

總 說

高分子合成의 最近動向*

沈 貞 燮**

1. 緒 論

最近의 高分子合成이 무엇을 目的으로 하여 어떻게 發展하고있는가는 高分子에 關心이 있는 분이던 누구나 알고자하는 事實들이다. 그러나 龍大한 研究結果를 整理하여 概觀한다는 것은 결코 容易한 일은 아니다. 여기서는 研究室 窓門으로 본 高分子合成에 있어서 興味있는 點을 限定된 紙面에 맞추어 紹介하기로한다.

從來 獨逸을 비롯한 歐羅巴 諸國 및 日本은 有機合成 化學工業 基礎原料를 大部分 石炭과 石灰石에 依存한 데 비하여 美國에 있어서는 原油 精製時에 副生하는 多量의 瓦斯와 埋藏이 豊富한 天然瓦斯等에서 有機工業의 炭素源을 求해 왔었다. 그러나 1959 年에 이르러 美國의 化學工業이 全世界 生産量의 거의 40%를 占하게되어 石油을 基礎로 한 美國의 化學工業의 이 놀라운 成果에 큰 刺戟을 받는 한편 採鑛法 및 採油法에 있어서 새로운 技術이 發達하여 地球上에서의 새로운 石油生産(디틀레던 中東原油)이 開發되었고 船舶運輸를 中心으로한 流通機能의 進步는 資源의 값싼 入手를 可能하게하였으므로 여기에 歐羅巴, 中南美 및 日本等地에 石油化學工業 勃興의 氣運이 促進된 것이다.

우리나라에서는 蔚山에 日産 原油處理 35,000BL 規模의 精油工場이 있을뿐 아직 石油化學綜合工場은 없으나 政府로서는 앞으로 naphtha 年間 40 萬톤을 Stone and Webster Engineering Co.의 所謂 S&W 法으로서 分解하는 cracking plant를 新設할 計劃을 갖고있는 것으로 알고있다.

2. Monomers

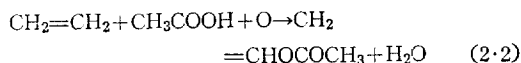
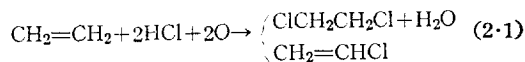
2-1. Ethylene—Acetylene

以上과 같이 石油化學에 連유하는 ethylene 이 carbide acetylene 에 比較하여 값싸게되었으며 또한 propylene, butylene, butadiene 등 naphtha 分解의 副主物이 豊富한 供給下에 놓이게 되었으므로 世界各國에서는 高

子原料를 石油化學製品에 連結지으려는 一大轉換이 進行되고있다.

Vinyl chloride 가 이러한 方向으로 나아간 最初의 monomer 이고 vinyl acetate 도 이것에 뒤따르려하고있다. 또한 propylene 을 ammoxidation 하여 acrylonitrile 을 얻는 方法 (Sohio 法)은 acetylene 과 靑酸의 附加反應으로 이루어지는 이것의 舊法을 完全히 누르려하고있다. Vinyl chloride 는 從來의 acetylene—鹽酸에 依한 直接法으로도 如前히 生産되고있으나 새로운 構想은 naphtha 分解 및 EDC 法 (ethylene 에 鹽素를 附加시켜 ethylene dichloride 를 만들고 이것을 熱分解시켜 vinyl chloride 를 얻는 方法)을 組合시킨 方法을 택하고있다. 이를테면 日本의 吳羽化學은 naphtha 를 分解하여 生成하는 acetylene 과 ethylene 의 稀薄 混合瓦斯를 먼저 鹽酸으로 處理하여 vinyl chloride 를 얻고 남은 ethylene 을 鹽素化하여 ethylene dichloride 를 만들어 EDC 法을 適用하는 巧妙한 새로운 方法을 工業化하였다.

Ethylene—鹽素, ethylene—醋酸으로 vinyl chloride, vinylacetate 를 合成하는데는 2 原子의 水素가 과잉으로 存在하기 때문에 이들을 反應 도중에 직접 또는 간접으로 酸化하여 除去하여야한다.



(2.1)의 oxichlorination⁽¹⁾은 鹽酸의 酸化에 의해서 間接으로 除去된다. (2.2)는 Wacker-Höchst 法 (ethylene 에서부터 acetaldehyde 의 製法)에 가까운 反應으로 Pd 觸媒를 使用한다. 英國 ICI 社는 Bayer 의 特許를 使用하여 世界에서 最初로 年産 30,000 톤 規模의 ethylene 에서 vinyl acetate 를 製造하는 工場을 建設中이라고하는데 이것은 Pd 을 포함한 alumina-bentonite 上에 ethylene, 醋酸, 酸素混合氣流(10~15 氣壓, 100~200°C)를 通過시켜 vinyl acetate 를 얻는 方法으로서 (2.2)식과 같은 直接法이다. 以上과 같이 이미 vinyl acetate 의 製造도 轉換期를 마지했다는 것이 주목된다.

Ethylene 에서부터 직접 acetaldehyde 를 얻는 Wacker-

* 本稿는 韓國化學工學會 1965 年 度 定期總會의 第1次 特別講演會에서의 講演要旨 이다.

** 서울大學校 工科學 教授

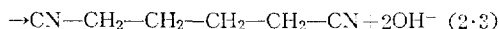
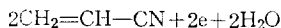
Höchst 法의 工業化, 또 멀지않아 工業化될 단계에 있는 naphtha의 直接酸化에 依한 醋酸의 合成等은 世界의 高分子原料 事情을 크게 變化시키게될 것이며 이와 같이 發達한 炭化水素의 酸化法은 上記한 領域에서 그치지않고 propylene, butylene의 酸化에 의한 acrolein, metacrolein의 合成, ammonia存在下에 propylene의 酸化에 의한 acrylonitrile의 새로운 合成(Sohio 法)等 數多한 新合成法으로 發展되었다. 特히 Sohio 法에 의해서 acrylonitrile이 값싸게 되었고 副生物로서 靑酸과 acetonitrile을 얻게되는데 이것은 舊法이 靑酸과 acetylene을 原料로하고있는데 比하여 큰 變化라 할 수 있겠다.

以上과 같이 高分子의 原料事情이 달라짐에 따라 acetylene의 工業에 있어서의 位置는 어떠한가? 世界的으로 有數한 工業國에 있어서는 이미 carbide acetylene의 增設은 생각하지 않고있다. 이를테면 英國 ICI社는 Runcorn에 50,000톤/年의 naphtha의 BASF 法(Submerged Flame Cracking 法) cracker를 建設中이고 du Pont社는 25,000톤/年의 WLP 法(Wassersstoff-Lichtbogen Pyrolyse 法)을 Montagne (Michigan 洲)에 最近에 完了하였다. 日本에서는 앞에서 말한 吳羽化學이 vinyl chloride의 새로운 製法으로서 naphtha의 部分酸化에 의해서 얻는 acetylene, ethylene에 依存하고 있다는 것들이다. 이와같이 acetylene은 carbide의 acetylene에서 石油化學의 一環으로서의 acetylene으로 바뀌어가고있다.

2-2. Acrylonitrile의 合成과 Melamine의 合成

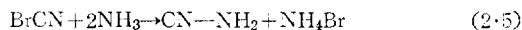
前記한 Sohio 法에 의해서 acrylonitrile은 값싸게 얻어질 것이나 acrylonitrile의 hydro dimerization에 의한 adiponitrile의 合成은 더 큰 所得이라 하겠다. Monsanto Chemical社의 Baizer⁽²⁾는 電解法을 써서 acrylonitrile을 tetraethylammonium toluene sulfonate의 水溶液中에서 납 또는 水銀陰極으로 電解還元하던 적당한 pH에서 電流效率 100%가 되어 거의 定量的으로 adiponitrile

을 얻는다는 것을 發見하였다. Adiponitrile은 바로 nylon 66의 原料가 되는 것은 두말할 것도 없다.



Baizer의 電解法은 이미 nylon 66을 대상으로하여 工場에 建設中에 있다고 한다.

한편 Sohio 法에 있어서 副生되는 靑酸을 원료로하여 Sohio社의 R. W. Foreman⁽³⁾은 melamine의 新合成法을 發見하여 注目을 끌고있다. 다음식의 主工程의 收率은 90%이다.



먼저 (2.4)의 工程은 靑酸의 存在下에 있어서의 臭化암모늄의 電解이다. (2.5)의 cyanogen bromide에서 cyanamide의 合成은 tetrahydrofuran中에서 250psi/104°F에서 이루어진다. (2.6)의 melamine 生成은 無水 ammonia 1600 psi/375°F에서 이루어진다. (2.5)에서 얻는 NH_4Br 은 (2.4)에 되돌려 쓴다.

近來 有機合成化學에서 電解法은 점차로 接觸的 方法에 그자리를 양보한 感이 있으나 위에서 설명한 바와 같이 高分子合成에 極히 重要한 새로운 route가 發見된 以上 이것의 開發, 工業化가 當然히 이루어질 것이며 電解法은 이들의 發見을 계기로 合成化學에서 다시 再考될 可能性이 있다고 생각된다.

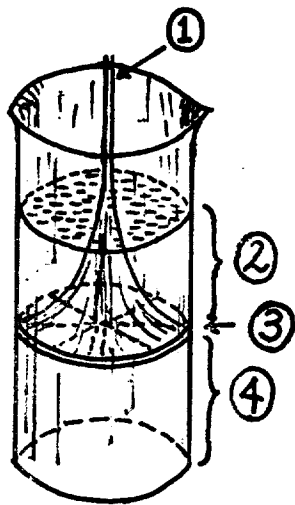
3. Polymerization

3-1. 重合反應—縮合重合—低溫重合(界面重合)

2種 또는 그以上の 組成으로부터고 그들이 迅速히 室溫에서 서로 反應하는 中間體로서 이루어져 있을때 이 方法은 操作이 便利하고 反應이 迅速하기 때문에 새로운 重合法으로 登場되었다. 보통의 熔融法을 polymer의 高融點이나 熱不安定性 때문에 使用할 수 없을 경

第1表 高融點 Polyamides

Diamines	Dicarboxylic Acids	Polymer Yield %	Polymer M. P. °C
$\text{NH} \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{NH}$	$\text{ClOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COCl}$	86	>375
$\text{NH} \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{NH}$	$\text{ClOC} \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \text{C}_6\text{H}_2 \text{COCl}$	74	>375
$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	$\text{ClOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COCl}$	80	436
$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	"	75	455
$\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{NH}_2$	$\text{ClOC}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{COCl}$	—	320



第1圖 静止界面重合

- ① Film
- ② Diamine 水溶液
- ③ 界面에 生成한 polymer film
- ④ 二鹽基酸 halide 的 有機溶媒溶液

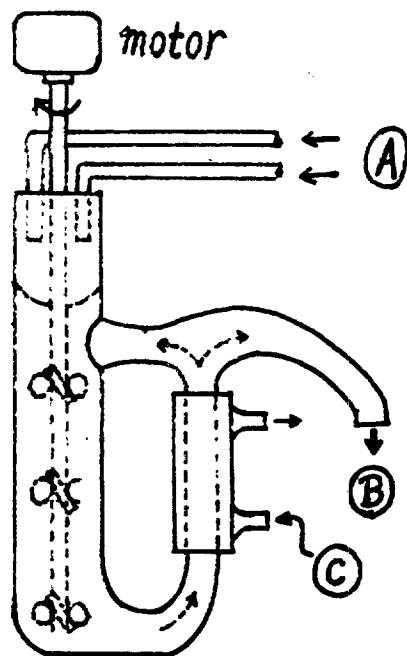
우에 이 方法의 利點이 나타나는데 第1表에 表示한 高融點 polyamide 들이 이 重合法로 만들어졌다⁽⁴⁾. 또 이 重合法은 保護된 反應性基를 가진 高分子의 合成에 널리 쓰여질 可能性이 있다.

第1圖는 静止界面重合을, 第2圖는 攪拌狀態에서 일어나는 界面重合을 表示했다. 이 重合은 그후 發見者 P. W. Morgan 等에 의해서 詳細히 檢討되었으며 重合은 반드시 界面에서만 일어나는 것이 아니고 오히려 低溫에서 일어나므로 low temp polymerization 란 名稱이 쓰여지고있다. 또 Morgan 等⁽⁵⁾에 의하여 low temperature solution polymerization(均一系)이 다시 研究되어 界面重合과 比較檢討되고 있다⁽⁶⁾.

3-2 Radical Anionic Polymerization, Radical Cationic Polymerization

Radical, ionic, complex 觸媒重合等의 最近의 發展에 關해서는 各各 專門解說에 넘기기로하고 여기서는 表題에 關한 現況만을 記述하기로 한다.

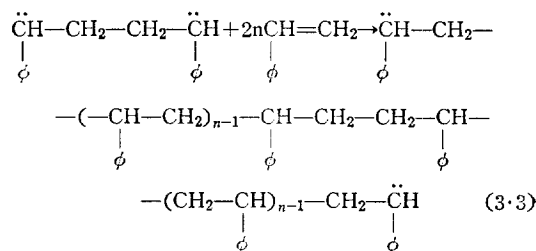
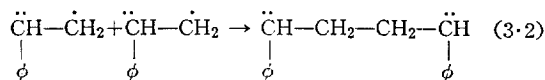
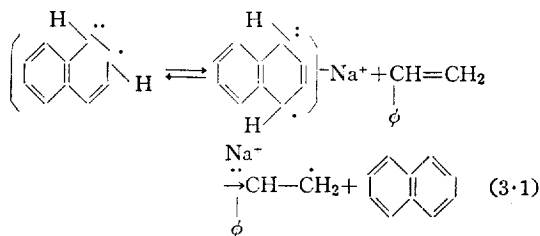
Naphthalene-Na 錯合體의 THF (tetra hydrofuran) 溶液에 styrene 을 加하면 重合이 開始되고 生成한 赤色の 重合液은 물, 空氣, CO₂ 等에 接觸되지않는 限 重合活性이 持續된다는 것이 1956 年 Szwarc 에 依하여 發見되어 living polymer⁽⁷⁾⁽⁸⁾라고 命名되었다. Sywarc 는 그 生成機構로서 (I) naphthalene-radical anion 의 過剩



第2圖 攪拌界面重合

- A 二鹽基酸 halide 溶液 및 diamine 溶液
- B 生成 polymer
- C 冷却水

π 電子가 monomer 에 電子移動하는 monomer-radical anion 의 生成, (II) monomer-radical anion 의 coupling 에 依한 2 量體 dianion 의 生成, (III) 兩 anion 端에서



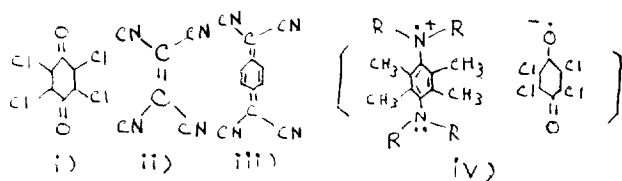
의 生長으로 이루 어지는 機構를 提出하고 얻어지는 polymor 의 數平均重合度는 $\overline{DP}_n = [\text{monomer}] / \frac{1}{2} [\text{觸媒}]$ 로 表示된다는 것, 分子量分布가 狹小하여 $\overline{M}_w / \overline{M}_n \approx 1$

이며 單分散 polymer를 調製할 수 있다는 것, 末端에 $-COOH$, $-OH$ 등의 官能基를 導入할 수 있다는 것들과 쉽게 block 共重合體를 合成할 수 있다는 점을 明白히 하였다.

Living polymer의 이와같은 特異性이 크게 注目되어 많은 研究結果 그 反應機構, 動力學, 性質 등이 차츰 밝혀지고 있다. 最近의 研究動向으로서의 다음 것들을 들 수 있을 것 같다⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾.

- i) 極性 monomer에의 擴張
- ii) 開始劑, 開始反應機構
- iii) 生長反應機構, 動力學 및 이들과 分子量分布와의 關係
- iv) 溶媒效果

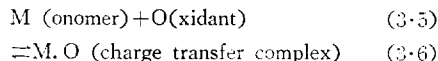
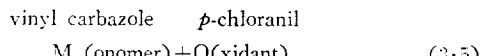
v) block 共重合, anion-graft, 末端官能基의 導入
이와같이 radical anion에 대해서는 그 重合開始로부터 生長反應에 對한 機構가 알려져있으나 이것에 比해서 radical cation에 의한 重合反應은 그다지 알려져있지 않고 다만 radical cation에 의한다고 생각되는 重合이 H. Scott⁽¹²⁾에 의해서 報告되어있는데 i) *p*-chloranil 類, ii) tetracyanoethylene, iii) 7, 7, 8, 8-tetracyanoquinodimethane, iv) 1, 4-diaminodurene의 Wurster鹽의 ion radical 등에 의해서 vinyl carbazole은 室溫 또는 그 이하에서 좋은 收率로 重合된다는 것이 觀察되었다. 이것은 上記化合物과 vinyl carbazole 사이에 radical cation이 生成되어 이것이 vinyl carbazole을 重合시키는 것이라고 생각된다. 이 重合은 多量の thiophene 또는 styrene, acrylonitrile 중에서 阻害없이 일어나나 少量의 물, aniline, triethyl amine이 存在하면 阻害를 받는다고 한다. Wurster鹽을 써서 한 實驗 例로서는 이鹽의 acrylonitrile 溶液중에 vinyl carbazole의 溶液을 加하면 一旦 着色된 後 粉末狀의 carbazole 重合體가 하나의 흐름이 되어 上昇하는 것이 觀察된다고 한다. (polymer의 性質은 普通의 重合과 다름이 없다.)



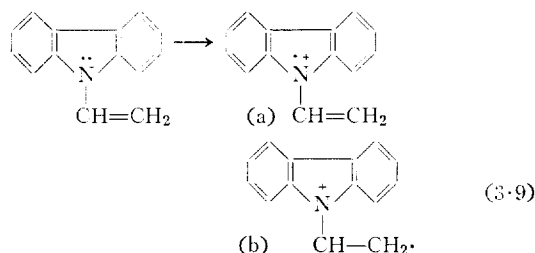
元來 電子過剩의 二重結合을 가진 化合物과 電子不足型의 二重結合을 가진 化合物사이에는 charge transfer complex가 生成한다는 것이 알려져있고 溶媒의 誘電恒數에도 基因하나 이것이 iv)에 나타낸 바와같은 Wurster鹽型의 radical ion으로 移行하는 것도 spectrum上에서 證明되어있다.

Scott의 생각은 上記 i), ii), iii)등의 電子不足型의

化合物과 vinyl carbazole이 다음과같이 charge transfer complex를 거쳐 radical ion으로 되고 이어 radical ion이 重合을 開始하는 것이라고 한다.



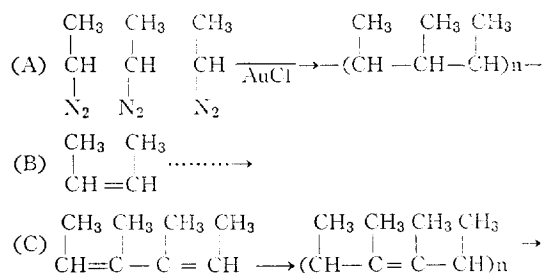
Vinyl carbazole의 反應中心點을 생각하면 $a \leftrightarrow b$ 와 같은 radical cation이 生成되나 그 以上 어떻게하여 重合이 進行되는지 그機構는 알려져있지 않다.



L. P. Ellinger⁽¹³⁾는 vinyl carbazole이 π -complex을 生成할 때의 acceptor라고 생각되는 여러 種類의 化合物, 이를테면 1, 3, 5-trinitrobenzene, tetracyanoethylene, chloranil 등이 강한 開始劑가 되어 重合이 懸濁液中에서 80°C에서 일어난다는 것을 알아냈다. 이 重合反應이 어떠한 機構로 일어나는가에 대해서는 전혀 言及이 없고 또한 上記한 Scott의 觀察과는 다르나 이것도 同時に 생각하지 않으면 안될 現象이라고 본다. 上記한 어느 重合에 있어서도 cation radical이 重合에 關與하고있다는 積極的인 證明은 아직 없는듯이 보이며 radical anion에 의한 重合만큼 確實한 것이 파악되어있지 않다.

3-3. Pendant Polymer와 內部 Olefin의 重合

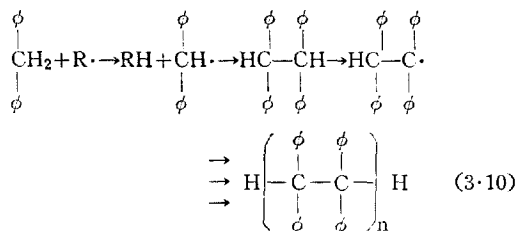
一般으로 主鎖原子마다 側鎖를 갖고있는 重合體를 pendant polymer라고 한다.



Polyethylenependant polymer의 하나인 (A), (B), (C)의 方法에 의해서 合成이 可能할 것같이 보인다(B), (C)에 있어서의 研究는 아직 充分하지 않다. A. G. Nasini⁽¹⁴⁾에 의하면 diazoethane은 ether中 鹽化

金에 의해서 分解되어 結晶性 polymer (m. p. 195~200°C)가 된다는 것이 알려져있다.

V. Korshak⁽¹⁵⁾은 diphenyl methane의 t-Bu₂O₂에 의한 反應으로 m. p. 200~220°C, benzol 可溶, 分子量 10萬~90萬의 polymer를 얻었다. Mechanism은 다음과 같다. (3·10) (polyrecombination 反應이라한다.)



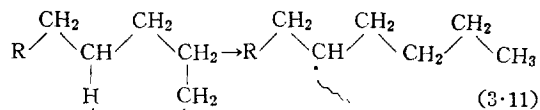
G. Natta⁽¹⁶⁾는 cis-butene-2와 ethylene의 共重合에 의해서 結晶性的 高重合體를 얻었다. 一般으로 ACH=CHB 型의 内部 olefin을 1,2에 二重結合을 열어서 高重合體를 얻는다는 것은 주로 重合에 있어서의 steric effect 때문에 困難한 問題가 되어있는데 内部 olefin을 steric effect를 피하여 高重合度 polymer로 하는 것은 高分子合成에 課해져있는 重要的 課題라하였다. H. Z. Friedlander⁽¹⁷⁾는 clay (montmorillonite) 위에서 重合시키므로서 2-butene을 重合도는 크지않으나 poly ethylidene으로 할 수있다는 것을 報告하고있다. clay가 存在하지않는 경우에 polymer의 生成은 trace였으며 clay의 ziegler 觸媒를 같이 쓴 結果 이외에 hydride shift, methyl shift를 일으킨 結果 生成되었다고 보여지는 液狀의 polymer가 生成된다고 한다. 이 重合의 機構는 뉴우스만으로서는 充分히 알 수가 없다. 内部 olefin의 重合에 超高压 重合法이 問題가 되는데 現在로서는 큰 効果는 나타나있지 않다.

3-4. 異性化重合

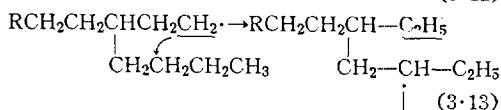
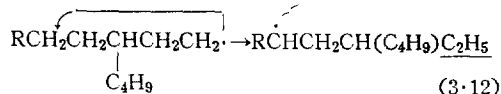
重合의 生長反應의 過程에서 radical, hydride 또는 有機基의 移動이 일어나 正常的인 重合과 다른 經路를 취하는 重合을 異性化重合이라고한다.

3-4-1 Radical 重合의 경우

高壓, 高溫에 있어서의 ethylene의 重合에서는 異常 反應으로 短鎖分枝가 일어나며 vinyl化合物에 있어서도 多少 이러한 傾向이 있어 短鎖를 生成할 可能性이 있다. 이 原因은 radical의 分子內 移動에 있다. 이와 같은 分枝는 같은 radical反應이라도 6000~7000 氣壓 80°C의 低溫에서는 거의 일어나지 않으며 短鎖는 또 한 物性에 크게 關係한다고 한다. 特히 短鎖의 ethyl基는 物性에 크게 關係한다고 한다. Roeder의 Backbiting 機構 以外에 (3·11)式, (3·12)式, (3·13)式이 關係하여 短鎖를 만들고 있다. (J. C. Woodbrey⁽¹⁸⁾)



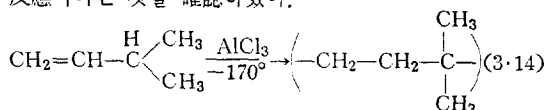
(Roeder 氏의 backbiting theory)



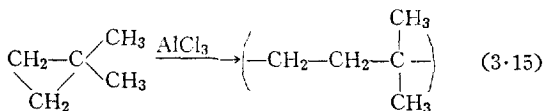
Ion 特히 cation이 關係하는 重合反應에서는 低溫에 있어서도 異常反應이 認定되는 例가 近年 赤外, NMR의 分析法을 利用하여 發見되었다.

3-4-2 Cationic Polymerization 및 Anionic Polymerization의 경우

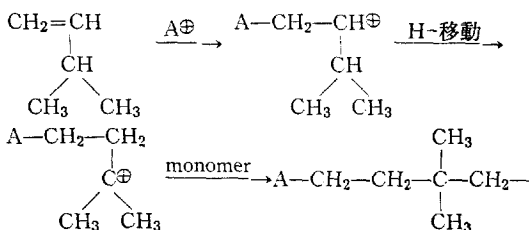
生長鎖의 carbonium ion에 있어서의 水素移動反應에 의해서 지금까지 얻어지지 않았던 새로운 型의 polymer가 얻어진다는 것이 알려졌다. Kennedy⁽¹⁹⁾ 등은 3-methylbutene-1의 AlCl₃에 의한 重合을 -130°의 極低溫에서 일으켰다. 從來 -80°C에서는 半固體狀으로 밖에 얻을 수 없었던 것이 結晶性(m. p. ~55°C)의 polymer로서 얻을 수 있다는 것을 發見한 것이다. 이 monomer에 대해서는 從來 isotactic polymer가 結晶性(m. p. ~300°)인 것이 알려져있었기 때문에 Kennedy 등은 最初 syndiotactic polymer가 生成된 것이 아닐까 생각하였으나 IR, NMR, 熱分解等으로 다른 model polymer와 綿密히 比較하여 다음 式과같이 水素移動을 同伴한 反應이라는 것을 確認하였다.



이 polymer는 또 1,1-dimethylcyclopropane의 開環 重合에서도 生成된다는 것이 알려져



構造確認의 傍證이 되었다⁽²⁰⁾. 重合反應의 機構는 다음과 같다.



- ⑤ P. W. Morgan,; J. Polymer Sci., **C4**, 1075 (1964)
- ⑥ S. L. Kwolek, P. W. Morgan, J.; Polymer Sci., **A2**, 2693 (1964)
- ⑦ M. Szwarc,; Nature, **178**, 1168 (1956)
- ⑧ M. Szwarc, M. Levy, M. Milkovich,; J. Am. Chem. Soc., **78**, 2656 (1956)
- ⑨ 井本,; 高分子, **8**, 318 (1959)
- ⑩ 廣田,; 化學工業, **12**[11], 48 (1961)
- ⑪ M. Szwarc,; Makromol. Chem., **35**, 132 (1960)
- ⑫ H. Scott,; Tetrahedron letters, No. 17, 1073 (1963)
- ⑬ L. P. Ellinger,; Chem. & Ind., 1982 (1963)
- ⑭ A. G. Nasini, L. Trossarelli,; J. Polymer Sci., **C4**, 167 (1964)
- ⑮ V. V. Korshak, J. J. Wang,; A. C. S. Meeting, 5[1], 312 (April 1964)
- ⑯ G. Natta,; J. Am. Chem. Soc., **83**, 3342 (1961)
- ⑰ H. Z. Friedlander,; J. Polymer Sci., **C4**, 1291 (1964)
- ⑱ J. C. Woodbrey,; J. Am. Chem. Soc. **85**, 1580 (1963)
- ⑲ J. P. Kennedy, R. M. Thomas,; Makromol. Chem., **64**, 1 (1963); J. Polymer Sci., **A2**, 1441 (1964)
- ⑳ A. D. Ketley,; Polymer Letters, **1**, 313 (1963)
- ㉑ R. H. Michel et al.,; J. Polymer Sci., **B2**, 163 (1964)
- ㉒ N. G. Gaylord et al.,; J. Am. Chem. Soc., **85**, 649 (1963)
- ㉓ S. Tocker,; J. Am. Chem. Soc., **85**, 639 (1963)
- ㉔ R. J. Angelo,; Chem. & Eng. News, 43 (Dec. 16, 1963)
- ㉕ C. G. Overberger, ibid., 33 (Dec. 30, 1963)
- ㉖ J. F. Brown,; J. Am. Chem. Soc., **82**, 6194 (1960)
- ㉗ J. F. Brown,; J. Polymer Sci., **C1**, 83 (1963)
- ㉘ F. Lynen, U. Henning,; Angew. Chem., **72**, 820 (1960)
- ㉙ A. M. Brown,; J. Polymer Sci., **59**, 155 (1962)
- ㉚ F. A. Bovey,; J. Polymer Sci., **35**, 167 (1958)