

포스파젠 탄성체의 합성 및 응용

吳 相 澤*
趙 元 濟

1. 서 언

Polyphosphazene은 펜실버니아 주립대학에서 최초로 개발하였으며 Firestone사에서 상업화시켰다. 무기고무라고 불리우는 이 재료는 광범위한 온도범위와 난연성을 가지는 탄성체로써 주 사슬이 인과 질소로 이루어진 특이한 중합체이다. 이것은 hexachlorocyclotriphosphazene의 개환중합^(1,4)에 의하여 인 및 질소 원자들이 서로 번갈아가면서 이루어진 매우 유연한 사슬을 가지고 있으며 인에 붙어있는 2개의 치환기형태를 변화시켜서 다양한 벌크성질 및 용해도를 가지는 여러가지의 polyphosphazene을 만든다.

Organophosphazene 탄성체는 연료 라이닝, 호스, 가스켓 및 O-링 그리고 비가연성 고무발포체로 개발되었으며 고온용 접착제⁽⁵⁾ 및 복합재료⁽⁶⁾의 기질재료로서 중요한 cyclophosphazene 수지에 관해 연구가 진행되고 있다. 또한 phosphazene 중합체 중에서 가장 유용한 것은 불소가 치환된 중합체로써 $-95 \sim 270^{\circ}\text{C}$ 의 온도영역에서 탄성을 가지며 chloroform이나 THF와 같은 유기용매에 녹으며 압출과 solution casting에 의해 섬유 및 필름을 만들수 있다. 그리고 내화성이 요구되는 유체용품에는 fluoroalkoxy 및 aryloxy가 혼합 치

환된 환형 phosphazene이 관심의 대상이 되고 있다⁽⁷⁾

최근에는 미생물에 의해 분해 가능한 고분자, 특히 서서히 분해되는 혈액 상용성의 이식 조직의 재료로 사용가능하다고 제시되고 있다.

본 모문에서는 phosphazene 탄성체의 용융 및 용액중합 기술, 특히 중합체의 성질에 있어서 향상된 전환율 및 재현성을 나타내는 촉매의 역할과 여러가지 회석용액 기술에 의한 사슬구조, 분자량 및 중합체의 생성율에 관하여 고찰하고자 한다.

2. Poly(dichlorophosphazene)의 합성

Phosphorus pentachloride와 ammonium chloride가 반응하여 일련의 환형 무기화합물, $[(\text{NPCl}_2)_n]$, $n=3,4,5,6, \dots$ 을 생성한다. 이 반응을 Fig.1에 나타내었다. 주요 생성물은 환형의 삼중체이며 hexachlorocyclotriphosphazene이라고 불리운다. 이것은 녹는점이 114°C 이며 유기용매에 용해가능한 흰색의 결정성 고체이다.

Phosphazene 중합체의 제법에 관한 가장 용이한 방법(Fig.2)으로는 hexachlorocyclotriphosphazene (I)의 개환중합에 의하여 개환된 poly(dichlorophosphazene) (II)을 만드는 것이며 연이어 유기 진핵체를 사용하여 염소원자를 직접 치환시켜 가수분해에 안정한 중합체(IV, V, VI)를 만들수 있다.

* 한국신발연구소
부산대학교 고분자공학과

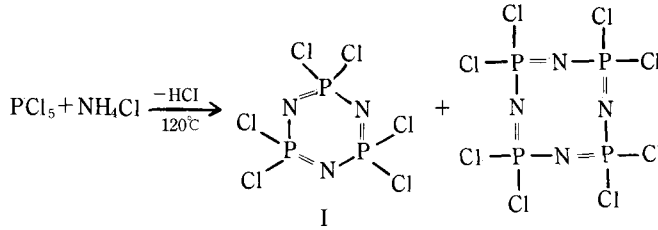


Fig. 1. Synthesis of cyclic inorganic compounds with phosphorus pentachloride and ammonium chloride

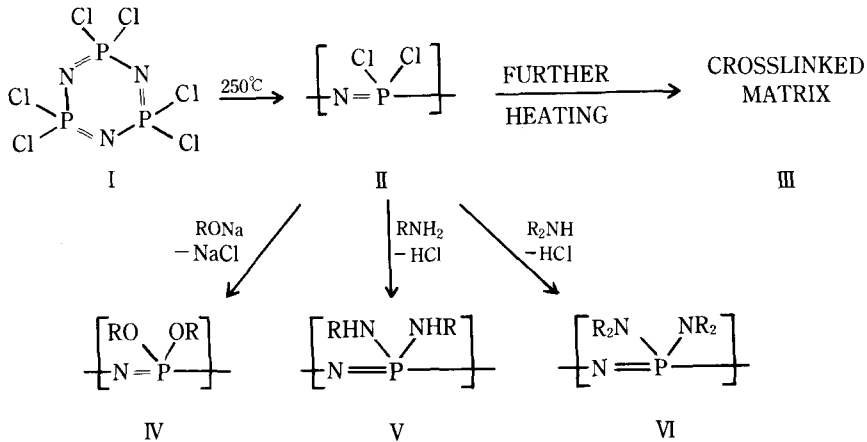


Fig. 2. Synthesis of poly(dichlorophosphazene) and poly(organo-phosphazene)

과다한 branching과 가교(III)를 피하고 용해 가능한 중합체(II)를 얻기 위해서 중합공정의 확인 및 I의 정제에 특히 주의해야 한다. 염소원자들을 유기-치환기로 대체하기 위해서 중합체는 용해가 가능해야 하며 따라서 가수분해에 안정한 중합체를 얻을 수 있다.

실험실 규모의 보편적인 중합방법은 I의 고온 용융중합이다. 230~300°C까지 가열하면 중합하여 투명한 고무상의 고분자가 생성되는데 이것이 바로 잘 알려진 poly(dichlorophosphazene)이다. 중합체는 15,000개 이상의 반복단위를 가지며 분자량은 2,000,000 이상이다.

중합기구는 아직까지 완전히 알려져 있지 않지만 Fig.3에서와 같이 개시반응시 인-염소 결합의 이온화가 일어난다는 것은 잘 알려져 있다. VII과 같은 이온화된 종은 이온성의 개시제로 작용하여 다른

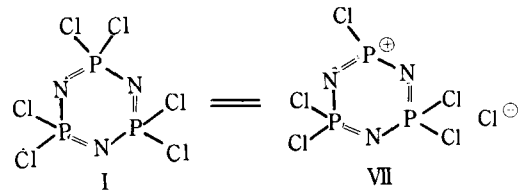


Fig. 3. Ionization of a phosphorus-chlorine bond

환의 질소에 공격하여 사슬중합을 야기시킨다.

고온 용융중합 방법을 사용하면 용해 가능한 중합체를 얻기 위해 적당한 전환율이 요구되는데 이때 필요로 하는 시간은 삼중체의 순도에 크게 의존하며 소량의 불순물에 의해 불용의 중합체를 얻기도 한다. 이러한 문제점을 피하기 위해 적당한 촉매가 필요하다. 여러 연구자들^(3,4)은 벌크 및

용액중합에서 II의 제조에 물, 루이스 산 및 유기 금속 화합물 등의 촉매를 사용하였으며 몇가지 예를 Fig.4에 나타내었다.



BULK POLYMERIZATION

250°C, in vacuo, 40~100 hr

Soluble polymer $\leq 50\%$ yield

$1 \leq [\eta] \leq 3 \text{ dl/g}$

$M_n \sim 10^5$, $M_w \sim 10^6$, $M_w/M_n \sim 10$

BULK POLYMERIZATION-CATALYSTS

H_2O , BCl_3 , AlCl_3 , $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$

$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{PO} \cdot \text{BCl}_3$

Lower Polymerization Temperatures

Higher Rates of Conversion

Improved Molecular Weight Control

US Patents : 3937790, 4123503, 4137330, 4226540

CATALYZED SOLUTION POLYMERIZATION

$\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, $(\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Hg})_2\text{O}$ in $\text{Cl}_3\text{C}_6\text{H}_4$

Sulfur in Decalin/Tetralin

Atmospheric Pressure, Lower Temperatures, Inert Atmosphere

BCl_3 , $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{PO} \cdot \text{BCl}_3$ in Cyclohexane

Inert Solvents, Improved Process Control

US Patents : 4005171, 4139598, 4225567, 4327064

Fig. 4. Contrast uncatalyzed and catalyzed $[\text{NPCl}_2]_3$ polymerization reactions. Examples are given of catalysts which are effective in producing high molecular weight poly(dichlorophosphazene) (3-5, 10)

Fieldhouse, Graves 및 Fenske⁽⁸⁻¹⁰⁾는 가장 유망한 촉매들 중에서 boron halide 및 boron halide-triphenylphosphate에 관해서 연구하였다. I과 boron trichloride-triphenylphosphate 착물을 사용하여 용융상태(220°C에서 40시간)에서 중합한 결과 II의 수율은 83%나 되었다.⁽⁹⁾ 이러한 연구 결과와 Horn 및 Kolkman의 연구⁽¹¹⁻¹³⁾에 의하면 루이스 산 촉매의 기능은 매우 복잡하다고 제안되었다. 즉, 단순한 개환 개시반응 뿐만 아니라 혼합된 인

및 붕소 화합물을 생성하는 배위교환반응이 내재되어 있다. 그 증거로는 인-31 NMR 결과 및 환형 phosphazene ester가 boron trichloride와 반응하여 저분자량의 혼합 치환된 polyphosphazene을 생성할 것이라는 관측에서 알 수 있다.

환형 phosphazene 삼중체의 사용과는 달리 선형의 phosphonitrilic chloride 중합체는 개환된 phosphonitrilic chloride 올리고머와 암모니아 혹은 ammonium chloride와의 반응에 의해서 얻어졌다⁽¹⁴⁾. 얻어진 중합체(II)는 이미 언급한 것보다는 저분자량이며 난연성 코팅제와 본 부문에서 언급하는 발포체와 같은 용도에 매우 유용하다.

최근까지는 가수분해에 안정한 유기-치환 중합체에 중점을 두고 분자량 및 회석용액에 관한 연구가 진행되었다. 그러나 II의 직접적인 분석은 HPLC를 사용하여 상세히 고찰할 수 있다⁽¹⁵⁻¹⁸⁾. 위에서 언급한 촉매들을 사용하면 일반적으로 비촉매 벌크중합에서 얻어진 것들 보다는 저분자량이었다(Fig.4) Chloropolymer(II)와 유도체(IV, V, VI)들을 비교분석 해보면 비록 여러가지 친핵체가 분자량 및 분자량 분포에 약간의 변화를 줄 수 있지만 고분자량의 chloropolymer는 치환반응 중에도 변화가 없다.

BCl_3 를 사용한 I의 용액 및 용융중합과 중합속도 및 반응기구는 현재 연구중에 있다⁽¹⁹⁾. 또한 중합체를 분석하기 위하여 size exclusion chromatography 및 laser light scattering 기술을 사용하고 있다. BCl_3 를 사용하여 150°C 이상에서 중합한 결과 거의 겔의 형성이 없이 수율이 100%에 달하는 중합체를 얻었다. 촉매중합 반응에서 얻어진 poly(dichlorophosphazene) 시료의 분자량 및 분자량 분포는 고온의 비촉매 중합에서 얻어진 것과는 다르다. 예를 들면 250°C에서 비촉매 중합반응을 시키면 분자량 분포가 넓은 고분자량의 중합체를 얻을 수 있다. 즉 중량 평균분자량(\overline{M}_w)은 2.4×10^6 이며 수 평균분자량(\overline{M}_n)은 $5.6 \times 10^6/\text{mol}$ 이다⁽¹⁸⁾. 이와는 달리 170°C에서 BCl_3 를 사용하여 중합시키면 저분자량 및 좁은 분자량 분포를 가지는 중합체를 얻을 수 있다. 즉 \overline{M}_w 는 8.3×10^4 이며 \overline{M}_n 은 $2.2 \times 10^4/\text{mol}$ 이다.

3. Poly(organophosphazene)

3.1 Poly(organophosphazene)의 합성

Poly(dichlorophosphazene)의 가수분해는 물과의 반응에 의해 인-질소 주사슬의 분해에 의한 것보다는 오히려 인-염소 결합에서 먼저 일어난다. 이러한 이유로 인해 염소원자 대신에 가수분해되지 않는 유기치환기를 도입하면 가수분해에 안정한 중합체를 얻을 수 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 1960년대에 다양한 합성법이 개발되었다.

주요 해결방법은 주사슬에 붙은 유기 치환기를 가지는 고분자량의 phosphazene 중합체의 합성법을 고안하는 것이다. 이것은 poly(dichlorophosphazene)에 있는 염소원자를 직접 치환시키는 방법을 연구하는 것이다. 고분자량의 유기중합체에 치환 반응을 진행시키는 것은 종종 기대에 어긋나게 된다. 왜냐하면 용액상에서 고분자 사슬은 코일형태를 가지고 있어서 반응을 억제시키기 때문이다. Poly(dichlorophosphazene)을 반응기질로 사용하면 중합체는 가교되어 있고 불용성이므로 치환 반응은 매우 복잡하다. 가교된 기질내에 있는 할로젠을 완전히 치환시키는 것은 사실상 불가능하다. 이러한 문제점 때문에 용액은 가교가 되어 있지 않고 비수용성 용매에서 완전히 용해하는 poly(dichlorophosphazene)의 합성이 요구된다. 그러한 중합체는 정밀한 반응 조건하에서 hexachlorocyclotriphosphazene의 중합으로부터 얻은 혼합물에서 분리시킬 수 있다. 가교는 대체적으로 삼중체의 60~70%가 없어질 때인 중합의 최종단계에서 일어난다. 가교단계를 피하는 것이 전 공정에 대한 열쇠이다.

가교되지 않은 중합체용액은 sodium ethoxide, sodium trifluoroethoxide 혹은 sodium phenoxide와 같은 다양한 alkoxide나 aryloxy 및 aniline이나 butylamine과 같은 amine류와 재빨리, 완전하게 반응한다(Fig.2) 이러한 방법으로 제조된 유기치환 중합체는 가수분해에 매우 저항성 있는 안정한 탄성체 혹은 열가소성재료이다. 중합체는 고분자

량으로써 \overline{M}_w 이 $1 \times 10^6 \sim 4 \times 10^6$ 정도이다. 물리적 성질은 존재하는 측쇄기에 의존한다. 예를 들면 methoxy 혹은 ethoxy 측쇄기가 도입되었으면 생성된 중합체는 고무상의 탄성체이다. 한편 fluoroalkoxy, phenoxy 및 amino기가 치환된 중합체는 유연하며 필름용의 재료로 가능하다. 요구되는 성질은 phosphazene 중합체에 어떠한 측쇄기를 선택하느냐에 따라 달라진다. 이것은 phosphazene계에서 나타나는 가장 특이한 사항이며 알려져 있는 유기고분자계를 합성하는 것과 비교할 만한 중합 방법이다.

이러한 사항에 관해서 두가지 예를 나타내었다. Poly(dichlorophosphazene)을 THF-벤젠 용매하에서 sodium trifluoroethoxide와 반응시키면 염소원자는 trifluoroethoxy기로 치환되어 poly[bis(trifluoroethoxy)phosphazene]이 생성된다. 이 중합체를 아세톤이나 MEK 용액상에서 solution-cast시키면 무색 및 단백광의 유연한 필름이 생성되며 외관상으로는 PE 필름과 매우 유사하다. 고분자 용액을 비용매에 압출시켜 유연하고 약간의 탄성을 가지는 섬유를 만들 수 있다. 중합체는 낮은 유리전이 온도(-60°C)를 가지며 용융점까지도 유연한 상태가 지속된다. 불소가 치환된 측쇄기가 존재하면 중합체는 테프론이나 실리콘 보다도 더 우수한 내수성을 가진다. 중합체의 높은 결정성으로 인하여 단백광의 외관을 나타낸다. 결정성은 연신과 배향에 의해 증가되며 강한 섬유나 필름을 만들 수 있다.

Polyphosphazene 구조의 두번째 예로는 poly(dichlorophosphazene)이 methylamine과 반응하여 생성된 중합체를 고찰하는 것이다. 중합체는 투명하고 필름을 만들 수 있는 열가소성 수지이며 구조식은 $[\text{NP}(\text{NHCH}_3)_2]_n$ 이다. 이 화합물은 물에 상용성인 거의 모든 다른 합성고분자와는 다르다. 일반적으로 amino 치환기는 소수성의 성질보다는 친수성의 성질을 더 잘 나타낸다.

3.2 혼합 치환된 organophosphazene 중합체

중합체의 결정성은 주사슬에 붙어있는 치환기의 규칙적인 배열에 기인하며 결정성이 없으면 탄성

이나 고무와 같은 성질을 나타낸다. 따라서 두개 이상의 다른 치환기를 무질서하게 도입하면 탄성 성질을 나타낸다. 이러한 중합체의 세가지 합성방법을 Fig.5에 나타내었다. 첫째, poly(dichlorophosphazene)과 두가지의 다른 alkoxide가 동시에 반응하여 혼합치환된 중합체(VIII)를 생성한다. 예를 들면 sodium trifluoroethoxide 및 sodium heptafluorobutoxide를 사용하여 공치환 시키면 기본조성이 $[NP(OCH_2CF_3)(OCH_2C_3F_7)]_n$ 인 탄성체가 생성된다. 이 재료는 우수한 저온성질과 특이한 용액거동을 한다. 둘째, 배위교환반응에 의해 혼합치환된 중합체(IX)를 만들 수 있다. 예를 들면 중합체, $[NP(OCH_2C_3F_7)_2]_n$ 와 sodium trifluoroethoxide가 반응하여 trifluoroethoxide-heptafluorobutoxy기가 혼합치환된 탄성체를 생성한다. 셋째, 두개 이상의 다른 치환기를 가진 중합체는 2차 아민과 관련된 입체장애를 이용하는 연속적인 친핵치환 반응에 의해 합성할 수 있다. Diethylamine과 poly(dichlorophosphazene)의 반응에 의해 염소원자의 50%만이 치환되고 NNR 스펙트럼에서 인 원자당 하나의 diethylamino기가 붙어있는 것을 확인할 수 있다. Diethylamine을 이용하여 치환반응을 더 진행시키면 입체효과에 의해 억제된다.

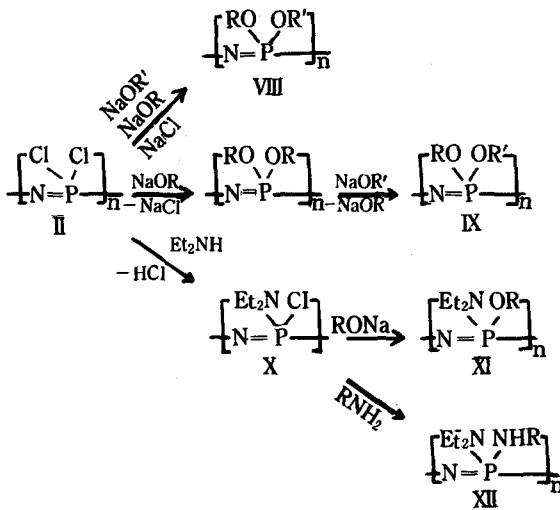


Fig. 5. Synthesis of mixed-substituent organophosphazene polymers

그러나 고무상의 poly(diethylaminochlorophosphazene) (X)을 암모니아, methylamine, sodium trifluoroethoxide와 같은 부피가 작은 시약과 반응시키면 잔류하고 있던 염소원자가 치환되어 XI 및 XII와 같은 중합체를 생성한다.

3.3 Phosphazene Fluoro 탄성체

Rose⁽²⁰⁾는 실험실 규모로 phosphazene fluoro 탄성체에 관해서 연구하였으며 Firestone사에서는 PNF(1,4)라는 상표로 상업화시켰다. 탄성체는 인-질소 주사슬에 붙어있는 alkoxide 치환기가 혼합되어 있는 terpolymer이다(Fig.6). 치환기의 약

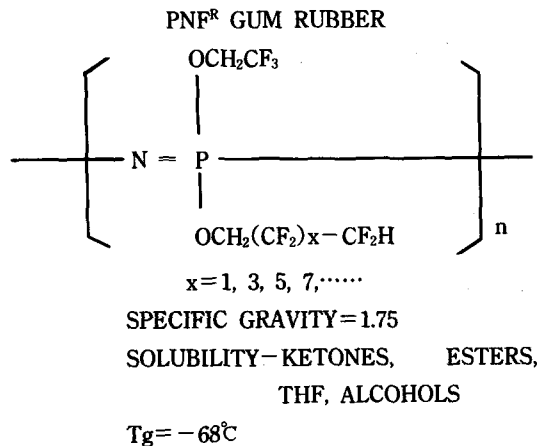


Fig. 6. Chemical structure and properties of phosphazene fluoroelastomer, PNF^R gum rubber

65%는 trifluoroethoxide기 이며 35%는 teleomer fluoroalkoxide의 혼합물이다. 치환 반응시 반응성 있는 pendant기의 약 1%를 첨가시키면 가교 및 고무가공에서 보다 반응성 있는 경화위치가 제공된다. 분자량(약 10^6)이 매우 크고 분자량 분포가 넓은 것은 이러한 탄성체들의 특징이며 유리전이 온도는 -68°C 이다⁽¹⁾.

Phosphazene fluoro 탄성체를 혼합 및 가공하면 Table 1에서와 같은 우수한 성질을 얻을 수 있으며 사용 온도범위가 넓고 연료 및 기름에 대한 저항성이 요구되는 제품에 사용 가능하다⁽⁴⁾. 초기에는

Table 1. Physical properties of phosphazene fluoroelastomer

COMPOUNDING FORMULATIONS		VULCANIZATE PROPERTIES	
POLYMAR	100	LOW TEMPERATURE FLEXIBILITY	
SILICA	30~60	BRITTLE POINT*	-65°C
CARBON BLACK		TR - 10 ⁺	-55°C
CLAY		PETROLEUM RESISTANT	
SILICONE GUM	2~10	GOOD THERMAL STABILITY(LONG TERM)	175°C
FLUROSILICONE		SHORE A HARDNESS	35~90
SILANE COUPLING AGENT	2	COMPRESSION SET (%)*	10~50
MgO	2~90	70 hr AT 149°C	
(8-HQ) ₂ Zn (STABILIZER)**	2	TENSILE STRENGTH. MPa	6.9~17
PEROXIDE OR SULFUR	1~3	psi	1,000~2,500
PRESS CURE 20~30 min AT	170°C	ELONGATION, %	75~250
POSTCURE(OPTIONAL) 4 hr AT	175°C	100%, MODULUS, MPa	2~10
		psi	290~1,450

* ASTM D-746, + ASTM D-1329, + ASTM D-395, ** ZINC 8-QUINOLINOLATE

항공, 군사, 석유화학 및 송유관의 용도로 개발이 집중되었다. 근간에는 군사 및 상업용(연료 호스의 O-링, 충격흡수 및 진동감쇠 마운트 등)으로 사용되고 있으며 이 분야에 대한 연구는 거의 확립되어 있다.

최근에는 생체 의학용으로 PNF의 관심이 고조되고 있다. Gulf South Research Institute(GSRI)에서는 PNF를 치과용 재료로 응용하기 위하여 많은 연구를 하고 있다(22, 22). 틀니에의 응용으로는 PNF를 methyl methacrylate(MMA) 및 BaSO₄와 용액 블렌드 시키고 염료로서 CdSSe를 사용하고 있다. 가교제로서 ethylene glycol dimethacrylate(EGDMA)를 사용하여 MMA를 중합체 망상 구조에 침투시켜 가교시킨다. GSRI-PNF 퍼티 가루는 가교제로서 lauroyl peroxide를, acid scavenger로서 MgO를 사용하여 100°C에서 경화시킨다. 이 혼합물은 딱딱한 PMMA 기질에 직접 경화되며 기계적인 성질은 상당히 우수하다. Peel Test를 한 시편의 SEM 사진으로부터 PMMA 기질과 탄성체의 접착력은 아주 우수하다는 것을 알 수 있다. PNF와 MMA는 동시에 반응하므로 중합체들의 domain을 확인하는데는 EDAX가 부착된 고배율의 SEM을 사용하고 있다. 인 혹은 불소의 집중현상은 100,000배까지 확대해도 관찰할 수 없다. 따라서

이 중합체 블렌드의 균일도는 알 수 없으며 높을 것이라고 추정하고 있다.

틀니 재료로서 PNF를 사용했을 때의 유해성을 검토해 보면 일반적으로 사용하고 있는 재료들에 비해 매우 낮다. 임상 실험은 가까운 장래에 이루어질 것이다⁽²²⁾.

생체 재료에 대한 또다른 시도는 인공 심장기 및 다른 기관용으로서 혈액과의 상용성을 개선시키기 위한 합성재료에 관한 연구이다. Wade⁽²³⁾는 일련의 poly(organophosphazene)에 대해서 연구한 결과 실리콘 재료와 마찬가지로 생체 상용성을 가진다고 보고 하였다. 방사에 의해 가교된 PNF를 사용하여 혈액 상용성에 대한 최근의 연구에 의하면 일반적으로 사용되고 있는 재료들에 비해서 우수한 성질을 나타내었다^(24,25). 또한 지방질 흡착에 대하여 매우 저항성이 높다⁽²⁶⁾.

3.4 내화성 재료

Polyphosphazene의 개발에 관한 최근의 관심사는 향상된 열적 안정성과 가스 발생 및 유해성이 낮은 내화성을 가지는 새로운 중합체의 요구이다. 인, 질소 및 할로젠과 같은 원소들을 함유하는 첨가제는 유기중합체의 내화성을 향상시킨다고 알려져 있으나 연소 시킬 때 가스 발생이 많고 유해성

물질이 생성된다. 혼합된 polyphosphazene은 부분적으로 내화성이 우수하다. 왜냐하면 중합체의 일부분인 인, 할로젠 및 질소는 연소시 발생하는 연기 및 유해성분을 감소시키기 때문이다. 예를 들면 poly(fluoroalkoxyphosphazene)은 연소될 때 비교적 안정한 물질을 생성⁽²⁷⁾ 하며 분해공정시 과량의 HF가 반드시 방출되는 것은 아니다⁽²⁸⁾.

또한 polyphosphazene은 측쇄에 할로젠을 도입시키지 않더라도 내화성을 나타낸다⁽²⁹⁻³²⁾. 할로젠이 없는 poly(aryloxyphosphazene) 탄성체(APN)는 유연한 발포체, 코팅제 및 전선 피복용(33~35)으로써 아주 우수한 성질을 가지고 있다. Navy National Bureau(NNB)에서는 내화성의 단열재로서 밀도가 높은 APN 발포체의 사용 가능성에 대하여 연구하고 있다(36).

4. 인-탄소 결합을 갖는 phosphazene 중합체

지금까지 poly(dichlorophosphazene)의 중합 및 개질에 근거를 두고 phosphazene 탄성체를 고찰하였다. 비록 이러한 방법에 의해 다양한 중합체를 만들 수 있으나 인-탄소 결합을 가지는 phosphazene의 제법에는 한계점이 있다. RMgX, dialkylmagnesium, 혹은 organolithium과 같은 유기금속 시약을 사용하면 alkyl이나 aryl기를 인에 직접 도입시킬 수 있다. 그러나 이것들과 poly(dichlorophospha-

zene)을 반응시키면 주로 분해 반응이 진행되며 요구되는 중합체(NPR₂)_n는 얻지 못한다. 인-탄소 결합을 갖는 phosphazene의 제법에는 3가지 방법이 있다. 즉 치환된 삼중체의 중합, poly(dichlorophosphazene) 및 선형의 작은 분자들의 열분해 등이다.

Hexachlorocyclotriphosphazene (I)은 반응하여 수율이 높은 개환의 고분자량을 가지는 중합체를 만들 수 있으나 유기물이 많이 치환된 유도체들을 사용하면 그렇지 못하다. 유기물이 한개 및 두개 치환된 cyclotriphosphazene과 같은 중간체(삼중체)는 고분자량의 중합체를 생성시킬 수 있다⁽³⁷⁾. 예를 들면 monomethylpentachlorotrimer(XIII)의 중합(Fig.7)에서 염소가 치환되면 가수분해에 안정하고 유리전이 온도가 -50°C인 탄성체(XIV)를 얻을 수 있다⁽³⁸⁾. 분자량은 1.5×10⁶이다.[NP(OCH₂CF₃)]_n 호모 중합체에서와 마찬가지로 methyl기가 존재하면 결정성이 나빠진다.

유기물이 치환된 삼중체가 쉽게 개환중합을 할 수 없는 이유를 열역학적으로 고찰하였다⁽³⁷⁾. 그러나 AlCl₃ 혹은 BCl₃와 같은 루이스 산의 존재 하에서 유기물이 치환된 삼중체로부터 분자량이 작은 것에서 중간정도까지의 polyphosphazene을 만들 수 있다^(12,39).

Hexafluorocyclotriphosphazene을 350°C에서 벌크중합하여 poly(dichlorophosphazene)을 얻는다. 중합체는 유리전이 온도가 -96°C이며 결정용융 온도는 -68°C인 탄성체이다⁽⁴⁰⁾. Poly(dichlorophosphazene)을 비가교 상태로 만들 수 있으며 amine, alkoxide 및 aryloxy와의 치환반응이 가능하다⁽⁴¹⁾. Poly(difluorophosphazene)과는 달리 poly(diphenylphosphazene)은 유기금속 촉매와 반응하여 poly(dichlorophosphazene)과 같이 인-탄소 결합을 갖는 poly(organophosphazene)을 만든다는 점이 매우 중요하다⁽⁴²⁾.

Neilson 등은 여러가지 형태의 N-silylphosphinimine을 사용하여 인-탄소결합을 갖는 중합체에 관해서 연구하고 있다^(43,44). 가열하면 화합물 XV는 적당한 분자량을 갖는 poly(dimethylphosphazene)을 생성한다(Fig.8).

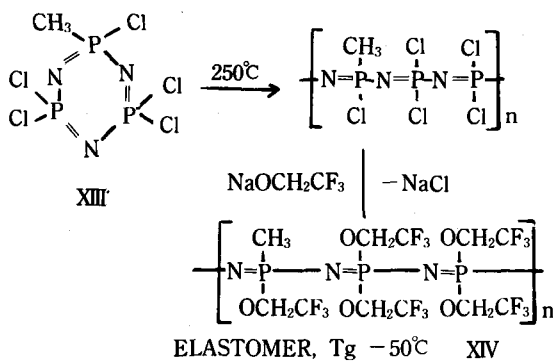


Fig. 7. Synthesis of polyphosphazene having phosphorus-carbon bonds

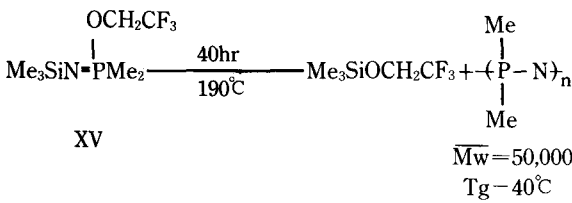


Fig. 8. Synthesis of poly(dimethylphosphazene)

5. 가 교

중합체의 사슬이 가교가 가능하다면 효용성은 증가된다. 이것은 특히 재료가 탄성체 일때 유용하다. 용이한 가교과정으로는 IX와 유사한 복분해 배위교환 반응을 이용하는 것이다. Diol disodium salt는 고중합체의 alkoxyphosphazene으로부터 alkoxide 이온을 치환시켜 사슬의 가교(Fig.3)가 일어난다. 만약 poly(organophosphazene)에 상당히 많은 양의 인-염소 결합이 잔류되어 있다면 통체가 되지 않은 상태로 가교가 일어난다. 이 경우 물은 인-산소-인 결합을 유발하는 가교제로 작용한다.

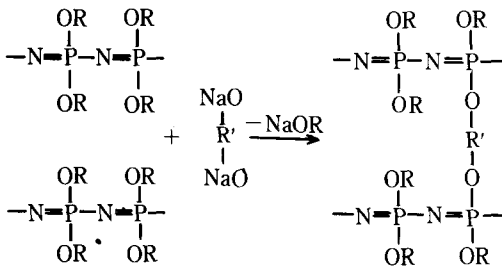


Fig. 9. Crosslinking of an poly(alkoxyphosphazene) by disodium salt of a diol

6. 고온 해중합

실리콘에서와 마찬가지로 poly(organophosphazene)에는 결점이 있다. 200~250°C 이상에서 고분자 사슬은 절단되어 작은 환, 특히 환형의 삼중체와 사중체를 생성한다. 중합체의 유용한 성질은 완전히 긴 사슬의 존재에 전적으로 의존하므로

해중합과정은 극히 약점이 된다. 무기 고분자를 사용할 때는 해중합으로 인한 온도의 한계성이 있다. 따라서 무기고분자를 연구하는 사람들에게는 열해중합의 방지법 개발이 주요 관심사가 되고 있다.

7. Polyphosphazene의 구조적 특징

Polyphosphazene에 대한 여러가지의 의문점 중에서 특기할만한 것은 다음과 같다. 첫째, 주사슬의 전자구조가 어떻느냐? 둘째, 왜 polyphosphazene이 낮은 유리전이 온도, 탄성, 특이한 결정성

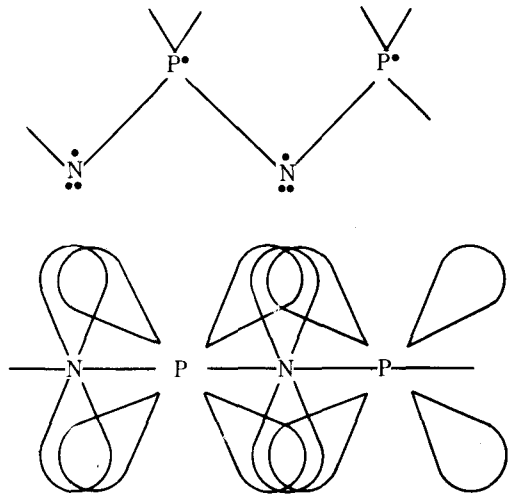


Fig. 10. Possible bonding arrangements in polyphosphazene. In the upper diagram is shown the electrons that must be accounted for after the sigma bond framework has been generated from electron pairs. The lower diagram shows how a $d\pi - p\pi$ system can be visualized as a stabilized excited state by utilization of one electron from each phosphorus and one from each nitrogen atom. The orbital overlap depicted is that of a phosphorus 3d orbital with a nitrogen 2p orbital

전이등의 특이한 물성을 나타내느냐?

주사슬의 전자구조는 잘 알려져 있지 않다. 일반적인 공유결합 구조를 가지고 있다면 각 질소원자에는 3개의 전자가 있으며 인에는 1개의 전자가 존재한다고 할 수 있다. 현재로서 가장 타당성 있는 것은 각 질소원자에 2개의 전자가 염기도와 배위능력을 나타는 고립전자쌍을 이루고 있다는 것이다. 질소 및 인에 각각 남아있는 1개의 전자는 질소의 p-궤도와 인의 d-궤도가 중첩하여 π -계를 생성한다(Fig.10). 이것은 주사슬 결합을 강화시키는 반면에 각 질소원자에 있는 p-궤도가 인에 있는 하나의 d-궤도로부터 다른 d-궤도에 이르기까지 서로 연결되어 있으므로 자유로운 뒤틀림이 허용된다. 따라서 유연성과 탄성이 증가한다.

주사슬 결합의 특이한 자유로운 뒤틀림은 질소원자에서의 넓은 결합각과 관련되어 있으며 다른 골격원자에는 치환기가 없기 때문이기도 하다. Polyphosphazene의 측쇄기들이 가능한한 서로 멀리 배열하려는 cis-trans 평면구조를 Fig.11에 나타내었다.

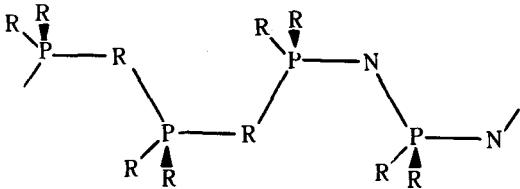


Fig. 11. The *cis-trans* chain arrangement that is characteristic of a number of polyphosphazenes in the solid state. This conformation places the side groups at the greatest distance apart.

참 고 문 헌

1. Tate, D. P. and Antowiak, F.A. *Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol.* 3rd Ed. 1980, 10, 939.
2. Allcock, H. R. *Makromol. Chem. Suppl.* 1981, 4, 3

3. Hagnauer, G. L. *J. Macromol. Sci.-Chem.* 1981, A16, 385.
4. Singler, R. E.; Hagnauer, G. L.; Sicka, R. W. In "Elastomers and Rubber Elasticity"; Mark, J. E.; Lal, J., Eds.; ACS SYMPOSIUM SERIES No. 193, American Chemical Society: Washington, DC, 1982; p. 229
5. Devadoss, E. *J. Appl. Polym. Sci.* 1983, 28, 921
6. Kumar D., Fohlen, G. M.; Parker, J. A. *Macromolecules* 1983, 16, 1250
7. Singler, R. E.; Koulouris, T. K.; Deome, A. J.; Lee, H.; Dunn, D. A.; Kane, P. J.; Bieberich, M. J. "Synthesis and Evaluation of Phosphazene Fir Resistant Fluids" Defense Technical Information Center, Cameron Station, Alexandria, VA, 1982, AD-A117298.
8. Fieldhouse, J. W.; Graves, D. F., U. S. Patent 4226840, 1982. In "Phosphorus Chemistry; Quin, L. D.; Verkade, J. G., Eds.; No. 171, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY: Washington, DC 1981; p. 315.
9. Fieldhouse, J. W.; Graves, D. F. In "Phosphorus Chemistry; Quin, L. D.; Verkade, J. G., Eds.; ACS SYMPOSIUM SERIES, 1981, No. 171, American Chemical Society: Washington, DC, 1981; p. 315.
10. Fieldhouse, J.W.; Fenske, S. L., U. S. Patent 4327064, 1982
11. Horn, H. G.; Kolkman, F. *Makromol. Chem.* 1982, 183, 1833.
12. Horn, H. G.; Kolkman, F. *Markomol. Chem.* 1982, 183, 1843.
13. Horn, H. G.; Kolkman, F. *Markomol. Chem.* 1982, 183, 2427.
14. Li, H. M., U. S. Patent 4374815, 1983.

15. Hagnauer, G. L. and Singler, R. E. *Coat. Plast. Chem. Pap.* 1979, 41, 88
16. Hagnauer, G. L. In "Size Exclusion Chromatography"; Provder, T., Ed.; ACS SYMPOSIUM SERIES No. 138, American Chemical Society, Washington, DC, 1980; p. 239
17. Adams, H. E.; Valaitis, J. K.; Henderson, C. W.; Strauss, E. J. In "Size Exclusion Chromatography (GPC)"; Provder, T., Ed.; ACS SYMPOSIUM SERIES No. 138, American Chemical Society; Washington, DC, 1989; p. 255.
18. Hagnauer, G. L. and Koulouris, T. N. In "Liquid Chromatography of Polymers and Related Materials—III" Jack Cases, Ed.; Marcel Dekker Inc.; New York, 1981; p. 99.
19. Sennett, M.S.; Hagnauer, G. L.; Singler, R. E.; Davies, G. *Polym. Mat. Sci. Eng. Proc.* 1983, 49, 297.
20. Rose, S. H. *J. Polym. Sci. B*, 1968, 6, 837
21. Gettleman, L.; Farris, C. L.; LeBoeuf, R. J.; Rawls, H. R.; Dillingham, E. O. *Biomaterials, Medical Devices, and Artificial Organs* 1981, 9, 345.
22. Gettleman, L.; LeBoeuf, R.; Rawls, H. R. *Meeting of the American Association for Dental Research*, Cincinnati, OH., March 1983, Abstr. No. 725.
23. Wade, C. W. R.; Gourlay, S.; Rice, R.; Hegyeli, A.; Singler, R.; White, J. In "Organometallic Polymers"; Carraher, C. E.; Sheats, J.; Pittman, C. U., Eds.; Academic Press, New York, 1981; p. 289
24. Reichert, W. M.; Filisko, F. E.; Barenberg, S. A. *Biomed. Materials Res.* 1982, 16, 301.
25. Reichert, W. M.; Filisko, F. E.; Barenberg, S. A. In "Biomaterials; Interfacial Phenomena and Applications"; Cooper, S. L.; Peppas, N. A., Eds.; ADVANCES IN CHEMISTRY No. 199, American Chemical Society; Washington, DC, 1982; p. 177.
26. Owen, D. R.; Zone, R.; Armer, T.; Kilpatrick, C.; In "Biomaterials; Interfacial Phenomena and Applications"; Cooper, S. L.; Peppas, N. A., Eds.; ADVANCES IN CHEMISTRY No. 199, American Chemical Society; Washington, DC, 1982; p. 395.
27. Valaitis, J. K.; Kyker, G. S. *J. Appl. Polym. Sci.* 1979, 23, 765.
28. Knight, G. J.; Wright, W. W. *Polym. Deg. Stab.* 1982, 4, 465.
29. Quinn, E. J. and Dieck, W. L. *J. Cell. Plast.* 1977, 13, 96.
30. Lawson, D. F. and Cheng, T. C. *Fire Res.* 1978, 1, 223.
31. Thompson, J. E. and Reynard K. A. *J. Appl. Polym. Sci.* 1977, 21, 2575.
32. Lieu, P. J.; Magill, J. H.; Alaric, Y. C. *J. Combustion Technol.* 1981, 8, 242.
33. Chattopadhyay, A. K.; Hinrichs, R. L.; Rose, S. H. *J. Coat. Technol.* 1979, 51, 87.
34. Peterson, T. C. "Polyphosphazene Wire and Cable Insulation", Defense Technical Information Center, Cameron Station, Alexandria, VA, 1982; AD A091410.
35. Gerber, A. H. and Peterson, T. C. "Preparation and Testing of Polyaryloxyphosphazene Open Cell Foams", Horizons Research Inc., Cleveland, Ohio, July 1979, David Taylor Naval Ship R&D Center, Contract N0060-78-C-0253.
36. Widenor, W. M. "Model Fire Tests on Polyphosphazene Rubber and Polyvinylchloride (PVC)/Nitrile Rubber Foams" David W. Taylor, Naval Ship R&D Center,

- Annapolis, MD 1978, NASA TM-78523, N79-12029 ; Widenor, W. M. "Polyphosphazene Foam Thermal Insulation" 19 81, DTNSRDC TM-28-81-324.
37. Allcock, H. R. ; *Polymer*, 1980, 21, 673.
38. Allcock, H. R. ; Ritchie, R. J. ; Harris, P. J. *Macromolecules* 1980, 13, 1338
39. Rieck, H. R. ; Wegel, S., European Pat. Appl. ; Chem. Abs. 1982, 97, 216475.
40. Allcock, H. R., Kugel, R. L. ; Stroch, E. G. *Inorg. Chem.* 1972, 11, 1120.
41. Allcock, H. R., Patterson, D. B. ; Evans, T. L. *Macromolecules*, 1979, 12, 172.
42. Allcock, H. R., Evans, R. L. ; Patterson, D. B. *Macromolecules*, 1980, 13, 201.
43. Neilson, R. H. and Wisian-Neilson, P. *J. Am. Chem. Soc.* 1980 102, 2848.
44. Neilson, R. H. and Wisian-Neilson, P. *J. Macromol. Sci.-Chem.* 1981, A16, 425.
45. *Rubber World* 1983, 188, 8.
46. Sinclair, D. P., U. S. Patent 4, 242, 316, 1980.
47. Austin, P. E. ; Riding, G. H. ; Allcock, H. R. *Macromolecules* 1983, 16, 719.
48. Allcock, H. R. ; Fuller, T. J. ; Mack, D. P. ; Matsumura, K. ; Smeltz, K. M. *Macromolecules* 1977, 10, 824.
49. Allcock, H. R. ; Fuller, T. J. *Macromolecules* 1980, 13, 1338.
50. Allcock, H. R. ; Austin, P. E. ; Neenan, T. X. *Macromolecules* 1982, 15, 689.
51. Allcock, H. R. ; Austin, P. E. *Macromolecules* 1981, 14, 1616.
52. Allcock, H. R. ; Scopelianos, A. G. *Macromolecules* 1983, 16, 715.
53. Allcock, H. R. ; Scopelianos, A. G. ; Whittle, R. R. ; Tollefson, N. M. *J. Am. Chem. Soc.* 1983, 105, 1316.
54. Allcock, H. R. ; Lavin, K. D. ; Tollefson, N. M. ; Evans, T. L. *Organometallics*, 19 83, 2, 267.