

체적 팽창을 수반하는 개환중합 Ring Opening Polymerization with A Volume Expansion

崔 滿 錫 · 金 光 建*

1. 序 論

스티렌이나 메틸 메타크릴레이트(MMA)를 중합할 때 약간의 체적 수축이 일어나는 것은 잘 알려진 사실이다. 이러한 수축현상은 연쇄중합, 단계중합, 개환중합에서 공통적으로 일어나는 현상으로 정확한 성형품이나 정밀한 기기제작에 쓰이는 接着劑가 수축을 일으키는 경우에 큰 문제가 된다. 예폭시 수지는 接着劑나 成形品등에 廣範圍하게 쓰이고 있지만 硬化시키는 동안에 1~6%의 체적수축이 발생하여 그 용도에 제한을 준다. 또한 폴리머 기질속에 高强度 섬유를 포함하는 複合體(composite)는 기질과 섬유 사이의 접착이 나쁘거나 기질 내의 공간이나 미세 균열(microcrack) 때문에 불량한 성질을 보일 수도 있다. 이러한 문제의 대부분은 중합 또는 경화시에 체적 수축이 일어나기 때문에 발생하게 된다. 어떤 물질이 팽창할 때 접착력이 증가되는 예를 물의 경우에서 볼 수 있다. 물이 얼 때 4%의 체적 팽창은 잘 알려져 있는데 물은 전혀 상호작용이 없는 플라스틱과도 얼은 상태에서는 잘 접착한다. 또한 고체로 되면서 체적팽창하는 합금, 아말감등은 이미 齒科에서 충진제로 쓰이고 있다. 이러한 연유로 중합시 체적팽창하는 모노머의 개발이 필요하게 되었으며 구부러 지거나 변형되지 않는 복합재, 정밀기기의 접착제, 정밀한 成形品등에의 응용성으로 봐서 합성 화학적인 견지에서만이 아니라 공업적으로도 그 연구개발의 의미가 크다 하겠다. 공업적인 응용

면을 살펴보면 strain-free composite, potting resin, high gloss coating, solid propellant의 binder, impression material 등에서 중합시 수축하지 않는 모노머가 바람직하며 정밀 코팅, 高强度 接着劑, prestressed plastics, rock cracking materials, elastomeric sealants, 齒科 충진제등에도 중합시 팽창하는 모노머가 역시 요구되고 있다. 본고에서는 일반적으로 모노머가 중합할 때 어느 정도의 체적수축을 일으키는지 개관하고 체적이 수축하지 않거나 또는 팽창하는 모노머의 합성에 관해서 현재 알려진 방법을 기술하고자 한다^{1,2}.

2. 一般的 모노머의 重合後 收縮現象

중합과정 중에 체적수축이 일어나는 현상을 다음의 몇가지 이유로 설명하고 있다. 첫째로 가장 중요한 요소로서 모노머 분자들이 van der waals 거리로 있다가 폴리머 분자내에서는 모노머 분자 단위가 共有結合 거리로 변換되기 때문이다. 따라서 폴리머에서의 분자간 거리는 원래의 모노머에서 보다 훨씬 더 근접하게 된다. 그 외의 다른 이유로는 영향은 작지만 다음과 같은 것이 있다. 모노머에서 폴리머로 될 때의 엔트로피 변화 무정형 폴리머에서의 自由體積(free volume), 結晶相이 존재할 때 모노머와 폴리머 분자가 각각 얼마나 잘 쌓이는가(packaging)하는 문제 등이 있다. 여기서 重合收縮率은 모노머와 폴리머의 密度를 암으로써 쉽게 계산할 수 있다.

가. 연쇄중합시 수축

Table I에서 보면 비닐 모노머가 중합시 수축하는 이유는 定性的으로 모노머 분자간의 거리는 van der waals 거리로 있지만 중합하여 폴리머가 되면 공유결합 거리로 변換하여 수축이 일

*KIST, 고분자화학연구소(Nam Sok Choi and Kwang Kun Kim, Korea Institute of Science & Technology, Polymer Chemistry Laboratory, Seoul, Korea.)

어나기 때문이라고 定性的으로 간단히 생각할 수 있다.

실제로 모노머의 크기가 클수록 수축율은 작아진다. 이때는 단위 부피당 폴리머로 변하는 모노머 분자수가 상관되는 것 같다. 예를 들어 에틸렌 분자량의 4배인 스티렌은 중합시 에틸렌 수축의 1/4에 불과하다.

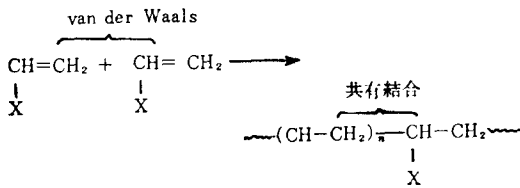


Table I. Calculated Shrinkages for Chain Polymerization

Monomer	Shrinkage, %
Ethylene	66.0
Propylene	39.0
Butadiene	36.0
Vinyl chloride	34.4
Acrylonitrile	31.0
Vinylidene chloride	28.7
Methacrylonitrile	27.0
Methyl methacrylate	21.2
Vinyl acetate	20.9
Ethylmethacrylate	17.8
Diallyl maleate	17.2
n-Propyl methacrylate	15.0
Styrene	14.5
n-Butylmethacrylate	14.3
Diallyl phthalate	11.8
N-Vinyl carbazole	7.5
1-Vinyl pyrene	6.0

Table I에서 보면 수축율은 에틸렌 66%, 스티렌 14.5%, MMA 21%인데 비하여 N-Vinyl carbazole과 I-Vinyl Pyrene과 같이 입체적으로 큰 기를 가진 모노머는 각각 7.5%, 6%로 비교적 수축율이 작다. Alkyl Methacrylate에서도 methyl > ethyl > n-propyl > n-butyl > iso-butyl 순으로 알킬기가 커질수록 수축율은 감소하고 있다.

나. 단계중합시 수축

일반적으로 작은 분자가 (H₂O, NH₃, ROH 등) 이탈되는 계중합에서의 수축은 당연한 것으로 생각되나 연쇄중합에서도 많은 수축이 일어나므로 수축현상의 설명에 주의를 요한다.

단계중합에서 수축은 일부 이탈되는 분자 크기에도 관련이 있다. 예를 들어 나일론 6.6의 合成時 Hexamethylene diamine과 Adipic acid가 축합반응하여 물이 제거되어 22%의 체적수축이 일어나지만 Hexamethylene diamine과 Dioctyl adipate의 경우엔 Octyl alcohol이 축합제거되어 66%의 수축이 일어난다 (Table II 參照).

Table II. Calculated Shrinkages for Step Polymerization

Monomer	Shrinkage, %
Adipic Acid, Ethylene glycol	18
Adipic Acid, Hexamethylene diamine	22
Adipic Acid Hexamethylene diisocyanate	29
Dimethyl Adipate, Hexamethylene Diamine	31
Dibutyl Adipate, Hexamethylene Diamine	53
Dioctyl Adipate Hexamethylene Diamine	66

다. 開環重合時 수축

개환중합에서는 단순한 연쇄중합보다 수축이 작은 것으로 알려져 있으며 이러한 연유로 에폭시 수지는 접착제, 성형품으로 광범위하게 사용되고 있다. 에틸렌 옥사이드는 중합시 23%의 수축이 일어나지만 비슷한 분자량의 비닐 모노머인 프로필렌의 경우는 39%의 수축이 발생된다. 收縮率이 감소하는 이유로는 우선 모노머 단위가 분자간의 van der waals 거리에서 공유 결합 거리로 변화되면서 39%로 수축될 것이지만 동시에 고리가 깨지면서 산소와 탄소가 van der waals 거리로 되면서 16% 회복되어 결국 23%의 수축만 일어난다.

Table III에서 보면 고리가 클수록 깨어질 때 van der waals 거리와 근사하게 되기 때문에 수축율은 더 감소한다. 고리의 크기가 아주 크면 수축은 더 작아질 가능성도 있으나 중합의 추진력도 매우 작아지게 된다.

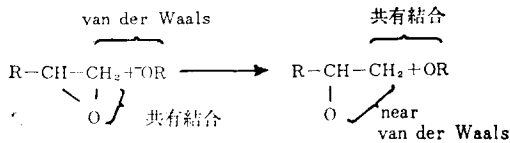


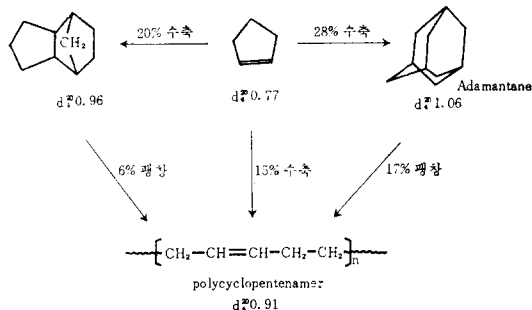
Table III. Calculated Shrinkages for Ring-Opening Polymerization

Monomer	Shrinkage, %
Ethylene Oxide	23
Isobutylene Oxide	20
Cyclobutene	18
Propylene oxide	17
Cyclopentene	15
Cyclopentane	12
Tetrahydrofuran	10
Cyclohexane	9
Styrene Oxide	9
Cycloheptane	5
Cyclooctene	5
Bis-phenol-A diglycidyl ether and diethylaminopylamine	5
Cyclooctadiene	3
Cyclododecatriene	3
5-Oxa-1, 2-dithiacycloheptane	3
Dimethylsilane Oxide cyclic tetramer	2
Cyclooctane	2

3. 重合時 膨脹을 수반하는 모노머 합성

앞에서 검토한 바와 같이 연쇄중합, 단계중합, 개환중합 과정 중에서 收縮이 가장 작게 일어나는 과정은 개환중합이고 그 고리의 크기가 클수록 收縮率이 작지만 重合可能性(polymerizability)과 대조하면 무한정 모노머의 고리 크기를 크게 할 수도 없다. 2중고리(bicyclic) 또는 다중고리(polycyclic) 모노머는 중합할 때 van der Waals 거리에서 공유결합 거리로 변환하는 결합의 수가 한 개에 대하여 적어도 두 개 이상의 공유결합이 van der Waals 거리로 변환하게 된다. 다음과 같은 다중고리 탄화수소(polycyclic hydrocarbon)와 동일한 반복단위를 가지는 폴리

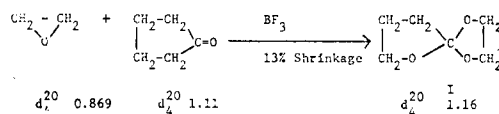
머의 밀도 비교로도 중합시 팽창하는 모노머 제조에 확신을 가질 수 있게 되었다³.



실제로 아직은 이런 반응을 일으키는 촉매가 알려져 있지는 않지만 비슷한 다중고리 모노머 중 산소를 포함하는 環狀 에스테르, 環狀 에테르는 觸媒가 알려져 있으므로 이로부터 수축하지 않는 모노머의 開發이 시작되었다.

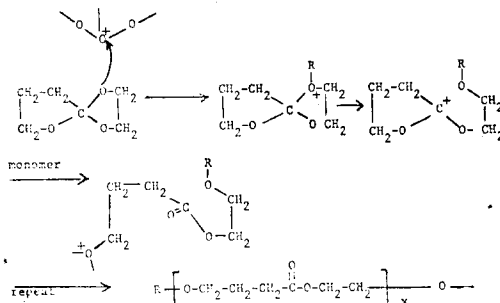
가. Spiro Ortho Esters

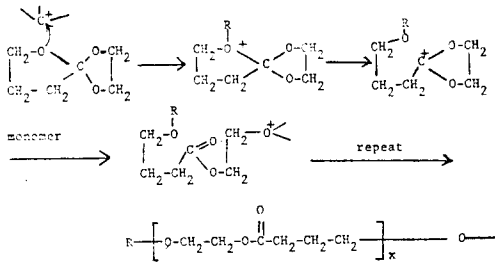
1, 4, 6 trioxaspiro [4. 4] nonane은 스피로 울소 에스테르 중에서 가장 간단한 구조의 화합물로 butyrolactone과 에틸렌 옥사이드를 BF₃ 촉매하



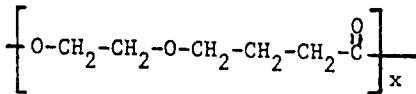
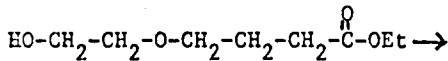
에서 반응시키면 33% 수득율로서 합성된다^{3, 4, 12}.

관련 화합물의 密度를 비교해 보면 스피로 화합물이 매우 조밀한 물질임을 알 수 있다. 이 모노머를 25°C에서 24시간 동안 BF₃ 존재하에 팽창계(dilatometer)에서 반응시키면 반응중에 표면(meniscus)은 거의 일정한 수준을 유지하며 약

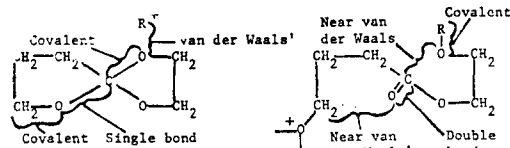




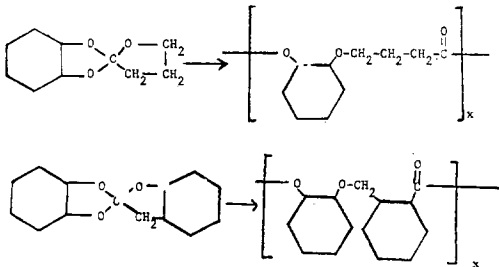
0.1%의 부피 수축을 나타내었다. 폴리머를 재침전으로 정제하면 수득율 94%, 분자량 25,000의 점성 액체가 나온다. 폴리머는 정제하기가 힘들지만 모노머보다 밀도가 약간 큼을 알 수 있다 (0.1% 이하). 중합 메카니즘에는 분명히 옥소늄 이온과 안정화된 카보니움 이온이 존재한다.



또한 모노머는 두 가지 다른 형의 산소를 가지므로 다른쪽 산소에도 반응이 일어날 수 있다. 그러므로 에스터기와 에테르기를 포함하는

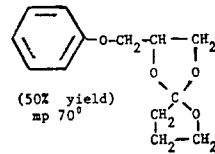
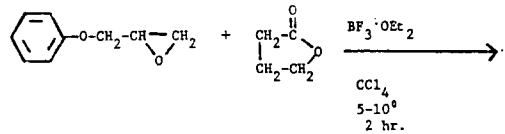


head-to-tail, head-to-head의 두 가지 단위가 형성됨을 알 수 있다. 이 사실은 head-to-tail 폴리머를 직접 에스터 交換反應에 의한 합성으로 확인되었다.



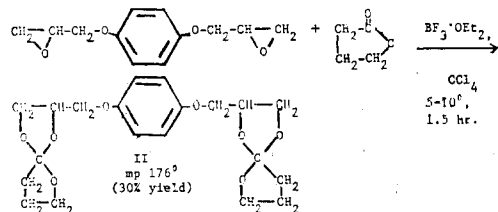
폴리머 제 3 권 제 4 호 1979년 7월

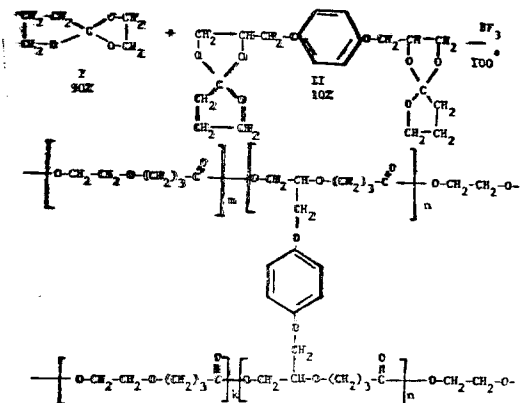
위 두 폴리머의 NMR 스펙트라를 비교해 보면 개환된 폴리머는 head-to-head 단위를 10~20% 포함함을 알 수 있다. 중합시 이렇게 작은 수축이 일어나는 이유는 모노머와 최종의 에테르를 포함하는 폴리에스터를 비교함으로써 알 수 있다. 수축과정으로는 van der waals 거리가 공유결합거리로 되는 과정과 單一結合에서 二重結合으로 되는 과정이 있고 공유결합에서 근접한 van der waals 거리로 되는 두 가지 팽창과정이 있다. 보통 작은 분자에서는 공유결합 거리는 van der waals 거리의 1/3에 불과하므로 이 변환은 단일결합에서 이중결합으로의 변환보다 훨씬 크다. 이 모노머의 경우 이러한 과정들이 서



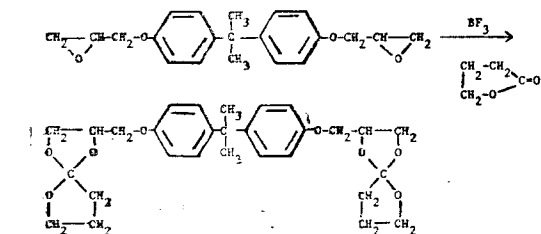
로 상쇄되는 것으로 보인다.

여기서 합성된 폴리머는 점성액체이므로 그 자체로는 별 흥미가 없지만 스피로 울소에스터에서 高融點 폴리머를 얻기위해 시클로hex산 고리를 삽입하면 연화점을 상당히 높일 수 있다. 한 개의 시클로hex산 고리를 붙인 모노머는 중합시 약 1%의 부피가 팽창하며 두 개의 시클로hex산 고리를 붙이면 연화점 (softening point)이 100°C 이상인 폴리머를 얻을 수 있고 부피는 거의 變化하지 않는다.

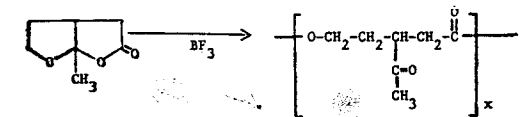




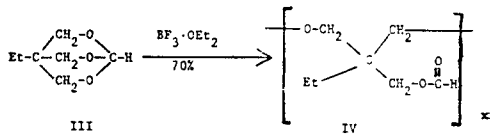
다양 이관능성 스피로 울소에스터 (bifunctional spiro ortho ester)를 합성하고 이 물질과 1,4,6-Trioxaspiro[4,4]-nonane(I)을 공중합시키면 부피 변화가 없고 가교결합된 탄성물질을 얻을 수 있을 것이다. 모델화합물로서 Phenyl glycidyl



ether를 γ -Butyrolactone과 축합하여 치환된 스피로 울소에스터를 50% 수득율로 얻었으며 이 물질은 실제로 30°C에서 Boron trifluoride etherate 존재하에서 중합되었다.



이 합성과 비슷하게 Hydroquinone diglycidyl ether와 Butyrolactone을 축합시켜 30% 수득율로 mp 176°C의 결정성의 이관능성 스피로 울소에스터 III를 합성했다. 이 합성은 생성물이 반응 혼합물에서 結晶狀으로 분리되기 때문에 반응이 촉진되며 여과로 쉽게 분리하였다⁵. 모노머 III를 BF₃로 중합하면 불용성의 가교결합인 큰 물질이 얻어진다. Trioxaspiro-nonane I에 10



%의 이관능성 스피로 울소에스터 II를 섞어 100°C에서 BF₃로 반응시키면 약간 가교결합된 탄성체가 얻어진다. 온도를 높인 것은 반응액을 균일하게 하기 위해서이다. 생성된 탄성체의 팽윤지수 (swelling index)는 12로 측정되었다.

가교결합이 더 많이 된 탄성체가 Spiro nonane I과 이관능성 스피로 울소에스터 II 30%를 섞어 합성되었으며 부피 변화가 없었고 팽윤지수가 5로서 아직 약간의 탄성이 존재했다.

에폭시수지의 원료인 Bisphenol-A diglycidyl ether와 Butyrolactone과의 반응생성물은 순수하게 분리되지는 않았지만 이 반응에서 보면 液狀인 반응초기에 큰 수축이 일어나며 전중합체 (Pre polymer)가 합성된다. 이 전중합체는 BF₃를 개시제로 하여 더 반응시키면 반응물이 점성을 갖게 되고 겔로 되는 중합 중반에는 거의 부피 변화가 없는 가교결합 물질이 얻어진다. 이러한 방법으로 Strain free material을 비교적 저렴한 가격으로 제조할 수 있을 것이다.

나. Ketal Lactones

스피로 유도체 이외의 다른 이중고리 물질에서도 부피팽창이 일어나는 것을 보기 위하여 Lange와 Wamhoff, Korte⁶의 방법으로 케탈 락톤이 합성되었다. 이 화합물을 BF₃나 염기로 중합시켜서 부피 변화가 거의 없이 케톤기를 포함하는 폴리에스터가 합성되었다 (mp 27°C).

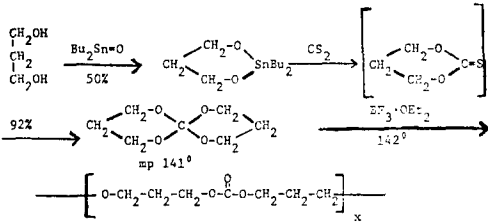
다. 2.6.7-trioxabicyclo [2.2.2] Octanes

중합시 부피가 팽창하는 이중고리 물질로서 2,6,7-trioxabicyclo [2,2,2] Octane 계열이 있다. 예를들어, 단일 에틸 유도체인 III은 고체로서 BF₃ 존재하에 70°C에서 10분 만에 중합되어 점성의 액체 폴리머 IV로 되었고 이때 약 1.3%의 부피 팽창이 일어났다⁷. 중합반응을 0~5°C에서 행하고 적외선 흡수 스펙트럼에서 (1600cm⁻¹에서 강한 transient band가 나타남)보면 이 중합반응은 안정화된 Carbenium 이온을 거쳐 최종 폴리

머로 변화되어감을 알 수 있었다.

위와 같은 화합물에 큰 치환제를 도입하면 高融點의 熱可塑性樹脂를 만들 수 있다. Hall과 Desslauwe, Pyriadi⁸는 낮은 온도에서 2,6,7-Trioxabicyclo [2.2.2] Octane의 고리 한 개만 열어 중합시킨 예를 보고하였다.

이상의 結果에서 보면 중합시 부피 팽창은 여



러 종류의 液狀結晶狀의 고리 또는 이중고리 모노머에서 일반적으로 일어나는 현상임을 알 수 있다.

라. Spiro Orthe Carbonates⁹

스피로 올소카보네이트는 매우 흥미있는 화합물인데 최근에 Sakai, Kobayashi, Ishii¹⁰는 주석 화합물과 이황화탄소를 사용한 합성법을 발표하였다. 이 방법에 의하면 1,2-, 1,3- 또는 1,4- 글리콜과의 반응으로 結晶性 모노머를 잘 만들 수 있다¹¹.

스피로 올소카보네이트는 결정성이 큰 화합물이므로 그 용점보다 높은 142°C에서 중합반응시켰다. 중합반응은 BF₃기체, BF₃-etherate, 삼염화알루미늄등의 여러 양이온 개시제로 가능하였다. 熔融狀態의 스피로 올소카보네이트의塊狀重合을 142°C에서 BF₃-etherate 촉매를 써서 행하면 수 시간 후 폴리머가 정량적인 수득율로 얻어진다. 폴리머를 클로로포름에 녹인 후 물로 추출하여 정제하였다. 폴리머의 구조는 원소 분석, IR, NMR 등으로 확인되었다. 고유점성도는 클로로포름을 용매로 25°C에서 측정된 값이 0.26이었다. 이런 系列 폴리머의 분자량과 고유점성도와의 관계는 알려져 있지 않지만 근사식에 의하여 계산된 平均分子量은 100,000이 넘는 것으로 나타났다. 이로 보아 올소카보네이트 고리에 내재하는 스트레인이 중합에 강한 추진력이 되고 있음을 알 수 있다. 비슷한 중합반응을

100°C에서 固體狀의 모노머에 개시제를 加하여 일으킬 수 있다.

重合反應을 142°C로 팽창계 (dilatometer)에서 행하면 표면은 보통의 중합에서와 같이 떨어지지 않고 오히려 상당히 올라간다. 팽창율을 계산해 보면 2%에 해당한다. 이것은 앞에서 언급한 스피로 올소에스터의 경우보다(0.14%) 팽창율이 큰 편이다. 이 스피로 올소카보네이트는 중합시 부피 팽창이 큰 최초의 화합물로서 보고되었다. 더우기 모노머와 폴리머의 밀도를 온도에 관한 함수로 조사하면 매우 흥미있는 관계가 얻어졌다. Table IV에 25, 100, 130, 142°C에서 두 물질의 밀도를 표시했다.

Table IV Calculation of Expansion During Polymerization

Temperature °C	Density of monomer, g/cc	Density of polymer, g/cc	Expansion in volume, %
25	1.31	1.20	9
100	1.30	1.14	14
130	1.30	1.11	17
142	1.12	1.10	2

무정형의 액체 폴리카보네이트의 밀도는 25°C에서 1.20gr/cc로부터 142°C에서 1.10gr/cc까지 온도에 따라 매우 규칙적으로 완만하게 변한다. 그러나 모노머의 경우에는 녹는점 이하의 결정상태에서 용융상태로 되면서 밀도가 급격히 변한다. Table IV에서 보면 결정상태의 모노머가 용융상태의 모노머보다 밀도가 큼을 알 수 있다. 또한 결정상 모노머 역시 액체상 폴리카보네이트보다 더 밀도가 크다. 따라서 부피 팽창율을 결정상 모노머의 밀도로부터 계산하면 25°C에서 9%로부터 130°C에서 17%까지로 증가한다. 결정상 모노머의 밀도는 일정한 무게의 고체 모노머의 부피를 재어서 결정했기 때문에 이상적 상태, 즉 결정 속의 void나 소량의 무정형 물질을 포함하지 않게 되면 팽창율은 더 커지게 될 것이다. 우연히도 17% 팽창은 앞에 나온 Adamantane에서 Polycyclopentenamer로의 변환시 팽창과 같다³. Fig. 1은 Table IV의 모

노머와 폴리머의 밀도관계를 圖示한 것이다.

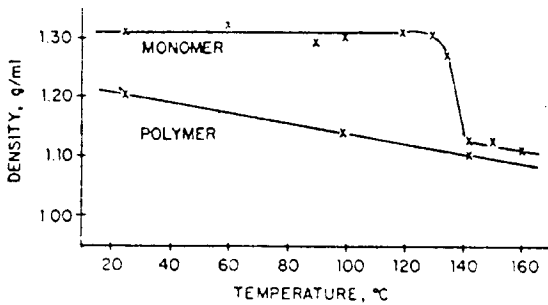


Figure 1. Densities of the monomeric spiro ortho carbonate and related polyoxycarbonate vs. temperature.

이 자료에서 보면 결정상 모노머를 중합시켜 무정형 폴리머를 합성하는 것이 부피 팽창을 크게 하는데 이상적이다. 왜냐하면 대부분의 경우 결정상 모노머가 액체상 모노머보다 밀도가 크기 때문이다. 이것은 액체 모노머가 결정성 폴리머로 바뀌는 경우와 정반대 현상이다. 예를 들어 액상의 에틸렌 모노머가 5°C에서 결정성의 폴리에틸렌으로 바뀌면 66%의 수축이 일어나며 이와 같은 액체 모노머에서 결정성 폴리머로의 변환은 또한 부피 수축을 일으키는 중합의 이상적인 예라 하겠다¹².

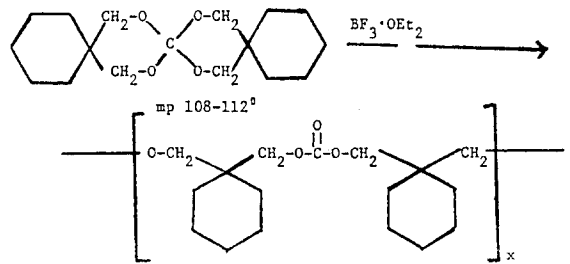
Fig. 1을 보면 스피로 울소카보네이트 모노머의 밀도와 폴리머의 밀도가 200°C 이상에서 교차하는 것 같다. 그 교차점에서는 두 물질의 밀도가 동일하므로 중합시 부피변화가 없을 것이다. 이 온도 이상이 되면 중합시 수축할 것으로 예상된다. 그러나 교차온도 이상에서 반응시키면 반응 도중에 이산화탄소가 발생하고 폴리머가 순수한 형태로 얻어지지 않았다.

또한 온도가 더욱 낮아지면 두 선이 역시 교차하는 듯 보이지만 폴리머의 유리전이 온도 이하에서는 폴리머의 밀도가 거의 변하지 않으므로 모노머의 밀도를 나타내는 선과 평행하게 된다.

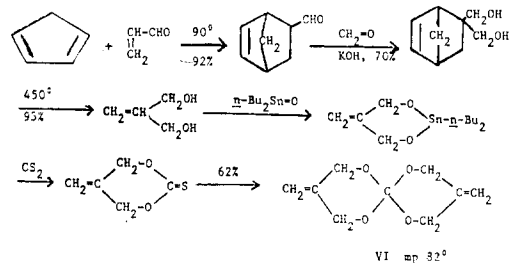
고체 모노머를 금형이나 복합체 속으로 주입하기가 어려워 이와 같은 큰 팽창의 잇점을 얻기가 어려울 것 같으나, 결정 모노머를 액체에 폭시 모노머에 섞어 슬러리(slurry)한 상태로 사

용하여 수축율을 조절하며 두 물질을 공중합시킨 예가 있다. 이와 같은 큰 부피 팽창은 이 중합을 이용하여 암석채취, 굴착용으로도 사용할 수 있음을 암시한다.

스피로 울소카보네이트의 다양한 유도체를 합성하고 중합할 수 있다. 높은軟化點(112°C)을 가지는 폴리머가 trispiro 유사체(analog)에서 합성되었는데 중합시 팽창은 상온에서 4%, 녹는점 바로 밑에서는 7%로 나타났다. 이와같이 스피로 울소카보네이트는 중합시 팽창하는 다양한 모노머들을 제공할 수 있다.

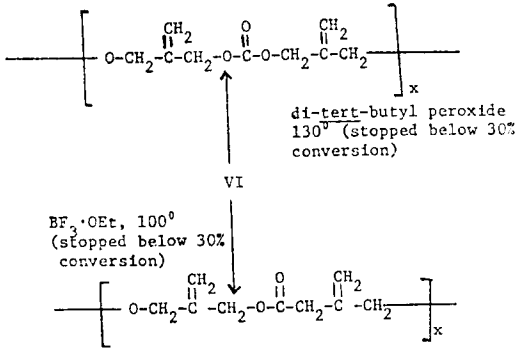


일반적으로 개환중합이 이온성 중간체를 거쳐 진행되는 예는 많이 보지만 라디칼 메커니즘인 예는 극히 제한되어 있다. 문헌에 나온 예로서는 1,1-Dicyano-2-vinylcyclopropane 과 같은 비

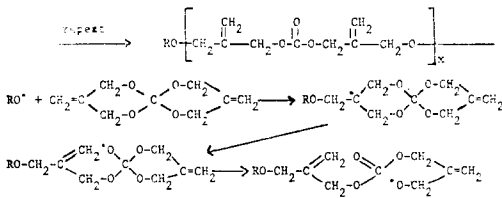


닐시클로프로판 유도체들과 1-Carboethoxy-2-vinylcyclopropane, spiro-xylylene 등이 있다. 이런 물질은 모두 매우 스트레인이 큰고리를 갖고 있으므로 다른 여러가지 고리화합물중 스트레인이 큰 고리를 갖고 그 주위에 불포화결합을 가지는 화합물에서도 라디칼 개환중합 또는 複開環(double ring-opening)重合이 가능할 것이다. 이러한 연유에서 3,9-Dimethylene-1,5,7,11-tetraoxaspiro[5.5]undecane(IV)이 다음의 연속반응으로 합성되었다¹³.

모노머 VI를 130°C에서 di-Tert-butylperoxide를 개시제로 반응시켜 30%미만의 전환에서 반응을 정지시키면 메틸렌기가 달린 폴리카보네이트 구조의 가용성 폴리머가 생성되었다. 구조는 원소분석, IR, NMR로 확인되었으며 이 모노머에 BF₃·etherate를 작용시켜 낮은 전환에서 얻은 폴리머도 매우 비슷한 구조를 가졌다.



모노머 VI의 라디칼 중합반응의 메카니즘은 다음과 같이 複開環重合을 포함하는 것으로 보인다



다¹⁴. 이때 複開環重合의 반응 추진력은 분명히 중심 스피로 원자의 스트레인 경감(strain-relief)에 있다.

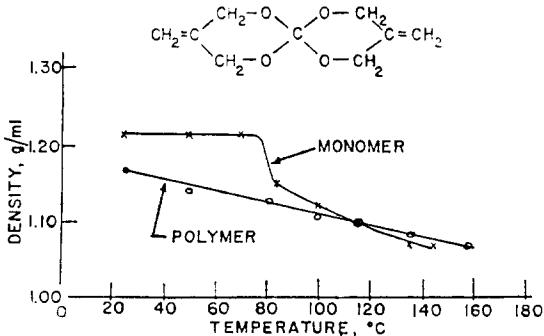
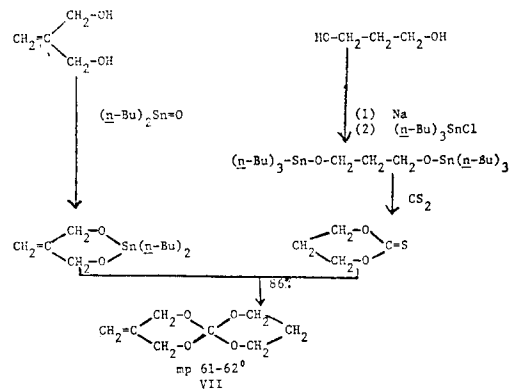


Figure 2. Densities of the monomeric unsaturated spiro ortho carbonate and related polyoxycarbonate vs. temperature.

전환이 높아지면 이 모노머는 가교결합이 매우 많은 수지로 되며 겔보기로는 디알릴카보네이트의 중합에서 얻은 물질과 매우 비슷하다. 불포화 Spiro ortho carbonate VI는 스티렌, MMA, diallylcarbonate 등과도 잘 공중합하지만 약간 반응성이 낮은 것으로 알려져 있다. Fig. 2에서 보듯이 이 물질의 호모중합은 특이한 부피 변화를 보이고 있다. 상온에서 4.3%의 부피 팽창을 보이지만 녹는점 바로 밑인 70°C에서는 7% 팽창, 85°C에서는 2% 등으로 115°C까지 제



속 팽창율이 감소하다가 115°C에서는 중합시 부피 변화가 없다. 115°C 이상에서는 약간의 수축이 일어난다.

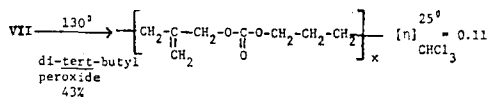
녹는점 바로 밑에서 일어나는 이러한 큰 부피 팽창은 複開環重合에 의한 부피 팽창뿐만 아니라 결정성 모노머가 액체 상태의 모노머로 바뀔 때의 3~6%의 부피 팽창도 포함한 것이 분명하다. 모노머가 결정상의 고체이기 때문에 완전히 7% 부피 팽창이 일어나는 호모중합의 예를 찾기는 어렵다.

그러나 공중합에서는 액상 모노머에 결정성 모노머를 섞은 슬러리를 사용할 수 있기 때문에 공중합이 진행되면서 결정 모노머는 액상에 녹아 들어갈 때 약간의 부피가 팽창하며 또한 중합시에도 팽창을 수반한다.

화합물 VII는 이상과 같이 중합시 팽창하므로 치과의 충전제로서 가능하다. 즉 불포화 스피로 올스카보네이트 VII의 분말 결정 20%, 메타크릴산과 Bis-phenol-A diglycidyl ether(Bis-GMA)

의 adduct 60%, Trimethylolpropane trimethacrylate 20%를 섞어 슬러리상태로 중합하면 중합시 거의 수축이 없이 반응한다. 치아 에나멜에 대한 bubble test 연구에 의하면 이 공중합물은 불포화 스피로 올소카보네이트 없이 반응시킨 수치보다 치아 구조에의 접착력이 거의 두 배나 향상되었으며 耐衝擊性的 향상과 아울러 비슷한 引張強度를 나타냈다. 또한 복합체의 경우 약간 향상된 내마모성을 보였다.

주석 화합물을 사용하여 스피로 올소카보네이트를 합성하는 방법은 비대칭 화합물을 합성하

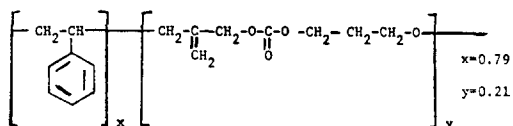


는데도 사용된다. 비대칭형의 3-Methylene-1, 5, 7, 11-tetraoxaspiro[5.5] undecane 을 다음과 같이 합성하였다.

생성된 화합물 VIII 는 녹는점이 61~62°C인 결정성 고체이다. 중합을 di-Tert-butyl peroxide로 개시한 후 낮은 전환에서 중합을 중지시키면 선상(線狀) 폴리카보네이트에 Methylene group이 달린 폴리머가 얻어진다.

이 폴리머의 구조는 원소분석, IR, NMR로 확인되었으며 동일한 모노머 VII을 이온 개시로 낮은 전환으로 중합했을 경우와 매우 비슷하였다. 모노머 VII의 피상중합을 과산화물 개시제로 중합하면 25°C에서 4.5% 60°C에서 5.5% 팽창하며, 모노머의 용점 이상에서는 111°C까지 팽창율이 계속 감소하여 111°C에서 모노머와 폴리머의 밀도가 같아진다.

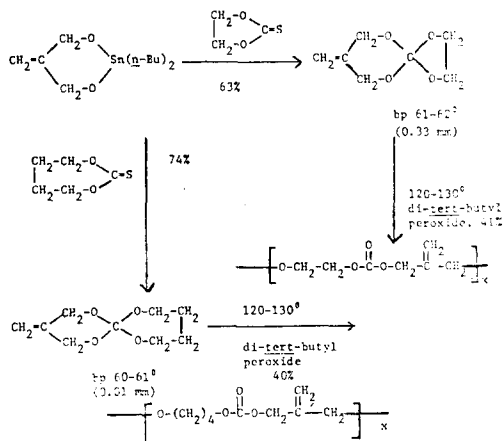
3-methylene 유도체를 동량의 스티렌과 di-tert-butyl peroxide 개시로 중합하여 30% 이하의 전환에서 반응을 정지하면 가용성인 공중합물이 얻어지며 스티렌의 함량이 79%이고 선상의 폴리카보네이트 구조를 21% 포함한다.



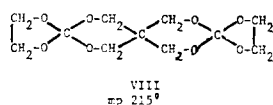
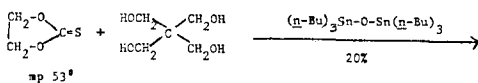
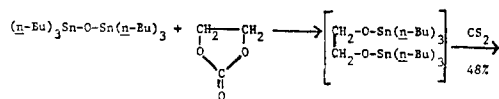
매우 비슷한 合成方法으로 다른 불포화 스피로 올소카보네이트가 다수 합성되었다.

클로로벤젠에서 용액중합하거나 피상중합을 하여 낮은 전환에서 반응을 정지시키면 가용성 폴리머가 합성되었고 높은 전환에서는 두 모노머 모두 가교결합된 수치로 얻어졌다.

앞에서 기술한 몇가지 에테르를 포함하는 폴리카보네이트는 유리전이온도가 상온이하로 낮은 녹는점의 물질이므로 비스스피로 올소카보네이트를 합성하여 이런 선상 폴리머를 탄성체로 만 드는데 사용하면 매우 유용할 것이다. Ishii 등¹⁾의 방법에 따라 Ethylene carbonate에 Tri-

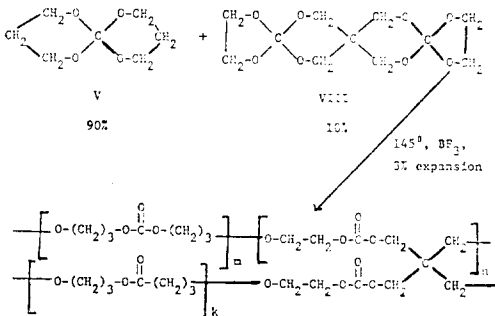


butyltin oxide와 이황화탄소를 반응시켜 Ethylene thiocarbonate가 수득율 48%로 합성되었다. 티오카보네이트 중간체는 녹는 점이 53°C인 고체로서 다양한 종류의 Spiro ortho carbonate의 제조에 좋은 중간체로 입증되었다. 예를 들어 Pentaerythritol을 Tributyltin oxide 존재하에서 티오카보네이트와 반응시켜 20% 수득율로 215°C



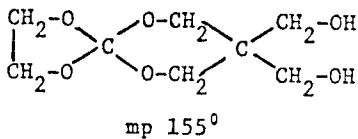
에서 녹는 Bis spiro ortho carbonate, 1, 4, 6, 10, 12, 15, 16, 19-Octa oxatrispiro [4, 2, 2, 4, 2, 2] nonadecane (VIII)이 합성되었다.

화합물 VIII을 150°C에서 삼플로로화보론(BF₃)으로 중합시키면 가교결합된 불용성의 딱딱한 수지가 얻어진다. 한편 90%의 Spiro ortho carbonate V와 10%의 Bis spiro ortho carbonate VIII을 145°C에서 BF₃와 균일계로 반응시키면 3%의 부피팽창이 일어나고 투명한 고체 탄성체가 생성되는데, 팽윤지수는 10이었다. Bis spiro ortho carbonate를 5%만 쓰면 약간의 불용성 물질을 포함하는 가용성 폴리머를 얻는다. 이것은 비스스피로 화합물 VIII의 반응성이 모노스피로 화합물 V의 반응성보다 작기때문으로 생각되는데 효과적으로 가교결합된 그물구조(net work)를 얻기 위해서는 VIII의 사용량이 더 많아야 함을 의미한다.



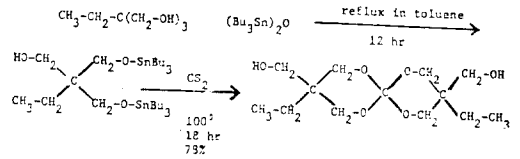
다. 其他

작용기를 가지는 이중고리 모노머를 합성할 수 있다면 硬化時 부피 변화가 없는 물질 제조에

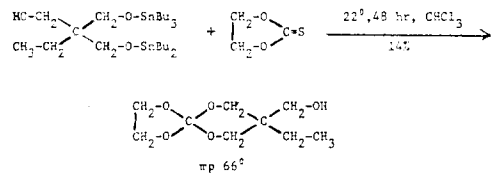


쓰일 수 있는 여러가지 前重合體 (prepolymer)를 합성할 수 있을 것이다. 바로 앞에서 언급한 Bis spiro ortho carbonate를 합성할 때 소량의 Dihydroxy 유도체가 분리되었다. 반응조건을 적당히 맞추면 16% 수득율로 di-Hydroxy spiro ortho carbonate를 제조할 수 있었다.

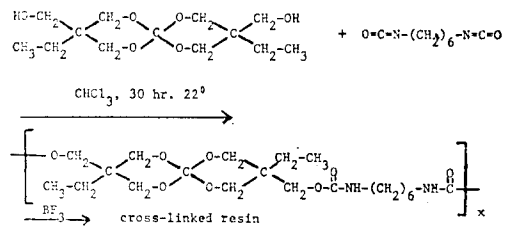
다음 反應式에 따라서 더욱 다양한 합성이 이



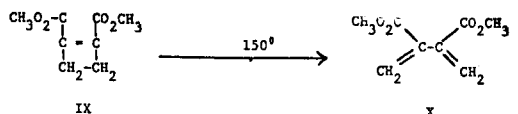
루어졌다. 비슷한 反應으로 이황화탄소 대신 에틸렌 티오카보네이트를 쓰면 Monohydroxy 유도체가 합성되었다.



이러한 화합물은 경화시 체적 變化가 없는 폴리우레탄에 제조에 쓰일 수 있다. 예를 들어 Dihydroxy spiro ortho carbonate를 상온에서 Hexamethylene diisocyanate와 반응시키면 線狀 폴리머를 얻고, 다시 Boron trifluoride와 반응시키면 부피변화가 없는 가교 결합 된 수지가 합성된다.



이와 달리 고리화합물이 열린 사슬유사체 (open chain analog)보다 더 밀도가 크기 때문에 중합도중의 수축을 조절하는데 열개환반응 (thermal ring opening)을 이용할 수 있는 경우도 있다. 예를 들면, 시클로부텐 (cyclobutene)은 부타디엔보다 20%정도 밀도가 크다. 부타디엔의 중합시 부피 수축은 36%인데 비해 시클로부텐으로 갈

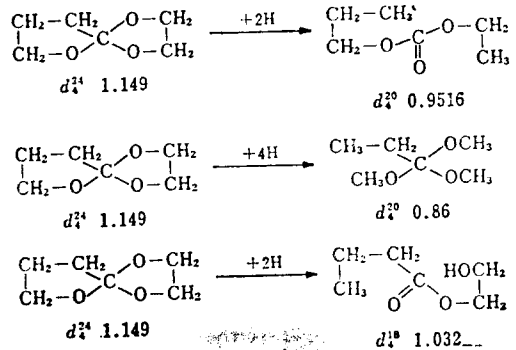


은 물질을 만들면 18% 수축이 일어난다. 더우기 부피 수축이 物性에 가장 악영향을 미치는 것은 가교결합성 물질에서는 硬化點 이후이고, 線狀의 열 가소성 수지에서는 모노머-폴리머 혼합물이 유리 전이점에 접근할 때 일어난다. 모노머-폴리머의 혼합물이 流動相일 때는 스트레인이 별로 발생하지 않으며 모노머를 더 넣어줌으로써 수축을 어느 정도 막을 수 있다. 그러나 중합의 종반부에 일어나는 수축은 스트레인을 일어나게 하며 미세균열이나 작은 공간등을 발생시키므로 접착력이 약해지는 원인이 된다. 따라서 중합 도중 적당량이 반응했을 때 열반응으로 개환되는 고리화합물을 포함하는 폴리머 물질을 만들 수 있다면 수축효과는 極小化될 것이다. 이러한 기준에 어느 정도 부합하는 화합물로 Dimethyl cyclobutene-1,2-dicarboxylate (K) 을 들 수 있다.

화합물 K를 MMA 와 혼합하여 과산화물 개시제로 중합 반응시키면 이중결합은 비활성이어서 이런 조건에서는 중합에 참여하지 않는다. 중합의 종반에 이르러 온도를 150°C로 올리면 고리가 열리면서 디엔(diene)이 생성되며 체적이 5% 증가한다¹⁵. 이렇게 되면 이 이중결합은 反應性이 커지고 폴리머 그물구조(net work)에 끼어 들게 되어 가교결합이 일어난다. 4원소고리 에스터의 양과 150°C로 온도를 올릴 때의 중합도를 조절함으로써 부피팽창을 변화시킬 수 있다. 이론상으로는 매우 많은 종류의 고리화합물과 폴리머들이 수축율을 조절하거나 개환시 폴리머의 부피 팽창을 증진시키는 데 사용될 수 있을 것이다.

4. 結 言

이상에서 일반적으로 중합시에 수반되는 수축 현상에 관하여 개관하고 수축하지 않는 몇가지 모노머의 합성에 관해 기술하였다. 저분자 모델의 環狀化合物과 開環된 화합물의 밀도 차이에 착안하면 부피 팽창하는 새로운 모노머의 合成設計가 가능하다. 전술한 스피로 울소에스터와 그 開環化合物의 밀도를 비교해 보아도 이러한 스피로 유도체가 매우 조밀한 물질임이 확인된다.



線狀 탄화수소와 環狀 탄화수소의 밀도를 Table V에 나타내었는데 예상대로 環狀化合物의 분자가 더 작고 조밀하다.

Table V. Densities of The Cyclic Hydrocarbons and Linear Hydrocarbons

	Cyclic Hydrocarbon (d_4^{40})	Linear Hydrocarbon (d_4^{20})	Difference in Density
C ₄	0.682	0.5788	0.103
C ₅	0.7510	0.6264	0.125
C ₆	0.7791	0.6603	0.119
C ₇	0.8109	0.6840	0.126
C ₈	0.8337	0.7028	0.131
C ₉	0.8502	0.7182	0.132
C ₁₀	0.8580	0.7310	0.127
C ₁₁	0.8591	0.7404	0.116

이러한 관계를 염두에 두고 유기합성 지식을 십분 활용하고 또한 모노머와 폴리머 간의 밀도 관계를 物理化學적으로 검토하여 모노머 합성을 설계한다면 새로운 유용한 모노머가 합성될 것임에 틀림 없다. 합성된 모노머가 비록 高價일 지라도 다른 모노머에 우월한 물성, 일례로서 중합시 부피 팽창하는 물성을 가진다면 묘사 많이 거론되는 fine polymer의 한가지로서 기대해 볼만 하다. 한편 산소이외에 유황이나 질소 등 헤테로원자를 포함하는 여러가지 변형된 環狀化合物을 多重開環重合하여 다양한 화학구조를 갖는 폴리머를 제조하기 위한 연구도 진행되고 있다. 이러한 물질들이 앞에서 언급한 여러가지 용도에 폭넓게 사용되고 중합시의 수축은

로 인한 제반문제가 해결될 때를 기대해 본다.

參 考 文 獻

1. William J. Bailey, Robert L. Sun, Hirokazu Katsuki, Takeshi Endo, Hideaki Iwama, Rikio Tsushima Kazuhide Saigou, and Michel M. Bitritto, *ACS Symposium Series*, No. 59, 38 (1977).
2. 遠藤 剛, 高分子, 27, 2月號, 108(1978).
3. W. J. Bailey, *J. Elastoplastics*, 5, 142 (1973).
4. W. J. Bailey, and R. L. Sun, *Amer. Chem. Soc., Div. Polym. Chem. Prepr.*, 13(1), 400 (1972).
5. W. J. Bailey, H. Iwama, and R. Tsushima, *J. Polymer Sci., Polym. Symposia Edition*, No. 56, 117-127 (1976).
6. C. Lange, H. Wamhoff, and T. Korte, *Chem. Ber.*, 100, 2312 (1967).
7. W. J. Bailey, and K. Saigou, *J. Polym. Sci., Polym Letters Ed.*, in perss.
8. H. K. Hall Jr, Desslauwe Fr., and T. Pyriadi, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 3854 (1975).
9. W. J. Bailey, and H. Katsuki, *Amer. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., Prepr*, 14, 1679(1973).
10. S. Sakai, Y. Kobayashi, and Y. Ishii, *J. Org. Chem.*, 36, 1176 (1971).
11. W. J. Bailey, H. Katsuki, and T. Endo, *Amer. Chem. Soc. Div. Polym. Chem., Prepr.*, 14, 1976 (1973).
12. W. J. Bailey, *J. Macromol. Sci. Chem.*, A9 (5), 849(1975).
13. W. J. Bailey, H. Katsuki, and T. Endo, *Amer. Chem. Soc. Div. Polym. Prepr.*, 15, 445 (1974).
14. T. Endo, and W. J. Bailey, *J. Polym. Sci., Polym Letters Ed.*, 13, 193 (1975).
15. W. J. Bailey, and M. Bitritto, *J. Polymer Sci.*, in press.