

스피로아세탈을 포함하는 폴리에스테르의 합성 및 물성

이 종 문* · 이 광 섭 · 최 길 영
한국화학연구소 고분자제2연구실 · *전북대학교 섬유공학과
(1990년 3월 12일 접수)

Synthesis and Properties of Polyesters Containing Spiroacetal Unit

Johng M. Rhee,* Kwang-Sup Lee, and Kil-Yeong Choi

Polymer Lab. 2, Korea Research Institute of Chemical Technology, P. O. Box 9,

Daedeog-Danji, Taejeon 305-606, Korea

*Dept. of Textile Engineering, Chonbuk National University, Chonju, Chonbuk 560-756, Korea

(Received March 12, 1990)

요 약 : 여러종류의 폴리스피로아세탈은 3,9-bis(4-hydroxyphenyl)-2,4,8,10-tetraoxaspiroundecane [SAB]과 지방족 산염화물의 계면축중합반응에 의해 합성되었다. 이들 중합체의 대부분은 m-크레졸과 페놀/테트라클로로에탄(1:1)등과 같은 극성용매에 용해되었으며 용액점성도(η_{inh})는 0.15~0.29dl/g 이었다. DSC에 의한 열분석결과 Tg는 60~125°C에서 측정되었는데 이들은 중합체의 유연성 사슬길이가 증가할 수록 감소하는 경향을 나타냈다. TG 분석에 의하면 5% 무게감량이 305~333°C 범위에서 관찰되어 일반적인 아세탈 중합체보다 열안정성이 양호함을 알 수 있었다. X-선 회절실험에서 중합체들이 상온에서 결정성임이 확인되었다.

Abstract : Several polyspiroacetals were synthesized by interfacial polycondensation from 3,9-bis(4-hydroxyphenyl)-2,4,8,10-tetraoxaspiroundecane [SAB] with aliphatic acid chloride. The majority of these polymers were soluble in polar solvents like m-cresol and phenol/tetrachloroethane (1:1), and the inherent viscosities were ranged from 0.15 to 0.29dl/g. The Tg's were detectable at 60~125°C, whose values decreased with increasing aliphatic chain length. 5% Weight loss in TG curves were detected at 305~333°C in N₂ gas atmosphere. X-ray diffractograms showed that all of the polymer are crystalline at room temperature.

서 론

스피로아세탈(spiroacetal) 구조를 갖는 화합물에 대한 연구의 효시는 1900년대 초에 Read¹가 진한 황산에 산촉매하에 펜타에리트리톨과 여러종류의 알데히드 및 케톤을 반응시켜 아세탈을 포함하는 고리화합물을 합성하는데서 비롯되었다. 그후 여러 학자들이

Read가 사용한 방법에 의해서 축합제로 진한 황산을 사용할 경우 모노아세탈이 포함되는 혼합물이 얻어진다는 사실을 밝혀내고² 이를 해결하려는 노력이 이루어져 몇몇 연구진들은 파라톨루엔술포산을 소량 사용하는 방법을 알아냄으로써 문제의 해결을 보게 되었다.^{3~5}

이때부터 이 계통의 연구가 활발히 이루어져 스피

로아세탈을 모체로 한 고분자도 등장하게 되었다. Orth⁶는 테레프탈알데히드 및 1,4-시클로헥사논등을 사용하여 고분자 화합물을 얻었고, Abbott⁴은 여러가지 치환된 디알데히드를 사용하여 폴리스피로아세탈수지를 만들어 셀룰로스 아세테이트의 가소제로 사용해보려 했는가 하면, Kress⁷는 디알데히드를 과량으로 사용하여 알데히드 말단기를 갖는 수지를 만들어 섬유개질용 가교제로 이용해 보려고 시도한 바 있다. 또한 Cohen과 Lavin⁸은 이 계의 고분자를 몇 개 만들고 IR등의 기기를 이용하여 분석 검토한 바 있는데, 이때를 기점으로 스피로아세탈 구조를 갖는 많은 종류의 단량체들이 만들어졌고 이로부터 여러가지 성질을 갖는 고분자들도 합성되었다.

중합체 구조가 이중골격으로 되어 있는 스피로아세탈 중합체는 Read 이후 1970년대 후반에 Bailey와 Volpe⁹ 및 Kurita¹⁰이 관심을 가진바 있지만 몇 년 동안 연구대상이 되지 않다가 최근 Akar와 Talinli¹¹가 디히드록시아세톤으로부터 이계의 고분자를 합성함으로써 재론되고 있다. 이중골격의 중합체는 분자사슬간의 제한된 회전운동 때문에 높은 용융온도를 보이며 화학적 안정성 및 열안정성이 양호하지만 사슬의 강성으로 인해 가공방법이 개발되지 않고 현 시점에서 이를 산업적으로 응용하는 데는 제한성이 있다. 따라서 1970년대 후반부터 현재에 이르기까지는 단일골격을 갖는 여러 중합체들이 만들어졌는데, 이 계의 중합체들은 양호한 투명성, 기계적성질, 경도, 열안정성 및 낮은 복굴절등의 특성을 보임으로써 열안정제, 압력 및 열감응성복사지, 가교제, 기름의 미량 캡슐화(micro-encapsulation), 빛 안정제, 접착제, 코팅제, 필링(pilling)성 방지제 및 방오가공제등 다양한 분야에 응용되고 있다. 또한 최근에는 광기록디스크, 금속의 강력 접착제, 의약방출계등에 이용해 보려는 시도가 있어 이에 대한 인식이 더욱 새로워지고 있다.^{12~17}

본연구에서는 스피로아세탈 고리를 포함하는 비스페놀계의 강직봉 구조를 갖는 단량체를 만들어, 이것과 사슬길이가 다른 몇개의 지방족계의 이산 염화물을 반응시켜 고분자를 합성하고 그들의 용해성,

구조 및 열적성질등을 검토코자한다. 또한 테레프탈로일 클로라이드를 이용하여 고분자 전체가 강직봉 구조를 갖는 중합체로 만들어 앞의 유연성 사슬이 포함된 중합체들과 물성을 비교하려 한다.

실 험

시약 및 기기

시판된 시약을 직접 단량체로 사용하는 아디포일 클로라이드, 세바코일 클로라이드, 테레프탈로일 클로라이드등은 감압증류 및 재결정에 의해 정제하였고, 펜타에리트리톨, 파라-히드록시벤즈알데히드, dodecanedioic acid, hexadecanedioic acid, Dowex 50, 벤젠트리메틸암모늄 클로라이드(BTMAC), 티오닐 클로라이드등 모든 시약류와 벤젠, *n*-헥산, 테트라클로로에탄등 용매들은 Aldrich 및 Janssen등에서 시판되는 일급시약을 그대로 사용하였다.

단량체 및 중합체의 구조분석을 위한 IR 스펙트럼은 Shimadzu IR-435를, NMR 스펙트럼은 Varian FT-80A(80 MHz)를 이용하여 각각 얻었고, 중합체의 열적성질을 조사하기 위한 DSC, TGA 분석은 Du Pont 9900 열시차분석기와 Du Pont 9900 열중량분석기를 사용하여 수행되었다. 또한 중합체 구조분석은 Rigaku Geiger Flex-D-Max X-선 회절분석기($CuK_{\alpha}=1.5406\text{\AA}$)를 이용하였다. 중합체의 용액점성도는 30°C로 유지된 항온조속에서 폐놀/테트라클로로에탄 (1:1) 혼합용매를 사용하여 0.5g/dl 농도에서 Cannon-Fenske형 점성도계로 측정하였다. 중합체 반복단위의 분자모형을 위하여 VAX 컴퓨터 및 VMS 5.02 운용시스템하에서 Chem-X 모델링 방법을 이용하였다. 이때 에너지 극소화를 위해서는 분자메카닉스계산(Allinger, 1986) 방법을 이용하였다.

단량체의 합성

3,9-Bis(4-hydroxyphenyl)-2,4,8,10-tetraoxaspiroundecane(SAB)의 합성: 먼저 Dowex 50 양이온 교환수지 약 15g을 30% 황산용액에 넣고 상온에서 하루동안 교반하고 감압 여과한 후 여과물을 DMSO 80g과 벤젠 100g의 혼합용액이 들어 있는

Fig. 6(A) (c)의 0.5MV/cm 로 120°C 에서 30분간 분극한 경우와 Fig. 6(B)(b)의 120°C 에서 30분간 열처리한 경우 모두가 melt-quenched film의 Curie 온도보다 낮은 Curie 온도를 보이고 있다. 두 경우 모두 120°C 에서 열처리되면서 상유전성 결정으로 안정화 되어 상온의 강유전성 결정이 되어서도 불규칙적인 trans 결합이 증가하여 규칙성이 떨어

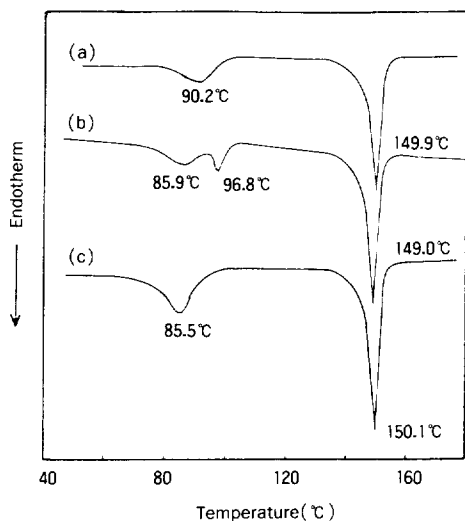


Fig. 6(A). DSC thermograms of samples poled at various temperatures: (a) 25°C , (b) 90°C , (c) 120°C (poling condition, 0.5MV/cm for 30 minutes).

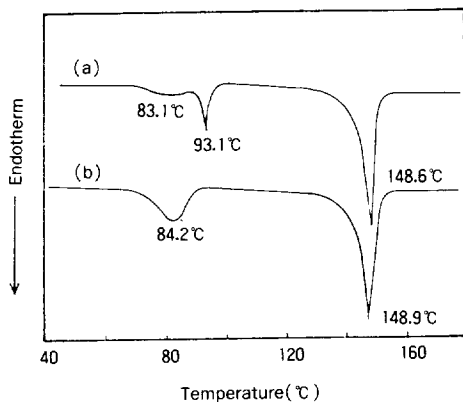


Fig. 6(B). DSC thermograms of samples annealed at various temperature for 30 minutes: (a) 90°C , (b) 120°C .

지는 강유전성결정이 많아지게되고, 이런 결정들은 더 낮은 온도에서 상유전성 결정으로 전이하므로 낮은 Curie 온도를 갖는 것으로 생각된다.¹³

분극 전장을 가한 경우가 가하지 않은 경우보다 더 높은 Curie 온도를 나타내는 것은 분극전장이 상유전성 결정으로 안정화하는 것을 방해하였기때문인 것으로 생각된다.

Fig. 6(A) (b)의 0.5MV/cm 로 90°C 에서 30분간 분극한 경우와 Fig. 6(B)(a)의 90°C 에서 30분간 열처리한 경우 모두가 이중 peak를 보이고 있다. 90°C 는 Curie 전이 영역에 해당하는 온도이다. 이 온도에서는 이미 전이를 일으켜서 상유전성 결정이 된것과 전이 이전의 강유전성 결정인 것이 공존하고 있다. 이러한 상태로 온도를 올리면 완전히 강유전성 결정으로 전이하지 못한다. 상유전성 결정으로 전이했던 결정은 120°C 에서 분극 또는 열처리한 경우와 마찬가지로 낮은 Curie 온도를 갖게 될 것이다. 이런 이유로 인하여 이중 peak가 생긴것으로 생각된다. 이 경우도 분극 전장을 가한 경우가 가하지 않은 경우보다 더 높은 curie 온도를 갖는 것은 120°C 에서 분극과 열처리한 경우의 이유와 같은 것으로 생각된다.

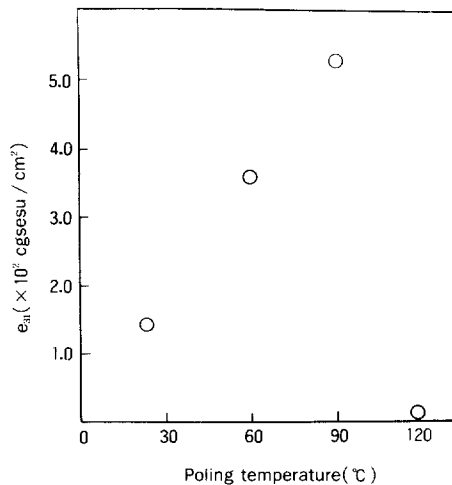


Fig. 7. Effect of the poling temperature on the piezoelectric stress constant (e_{31}) (poling condition, 0.5MV/cm for 30 minutes).

Dean-Stark trap이 부착된 500ml의 3구 플라스크에 넣고 하루동안 환류하여 잔여수분을 제거하였다. 여기에 15g(0.11 mole)의 펜타에리트리톨과 파라-히드록시벤즈알데히드 27.5g(0.25 mole)을 부가하고, 이론량에 가까운 물이 제거될 때까지 약 2일간 환류시킨 후 여과하여 Dowex 50을 제거하였다. 여과액에 200ml의 벤젠을 부어 회석시킨 다음 냉각시켜 얻은 백색침전물을 벤젠으로 몇번 씻은 후 40°C에서 진공 건조하였다. 이때 수율은 80%였고 융점은 약 253°C였다.

IR(KBr), cm^{-1} : 1470-1490(CH_2 bending), 1410 (tert. C-H), 1220, 1175, 1155, 1110, 1070, 1050 (C-O stretching, spiroacetal 특성 흡수띠), ^{5,8} 3325 ($-\text{OH}$ stretching), 1610, 1520(phenyl C=C) ¹H-NMR(CDCl_3 , TMS), δ ppm: 3.5-4.0(8H, m, $-\text{CH}_2-$), 4.6-4.8(2H, d, $-\text{CH}-$), 5.47(2H, s, $-\text{OH}$), 6.78-6.87(4H, m, Ar-CH), 7.27-7.35(4H, m, Ar-CH)

원소분석: $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_6$, 계산값: C 66.27; H 5.85, 측정값: C 65.63; H 5.88

이산 염화물의 합성: 도데칸디오일 클로리드와 헥사데칸디오일 클로리드는 시판되는 dodecanedioic acid와 hexadecanedioic acid에 각각 4~5배량의 티오닐 클로라이드를 부가하고 1~2 방울의 피리딘 존재하에 90~100°C에서 1~2시간 환류한 후 미반응의 티오닐 클로라이드를 90°C이하의 온도에서 증류하고 나머지 액은 진공증류에 의해서 정제하였다.

중합체의 합성(계면축중합법)

100ml의 증류수에 NaOH 0.006mole을 녹이고 식힌다음 여기에 SAB 0.003mole과 상이동 촉매로서 BTMAC를 소량(0.01g) 부가하여 상온에서 교반했다. SAB를 완전히 용해시킨 후 교반하면서 여기에 이산 염화물 0.003mole을 5ml의 CHCl_3 또는 CCl_4 에 녹여 주사기를 사용해서 서서히 적가했다. 1시간 동안 교반한 후 여과해서 얻은 백색고분자물질은 처음에는 따뜻한 증류수로 그리고 메탄올로 2~3회 씻고 여과하여 50°C에서 24시간 진공건조하였다. 비교를 용이하게 하기 위해서 모든 반응의 교반속도를 일정

하게 유지하였다.

결과 및 고찰

단량체 및 중합체의 합성

단량체 SAB는 Scheme 1에서 보는 바와 같이 *p*-히드록시벤즈알데히드와 펜타에리트리톨의 반응에 의하여 합성하였다. 스피로아세탈을 포함하는 폴리 에스테르(PSA)는 SAB와 테레프탈로일 클로라이드 및 여러 사슬길이를 갖는 지방족 이산염화물의 계면 축중합법에 의해 얻었다.

Scheme 1

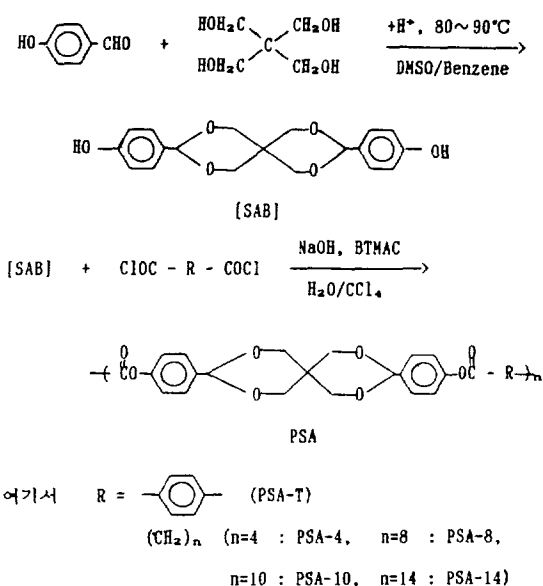


Fig. 1은 합성된 단량체들의 IR 스펙트럼을 나타낸 것이다. 여기서 보면 스피로아세탈 고리의 C-O 신축진동에 의한 흡수띠가 1000~1250 cm^{-1} 사이에서 3~4개 존재하고, 3325 cm^{-1} 에서 히드록시기의 신축진동이, 1610 및 1520 cm^{-1} 에서 벤젠고리의 이중결합의 특성 흡수띠를 보인다. 또한 Fig. 2에서 수록된 NMR 스펙트럼에 의하면 스피로아세탈 고리의 $-\text{CH}_2-$ 를 3.5~4.0ppm에서, $-\text{CH}-$ 를 4.6~4.8ppm부근에서 보여줌으로써 원하는 단량체가 합성되었음을 확인할 수 있다.

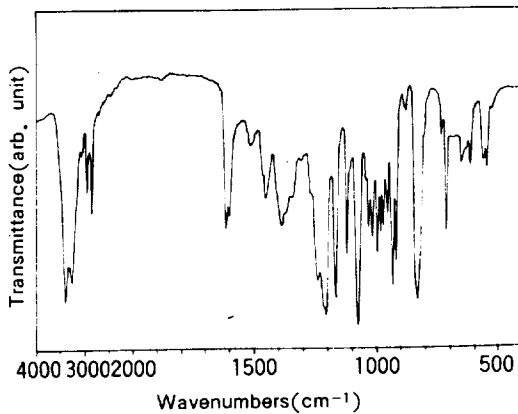


Fig. 1. IR spectrum of monomer SAB(KBr pellet).

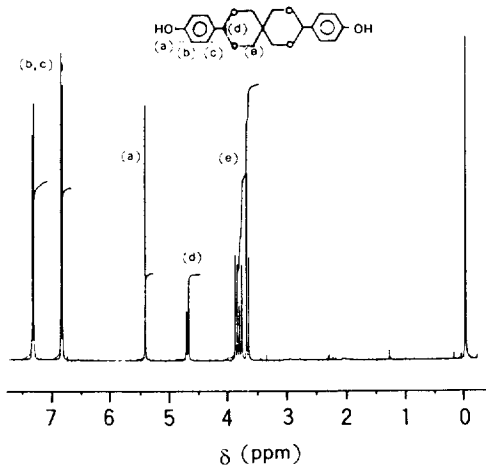


Fig. 2. NMR spectrum of monomer SAB(TMS : 0ppm).

Fig. 3은 모든 중합체의 IR 스펙트럼을 한곳에 모아 그린 그림이다. 모든 스펙트럼에 있어 카르보닐기의 특성 흡수띠가 단량체 산 염화물의 경우의 1800 cm^{-1} 보다 장파장쪽으로 이동하여 1735 cm^{-1} 근처에서 발견할 수 있고, 스피로아세탈 고리의 C-O의 신축진동에 기인한 $1000-1250\text{ cm}^{-1}$ 사이의 흡수띠들이 단량체의 경우와 거의 같은 위치에서 나타난 것으로 미루어 원하는 중합체가 얻어진 것으로 확인할 수 있다. 또한 이들 중합체의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트라에서는 spiroacetal 고리의 $-\text{CH}_2-$ 와 $-\text{CH}-$ 의 특성 peak가 각각 $\delta 3.65\sim 4.30\text{ ppm}$ 과 $\delta 4.80\text{ ppm}$ 에서 관찰

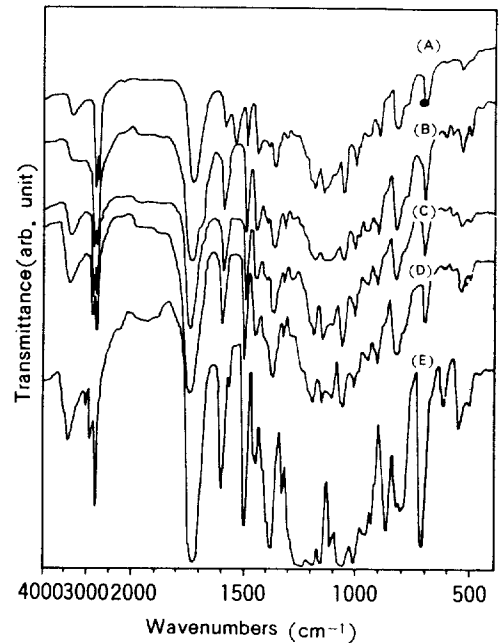


Fig. 3. IR spectra of polyesters containing spiroacetals : (A) PSA-14, (B) PSA-10, (C) PSA-8, (D) PSA-4, and (E) PSA-T.

Table 1. Synthesis and Characterization of Polyspiroacetals

Poly-mers	Yield (%)	C %		H %		η_{inh} (dl/g)
		Calc.	Found	Calc.	Found	
PSA-14	75	70.73	70.65	7.80	7.88	0.24
PSA-10	82	69.13	67.70	7.11	7.51	0.29
PSA-8	85	68.22	67.42	6.71	6.96	0.21
PSA-4	90	66.17	64.20	5.77	5.82	0.15
			(66.41) ¹⁾		(5.69)	
PSA-T	89	68.35	67.42	4.67	4.77	0.16
			(68.42)		(4.59)	

¹⁾Values in parenthesis indicate the samples dried 7 days at 100°C

할 수가 있었다.

Table 1은 중합체의 원소분석 결과와 용액점성도 (η_{inh})을 제시하고 있다. 원소분석값을 볼 때 모든 중합체의 실험오차가 탄소의 경우는 계산값보다 적게 나타나고 수소의 경우는 크게 나타남을 발견할 수 있는데 이는 스피로아세탈 고리의 수분흡수 현상에

의한 것으로 볼 수 있다. 이는 PSA-4와 PSA-T를 100°C에서 7일간 건조시킨 후 원소분석을 실시한 결과 탄소의 계산값이 실험값에 유사히 근접하므로 확인되었다. 최근 Akar와 Talinli¹¹가 등이 스피로아세탈 중합체에 대한 IR 분석에서 3450cm⁻¹ 및 1630cm⁻¹ 근처의 물에 의한 특성 흡수띠가 오랜시간 건조후 줄어드는 현상을 발견함으로써 확인한 바 있다. 용액점성도(η_{inh})는 0.15~0.29dL/g로 낮은편이었고 수율은 75~90%범위였다. 또한 용액중합에 의해서도 합성이 시도되었는데 이 경우도 용액점성도가 크지 않았고 계면 축중합의 경우보다 수율이 낮았다. 중합도를 높이기 위해서는 여러 반응조건의 개선 방법이 있겠으나 이 문제는 차후의 연구과제로 남는다.

중합체의 성질

합성된 중합체들의 용해성을 검토한 결과를 Table 2에 나타내었다. 전방향족 폴리스피로아세탈 PSA-T는 황산에는 잘 녹았지만 대부분의 극성 및 비극성 용매에는 용해되지 않았다. 그러나 유연성 사슬을 도입한 중합체들은 *p*-크레졸과 페놀/테트라클로로에탄(1:1) 혼합용매에 녹았고 특히 도입된 메틸렌기(CH₂)_n의 길이가 n=8, 10인 것의 용해성이 좋은편

이었다. 따라서 이 중합체들은 용매주형(solvent casting)에 의하여 필름으로 성형할 수 있었다.

중합체들의 DSC에 의한 열분석 곡선들을 Fig. 4에, 그리고 TGA에 의한 열분해곡선을 Fig. 5에 나타냈으며 Table 3에 이들을 종합 정리하였다. Fig. 4에 실려있는 열분석 결과에 의하면 유연성 사슬이 없는 PSA-T를 제외한 다른 중합체들은 유리전이온도(Tg)를 관찰할 수 있었는데 유연성 사슬길이가 증가할 수록 60~125°C 온도범위내에서 Tg가 감소하는 경향을 보였다. Hirose등¹⁸은 세바코일클로라이드를 3,9-bis(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-2,4,8,10-tetraoxa-spiro[5,5]-undecane과 반응시켜 스피로아세탈을 포함하는 폴리에스테르를 합성하고 DSC에 의해 이들의 Tg를 90°C에서 관찰하였다. 그러나 본 연구에서 합성한 PSA-8의 Tg는 115°C에서 나타났는데 이온도는 Hirose등에 의한 중합체보다 25°C 가량 높은 온도이다. 이러한 이유는 Hirose 등의 경우 벤젠고리에 치환된 메톡시기에 기인한 것으로 중합체 사슬의 packing 상태가 느슨하여 유동성이 크기 때문으로 생각된다. 중합체의 용융현상은 고체간 상전

Table 2. Solubilities of Polyesters Containing Spiroacetals^{a)}

Solvents	Polymers				
	PSA-14	PSA-10	PSA-8	PSA-4	PSA-T
H ₂ SO ₄	++	++	++	++	++
DMF	--	--	--	--	--
DMSO	--	--	--	--	--
m-Cresol	+-	++	++	+-	--
NMP ^{b)}	--	--	--	--	--
C ₆ H ₅ Cl	--	--	--	--	--
m-C ₆ H ₄ Cl 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)

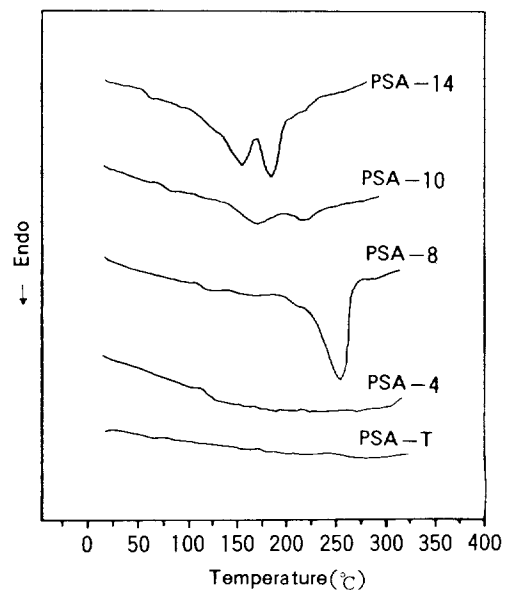


Fig. 4. DSC thermograms of polyesters containing spiroacetals(heating rate : 10°C/min).

이로 보이는 열변형과 함께 발생하여 복잡한 양상을 보였다. PSA-8은 253°C에서, PSA-10은 220°C에서, 그리고 PSA-14는 175°C에서 각각 녹는점을 보여주었다. 특히 PSA-10 및 PSA-14의 경우 녹는점보다 낮은 온도인 170°C 및 154°C에서 각각 나타나는 열흡수 피크는 긴 메틸렌기의 형태결합에 의한 상전이 현상으로 추측된다. 이와같이 복잡한 열적성질을 경질고분자와 유연성 분질이 결합되어 이루어진 다른 중합체에서도 보고된 바 있다.^{19,20}

Fig. 5에서 보는 바와 같이 중합체의 열안정성을 조사하기 위한 TGA 분석에 따르면 유연성 사슬길이에 따른 분해온도의 규칙성은 뚜렷하지 않았다. 다만 PSA-4의 분해가 가장 낮은 온도에서 시작되었는데 이 현상은 중합체의 구조적인 요인이라기 보다는 용

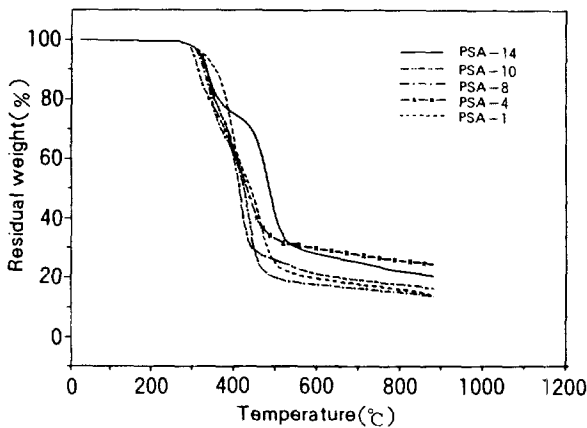


Fig. 5. TGA thermograms of polyesters containing spiroacetals(heating rate : 10°C/min).

Table 3. Thermal Properties of Several Polyspiroacetals

Polymers	T _g (°C)	T _m (°C)	5% Weight -loss(°C)	10% Weight -loss(°C)	Residual Weight at 600°C(%)
PSA-14	60	175	323	337	27
PSA-10	75	220	325	339	21
PSA-8	115	253	316	331	18
PSA-4	125	—	305	318	30
PSA-T	—	—	333	358	19

액성점도 측정결과로부터 추측하여 볼 때 다른 중합체에 비해 분자량이 낮기 때문으로 판단된다 (Table 1). TGA 곡선상에서 5% 중량감소는 305~325°C에서, 10% 중량감소는 318~358°C 정도로 비교적 양호한 열안정성을 보였다. Fletcher 등²¹은 5,5'-스피로-1,3-디옥산의 연소열과 증발열을 측정하고 이론적으로 계산된 평균 결합에너지와 비교해 본 결과 스피로아세탈 고리의 안정화 에너지가 1,3-디옥산, 1,4-디옥산, 1,3-디옥살린 및 1,2-디에톡시에탄 등 보다 큰 값(약 20.3Kcal/mole)을 갖는 것을 확인하였다. 이러한 연구결과는 본연구에서 얻어진 스피로아세탈을 포함하는 중합체의 양호한 열안정성을 뒷받침해 주는 것으로 생각된다.

지금까지 연구된 유연성 측사슬을 포함하는 여러 경질고분자들은 액정의 스메틱(smectic)상을 형성하는 것으로 보고된 바 있다.^{20,22,23} 스메틱 액정은 편광현미경에 의한 무늬관찰이나 X-선 회절곡선의 분석에 의해 확인할 수 있는 바, 본연구에서 합성된 중합체의 액정성 여부를 판단하기 위해 X-선 회절실험을 수행하였다. Fig. 6에 수록된 X-선 회절곡선을 보면 가장 낮은 회절각도에서 비교적 예리한 회절

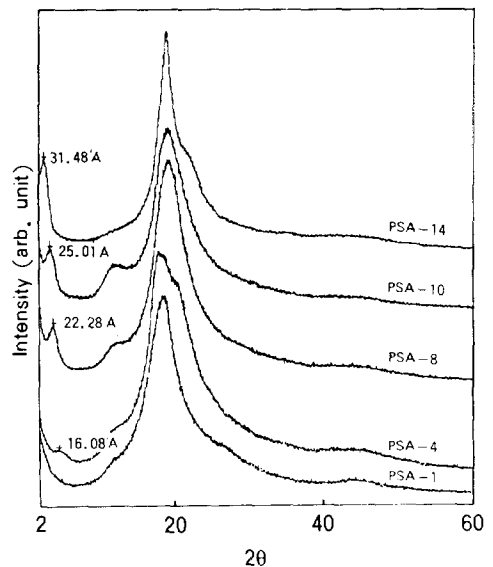


Fig. 6. Wide angle X-ray diffraction patterns of polyesters containing spiroacetals.

피크들이 나타나는데 이들의 액정의 스메틱(smectic) 상에 기인된 것인지를 알아보기 위해 PSA-14를 용융시킨 후 액체질소에 넣어 급냉시켜 얻은 시료의 X-선 회절곡선을 얻어 본 결과(Fig. 7) 낮은 각도에서 회절곡선이 사라져 액정의 가능성을 배제할 수 있었다. 편광현미경에 의한 실험에서도 액정과 관련된 어떠한 무늬도 관찰할 수 없었다. 이러한 이유는 스피로아세탈 단위가 선형이긴 하지만 두고리가 동일

평면에 있지 않기 때문에 열방성 액정의 형성이 어려운 것으로 판단된다. 따라서 이 회절피크 출현의 원인을 규명하기 위해 PSA-4를 컴퓨터를 이용한 분자모델링을 실시하여 Fig. 8에 실었다. 분자 메카닉스 계산에 따르면 PSA-4가 에너지적으로 안정화하게 완전히 펼쳐진 형태로 결정화할 때의 중합체 반복단위의 길이는 19.32Å으로 유연성 메틸렌기의 증가와 함께 비례적으로 역시 증가하는 경향을 나타내 중합체의 반복단위에 기인된 것임을 추측할 수 있다.

결 론

p-히드록시벤즈알데히드와 펜타에트리톨의 반응으로 부터 얻어진 단량체 SAB와 여러 사슬길이를 갖는 지방족 이산 염화물의 계면축중합법에 의해 새로운 폴리스피로아세탈을 합성하였다. 이들 중합체는 페놀/테트라클로로에탄(1:1) 혼합용매와 *m*-크레졸에 용해되었으며 전방향축 중합체 PSA-T는 황산에만 녹았다. 열분석에 의하면 Tg는 PSA-14(60℃) < PSA-10(75℃) < PSA-10(75℃) < PSA-8(115℃) < PSA-4(125℃) 순으로 중합체에 포함된 유연성 사슬길이가 짧아질 수록 증가하였다.

TGA에 의한 열안정성 측정에 따르면 5% 중량감소는 305~325℃로 고온에서도 비교적 양호한 열안정성을 보여 주었으며 X-선 회절 실험결과 모든 중합체는 결정성이 비교적 높은 것으로 나타났다.

본 연구는 과학기술처(KRICT BS SR-0089-16)의 재정적인 지원에 의해 이루어진바 이에 깊은 감사의 뜻을 표합니다. 또한 VAX/VMS 5.02 컴퓨터를 이용하여 중합체 반복단위의 분자모델링을 하여 주신 화학연구소 유성은 박사님께도 감사의 뜻을 표합니다.

참 고 문 헌

1. J. Read, *J. Chem. Soc.*, **101**, 2090 (1912).
2. A. Fairbourne and J. W. Woodley, *J. Chem. Soc.*, **130**, 3240 (1926).

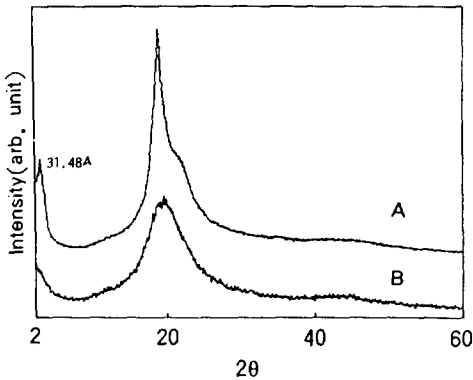


Fig. 7. Wide angle X-ray diffraction patterns of poly-spiroacetal PSA-14 with different histories; sample (A) was crystallized from *m*-cresol and sample (B) was crystallized by quenching rapidly from molten state.

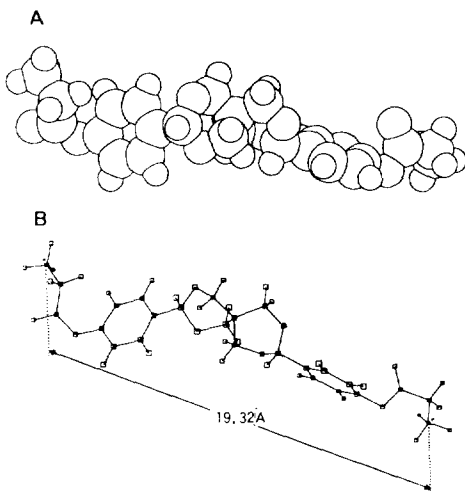


Fig. 8. Space-filling model (A) and stick model (B) of PSA-4 repeating unit.

3. V. G. Mkhitarian, *J. Gen. Chem.*, **9**, 1923 (1939).
4. L. S. Abbott, D. Faulkner, and C. E. Hollis, U. S. Pat. 2,739,972 (1956).
5. W. E. Conrad, B. D. Gesner, L. A. Levasseur, R. F. Murphy, and H. M. Conrad, *J. Org. Chem.*, **26**, 3571 (1961).
6. H. Orth, *Kunststoffe*, **41**, 454 (1951).
7. B. H. Kress, U. S. Pat. 2,755,996 (1957).
8. S. M. Cohen and E. Lavin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **6**, 508 (1962).
9. W. J. Bailey and A. A. Volpe, *Polym. Prepr.*, **8**, 92 (1967).
10. K. Kurita, N. Hirakawa, T. Dobashi, and Y. Iwakura, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **17**, 2567 (1979).
11. A. Akar and N. Talinli, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **10**, 127 (1989).
12. P. Komminoth, K. Poppenwimmer, H. Redel, and T. Robinson, Ger. Offen. 2,151,724 (1972).
13. A. Miyamoto and H. Matsukawa, Ger. Offen. 2,343,800 (1974).
14. H. Matsukawa and K. Saeki, Ger. Offen. 2,404,412 (1974).
15. T. Yukuta, T. Oohashi, and H. Yoshii, Japan Kokai 75, 91, 462 (1975).
16. J. H. Magosch, H. Karl, and J. Rueter, Ger. Offen. 2,448,954 (1976).
17. J. Heller, D. W. H. Penhale, and S. H. Panburn, *Prog. Biomed. Eng.*, **5**, 175 (1988).
18. S. Hirose, T. Hatakeyama, and H. Hatakeyama, *Sen-i Gakkaishi*, **38**, 507 (1982).
19. K.-S. Lee, J. C. Won, and J. C. Jung, *Makromol. Chem.*, **190**, 1547 (1989).
20. M. Ballauff, *Makromol. Chem., Rapid Commun*, **7**, 407 (1986).
21. S. E. Fletcher C. T. Mortimer, and H. D. Springall, *J. Chem. Soc.*, **81**, 580 (1959).
22. M. Ballauff and G. G. Schmidt, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **147**, 163 (1987).
23. K. -S. Lee, B. -W. Lee, J. -C. Jung, and S. -M. Lee, *Polymer(Korea)*, **13**, 47 (1989).