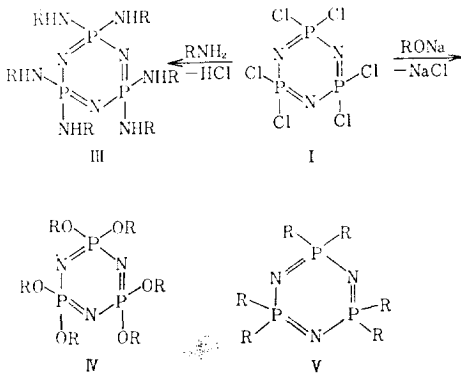




이때에 다른 올리고머도 생성되지만 고리 삼합체와 사합체가 90% 이상을 점하게 되고 6:4의 비율로 삼합체가 더 많이 생성된다.

Hexachlorocyclotriphosphazene (I)은 흰색의 결정성 고체로서 113~114°C에서 녹는다. I은 유기물질에 잘 녹고 보통의 건조한 대기중에서 안정하지만, 수분 존재하에서는 쉽게 가수분해하여 염산, 암모니아, 인산염으로 변화한다.

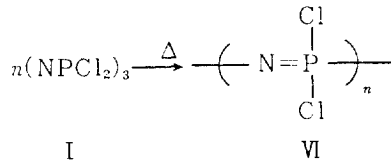
화학반응의 관점에서 보아 I은 유기산염화물 (organic acid chloride)과 유사한 반응성을 보인다. 즉 I이 아민과 반응하면 아미노포스파젠 III이 되고, 소듐 알콕사이드나 아릴옥사이드와 반응하면 alkoxy- 또는 aryloxy-cyclotriphosphazene IV가 생성된다. 이때 부분적으로 치환되거나 혼합 치환된 유도체가 만들어질 수도 있다. 염소는 다른 할로젠이나 이소티오시아네이트 등으로 치환될 수 있고, 유기리튬, Grignard 반응 등에 의하여 여러가지 有機基가 치환된 organocyclotriphosphazene V로 합성될 수 있다.<sup>2,3</sup>



I과 같은 6원자 고리포스파젠 화합물의 電子構造는 보통의 벤젠고리 화합물과는 다르다. 인의 3d-궤도와 질소의 2P-궤도로부터  $\pi$ -결합이 가능하다고 알려져 있지만 벤젠 같은 공명구조는 나타내지 않는다. 화합물 I에서 P-N 결합은 매우 안정한 데, 순수한  $\sigma$ -결합의 결합길이 보다는 짧고 고리 안에서 그 길이는 동일하다. 입체적으로는 평면이거나 굽은(puckered) 고리의 구조를 갖는다.

## 2.2. 포스파젠 폴리머의 역사적 배경

고리 삼합체 I을 가열하면 “無機고무” (inorganic rubber 또는 phosphonitrilic rubber)라고 알려진 고무같은 투명한 물질이 생성된다고 오래전부터 알려져 왔다. 그러나 이에 대한 자세한 연구는 근년에 이르기까지 별로 이루어지지 않았다. Hexachlorocyclotriphosphazene (I)이 熔融重合되어 생성되는 폴리머는 poly(dichlorophosphazene) (VI)으로 밝혀졌는데, 오랫동안 이 폴리머는 “rubber-like phosphonitrilic chloride”라고 불리어 왔다.



이때 얻어지는 무기고무 VI은 架橋結合된 형태이므로 보통의 유기용매에 불용성으로 좋은 彈性體의 성질을 나타내지만 가수분해가 매우 쉽게 일어났다. 즉 폴리머 VI은 대기중에서 가수분해가 서서히 일어나 인산암모니아와 염화암모니아의 덩어리로 변한다.

이런 加水分解의 불안정성은 磷-鹽素 結合에서 기인하므로 염소 원자를 다른 비가수분해성 有機置換體로 바꾸어서 포스파젠 폴리머를 안정화시키려는 연구가 시작되었다. 생성된 poly(dichlorophosphazene)의 염소를 有機基로 직접 치환시키려는 초기의 시도는 이 폴리머 VI이 불용성이어서 실패하였다. 다른 시도는 유기기가 치환되어 있는 고리삼합체인 organocyclotriphosphazenes V를 직접 중합시켜 폴리포스파젠을 만들려는 것이었다. 그러나 V의 중합은 열역학이나 반응메카니즘으로 보아 불가능함이 알려졌고, 다만 페닐기와 할로젠을 함께 갖고 있는 phenylhalocyclotriphosphazene의 경우 중합이 가능하다는 것이 최근에 보고 되었다<sup>9</sup>. V의 직접 중합에 관하여는 다음 2.5.4 항에서 자세히 논의하겠다.

생성된 폴리머 VI이 모든 용매에 불용성이고 벤젠이나 THF에서 팽윤이 되는 사실은 VI이 가교결합을 하였기때문이므로 가교결합이 일어나

기 전상태의 선형 poly(dichlorophosphazene)을 만들려는 연구가 시작되었다. 1965년에 Allcock과 Kugel<sup>10</sup>은 통제된 조건하에서 I을 용융중합시켜 유기용매에 可溶性인 線形 폴리머, poly(dichlorophosphazene) (VI)을 합성하였다. 보통의 유기용매에 가용성인 선형 폴리머 VI을 親核體 (nucleophile)와 반응시켜 가수분해에 안정한 새로운 폴리포스파젠을 합성할 수 있게 되었다.

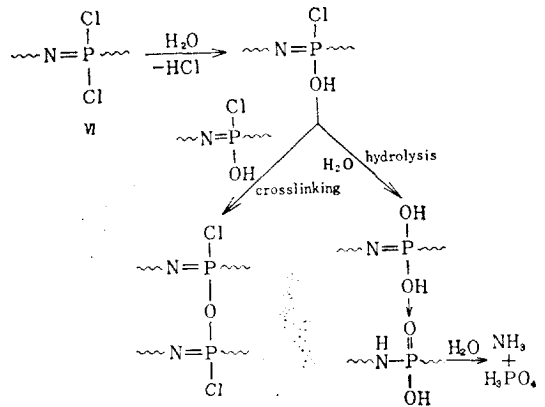
### 2.3. 가용성 poly(dichlorophosphazene)의 합성<sup>2,6,10</sup>

Hexachlorocyclotriphosphazene (I)을 진공하에서 벌크(bulk)로 용융중합시키면 가용성인 선형의 poly(dichlorophosphazene) (VI)이 합성된다. 200~350°C의 온도에서 중합이 되는데, 반응 온도가 높아지면 중합속도도 빨라지지만 가교결합 역시 일어나게 된다. 350°C 이상에서는 폴리머 VI의 解重合으로 고리삼합체, 고리사합체, 올리고머 등이 다시 생성된다. 250°C의 온도에서는 24시간 내지 48시간의 중합시간이 요구된다. 폴리머의 轉換(conversion)은 고리삼합체 I의 순도, 중합시간 및 온도에 따라 변하지만 보통 15~70%이다. 생성된 폴리머 VI의 重合度(DP)는 매우 높아서 10~15,000이 되는 데 分子量分布는 매우 넓다. 염소 원자 이외에 F, Br, NCS가 치환된 I의 유도체로부터도 역시 선형 포스파젠 폴리머가 합성되었다.

선형 폴리머 VI은 부드럽고 무색투명한 탄성체로 중합시간이 길어지면 架橋結合이 일어난다. 가교결합도가 증가되면 더 단단한 加黃된 고무 같이 된다. 가교결합이 안된 선형 폴리머 VI은 벤젠, 톨루엔, THF 같은 有機溶媒에 용해되고 용액상태에서 親核性 置換反應(nucleophilic substitution)으로 poly(organo-phosphazenes)의 합성이 가능하다. Poly(dichlorophosphazene) VI의 유리전이온도 (Tg)는 약 -63°C이다. 연신되거나 낮은 온도에서는 결정성인데 이때 용융온도(Tm)는 -30°C쯤 된다. 이 이상의 온도에서부터 300°C쯤 까지는 탄성을 갖는다.

선형 폴리머 VI은 건조한 대기중에서는 안정

한 좋은 탄성체이지만, 水分 존재하에서는 “老化현상”(aging)이라 불리는 탄성체의 變化가 일어나고, 이어서 가수분해에 의하여 폴리머 사슬이 절단되어 無機鹽이 생성된다. 즉 첫 단계에서는 結晶化와 架橋結合의 형성으로 폴리머가 굳어지고, 다음 단계에서는 加水分解에 의하여 사슬이 절단된다. 磷-鹽素結合의 50%가 가수분해 되기까지는 사슬의 절단은 일어나지 않지만, 100°C의 끓는 수용액에서 폴리머 VI의 가수분해는 즉시 완결된다.



### 2.4. 중합반응 메카니즘<sup>2</sup>

Hexachlorocyclotriphosphazene(I)의 중합반응에 관한 운동론과 반응메카니즘에 대하여는 많은 異論이 있는 데, 대체로 받아들여지는 理論을 살펴 보겠다. 240~320°C이 무촉매 중합반응에서는 이차반응을 하고 活性化 에너지는 42~57kcal/mole로 알려졌다. 그리고 촉매를 사용한 중합반응에서는 매우 복잡한 양상을 띄고 이때는 일차반응이라고 보고되었다. I과 같은 할로포스파젠 모노머의 無觸媒重合反應의 반응메카니즘은 다음과 같은 사실로부터 陽이온重合反應으로 설명되고 있다.

1) 정제된 용융 (NPCI<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, I, 의 傳導度(conductivity)와 誘電常數(dielectric constant)가 중합이 일어나는 온도인 210°C 이하에서는 매우 낮지만, 그 이상의 온도에서는 급격히 증가되었다. 그렇지만 같은 계열이지만 유기기가 치환된 [NP(OPh)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>는 350°C에서도 이 두가지의 값이 매우 낮았다.

ㄷ) 벤조산, 메틸알콜, 아연 등 磷에서 염소를 제거하는 화합물에 의하여 중합반응이 촉진되었다. 또한  $(\text{NPCl}_2)_3$ 의 중합반응에서 미량의 염화수소가 검지되었다.

ㄷ) 할로포스파젠  $(\text{NPX}_2)_3$ 의 중합에서 어느 정도 이상의 온도가 되어야 중합속도가 증가되었다. X가 Br, Cl, F의 계열로 됨에 따라 중합되는 온도가 높아졌다 ( $\text{X}=\text{Br}<\text{Cl}<\text{F}$ 의 순으로 인-할로젠 결합의 결합세기가 증가되는 사실에一致한다).

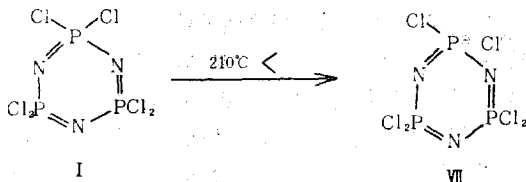
ㄹ)  $(\text{NPCl}_2)_3$ 를  $250\sim 300^\circ\text{C}$ 로 중합시킬 때 약 75% 이상이 소모되면 가교결합이 발생되었다.

ㄱ) 磷 (2.1)과 鹽素 (3.0)의 큰 電氣陰性度 차이 (0.9)로 보아 P-N 결합이 어느 정도의 이온성이다.

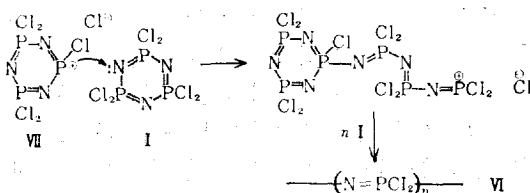
ㄴ) 라디칼 開始劑에 의한 영향이 거의 없고 ESR 실험에서도 라디칼이 검지되지 않았다.

이상의 사실들이 이온性 중합이라고 결론 짓기엔 불완전하긴 하지만, 개시반응, 전파반응, 가지화반응(branching), 가교결합반응, 종결반응, 해중합반응을 다음과 같이 이온중합반응 메카니즘에 의해 타당하게 설명할 수 있다.

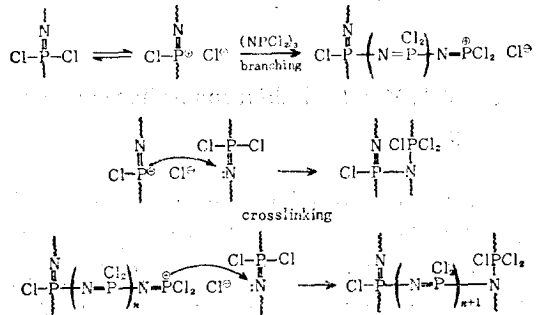
開始反應: 磷으로부터 鹽素 이온이 해리된다.



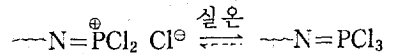
傳播反應: 해리된 VII이 다른 모노머 I에 親電子공격(electrophilic attack)을 하여 사슬이 성장된다.



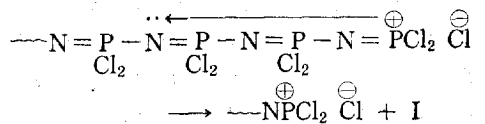
가지화반응과 가교결합반응: 생성된 포스파젠 폴리머 사슬의 중간에서 염소 이온의 해리에 의하여 가지가 생성되고, 두 사슬끼리 반응하면 가교결합이 형성된다.



終結反應: 다른 유기고분자의 이온중합과 마찬가지로 미량의 수분, 암모니아, 용매, 유리반응기 표면의 하이드록실기 등에 의해 반응이 종결될 수 있다. 또는 낮은 온도에서  $\text{P}^\oplus \text{Cl}^\ominus$  이온쌍의 감소된 解離度에 의해 반응이 종결된다. 이런 메카니즘으로 벤젠 용액내에서나 정제된 고체 폴리머 내에서 서서히 일어나는 가교결합반응을 설명할 수 있다.



解重合反應: 중합반응 메카니즘의 역으로서 unzipping이나 back-biting에 의해 고리 삼합체, 사합체 또는 유사한 물질의 생성을 설명할 수 있다.



이상의 양이온중합 메카니즘으로서 설명하였지만 반응조건(축매, 산소, 수분, 용매, 불순물 등의 존재)에 따라 다른 반응메카니즘이 가능하

게 되므로 더 많은 연구가 요망되고 있다.

## 2.5. Poly(organophosphazenes)의 합성

加水分解에 安定한 포스파젠 폴리머, poly(organophosphazenes)의 합성은 앞에서 언급한 용해 가능한 선형의 poly(dichlorophosphazene)(VI)의 염소 원자를 다른 有機基로 置換함으로써 가능하게 되었다. 보통의 고분자에 대한 有機置換反應은 어려운 점이 많지만 폴리머 VI의 磷에 결합되어 있는 염소의 치환반응은 매우 빠르고 완전하였다. 폴리머 VI은 치환반응성이 매우 큰 母體 폴리머(precursor polymer)라 할 수 있다.

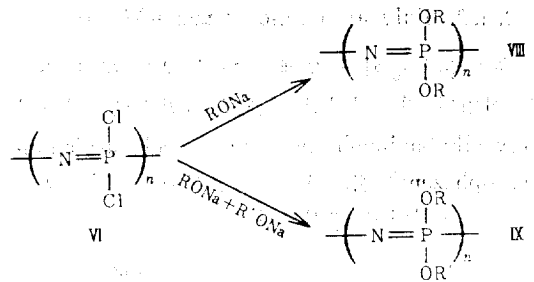
여러 종류의 有機親核體와 모체 폴리머 VI과의 親核置換反應으로 수 많은 유기포스파젠 폴리머가 만들어졌다. 본 항에서는 이러한 치환반응의 대표적인 예를 간단히 항목별로 기술하겠다. 치환된 유기기가 同種이나 異種이나에 따라서 생성된 폴리머를 호모포스파젠 폴리머와 혼합(混合) 포스파젠 코폴리머(mixed phosphazene copolymer 또는 hybrid copolymer)로 분류하게 된다.

생성된 유기포스파젠 폴리머의 분자량은 매우 커서 100만 이상이 된다. 側基의 有機成分 즉 置換體에 따라 결정성 또는 비결정성, 親水性 또는 疎水性의 폴리머로 되고, 또한 이들 치환체의 종류에 따라 유연성 있는 열가소성 플라스틱이거나 탄성체의 성질을 갖는 폴리머가 된다. 이렇게 有機成分 치환체의 종류에 따라 다양한 물성을 갖는 새로운 폴리머가 합성되는 것이다.

### 2.5.1. Poly(alkoxyphosphazenes)과 poly(aryloxyphosphazenes)<sup>2,4,6,7,11~14</sup>

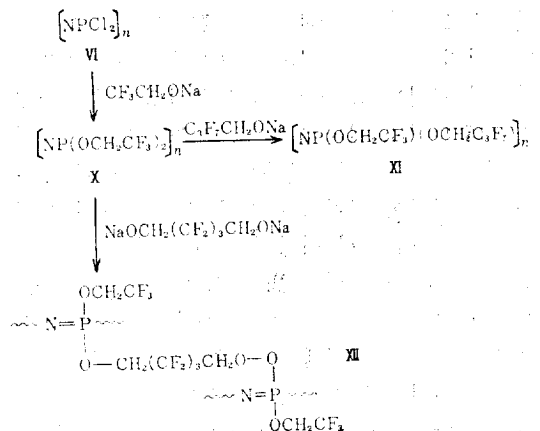
벤젠이나 THF, 다이글라임 등의 유기용매에 녹인 모체 폴리머 VI과 알록사이드나 아릴옥사이드로 함께 반응시키면 poly(alkoxyphosphazenes), poly(aryloxyphosphazenes), VIII이 생성되고 두 가지의 알록사이드를 함께 반응시키면 유기기가 혼합치환된 포스파젠 코폴리머가 생성된다.

보통 한 가지 유기기가 치환된 호모폴리머는 유연한 필름 형성의 열가소성 플라스틱이고, 두



가지 이상의 유기기가 치환된 혼합 포스파젠 코폴리머는 탄성체가 된다. Poly(diphenoxyphosphazene),  $[\text{NP}(\text{OPh})_2]_n$ 은 물에 대하여 안정하고 유연한 필름을 만드는 結晶性 물질이다. 이에 반하여 poly[bis(ethoxy)phosphazene],  $[\text{NP}(\text{OEt})_2]_n$ 은 非結晶性의 투명한 탄성체로 Tg가  $-84^\circ\text{C}$ 이다.

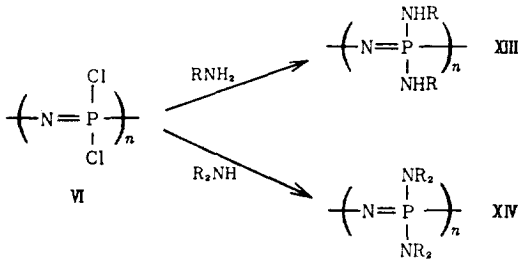
Poly(fluoroalkoxyphosphazene) 코폴리머 XII은 poly[bis(trifluoroethoxy)phosphazene](X)을 sodium heptafluorobutoxide로 교환반응시켜 합성되었다. 폴리머 X은 필름 형성이 되는 반투명한 열가소성의 물질이고, XII은 Tg가  $-77^\circ\text{C}$ 인 탄성체이다. 가교결합을 갖는 플루오로알록시포스파젠 폴리머 XII는 X을 디알록사이드와 치환반응시켜 얻는다.



Poly(aryloxyphosphazene)은 알록시포스파젠에 비하여 더 격렬한 반응조건을 요하는 데, 큰 아릴기는 입체장애로 염소와의 치환반응이 불완전할 때도 있다. 여러 가지 치환체를 갖는 아릴옥시포스파젠 폴리머가 합성·보고되었다<sup>13,14</sup>.

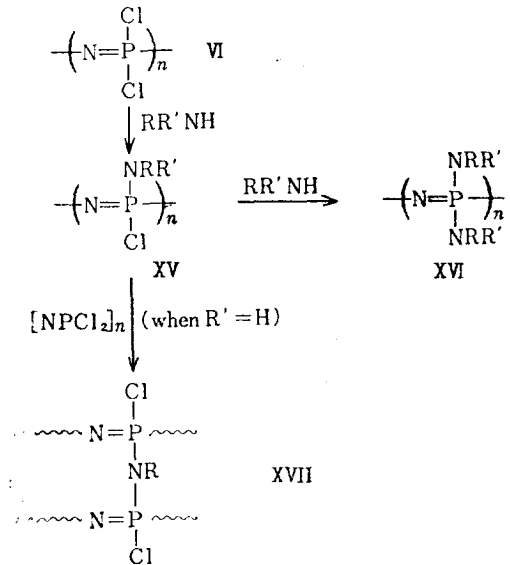
### 2.5.2. Poly(aminophosphazenes)<sup>2,4,6,15~18</sup>

유기용매 중에서 모체 폴리머 VI을 여러 종류의 아민과 반응시키면 염소가 아민으로 치환된 poly(alkylaminophosphazene)과 poly(arylamino-phosphazene) XIII, XIV 또는 혼합된 아미노포스파젠 코폴리머가 생성된다.



암모니아를 폴리머 VI과 THF 용액내에서 25°C 이하의 낮은 온도로 반응시키면  $[\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_n$  라고 추측되는 불안정하고 가교결합이 안된 폴리머가 얻어진다. 이 유리질 같은 폴리머는 대기중의 수분과 접하면 암모니아 기체를 발생시키면서 가교결합을 하게 된다. 그러나 같은 반응을 25°C 이상의 온도에서 행하면 부분적으로 치환된 불용성인 가교결합된 폴리머가 생성된다.

일차아민과 폴리머 VI을 반응시키면 가교결합 반응으로 매우 복잡하게 된 XVII과 같은 폴리머가 만들어진다. 유기치환체의 크기에 따라 입체장애 현상이 나타나고, 이로 인한 불완전한 치환으로 未反應된 염소 원자로부터 가교결합반응이 일어날 수 있다. 즉 불완전하게 치환된 폴리머 XV는 완전히 치환이 일어난 폴리머 XVI으로 될 수도 있고, 立體障礙로 더 이상의 치환이 불가능하여지면 가교결합된 폴리머 XVII이 생성될 수도 있다. 아닐린이나 직선 사슬의 일차아민은 완전치환으로 가교결합이 발생하지 않지만, 디메틸아민이나 피페리딘을 제외한 일차아민과 가지있는 일차아민 (branched primary amine)은 불완전한 치환으로 더 이상의 반응이 가능하여 가교결합이 생기게 된다.



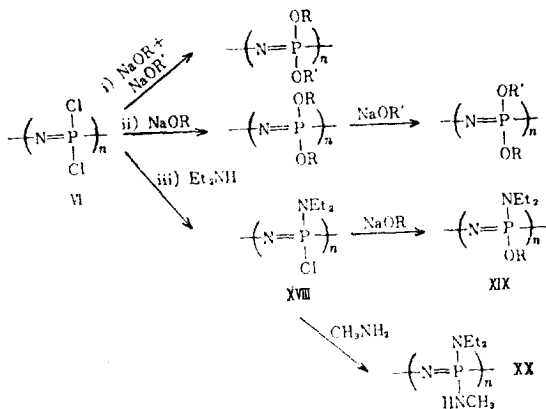
### 2.5.3. 혼합 포스파젠 코폴리머 (mixed phosphazene copolymer or hybrid copolymer)<sup>2,4~6,12,14,16</sup>

많은 폴리머의 結晶性은 그 구조의 對稱性에서 기인하는 예가 많은데, 대칭성을 파괴하면 非結晶性·無定形의 폴리머가 되고 彈性을 갖게 된다. 포스파젠 호모폴리머의 결정성도 역시 동일한 유기치환체의 대칭성에서 기인하므로 이들 치환체를 서로 달리하여 혼합 치환된 코폴리머로 만들면 탄성체로서의 성질을 나타낼 수 있다. 포스파젠 탄성체는 보통의 유기탄성체나 실리콘 고무에 비하여 기름, 가솔린, 젯트연료, 유압기름등에 대한 저항성이 좋고 낮은 온도에서도 유연성이 양호하다.

혼합된 유기치환체를 갖는 혼합 포스파젠 코폴리머를 합성하는 방법에는 다음의 세 가지로 나누어 볼 수 있다.

첫번째 방법은 플루오로알콕시 포스파젠 코폴리머 XI의 합성에서와 마찬가지로 두 종류 이상의 親核性 試藥을 모체 폴리머 VI과 동시에 반응시키는 것이다. 두 종류 이상의 알콕사이드를 반응시키는 이 방법은 혼합 포스파젠 코폴리머 합성반응에 가장 많이 이용되고 있다.

두번째 방법은 이미 합성된 유기포스파젠 호모폴리머 사슬에 결합되어 있는 유기치환체의 일부를 다른 치환체로 교환시키는 방법이다. 이 방



법은 간단하고 깨끗하지만 치환체에 따른 제한이 많다.

세번째 방법은 친핵체의 立體障蔽로 인한 불완전한 치환이 일어나는 사실을 이용한다. 큰 유기치환체의 입체장애로 모체 폴리머 VI의 염소 원자 중에서 일부만이 치환되고, 나머지 염소는 입체 장애가 없는 암모니아, 메틸아민, 소듐 알콕사이드 같은 친핵체와 더 반응할 수 있다. 실제에 있어서 디에틸아민과 반응시키면 단지 50%의 염소가 치환된 폴리머 XVII이 생성된다. 폴리머 XVIII은 비교적 가수분해에 안정한 데, 메틸아민이나 알콕사이드 같은 다른 친핵체와 반응시켜 XX이나 XXI 같은 혼합 포스파젠 코폴리머를 합성하게 된다.

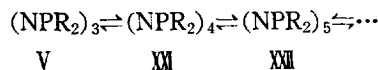
#### 2.5.4. Organocyclophosphazene으로부터의 直接重合<sup>5</sup>

할로젠이나 유사 할로젠의 포스파젠 고리 삼합체,  $(\text{NPF}_2)_3$ ,  $(\text{NPCl}_2)_3$ ,  $(\text{NPBr}_2)_3$ ,  $[\text{NP}(\text{NCS})_2]_3$  등은 대응하는 포스파젠 폴리머  $(\text{NPX}_2)_n$ 으로 쉽게 중합되지만, 유기기가 치환된 고리 삼합체인 organocyclotriphosphazene,  $(\text{NPR}_2)_3(\text{V})$ 는 폴리머인  $(\text{NPR}_2)_n$ 으로 직접중합이 안 간다고 알려져 있다. 유기기가 치환된 고리 삼합체 V가 중합되지 않는 이유가 무엇인가? 그 이유를 설명하기 위하여는 반응메카니즘과 열역학적인 관점에서 살펴봐야 한다.

Hexachlorocyclotriphosphazene의 중합반응은 앞에서 설명한 바와 같이 P-Cl 결합의 해리에

의한 양이온 중합반응 메카니즘으로 생각되고 있다. 즉 인과 치환체 사이의 결합이 어느 정도의 이온성이어야 이런 메카니즘에 의한 중합이 가능하다고 볼 수 있다. 유기포스파젠 고리 삼합체 V에서 磷-有機基의 결합은 거의 완전한 共有結合性이므로 解離가 불가능하여 중합이 안된다고 추측된다. 따라서 고리 삼합체의 치환체 중에서 하나 이상이 할로젠 등으로 치환되어야 반응메카니즘상 중합반응이 가능하다고 보겠다.

그러나 실제에 있어서  $[\text{NP}(\text{CH}_3)_2]_3$ ,  $[\text{NPPh}_2]_3$ ,  $[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2]_3$  등의 고리 삼합체 V는 고온에서 고리 사합체 XII, 고리오합체 XIII, 또 미량의 다른 올리고머등과 平衡을 이루고 있지만, 고분자 물질은 생성되지 않았다.



이런 평형현상은 앞에서 제기한 양이온중합 메카니즘에 상반되는 결과로 보인다. 즉 유기치환체의 해리가 불가능하여도 고리 삼합체, 사합체, 오합체의 평형이 이루어지는 것으로 보아 더 이상의 다합체 폴리머까지도 생성 가능하다고 할 수 있다. 그러므로 모든 치환체가 유기기일 때 중합이 안 되는 이유를 반응메카니즘과 다른 관점에서 살펴보아야 한다.

그것은 유기치환체의 크기에 따른 입체장애의 영향이다. 분자모형에서 보면 고리가 열려 사슬이 되면 유기치환체 간의 거리 또 유기치환체와 사슬 원자 사이의 거리가 더욱 가까워지게 된다. Figure 1에서 보면 (a)에서는 치환체 사이의 거리가, (b)에서는 치환체와 사슬원자 사이의 거리가 폴리머 사슬에서 더욱 근접함을 알 수 있다. 즉 고리가 열려 폴리머로 되면 치환체의 반발로 인하여 엔탈피가 증가하게 된다. 따라서 이런 열역학적인 요소 때문에 유기치환체가 결합된 organocyclotriphosphazene의 중합이 금지된다. 親核性置換反應으로 합성한 큰 유기기가 치환된 포스파젠 폴리머를 200°C 이상의 온도로 가열하면 解重合이 일어나서 고리 삼합체나 고리 사합체가 생성되는 것으로 보아 이 사실을 확인할 수 있다.

유기기가 붙어 있는 고리 삼합체 V의 직접중

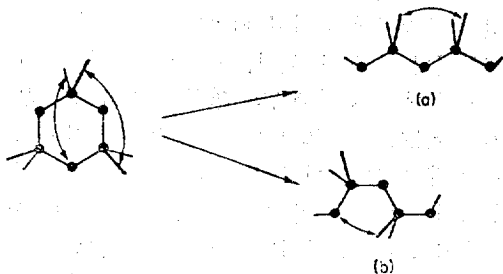


Figure 1. Decreased intramolecular distances resulting from ring-opening polymerization.

합은 설명한 바와 같이 이론적으로 거의 불가능하다고 되어 있지만, 할로젠과 유기기가 함께 치환되어 있는 고리 삼합체의 직접중합이 가능하였다고 최근에 발표되었다<sup>9</sup>. 포스파젠 고리 삼합체 V에서 치환체 R의 하나만이 페닐기이거나 trifluoroethoxy이고 다른 치환체가 염소이거나 불소이면 중합이 가능하였다. 그러나 할로젠 대신에 유기치환체가 많아지면 중합반응이 감소되었다. 각각의 인 원자에 하나 이상의 유기기가 치환되면 중합반응이 전혀 일어나지 않았다.

이상에서 언급한 바와 같이 어떤 포스파젠 고리 삼합체나 사합체의 직접중합의 가능성은 반응메카니즘과 立體要素의 교묘한 배합에 따른다. 입체효과만으로는 모든 알려진 결과를 만족스럽게 설명하지 못한다. 예를 들어 고리 삼합체 V에서 R이 Br이면, 즉 hexabromocyclotriphosphazene,  $(\text{NPBr}_2)_3$ 는 중합이 가능하지만 크기가 비슷하여 입체요소가 동일하다고 생각되는 메틸기가 치환된  $[\text{NP}(\text{CH}_3)_2]_3$ 는 중합이 안 되었다. 여기에서는 B-Br 결합의 해리에 의한 중합이 고려될 수 있다.

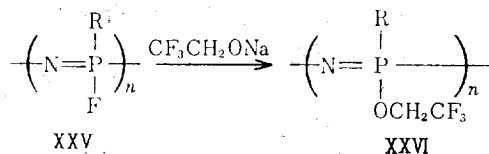
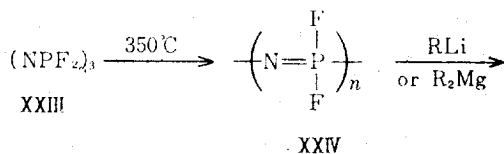
### 2.5.5. 다른 합성방법

앞에서 살펴 본 poly(alkoxyphosphazene), poly(aminophosphazene), 혼합 포스파젠 코폴리머의 합성은 모두 용해성 poly(dichlorophosphazene)을 母體 폴리머로 하여 親核性置換反應을 시킨 間接的인 方法이다. 이와는 다른 방법으로 선형의 유기포스파젠 폴리머를 만들려는 많은 연

구가 있었지만 별 성과를 거두지 못하고 있다. 다만 앞 항에서 언급한 유기 고리 포스파젠의 직접 중합방법은 새로운 시도이긴 하지만 많은 난관이 가로막혀 있다.

유기포스파젠 모노머로부터의 直接重合은 앞에서 설명한 바와 같이 반응메카니즘이나 열역학적으로 보아 거의 불가능하다. 따라서 poly(dichlorophosphazene) (VI)을 모체 폴리머로 사용하되 알록사이드나 아민 이외의 親核體를 이용하여 새로운 유기포스파젠 폴리머를 합성하려는 연구가 당연히 시도되었다. 즉 P-N 폴리머 主鎖에 有機側基가 산소나 질소를 통하여 결합됨으로서 이런 폴리머의 解重合反應이나 分解가 300°C 이하의 온도에서도 일어나는 것이다. 그러므로 알킬이나 아릴기가 폴리머 주쇄의 인에 직접적으로 P-C 결합을 하게되면 더 좋은 물성과 함께 더 높은 온도에서의 熱分解를 기대할 수 있다.

시도된 여러 연구 중에서 Allcock 등<sup>21</sup>이 최초로 이런 폴리머의 성공적인 합성방법을 최근에 보고하였다. 그들은 용해성 poly(difluorophosphazene),  $(\text{NPF}_2)_n$ , (XXIII)을 hexafluorocyclotriphosphazene,  $(\text{NPF}_2)_3$ , (XXII)로부터 합성하고, 폴리머 XXIII를 모체 폴리머로 하여 유기금속화합물과 반응시켰다. 적당한 용매를 사용하여 페닐리튬이나 디에틸마그네슘을 폴리머 XXIII와 반응시키면 부분적인 치환이 일어난 용해성 고분자, poly(aryl- or alkylphosphazene), XXIV가 생성된다. 폴리머 XXIII의 플루오르를 모두 치환시키려는 시도는 폴리머 사슬의 길이가 현저히 감소되는 결과



(R = Ph or Et)



를 가져왔다. 그러나 80~90%의 치환은 분자량의 별 감소 없이 가능하였다. 일부 치환된 폴리머 **XV**를  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{ONa}$ 와 반응시켜 새로운 포스파젠 폴리머 **XVI**를 합성하였다.

페닐리튬을 반응시켜 생성된 폴리머  $[\text{N}=\text{P}(\text{Ph})(\text{OCH}_2\text{CF}_3)]_n$ 는 백색 유연성의 필름 형성물질로  $T_g$ 는  $60^\circ\text{C}$ 였고 분자량은 GPC에 의하여  $1.2 \times 10^6$ 으로 밝혀졌다. 비슷한 폴리머인  $[\text{N}=\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{CF}_3)_2]_n$  (**X**)과 비교하여  $300^\circ\text{C}$ 에서의 분자량 감소는 별로 일어나지 않았다. 디에틸마그네슘과 반응하여 생성된 폴리머  $[\text{N}=\text{P}(\text{Et})(\text{OCH}_2\text{CF}_3)]_n$ 는 높은 탄성을 나타내고 THF나 클로로포름등에 용해하였다.

### 3. 포스파젠 폴리머의 구조와 물성

#### 3.1. 구조<sup>2,3,6,19</sup>

포스파젠 폴리머의 주쇄는 無機成分의 인과 질소 원자에 의하여 구성되므로 보통의 有機高分子과 다른 特性을 갖게 된다. 또한 폴리머 주쇄의 燐에 결합된 치환체의 종류에 따라 독특한 성질을 갖는 포스파젠 폴리머가 된다.

보통의 C-C 단일결합의 길이는 약  $1.54 \text{ \AA}$ 인데 비하여 P=N 결합의 결합길이는  $1.55 \sim 1.68 \text{ \AA}$ 으로 더 길다. 이는 인의 공유결합 반경의 길이 ( $1.10 \text{ \AA}$ )가 탄소 ( $0.77 \text{ \AA}$ )에 비하여 더 긴 데서 기인한다. 포스파젠 화합물에서 인의 骨格結合角(skeletal bond angle)은 약  $120^\circ$ 이고, 질소에서는 약  $119 \sim 148^\circ$ 로 인에 붙은 치환체에 따라 변한다. 따라서 포스파젠 폴리머 주쇄의 P-N 결합은 상당한 유연성을 갖게 된다.

포스파젠 화합물에서 인과 질소는 각각 5개의 原子價電子를 갖고 있다. 인에서의  $\sigma$ -결합은 찌그러진  $3sp^3$  혼성궤도의 사면체 구조와 유사하게 보아 4개의 원자가전자를 사용하여 이웃한 두 질소와 두 리간드(치환체)와 결합한다. 질소에서는  $sp^2$  형태의 혼성으로 두개의 전자로 이웃한 인과 결합하고 두개의 고리 電子雙은 나머지  $sp^2$ 의 混成軌道에 들어간다. 인과 질소의 나머지 하나의 전자는 인의 3d 궤도와 질소의 2p 궤도의 겹침에 의한 d-p 형태의  $\pi$ -결합을 이룬다고 생각된다. 여기서의  $\pi$ -결합은 벤젠

이나 선형 탄화수소의 혼유게이션된  $\pi$ -결합과는 달리 電子의 非偏在化(delocalization)가 관찰되지 않았다. 인의 3d 궤도와 질소의 2p 궤도의 混成에 의하여 생기는  $\pi$ -결합성은 Figure 2 a, b에서 보는 바와 같이 三中心結合의 섬(a three-centered island of  $\pi$ -bond character)으로 생각할 수 있다. 그림에서 보면  $\pi$ -결합성의 삼중섬 결합은 각 燐原子에서 중지되어 전자의 비편재화를 기대할 수 없다.

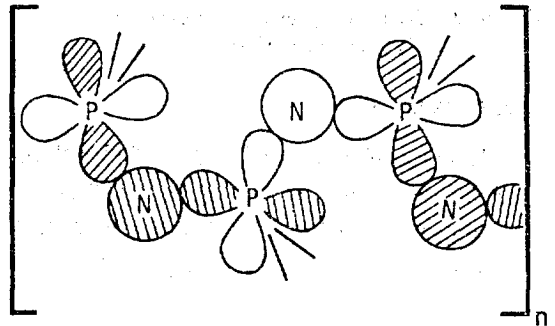


Figure 2a. Hybridization of suitable phosphorus 3d orbitals with nitrogen  $p_x$  orbital. Overlap is discontinuous, as indicated by alternating shaded and clear orbitals.

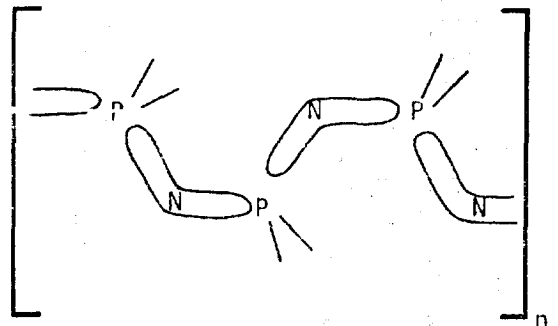


Figure 2b. Representation of three-centered island of  $\pi$ -bond character which is interrupted at phosphorus.

영하  $56^\circ\text{C}$ 에서 poly(difluorophosphazene),  $(\text{NPF}_2)_n$  (**XVII**), 결정의 X-선 회절무늬로부터 폴리머 사슬의 反復單位の 길이가  $4.86 \text{ \AA}$ 이 됨을 계산하였다. Figure 3에  $(\text{NPF}_2)_n$  폴리머의 사슬이 시스-트란스의 평면형태(planar conformation)를 하고 있음을 도시하였다. 보통의 포스파젠 폴리머에서는 사슬이 약간 찌그러진 평면 형태이고 반복길이는  $4.9 \text{ \AA}$  내외가 된다.

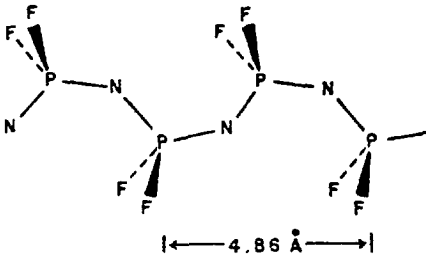


Figure 3. *Cis-trans* planar conformation of poly(difluorophosphazene).

### 3. 2. 物性<sup>4~8,20</sup>

Poly(organophosphazene)의 모체 폴리머인 poly(dichlorophosphazene)의 중합도 (DP)는 약 15,000이고 치환반응에 의하여 유기기가 부착된 유기포스파젠 폴리머의 분자량은  $10^5 < M \leq 4 \times 10^6$

정도로서 매우 큰 분자량 값을 갖는다. 置換反應 등에서 가지化反應이 발생되어 分子量分布가 어떤 경우에는 상당히 넓게 나타난다 (polydispersity,  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ 이 10 이상 되는 경우도 있다).

완전한 치환이 이루어진 poly(organophosphazene),  $(NPR_2)_n$ 은 水에 안정하고 弱酸이나 弱鹽基에 의하여 加水分解가 안 되는 데, 이는 有機置換體의 疎水性 효과에 의한 폴리머 주쇄의 “物理的 保護” 때문이라고 생각된다. 그렇지만 强酸에 의하여는 分解가 일어난다. 아미노포스파젠 폴리머는 염기로서 작용하여 無機酸과 鹽을 만들기도 한다. 대부분의 半結晶性 포스파젠 폴리머는 테트라하이드로푸란 (THF)이나 클로로포름 등에 용해된다.  $CF_3CH_2O$ -기가 치환된 폴리머는 溶解性이지만, 더 긴 플루오로카본 기인  $C_3F_7CH_2O$ - 같은 유기기가 치환되면 보통의 용매에 불용성으로 된다.

Table I. Some Properties of Typical Polyphosphazenes

| Polymer                         | Tg(°C) | T(1)(°C) | Tm(°C) | Td(°C) | Solvent       |
|---------------------------------|--------|----------|--------|--------|---------------|
| $[NPF_2]_n$                     | -96    | -40      | -68    | 190    | Benzene       |
| $[NPCl_2]_n$                    | -63    |          | -30    |        | Benzene       |
| $[NPBr_2]_n$                    | -15    |          | 270    |        |               |
| $[NP(OMe)_2]_n$                 | -76    |          |        |        | Methanol      |
| $[NP(OEt)_2]_n$                 | -84    |          |        |        | Alcohols      |
| $[NP(OCH_2CF_3)_2]_n$           | -66    | 80       | 240    |        | Acetone       |
| $[NP(OCH_2C_3F_7)_2]$           |        |          |        |        | Fluorocarbons |
| $[NP(OPh)_2]_n$                 | -8     | 160      | 390    | 380    | Benzene       |
| $[NP(OC_6H_4F-p)_2]_n$          | -14    |          |        |        | THF           |
| $[NP(OC_6H_4CF_3-m)_2]_n$       | -35    |          | 330    |        | THF           |
| $[NP(OC_6H_4Cl-p)_2]_n$         | 4      | 167      | 365    | 410    | THF           |
| $[NP(OC_6H_4Cl-m)_2]_n$         | -24    | 66       | 370    | 380    | THF           |
| $[NP(OC_6H_4Cl_{2-2,4})_2]_n$   | 2      |          | 210    |        | THF           |
| $[NP(OC_6H_4Me-m)_2]_n$         | -25    | 90       | 348    | 350    | THF           |
| $[NP(OC_6H_4Me-p)_2]_n$         | 0.3    | 152      | 350    | 310    | THF           |
| $[NP(OC_6H_4Et-p)_2]_n$         | -18    | 43       |        | 285    | THF           |
| $[NP(OC_6H_4OMe-p)_2]_n$        | 6      |          | 125    | 340    | Chloroform    |
| $[NP(OC_6H_4)(OC_6H_4OMe-p)]_n$ | -7     |          |        |        | THF           |
| $[NP(NHMe)_2]_n$                | 14     | 140      |        |        | Water         |
| $[NP(NHEt)_2]_n$                | 30     |          |        |        | Aqueous acid  |
| $[NP(NHPh)_2]_n$                | 91     |          |        |        | Benzene       |
| $[NP(NMe_2)_2]_n$               | -4     |          |        |        | Aqueous acid  |
| $[NP(NEt_2)(NHMe)]_n$           | 8      | 174      |        |        | THF           |
| $[NP(NEt_2)(NHEt)]_n$           | -11    | 111      |        |        | Benzene       |

|   |     |     |     |
|---|-----|-----|-----|
| $[\text{NP}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{Me}-p)_2]_n$  | 97  | 250 | THF |
| $[\text{NP}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{OMe}-p)_2]_n$ | 92  | 266 | THF |
| $[\text{NP}(\text{NHPh})(\text{NEt}_2)]_n$            |     |     | THF |
| $[\text{NP}(\text{NHCH}_2\text{Ph})]_n$               | 75  | 205 | THF |
| $[\text{NP}(\text{Ph})(\text{OCH}_2\text{CF}_3)]_n$   | 60  |     | THF |
| $[\text{NP}(\text{Et})(\text{OCH}_2\text{CF}_3)]_n$   | -50 |     | THF |
| $[\text{NP}(\text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{Et})_2]_n$  | -23 |     | THF |
| $[\text{NP}(\text{NHCHMeCO}_2\text{Me})_2]_n$         | 95  |     | THF |

대표적인 포스파젠 폴리머의 轉移溫도와 分解溫度, 溶媒를 Table I에서 알 수 있다. 알콕시나 플루오로알콕시기로 치환되면 상당히 낮은 유리전이온도( $-60^\circ\text{C}\sim-80^\circ\text{C}$ )를 갖고, 아릴옥시나 아미노기로 치환되면 다소 높은 유리전이온도를 갖는다. 포스파젠 폴리머는 보통의 半結晶性有機高分子과 다른 轉移 현상을 보이고 있다. 즉 一次轉移가 두 온도에서 일어나고 그 온도간격이  $150\sim 200^\circ\text{C}$ 로 관찰되었다. 강한 일차전이 온도 T(1)은 DSC나 DTA, TMA로 낮은 온도에서 측정되었다. 더 높은 온도에서의 일차전이 온도 T<sub>m</sub>은 보통 폴리머에서와 같은 溶融點을 나타낸다. Figure 4에 poly[bis(trifluoroethoxy)phosphazene],  $[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2]_n$ , X의 필름에 대한 DSC 조사를 보였는데, T(1)은  $80^\circ\text{C}$ 이고 T<sub>m</sub>은  $240^\circ\text{C}$ 임을 볼 수 있다.

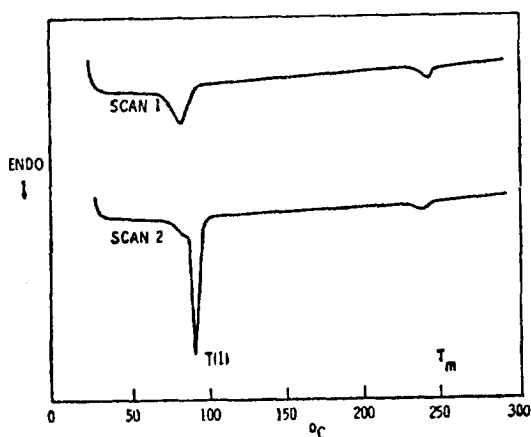


Figure 4. Differential scanning calorimetry traces on a compression molded film of poly[bis(trifluoroethoxy)phosphazene]. The second scan shows the effect of slow cooling ( $300\sim 30^\circ\text{C}$ ) upon the appearance of the T(1) endotherm.

포스파젠 폴리머 結晶에서 대부분의 無秩序化過程은 T(1)에서 일어나고, 이 때 T(1)에서의 엔탈피 변화는 T<sub>m</sub>에서 보다 약 10배 정도 더 크다. T(1)은 폴리머의 구조에 민감하고 T<sub>g</sub>에 비례하는 경향이 있다. 실용적인 관점에서 보아 T(1) 이상의 온도에서는 폴리머가 충분히 軟化되므로 압축성형에 의하여 필름을 만들 수 있다. 또한 이것은 포스파젠 폴리머의 실제 사용온도가 T(1) 이하이어야 한다는 것을 시사하고 있다.

대부분의 포스파젠 폴리머는 산화에 대하여 매우 안정하다. 분해온도 T<sub>d</sub>가 상당히 높은 것을 Table I에서 알 수 있다. 치환체에 따라 어떤 폴리머는 可燃性이지만 대개의 포스파젠 폴리머는 難燃性이다.

#### 4. 用 途<sup>4~8</sup>

일반적으로 한 종류의 有機基만이 치환된 포스파젠 호모폴리머는 半結晶性인 열가소성 플라스틱의 성질을 보이고, 여러 종류의 유기치환체를 갖는 혼합 포스파젠 코폴리머는 無定形의 상태로서 彈性을 나타낸다. 유기포스파젠 폴리머의 특이한 성질때문에 彈性體로의 開發이 많이 연구되어 왔으며 試製品까지 만들어졌다. 또한 제품의 商業的인 개발로 서둘러지고 있다. 美國의 Army Materials and Mechanics 研究所, Firestones社 研究所, Horizon社 등에서 포스파젠 폴리머의 실제적인 용도의 製品을 개발하고 있다.

유기포스파젠 폴리머의 실제적인 용도는 다음의 네 부분에서 가장 유망하다 하겠다. 첫째로 혼합 포스파젠 코폴리머의 彈性體는 低溫에서의 適用성과 耐油, 耐溶媒성이 좋다. 特殊用途의

**Table II.** Some Physical Properties of Mixed Poly(fluoroalkoxyphosphazene) Copolymers

| Polymer  | $[\eta]$ , dl/g | Solubility             | T <sub>g</sub> , °F <sup>b</sup> | T <sub>d</sub> , °F <sup>c</sup> |
|--|-----------------|------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| [NP(OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> )(OCH <sub>2</sub> C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> )] <sub>n</sub>                                    | 2.4             | Freon E-2 <sup>a</sup> | -95                              | 572                              |
|  | (Freon E-2)     | Freon TA               |                                  |                                  |
| {[NP(OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> )(OCH <sub>2</sub> C <sub>3</sub> F <sub>6</sub> CF <sub>2</sub> H)] <sub>n</sub>                  | 2.2             | EtOH, THF              | -89                              | 617                              |
|  | (Acetone)       |                        |                                  |                                  |
| [NP(OCH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> H)(OCH <sub>2</sub> C <sub>5</sub> F <sub>10</sub> CF <sub>2</sub> H)] <sub>n</sub> | 2.5             | EtOH                   | -83                              | 617                              |
|  | (Acetone)       | Acetone                |                                  |                                  |

- a) Freon E-2:F(CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>CHFCF<sub>3</sub>  
 Freon TA: Azeotrope of CCl<sub>2</sub>FCCl<sub>2</sub>F(89%)-acetone(11%)  
 b) By differential thermal analysis  
 c) By thermal gravimetric analysis in air

燃料管, 가스켓, 씰(seal), O-링 등의 생산은 특히 전망이 밝다. 현재 특수용으로 사용되는 실록산-카보란(siloxane-carborane)彈性體는 高溫에서 안정하지만 高價이다. 이에 비하여 포스파젠 탄성체는 耐溶媒性과 低溫에서의 안정성이 이들 보다 뛰어나다. 특히 혼합 플루오로포스파젠 코폴리머는 탄성체로서 많은 연구가 되어 왔다. 몇가지 플루오로포스파젠 폴리머의 물리적 성질을 Table II에 보였다. 이들 세 폴리머는 石油에 抵抗性이 있고 低溫에서 柔軟性을 갖고 있어 특수용도의 탄성체로서 유망하다. 加黃劑(vulcanizates)와 컴파운딩하여 측정된 引張強度는 1,080~1,490 psi이고 延伸度는 280~150%였다.

유기포스파젠 폴리머의 두번째 영역으로의 용도는 표면 코팅(surface coatings)에의 適用이다. 알콕시포스파젠 폴리머는 좋은 필름으로 형성되는 데, 이 필름은 酸化에 안정하고 자외선을 透過시키고 저온에서도 柔軟性을 잃지 않는다. 아미노포스파젠 역시 우수한 필름형성 물질이다. Poly(aryloxyphosphazenes)은 Horizons社에 의하여 저렴한 가격으로 耐火性 코팅과 폼(foam)으로 개발되었다. 포스파젠 폴리머는 難燃性의 인(P)과 질소(N), 그리고 側基의 할로젠 원소 때문에 잘 타지 않는 성질을 갖고 있다. Table III에서 보면 충진제를 사용하지 않은 아릴옥시포스파젠 폴리머의 限界酸素指數(LOI)가 보통의 상업용 폴리머에 비하여 상당히 높은 것을 알 수 있다.

세번째로 포스파젠 폴리머의 용도는 纖維로서의 可能性이다. Poly(fluoroalkoxyphosphazenes)는 織物의 防水處理에 적당하고, 이들은 不燃性이거나 대개 難燃性이다. 포스파젠 폴리머로부터 單纖維(monofilament)가 만들어졌으며 이의 용도는 개발중이다.

**Table III.** Limiting Oxygen Index(ASTM D2863) of poly(aryloxyphosphazenes) and Some Commercial Plastics

| Polymer                   | LOI   |
|---------------------------|-------|
| Poly(aryloxyphosphazenes) | 27~65 |
| Polyethylene              | 17    |
| Polystyrene               | 18    |
| Nomex                     | 27    |
| Nylon 66                  | 29    |
| Polyvinylidene fluoride   | 44    |
| Polyvinyl chloride        | 47    |

마지막으로 유기포스파젠 폴리머의 응용은 生醫學의인 面이다. 포스파젠 폴리머는 生物融性(biocompatibility)이 좋다고 알려져 있다. 이의 適用可能性에 대하여는 다음 項에서 상세히 살펴 보려 한다.

### 5. 生醫學的 應用<sup>5</sup> (Biomedical Application)

최근에 이르러 高分子物質의 醫學的 利用에 많은 관심이 쏠리고 있다<sup>22</sup>. 다음의 三分野에서

그 應用이 특히 관심있게 연구되고 있다.

첫째로는 身體部分의 代用物로서의 이용이다. 人造臟器, 人造血管, 人造 피부, 人造 뼈 등이 그 例이다. 둘째는 生物分解性으로 暫定的인 機能(temporary function)을 갖는 폴리머의 이용이다. 醫療用 縫合 실은 어느 일정기간이 지난 후에 無害하게 분해되어 배설되어야 한다. 세째로는 고분자물질을 醫藥으로서 이용하여 여러 좋은 효과를 기대하는 것이다.

### 5.1. 人造身體 代用物의 利用

현재 알려진 많은 폴리머는 生體內에서 血液凝固 등의 不作用을 유발하므로 生體內에서의 사용이 곤란하다. 다만 疎水性이 큰 테플론이나 Marlex 폴리플로필렌, 폴리에틸렌 등이 사용되어 왔다. 실리콘 고무는 소수성이 매우 크고 유연성이 있으므로 현재까지 生體內에 代用物로 많이 이용되고 있다.

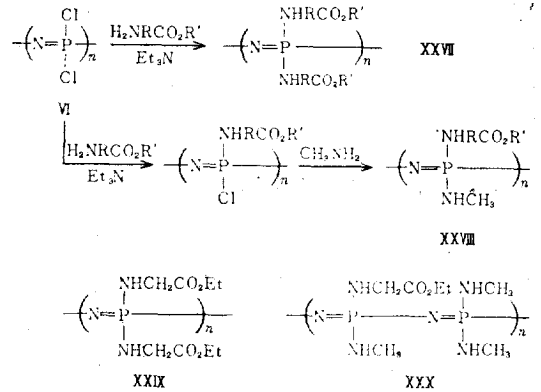
상기 유기포스파젠 폴리머 중에서 플루오로알콕시 포스파젠 폴리머는 테플론이나 실리콘 고무에 비하여 더 疎水性이 크고 유연성이 있으므로 그 使用可能性이 매우 높다. 시험관 내에서 행하여진 이 폴리머의 血液融化性(blood compatibility) 시험에서 보면 실리콘에 비하여 같거나 더 좋았다. 즉 어떤 포스파젠 폴리머는 생체 내에서 아무런 상호작용이 없으므로 人造身體代用物의 개발이 가능하다. 현재 動物生體內의 실험이 여러 연구기관에서 진행되고 있다.

### 5.2. 生物分解性 폴리머의 利用

유기포스파젠 폴리머는 生物分解性 폴리머(biodegradable polymer) 분야에서 큰 역할을 할 것으로 보인다. 의료용 봉합실(surgical suture)은 사용된 후 無害한 물질로 서서히 분해되어야 하고, 다른 身體代用物로 사용된 폴리머도 새로운 細胞가 성장 하면서 분해되어야 한다. 포스파젠 폴리머는 주쇄가 인과 질소로 되어 있어서 無害한 物質로 加水分解 될 수 있다.

Allcock 등<sup>23</sup>은 아미노산 에스테르 殘基를 치환체로 갖는 포스파젠 폴리머를 합성하여 여러 가지 흥미 있는 결과를 발표하였다. 그들은 다

음의 경로를 통하여 아미노산 에스테르가 완전히 치환되거나 일부 치환된 poly[(amino acid alkyl ester) phosphazenes], XXVI와 XXVII를 합성하였다.



치환반응에 사용된 아미노산 에스테르는 glycino ethyl ester, leucino methyl ester, alani-no methyl ester, phenyl alani-no methyl ester 였는데, 이 중에서 glycino ethyl ester의 경우에 완전히 치환 되었고 나머지의 경우에는 일부만이 치환 되어서 반응하지 않은 염소를 메틸아민으로 치환시켰다. Glycino ethyl ester로 치환된 poly[bis(ethyl glycino) phosphazene]과 일부 치환된 포스파젠의 화학구조는 각각 XXIX와 XXX이다. 포스파젠 폴리머 XXVI이나 XXVII은 벤젠, 알콜 같은 유기용매에 녹고 특히 폴리머 XXX은 水溶性이다. 폴리머 XXVI, XXVII이 분해 되면 아미노산, 인산염, 암모니아 등의 人體에 無害한 물질이거나 新陳代謝物을 주리라는 기대를 갖고있다.

연구결과 상기의 포스파젠 폴리머는 25°C의 용액이나 고체상태에서 분자량의 감소가 서서히 일어났다. 예를 들어 폴리머 XXX는 25°C 온도의 고체상태에서 8천 내지 2만의 반복단위(repeating unit)의 사슬길로부터 일천 이하의 반복단위로 짧아지는 현상이 15일 동안에 일어났다. 혼합 치환된 폴리머 XXX에서는 반복단위가 8천에서 일천 이하로 변하는 기간이 25~30일이 걸렸고, 다른 폴리머에서도 비슷한 현상이 일어났다. 그러나 영하 35°C 이하로 보관하면 분해가 거의 抑制되었다. 아미노산 에스테르 치환체가 이런 분해 작용을 유발하게 된다고 설명되었다.

폴리머 XXX는 중성 수용액에서 不溶性이었지만 인산염 수용액의 완충용액 (pH 7.5)에서는 아주 느리게 글리신의 放出이 검출되었고 여러 주일이 지나면 폴리머의 용해가 일어났다. 폴리머 XXX는 중성 수용액에 可溶性이었고, pH 7.4의 완충용액에서는 사슬의 切斷과 함께 글리신이 방출되었다. 動物 生體內에서의 실험은 현재 진행중이다.

### 5.3. 生物 機能性 폴리머로의 利用

현재 사용되는 低分子量의 醫藥에서 볼 수 없는 여러가지 바람직한 藥理效果를 高分子醫藥에서 기대할 수 있다<sup>22</sup>. 포스파젠 폴리머는 高分子醫藥의 관점에서 보아 有用한 生物學的 機能을 수반할 수 있는 有望한 高분자이다. 포스파젠 폴리머 주쇄에 生物活性이 있는 藥理素 (pharmacon)를 附着시켜 특별한 약리효과를 줄 수 있고, 또 無害하게 폴리머가 生體內에서 分解可能하다, 포스파젠 폴리머를 機能化시켜 이용하려는 研究가 두방향으로 進行되고 있다.

그 한 방향의 연구는 포스파젠 폴리머가 轉移金屬과 錯化合物을 매우 쉽게 형성하는 사실에서 시작되었다. 특히 어떤 아미노포스파젠 폴리머는 水溶性이고 錯物 形成이 잘 된다.

平面四角形 구조를 하고 있는 白金 錯化合物은 抗癌性이 크다고 알려져 있어서 抗癌劑로의 개발이 많은 관심을 모으고 있다. 그러나 臨床實驗의 결과 *cis*-Pt(II)(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>와 같은 白金錯物은 抗癌效果는 크지만 심한 有毒性을 수반하는 것으로 나타났다. 이런 有毒性 (특히 腎臟破壞 症狀)은 低分子量의 白金化合物이 너무 쉽게 신장의 半透膜을 통하여 排泄 되기 때문이라고 생각되므로 白金錯物을 高分子에 부착시켜서 이런 吸收와 排泄의 속도를 감소시키려는 연구가 행하여졌다.

效果的인 高分子 白金抗癌劑를 合成하기 위하여는 다음의 두 사항이 요구된다. 1) 高分子는 水溶性으로 無毒性이어야 하고 白金이 配位할 수 있는 자리를 갖고 있어야 한다. 2) 合成된 白金錯物 내에서 두 염소 원자는 *cis* 위치여야 한다.

Allcock 등<sup>24</sup>이 高分子 白金錯化合物을 만들기 위하여 택한 폴리머는 poly[bis(methylamino)phosphazene], [NP(NHCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (n≈15,000)인데, 이 폴리머는 수용성으로 生物融化性이 있고 혈액의 抗凝固性(anticoagulant) 임이 알려졌다. 그들은 또한 이 폴리머의 호모로그라할 수 있는 비슷한 구조의 고리 사합체 octamethylcyclotetraphosphazene, [NP(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>과 octamethylaminocyclotetraphosphazene, [NP(NHCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>로도 같은 白金錯物을 만드는 데 사용하였다. 그리하여 合成된 白金포스파젠 錯物은 노란색을 띠는 물질로 구조식은 각각 (PtCl<sub>2</sub>)<sub>x</sub>[NP(NHCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (XXI) (여기서 x : n≈1 : 17), PtCl<sub>2</sub>[N<sub>4</sub>P<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>8</sub>] (XXII), PtCl<sub>2</sub>[N<sub>4</sub>P<sub>4</sub>(NHCH<sub>3</sub>)<sub>8</sub>] (XXIII) 이었다. 高分子 錯物 XXI은 水溶性으로 유연성의 열가소성 플라스틱 성질을 보였고, 두 고리 사합체 錯物 XXII와 XXIII은 물에 약간 녹는 結晶體였다. 이들 세 白金포스파젠 錯物은 모두 수용액에서 안정하였다. X-선에 의한 結晶構造 分析에 의하면 錯物 XXIII에서 백금과 결합한 염소 원자 이외의 두 배위 리간드는 치환체의 질소가 아니라 骨格構造상의 질소 원자임이 밝혀졌다<sup>25</sup>. 다른 白金錯物 XXI과 XXII에서도 두 리간드는 역시 폴리머 주쇄상의 질소와 골격상의 질소라 할 수 있다. 이들 白金錯物은 抗癌試驗(Ehrlich Ascites tumor regression test와 P 388 lymphocytic leukemia survival test)에서 상당히 높은 값을 나타내었다. 즉 새로이 합성된 白金 포스파젠 錯物이 抗癌劑로 이용될 수 있는 가능성이 큰 것이다.

生物學的 機能을 나타내는 또 다른 방향에서의 연구는 포스파젠 폴리머를 “類似蛋白質”(pseudo protein)의 모델로서 이용하는 것이다<sup>5</sup>. 金屬을 포함하고 있는 球形蛋白質에서 단백질의 역할이 무엇인지 잘 알려지지 않고 있다. 一例로 헤모글로빈이나 마이오글로빈의 철(II)-폴피린 錯物은 글로빈 사슬의 이미다졸 殘基와 配位結合되어 있다. 여기서 만약 단백질 부분이 없으면 철(II)이 非可逆的으로 철(III)로 酸化되어 酸素의 運搬能力이 없어진다. 즉 이런 단백질의 역할에 대한 연구에서 포스파젠 폴리머를 이용할

수 있다.

앞에서 언급한 poly[bis(methylamino)phosphazene]은 水溶性이며 鹽基性이고 配位結合할 자리를 갖고 있다. 이 폴리머는 헤민(hemin)과 강한 水溶性 錯物을 형성하여 짙은 농도의 용액에서나 필름 상태에서는 철(II)이 산화되어 철(III)로 변하지 않았다. 또한 헤민과 결합된 포스파젠 폴리머는 산소와 可逆적으로 결합하는 것이 觀察되었다. 더 많은 研究를 요하는 분야이지만 蛋白質과 金屬의 結合, 폴리머 사슬의 꼬인 상태에서 부터 生體內에서의 生物活性을 解明할 수 있는 한 방법으로서 推論되고 있다.

## 6. 問題點과 展望

이상에서 새로운 材料로 또 많은 生物活性을 나타내어 多様な 機能을 갖고 있는 새로운 半無機高分子인 포스파젠 폴리머에 관하여 개괄적으로 기술하였다. 포스파젠 폴리머는 실리콘 고무에 비하여 耐藥品性이고 低溫에서의 使用範圍가 넓은 彈性體로의 利用이 유망하다. 포스파젠 폴리머의 원료 모노머인 고리三合體 hexachlorocyclotriphosphazene은 부분적으로 石油化學工業의 生産物로부터 合成되므로 低廉한 價格으로 供給될 수 있다. 또한 身體部分의 代用物, 生物分解性 폴리머, 醫藥으로 利用 등 生物活性을 갖는 機能性 高分子로서의 期待가 크다. 母體 폴리머인 poly(dichlorophosphazene)에 적당한 機能基를 置換시킴으로서 技術的, 生物學的으로 有用한 많은 포스파젠 폴리머가 合成될 수 있는 것이다.

이상과 같이 포스파젠 폴리머가 많은 有用한 長點을 갖고 있지만 解決되고 解明되어야 할 問題가 적지 않다. 첫째로 포스파젠의 모체 폴리머 합성에서 나타나는 문제이다. 모노머인 hexachlorocyclotriphosphazene 으로부터 poly(dichlorophosphazene)의 합성시에 溶解性 염화 포스파젠 모체 폴리머를 얻기 위하여는 架橋結合과 가지化反應을 잘 統制하여야 한다. 모노머의 純도와 관련시켜 보면, 五氯化磷(PCl<sub>5</sub>)은 강력한 重合防止劑로 作用하지만 微量의 水分은 重合反應을 促進시킨다. 그렇지만 水分이 많으면 폴리머

에 架橋結合이 발생된다.

두번째 문제점은 高溫에서 포스파젠 폴리머의 解重合이 일어나는 데 있다. 置換體의 種類와 熱的 安定性에서 기인 되기도 하지만 폴리머 主鎖에 존재하는 P-Cl, P-OH, P-NH 등의 영향이 매우 크다. 즉 고온에서 일어나는 解重合反應의 적당한 금지방법이 요구된다.

親核性 置換反應에서의 問題가 세번째로 대두된다. 親核體의 立體障壁로 인하여 모체 폴리머의 염소 원자가 완전히 치환되지 못한다. 한편으로 不完全한 置換이 有用하게 이용될 수도 있지만 (폴리머 XVII와 유사한 가교결합반응이나 第二의 置換體 도입 등), 치환반응의 調節에 많은 어려움이 수반된다.

네번째로 解明되어야 할 과제는 重合反應의 메카니즘이다. 앞에서 몇 가지 實驗事實로 미루어 陽이온 중합에 의한 반응 메카니즘으로 설명하였지만 상세히 糾明되어야 할 사실들이 남아 있다.

또 다른 문제점은 分子量分布의 적당한 조절에 있다. 重合度(DP)가 올리고머로부터 만오천까지 너무나 廣範圍하므로 이런 分子量分布의 알맞은 선택에도 문제가 있다. 이상의 諸問題外에도 生物學的 機能을 효과적으로 조사하기 위하여는 動物生體內에서의 많은 어려운 實驗이 남아 있다. 그리고 organocyclophosphazene의 直接重合과 모체 폴리머에 대한 새로운 方法의 置換反應도 좋은 성질의 새로운 폴리머를 만들기 위하여 연구하여야 할 과제이다.

포스파젠 폴리머는 이와 같이 많은 長點과 함께 解決되어야 할 많은 難題가 있지만 현재까지 행하여진 基礎的인 研究結果로 보아 그 適用과 開發의 전망이 매우 밝다고 하겠다.

## 인 용 문 헌

1. 金炳扈, 폴리머, **1**(3), 115(1977).
2. H. R. Allcock, "Phosphorus Nitrogen-Compounds", Academic Press, New York, N. Y., 1972.
3. H. R. Allcock, *Chem. Rev.*, **72**, 315 (1972).
4. H. R. Allcock, *Chem. Tech.*, 552(Sept).

- 1975).
5. H. R. Allcock, *Science*, **193**, 1214(1976).
  6. R. E. Singler, N. S. Schneider, and G. L. Hagnauer, *Polym. Eng. Sci.*, **15**, 321 (1975).
  7. G. S. Kyker and T. A. Antkowiak, *Rubber Chem. Technol.*, **47**, 32(1974).
  8. D. P. Tate, *J. Polym. Sci. Symposium* No. 48, 33(1974).
  9. H. R. Allcock and G. Y. Moore, *Macromolecules*, **8**, 377(1975).
  10. H. R. Allcock and R. L. Kugel, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 4216(1965).
  11. H. R. Allcock, R. L. Kugel, and K. J. Valan, *Inorg. Chem.*, **5**, 1709(1966).
  12. G. Allen and R. M. Mortier, *Polymer*, **13**, 253(1972).
  13. R. E. Singler, G. L. Hagnauer, B. R. Laliberte, R. E. Sacher, and R. W. Matton, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **12**, 433(1974).
  14. R. L. Dieck and L. Goldfarb, *ibid.*, **15**, 361(1977).
  15. H. R. Allcock and R. L. Kugel, *Inorg. Chem.*, **5**, 1716(1966).
  16. H. R. Allcock, W. J. Cook, and D. P. Mack, *ibid.*, **11**, 2584(1972).
  17. J. E. White, R. E. Singler, and S. A. Leone, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **13**, 2351(1975).
  18. L. Busulini, M. Osellame, S. Lora, and G. Pezzin, *Makromol. Chem.*, **187**, 277 (1977).
  19. (a) H. R. Allcock, R. W. Allen, and J. J. Meister, *Macromolecules*, **9**, 950(1976).  
(b) R. W. Allen and H. R. Allcock, *ibid.*, **9**, 956(1976).
  20. J. E. Mark and C. U. Yu, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **15**, 371(1977).
  21. H. R. Allcock, D. B. Patterson, and T. L. Evans, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 6095 (1977).
  22. 趙義煥, 安光德, 폴리머, **1**(6), 253(1977).
  23. H. R. Allcock, T. J. Fuller, D. P. Mack, K. Matsumura, and K. M. Smeltz, *Macromolecules*, 824(1977).
  24. H. R. Allcock, R. W. Allen, and J. P. O'Brien, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 3984 (1977).
  25. R. W. Allen, J. P. O'Brien, and H. R. Allcock, *ibid.*, **99**, 3987(1977).