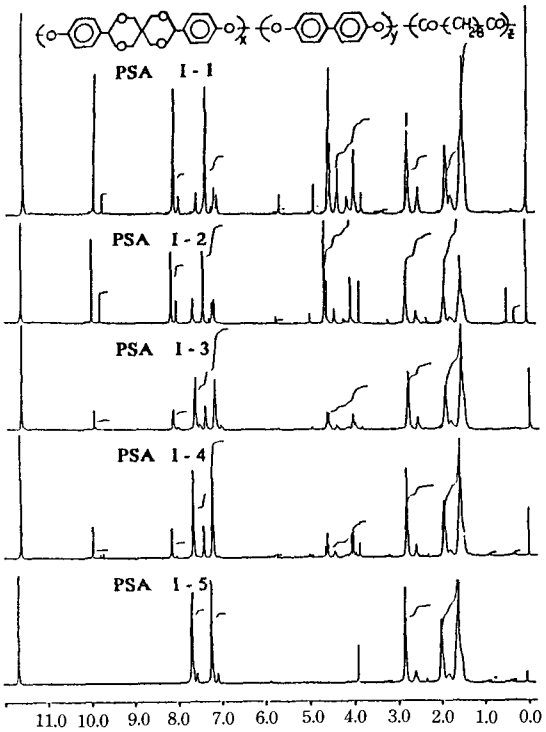


Fig. 5. NMR spectra of PSA I-1, 2, 3, 4, 5 (CF_3 COOD, TMS=0).

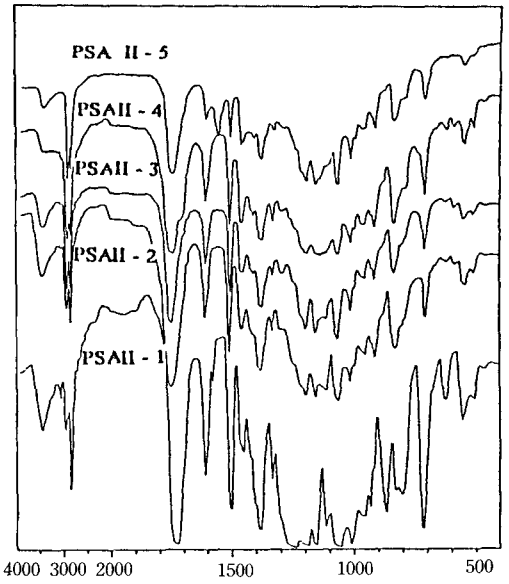


Fig. 6. IR Spectra of PSA II-1, 2, 3, 4, 5 (after Rhee & Lee).
PSA II-5: $-SA-(CH_2)_{14}-$, PSA II-4: $-SA-(CH_2)_{10}-$, PSA II-3: $-SA-(CH_2)_8-$, PSA II-2: $-SA-(CH_2)_4-$, PSA II-1: -SA-⟨◯⟩

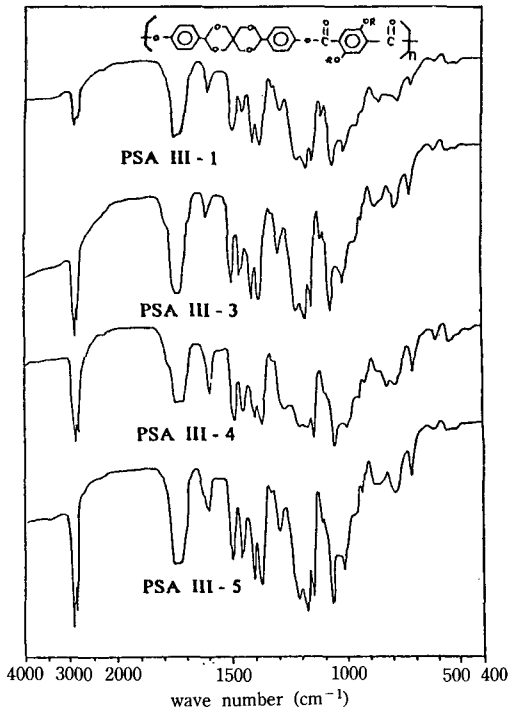


Fig. 7. IR Spectra of PSA III-1, 3, 4, 5 (after Lee & Rhee).
PSA III-1: R=-$(CH_2)_3$-CH_3, PSA III-3: R=-$(CH_2)_{11}$-CH_3, PSA III-4:R=-$(CH_2)_{13}$-CH_3, PSA III-5:R=-$(CH_2)_{15}$-CH_3

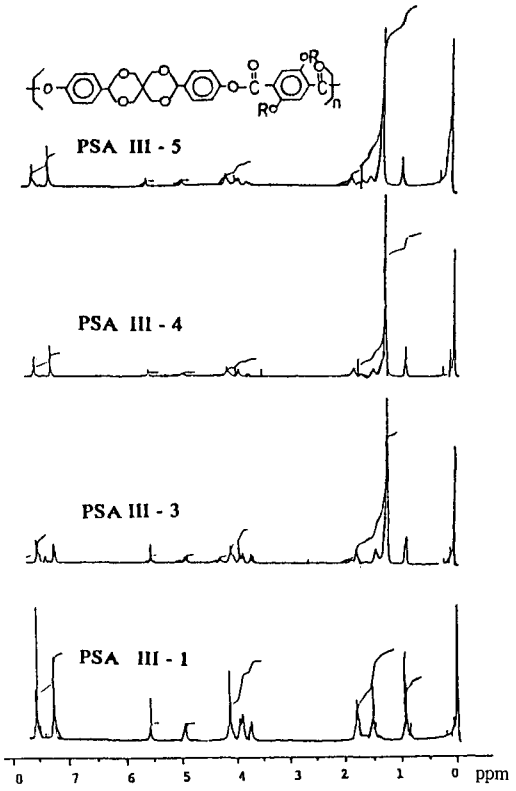


Fig. 8. NMR Spectra of PSA III-1, 3, 4, 5 ($CDCl_3$) (after Lee & Rhee).
PSA III-1: R=-$(CH_2)_3$-CH_3, PSA III-3: R=-$(CH_2)_{11}$-CH_3, PSA III-4:R=-$(CH_2)_{13}$-CH_3, PSA III-5:R=-$(CH_2)_{15}$-CH_3

cal environment가 주 chain에 개입된 -CH_2-쇄나 측쇄에 개입된 -CH_2CH_2...CH_3와 상당히 다른 데도 피크의 가지의 수나 모양에서 PSA-I, II, III 모두 크게 다르지 않았는데 이런 현상은 보다 더 연구할 과제로 남는다.

중합 후 나타나는 모든 C=O에 대한 IR 흡수띠는 PSA-I, II, III 공히 1,710-1,730 cm^{-1}에서 주쇄 및 측쇄의 탄소수의 증가에 관계없이 같은 모양과 크기로 나타남으로써 다른 흡수띠의 세기의 변화를 비교하는 기준으로 택할 수 있었다.

1,500 cm^{-1}과 1,600 cm^{-1} 근처에서 나타나는 벤젠고리의 이중결합(C=C)의 특성 흡수띠는 C=O에 대한 그 세기의 비가, 측쇄의 길이의 변화에는 크게 영향을 받지 않았으나(PSA III), 주쇄내의 유연성 사슬의 탄소수의 증가와 함께 작아졌다(PSA II). 이는 유연성 사슬의 탄소수가 짧아짐에 따라 벤젠고리와 고리사이의 간격이 가까와짐에 기인한 것으로 추론된다. 공중합체의 경우(PSA I), 비페놀단위(Biphenol moiety)의 스피로 아세탈 단위에 대한 비가 증가할 때(PSA I-4, 5) 상대적으로 예리해지고(sharp), 그 세기(intensity)가 커지는 것은 분자쇄의 같은 길이내의 벤젠 고리수의 비율이 증가함에 기인한다고 본다.

스피로 아세탈 고리의 4개의 C-O에 대한 IR 밴드의 특성에 대한 연구는 Cohen, Conrad 등[15,18]에 의해서 이루어졌다. 그들은 1220, 1175, 1110, 1070, 1050 cm^{-1} 모두를 특성밴드로 제시한 바 있는데 PSA I-III 모두 이들의 IR 밴드를 가지고 있으나 PSA I의 공중합체들에서 스피로 아세탈(SA)환과 비페놀(BP)환의 비에 따라 흡수띠의 크기를 C=O 흡수띠에 대한 비율에 따라 조사한 결과 1070, 1050 cm^{-1}의 경우를 제외하고는 변화를 관찰할 수 없고, 두 흡수띠 이외의 흡수띠들은 BP환만으로 되어 있는

경우도(SA환이 전혀 포함되지 않은 경우) 나타나고 있는 것으로 보아 SA환의 특성 흡수띠로 볼 수 없다는 사실을 발견하였다. 또한 단량체 [SAB]도 거의 유사한 흡수띠를 가지고 있었다.

Fig. 4에서 보는 바와 같이 1050 cm^{-1}과 1070 cm^{-1}에서의 두 흡수띠들은 모두 그 세기가 PSA I-1에서 PSA I-4로 갈수록 감소하다가 BP환만을 포함하는 PSAI-5에서 거의 나타나지 않고 있음을 확인할 수 있다.

1000 cm^{-1}에 나타나는 흡수띠는 PSAI-1에서 PSAI-5로 갈수록 그 세기가 증가하면서 더욱 예리하게 되어짐을 확인할 수 있는데 이로 미루어 이 흡수띠는 벤젠환에 관련한 흡수띠라고 추론할 수 있다.

Fig. 4와 6에서 3450 cm^{-1}에서 -OH의 흡수띠를 관찰할 수 있는데 이는 최근 Akar 등[9]이 그들이 만들었던 스피로 아세탈 중합체를 건조시켜 이 흡수띠가 줄어드는 것을 관찰하고 스피로 아세탈환이 흡습성을 갖는다고 한 결과와 일치하는 것 같다.

3.3.2 NMR 분석

Table 1은 [SAB] 및 [SAB]와 유사한 구조를 가지면서 벤젠고리에 $-NH_2$, $-OCH_3$와 같은 치환기를 가지는 단량체들[44,45]과 이들을 모체로한 고분자들의 ^{1}H-NMR의 흡수피크를 Jackman-Sternhell rule 및 T.J. Curphey의 실험적 법칙에[47,48] 의해서 계산한 값과 실제 스펙트럼에 나타난 값을 한 곳에 모은 것이다.

Jackman-Sternhell rule : (ϕC-H) $\delta = 7.27 + \Sigma\Delta i$

Curphey rule : C-C-H (α, β) $\delta CH_3 = 0.87 + \Delta\alpha$ $\delta CH_2 = 1.20 + \Delta\alpha + \Delta\beta$, $\delta CH = 1.55 + \Delta\alpha + \Delta\beta$

Jackman, Curphey의 실험적 법칙이 대부분의 경우 실험결과와 잘 맞았으나, 스피로 아세탈환의 $-O-CH_2-$를 나타내는 피크가 잘 맞지 않았고 8H 중 6 H를 나타내는 multiplet(δ = 3.0-4.0 ppm≒3.5 ppm), 2H를 나타내는 doublet(δ = 4.3-5.1≒4.9 ppm)로 나누어진다는 특이한 현상을 보이고 있다. 아마 이는 스피로 아세탈의 입체구조의 특징에 기인한 것 같다.

Hirose 등[45]에 의한 측정결과가 벤젠핵의 -C-H를 나타내는 피크가 계산에 의한 값과 많은 차이를 보이고 있는데 그들이 스펙트럼을 그림으로 제시하지 않았기 때문에 확인할 수 없었다.

이상과 같은 결과로부터 최소한 스피로 아세탈환을 대표하는 ^{1}H-NMR 특성 피크는 -CH-(5.5 ppm, singlet), $-O-CH_2-$(3.5 ppm multiplet, 4.9 ppm doublet)이라는 것을 알 수 있었다.

Fig. 5은 공중합체인 PSA I-1, 2, 3, 4, 5의 ^{1}H-NMR 스펙트라를 한 곳에 모은 그림인데, 공중합체 PSA I의 Y/X의 비율(Scheme I)이 감소함에 따라 7.4↔8.1 ppm(ϕ-CH)은 줄어들고 7.1↔7.6 ppm은 증가하는 것으로 봐서 [SAB]에 관련된 벤젠환의 C-H 피크가 7.4↔8.1 ppm으로 나타나고, [BP]에 관련된 벤젠환의 C-H 피크는 7.1↔7.6 ppm임을 알 수 있었다.

1.0-3.0 ppm 사이에 나타나는 유연사슬 $-(CH_2)_8-$에 관한 피크는 변화가 없는데, 3.9-6.0 ppm 사이에 나타나는 스피로 아세탈환의 -CH-, $-CH_2-$에 의한(3.9-6.0 ppm) 피크의 하부면적(integral)이 Y/X의 비율에 따라 비례적으로 감소함으로부터 공중합체의 실제 중합 후의 공중합 비율을 계산할 수 있을 것이다.

여타의 복잡한 피크들은 시료의 용매가 강산인 CF_3COOD를 사용함으로써 시료가 일부 분해된 데에 기인하는 것 같다. Fig. 8은 측쇄에 유연사슬을 도입한 중합체 PSA III-1, 3, 4, 5의 ^{1}H-NMR 스펙트라를 한 곳에 모은 것이다. 여기서도 Fig. 5에서의 특성 피크들이 잘 나타나고 있고 7↔8 ppm의 피크의 하부면적의 합과 0.5↔2.0 ppm 사이에 나타나는 피크의 면적의 비로부터 측쇄의 길이를 확인할 수 있을 것이다.

3.4 중합체의 성질

3.4.1 용해성

Table 2-4는 중합체 PSA I, II, III series의 각종 용매에 대한 용해현상을 도표로 나타내고 있는데, Table 2의 공중합체의 경우에서 [SAB]와 [BP]의 몰비가 같을 때 분자의 규칙성이 커짐으로써 잘 용해하지 않지만, 몰비가 3/1(PSA I-2), 1/3(PSA I-4)의 경우 $CHCl_3$, m-cresol, DMSO, phenol+TCE, TCE 등에 잘 녹는다는 사실을 알 수 있다.

Table 3의 분자내에 유연사슬을 도입한 중합체인 PSA II-2, 3, 4, 5가 유연성 사슬이 없는 PSA II-1의 경우보다 좋은 용해성을 나타냈으나 유연사슬 길이가 어느정도 커지면 극성용매에 대한 용해성이 감소한다는 것을 발견할 수 있었다.

Table 1. ^{1}H-NMR absorption peaks of monomers and polymers containing bis-benzene-spiroacetal moiety

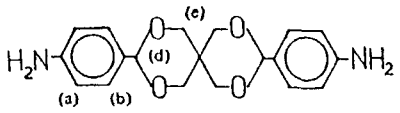
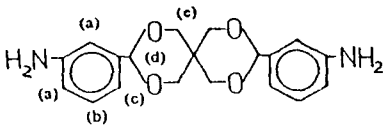
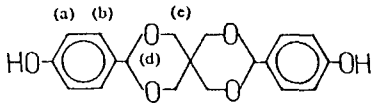
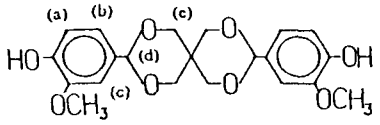
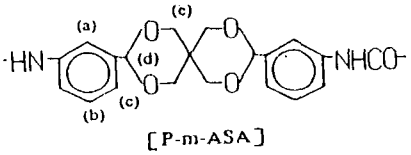
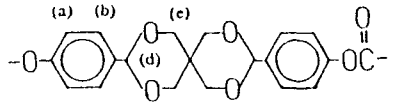
Structure	Calculation (ppm)					Found (ppm)				
	a	b	c	d	e	a	b	c	d	e
 [P-ASA]	6.52	7.03	*	5.55	3.55	6.60	7.20 6.5-7.2	*	4.9-5.4	3.3-3.9 (6H) 4.4-4.9 (2H)
 [m-ASA]	6.52	7.03	6.64	5.55	3.55	6.50	7.10 6.2-7.1	6.70	5.0-5.5	3.5-4.2 (6H) 4.6-5.0 (2H)
 [SAB]	6.77	7.13	*	5.55	3.55	6.80	7.70 6.8-7.70	*	5.5	3.6-3.9 (6H) 4.6-4.7 (2H)
 [VSA]	6.68	6.76	6.70	5.55	3.55	6.97-7.45			5.77	3.54-4.07 (6H) 4.37-5.10 (2H)
 [P-m-ASA]	*	*	*	5.55	3.55	7.3-8.0		*	5.5	3.65-3.8 (6H) 4.9 (2H)
 [PSA-III]	7.07	7.27	*	5.55	3.55	7.4	8.1	*	5.6	3.6-4.3 (6H) 4.9 (2H)

Table 2. Solubility[a] of Copolyesters PSA I-1, 2, 3, 4, 5

Polymers / Solvents	PSA I-1	PSA I-2	PSA I-3	PSA I-4	PSA I-5
H_2SO_4	++	++	++	++	−+
DMF	−−	+−	−−	−−	−−
DMSO	−−	++	−−	−−	−−
m-Cresol	−−	++	−−	+−	−−
THF	−−	−−	−−	−−	−−
C_6H_5Cl	−−	−−	−−	+−	−−
$CHCl_3$	+−	++	−−	++	−−
1 : 1 phenol+TCE	+−	++	+−	++	+−
TCE	+−	++	+−	++	−−

[a]++: soluble, +−: partially soluble or soluble by heating, −−: insoluble or swelling

Table 3. Solubility[a] of PSA II-1, 2, 3, 4, 5 (after Rhee & Lee)[42]

Solvents	PSA II-1	PSA II-2	PSA II-3	PSA II-4	PSA II-5
H_2SO_4	++	++	++	++	++
DMF	−−	−−	−−	−−	−−
DMSO	−−	−−	−−	−−	−−
m-Cresol	−−	+−	++	++	+−
NMP[b]	−−	−−	−−	−−	−−
C_6H_5Cl	−−	−−	−−	−−	−−
m-$C_6H_4Cl_2$	−−	−−	−−	−−	−−
Acetone	−−	−−	−−	−−	−−
Phenol/TCE[c] (1 : 1)	−−	++	++	++	+−

[a]++: soluble; +−, partially soluble or soluble by heating, −−, insoluble or swelling. [b]NMP (N-methyl-2-pyrrolidone). [c]TCE (Tetrachloroethane).

Table 4. Solubility[a] of PSA III-1, 2, 3, 4, 5 (after Lee & Rhee)[43]

Solvents	PSA III-1	PSA III-2	PSA III-3	PSA III-4	PSA III-5
H_2SO_4[b]	++	++	++	++	++
Acetone	−−	−−	−−	−−	−−
Methanol	−−	−−	−−	−−	−−
THF	++	++	++	++	++
DMF	+−	+−	+−	+−	+−
$CHCl_3$	++	++	++	++	++
Phenol/CCl_4 (1 : 1 by Vol.)	++	++	++	++	++

[a]++: soluble; +−, partially soluble or soluble by heating, −−, insoluble or swelling. [b]Polymers partially decompose in this solvent.

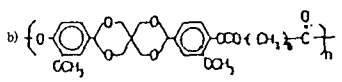
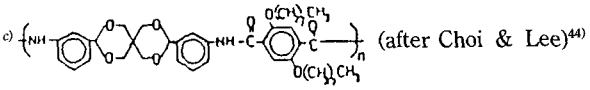
또한 유연성 사슬이 측쇄에 있는 경우를 Table 4에 표시하고 있는데, H_2SO_4, THF, DMF, $CHCl_3$, phenol/CCl_4 등 다양한 범주에 걸친 용매에 대한 용해성이 대단히 좋았다.

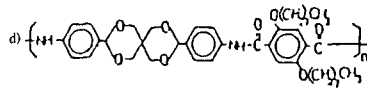
Table 5는 주쇄 및 측사슬로 도입된 유연사슬의 탄소수가 8개 즉, $-(CH_2)_8-$ 및 $-(CH_2)_7-CH_3$을 갖는 중합체 또는 공중합체를 한데 모아서 상호 비교하려한 것이다.

Table 5. Solubility[a] of polymers containing spiroacetals

Solvents	PSA I-2	PSA I-3	PSA I-4	PSA II-3	PSA III-2	PVPA[b]	Pm-ASA[c]	Pp-ASA[d]
H_2SO_4	++	++	++	++	++			
DMF	+−	−−	−−	−−	+−	−−	++	−−
DMSO	++	−−	−−	−−	−−	−−		
m-Cresol	++	−−	+−	++		++	++	++
THF	−−	−−	−−	−−	++		+−	−−
C_6H_5Cl	−−	−−	+−	−−		++		
$CHCl_3$	++	−−	++	−−	++	−−	++	−−
Phenol/TCE(1 : 1, 6 : 4)	++	+−	++	−−			++	++
Phenol/CCl_4(1 : 1 by Vol.)					++			
Pyridine							+−	+−
NMP							++	+−

[a] ++: soluble; +−, partially soluble or soluble by heating, −−, insoluble or swelling.

[b]  (after Hirose)[45]. [c]  (after Choi & Lee)[44]

[d]  (after Choi & Lee)[44].

또한 Hirose 등[45]에 의해서 만들어진 벤젠환에 $-OCH_3$ 같은 곁가지를 붙이는 경우, 공중합체의 구성성분의 비율의 변화, 측사슬의 탄소수를 8개로 고정하고 골격구조(rigid polymer backbone)에 비선형구조의 도입 및 에스테르구조에서 아마이드구조로의 전환 등 가공성과 관련한 여러가지 변화를 주어서 만들어진 중합체들간의 용해성을 비교하고 있다.

여기서 용해성의 측면에서 다음과 같은 주요한 몇 가지 두드러진 특성을 발견할 수 있었다.

(1) 유연성 사슬이 주사슬에 도입된 경우(PSA II-3)는 측사슬에 도입된 경우(PSA III-2)가 용해성이 우수했다.

(2) 공중합으로 주쇄의 반복단위의 규칙성을 깨거나(PSA I-2, 4), 비선형구조를 중합체의 주사슬에 도입(para의 위치를 meta의 위치로)하여 사슬의 충진상태(chain packing)를 파괴하는 경우가(Pm-ASA) 주쇄에 $-OCH_3$ 같은 작은 곁가지를 도입하는 경우(PVSA) 보다 용해성이 우수하였다. 같은 공중합의 경우 구성성분의 비가 1/1인 것(PSA I-3), 3/1(PSA I-2) 또는 1/3(PSA I-4)으로 반복단위의 규칙성을 많이 깨뜨린 것 일수록 용해성이 좋았다.

(3) 유연사슬을 측쇄에 도입한 경우 에스테르계(PSA III-2)가 아마이드계(Pp-ASA)보다 용해성이 좋았다. 이 경우에 관한 것은 용매의 선정문제 등 여러가지 변수가 존재할 것이나 여기서 사용한 한도내의 유기용매 범위(방향족 에스터나 아마이드에 주로 사용되는 용매임) 내에서는 여타의 화학구조가 같고 연결고리가 에스터냐? 아마이드냐? 로만 판단할 때 에스터계가 용해성이 보다 좋다고 평가할 수 있다.

3.4.2 열적 성질

Table 6은 3.4.1에서 설명한 바와 같은 목적을 두고 PSA I, II, III series와 PVSA, Pm-ASA, Pp-ASA의 이차 전이온도(T_g), 융해온도(T_m), 분해온도(IDT, T_d) 등을 한 곳에 모든 것이다.

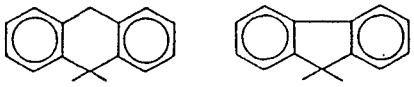
일반적으로 고분자의 T_g값은 고분자 사슬의 rigidity와 상관관계가 있다고 알려지고 있다. 강직성 고분자의 측면에 $-OCH_3$같은 그룹이 존재하면 분자의 유동성이 증가하여 T_g는 떨어진다.[49]

Hirose 등[45]은 이런 문제들에 관심을 가지고 PVSA(Table 5)를 합성한 후 스피로 아세탈 구조 대신에

Table 6. Thermal properties[a] of polymers having spiroacetal moiety

Transition TEMP.	PSA I series(℃)					PSA II series(℃)					PSA III series(℃)					PVSA (℃)	Pm-ASA (℃)	Pp-ASA (℃)
	I-1	I-2	I-3	I-4	I-5	II-1	II-2	II-3	II-4	II-5	III-1	III-2	III-3	III-4	III-5			
T_g	115	–	–	–	–	–	125	115	75	60	117	–	–	–	–	90	89	254
T_m	253	230	195	202	260[c]	–	–	253	220	175	–	228	224	208	182	–	–	–
IDT[b]											335	313	304	302	303	254	295	292
T_d(5%)[c]	>300					333	305	316	325	323	370	367	360	359	350	>300		

[a]Measured by DSC & TGA at a heating rate of 10℃ /min under nitrogen atmosphere. [b]Initial decomposition temperature. [c]5% weight loss.



(i) (ii)

를 포함하는 비슷한 구조의 중합체[50]와 비교한 결과, (i), (ii)의 T_g(각각 144, 153℃)가 PVSA(90℃)보다 60℃ 정도 차이가 있음에도 벤젠고리상의 -OCH_3의 영향을 고려해서 (i), (ii)와 스피로 아세탈 구조의 강직성이 같다고 하였다. 그러나 Table 6에 모아진 여러 중합체 중에서 PSA II-2는 -OCH_3가 없는 구조인데 T_g가 115℃로 25℃의 차이밖에 없다.

이에 비해서 Hirose가 말한 60℃의 차는 강직성이 같다고 보기에는 그 차가 너무 큰 것 같다.

Fig. 12는 PSA II series의 분자 주쇄내의 유연사슬의 길이에 따른 T_g의 변화와 Pp-ASA series 분자의 측쇄의 탄소수에 따른 T_g 변화를 비교한 그

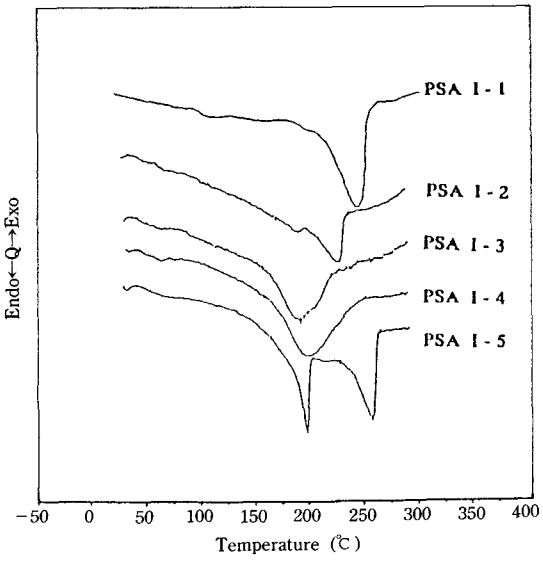


Fig. 9. DSC curves PSA I series (heating rate 10°C).

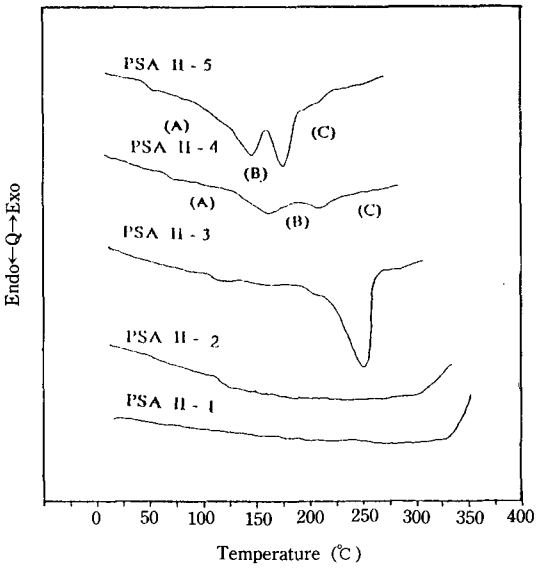


Fig. 10. DSC curves of PSA II series (heating rate 10°C)(after Rhee & Lee).

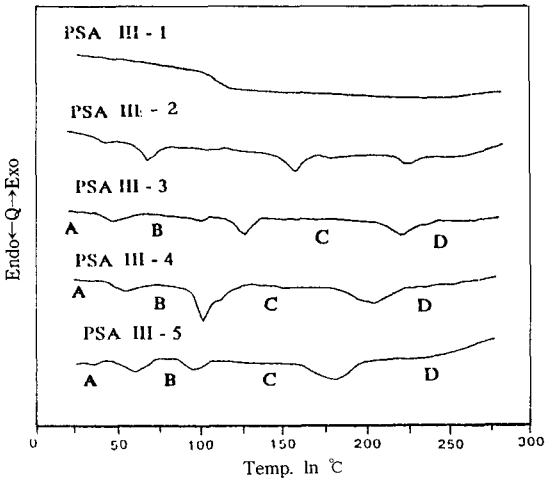


Fig. 11. DSC curves of PSA III series (heating rate 10°C)(after Lee & Rhee).

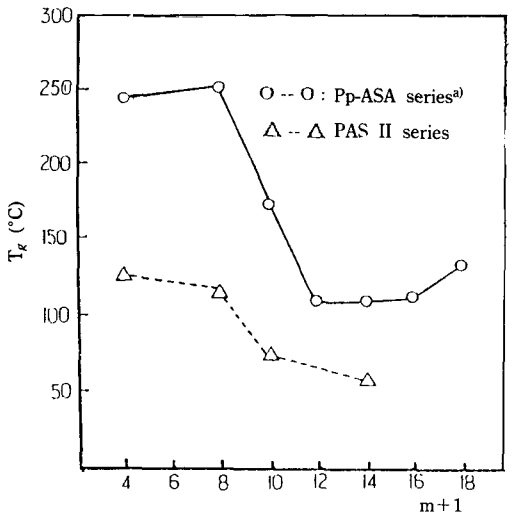
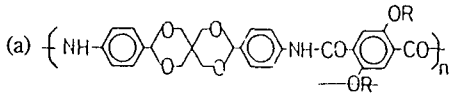


Fig. 12. T_g depending on the length of side alkyl chains in Pp-ASA series and on the length of flexible spacers in PSA II series.



R: $-(CH_2)_m-CH_3$
m=3, 7, 9, 11, 13, 15, 17

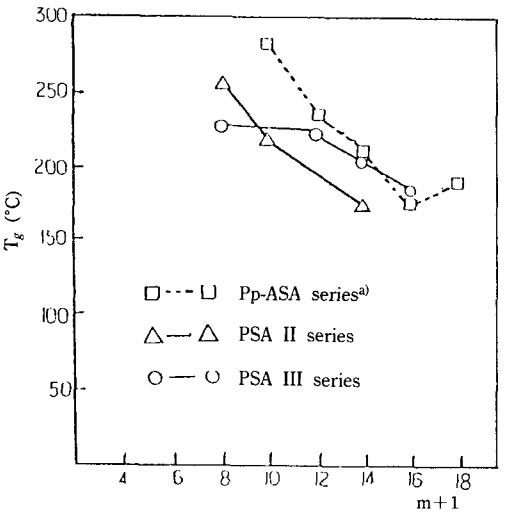
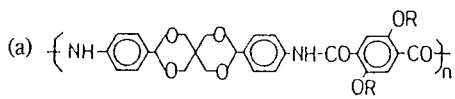


Fig. 13. T_m depending on the length of side alkyl chains in Pp-ASA series and PSA III spacers, and on the length of flexible spacers in PSA II series.



R: $-(CH_2)_m-CH_3$ m=9~17

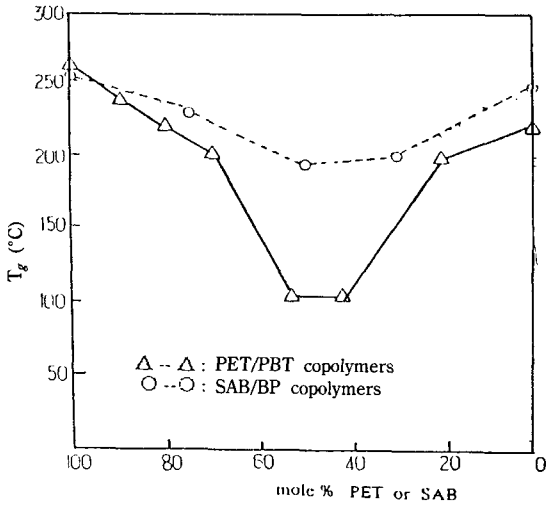


Fig. 14. Melting points of PET/PBT and SAB/BP copolymers.

림이다. 그림에서 보는 바와 같이 중합체의 주쇄내에 유연성 사슬이 도입된 경우 모두 유연성 사슬의 길이와 T_g와는 상관성이 크다는 사실을 뚜렷이 관찰할 수 있다.

Pp-ASA의 경우 측사슬의 탄소수가 4, 8, 10으로 증가할수록 T_g는 점점 낮아지다가 탄소수가 12, 14, 16, 18로 커질수록 T_g는 다시 증가하는 현상을 보였는데 이러한 결과를 Choi와 Lee 등[44]은 알리파틱 체인의 유동성이 변하기 때문인 것으로 linear alkane에서 관찰되는 현상과 같은 결과라고 하였다. 고분자 골격(backbone)에 유연성 사슬이 도입된 경우(PSA II series) 여기서의 범위내에서는 관찰되지 않았는데, 실험범위를 확대해 보지 않은 현 시점으로는 알 수 없으나 측쇄 및 주쇄내에 도입된(탄소수가 짝수) 유연사슬 길이에 대한 T_g의 변화거동은 거의 같은 유형을 따름이 Fig. 12의 결과로 확인할 수 있었다.

Fig. 13은 Fig. 12와 같은 방법으로 주쇄내의 유연사슬 길이의 변화(PSA II series)와 측쇄의 탄소수의 변화(PSA III series, Pp-ASA series)에 따른 T_m의 변화를 비교한 그림이다.

Flory, Batzer, Hill, Izand 등[51-54]은 poly(methylene terephthalates)의 유연사슬의 탄소수가 2, 3, 4, 5,...로 달라질 때 용융온도(T_m)는 지그재그(zigzag) 형으로 감소한다는 사실을 밝히고 있다. PSA II와

PSA III 및 Pp-ASA series 모두 짝수의 경우만을 조사했기 때문에 상기한 바와 같은 지그재그 현상은 발견할 수 없었으나 Fig. 12에서 고찰한 바 있는 T_g와 거의 같은 결과를 보였다.

이들 결과로부터 유연사슬이 측쇄에 있을 때나 주쇄에 있을 때, 유연사슬의 탄소수의 증가에 따라 T_g와 T_m 모두 비슷한 유형으로 변화한다는 가설을 제시할 수 있을 것이다.

PSA I series의 공중합체의 T_m은 Smith 등[55]이 PBT와 PET의 공중합체에서 관찰했던 결과와 거의 유사한 경향을 가지면서 공중합체의 구성분의 비율이 낮을 때는 유사한 값의 T_m을 갖는다는 것을 알 수 있다(Fig. 14). 이로서 SAB계의 중합체가 PET, PBT 및 PET/PBT 등과 브랜드(blend) 또는 공중합체를 만들 수 있는 가능성을 제시해준다 하겠다.

Fig. 10과 11은 PSA II 및 PSA III series의 DSC에 의한 열분석곡선을 모은 것이다. 주쇄에 유연사슬을 갖는 경우(PSA II Series)나 측사슬에 유연사슬을 갖는 경우(PSA III series) 모두 사슬의 탄소수가 증가함에 따라 2개 이상의 열흡수피크를 나타냄을 알 수 있다. 전자의 경우(Fig. 10) 유연사슬의 탄소수가 10이상에서 T_m보다 낮은온도에서 나타나는 열흡수피크는 긴 메칠렌기의 형태결함에 의한 상(phase)전이 현상으로 설명하고 있고[56,57] 후자의 경우 유연사슬의 탄소수가 8이상에서 나타나는 낮은 온도에서의 두 개의 흡수피크는 측쇄의 길이가 길어짐에 따라 형성된 유연사슬들간의 결정에 기인하는 것으로 설명하고 있다.

그러므로 후자의 경우에서 보는 바와 같이 유연측사슬을 갖는 강직성 골격의 스피로 아세탈 중합체는 4개의 서로 다른 상(phase)를 갖게 되는데(Fig. 11의 A, B, C, D), 상 A는 측쇄와 중합체 골격 모두 규칙적인 배열(packing)을 나타내고, 상 B는 측쇄 분절의 열적운동의 증가함에 기인하는 측쇄의 결함(side chain defect)에 기인하며, 상 C는 주쇄간의 구조의 이완(relaxation of the layered structure)에 의해서 나타난다고 볼 수 있다. 또한 상 D은 강직성 중합체 골격(rigid polymer backbone)의 등방성으로의 전이(the transition of isotropic state)로 설명되어진다.[43]

PSA I series(Fig. 9)에서도 이런 현상은 관찰되는데 PSA I-2, 3, 4에 오버렙(overlap)의 형으로 나타나는 피크는 공중합체에 기인한 현상이고, PSA I-5에서의 예리한 두개의 피크는 Kigbaum,[58] Van Lauyen 등[59]이 밝힌 바와 같이 210℃와 275℃ 사이에서의 네마틱(nematic) 상의 LC 현상에 기인한 것이다.

Table 6에서 스피로 아세탈 단위를 포함하는 모든 중합체들의 초기 분해온도가 300℃ 이상으로 좋은 열안정성을 보이는데, 이는 스피로 아세탈환의 결합 안정화에너지에 기인한 것으로 설명될 수 있다. Fletcher 등[60]은 1,3-디옥산, 1,4-디옥산, 1,3-디옥살린, 1,2-에폭시 에탄 등과 결합 안정화에너지를 비교한 결과 스피로 아세탈환의 경우가 보다 큰 값(약 20.3 kcal/mole)을 갖는다는 것을 확인한 바 있다.

3.4.3 X-ray와 콤퓨터 분자 모델링에 의한 분자구조해석

Fig. 15-17은 PSA I, II, III series의 X-ray 회절곡선을 보이고 있는데 이로부터 이들 모든 중합체들은 상당한 결정성을 가지고 있다는 것을 확인할 수 있다.

공중합체(PSA I-2, 3, 4)를 제외하고 모든 공중체군들은 가장 낮은 회절각도에서 비교적 예리한 회절피크들이 나타나는데, 이는 아로마틱 폴리에스터(aromatic polyesters),[57,62] 폴리이미드(polyimides),[61] 폴리아마이드(polyamides)[37] 등에서와 비슷한 현상이다. PSA II와 PSA III의 X-ray 회절곡선의 낮은 각에서 볼 수 있는 예리한 피크의 출현 원인을 규명하기 위해 Fig. 18에 각 피크에 해당하는 각도를 간격의 길이(d값)로 환산해서 그린 것이다.

PSA II에서 유연사슬의 길이와 X-ray 회절곡선상에 나타난 d값과는 좋은 상관관계를 유지하고 있다. Lee 등[43]은 Fig. 20와 같이 PSA II-2에 해당하는 모델구조(c)를 가상하고, 콤퓨터를 이용한 분자모델링을 실시하여, PSA II-2가 에너지적으로 안정한 상태로 결정화할 때의 중합체 반복단위의 길이는 19.32Å으로 X-선 회절곡선에 나타난 실측치인 19.08Å과 거의 같고, 유연성 메칠렌기의 증가와 함께 비례적으로 증가하는 경향을 나타냄으로써 d값이 중합체의 반복단위의 길이라고 추론한 바 있다. 그러나 유연사슬의 길이가 10, 14(탄소수)로 길어짐에 따라 Fig. 20에서 보는 바와 같이 직선적으로 증가하지 않고, 그 변화율이 대단히 커진다는 것을 알 수 있다. 이 문제는 차후의 연구과제로 남는다.

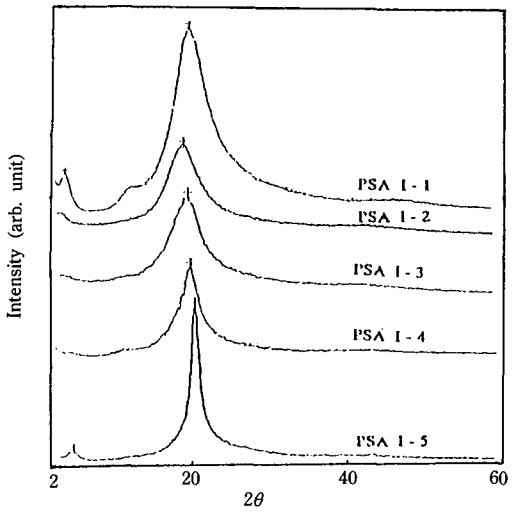


Fig. 15. Wide angle X-ray diffraction patterns of PSAC I-1, 2, 3, 4, 5.

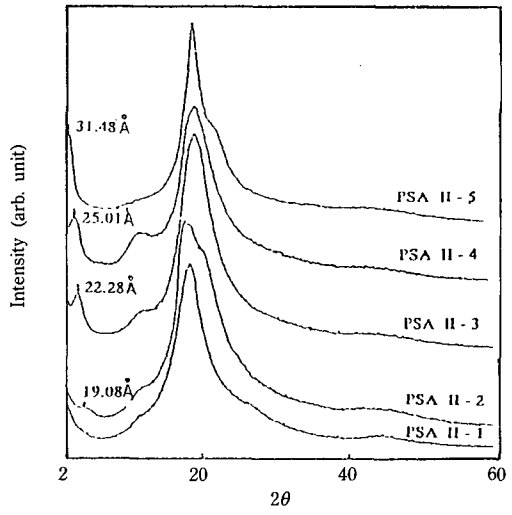


Fig. 16. X-ray diffraction patterns of PSA-II series at room temperature (after Rhee & Lee).

PSA III군의 경우 낮은 각에서의 X-선 회절피크는 Fig. 20에서 보는 바와 같이 d값과 유연사슬의 길이가 좋은 직선관계를 나타냄으로써 중합체의 강직성 골격과 골격사이의 거리에 기인한다는 것을 확인할 수 있다.

일반적으로 유연사슬을 포함하는 대부분의 경질 고분자들은 스메틱(smetic)상의 액정을 나타내는데

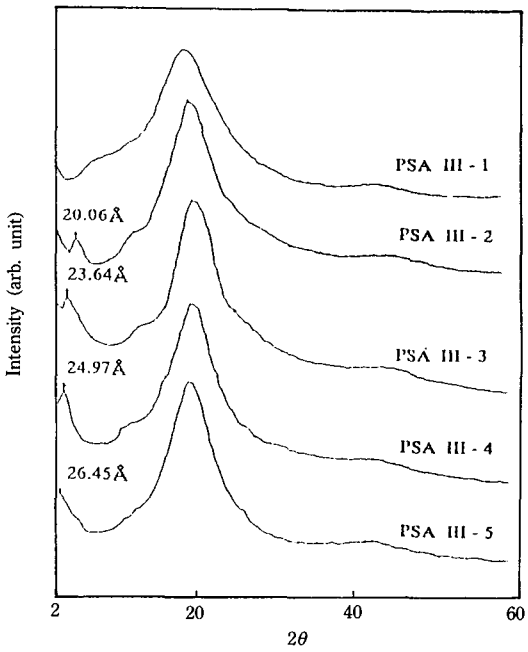


Fig. 17. X-ray diffraction patterns of PSA-III series at room temperature (after Lee & Rhee).

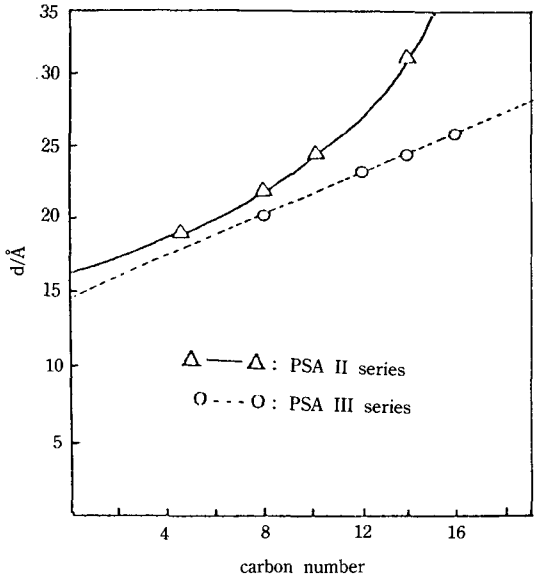


Fig. 18. Relationship between layer spacing (d value) obtained from WAX diffractograms and carbon number of flexible linkage (PSA II series) and flexible side group (PSA III series).

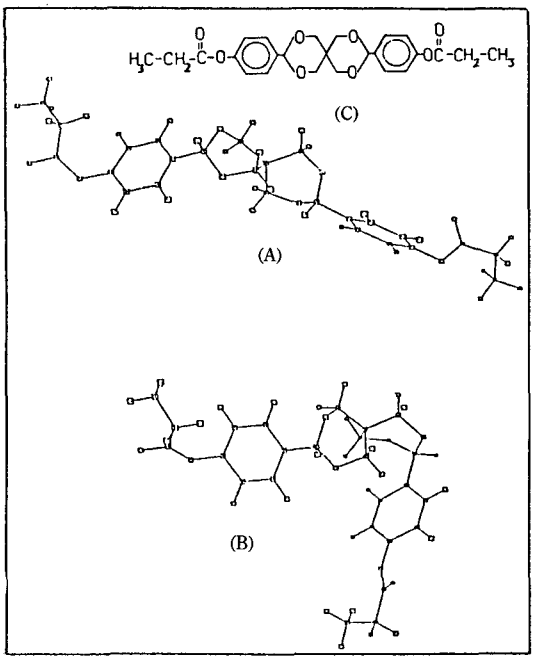


Fig. 19. The stick model structure of spiroacetal moiety analysed by computer-aided modeling.
(A) Linear model structure
(B) Non-linear model structure
(C) Model compound

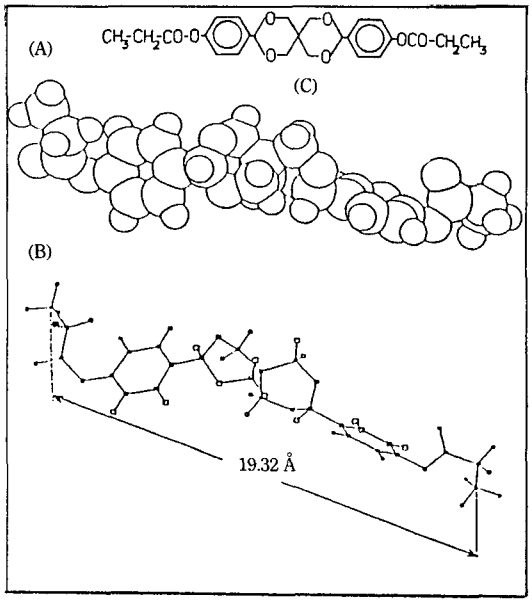


Fig. 20. Space-filling model (A) and stick model (B) of PSA-II-4 repeating unit (after Lee & Rhee) (C) Model Compound.

스피로 아세탈을 포함하는 경질 고분자는 모두 액정성을 나타내지 않았다. X-선 회절상의 낮은 각도에서의 예리한 피크와 DSC상의 열량 흡수곡선으로 미루어 볼 때는 그 가능성을 유추할 수 있었으나 편광현미경의 관찰 결과로는 액정성을 확인하지 못하였다.

Rhee 등[42]은 PSA II-4 중합체를 용융시킨 후 액체질소속에 급냉시킬 때 낮은 각에서의 예리한 X-선 회절피크가 사라지는 것을 관찰하여 이를 입증하고 있다.

아마 스피로 아세탈 분절(moiety)이 컴퓨터에 의한 스틱모델(stick model)에서 보는 바와 같이(Fig. 19) 직선상 내지는 구부러진 형을 취할 수 있고 입체적으로 동일 평면에 존재하지 않는데 기인한 것으로 판단할 수 있다.

4. 결 론

사다리형의 double-stranded polymer들은 극히 높은 화학적 안정성 및 열안정성을 가지고 있지만 가공상의 난이성 때문에 double strand 구조에 single strand를 조합분자 설계함으로써 전자공업, 항공기재료, 정밀기계부품 등 여러 분야에서 그 용도를 넓혀가고 있는 고분자군이다.

Double strand형 중합체의 한 부류인 폴리스피로 아세탈은 양호한 기계적 성질, 투명성, 열안정성 및 낮은 복굴절율 등의 소재로 쓰일 수 있는 여러 장점을 지니고 있음에도 용매에 대한 난용성, 높은 용융온도가 가공성의 면에서는 결점으로 되어 실용상의 어려움이 있어 왔다.

스피로 아세탈환의 고유한 성질을 그대로 보존하면서 가공성을 향상시키기 위하여 분자 설계적 차원에서, 주쇄에 유연성 사슬의 도입, 고분자쇄의 규칙적인 사슬구조 파괴에 의한 비선형화, 공중합에 의한 반복단위의 불규칙화, 고분자의 골격에 치환기 도입, 주쇄의 강직성을 손상시키지 않고 측면에 긴 유연사슬의 도입 등 다양한 방법으로 시도되었다.

본 연구에서는 3,9-Bis(4-hydroxyphenyl)-2,4,8,10-tetraoxaspiroundecane(SAB)을 주단량체로 하고 상기한 여러가지 중합체군을 합성하여 스피로 아세탈환의 구조특성 및 열적성질을 밝히고, 가공성 향상을 목적으로 시도된 각각 방법들간의 상호 비교하는

것을 주목적으로 하였다.

중합체들간의 IR 스펙트럼의 비교 분석으로부터, 유연사슬이 주쇄에 도입될 때(PSA II series)와 측쇄에 도입될 때(PSA III series) 유연사슬의 길이에 따라 스펙트럼이 어떻게 달라지는가 하는 것을 비교하였고 스피로 아세탈내의 C-O에 대한 IR 특성 밴드가 1070, 1050 cm^{-1}라는 것을 공중합체군(PSA III series)의 IR 스펙트럼을 분석하여 밝혔다.

중합체들간의 ^{1}H-NMR 스펙트럼의 비교분석을 통해서 Jackman, Curphey의 실험적 법칙에 의한 계산값(ppm)과 실제 피크의 위치를 비교하여, 스피로 아세탈환의 -O-CH_2-를 나타내는 피크가 계산값과 잘 맞지 않고, 스피로 아세탈환의 입체적 구조의 특성 때문에 8H중 6H는 3.5 ppm multiplet, 2H는 4.9 ppm doublet로 나타남을 확인하였다.

공중합체군(PSA I series)의 경우 단량체인 SAB와 BP의 mole비(Y/X)가 1/1인 경우보다 분자배열의 규칙성이 보다 많이 흩으러진 1/3, 3/1의 경우가 극성용매에 대한 용해성이 더 좋았으며 주쇄에 -OCH_3같은 작은 곁가지를 도입하는 경우보다 용해성이 우수하였다. PSA II series에서 주쇄내의 유연사슬의 길이가 길어질 때 극성용매에 대한 용해성이 증가하지만 어느 길이 이상(탄소수 14이상)이 되면 감소했다. 같은 길이의 유연성 사슬이 주쇄에 도입될 때보다 측쇄에 도입될 경우 용해성이 우수했다.

중합체들의 DSC, DTA의 분석결과로부터 유연사슬이 주쇄에 도입되는 경우나 측쇄에 도입되는 경우 유연사슬의 길이에 따른 T_g, T_m값의 변화거동은 거의 같은 유형을 따르며, DSC에 의한 열분석곡선으로부터 사슬의 탄소수가 많아질 때 전자(PSA II series)는 3개, 후자(PSA III series)는 4개의 상을 나타냈다. 전자의 경우 긴 메칠렌기의 형태 결함에 의한 상전이 현상으로 설명할 수 있고 후자의 경우 측쇄의 길이가 길어짐에 따라 형성된 유연사슬들간의 결정화에 기인하는 것으로 설명될 수 있다. 스피로 아세탈 단위를 포함하는 모든 중합체들의 초기 분해온도는 300℃ 이상으로 상당히 큰 값을 갖는데, 이는 스피로 아세탈환의 결합 안정화에너지에 기인한 것 같다.

모든 중합체들은 상당한 결정성을 가지고 있었다. 낮은 회절각도에서 비교적 예리한 X-선 회절피크의 출현원인을 편광현미경에 의한 분석 및 콤퓨터에 의한 분자모델링을 실시한 결과 회절피크의 각으로부터 계산된 d값은 PSA II series의 경우는 반복단위간의 길이로, 그리고 PSA III series의 경우는 중합체의 강직성 골격간의 거리로 볼 수 있다. 그러나 PSA II series의 경우 유연사슬의 탄소수가 증가할 때 d값이 직선적으로 비례하지 않았는데 이는 차후의 연구과제로 남는다. PSA series의 모든 중합체가 열방성 액정현상을 나타내지 않는 것은 스피로 아세탈환이 직선상 및 동일 평면상에 위치하지 못한 구조적 특성에 기인한 것으로 판단된다.

감사의 글

이 논문을 위해서 연구비를 지원해 주신 한국학술진흥재단과 (주)삼양사의 수당장학회에 깊은 감사를 드립니다.

참고문헌

1. K. Inoue and Y. Imai, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **16**, 197 (1978).
2. C.D. Dudgeon and O. Vogl, *J. Polym. Sci. Chem. Ed.*, **16**, 1831 (1978).
3. P.E. Cassidy and N.C. Fawcett, *J. Macromol. Sci. Revs. Macromol. Chem.*, **C17**, 209 (1979).
4. S.O. Norris and J.K. Stille, *Macromolecules*, **9**, 496 (1976).
5. G. Rabilloud and B. Silloin, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **16**, 2093 (1978).
6. J. Szita *et al.*, *J. Polym. Sci.*, **A-1**(9), 69 (1971).
7. W.J. Bailey and A.A. Volpe, *Polym. Prepr.*, **8**(1), 292 (1976).
8. K. Kurita *et al.*, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **17**, 2567 (1979).
9. A. Akar *et al.*, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **10**, 127-130 (1989).
10. J. Read, *J. Chem. Soc., (London)*, **101**, 2090 (1912).
11. M.H. Yi *et al.*, *J. Polym. Sci, part A, Polym. Chem.*, **26**, 1507-1517 (1988).
12. A. Fairbourne and J.W. Woodley, *J. Chem. Soc.*, **48**, 3240 (1926).
13. V.G. Mkhitaryan, *J. Gen. Chem.*, **9**, 1923 (1939).
14. L.S. Abbott, D. Faulkner and C.E. Hollis, *U.S Pat.*, 2, 739, 972 (1956).
15. W.E. Conrad, B.D. Gesner, L.A. Levasseur, R.F.

Murphy and H.M. Conrad, *J. Org. Chem.*, **26**, 3571 (1961).
16. H. Orth, Kunststoffe, **41**, 454 (1951).
17. B.H. Kress, *U.S Pat.*, 2, 785, 996 (1957).
18. S.M. Cohen and E. Lavin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **6**(23), 503 (1962).
19. P. Komminoth, K. Poppenwimmer, H. Redel and T. Robinson, *Ger. Offen.*, 2,151,724 (1972).
20. A. Miyamoto and H. Matsukawa, *Ger. Offen.*, 2, 343, 800 (1974).
21. H. Matsukawa and K. Saeki, *Ger. Offen.*, 2, 404, 412 (1974).
22. T. Yukuka, T. Oohashi and H. Yoshi, *Japan Kokai*, 75, 91, 462 (1975).
23. K.H. Magosch, H. Karl and J. Ruether, *Ger. Offen.*, 2, 448, 954 (1976).
24. J. Heller, D.W.H. Penhale and S.H. Panburn, *Prog. Biomed. Eng.*, **5**, 175 (1988).
25. L. Strzelecki and D.V. Luyen, *Eur. Polym. J.*, **16**, 299 (1980).
26. H. Ringsdorf, C. Auilera, J. Bartulin and B. Hisgen, *Makromol. Chem.*, **184**, 253 (1983).
27. A. Blumstein, *Polym. Sci. and Tech.*, **11**, 233 (1985).
28. B.P. Griffin and M.K. Cox, *Brit. Polym. J.*, **12**, 147 (1980).
29. Eastman Kodak, *U.S Pat.*, 3, 778, 410 (1973).
30. *U.S Pat.*, 3, 736, 290 (1972).
31. T.V. Sheremeteva, *J. Polym. Sci.*, **C5**, 1631 (1967).
32. H.H. Gibbs and C.V. Breder, *Polymer preprints*, **15**, 775 (1974).
33. M.A.J. Mallet, *Mod. Plast.*, **50**, 78 (1975).
34. F.W. Harris and S.O. Narris, *J. Polym. Sci. Chem. Ed.*, **11**, 2143 (1973).
35. H.D. Stenzemberger, *Appl. Polym. Symp.*, **31**, 91 (1977).
36. T.T. Serafini, P. Delvigs and G.R. Lightsey, *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 965 (1972).
37. Max-Plank-Gesellschaft, Jahrbuch, 1987.
38. M. Ballauff and G.F. Schmidt, *Makromol. Chem., Rapid Cmmun.*, **8**, 93 (1987).
39. M. Ballauff and G. Wegner *et al.*, *Makromol. Chem.*, **190**, 985 (1989).
40. M. Ballauff and G.F. Schmidt, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **147**, 163 (1987).
41. M. Ballauff, *Makromol. Chem. Symp.*, **26**, 57 (1989).
42. John, M. Rhee, K.S. Lee and K.Y. Choi, *Polymer (Korea)*, **14**, 448 (1990).
43. K.S. Lee, H.M. Kim, John M. Rhee, and S.M. Lee, *Makromol. Chem.*, **192**, 1033 (1991).
44. K.Y. Choi, I.H. Park, K.S. Lee, J.H. Lee, and B.K. Song, KRICT BS N91-028, 1991.
45. S. Hirose, T. Hatakeyama and H. Hatakeyama, *Sen-i Gakkaishi*, **38**(11), 507 (1982).
46. John, M. Rhee, K.S. Lee, K.Y. Choi, J.S. Rhee and D.J. Choi, *J. Kor. Soc. Dye. Finish.*, **2**, 245 (1990).
47. D.H. Williams and I. Fleming, "Spectroscopic Methods in Organic Chemistry," Third ed., McGraw-Hill, 1980.
48. E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl and W. Simon(Translator K. Biemann), "Tables of Spectral Data for Sructure Determination of Organic Compounds", Springer-Verlag, 1983.
49. H. Hatakeyame, K. Nakamura and T. Hatakeyame, Transactions, Pulp and Paper Association, Canada, 81, TR 105 (1981).
50. P.W. Morgan, *Macromolecules*, **3**, 536 (1970).
51. P.J. Flory *et al.*, *U.S Pat.*, 2, 589, 688 (1952).
52. H. Batzer and G. Fritz *Makromol. Chem.*, **11**, 85 (1953).
53. R. Hill and E.E. Walker, *J. Polym. Sci.*, **3**, 609 (1948).
54. E.F. Izard, *J. Polym. Sci.*, **8**, 503 (1952).
55. J.G. Smith, C.J. Kibler and B.J. Sublett, *J. Polym. Sci.*, **4**, 1851 (1966).
56. K.S. Lee, J.C. Won and J.C. Jung, *Makromol. Chem.*, **190**, 1547 (1989).
57. M. Ballauff, *Makromol. Chem. Rapid. Commun.*, **7**, 407 (1986).
58. W.K. Krigbaum, *et al.*, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **20**, 109 (1982).
59. D. Van Lauyen and L. Strzelecki, *Eur. Polym. J.*, **16**, 303 (1980).
60. S.E. Fletcher, C.T. Mortimer and H.D. Springall, *J. Chem. Soc.*, **81**, 580 (1959).
61. R. Stern, M. Ballauff and G. Wegner, *Makromol Chem., Macromol. Symp.*, **23**, 373 (1989).
62. K.S. Lee, B.W. Lee, J.C. Jung and S.M. Lee, *Polymer (Korea)* **13**, 47 (1989).