

Polyphosphazenes 의 合成과 그 應用

(Synthesis and Properties of Polyphosphazenes and its Applications)

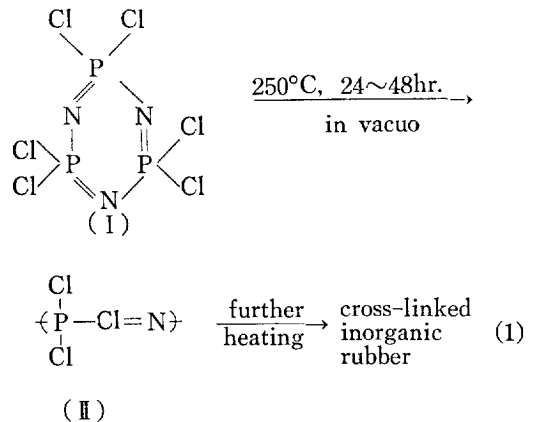
曹 元 鎬

I. 序 言

最近에 이르러서 無機高分子의 合成과 그 應用에 關한 研究가 活潑하게 進行되고 있다. 大部分의 有機高分子는 350°C 以上에서 熱分解하기 때문에 그 溫度 이상에서 熱的으로 安定한 高分子物質의 개발이 絶실하게 되었으며, 이와 같은 條件을 充足시키는 高分子物質로서 無機高分子가 등장하게 되었다. 그러나 그러한 無機高分子에 대한 관심과 努力도 큰 成功을 거두지 못하였는데 그 原因은 無機高分子가 熱的 安定성은 좋으나 加水分解에 매우 敏感하기 때문이다. 現在까지 商業的으로 成功한 無機高分子로서는 silicone rubber 를 들 수 있는데 그것은 化工藥品 및 有機溶劑에 대한 저항성이 좋고 低溫彈性 등의 좋은 性質을 갖고 있는 反面 機械的 性質이 弱하다는 단점이 있다. 現在 silicone rubber 以外에 商業的 開發 可能性이 있고 비교적 優秀한 諸性質을 갖고 있는 無機高分子로서는 phosphazene polymer 를 들 수 있다. 特히 poly(organo-phosphazene)은 유연하고 필름 形成性的 熱可塑性樹脂이며 또한 低溫彈性體이다. 또한 置換體로서 organic nucleophile의 種類에 따라서 그 物理的·化學的 性質이 조금씩 다르나 大部分의 경우 加水分解에 대한 安定性, 耐溶劑性 및 難燃性이 있다. 따라서 美國等地的 學校 및 諸研究所에서 phosphazene polymer 에 대한 研究가 매우 활발하게 進行되고 있으며, 여기에 몇 가지의 最近 研究動向에 대해서 살펴보기로 한다.

II. Poly(dichlorophosphazene)의 合成

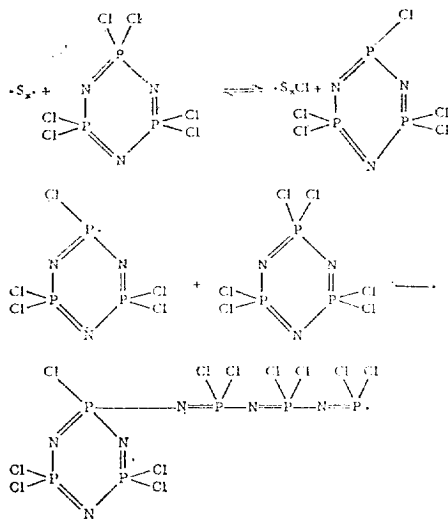
가장 간단한 phosphazene polymer 로서는 ammonium chloride 와 phosphorous pentachloride 와의 反應에 依하여 얻어진 hexachlorocyclo-tri-phosphazene (I)을 原料로 하여 그것을 250°C 에서 약 24~48時間동안 加熱하여 얻은 高分子量의 poly(dichlorophosphazene (II)을 들 수 있다(식 1). 그러나 重合條件에 따라서 最終高分



자가 線狀 또는 架橋狀 高分子로 되며, 그것을 調節하기가 매우 까다롭다. 만약 重合溫度를 250°C 보다 約 10°C 정도만 높더라도 短時間內에 架橋狀高分子를 얻게 되며, 반대로 약 10°C 정도만 낮추면 비교적 오랜時間 가열하더라도 高分子收率이 극히 적어진다. 따라서 線狀高分子를 얻기 위해 알려진 最適條件은 重合溫度 250°C 重合時間 約 24~48時間이다. 이 以上の 收率을 올리기 爲해서 重合時間을 길게 하거나 重合溫度를 높이게 되면 架橋反應이 시작되어 線狀高分子를 얻지 못하게 된다. 또한 이 重合

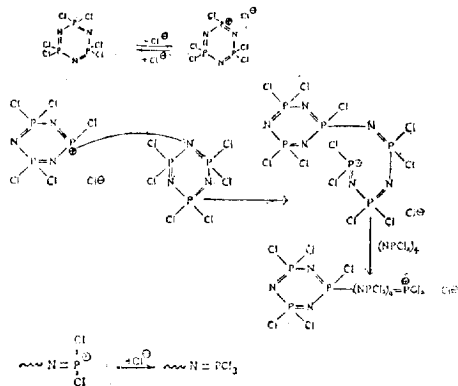
서울大學校 工科大學 纖維工學科 (Won Ho Jo, Department of Textile Engineering, Seoul National University)

system 은 不純物에 매우 敏感하여 原料物質(I) 을 高純度로 精製하지 않을 경우 重合反應이 거의 일어나지 않게 된다. 그것의 重合 mechanism 은 아직 確實하게 밝혀지고 있지 않으나 두가지 形의 重合 mechanism 이 各各 다른 研究者들에 依해서 提案되고있다, 그중 하나는 radical mechanism 으로 Maccallum 및 Tanner² 등에 依해서 提案되었다. 그들은 radical 을 生成할 수 있는 sulfur 를 重合 system 에 添加하여 重合速度를 測定한 結果 sulfur 의 양에 따라 重合速度가 빨라진다는 사실을 밝혀내고 다음과 같은 radical mechanism 을 提示했다(scheme 1).



Scheme. 1. Radical polymerization of hexachlorocyclotriphosphazene.

또 다른 하나의 mechanism 은 ionic mechanism 으로 Allcock³ 등에 依해서 說明되어졌다. 그들은 重合 system 을 esr (electron spin resonance) 로 조사한 結果 아무런 radical species 를 發見하지 못했다고 報告하였다. 그들은 重合 system 의 conductance 를 溫度 및 時間의 函數로 測定하였으며, 그 결과 conductance 는 重合의 進行과 함께 증가한다는 사실을 발견하고 또 溫度의 變化에 依한 conductance 의 變化는 約 250°C에서 급격히 증가함을 보고하였다. 이러한 結果를 토대로 하여 다음과 같은 ionic mechanism 을 提示했다(scheme II).



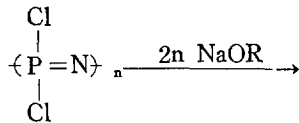
Scheme 2. Ionic polymerization of hexachlorocyclotriphosphazene.

Poly (dichlorophosphazene)은 低溫彈性을 가지고 있고, 또 熱的으로 安定하나 水分에 매우 敏感하여 空氣中일지라도 P-Cl 結合이 空氣中の 水分에 依하여 加水分解하여 最終에는 phosphoric acid, ammonia 및 hydrochloric acid 로 分解하게 된다⁴. 따라서 近來에 이르러 poly(dichlorophosphazene)의 Cl 을 다른 有機置換體로 置換함으로써 그 高分子를 安定시킬 수 있는 可能性이 알려져 現在에 이르러서는 加水分解에 安定한 많은 種類의 phosphazene polymer 가 合成되기에 이르렀다.

III. Poly (organophosphazene)의 合成

架橋狀 poly (dichlorophosphazene)과는 달리 線狀 poly (dichlorophosphazene)은 보통의 有機溶劑(例컨데 benzene, THF 및 DMF 등)에 잘 녹으며 그 高分子 中の Cl 은 有機置換體(organic nucleophiles)에 依해서 거의 完全하게 置換될 수 있다. 먼저 poly(dichlorophosphazene)을 benzene, toluene 및 THF 와 같은 不活性溶劑에 녹인 후 그 高分子용액을 THF, diglyme 또는 benzene 등의 溶劑에 녹인 sodium alkoxide, sodium aryloxide 또는 amine 溶液에 氾濫히 加하고 回流(reflux)온도에서 約 24~48時間동안 加熱하여 置換反應을 終結시킨다. 얻어진 高分子物質을 water-ethanol 混合溶液으로 處理하여 NaCl 을

제거하고 또 benzene 등에 의해서 殘留 oligo-

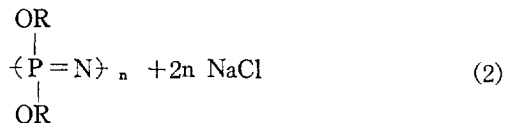


이와같이 有機置換體에 의해서 置換된 poly (organophosphazene)은 poly (dichlorophosphazene)이 가지는 熱安定性 및 難燃性이 그대로 보존되며, 또한 有機置換體의 種類에 따라서 物理的·化學的 性質이 달라지기때문에 poly (dichlorophosphazene)을 precursor로 利用하여 適當한 置換體를 選擇함으로써 願하는 性質의 高分子를 얻을 수 있다. 一般的으로 poly (organophosphazene) homopolymer는 유연하고 필름形成性이 좋은 熱可塑性樹脂로서 Table I에 그 代表的인 poly (organophosphazene)이 열거되어 있다.

Table I. Examples of Poly(organophosphazenes)

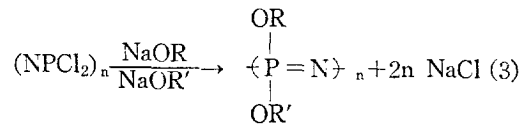
Material	Reference
Homopolymers	
$\{(\text{CH}_3\text{O})_2\text{PN}\}_n$	1, 5
$\{(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{PN}\}_n$	1, 5
$\{(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{PN}\}_n$	1, 5
$\{(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{PN}\}_n$	6
$\{(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{PN}\}_n$	6
$\{(\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{O})_2\text{PN}\}_n$	7
$\{(\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{PN}\}_n$	8
$\{(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{PN}\}_n$	1, 5, 9, 10
$\{(\text{p}-\text{ClC}_6\text{H}_4\text{O})_2\text{PN}\}_n$	7, 9, 10
$\{(\text{m}-\text{ClC}_6\text{H}_4\text{O})_2\text{PN}\}_n$	9, 10
$\{(\text{p}-\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_2\text{PN}\}_n$	9, 10
$\{(\text{m}-\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_2\text{PN}\}_n$	9, 10
$\{(\text{p}-\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{O})_2\text{PN}\}_n$	9
$\{(\text{p}-\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_2\text{PN}\}_n$	9
$\{(\text{p}-\text{FC}_6\text{H}_4\text{O})_2\text{PN}\}_n$	7, 11
$\{(\text{m}-\text{FC}_6\text{H}_4\text{O})_2\text{PN}\}_n$	11
$\{(\text{p}-\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_2\text{PN}\}_n$	11
$\{(\text{3-CH}_3\text{-4-ClC}_6\text{H}_4\text{O})_2\text{PN}\}_n$	10
$\{(\text{p}-\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_2\text{PN}\}_n$	7
$\{(\text{CH}_3\text{NH})_2\text{PN}\}_n$	13
$\{(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH})_2\text{PN}\}_n$	12
$\{(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{NH})_2\text{PN}\}_n$	13
$\{(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH})_2\text{PN}\}_n$	12
$\{(\text{p}-\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{NH})_2\text{PN}\}_n$	14
$\{(\text{CH}_3)_2\text{N}\}_n$	12
$\{(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N})_2\text{PN}\}_n$	12

mer 등을 추출해 낸다.

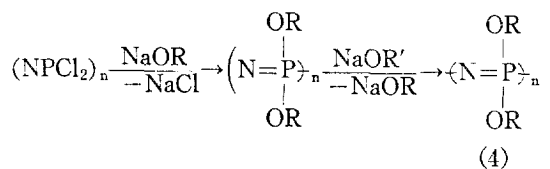


IV. Poly(organophosphazene) Copolymer의 合成

Poly(dichlorophosphazene)의 Cl 대신에 두종류 이상의 置換體로 置換함으로써 phosphazene copolymer를 얻을 수 있다. 그러한 共重合體를 合成하는 方法은 대체로 다음의 세가지 方法으로 分類된다. 첫째는 poly(dichlorophosphazene)을 두가지의 서로다른 organic nucleophiles와 同時에 反應시키는 方法이다¹⁵⁻¹⁷(식 3). 예를 들면, sodium trifluoroethoxide와 sodium pentafluoropropoxide의 混合溶液을 poly (dichlorophosphazene)과 同時에 反應시켜 양쪽이 任意로 置換된 共重合體를 얻는다.

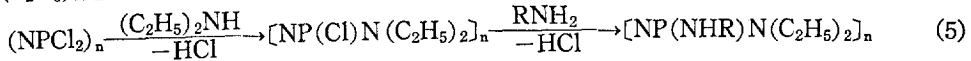


두번째 方法은 식 (4)에 例示된 바와 같이 먼저 하나의 organic nucleophile (NaOR)에 의해서 Cl을 完全히 置換하여 poly(organophosphazene) homopolymer를 合成한 후 그 homopolymer를 다른 종류의 organic nucleophile (NaOR')와 反應시켜 ligand exchange 反應에 의하여 얻어지는 경우이다¹⁸.



세번째 方法은 bulky organic substituent를 먼저 Cl의 一部分 置換시킨 다음 第2의 有機置換體에 의해서 나머지 Cl을 完全히 置換시킴으로써 共重合體를 얻는 方法이다. Allen과 Motier¹⁹ 등은 sodium 2, 2, 2-trifluoroethoxide에 의해서 一部 置換된 phosphazene polymer와 sodium

p-phenylphenoxy를 反應시켜 共重合體 [NP(OC₂H₅CF₃)_{2-x}(OC₆H₄C₆H₅)_x]_n를 合成했다. 한편 Allcock¹³ 등은 poly(dichlorophosphazene)의 一部分인 Cl을 dimethylamine에 依하여 置換시켜 [NP(Cl)N(C₂H₅)₂]_n을 얻은 후 여러가지 primary



의 poly(aryloxyphosphazene) copolymer를 合成하여 [NP(OC₆H₅)(OR)]_n 및 [NP(OC₆H₄CH₃)(OR)]_n 形의 共重合體를 얻었다. 여기서 R=C₆H₄-4-CH₃, C₆H₄-4-C₂H₅, C₆H₄-4-iso C₃H₇, C₆H₄-4-sec-C₄H₉, C₆H₄-4-tirt-C₄H₉, C₆H₄-4-OCH₃, 또는 C₆H₄-4-OC₄H₉ 等이다. 最近에 이르러 熱硬化性 phosphazene polymer의 合成可能性이 Jo^{21,22}에 依해서 研究되었다. 그는 소량의 p-cyanophenoxy 基를 poly(dichlorophosphazene)의 Cl 대신에 置換시킨 후 나머지의 Cl을 2,2,2-trifluoroethoxy 基로써 置換하여 側鎖의 一部分이 nitrile(C≡N) 基를 갖는 共重合體를 合成하였다. 그 phosphazene copolymer를 적당한 축매의 存在下에 加熱했을 때 側鎖의 nitrile group 들間에 trimerization-cyclization 反應이 일어나서 分子와 分子間에 架橋結合이 形成되었다. 그러한 crosslinked phosphazene polymer는 매우 優秀한 熱安定性이 있음을 報告하였다.

V. Phosphazene Polymer의 熱的性質

Table II에 나타난 바와같이 大部分의 phosphazene polymer는 낮은 溫度에서 Tg를 가지며, 그중 poly(difluorophosphazene) 및 poly(dichlorophosphazene)은 각각 -96°C와 -63°C에서 그것들의 Tg를 갖는다. 이것은 分子의 內部回轉에너지 장애(the energy barriers to internal rotation)가 매우 낮다는 것을 가르키며, 理論的인 計算에 依해서도 지금까지 알려진 高分子物質의 어느 것보다도 낮은 回轉에너지 장애(約 0.1 kcal/mol repeating unit)를 가지고 있다²³. 따라서 phosphazene polymer는 低溫彈性體로서 매우 有望한 高分子物質이라 하겠다. 한편 poly(difluoro-and dichloro-phosphazene)

amine과 反應시켜 [NP(NHCH₃)N(C₂H₅)₂]_n, [NP(NHC₂H₅)N(C₂H₅)₂]_n, [NP(NHC₃H₇)N(C₂H₅)₂]_n 및 [NP(NHC₄H₉)N(C₂H₅)₂]_n 等의 poly(aminophosphazene) copolymer를 合成하는데 成功했다(식 5). Dieck과 Goldfarb²⁰는 一聯

은 stretching에 依해서 結晶化를 유발하게 된다. 그것의 crystalline melting point와 glass transition temperature間에는 대개 0.5 ≤ Tg/Tm (°K) ≤ 0.67의 關係가 成立된다²⁴. Table II에서 보는 바와 같이 alkoxy와 aryloxy로 置換된 phosphazene polymer를 比較해 보면 대체로 bulky한 aromatic 置換體의 경우가 높은 Tg를 가진다는 사실을 알 수 있다. 이것은 bulky한 置換體에 依해서 內部回轉 에너지 장애가 높아졌기 때문이다. 한편 phosphazene polymer는 特徵的인 두개의 first order transition temperature를 가지는데 그중 높은 溫度의 것은 crystalline melting point(Tm)인 것을 알 수 있으나 그중 낮은 溫度의 것(T(1))은 最近까지 論難의 對象이 되어왔다. T(1)은 DSC(differential scanning calorimetry), DTA(differential thermal analysis) 및 TMA(thermal mechanical analysis)

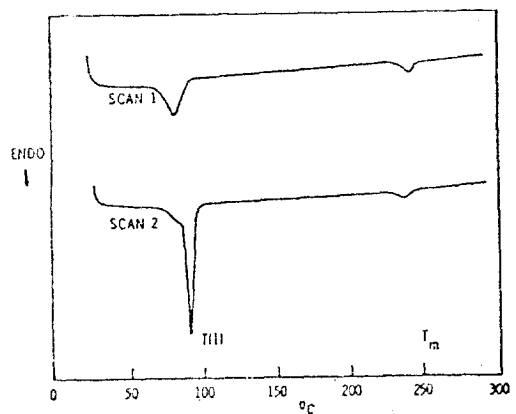


Figure 1. Differential scanning calorimetry traces on a compression molded film of poly[bis(trifluoroethoxy)phosphazene]. The second shows the effect of slow cooling(300-30°C) upon the appearance of the T(1) endotherm.

에 의해서 아주 강한 endothermic peak 로 感知되었으나(Fig. 1), optical microscopy 에 의해서 조사해 본 결과 T(1)에서는 結晶構造가 전혀 손상되지 않음을 알 수 있었으며, 다만 Tm 에서 비로소 結晶構造가 사라지게 되었다. 이러한 T(1)의 原因은 最近까지도 確實하게 규명되고 있지 않으나, 다만 가능한 하나의 說明으로서는 nematic liquid crystal 에 있어서 관찰된 것과 類似한 mesophormic state 로서의 變化에 依한 것이라고 說明되고 있다²⁵. 따라서 實用的인 面에서 생각해볼 때 이러한 phosphazene polymer 의 實用溫度範圍는 T(1)보다도 낮은 溫度라야 함을 말해주고 있다. 한편 Table II 에서 보는바와 같이 poly(diamino phosphazene)의 Tg 는 alkoxy 또는 aryloxy 置換體에 比하여 상당히 높음을 알 수 있다. 유연한 oxygen linkage 가 질소에 의해서 바뀜과 동시에 主鎖의 질소의 鹽基性(basicity)이 증가하여 結合引力(bonding interaction)이 커져서 內部回轉 에너지 장애가 높

아진 때문이라고 說明되어지고 있다.

Phosphazene polymer 의 熱安定性은 大體적으로 良好하다. Poly(dichlorophosphazene)은 약 350°C 에서 解重合(depolymerization)하여 cyclic oligomer 로 變하며^{26,27}, 몇가지의 poly(organo-phosphazene)의 TGA(thermogravimetric analysis)實驗에서도 약 300°C 부근에서 重量減少가 感知되었다^{7,9,15,19,28}. Table II 에 여러가지 poly(organo-phosphazene)의 熱分解溫度가 收錄되어 있다. 그러나 TGA data 는 高分子物質의 相對的 熱安定性의 比較에는 매우 有用하나 실제의 熱安定性의 決定에는 오해를 주기 쉽다. 왜냐하면 어느溫度에서 熱分解(主鎖의 切斷等)가 일어난 후 그 分解物의 비점이 그溫度보다 높은 경우 TGA 상에는 아무런 重量減少도 나타나지 않기 때문이다. 最近에 poly(bistrifluoroethoxy-phosphazene)의 熱分解에 대한 研究가 進行되어 그 mechanism 과 kinetics 에 대한 結果가 보고되었다^{29~32}. 특히 Jo³² 등에 依하면 그 熱分解

Table II. Summary of Transition and Decomposition Temperatures for Various Polyphosphazenes

Polymer	T _g , *°C	T(1), °C	T _m , °C	T _d , ##°C
[F ₂ P=N] _n	-96	—	-68*	190
[Cl ₂ P=N] _n	-63	—	-30*	—
[Br ₂ P=N] _n	-15	—	+	—
[(CH ₃ O) ₂ P=N] _n	-76	—	—	—
[(CH ₃ CH ₂ O) ₂ P=N] _n	-84	—	—	—
[(CF ₃ CH ₂ O) ₂ P=N] _n	-66	80	240#	360
[(C ₆ H ₅ O) ₂ P=N] _n	5.5	160	390**	380
[(m-ClC ₆ H ₄ O) ₂ P=N] _n	-24	66	370**	380
[(p-ClC ₆ H ₄ O) ₂ P=N] _n	4	167	365**	410
[(m-CH ₃ C ₆ H ₄ O) ₂ P=N] _n	-25	90	348**	350
[(p-CH ₃ C ₆ H ₄ O) ₂ P=N] _n	0.3	152	340**	310
[(P-CH ₃ CH ₂ C ₆ H ₄ O) ₂ P=N] _n	-18	43	++	285
[(C ₃ F ₇ CH ₂ O)(CF ₃ CH ₂ O)P=N] _n	-77	—	—	—
[(CH ₃ NH) ₂ P=N] _n	14	140*	—	—
[(CH ₃) ₂ N] ₂ P=N] _n	-4	—	—	—
[(C ₆ H ₅ NH) ₂ P=N] _n	91	—	—	—
[(CH ₃ NH)((CH ₃ CH ₂) ₂ N)P=N] _n	8	174*	—	—

*By differential thermal analysis or differential scanning calorimetry.

+Amorphous in the unstretched state -30°C to +30°C.

#By optical microscopy and differential scanning calorimetry.

**By thermal mechanical analysis. ++Decomposes with expansion.

##By thermal gravimetric analysis. Results obtained in argon or nitrogen. Values in oxygen were not significantly different.

Table III. Solubility Behavior of Poly (organophosphazenes)

Polymer	Solvent and Solubility Parameters										
	Hexane 7.4	Toluene 8.9	Tetra- hydro- furan 9.1	Chloro- from 9.3	Methyl ethyl Ketone 9.3	s-tetra- chloro- ethane 9.7	Cyclo- hexanone 9.9	Acetone 9.9	Dioxane 10	Dimethyl form- amide 12.1	Ethanol 12.7
$[(CF_3CH_2O)_2PN]_n$	I	I	S	I	S	I	S	S	I	S	I
$[(CH_3CH_2O)_2PN]_n$	I	S	S	NA	S	NA	NA	NA	NA	NA	S
$[(C_6H_5O)_2PN]_n$	I	S(80°C)	S	(50°C)	I	S(70°C)	S(90°C)	I	I	I	I
$[(P-CH_3C_6H_4O)_2PN]_n$	I	S	S	S	S(70°C)	S	S(60°C)	I	S	S(80°C)	S(70°C)
$[(m-CH_3C_6H_4O)_2PN]_n$	I	S(40°C)	S	S	S(60°C)	S(40°C)	S(80°C)	I	I	I	I
$[(p-ClC_6H_4O)_2PN]_n$	I	S(80°C)	S	S(40°C)	I	S(70°C)	S(40°C)	I	I	S(70°C)	I
$[(m-ClC_6H_4O)_2PN]_n$	I	S(40°C)	S	S	S(50°C)	S	S	I	S(40°C)	S(50°C)	I
$[(C_6H_5NH)_2PN]_n$	I	S	S	S	I	S	S	I	S	S	I
$[(CF_3CH_2O)(C_3F_7CH_2O)PN]_n$	Soluble only in freon and freon ether type solvents (Table VI)										
$[(CF_3CH_2O)(HCF_2C_2F_6CH_2O)PN]_n$	I	I	S	I	S	I	S(80°C)	S	S	S	S

I: insoluble, S: soluble at room temperature, S(°C): soluble at indicated temperature. Samples tested at temperatures up to 90°C. NA, not available.

mechanism 은 먼저 주쇄의 任意切斷(random scission)이 일어나고 그 切斷點을 시발점으로하여 unzipping에 의한 解重合(depolymerization)이 일어나서 約 10개 정도의 cyclic trimer와 tetramer를 生成한 후 停止되며, 그 熱分解의 activation energy는 약 40~45 kcal/mol임을 보고하였다.

V. 溶解度

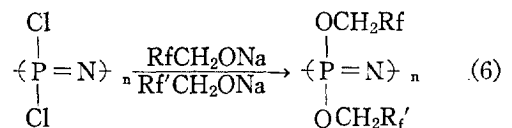
大部分의 半結晶 phosphazene polymer는 室溫에서 THF에 용해하여 그중 상당수는 chloroform에 용해한다. 또 약간의 昇溫에 의하여 대부분의 高分子는 한가지 以上の 有機溶劑에 용해한다. Trifluoroethoxy(OCH₂CF₃)에 의하여 置換된 高分子는 많은 種類의 有機溶劑에 용해하나 heptafluorobutoxide(OCH₂C₃F₇)와 같은 긴 fluorocarbon에 의해 置換된 것은 보통의 有機溶劑에 녹지 않고 다만 freon이나 freon ether形의 溶劑에만 용해한다. Table III에 phosphazene polymer의 용해성이 收錄되어 있으며, 특히 poly(aminophosphazene)은 弱酸性溶媒에 용해하여 polyelectrolyte의 性質을 나타내고 phenylamine 置換體는 benzene, THE 및 dioxane 등의 용제에 용해한다.

VII. Polyphosphazenes의 應用

넓은 溫度範圍(-70°~400°F)에서 사용될 수 있는 難燃性的 새로운 彈性體개발에 대한 研究가 활발하게 進行되고 있으며 그러한 條件을 滿足시킬 수 있는 高分子物質로서 polyphosphazene이 매우 有望하다.

1. 特殊彈性體

Roes¹⁵는 poly(dichlorophosphazene)에다 서로 다른 두가지의 fluoroalkoxy基를 置換시켜 混成共重合體(hybrid copolymer)를 合成하였다(식 6).



여기서 Rf=CF₃

Rf'=n-C₃F₇

이 混成共重合體는 無晶形이며 그것의 Tg는 -77°C이고 分解溫度는 約 300°C이다. 보통의 有機溶劑에는 不溶이며 다만 freon에만 녹는다. 이 高分子物質은 低溫彈性, 難燃性 및 耐溶劑性 등의 特殊한 性質을 갖고 있기 때문에 O-rings,

lip-seals, artic fuel hose 및 coated fabrics 等に 利用될 수 있다.

2. 難燃性 彈性體 및 플라스틱

Phosphazene 化合物은 인과 질소의 含量이 매우 높기 때문에 優秀한 難燃性을 가지고 있으며 많은 種類의 cyclic 및 oligomeric phosphazenes 은 이미 難燃劑(fire-retardant agent)로서 歐州 各國에서는 이미 特許로 나와있다³³⁻³⁶. 또 poly (aryloxyphosphazens)는 商業적으로 生産되는 널리 알려진 高分子物質과 比較할 때 매우 높은 LOI(limiting oxygen index)를 가지고 있으며, 특히 p-bromophenoxy 로 置換된 polyphosphazene 의 경우 LOI가 約 65로서 이는 PE(LOI=17)와 PS(LOI=18) 등과 比較하면 優秀한 難燃性이 있음을 알 수 있다¹⁰(Table IV).

Table IV. Limiting Oxygen Index (ASTM D2863) of Some Poly(aryloxyphosphazens) and Commercial Plastics.

Polymer	LOI
Poly(aryloxyphosphazenes)	27-65
Polyethylene	17
Polystyrene	18
Nomex	27
Nylon 6-6	29
Polyvinylidene fluoride	44
Polyvinylchloride	47

VIII. 結 言

위에서 살펴본 바와같이 polyphosphazene 은 그 特有의 低溫彈性, 難燃性 및 耐溶劑性 등을 가지고 있기 때문에 새로운 高分子材料로서 개발의 가능성이 매우 높은 高分子라 하겠다. 또한 poly(dichlorophosphazene)中的 Cl의 反應性을 利用하여 願하는 置換體를 그 高分子의 側鎖에 도입할 수 있기 때문에 最近에는 amino acid 를 Cl 대신에 치환시켜 生醫學用 高分子物質로 이용할 수 있는 가능성이 研究되고 있으며³⁷, 앞으로 이 分野에 대한 研究가 뒤따를 것으로 기대된다. 다만 경제적인 측면에서 생각해볼 때 그 製造方法의 복잡성과 까다로운 때문에 製品의 高價性을 면하기 [어려울 것으로 생각되며,

앞으로 이러한 問題를 해결하기 爲해서도 많은 努力과 研究가 있어야 될 것으로 생각된다.

引用 文 獻

1. H. R. Allcock, R. L. Kugel and K. J. Valan, *Inorganic Chem.*, **5**, 1709(1966).
2. J. R. MacCallum and J. Tanner, *J. Polym. Sci.*, Part B, **7**, 743(1969).
3. H. R. Allcock and R. J. Best, *Can. J. Chem.*, **42**, 447(1964).
4. F. G. R. Gimbel, *Trans., Faraday Soc.*, **56**, 528(1960).
5. H. R. Allcock and R. J. Kugel, *J. am. Chem. Soc.*, **87**, 4216(1965).
6. S. H. Rose and J. R. Cable, "Synthesis of New Temperature Petroleum Resistant Elastomers", Horizons, Inc., Cleveland, Ohio, AMMRC CR 69-07, March, 1969 (AD 693289).
7. G. Allen, C. J. Lewis and S. M. Todd, *Polymer*, **11**, 31(1970).
8. H. R. Allcock and W. J. Cook, *Macromolecules*, **7**, 284 (1974).
9. R. E. Singler, G. L. Hagnauer, N. S. Schneider, B. R. Laliberte R. E. Sacher and R. W. Matton, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **12**, 433 (1974).
10. K. A. Reynard, A. H. Gerber and R. H. Rose, "Synthesis of Phosphonitrilic Elastomers and Plastics for Marine Applications" Horizons, Inc., Cleveland, Ohio, Naval Ship Engineering Center, AMMRC CTR 72-29, December 1972 (AD 755 188).
11. R. E. Singler, S. A. Leone and R. W. Matton, U. S. Army Materials and Mechanics Center, Unpublished Work (1973).
12. H. R. Allcock and R. L. Kugel, *Inorg. Chem.*, **5**, 1716(1966).
13. H. R. Allcock, W. J. Cook and D. P. Mack, *Inorg. Chem.*, **11**, 2584(1972).
14. J. E. White, R. E. Singler and S. A. Leone,

- J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **13**, 2531(1975).
15. S. H. Rose, *J. Polym. Sci.*, Part B, **6**, 837 (1968).
 16. D. P. Tate, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **48**, 33(1974).
 17. G. S. Kyker and T. A. Antkowiak, *Rubber. Chem. Technol.*, **47**, 32 (1974).
 18. H. R. Allcock and G. Y. Moore, *Macromolecules*, **5**, 231 (1972).
 19. G. Allen and R. M. Motier, *Polymer*, **13**, 253 (1972).
 20. R. L. Dieck and L. Goldfarb, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **15**, 361(1977).
 21. W. H. Jo, ph. D. Dissertation, Polytechnic Institute of New York, 1979.
 22. M. Zeldin, W. H. Jo and E. M. Pearce, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, in press.
 23. H. R. Allcock, *Inorg. Chem.*, **5**, 1320 (1966).
 24. R. F. Boyer, *Ruffer, Chem. Tech.*, **36**, 1303(1963).
 25. D. B. DuPré, E. T. Samulski and A. V. Tobolsky in "Polymer Science and Materials", A. V. Tobolsky and H. F. Mark, ed., Chap. 7, Wiley Interscience, New York 1971.
 26. F. Patat and F. Frombling, *Monatsh Chem.*, **86**, 718 (1955).
 27. F. Patat and P. Derst, *Angew Chem.*, **71**, 105(1959).
 28. J. R. MacCallum and J. Tanner, *J. Macromol Sci.*, **A4**, 481(1970).
 29. H. R. Allcock, and W. J. Cook, *Macromolecules*, **7**, 284 (1974).
 30. H. R. Allcock, G. Y. Moore and W. J. Cook, *Macromolecules*, **7**, 571 (1974).
 31. J. K. Valaitis and G. Y. Kyker, *J. appl. polym. Sci.*, **23**, 765 (1979).
 32. W. H. Jo, M. Zeldin and E. M. Pearce, *macromolecules*, in press.
 33. L. E. A. Godfrey and J. W. Schappel, *Jnd. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.*, **9**, 426 (1970).
 34. R. W. Stephens and B. Grushkin, *U.S Patent*, **3**, 193, 397(1965).
 35. C. R. Bergeron, *U. S. Patent*, **3**, 795, 526 (1974).
 36. B. R. Franko-Filipasic and J. F. Start, *German Patent*, **2**, 310, 278 (1973).
 37. H. R. Allcock, T. J. Fuller, D. P. Mack, K. Matsumura, and K. M. Smeltz, *Macromolecules*, **10**, 824 (1977).