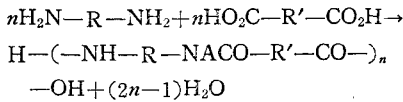


## 고분자 화학 강좌 [IV] (축합중합 및 개환중합)

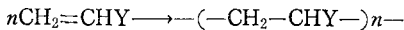
안            태            원※  
이            동            호※

고분자는 원래 1929년에 Carothers<sup>1)</sup>에 의해 축합(condensation)과 부가(addition)중합체로 구분되었는데, 그 근거를 단량체와 이로부터 생성된 중합체간의 구조적인 차이에 두었다. 다작용기의(polyfunctional) 단량체로부터 유기화학의 여러 가지 축합반응에 의하여 물과 같은 작은 분자가 빠지면서 생성된 중합체를 축합중합체라고 하니, 그 보기로는 아래 반응과 같이 diamine 과 diacid로부터 물이 빠지며 형성된 polyamide 가 있다.

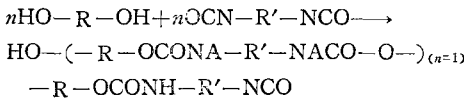


괄호로 묶어 표시한 반복단위의 구성은 물이 빠짐으로 인하여 두 단량체의 구성과 완전히 다르게 된다.

Carothers 가 구분한 부가중합체는 작은 분자의 빠짐이 없이 단량체가 중합한 것이다. 축합중합체와는 달리 부가중합체의 반복단위는 단량체와 똑같으며, 주로 vinyl 단량체로부터 radical 이나 이온중합 등에 의하여 형성된다.



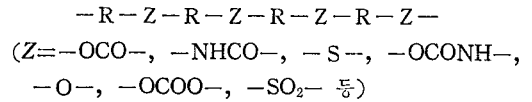
그러나 고분자 화학이 발달됨에 따라 이러한 Carothers 의 구분법은 적당하지 않게 되었다. 즉 diol 과 diisocyanate 에 의해 생성되는 polyurethane 을 생각해 보자.



이 반응에서 어떠한 작은 분자도 빠지지 않으므로 중합체는 단량체와 똑같은 구성을 가진다. Carothers 의 구분에 의하면 polyurethane 을 부가중합체로 취급하여야 하지만 축합중합체에 더 가깝다.

이러한 혼돈을 피하기 위하여 중합체 사슬에 존재하는 group 의 화학적 구조에 의해 중합체를 구분한다<sup>2)</sup>. 즉 축합중합체는 반복단위에 ester, amide, urethane, sulfide ether 결합과 같은 작용기가 하나나 그 이상 존재하는 것을 말한다.

※ 서울대학교 공과대학 응용화학과



그 반면, 부가중합체는 중합체 사슬에 이러한 작용기가 없는 것으로 구별될 수 있다.

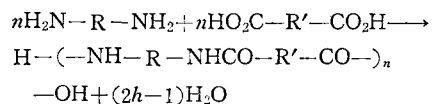
부가중합체에 대해서는 전번 강좌에서 얘기하였고, 여기에서는 주로 축합중합체와 환형(cyclic) 단량체에서 볼 수 있는 개환중합(ring-opening polymerization)에 대해 얘기하겠다.

### I. 축합중합(condensation polymerization)

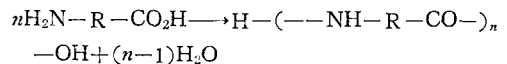
#### 1. 서 론

축합중합은 두개의 서로 다른 작용기, 예를 들면, hydroxyl과 carboxyl group 혹은 isocyanate와 hydroxyl group 사이에 일어나는 반응에 의해 진행된다.

이러한 축합중합은 사용되는 단량체의 모양에 따라 두 가지로 나누어진다. 첫째는 각각의 단량체가 한가지 형태의 작용기를 가지고 있는 두개의 다른 다작용기 단량체에 의한 것이다. (다작용기 단량체란 분자내에 두개 혹은 그 이상의 작용기를 가지고 있는 것을 말한다.) 그리고 두번째는 두가지 형태의 작용기를 모두 가진 한 종류의 단량체에 의한 축합중합이다. polyamide의 합성을 생각하면 쉽게 알 수 있다. polyamide는 diamine 과 diacid의 반응에서 얻을 수 있으며



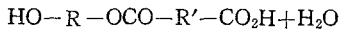
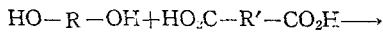
혹은 amino acid 그 자체와의 반응에서도 생성된다.



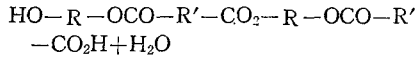
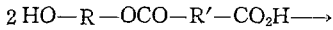
#### 2. 작용기의 반응성

##### 2-1. 2 작용기(bifunctional) 단량체에 있어서의 등반응성(equal reactivity)

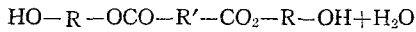
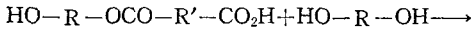
diol 과 diacid에서 polyester를 만드는 과정을 생각해 보자. 첫번 단계는 diol 단량체와 diacid 단량체가 반응하여 2량체(dimer)가 되는 것이다.



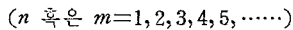
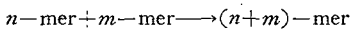
그리고 생성된 2 량체는 서로 반응하여 4 량체(tetramer)가 되거나



혹은 단량체와 반응하여 3 량체(trimer)가 될 수도 있다.



이것을 일반적으로 표시하면 아래와 같다.



이와 같이 반응물 중의 어떤 종류이든 서로 반응할 수 있다는 것이 축합중합의 특징이다.

위에서 얘기한 바와 같이 단계적으로 중합이 진행되므로 중합체의 분자량은 연속적으로 서서히 증가하게 된다. 축합중합의 또 하나의 특징은 중합체의 분자량이 사용할 수 있을 충분히 크게 되기 훨씬 전에 단량체가 사라지게 된다는 것이다. 이와 같이, 대부분의 축합중합에 있어서 중합체의 중합도가 10이 되는 점에서 보면 원리 단량체의 1%미만의 단량체가 남아 있을 뿐이다.

앞에서 얘기한 바와 같이 축합중합은 단계적인 수많은 별개의 반응에 의해 진행되기 때문에 반응속도를 취급하기가 아주 어렵다. 그러나 다음과 같이 가정을 하면 반응속도적 해석이 아주 간단하게 된다. ① 이작용기 단량체의 같은 두 작용기(예를 들면 diol의 두 hydroxyl group)의 반응성이 같다. ② 이작용기 단량체의 한 작용기의 반응성은 다른 작용기가 반응하였는지 혹은 하지 않았는지에 무관하게 변함없다. ③ 작용기의 반응성은 그것이 결합하고 있는 분자의 크기에 대해 무관하다. 이러한 가정을 하면 축합중합의 반응속도론은 작은 분자의 반응에 대한 반응속도론과 같게 된다.

## 2-2. 실험 근거

위와 같은 가정은 여러 가지 축합중합에서 반응속도 상수가 반응시간과 중합체의 분자량에 무관하게 일정하다는 사실에서 타당화되었으나, 이 가정의 실험적 타당성을 고려해 보는 것도 바람직한 일이다. 분자크기에 대한 작용기의 반응성의 무관성은 다만 분자량만이 다른 일련의 화합물에 대한 반응속도에서 알 수 있다. 보기로써 일련의 Carboxylic acid의 Esterification의 반응속도상수를 표 1에 주었다<sup>3)</sup>.

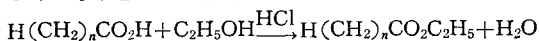


표 1. 일련의 화합물에서 esterification (25°C)의 반응속도상수<sup>3)</sup>

분자크기 (n)	$k \times 10^4$	
	$\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{CO}_2\text{H}$	$(\text{CH})_n(\text{CO}_2\text{H})_2$
1	22.1	
2	15.3	6.0
3	7.5	8.7
4	7.5	8.4
5	7.4	7.8
6		7.3
8	7.5	
9	7.4	
11	7.6	
13	7.5	
15	7.7	
17	7.7	

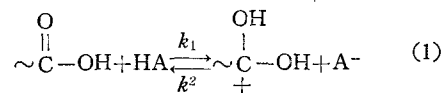
$k$ 의 단위 ; (moles carboxyl group/liter)<sup>-1</sup>sec<sup>-1</sup>

이 표에서 알 수 있듯이, 분자의 크기가 증가함에 따라 반응성이 감소하나 그 효과는 아주 작은 크기에서 뚜렷하다. 반응속도상수는 아주 빨리( $n=3$ 에서) 극한 값에 도달하며, 이 값은 분자의 크기에 무관하게 일정하다. 이외에 다른 보기도 있다<sup>4)</sup>.

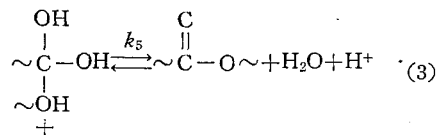
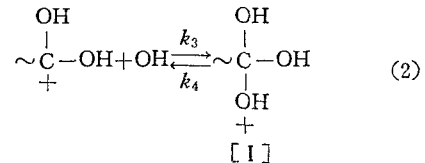
이 가정의 이론적 타당성도 이미 밝혀져 있다<sup>5)</sup>.

## 3. 축합중합의 반응속도론

전형적인 축합중합으로써 diacid와 diol 간의 polyesterification을 생각해 보자. 간단한 esterification은 잘 알려진 바와 같이 산촉매 반응이며, polyesterification도 의심한바 없이 같은 경로로 진행된다<sup>6)</sup>. 이 반응은 casboxylic acid가 양성자화(protonation)하고



그 다음, alcohol과 반응하여 ester가 형성된다.



이러한 polyesterification은 평형반응이나, 분자량이 큰 중합체를 얻기 위하여 반응을 오른쪽으로 진행시켜야만 한다. 이것은 생성되는 물을 제거하면 간단히 이

루어진다. 이러한 조건에서 이 중합은 비가역 반응으로 취급할 수 있다.

중합속도  $R_p$ 는 carboxyl group이 없어지는 속도 즉  $-d[\text{COOH}]/dt$ 로 표시할 수 있다. 보통의 polyesterification에 있어서, 중합속도는 위 반응식의 물질 [I]의 생성속도와 같다. 즉 평행반응이 아니기 때문에  $k_4$ 는 존재하지 않고  $k_1, k_2, k_5$ 는  $k_3$ 에 비해서 크다. 그러므로 polyesterification 속도는 아래와 같이 표시될 수 있다.

$$R_p = -\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = k_3[\text{C}^+(\text{OH})_2][\text{OH}] \quad (4)$$

식(4)는 양성자화된 Carboxyl group의 농도를 실험적으로 결정하기 어렵기 때문에 불편하다. 그러나 식(1)에서 얻어지는 평형상수를  $[\text{C}^+(\text{OH})_2]$  대신에 대입하게 되면 편리한 식을 얻을 수 있다.

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{C}^+(\text{OH})_2][\text{A}^-]}{[\text{COOH}][\text{HA}]} \quad (5)$$

식(5)을 식(4)에 대입하면 다음과 같은 유용한 식을 얻게 된다.

$$-\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [\text{COOH}][\text{OH}][\text{HA}]}{k_2 [\text{A}^-]} \quad (6)$$

### 3-1. 자기촉매중합

외부에서 강한 산을 더하지 않은 경우에, diacid(단량체)는 촉매로 작용하게 된다. 이런 경우에, [HA]는 [COOH]로 대체될 수 있고, 식(6)은 아래와 같은 모양이 되며<sup>2)</sup>

$$-\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = k[\text{COOH}]^2[\text{OH}] \quad (7)$$

여기서  $k_1, k_2, k_3$ 의 세 반응속도상수와  $[\text{A}^-]$ 는 실험적으로 결정된 상수  $k$ 로 집약시킨 것이다. 식(7)에서 알 수 있듯이, 자기촉매 중합은 3차반응이고, Carboxyl 농도에 대해 오차이다. Carboxyl 농도에 대해 오차인 것은 반응물로서의 1차인 것과 촉매로서의 1차인 것이 합해진 것이라고 생각할 수 있다.

대부분의 중합에서, 두 작용기의 농도가 거의 같으므로 식(7)은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$-\frac{d[M]}{dt} = k[M]^3 \quad (8)$$

$$\text{즉} \quad -\frac{d[M]}{[M]^3} = k dt \quad (9)$$

여기서 [M]은 hydroxyl group이나 Carboxyl group의 농도이다. 식(9)를 적분하면 다음과 같이 되며

$$2 kt = \frac{1}{[M]^2} - \text{상수} \quad (10)$$

식(10)에서의 상수는  $1/[M_0]^2$ 이 되고 여기서  $[M_0]$ 는 hydroxyl이나 carboxyl group의 초기농도( $t=0$ 에서의)이다. 시간  $t$ 에서 반응한 hydroxyl이나 Carboxyl group의 분율로 정의된 반응도(extent of reaction)  $p$

를 도입하면, 식(10)은 편리한 모양이 된다. 시간  $t$ 에서의 hydroxyl이나 Carboxyl group의 농도 [M]은 다음과 같다.

$$[M] = [M_0] - [M_0]p = [M_0](1-p) \quad (11)$$

식(11)을 식(10)에 대입하면 편리한 속도식을 얻을 수 있다.

$$2[M_0]^2 kt = \frac{1}{(1-p)^2} - \text{상수} \quad (12)$$

식(12)에서 보면,  $t$ 와  $1/(1-p)^2$ 를 plot하면 직선이 될 것이라는 것을 알 수 있고, diethylene glycol과 adipic acid의 경우에 대한 것이 그림 1에 주어져 있다<sup>7)</sup>.

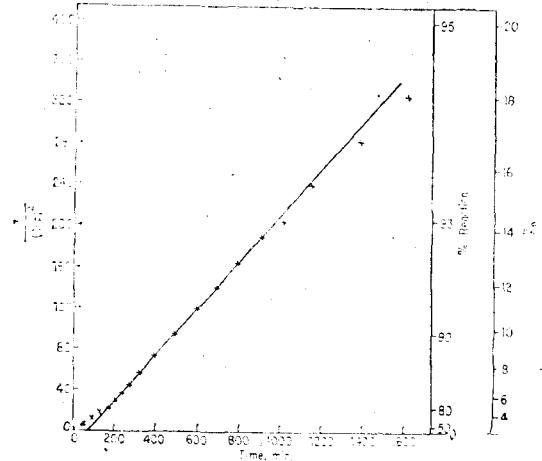


그림 1. 166°C에서 adipic acid와 diethylene glycol과의 자기촉매 polyesterification의 3차

그림 1에서 알 수 있듯이, 직선이 되나 80% 이하와 93% 이상의 변화율에서는 벗어난다. 이러한 것을 조정하기 위하여 다른 속도식이 제안되었으나<sup>7),8)</sup>, 실험하지 못하고 이렇게 벗어나는 이유를 설명한 논문<sup>(9),(10)</sup>도 있으나 여기서는 생략한다.

### 3-2. 중합체의 분자량

이렇게 생성된 중합체의 분자량이 충분히 높지(약 5,000~10,000 이상) 않으면 바람직한 강도를 가지지 못하기 때문에 아무 쓸모가 없다. 그래서 반응시간에 따른 분자량의 변화를 아는 것도 중요한 일이다.

diol과 diacid가 같은 양으로 사용된 경우에, 반응하지 않은 carboxyl group의 수  $N$ 은 어떤 시간  $t$ 에 존재하는 분자의 총수가 된다. 그 이유는 단량체보다 큰 분자는 한쪽 끝에 hydroxyl group이 있고 다른 한쪽 끝에는 Carboxyl group이 있으며, diacid 단량체는 두 개의 Carboxyl group을 가지고 있는 반면에 diol 단량체는 Carboxyl group이 없기 때문이다. 그러므로 수평균중합도  $\bar{X}_n$ 는 간단히 처음 존재한 단량체 분자의 총수를 시간  $t$ 에서 존재하는 분자의 총수로 나눈 값으

로 정의된다.

$$\bar{X}_n = \frac{N_0}{N} = \frac{M_0}{M} \quad (13)$$

식(11)과 식(13)을 합치면 아래와 같이 된다.

$$\bar{X}_n = \frac{1}{(1-p)} \quad (14)$$

식(14)는 Carothers가 처음 제안하였기<sup>11)</sup> 때문에 Carothers 식이라고도 한다.

수평균분자량  $\bar{M}_n$ 은 중합체의 무게를 mole 수로 나눈 것으로 정의되며, 아래와 같이 표시된다.

$$\bar{M}_n = M_0 \bar{X}_n = \frac{M_0}{(1-p)} \quad (15)$$

윗식에서  $M_0$ 는 반복단위의 분자량의 절반이다.

식(12)와 식(14)를 합하면 아래 식이 된다.

$$2[M_0]^2 kt = \bar{X}_n^2 - \text{상수} \quad (16)$$

반응시간은 1차이고 중합도는 2차이기 때문에 중합체의 분자량은 반응초기를 제외하고는 아주 느린 속도로 일어나게 된다. 이러한 사실은 그림 1에서 쉽게 알 수 있다. 그러므로 높은 분자량을 가진 중합체를 얻기 위해서는 아주 긴 반응시간이 필요하다.

### 3-3. 외부촉매중합

적당한 반응시간에 높은 분자량을 가진 생성물을 얻기 위하여 황산과 같은 강산을 촉매로 조금 첨가하는 방법이 있다. 이러한 조건에서 식(6)의 [HA]는 촉매의 농도가 되며, 중합도중에 이 농도는 변하지 않으므로 식(6)은 아래와 같이 쓸 수 있다.

$$-\frac{d[M]}{dt} = k'[M]^2 \quad (17)$$

단, 여기에서 diol과 diacid의 농도가 같을 경우에 식(17)을 사용할 수 있다. 식(17)을 적분하여 식(11)와

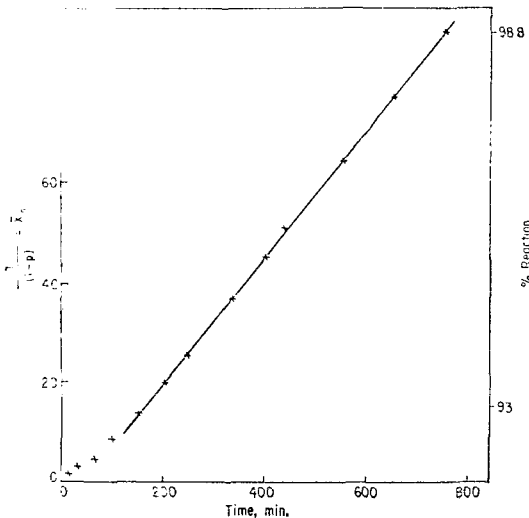


그림 2. 0.4mole% p-toluenesulfonic acid를 촉매로 한 109°C에서의 adipic acid와 diethylene glycol의 polyesterification

합치면 다음과 같다.

$$[M_0]k't = \frac{1}{(1-p)} - \text{상수} = \bar{X}_n - \text{상수} \quad (18)$$

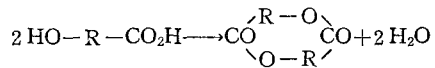
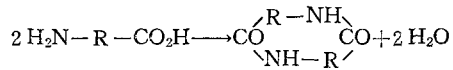
diethylene glycol과 adipic acid를 촉매로써 p-toluenesulfonic acid를 사용하여 중합한 경우를 그림 2에 주었다<sup>7)</sup>.

식(18)에서 알 수 있듯이, 중합도는 반응시간에 따라 증가한다. 또 촉매를 사용한 경우가 촉매가 없는 경우보다 훨씬 빨리 중합도가 증가한다. (그림 1과 2를 비교해 보라.) 그러므로 공업적으로는 촉매를 사용하여 축합중합을 일으킨다. 반응도가 큰 부분에서 직선이 된다는 사실은 작용기의 반응성이 분자의 크기에 무관하다는 것을 입증해 주고 있다. 그림 2에서 보면 분자량이 약 10,000에 해당하는 중합도 90까지 2차 반응으로 진행된다.

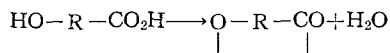
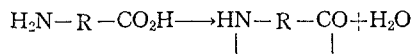
그러나 2-1절에서 말한 세가지 가정중 첫번째와 두번째 것은 타당하지 않다. 이러한 사실은 2,4-tolylene diisocyanate<sup>12)</sup>, glycerol<sup>13)</sup> 등의 축합중합에서 볼 수 있으나, 여기서는 생략하기로 한다.

### 3-4. 환형화(cyclization)

A-B 혹은 A-A와 B-B의 두 종류의 축합중합에서 환형화 반응이 가능하게 되어 직선의 중합체가 생기는 것을 혼란시킨다. amino acid나 hydroxy acid와 같은 A-B형의 단량체는 환형 2합체화(cyclic dimerization)에 의하여

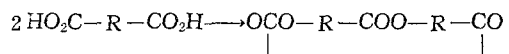
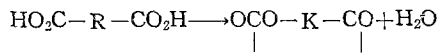


혹은 직접 단량체에서 분자내 환형화(intramolecular cyclization)에 의하여



환형 amide(lactam)이나 환형 ester(lactone)의 구조를 형성할 수 있다.

diacid와 같은 A-A형의 단량체는 아래와 같이 환형화된다.



그러나 대부분의 A-A형 단량체는 축합중합의 조건에서 서로 반응할 수 없는 작용기를 가지고 있다.

이러한 반응으로 생성된 환형화합물의 크기에 따른 열역학적 안정도는 다음과 같은 순서로 증가한다.

3, 4, 8, 9, 10, 11 < 7, 12, 12 이상 < 5 < 6

그러므로 환(ring)을 구성하는 원소가 6 개인 경우의 화합물이 가장 안정하다.

#### 4. 분자량의 조절

중합체의 신질이 분자량에 대해 크게 의존하기 때문에 특정한 분자량의 중합체만이 어떤 용도로 사용될 수 있다. 그런데 중합도는 반응시간의 함수이므로 적당한 시간에 냉각시켜 반응을 중지하여 바라는 분자량을 가진 중합체를 얻을 수 있다. 그러나 이렇게 하여 얻은 중합체는 불안정하기 때문에 좋지 못하다.

그래서, 두 단량체의 농도를 조절하여, 즉 한 단량체를 약간 과잉으로 넣어주어서 분자량을 조절한다. 이러한 경우에 중합은 한 단량체가 완전히 소모되고 모든 사슬끝에 과잉으로 들어간 작용기가 결합되는 점까지 진행된다. 즉 diamine 이 과잉으로 들어가면 모든 중합체의 말단기는 amino group 이 되고, diacid 가 과잉으로 존재하면 carboxylic group 이 되어 더 이상 중합이 진행되지 않아서 분자량을 조절할 수 있다.

또 다른 방법으로는 작은 양의 단일 작용기(monofunctional) 단량체를 부가하는 것이 있다. 예를 들면 polyamide 의 분자량을 조절하기 위해서는 acetic acid 나 lauric acid 를 사용하는데, 이런 물질을 안정제(stabilizer)라고 한다. 이러한 물질이 자라는 중합체와 반응하면 중합에 필요한 작용기를 잃어 버리게 되어 더 이상 반응이 일어나지 않으므로 분자량이 조절될 수 있다.

분자량을 조절하는 방법은 위와 같은 두 방법이 있다. 그러나, 어떤 단량체를 과잉으로 너무 많이 넣으면 중합체의 분자량이 너무 낮아질 것이다. 그러므로, 과잉으로 들어가는 단량체의 양이나 불순물로 들어가는 물질의 양과 생성되는 중합체의 분자량과의 정량적 관계를 이해할 필요가 있다.

이작용기 단량체 A—A와 B—B(diol 과 diacid 혹은 diamine 과 diacid)의 중합을 생각해 보기로 하자 A작용기와 B작용기의 수를 각각  $N_A$ ,  $N_B$  라고 하면,  $N_A$ ,  $N_B$  는 각각 존재하는 A—A, B—B 분자의 수의 두배일 것이다. 만약 B가 과잉으로 들어가 있다면 계수적 불균형도(stoichiometric imbalance)  $r$  는  $r = N_A / N_B$  로 정의된다(반드시  $r < 1$ ). 단량체 분자의 총수는  $(N_A + N_B) / 2$  즉  $N_A(1 + 1/r) / 2$  가 된다.

여기서 반응도  $p$  를 어떤 시간에 반응한 A group 의 분율로 정의하자. 그러면, 반응한 B group 은  $rp$  로 표시되고, 반응하지 않은 A 는 B group 의 분율은 각각  $(1-p)$  와  $(1-rp)$  로 표시할 수 있다. 즉 반응하지 않은 A 와 B group 의 총수는  $N_A(1-p)$  와  $N_B(1-rp)$  로 나타낼 수 있다. 중합체 사슬끝의 총수는 반응하지

않은 A 와 B group 의 총수의 합으로 주어질 수 있다. 각각의 중합체 사슬은 두개의 사슬끝을 가지고 있으므로 중합체 분자의 총수는  $[N_A(1-p) + N_B(1-rp)] / 2$  이 된다.

수평균중합도  $\bar{X}_n$  는 처음 존재하는 A—A 와 B—B 분자의 총수를 중합체 분자의 총수로 나눈 것이다.

$$\bar{X}_n = \frac{N_A(1+1/r)/2}{[N_A(1-p) + N_B(1-rp)]/2} = \frac{1+r}{1+r-2rp} \quad (19)$$

식(19)에서 두 단량체가 같은 양( $r=1.00$ )이 들어 있던 식(14)를 얻을 수 있고, 또 중합이 100% 완전히 진행되면 ( $p=1.00$ ) 아래의 식을 얻을 수 있다.

$$\bar{X}_n = \frac{(1+r)}{(1-r)} \quad (20)$$

여러 가지  $r$  과  $p$  에 대한 식(19)의 그림표를 그림 3 에 주었다.

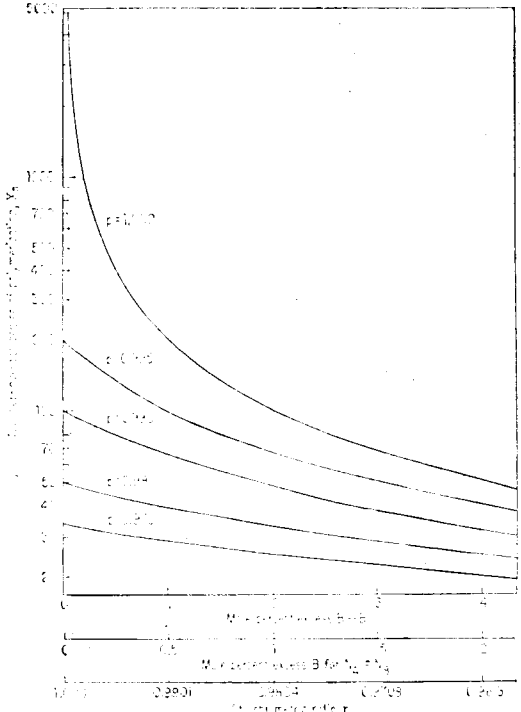


그림 3. A—A 와 B—B 의 중합에 있어서 서로 다른 반응도  $p$  에 대하여 계수비  $r$  에 대한 수평균 중합도  $\bar{X}_n$  의 의존성

위 그림에서 알 수 있듯이,  $r$  과  $p$  에 따라 생성되는 중합체의 중합도를 조절할 수 있다. 일반적으로 중합을 100%까지 진행하지 않는데 그 이유는 시간이 너무 많이 소비되기 때문이다. 마지막 몇 %의 반응을 일으키는 데에 필요한 시간은 처음부터 97~98%의 반응에 필요한 시간과 거의 같다. 그림 2를 참조하면,  $p=0.97$  ( $\bar{X}_n=33.3$ )에서  $p=0.98$  ( $\bar{X}_n=50$ )까지 반응시키는데 필요한 시간이 반응이 시작하여  $p=0.97$  까지 진행되는 데에 필요한 시간과 거의 같다는 것을 알 수 있다.

## 5. 공정 조건

축합중합에서는 다음과 같은 점을 염두에 두고 반응을 진행시켜야만 한다.

1) 높은 분자량을 가진 중합체를 얻기 위해서는 사용하는 반응물의 순도가 높아야만 한다. 그리고 분자량은 단일작용기를 가진 물질을 첨가하거나 이작용기를 가진 단량체중에 어느 하나를 과잉으로 넣어서 조절할 수 있다.

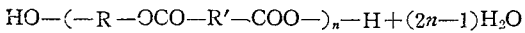
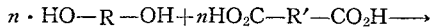
2) 반응온도가 높아야만 한다. 대부분의 축합중합은 보통의 온도에서 아주 느리게 일어난다. 그래서 150~200°C와 이 이상의 높은 온도에서는 중합속도가 빨라져 반응시간을 단축시킬 수 있다.

3) 대부분의 축합반응은 평형반응이므로 적당한 방법을 사용하여 평형을 생성물의 방향으로 이동시켜만 한다. 반응물에서 물이나 다른 작은 분자의 생성물을 제거하기 위하여 일반적으로 적당한 반응온도와 진공을 사용한다.

이러한 축합중합으로 형성되는 중합체에 대해서 간단히 알아 보자.

### 5-1. polyester

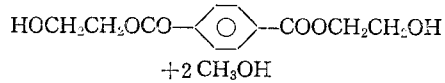
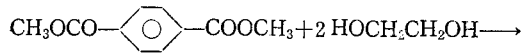
polyester는 diacid와 diol을 직접 esterification시켜 얻을 수 있다.



다른 축합중합과 마찬가지로, polyesterification도 평형반응이므로 생성되는 물을 제거하여 높은 변화율과 높은 분자량을 얻게 된다. 중합온도의 조절이 중요한데 그 이유는 diol의 dehydration과 ester pyrolysis<sup>14)</sup>와 같은 부반응을 온도를 조절하여 막을 수 있기 때문이다. 이 중합은 calcium acetate, antimony trioxide, titanium tetralkoxide와 같은 염기성 촉매도 사용되지 만<sup>15)</sup>, proton을 가진 산이나 Lewis 산도 촉매로 사용한다. 염기성 촉매는 높은 온도에서 부반응을 최소로 작게 만드는 데에 유용하다.

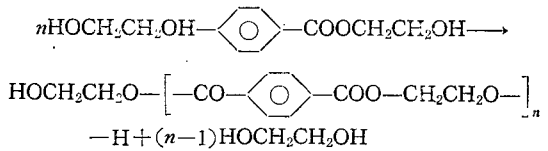
가끔 ester interchange가 polyester 제조에 가장 실체적인 반응이다. ester interchange 반응은 diacid의 직접적 esterification보다 더 빠르고, 또 diacid의 용해도가 나쁘거나 쉽게 정제되지 않는 경우에도 사용될 수 있다. methyl ester가 많이 사용되고, 반응혼합물에서 생성된 alcohol을 증류함으로써 제거하여 중합을 완결시킨다. 여러 가지의 약염기가 촉매로 사용된다<sup>15)</sup>. poly(ethylene terephthalate)는 dimethyl terephthalate와 ethylene glycol에서 두 단계의 ester interchange과 경으로 제조되며, 이 중합체는 Dacron과 Mylar의 상품명으로 시판되고 있다. 첫번 단계에서 ester interch-

ange 반응에 의해 일차적으로 bis(2-hydroxyethyl)terephthalate가 생성되며



이와 함께 이량체, 삼량체와 사량체가 약간 생성된다. 반응은 165~230°C에서 진행되며 methanol은 계속적으로 증류하여 뽑아낸다.

두번째 단계에서는 온도를 약 260°C로 올리고, 중합은 아래와 같이 진행된다

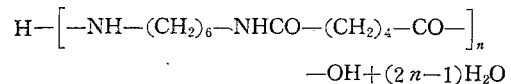
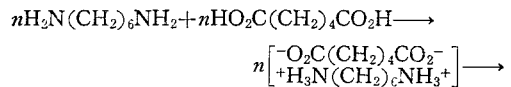


ethylene glycol은 감압에 의해 회수하여 다시 반응물로 부가된다. 높은 분자량의 중합체를 얻기 위해서는 ethylene glycol을 완전히 제거해야만 한다. 만약 ethylene glycol이 제거되지 않으면, 평형이 아주 낮은 반응도(대략  $p < 0.7$ )에서 이루어져서 아주 낮은 분자량을 가지게 된다(그림 3 참조).

### 5-2. polyamide

polyamide의 제조는 polyester의 제조와는 다른 경로에 의한다. 중합반응은 여러 가지가 가능하나, polyamide는 보통 diacid를 diamine으로 직접 amidation하거나 혹은 amino acid의 self-amidation에 의하여 제조된다. poly(hexamethylene adipamide)는 nylon 6.6로 가장 잘 알려진 것으로 hexamethylene diamine과 adipic acid에서 만들어 진다.

위의 두 물질은 nylon salt를 형성하며, 중합은 약 15기압의 압력하에서 salt의 60~80%의 수용액을 약 200°C로 가열하여 진행된다.



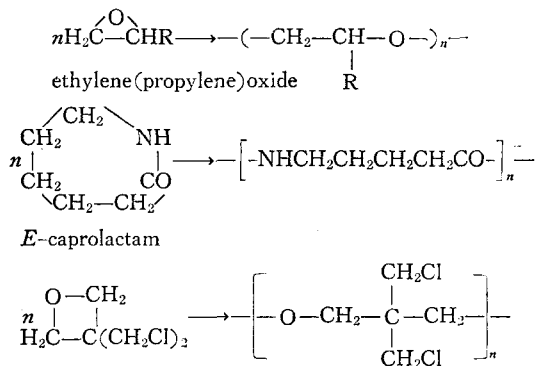
polyester의 제조와 달리, polyamidation은 촉매가 필요하지 않다. 더구나, amidation 반응의 평형은 대단히 나람직하며 중합은 부산물인 물을 제거하지 않고 약 80~90%의 변화율로 진행된다. 그리고 온도를 270~300°C로 올리고 증기를 계속하여 뽑아내던 중합은 거의 완전히 진행된다. 중합의 첫번 단계는 용액반응이며, 두번째 단계에서는 반응온도가 polyamide의 녹는

점보다 더 높기 때문에 용융중합(melt polymerization)이 된다.

## II. 개환중합(ring-opening polymerization)

### 1. 서론

cyclic ether, amide, siloxane 등과 같은 환형 단량체가 중합하여 사슬모양의 중합체가 되는 반응을 개환중합이라고 하며, 공업적으로 흥미가 있는 것이다. 그 보기로는 다음과 같은 것이 있다.



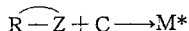
### 3,3-bis(chloromethyl)oxetane

이와 같이 여러 가지 종류가 있으나 여기에서는 cyclic ether와 cyclic amide의 개환중합에 대해서만 얘기하겠다.

### 2. 일반적 특징

여러 가지의 환형 단량체가 개환반응에 의해 중합될 수 있다<sup>16)</sup>. 어떤 특정한 환형 단량체에 대한 중합의 용이도는 작용기의 반응성, 사용한 촉매, 환의 크기 등에 의존한다. 이들 인자중 환의 크기가 가장 큰 영향을 가지며, 단량체의 반응성에 대한 환의 크기의 영향은 환형화(I의 3~4절)가 용이한 순서와 반대의 순서를 가진다. 즉 3, 4, 7~11개의 구성원소를 가진 환은 중합성이 크며, 5, 6개의 구성원소를 가진 환은 낮은 중합성을 가지고 있다.

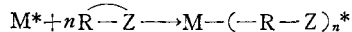
개환중합은 분자상태의 촉매와 이온촉매로 개시된다. 개시반응은 사용된 촉매에 따라 이온이나 분자인 개시물질 M\*를 형성하면서 환이 깨어지게 되는 것이다.



윗 식에서 Z는 단량체중에 있는 작용기이며, C는 개시제이다. 이온개환중합은 Na, RO<sup>-</sup>, HO<sup>-</sup>, H<sup>+</sup>, BF<sub>3</sub> 등의 촉매에 의해 개시된다. 분자 모양의 촉매중에 대

표적인 것은 물이나, 보통 분자상태의 촉매보다 이온촉매가 보다 더 반응성이 크다. 그러므로, 대부분의 경우에는 강한 이온성 개시제를 사용하며, 이온개환중합은 이온중합(본 강좌(II))의 특성을 많이 가지고 있다.

개시물질 M\*는 많은 단량체분자와 개환부가를 일으켜

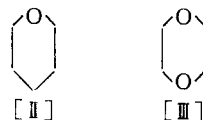


이러한 사슬성장과정은 vinyl 단량체의 부가중합과 많이 닮았다. 단량체보다 큰 물질은 자라는 사슬과 반응하지 않고 단량체는 성장과정에서만 부가된다.

### 3. Cyclic ether

ether 결합은 강하고 Lewis 개념에 의하면 염기성이므로 cyclic ether의 개환중합은 양이온 물질로 가능하다. 이러한 일반론에서 epoxide(3-membered oxide)는 제외되어 양이온이나 음이온 개시제에 의하여 중합되는데, 그 이유는 작은 3-membered 환에 strain이 크게 작용하기 때문이다.

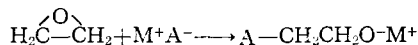
cyclic ether의 구성원소가 5개 이하나 6개 이상인 것은 비교적 쉽게 중합이 된다. 그러나 5-membered cyclic ether는 중합되기가 어려우며, 치환된 5-membered cyclic ether는 반응성이 비교적 작아서 2-methylhydrofuran은 중합하지 않는다. 그리고 6-membered cyclic ether인 tetrahydropyran[II]이나 1,4-dioxane[III]은 반응성이 전무하다.



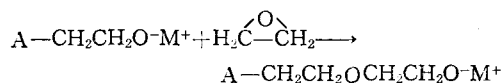
#### 3-1. epoxide의 음이온중합

##### 1) 반응특성

ethylene oxide나 propylene oxide와 같은 epoxide의 음이온중합은 hydroxide, alkoxide, metal oxide, organometallic compound, 여러 가지 염기 등에 의해 개시될 수 있다<sup>17)18)</sup>. 즉 ethylene oxide는 촉매 M<sup>+</sup>A<sup>-</sup>에 의해 개시반응과



성장반응을 일으킨다.



대부분의 epoxide 중합은 정지제(terminating agent)를 넣어 주지 않으면 정지반응이 일어나지 않는 living polymerization의 특성을 가지고 있다.

epoxide의 음이온중합에서 중합속도와 중합도의 표시법은 living polymerization에서 볼 수 있는 것과 상

당히 많았다. sodium methoxide 를 촉매로 한 ethylene oxide 의 중합에서<sup>19)</sup>, 중합속도는 아래와 같이 주어진다.

$$R_p = \frac{-d(2H_2O)}{dt} = k_p [CH_3O-Na^+] [C_2H_4O] \quad (21)$$

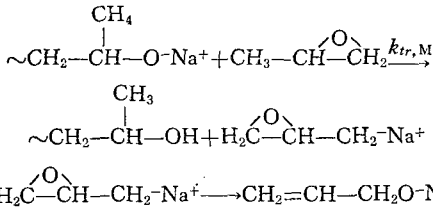
중합체의 분자량이 radical 중합의 경우처럼 반응동안에 거의 일정한 경우도 있지만<sup>20)</sup>, 보통의 경우처럼 중합도중에 분자량이 변화율에 따라 천천히 증가한다. 이러한 경우에 어떤 시간  $t$  에 있어서의 중합도는 반응한 단량체의 농도를 초기의 촉매농도로 나눈 것으로 주어진다.

$$\begin{aligned} \bar{X}_n &= \frac{[C_2H_4O]_0 - [C_2H_4O]_t}{[CH_3O-Na^+]_0} \\ &= \frac{[M]_0 - [M]_t}{[C]} \end{aligned} \quad (22)$$

여기서 첨자 O은 초기상태를, 첨자 t는 시간  $t$  에서의 상태를 나타낸다.

## 2) 단량체로 사슬이동(chain transfer)

epoxide 의 중합에서 얻은 중합체의 분자량은 대단히 작아 보통 5,000 이하인 것이 많다. 이러한 현상은 음이온 성장반응에 대한 epoxide 의 반응성이 비교적 낮기 때문이며, 또 단량체와 반응하여 사슬이동이 일어나기 때문에 생긴다. 사슬이동은 propylene oxide 와 같이 치환기를 가진 ethylene oxide 에 있어서 특히 뚜렷하게 일어난다<sup>21)22)</sup>. 사슬이동반응은 alkyl 치환기에서 수소를 뽑아내고, 즉시 아주 빠른 속도로 환이 부셔서 allyl ether anion 을 형성한다.



$\bar{X}_n$  에 대한 단량체로의 사슬이동의 영향을 수학적으로 취급하는 것은 알 강좌에서 애기한 radical 이나 이온중합에서의 사슬이동을 표시한 것과 다르다. 단량체가 소모되는 속도는 성장속도와 사슬이동반응의 속도의 합으로 주어질 수 있다.

$$\frac{-d[M]}{dt} = (k_p + k_{tr,M}) [M] [C]_0 \quad (23)$$

중합체 사슬의 농도  $[N]$  의 증가는 사슬이동반응의 속도로 주어진다.

$$\frac{d[N]}{dt} = k_{tr,M} [M] [C]_0 \quad (24)$$

식(24)을 식(23)으로 나누고  $C_M = k_{tr,M}/k_p$  를 대입한 뒤 적분하면 다른 식을 얻을 수 있다.

$$[N] = [N]_0 + \frac{C_M}{1+C_M} ([M]_0 - [M]) \quad (25)$$

여기서  $[N]_0$  는 사슬이동이 없을 때의 중합체 사슬의 농도이다.

사슬이동이 없을 때의 중합도  $(\bar{X}_n)_0$  와 사슬이동이 있을 때의 중합도  $\bar{X}_n$  은 각각 아래와 같다.

$$(\bar{X}_n)_0 = \frac{[M]_0 - [M]}{[N]_0} \quad (26)$$

$$\bar{X}_n = \frac{[M]_0 - [M]}{[N]} \quad (27)$$

식(25), (26), (17)을 합하면 다음과 같다.

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{1}{(\bar{X}_n)_0} + \frac{C_M}{1+C_M} \quad (28)$$

식(28)은  $1/\bar{X}_n$  과  $1/(\bar{X}_n)_0$  를 plot 하면 절편이  $C_M/(1+C_M)$  인 직선이 된다는 것을 의미한다. 그림 4는 sodium methoxide 에 의해 propylene oxide 를 중합시킬 때의 plot 을 나타낸 것이다.

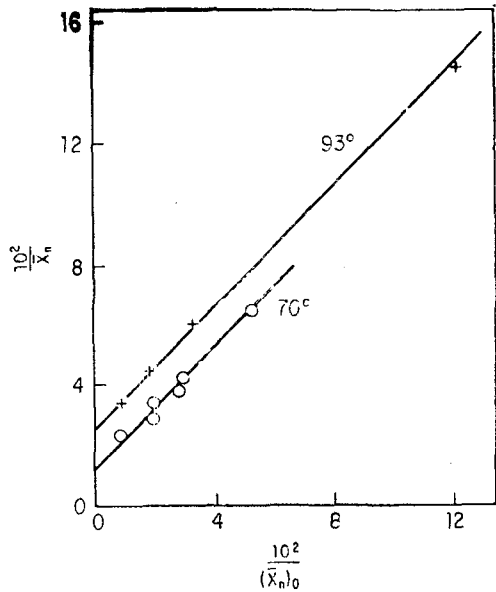


그림 4. sodium methoxide 를 사용하고 dioxane 중에서 propylene oxide 를 70°C 와 93°C 에서 중합할 때에 단량체로의 사슬이동의 영향<sup>21)</sup>

단량체 사슬이동장수는 70°C 때 0.013, 93°C 때는 0.27 이 된다.

## 3-2. 양이온중합

cyclic ether 의 양이온중합에 있어서 성장반응은 3차의 oxonium ion 을 거쳐 진행되며, 3,3-bis(chloromethyl) oxetane 의 경우에 아래와 같이 진행된다.



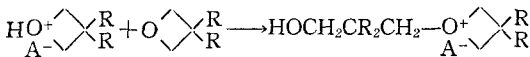
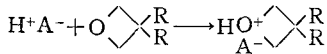
여기서  $R=CH_2Cl$  이고,  $A^-$ 는 짝이온(gegen-ion)이다. 성장반응은 oxonium ion의  $\alpha$ -탄소에 단량체의 산소가 친핵공격을 하여 일어난다.

1) 개시반응

더러 가지 촉매가 사용되는데<sup>16), 18), 23), 24)</sup>, 이들에 대해 간단히 알아 보자.

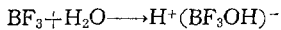
① proton을 가진 산

황산, trifluoroacetic acid, fluorosulfuric acid 등과 같은 강산은 cyclic ether의 중합을 개시한다.



② Lewis acid

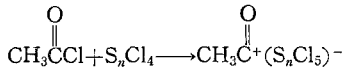
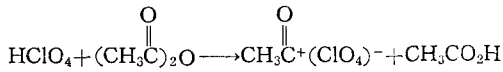
$BF_3$ 와  $S_nCl_4$ 와 같은 Lewis acid도 중합을 개시시키나, 공촉매(cocatalyst)로써 물과 같은 물질이 필요하다.



생성된 촉매-공촉매의 염은 위 반응과 같은 모양으로 개시반응을 일으킨다.

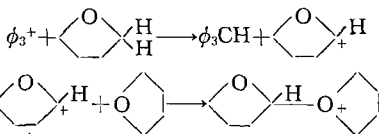
③ carbonium ion

carbonium ion도 위의 반응식과 똑같이 ( $H^+A^-$  대신에  $R^+A^-$ ) 개시반응을 일으키며, 이러한 carbonium ion은 아래와 같이 생성되거나



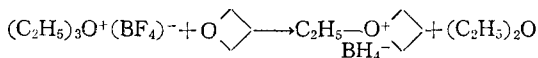
혹은 다른 여러 가지 반응을 이용하여 만들어진다<sup>24), 25)</sup>.

개시반응은 단량체에 carbonium ion이 부가하지 않고, 단량체에서 hydride를 뽑아내어 진행된다<sup>20)</sup>.  $\phi_3C^+(SbCl_6)^-$ 를 사용한 tetrahydrofuran(THF)의 중합에서 아래와 같이 진행된다.



④ oxonium ion

triethyloxonium tetrafluoroborate( $(C_2H_5)_3O^+(BF_4)^-$ )와 같은 3차의 oxonium ion도 cyclic ether의 중합을 개시시킨다<sup>24)</sup>.



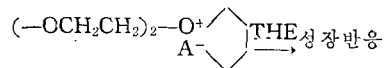
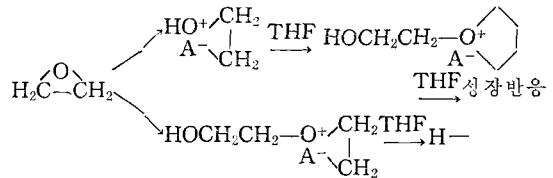
⑤ 유기금속촉매

diethylzinc, triethylammonium과 같은 유기금속화합

물도 촉매로 사용되며<sup>27), 28), 29)</sup>, 보통 물이나 alcohol의 존재하에서 이용된다.

⑥ 촉진제(promoter)

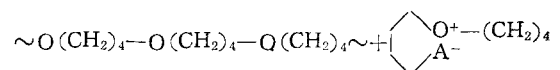
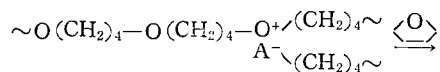
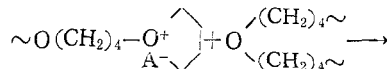
공촉매와 함께 Lewis acid와 반응성이 있는 cyclic ether(epoxide 혹은 oxacyclobutane)를 합하면 비교적 반응성이 작은 THF와 같은 cyclic ether의 중합을 개시시킬 수 있다<sup>23), 26)</sup>. 개시반응은 개시물질로써 실제로 행동하는 반응성을 가진 ether의 2차와 3차의 oxonium ion의 형성에 기인된다고 생각된다. THF의 중합에서 epoxide를 사용한 경우에 다음과 같이 개시반응이 일어난다.



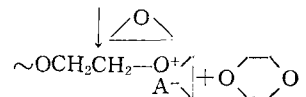
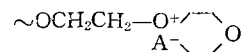
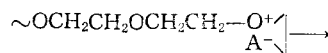
촉매계의 한 구성성분으로 사용되는 반응성이 있는 cyclic ether를 촉진제라고 하며, 물론 중합하려는 cyclic ether에 비해 작은 양을 사용한다.

2) 정지반응

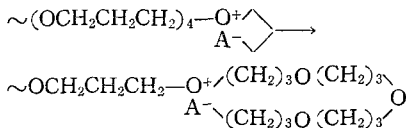
정지반응은 여러 가지가 있으며, alkene의 양이온중합에서의 반응과 비슷하다. 그 전형적인 것으로는 중합체로 사슬이동을 생각할 수 있다. 이 반응은 성장 중심(oxonium ion)과 중합체 사슬의 ether oxygen 사이에서 alkyl exchange가 일어나는 것이다.



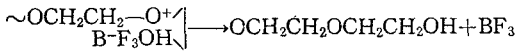
ethylene oxide의 양이온중합은 특히 흥미로운데, 그 이유는 중합체-단량체의 평형이외에 중합체-환형이량체의 평형도 존재하기 때문이다. 이러한 사실은 ethylene oxide의 중합과 poly(ethylene oxide)의 해중합에서 1,4-dioxane이 생성되는 것에서 알 수 있다<sup>16) 18)</sup>.



oxacyclobutane은 아래와 같이 16-membered oxonium ion을 형성하는데, 이 이온은 안정하여 더 이상 중합을 하지 못한다.

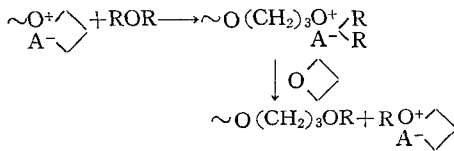


정지반응은 짝이온이나 짝이온에서 생긴 음이온과 oxonium ion이 반응하여 일어나기도 한다. 이러한 짝이온에서 생긴 음이온의 이동반응은 짝이온의 안정도에 의존한다.



즉 (PF<sub>6</sub>)<sup>-</sup>와 (SbCl<sub>6</sub>)<sup>-</sup>와 같은 짝이온은 halide ion의 이동반응에 의해 정지반응을 일으키는 경향이 작으나, aluminium과 tin의 halide는 이 경향이 컸으며, (BF<sub>4</sub>)<sup>-</sup>은 (FeCl<sub>4</sub>)<sup>-</sup>는 중간정도이다<sup>16, 18, 30</sup>.

또 공촉매(물이나 alcohol)과의 사슬반응에 의한 정지반응도 있다. 예를 들면 acrylic ether는 아래와 같이 반응한다<sup>31</sup>.



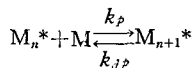
### 3) 반응속도론

cyclic ether의 양이온중합에서도 축합중합에서와 같이 중합체의 크기가 변화함에 따라 증가한다. 이러한 양이온개환중합에 대한 속도식은 여러 가지 형태가 있다. 정지반응이 거의 없는 경우에는 아래와 같이 중합속도가 표시되며

$$R_p = k_p[M^*][M] \quad (29)$$

여기서 [M\*]은 성장하는 oxonium ion의 농도이다.

정지반응이 없고 성장-해성장(depropagation) 평형을 가진 개환중합은 여러 가지로 서술된다<sup>28, 29</sup>. 성장-해성장 평형은 아래와 같이 표시된다.



중합속도는 성장속도와 해성장속도의 차이로 주어지며,

$$R_p = \frac{-d[M]}{dt} = k_p[M^*][M] - k_{dp}[M^*] \quad (30)$$

평형에서는 중합속도가 0이 되므로 식(30)은 다음과 같이 된다.

$$k_p[M]_e = k_{dp} \quad (31)$$

여기서 [M]<sub>e</sub>는 평형단량체농도(equilibrium monomer concentration)이다. 식(30)과 (31)을 합하면 중합속도는 아래와 같이 나타낼 수 있으며,

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p[M^*]([M] - [M]_e) \quad (32)$$

이것을 적분하며 식(33)을 얻을 수 있고 여기서 [M]<sub>0</sub>는 초기의 단량체농도이다.

$$\ln\left(\frac{[M]_0 - [M]_e}{[M] - [M]_e}\right) = k_p[M^*]t \quad (33)$$

평형단량체농도 [M]<sub>e</sub>는 직접 분석하거나 혹은 중합속도와 초기의 단량체농도를 plot하여 그 절편에서 구할 수 있다.

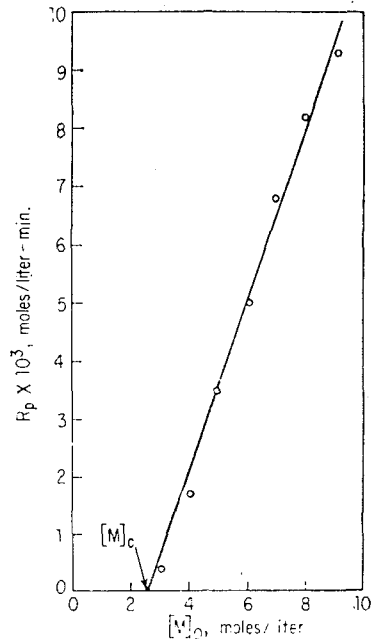


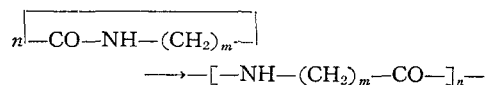
그림 5. 0°C, dichloroethane 중에서도 THE를 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>O<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup> 촉매하에서 중합할 때의 평형단량체농도의 결정<sup>32</sup>

그림 5는 개시제로 triethyloxonium tetrafluoroborate를 사용하여 0°C에서 dichloroethane을 용매로 THF를 중합한 경우<sup>32</sup>의 plot이다. 식(33)에서 알 수 있듯이, 중합 data를 시간에 대해 plot하면 직선이 될 것이며 그 기울기는 k<sub>p</sub>[M\*]이다(그림 6).

그림에서 알 수 있듯이, 직선이 되지만 초기부분(변화율 5% 이하)에서는 그렇지 않다. 그 이유는 성장물질의 농도가 증가되는 데에 필요한 유도기간(induction period)가 존재하기 때문이다.

### 4. cyclic amide

cyclic amide의 중합은 덩기, 양이온 및 물 등에 의해 개시될 수 있다.



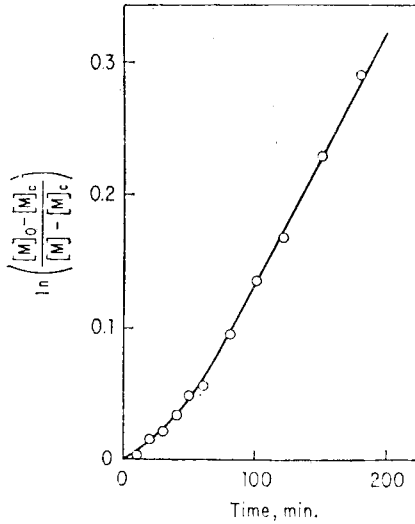
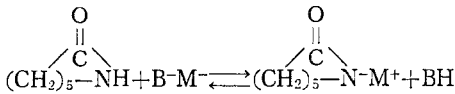


그림 6. 0°C에서 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Al-H<sub>2</sub>O에 의하여 THF를 중합할 때 단량체의 감소, 식(33)의 plot<sup>29)</sup>

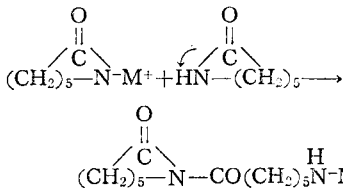
여기서는 주로 lactam에 대해 얘기하겠다. 이들 중 nylon 6의 원료인 *E*-caprolactam의 중합에 대해서선 참고문헌(33)에 상세히 게재되어 있다.

#### 4-1. 음이온중합

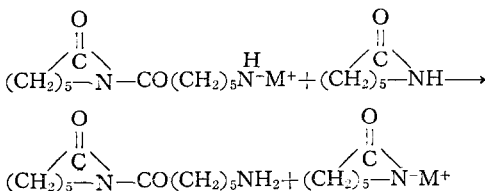
alkali 금속, metal hydride, metal amide 등과 같은 강염기는 lactam의 중합을 개시한다<sup>16)</sup>.



이렇게 생성된 lactam 음이온은 단량체와 반응하여 1차 amine 음이온을 형성하는데



이것은 안정하지 않아 즉시 단량체와 반응하여 imide dimer인 *N*-caproylcaprolactam과 lactam anion을 생성한다.



imide dimer가 중합에 필요한데, 그 이유는 amide 결

합은 충분히 electron-deficient가 아니기 때문이다. imide dimer에서 amide nitrogen에 붙어 있는 carbonyl group은 amide 결합의 electron-deficiency를 증가시켜 친핵성인 lactam anion의 공격에 대한 amide ring의 반응성을 증가시킨다. 신장반응은 아래와 같이 진행된다.

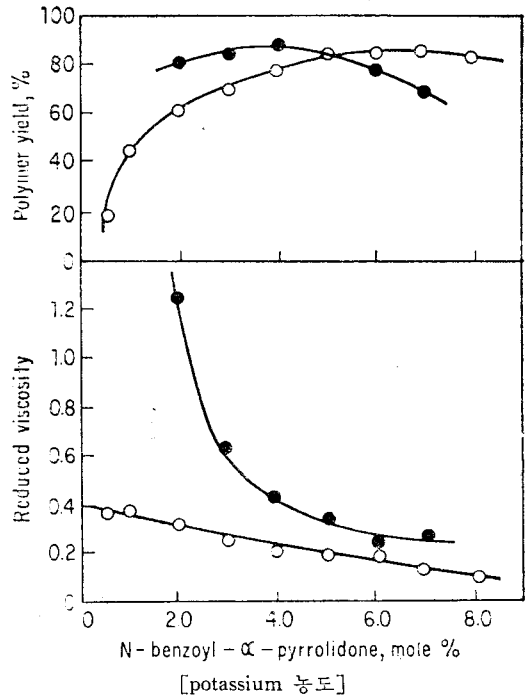
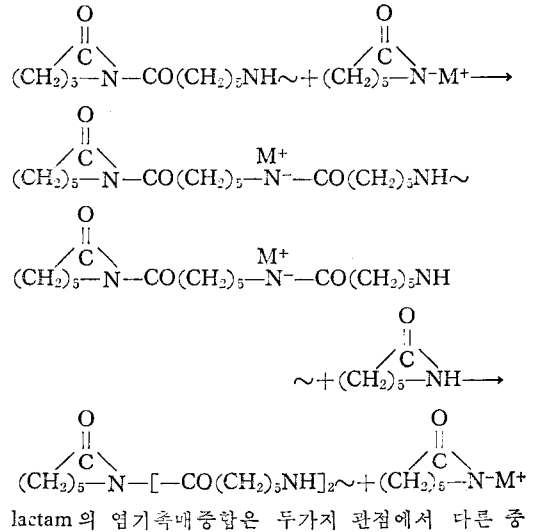


그림 7. *N*-benzoyl- $\alpha$ -pyrrolidone과 potassium을 사용하여 40°C에서  $\alpha$ -pyrrolidone을 중합할 때 사용한 촉매농도와 수율 및 중합체 크기와의 관계<sup>35)</sup>



$n$  인 성장사슬의 농도  $[M_n^+]$ 는 아래와 같고

$$[M_n^+] = K_i [C]_c [M]_c (K_p [M]_c)^{n-1} \quad (34)$$

$C$ 는 촉매(물)이며, 첨자  $C$ 는 평형농도를 나타낸다. 그러면 중합체분자의 농도  $[N]$ 은 식(34)를 모든 크기에 대해 합한 것이 되며,

$$[N] = \sum_{n=1}^{\infty} (M_n^+) = \frac{K_i [C]_c [M]_c}{1 - K_p [M]_c} \quad (35)$$

중합체에 들어 있는 단량체의 총농도  $[W]$ 는 다음과 같다.

$$[W] = \sum_{n=1}^{\infty} n [M_n^+] = \frac{K_i [C]_c [M]_c}{(1 - K_p [M]_c)^2} \quad (36)$$

중합체의 중합도는 식(37)과 같다.

$$\bar{X}_n = \frac{[W]}{[N]} = \frac{1}{1 - K_p [M]_c} \quad (37)$$

단량체의 촉매의 초기농도(첨자  $\circ$ 으로 표시)는 아래와 같이 표시할 수 있고

$$[M]_o = [M]_c + [W] \quad (38)$$

$$[C]_o = [C]_c + [N] \quad (39)$$

식(36)과 (38)을, 식(35)와 (39)를 합하면 다음 식을 얻을 수 있다.

$$[M]_o = [M]_c (1 + K_i \bar{X}_n^2 [C]_o) \quad (40)$$

$$[C]_o = [C]_c (1 + K_i \bar{X}_n [M]_o) \quad (41)$$

식(37)과 (39)를 합하면 식(42)가 생긴다.

$$\bar{X}_n = \frac{[M]_o - [M]_c}{[C]_o - [C]_c} \quad (42)$$

분자량은  $K_i$ 와  $[C]_c$ 를 감소시키수록 또  $K_p$ 와  $[M]_o$ 를 증가시키수록 커진다. 이러한 사실을 그림 8에서 볼 수 있다<sup>41)</sup>.

#### 4-4. 반응성

중합에 대한 lactam의 반응성은 ring의 안정도와 개스반응의 형태에 따라 다르다. ring의 안정도는 3-4 절에서 얘기한 바와 같은 순서를 가지고 있으나 개스반응의 형태에 따라 표 2에서 볼 수 있는 것과 같은 순서를 가진다<sup>42), 43), 44)</sup>.

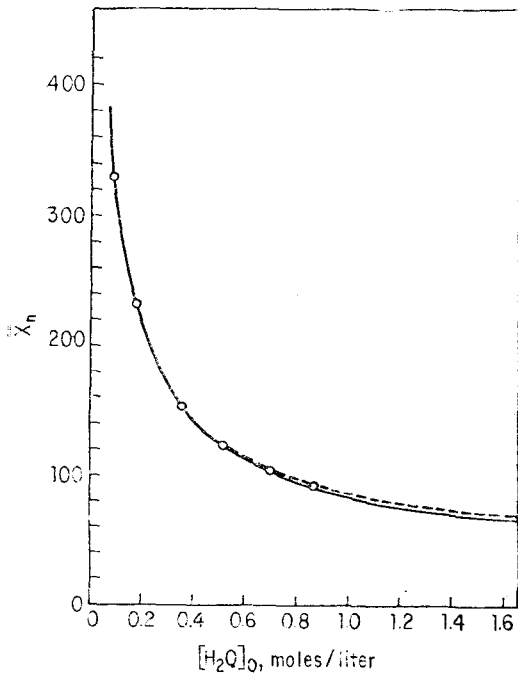
표 2. ring 크기와 lactam의 중합반응성

개시반응 형태	반응성 순서	참 고 문 헌
음이온	$7 \geq 5 > 6$	(43)
HCl	$8 > 7 > 11 \gg 5, 6$	(44)
물	$7 > 8 \geq 9 \gg 5, 6$	(42)

치환기를 가진 cyclic amide는 치환되지 않은 단량체에 비하여 반응성이 감소하며<sup>42)</sup>, 그 영향은 ring의 크기가 감소하거나 혹은 치환기가 절소에 있는 경우가 더 뚜렷하다.

#### 참고 문헌

- 1) W.H. Carothers, J. Am. Chem. Soc., **51**, 2458(1929).
- 2) P.J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Chap. II, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953.
- 3) B.V. Bhide and J.J. Sudborough, J. Indian Inst. Sci., **8A**, 89 (1925).
- 4) L. Rand, B. Thir, B. Thir, S.L. Reegen, and K.C. Frisch, J. Appl. Polymer Sci., **2**, 1787 (1965).
- 5) E. Rabinowitch, Trans. Faraday Soc., **33**, 1225 (1937).
- 6) I. Vancso-Szmercsanyr and E. Makay-Bodi, Eur. Polym. J., **5**, 145, 155 (1969).
- 7) D.H. Solomon, J. Macromol. Sci-Revs. Macromol. Chem., **CI(1)**, 197 (1967).
- 8) A. Tang and K. Yao, J. Polymer Sci., **35**, 219 (1959).
- 9) P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc., **61**, 3334 (1939).
- 10) M. Imoto and T. Tanigaki, J. Chem. Soc., Ind. (Kogyo Kagaku Zasshi), **66**, 517 (1963).
- 11) W.H. Carothers, Trans. Faraday. Soc., **32**, 39 (1936).
- 12) E.G. Lovering and K.J. Laidler, Cam, J. Chem.,



— 실험곡선      ..... 이론곡선  
 그림 8. 220°C,  $\epsilon$ -caprolactam의 중합에서 물의 초기농도와 중합도와의 관계<sup>41)</sup>

- 40, 31 (1962).
- 13) R.H. Kienje, P.A. Van der Meulen and F.E. Pekte, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 2258 (1939).
- 14) R.W. Lenz, "Organic chemistry of Synthetic High Polymers", Chaps. 4~8, Interscience Publishers, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1969.
- 15) R.E. Wilfong, *J. Polymer Sci.*, **54**, 385 (1961).
- 16) R.A. Patsiga, *J. Macromol. Sci.-Revs. Macromol. Chem.*, **C1(2)**, 223 (1967).
- 17) A.E. Gurgiolio, *J. Macromol. Sci.-Revs. Macromol. Chem.*, **1(1)**, 39 (1966).
- 18) J. Furukawa and T. Saegusa, "Polymerization of Aldehydes and Onides", Chaps. III-III, Interscience Publishers, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1963.
- 19) G. Gee, W.C.E. Higginson and G.T. Merrall, *J. Chem. Soc.*, 1345 (1959).
- 20) E.C. Steine, R.R. Pelletier and R.O. Trucks, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4678 (1964).
- 21) G. Gee, W.C.E. Higginson, K.J. Taylor and M. W. Trenholme, *J. Chem. Soc.*, 4298 (1961).
- 22) W.H. Snyder and A.E. Meisinger, Jr., *Polymer Preprints*, **9(1)**, 382 (1968).
- 23) R.C. Burrows, *ibid.*, **6(2)**, 600 (1965).
- 24) H. Meerwein, D. Delfs and H. Morshel, *Angew. Chem.*, **72**, 927 (1960).
- 25) C.E.H. Bawn, R.M. Bell and A. Ledwith, *Polymer*, **6**, 95 (1965).
- 26) I. Kuntz, *J. Polymer Sci.*, **A-1(5)**, 193 (1967); *Polymer Preprints*, **9(1)**, 398 (1968).
- 27) T. Tsuruta, S. Inoue and K. Tsubaki, *Makromol. Chem.*, **111**, 235 (1968).
- 28) H. Imai, T. Saegusa, S. Matsumoto, T. Tadasa and J. Furukawa, *ibid.*, **102**, 222 (1967).
- 29) T. Saegusa, H. Imai and S. Matsumoto, *J. Polymer Sci.*, **A-1(6)**, 459 (1968).
- 30) M.P. Dreyfuss and P. Dreyfuss, *J. Polymer Sci.*, **A-1(4)**, 2179 (1966).
- 31) I. Penczek, Y.N. Sazanov and S. Penczek, *Makromol. chem.*, **100**, 159 (1967).
- 32) D. Vofsi and A.V. Tobolsky, *J. Polymer Sci.*, **A3**, 3261 (1965).
- 33) 安泰玩, 化學과 工業의 進步, **10**, 95 (1970)
- 34) M. Sywarc, *Pure and Appl. chem.*, **12(1)**, 127 (1966) *Fortschr. Hochpolymer. Forsch. (Advan. Polymer Sci.)*, **4**, 1 (1965)
- 35) H. Tani and T. Konomi, *J. Polymer Sci.*, **A-1(4)**, 301 (1966)
- 36) V.S. Doubravsky and F. Gileji, *Makromol. Chem.*, **54**, 183 (1962).
- 37) T. Kagiya, H. Kishimoto, S. Narisawa and K. Fukui, *J. Polymer Sci.*, **A3**, 145 (1965)
- 38) J.H. Hay, *ibid.*, **B5**, 577 (1967).
- 39) A.J. Amass and J.N. Hay, *makromol. chem.*, **103**, 244 (1967).
- 40) A.V. Tobolsky, *J. Polymr Sci.*, **25**, 220 (1957).
- 41) A.V. Tobolsky and A. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2302 (1959); **82**, 289 (1960).
- 42) R.C.P. Cubbon, *Makromol. Chem*, **80**, 44 (1964).
- 43) N. Yoda and A. Miyake, *J. Polymer Sci.*, **43**, 117 (1960).
- 44) N. Okata, *ibid.*, **A1**, 3151 (1963).

## <TOPICS>

### 고무용 카아본 블랙 需要 逼迫深刻化

요사이 需要逼迫化 傾向이 濃厚한 고무용 카아본 블랙은 지난 해 9월을 契기로 供給不足의 深刻化가 必至의 情勢로 되었다. 이는 18個月만에 對前年同期比 8% 臺의 伸張(生産量)을 回復한 고무製品이 앞으로 경기의 回復을 背景으로 單純한 伸張을 나타내리라고 보이는 反面, 東海電極,旭키아본 等 Maker 各社의 供給力은 月間 2萬7千屯弱이 限度이고 需要最盛期の 9~12 月에는 月間 2千屯 前後의 供給不足이 必然的이라고 보기 때문이다.

이러한 情勢를 감안하여 Maker 各社는 7 月부터 kg 당 3圓의 價格修正을 劃策하고 있다 한다.

—工業材料 1972 年 9 月號에서—

### 船舶用에 적합한 不燃性 接着劑

剛性的 사브스트레이트에 柔軟한 材料를 接着하는 樹

脂強化不燃性 콘택트接着劑가 美國의 Swift Chemicals Co.에서 發表되었다. 이는 鹽素化한 溶媒를 利用한 엘라스토타머系 接着劑로서, 그라스強化프라스틱의 보드의 內裝으로서 鹽布를 接着하기 爲해 開發된 것이지만, 金屬, 木材, 하이드로보이드, 파치클보이드에 硬質及 軟質의 우레탄폼이나 폼라바 等を 接着할 수 있다. 그리고 乾燥하여 硬化하면 難燃性인 것이 된다.

이 新接着劑는 鹽水, 油 그리스 및 洗劑에 對하여 훌륭하게 잘 견디기에 特別히 船舶用에 적합하다 紫外線 外 심한 氣候의 變化에도 잘 견딘다. 그리고 流動성이 뛰어나기 때문에 보통의 吹付機로서 使用可能하다. 1 개론 있으면 4~5밀리 두께로 300~400平方 feet 를 칠할 수 있다.

—Material Engineering—美—1972. 6 月에서—