

스피로아세탈을 포함하는 방향족 폴리아미드의 합성과 물성에 관한 연구

이종배·방명식*·김기수*·이광섭†·이수민*

한남대학교 고분자학과, *화학과

(1996년 6월 7일 접수)

Synthesis and Properties of Aromatic Polyamides Having Spiroacetal Moiety

Jong-Bae Lee, Myung-Sik Bang*, Kie-Soo Kim*, Kwang-Sup Lee†, and Soo-Min Lee*

Department of Macromolecular Science, *Department of Chemistry,

Hannam University, 133 Ojung-Dong, Taejon 300-791, Korea

(Received June 7, 1996)

요약: 중합체 골격에 스피로아세탈을 함유하고 에테르기와 알콕시 결사슬을 갖는 방향족 폴리아미드를 2,5-dialkoxyterephthaloyl chlorides와 4,4'-bis(*p*-aminophenoxy)dibenzalpentaeerythritol로부터 저온 계면중합시켜 합성하였다. 이 중합체들은 *N,N*-dimethylacetamide, *N*-methyl-2-pyrrolidinone, *m*-cresol 등에 용해되었으며, 유리전이온도는 알콕시 결사슬 길이가 증가함에 따라 177 °C에서 103 °C 까지 감소하는 경향을 보였다. 또한 이들 중합체들은 272~321 °C에서 분해가 시작되었고, 800 °C에서의 잔존질량은 27~36%이었다. 모든 중합체는 결정도가 낮거나 또는 무정형임이 광각 X-선 산란패턴에서 나타났다. 결사슬이 부록시기로 치환된 중합체의 기계적 성질을 조사한 결과 인장강도가 43 MPa, 인장탄성률이 2000 MPa로 나타나 기존의 엔지니어링 플라스틱 수준과 유사함을 알 수 있었다.

ABSTRACT: A series of new semi-rigid polyspiroacetals with flexible side groups was prepared by interfacial polycondensation reactions of 4,4'-bis(*p*-aminophenoxy)-dibenzalpentaeerythritol with 2,5-dialkoxyterephthaloylchlorides having different alkoxy side chains. The resulting polymers showed improved solubilities in common organic solvents such as *N,N*-dimethylacetamide, *N*-methyl-2-pyrrolidinone, *m*-cresol, etc. All polymers dissolved in these solvents could be cast into good quality films. The glass transition temperature (T_g) of the polymers decreased with increasing length of alkoxy substituent from 177 °C to 103 °C. It was also found that the polymer decomposition starts in the temperature range of 270~320 °C, and their residual weight was in the range 27~36%, depending upon alkoxy side chain lengths. According to X-ray diffraction studies, all polymers were found to be nearly amorphous due to flexible ether linkage in polymer backbone. The solution-cast film of PSA-II-4 having butoxy side groups showed tensile strength of 43 MPa and Young's modulus of 2000 MPa.

Keywords: spiroacetal, flexible side chains, aromatic polyamides, semi-rigid backbone.

서 론

산업이 발달됨에 따라 고온영역에서 사용할 수 있는 고분자 소재가 필요하게 되었고 이를 만족시키기

위해 지난 수십년간 고분자 재료의 여러 특성중 특히 내열성을 더욱 높이려는 연구가 집중적으로 진행되어 왔다. 그 결과 내열성뿐만 아니라 부수적으로 여러 물성이 향상된 고분자 소재가 출현하게 되었고 이리

한 고분자를 범용수지와 대별하여 이른바 엔지니어링 플라스틱으로 칭하게 되었다. 엔지니어링 플라스틱은 1958년 DuPont사가 “금속에 대응하는 플라스틱”이란 구호 아래 polyoxymethylene (POM)의 개발을 시작한 이래 그 역사가 아직 40년이 채 되지 않았지만 높은 성장률을 보이고 있다. 이는 최근들어 각종 산업의 고성능화 추세, 즉 제품의 소형화, 경량화, 고기능화에 따른 수요증대 및 신제품 개발에 따른 생산 및 수요규모가 전세계적으로 증가 추세에 있기 때문이다.

한편 스피로아세탈 (spiroacetal) 단위를 포함하는 전방향족 중합체는 엔지니어링 플라스틱으로서 고성능이 요구되는 분야에 응용 가능성이 있는 새로운 중합체 형태 중 하나이다. 이 중합체는 분자의 결합상태가 형태결합을 일으키기 어려운 이중 골격의 직선형 구조를 취하고 있어 분자 사슬간의 회전운동이 제한적이므로 높은 용융온도, 화학적 안정성 및 우수한 기계적 성질을 보여 고강도 및 고탄성율을 요구하는 분야에서의 이용이 기대되고 있다.

일반적으로 스피로아세탈 고리의 생성은 알데히드 또는 케톤과 디올간의 축합고리화 반응으로 얻을 수 있는데 이에 대한 연구는 1912년 Read에 의해 비롯되었고,¹ 그후 여러 연구진에 의해 계속적인 연구가 수행되었다.²⁻⁴ 스피로아세탈계 고분자의 화학적, 물리적, 환경적 성질 등을 적절히 이용하면 가교제, 경화제, 약물전달체계 (drug delivery system)나 분해성 재료로서도 응용이 가능하다.⁵⁻¹¹ 그러나 사슬의 강직성이 큰 전방향족 폴리스피로아세탈은 고용점 및 난용성이 응용에 문제점으로 지적되고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해서는 기존의 경질 고분자의 가공성 향상을 위해 시도된 분자설계 개념인 중합체의 주사슬에 헤테로 원자나 유연기를 도입하여 유리전이온도를 낮추거나, 비선형 구조를 삽입하여 중합체의 자유부피 (free volume)를 증가시키는 방법을 모색할 수 있고, 또한 공중합을 통하여 중합체 반복단위의 규칙성을 변화시키는 방법을 생각해 볼 수 있다.¹²⁻²⁰

이에 본 연구에서는 경질 고분자 재료의 장점인 기계적 성질의 손실을 최소화하면서 용매에 대한 용해도를 높이거나 유리전이온도를 낮추어 가공성을 증대시키고자 스피로아세탈을 포함하는 방향족 폴리amide의 골격에 알콕시 결사슬을 도입하고 방향족 고리

사이에 유연기로서 헤테로 원자인 에테르단위를 삽입시킨 새로운 폴리amide를 합성하여 이들의 구조와 물성간의 관계를 조사하고자 한다.

실 험

시 약. 아세톤, 에탄올, 염화메틸렌 (이상 동양화학)은 사용하기전 탄산칼슘과 나트륨 철사로 건조시킨 후 증류하여 사용하였고, 벤젠은 염화칼슘으로 건조시킨 후 진공 증류하였다. 또한 *N*-methyl-2-pyrrolidinone (NMP), *N,N*-dimethylformamide (DMF), *N,N*-dimethylacetamide (DMAc), dimethylsulfoxide (DMSO) (이상 Junsei제품) 등은 진공증류하여 정제하였다. Dowex 50W-X8 양이온 교환수지 (Dow Chemical)는 30% 황산 수용액으로 24시간 환류하여 건조시킨 후 사용하였다. Pentaerythritol과 *p*-hydroxybenzaldehyde (이상 Aldrich) 등은 특급시약을 그대로 사용하였다.

기 기. 합성된 단량체의 구조를 확인하기 위하여 Bio-Rad FT-IR spectrophotometer와 Bruker 300 MHz ¹H-NMR spectrometer를 이용하였고, 원소분석은 Cambridge Model 216E-3SSS C/H/N analyzer를 이용하였다. 중합체의 열적거동은 DuPont 2100 Model 910 열시차 분석기 (differential scanning calorimeter, DSC)를 이용하였고, 열안정성 측정은 DuPont 9900 Model 951 열중량 분석기 (thermogravimetric analyzer, TGA)를 이용하였다. 또한 중합체의 결정구조 확인에는 Rigaku Model D/MAX-III B X-ray diffractometer를 이용하였고, 중합체의 인장강도 및 탄성율은 Instron Model 1125로 측정하였으며, 중합체의 점도는 Ubbelohde형 점도측정기로 NMP를 이용하여 0.5 g/dL에서 구하였다. 녹는점 측정은 Fisher-Jones 장치를 이용하였다.

단량체의 합성.

2,5-Dialkoxyterephthaloyl chloride (ROTPC): ROTPC는 diethyl-2,5-dihydroxy-terephthalate의 히드록시기에 여러 사슬 길이의 alkyl bromide를 결합시켜 2,5-dialkoxyterephthalate를 합성하고 이것을 검화하여 2,5-dialkoxyterephthalic acid를 만든 후 thionyl chloride로 염소화시켜 얻었다.²¹

4,4'-Dihydroxydibenzalpenterythritol (4-HBP) : Dean-Stark trap이 장치된 500 mL 용량의 플라스크에 48 g의 양이온 교환수지인 Dowex 50W-X8과 133 g의 DMSO, 그리고 165 g의 벤젠 혼합용액을 90~92 °C의 온도에서 12시간 동안 환류시키면서 이때 발생하는 수분은 Dean-Stark trap을 이용하여 제거하였다. 충분히 탈수시킨 이 혼합물을 실온으로 식히고 여기에 25 g (0.18 mol)의 pentaerythritol과 45.8 g (0.38 mol)의 *p*-hydroxybenzaldehyde를 각각 첨가하고 이론량에 가까운 물이 제거될 때까지 같은 온도에서 약 24시간 동안 환류시킨 후 여과하여 Dowex 50W-X8을 제거하였다. 여과액을 200 mL의 벤젠에 천천히 부어 회색시킨 다음 냉각시켜 백색의 침전물을 얻고, 벤젠으로 여러번 씻은 후 진공 건조하여 4-HBP를 얻었다. 이 화합물의 수득율은 89% (56 g), 녹는점은 252 °C이었다. IR (KBr pellet, cm^{-1}): 1020, 1070, 110, 1200, 1240 (spiro C-O stretching); 2700-3500 (OH stretching); 1430-1490; (CH_2 bending). $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , ppm): 9.57 (s, aromatic-OH); 7.25 (d, aromatic-H); 6.8 (d, aromatic-H); 5.3 (s, spiro-CH); 3.6-4.6 (m, spiro- CH_2).

4,4'-Bis(*p*-nitrophenoxy)dibenzalpenterythritol (4-PNBP): 100 mL의 플라스크에 14.04 g (0.04 mol)의 4-HBP와 13.43 g (0.10 mol)의 *p*-fluoronitrobenzene, 그리고 15.42 g (0.12 mol)의 무수 potassium carbonate와 60 mL의 DMF 혼합물을 12시간 동안 교반하면서 환류시킨 후 식혔다. 냉각된 반응혼합물을 물과 에탄올의 1:1 혼합물액 120 mL에 부어 침전물을 잡고 물로 여러 번 씻었다. 이어 DMF로 재결정하여 진공건조 후 17.5 g (73%)의 4-PNBP를 얻었고, 녹는점은 224~227 °C이었다. IR (KBr pellet, cm^{-1}): 1020, 1070, 1110, 1200, 1240 (spiro C-O stretching); 1510, 1340 (NO_2 stretching); 1430-1490 (CH_2 bending). $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , ppm): 8.25 (d, NO_2 ortho); 7.55 (d, spiro-CH ortho); 7.15 (m, ether ortho); 5.58 (s, spiro-CH); 3.75-4.58 (m, spiro- CH_2).

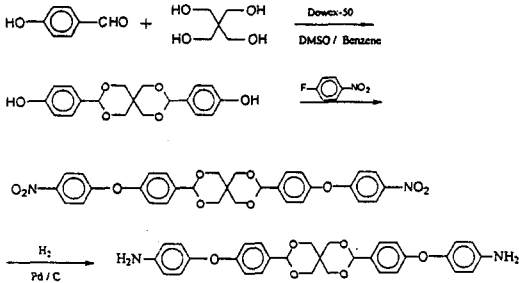
4,4'-Bis(*p*-aminophenoxy)dibenzalpenterythritol (4-PABP): 150 mL의 플라스크에 9 g (0.015 mol)의 4-PNBP와 0.27 g의 Pd/C(10%) 혼합물을 가

압 수소 반응기에 넣고 약 80 psi의 수소압을 가하여 더 이상의 수소가 첨가되지 않을 때까지 교반하며 반응시켰다. 반응이 종료되면 반응 혼합물을 여과하여 Pd/C를 제거한 후 그 여과액을 과량의 차가운 물에 부어 침전물을 얻고 메탄올로 씻은 후 진공 건조하여 7.4 g (91%)의 4-PABP를 얻었으며, 이 화합물의 녹는점은 220 °C였다. IR (KBr pellet, cm^{-1}): 3300 (N-H stretching); 2960, 2850 (aliphatic C-H stretching); 1620 (aromatic C-C stretching, N-H bending); 1220, 1180, 1070 (spiro C-O stretching); 730 (N-H wagging). $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , ppm): 7.35(d, spiro-CH ortho); 6.7-6.85 (d, ether ortho); 6.58(m, NH_2 ortho); 5.45(s, spiro-CH); 5.02(m, aromatic NH_2); 3.62-4.55(m, spiro- CH_2).

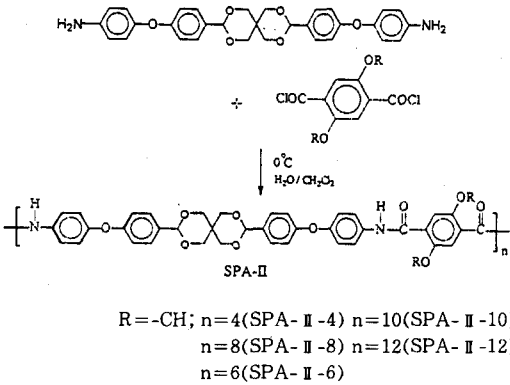
중합체의 합성. 모든 중합 반응은 저온계면중합법에 의하여 행해졌다. 중합체들의 합성 방법이 유사하므로 대표적으로 2,5-octyloxyterephthaloyl chloride (ROTPC-8)와 4-PABP로부터의 중합체 합성법만을 기술한다. 0.49 g의 Na_2CO_3 을 35 mL의 물에 녹인 후 1.57 g (4.59 mmol)의 4-PABP를 첨가했다. 이 반응 혼합물을 기계식 교반기로 0 °C에서 20분간 강하게 저어 주고 여기에 2.11 g (4.59 mmol)의 2,5-dioctyloxyterephthalic acid chloride를 56 mL의 염화메틸렌에 녹여서 주사기로 적정한 후 약 1시간 동안 0 °C를 유지하면서 격렬하게 교반시켰다. 이 반응 혼합물을 메탄올로 침전을 잡고 물, 아세톤, 그리고 염화메틸렌으로 연속해서 씻은 후 NMP에 녹이고 메탄올에 재침전을 잡아 60 °C의 온도로 진공건조기에서 48시간 말렸다.

결과 및 고찰

합성 및 구조 확인. 스피로아세탈을 포함하는 디아민 유도체인 단량체 4-PABP는 Scheme 1에서 보는 바와 같이 *p*-hydroxybenzaldehyde와 pentaerythritol을 산촉매 하에서 반응시켜 4-HBP를 얻고, 여기에 4-fluoronitrobenzene을 염기촉매 하에서 반응시켜 양 말단에 니트로기가 치환된 4-PNBP를 중간 물질로 얻은 후 Pd/C를 촉매로 하여 분자 양 말단의 니트로기가 아미노기로 환원된 4-PABP를



Scheme 1. Synthetic route for spiroacetal-containing diamine.



Scheme 2. Synthetic route for aromatic polyamides having spiroacetal moiety (SPA-II).

합성하였다. 이 단량체는 문헌에 보고된 방법으로 합성된 2,5-dialkyoxyterephthaloyl chloride와²¹ 반응시켜 Scheme 2와 같이 중합체 SPA-II 시리즈를 합성하였다. 이들 중합체의 구조 확인은 IR 및 ¹H-NMR 분광광도계를 이용하여 실시하였다. Fig. 1에 실린 IR 스펙트라를 보면 아마이드 결합의 C=O 신축진동과 N-H 굽힘 및 C-N 신축진동을 1690 cm⁻¹과 1550 cm⁻¹에서, spiro-CH₂ 굽힘진동에 기인한 흡수띠를 1460 cm⁻¹, 1420 cm⁻¹ 및 1385 cm⁻¹에서, 방향족 에테르의 신축진동 흡수띠를 1230 cm⁻¹에서 각각 확인할 수 있었다. 또한 알콕시기의 사슬길이가 길어질수록 2850~2960 cm⁻¹에서 나타나는 C-H 신축진동의 흡수띠 세기가 점점 강해지는 것을 관찰할 수 있었다. 이 외에도 아마이드의 NH 신축진동의 흡수띠가 3350 cm⁻¹에서 나타났다.

¹H-NMR 스펙트럼중 대표적으로 Fig. 2에 수록된

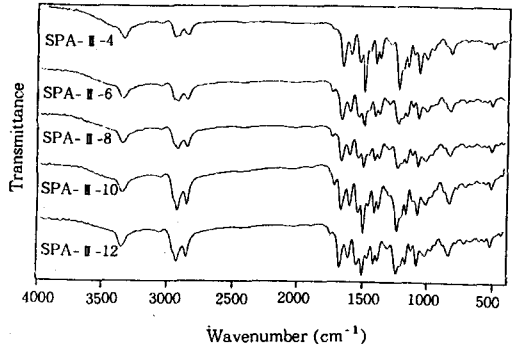


Figure 1. IR Spectra of polyspiroacetals with flexible side chains (KBr pellet).

SPA-II-6의 화학적 이동 (chemical shift: δ)을 살펴보면 알콕시기의 사슬인 -OCH₂(CH₂)₄CH₃의 피이크를 1.0~2.3 ppm에서, -OCH₂(CH₂)₄CH₃의 에테르기 옆의 CH₂ 피이크를 4.08~4.3 ppm에서, spiro-CH₂의 피이크를 4.55~4.8 ppm에서, 그리고 방향족-H의 피이크를 7.3~8.25 ppm에서 각각 관찰할 수 있었다. 이와 더불어 9.9 ppm의 피이크는 아마이드의 수소에 기인하며 11.5 ppm의 피이크는 이 중합체의 용매로 쓰인 trifluoroacetic acid의 수소에 기인한 것이다. 관찰된 이들 피이크의 위치와 적분비가 예측된 구조의 것과 일치하였으며, 특히 알콕시기의 알킬 사슬 길이가 길어질수록 알콕시기의 메틸렌 그룹에 기인한 피이크의 세기가 비례적으로 증가하는 것으로부터 목표로 하는 중합체가 합성되었음을 확인할 수 있었다. 또한 Table 1에는 이들 중합체의 원소분석 자료와 점도, 그리고 수득율을 제시하였다. 여기서 보면 원소분석 결과 C, H, N의 원소량이 이론값과 실험값이 허용 오차 범위 내에서 일치하는 것으로 보아 분광학적 분석 결과에서와 같이 원하는 중합체의 구조임을 다시 확인할 수 있었다. 중합체 SPA-II 시리즈의 수득율은 67~93%이었고, 점성도는 NMP 용액으로 0.5 g/dL의 농도로 25 °C에서 Ubbelohde 점도계를 이용하여 측정한 결과 0.44~0.76 dL/g의 비교적 큰 값을 나타내어 중합체들의 분자량이 상당히 높은 것으로 생각된다.

중합체의 물성 및 구조. 본 연구에서 합성한 중합체의 용해도를 조사하여 그 결과를 Table 2에 실었다. 스피로아세탈을 포함하는 경질 고분자는 황산과 같은 강산에만 한정적으로 용해되는 것으로 보고되었

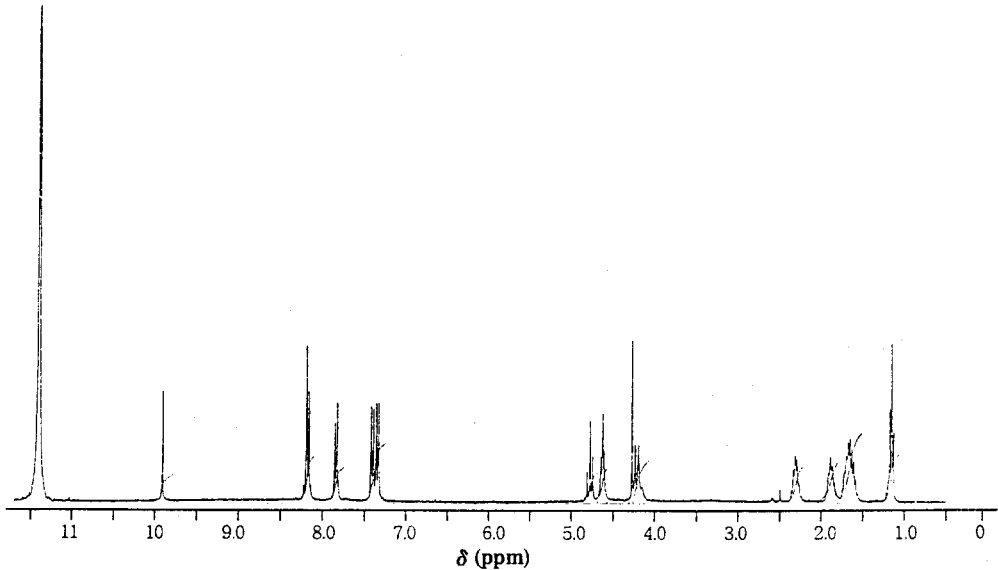


Figure 2. ¹H-NMR spectrum of polyspiroacetal with hexyloxy side chains SPA-II-6 (CF₃COOH-d, TMS δ=0 ppm).

Table 1. Yields, Viscosities and Elemental Analysis Data of Polyspiroacetals

polymers	yields (%)	viscosity ^a (dL.g)	elemental analysis ^b (%)		
			C	H	N
SPA-II-4	76	0.44	68.56	5.91	3.75
			(69.54)	(5.29)	(3.77)
SPA-II-6	71	0.76	69.42	6.43	3.34
			(70.03)	(5.62)	(3.63)
SPA-II-8	70	0.61	69.51	6.87	3.25
			(70.57)	(5.92)	(3.50)
SPA-II-10	93	0.48	70.60	7.12	3.60
			(71.08)	(6.21)	(3.38)
SPA-II-12	67	0.47	71.25	7.79	3.75
			(71.56)	(6.48)	(3.27)

^a Measured in a concentration of 0.5 g/dL NMP solution at 25 °C.

^b The value of parenthesis are theoretical values.

는데²² 이 구조에 알콕시 결사슬과 강성의 중합체 골격에 유연성을 부여할 수 있는 에테르를 도입함으로써 DMAc, m-cresol, NMP, *p*-chlorophenol/tetrachloroethane (6:4, wt.%) 등의 유기용매에도 녹아 용해도가 향상되었음을 확인할 수 있었다. 따라서 이러한 용매로부터 용매주형 (solvent-casting)에 의해 박막의 성형이 가능하였다.

Table 2. Solubility of Polyspiroacetals with Flexible Side Groups

solvents	polymers				
	SPA-II-4	SPA-II-6	SPA-II-8	SPA-II-10	SPA-II-12
DMF	--	--	--	--	--
DMSO	--	--	--	--	--
DMAc	+-	+-	+-	+-	+-
m-cresol	+-	+-	+-	+-	+-
NMP	++	++	++	++	++
<i>p</i> -chlorophenol/TCE (60:40 wt.%)	++	++	++	++	++

++ : soluble.

+- : soluble by heating.

-- : insoluble.

중합체의 열적거동 및 열안정성은 열시차분석기 (DSC)와 열중량분석기 (TGA)를 이용하여 조사하였다. Fig. 3의 DSC 곡선에서 보는 바와같이 알콕시기의 탄소수가 4인 SPA-II-4는 유리전이온도(T_g)가 177 °C로 나타났고 알콕시기의 사슬길이가 증가할수록 T_g 가 낮아지는 현상이 관찰되어 결사슬의 길이가 가장 긴 SPA-II-12의 경우 T_g =106 °C로 측정되었다. 이러한 이유는 알콕시 결사슬이 가소제로써 역할을 하기 때문으로 생각된다. 아울러 SPA-II-4, SPA-II-6, SPA-II-8인 경우는 상온에서부터 300

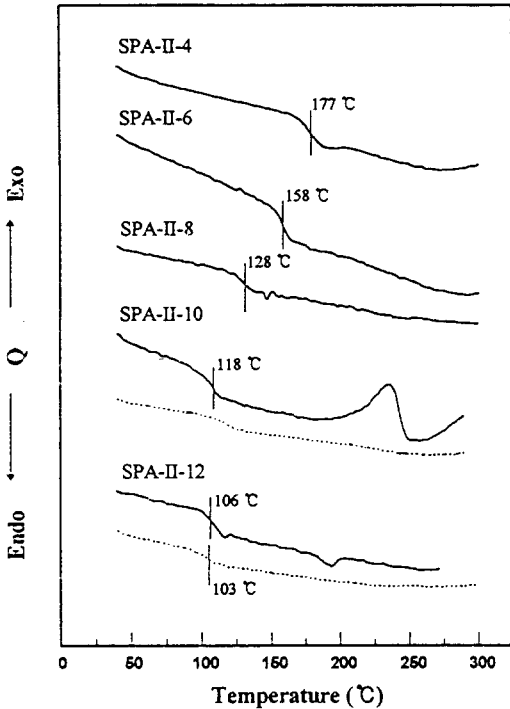


Figure 3. DSC thermograms of various polyspiroacetals. Dotted lines indicate second heating curves of same samples (10 °C/min, N₂ atmosphere).

°C 사이에서 녹는점이 관찰되지 않는 것으로 보아 거의 결정성이 없는 것으로 보인다. 그러나 알킬 사슬 길이가 긴 SPA-II-10은 250 °C 근처에서 비교적 큰 발열 현상을 보여, 이 시료를 다시 냉각시켜 재가열하여 DSC 곡선을 얻어 본 결과 이 피크는 사라졌다. 따라서 이 피크는 as-polymerized 시료의 부분적인 불균일성에 의해서나 혹은 결사슬의 부분적인 결정화 현상에 의해 나타난 것으로 생각된다. 또한 SPA-II-12의 DSC 상에서 관찰되는 185 °C 근처에서의 약한 흡열피크 역시 결사슬의 부분적인 결정화에 기인한 것으로 판단된다. 이 시료를 2차 가열해서 얻은 DSC 곡선에서는 SPA-II-10에서와 같이 어떠한 열역학적인 변화가 관찰되지 않았다.

Fig. 4에 수록된 TGA 곡선을 살펴보면 이들 중합체의 초기 분해 온도는 272~315 °C (Table 3 참조)로서 열안정성이 비교적 양호하였으며, 800 °C에서의 잔존 질량은 알콕시기의 결사슬 길이가 증가할수록 점점 감소하는 경향을 보여 SPA-II-4와 SPA-

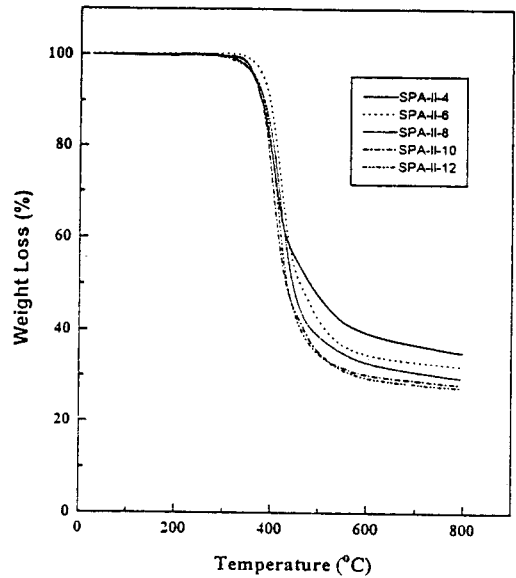


Figure 4. TGA thermograms of spiroacetal flexible side chains (10 °C/min, N₂ atmosphere).

Table 3. Thermal Properties of Polyspiroacetals with Flexible Side Units

polymers	T_g^a (°C)	T_{id}^b (°C)	T_{50}^c (°C)	residue at 800 °C (%)
SPA-II-4	177	312	475	35
SPA-II-6	158	315	460	32
SPA-II-8	128	283	475	30
SPA-II-8	128	283	475	30
SPA-II-10	118 (118)	278	465	28
SPA-II-12	106 (103)	272	440	27

^a T_g : Glass transition temperature (parenthesis value was observed by second heating).

^b T_{id} : Initial decomposition temperature.

^c T_{50} : Temperature at 50% weight loss.

II-12는 각각 35% 및 27%로 측정되었다.

중합체의 구조와 결정성을 확인하기 위하여 as-polymerized된 시료의 광각 X-선 산란 실험을 실시하여 Fig. 5에 수록하였다. 여기서 보면 피크의 모양이 거의 할로 형태를 나타내 중합체의 결정성이 거의 없거나 대단히 낮음을 알 수 있다. 결사슬의 길이가 증가함에 따라 약간의 결정성이 엿보이는데 SPA-II-10의 경우 as-polymerized된 시료를 225 °C에서

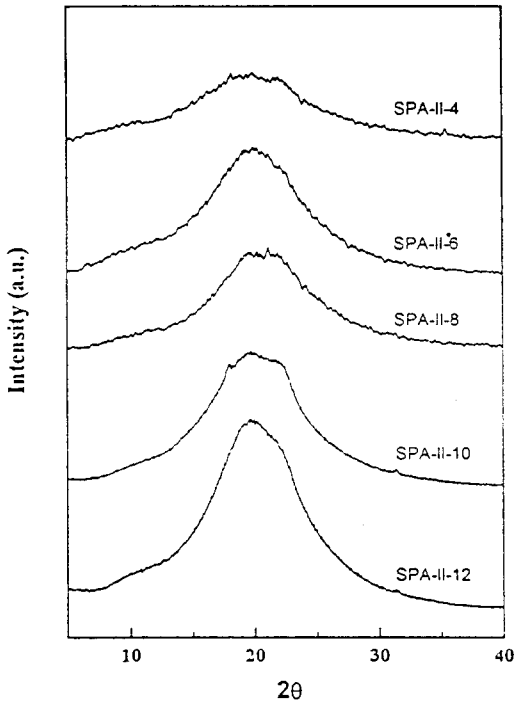


Figure 5. Wide angle X-ray diffractograms of poly-spiroacetals with flexible side chains.

3시간 열처리한 결과 Fig. 6에서 보는 바와 같이 $2\theta = 22^\circ$ (2.06 \AA)의 피이크의 세기가 증가하는 것으로 보아 결정성이 약간 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 이 시료를 250°C 까지 가열하여 냉각시킨 후 얻은 X-선 곡선은 거의 대칭인 할로 형태를 나타내고 있어 결정성이 사라짐을 알 수 있다. 비록 결사슬이 긴 중합체에서 다소의 결정성이 있는 것으로 판단되나 중합체 골격에 에테르기의 도입으로 인해 크게 강직성을 떨어뜨리게 함으로써 이미 본 연구실에서 보고한 유연성 결사슬이 치환된 경질 스피로아세탈계 Table 4에 비하여 결정성이 크게 파괴되었음을 알 수 있었다.

대표적인 중합체의 기계적 성질을 알아보기 위해 NMP를 이용하여 용매주형에 의해 성형한 필름을 Instron을 이용하여 인장강도와 인장탄성률을 측정하였으며 그 결과를 Table 4에 수록하였다. 여기서 보면 SPA-II-4의 인장강도와 탄성률은 각각 43 MPa 과 2000 MPa로서 기존에 알려진 polycarbonate나 poly(ethylene terephthalate)와 같은 엔지니어링 플

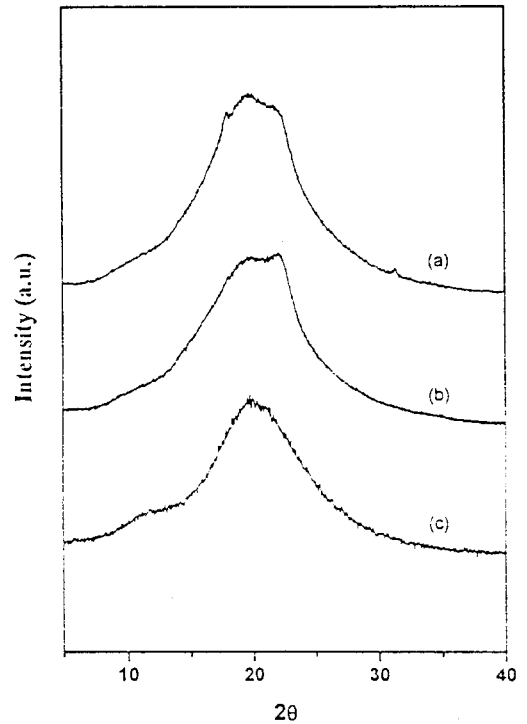


Figure 6. Wide angle X-ray diffractograms of SPA-II-10 with different thermal histories; (a) as-polymerized sample, (b) annealed at 225°C for 3hr, and (c) annealed at 250°C for 3hr.

Table 4. Mechanical Properties of Poly-spiroacetals with Flexible Side Chains

sample	tensile strength (MPa)	young's modulus (MPa)
SPA-II-4	43	2000
SPA-II-12	28	1340
polycarbonate	65	2400
poly(ethylene terephthalate)	56	2350

라스틱에²³ 거의 접근하는 값을 보였다. 긴 결사슬이 도입된 SPA-II-12의 경우에는 전체 중합체내에서 강성을 띄는 사슬의 밀도가 줄어들므로 SPA-II-4에 비해 기계적 성질이 다소 감소하여 인장강도가 28 MPa, 그리고 탄성률은 1340 MPa 로 나타났다.

결론

주사슬에 에테르 결합부를 갖는 방향족 스피로 아세탈계 폴리아미드에 유연성 알콕시 결사슬이 부착된 준경질고분자를 높은 수득율로 합성하여 이들의 물성과 구조를 조사하였다. 얻어진 중합체는 DMAc, NMP, m-cresol 등에 용해되었으며 이들 용매로부터 양질의 박막성형이 가능하였고, 점도는 0.44~0.7 dL/g으로 비교적 높게 나타났다.

중합체들의 열적성질과 열안정성을 조사한 결과 T_g 는 103~177 °C, 초기분해온도는 272~315 °C로 결사슬 길이가 증가할수록 감소하는 경향을 보였다. 특히 결사슬 길이가 길어질수록 T_g 의 현저한 감소현상은 알콕시 결사슬이 중합체내에서 가소제 역할을 하기 때문으로 생각된다.

중합체의 구조를 X-선 산란법으로 분석결과 모든 중합체들은 거의 무정형임이 판명되었으며 결사슬 길이가 긴 시료에서는 열처리 결과 결정성이 약간 생겨남을 확인할 수 있었다. 이러한 이유는 중합체의 주사슬이 이미 유연성 에테르기로 인해 직선형이 파괴되었지만 결사슬은 부분적으로 결정화가 가능한 것으로 판단된다.

중합체의 기계적 성질은 엔지니어링 플라스틱 수준에 육박하였으며 결사슬 길이가 길어질수록 주사슬 밀도의 감소로 인해 강도와 탄성율이 감소하였다. 가장 양호한 기계적 성질은 SPA-II-4에서 얻어졌는데 인장강도 및 탄성율이 각각 43 MPa 및 2000 MPa로 측정되었다.

감사의 글: 본 연구는 1995년도 학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 수행되었으며 이에 감사의 뜻을 표합니다.

참고 문헌

1. J. Read, *J. Chem. Soc.*, **101**, 2090 (1912).
2. H. Orth, *Kunststoffe*, **41**, 454 (1951).
3. B. H. Kress, U. S. Pat. 2, 785, 996 (1957).
4. W. J. Bailey, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **64**, 17 (1978).
5. P. Komminoth, K. Poppenwimmer, H. Readlj, and T. Robinson, *Ger. Offen.* **2**, **151**, 724 (1972).
6. A. Miyamoto and H. Matsukawa, *Ger. Offen.* **2**, **343**, 800 (1974).
7. H. Matsukawa and K. Skeki, *Ger. Offen.* **2**, **404**, 412 (1974).
8. T. Yukuta, T. Oohashi, and H. Yoshii, *Japan Kokai*, **7**, **591**, 462 (1975).
9. J. H. Magosch, H. Karl, and H. Rueter, *Ger. Offen.* **2**, **448**, 954 (1976).
10. J. Heller, D. W. H. Penhale, and S. H. Panburn, *Prog. Biomed. Eng.*, **5**, 175 (1988).
11. K. Krida, N. Hirakaea, T. Dobashi, and Y. Iwakura, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **17**, 2567 (1979).
12. A. Kaito, M. Kytani, and K. Nakayama, *Macromolecules*, **24**, 3244 (1991).
13. A. Forsini and G. Levita, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **15**, 239 (1977).
14. W. Ward, *J. Membr. Sci.*, **1**, 99(1976).
15. W. A. Jackson and J. C. Morris, U. S. Patent 4, 181, 792 (1980).
16. J.-I. Jin, J. H. Lee, and H. K. Shim, *Macromolecules*, **22**, 93 (1989).
17. J.-I. Jin, S. H. Lee, and H. J. Park, *Polym. Bull.*, **19**, 20 (1988).
18. J. M. Lee, K.-S. Lee, and K.-Y. Choi, *Polymer (Korea)*, **14**, 448 (1995).
19. K.-S. Lee, J. C. Won, and J. C. Jung, *Makromol. Chem.*, **190**, 1547 (1989).
20. K.-S. Lee, H. M. Kim, J. M. Rhee, and S.-M. Lee, *Makromol. Chem.*, **192**, 1033 (1991).
21. M. Ballauff, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **7**, 407 (1986).
22. A. Akar and N. Talinli, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **10**, 127 (1989).
23. J. A. Brydson, "Plastics Materials", 5th. Ed, Butterworths, London, 1989.