

## Oligomer의 化學과 工業

崔奎碩\*

### Chemistry and Industry of Oligomers

by

Kyu Suck Choi\*

College of Engineering, Hanyang Univ.

#### 序 論

高分子 生成 反應에 있어서 連鎖의 生長을 適當한 方法으로 抑制하면 2, 3 量體로부터 任意的 重合體에 이르는 各 段階의 重合體를 얻을 수 있으며, 이들 生成物 중에서 比較的 重合도가 낮은 部分의 總稱이 "Oligomer"이며, 重合體의 區分中의 하나라 할 수 있고, 이런 意味에서 oligomer는 低重合體이며, oligomer 生成 反應을 特히 低重合 反應이라 부를 수도 있다.

Staudinger<sup>1)</sup>는 分子量에 의한 物質의 區分에 있어서 分子量  $10^3 \sim 10^4$ 의 領域은 準高分子物質이라 하여 分類를 하고 있으나, 이에는 그 物性이 高分子物質에 準하는 것도 存在하기 때문에 그와 같이 分類한 것이라 생각된다. 오늘날 高分子化學은 實로 눈부신 發展을 거듭하고 있으나, 그 研究의 大部分이 典型의 高分子 物質에 集中되어 있고, 低分子와 高分子의 中間 領域인 準高分子의 分野는 아직까지 充分한 研究가 行하여지지 않고 있다. 이 分野에 屬하는 物質이나 그 物性은 아직 밝혀져 있지 않은 것이 많으나, 高分子에 類似한 性質을 가지고 同時에, 경우에 따라서는 低分子와 같은 性質 역시 具備한 경우가 있다. 特히 反應性은 一般的으로 高分子와 相異한 舉動을 나타냄으로 重要하다 할 수 있다.

Oligomer는 低重合體이기 때문에 몹시 廣範圍하지만, 取扱하기가 困難性도 있고, 合成法이 確立되어 있지 않기 때문에 未開拓分野가 많고 今後의 研究에 期待하는 바가 크다. 그러나 Oligomer의 性狀으로부터 보면 工業의으로는 高分子 原料, 各種 中間體 原料, 可塑劑, 塗料, 接着劑, 紙物 및 織物加工劑 등의 用途

가 期待되며, 그 生成, 反應, 構造, 物性 등에 관한 基礎的 研究도 重要的 課題라 생각된다.

#### Oligomer

高重合體에 대하여 低重合體라고 하는 것과 같이 oligomer는 polymer에 대한 말이며, 희랍어의 polys (much, many)에 대해서 oligoi (small, little, few)를 語源으로 하고 있다. 이렇게 생각하면 oligomer는 다음과 같이 定義할 수도 있다.

$$\text{Polymer} \begin{cases} \text{High polymer (polymer)} & \bar{M} \geq 10^4 \\ \text{Oligo polymer (Oligomer)} & 10^2 < \bar{M} < 10^4 \end{cases}$$

이 區分에 따르면 oligomer는 2量體以上 分子量 約  $10^4$  程度까지의 低重合體의 總稱이 된다. oligomer의 名稱은 Helferich<sup>2)</sup>가 提唱한 oligosaccharide(寡糖類)로 비롯되지만, 이것은 單糖類의 2~6 量體의 것을 나타낸다. oligosaccharide는 polysaccharide(多糖類)에 對해서 分子量의 크기 뿐만 아니라, 예를 들면, 加水分解의 難易, 水溶性의 有無 등의 性質도 相異한 點 등에 明白한 差異點이 있다. 이와 같이 oligomer란 말은, 대개 數量體를 나타내는 比較的 좁은 範圍에서 使用되어 왔지만, 上述한 意味에 있어서도 典型의 高分子로서의 性質을 具備하지 않는 物質 全般을 對象으로 해도 좋을 것으로 생각된다.

要컨대, oligomer는 一般的으로 反覆 單位의 數가 적고 分子量이 最大  $10^4$  程度까지로서, 대부분이 溶媒可溶性이며, 重合도의 差異가 比較的 物性에 影響을 미치며 末端基의 效果가 큰 鎖式 또는 環式的 低重合體이다. 예를 들면, 重合도가 낮은 鎖式 또는 環式的 縮重合體, 각종의 telomer, styrene의 氣相 또는 高溫에서의 重合體, epoxide나 caprolactam의 低重合體, 酸觸媒에 의한 propylene의 低重合體, 金屬錯體에 의한

\* 漢陽大學校 工科大学

olefin 類의 低重合體 등은 모두 上述한 意味에서의 oligomer 이다.

## Oligomer 의 製法

Oligomer 는 일반적으로 Oligomerization(低重合 反應)을 利用해서 單量體로부터 製造한다. 이 反應이나 이 反應에서 生成되는 oligomer 는 새로운 것이기 때문에 學問의 面에서나 工業的 面에 있어서 極히 興味 있는 分野라 하겠다. Oligomerization 의 本質은 Polymerization 에 基礎를 둔 것이지만, 단지 相異한 것은 鎖長을 抑制하는 것과 生成物의 末端 構造가 判然한 點 이다.

重合反應은 그 機構로부터 逐次反應과 連鎖反應으로 大別되지만 後者에서는 다시 라디칼 重合과 이온 重合으로 나누어진다. 이들의 경우 모두 oligomerization 이 可能하고, 특히 逐次反應에 의한 重合에서는 段階的 生長에 平衡이 存在하기 때문에 任意的 重合度로 抑制하기는 比較的 容易하다. 하지만 連鎖重合에서는 反應 條件이나 抑制가 問題視 된다.

예를 들어 開始劑로 알칼리金屬에톡사이드의 메타놀 溶液을 使用하여 DMF 中에서 methacrylonitrile(MAN)을 重合한 경우, 生成된 oligomer 의 重合度는 methacrylonitrile monomer 의 濃도에 比例하며, 메타놀 濃도에 逆比例한다<sup>2)</sup>. 即,

$$\overline{DP}_n = K[MAN]/[CH_3OH]$$

monomer 濃度 및 메타놀 濃度の 各各의 重合度 依存性을 Fig. 1 및 Fig. 2 에 나타낸다.

Oligomerization 이 一般的인 polymerization 과 相異한 點으로서의 다음과 같은 경우를 들 수 있다.

**開始劑에 의한 重合度の 調節:** 重合開始劑(I)와 單

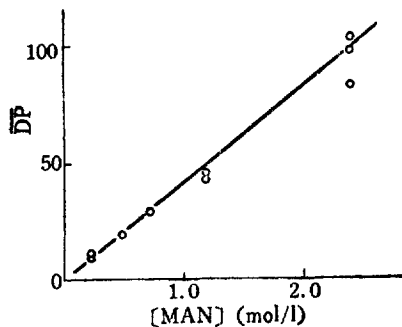


Fig. 1 Monomer 濃도에 對한 重合度の 依存性

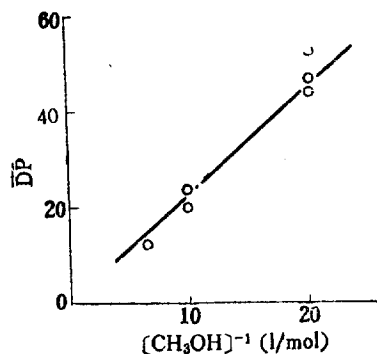


Fig. 2 MeOH 濃도에 對한 重合度の 依存性

量體(M)의 물비(I)/(M)를 몹시 크게 하여 重合시키고 生長鎖 라디칼이 그다지 크지 않을 때 停止시킨다.

**活性溶媒中에서의 重合:** 各種 活性溶媒中の 溶液 重合으로서, 生長 라디칼의 連鎖 移動에 의해서 oligomer 를 얻는다. 이와 같은 反應은 소위 telomerization 으로서 잘 알려져 있다. 溶媒의 活性(連鎖移動定數) 및 溶媒와 單量體의 물비 [S]/[M]의 調節로 鎖長이 定해진다.

**이온 低重合:** 無機酸을 觸媒로 하는 低重合 反應이 잘 알려져 있으나, 有機酸 中에서 反應성이 큰 有機化合物을 共存시킨 소위 ionic telomerization 이란 反應例도 볼 수 있다. 이 밖에 알칼리金屬에 의한 anionic polymerization 에서는, 成長鎖의 兩端에 金屬이 結合한 "Living Oligomer"를 生成시킬 수도 있다. 金屬과 單量體의 물비 [Me]/[M]를 몹시 크게 하면 oligomer 가 生成되며, 아울러 活性인 金屬 末端을 利用한 2次의인 反應도 期待된다.

**有機金屬錯物에 의한 Oligomerization:** 有機金屬化合物과 錯物을 形成케 하고 立體的 制約을 加해서 重合시켜 oligomer 를 얻는다. 이 때는 連鎖의 生長에 의해서 配位能이 減少되고 單量體와 錯物 表面에서 交換되는 生成 機構를 따른다.

이와 같은 反應에서의 生成物은 石油化學의 主生産物인 olefin 類를 原料로 하여 어떤 것은 從來의 油脂 工業에서 取扱된 原料로서의 利用도 考慮되지만, oligomer 의 種類나 分子量이 廣範한 것 등은 獨白의 應用을 可能케 하며 새로운 有機工業의 對象이 될 것이라 생각된다.

Oligomer 의 生成 反應은 그 種類나 方法이 많기 때문에 그 全體를 總括하는 것은 너무나 큰 課題이지만 이

下 筆者의 취미를 中心으로 概括해 보고져 한다.

### 縮合 反應에 의한 Oligomer

**Oligoamides**: polycapramide를 물, 알코올, 아세톤으로서 抽出하여 caprolactam의 2~5 量體를 얻고 있으며<sup>1)</sup>, nylon 6·6으로부터도 環式的 hexamethylene adipamide 나 그것의 2 量體를 얻고 있다<sup>2-6)</sup>. 한편 polycaprolactam을 6 N-鹽酸으로서 105°C에서 加熱하고, 20% 程度 溶解되었을 때 生成物을 paper chromatography로서 分離하면 鎖式 oligomer  $H[-NH-(CH_2)_5-CO-]_{1-6}OH$ 를 얻는다<sup>7)</sup>. Table. 1에 oligoamide의 性質을 나타낸다<sup>8)</sup>.

Caprolactam의 重合體는 環式과 鎖式의 生成物間에 平衡을 이루고, 平衡時에 있어서 約 10%의 水溶性成分을 含有하고 있다<sup>9)</sup>. 重合平衡에 있는 Polymer中에 含有된 水溶性 oligomer의 量은 Table. 2에 나타낸 바와 같이 高溫일수록 많아진다<sup>10, 11)</sup>.

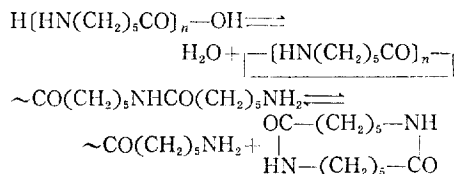
Table. 1 Oligoamide의 性質<sup>9)</sup>

| Monomer                               | Oligomer<br>의 種類 | MP(°C)  | Solubility<br>(g/100 cc<br>H <sub>2</sub> O) | 加水分解<br>速度 定數<br>(min <sup>-1</sup> )<br>3N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>100°C |
|---------------------------------------|------------------|---------|--|---|
| ε-Carpro-<br>lactam                   | 2 量體             | 343~345 | 0.1 (25°C)                                   | $0.25 \times 10^{-3}$   |
|                                       | 環式 3 量體          | 231~237 | 0.93( " )                                    | $1.15 \times 10^{-3}$   |
|                                       | 4 量體             | 234~236 | 0.04( " )                                    | $13.75 \times 10^{-3}$  |
| lactam                                | 2 量體             | 197~198 | —  | —   |
|                                       | 3 量體             | 206~207 | 1.8 (17°C)                                   | —   |
|                                       | 4 量體             | 207~208 | 0.3 ( " )                                    | —   |
|                                       | 5 量體             | 206~208 | 0.01( " )                                    | —   |
| Hexame-<br>thylene-<br>adipa-<br>mide | 單量體              | 249~251 | 2.35(25°C)                                   | —   |
|                                       | 環式 2 量體          | 237     | —  | —   |

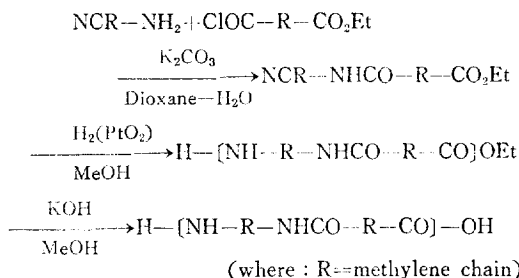
polymer 中の 環式 및 鎖式 oligomer의 量은, 當然히 反應系中の 水分量이 增加하면 많아진다. 이것도 平衡을 생각하면 理解되지만, oligoamide의 生成은 다음과 같은 平衡<sup>10)</sup>과 環化의 反應에 의한 것으로 생각되고 있다.

Table. 2 重合平衡에 있는 Polycapramide 中の Oligomer의 量<sup>10, 11)</sup>

| 重合 溫度 (°C) | Lactam (%) | 環 式<br>Oligomer (%) |
|------------|------------|---------------------|
| 230        | 6.2        | 2.0                 |
| 257        | 7.0        | 2.2                 |
| 280        | 8.3        | 2.3                 |
| 295        | 8.9        | 2.4                 |
| 310        | 10.6       | 2.5                 |

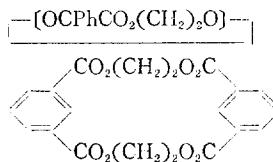


鎖狀 oligoamide의 合成法은 多數 發表되고 있고 이들을 일일이 說明한은 어렵고, 다음 機會로 미루나, nylon 6·6系의 oligomer로서 比較的 收率이 좋은 方法을 例示하면 다음과 같다.

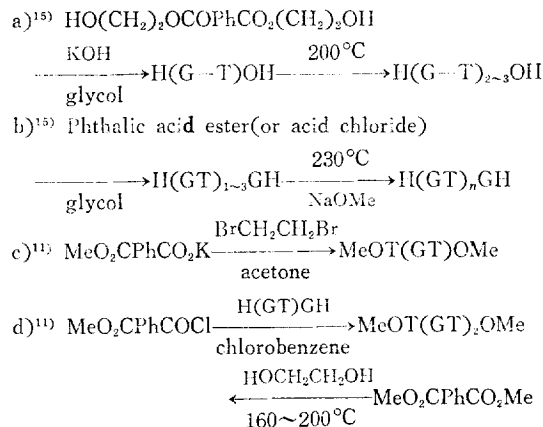


또한 위와 같은 出發物質에서 물비가 2:1일 때는  $H_2NRNHCOCONHRNH_2$ 로 되고, 에스테르와 디아민이 1:2 또는 2.5:1의 물비일 때는  $H-[NH-R-NHCO-R-CO]_{1-3}-NHRNH_2$  및  $HO_2CRCO[NHRNHCO]_{1-3}-OEt$ 로 된다<sup>12, 13)</sup>. 디아민과 디카복실酸을 條件을 바꿔 가면서 段階의으로 結合시켜 갈 수도 있다<sup>13)</sup>.

**Oligoesters**: Polyethyleneterephthalate를 trichloroethylene으로 抽出하여 環式 3 量體를 얻을 수 있으나, 2 量體는 生成 困難하고, isophthalate에서는 可能하다<sup>14)</sup>.



Oligoesters는 다음과 같은 方式으로 合成되고 있다.



(註) G :  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ , T :  $\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}$ ,  
R : methylene chain

Table. 3 Oligoester의 融點<sup>14, 15)</sup>

| n | $\text{H}(\text{GT})_{\text{OH}}^n$ | $\text{H}(\text{GT})_{\text{GH}}^n$ | $\text{HOT}(\text{GT})_{\text{OH}}^n$ | $-(\text{GT})_n-$ |
|---|-------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|-------------------|
| 1 | 175                                 | 109                                 | >360                                  | —                 |
| 2 | 220                                 | 170                                 | 281                                   | —                 |
| 3 | 254~6                               | 200~5                               | 270                                   | 325~7             |
| 4 | —                                   | 217~20                              | —                                     | —                 |
| ∞ | Ca264                               | —                                   | —                                     | —                 |

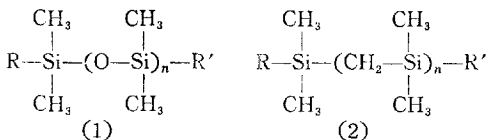
oligoesters의 融點을 Table. 3에 나타낸다.

Zahn<sup>14)</sup> 등은 鎖末端에 水酸基, 카르복실酸, 에스테르, 옥시酸을 가지는 oligoethylene terephthalate를 合成하였으며, 融點, 赤外線 및 X-線 스펙트라의 觀測으로부터 重合度가 커짐에 따라 末端基의 效果가 減少하고, 特別 diol型 oligomer에서는 鎖長과 融點間에 다음과 같이 式이 成立함을 發表하고 있다.

$$1/T_f = a + b/Z \text{ (但, } a = 1.783 \times 10^{-3}, b = 11.58 \times 10^{-3} \text{)}$$

여기서  $T_f$ 는 融點이며, Z는 鎖中の 原子數를 나타낸다.

**Oligosilicone** : Siloxane (1) 및 Silmethyene (2) chain을 가진 有機珪素化合物의 oligomer에 대하여 系統的으로 研究가 展開되고 있다.



(1)의 R, R'가 Cl인 경우와 같은  $\omega, \omega'$ -Oligosiloxane ( $n=1\sim5$ )에 alkyl, allyllithium 또는 allyl, vinyl Grignard reagent를 當量 反應시키면, 兩末端에 각각의 官能基를 가진 oligosiloxane이 生成됨을 發表하고 있다<sup>16)</sup>.

(1)型的 siloxane에 不飽和 結合의 末端을 가진 誘導體의 重合 反應에 대하여도 研究되고 있으며, 모노비닐에서는 보통의 라디칼 開始劑를 使用해도 重合하지 않으나 divinyl에서는 dibutylperoxide를 開始劑로 하여 重合이 可能하며, 架橋된 不溶性의 生成物을 얻을 수 있다. allyl oligosiloxane과 無水마레酸은 BPO 開始로서 어떤 比率로도 共重合하여 架橋結合을 가진 重合體를 生成한다<sup>16)</sup>.

**Oligoether** : Ethyleneoxide의 oligomer  $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{H}$ 에서  $n=42$ 까지 合成되고 있으며<sup>17)</sup>, 最近 ethyleneglycoldiethyl ester  $\text{EtO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{Et}$ 가  $\text{BF}_3$ 存在下에서,  $\text{AcO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{Ac}$ 와 反應하여  $\text{AcO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{Ac}$ 를 얻고 있다<sup>18)</sup>.

**Oligourethane** : Hexamethylenediisocyanate와 1,4-butanediol에서 oligourethane  $\text{H}-(\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{OCNH}(\text{CH}_2)_6$

$\text{NHCO})_{1\sim7}-(\text{CH}_2)_4\text{OH}$ 가 生成하지만<sup>19)</sup>, 따라서 方法으로 環式 oligourethane도 生成된다<sup>20)</sup>.

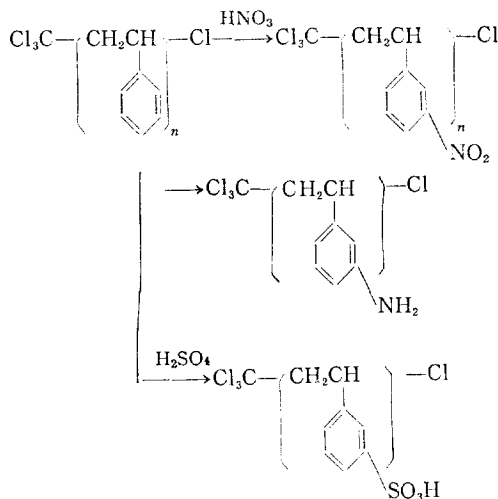
### 連鎖反應에 의한 Oligmer

**Telomerization** : Telomerization은 活性溶媒를 使用한 溶液重合이며, 最近에는 石油化學과의 關聯에서 合成化學의 立場에서도 이 反應이 重要視되고 있다. 特別 ethylene을 中心으로 한 脂肪族 olefin類의 telomerization의 研究에 重點을 두고 많은 報告가 나와 있다.

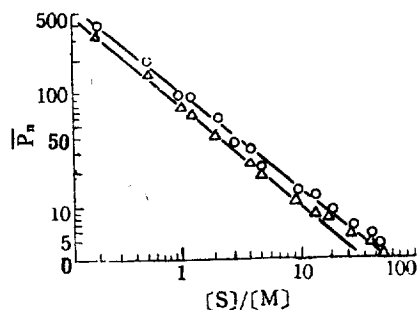
**連鎖移動劑** : 일반적으로 活性을 띠는 할로겐 또는 水素를 含有하는 有機, 無機化合物이 많이 使用되고 있다. 移動劑의 活性의 尺度는 連鎖移動定數로서 表示되며, 이 값은 生成 telomer의 平均 重合度에 影響을 미치기 때문에 重要하다.

**Oligostyrene** : styrene을 加壓下에서  $200\sim240^\circ\text{C}$ 에서 熱重合시키면 低重合體가 生成하지만<sup>21)</sup>, 連鎖移動劑의 共存下에서 重合시키면 容易하게 Oligostyrene이 生成된다<sup>22)</sup>.

Styrene의 telomerization<sup>23~25)</sup>은 連鎖移動定數가 큰  $\text{CCl}_4$ 에 대하여 잘 研究되어 平均 重合度 約 20의 Oligostyrene을 얻고, 이로부터 芳香環에 amino基<sup>26)</sup>, sulfonic acid基<sup>27)</sup>를 導入한 誘導體를 얻어 界面活性劑나 乳化劑에 應用하는 特許도 있다.

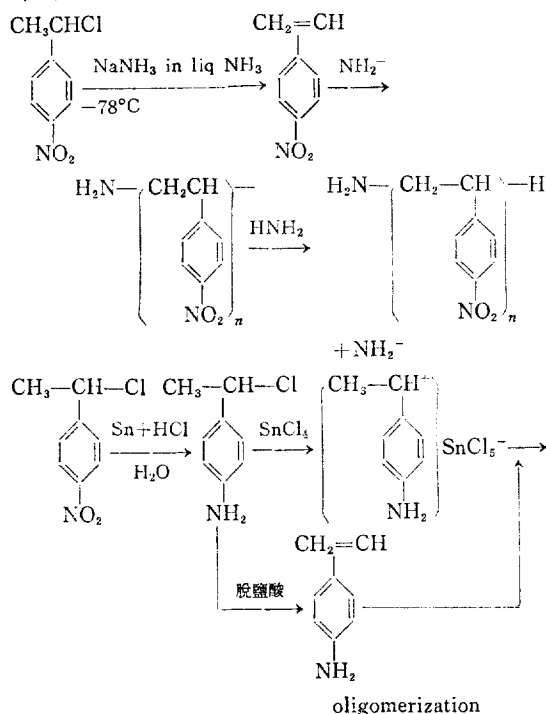


Styrene- $\text{CCl}_4$ 系의 重合에서 生成되는 oligostyrene은 鎖末端이  $-\text{CCl}_3$ 와  $-\text{CHPhCl}$ 基의 構造이고 重合度는 Styrene과  $\text{CCl}_4$ 의 물비에 의해서 定해진다<sup>25)</sup>(Fig. 3). 筆者들은 P-Nitro- $\alpha$ -chloroethylbenzene을  $-78^\circ\text{C}$ 에서 液體 암모니아中에서  $\text{NaNH}_2$ 와 反應시키면 脫鹽酸 후 anionic oligomerization에 의해서 有效하게 1段階에서



O : 反應溫度 80°C, Δ : 反應溫度 60°C  
Fig. 3 組成비에 대한 數平均 重合度の 依存性

oligostyrene의 p-nitro 誘導體가 生成되고 아울러 Sn-HCl 系에서는還元, 脫鹽酸 후, SnCl<sub>4</sub>-HCl-H<sub>2</sub>O 系에서 cationic oligomerization에 의해서 oligostyrene의 p-amino 誘導體를 生成하는 새로운 事實을 發見하였다<sup>28)</sup>.



**Oligoacrylonitrile**: Pyridine 存在下, mercaptan을 作用시켜서 acrylonitrile을 重合시키면 重合度 約 20의 oligoacrylonitrile이 生成된다<sup>29)</sup>. 이것을 分別 洗滌한

후, 5 量體 以上の 組成에서 融點 170°C를 나타내고, 重合體는 550°C에서 熱分解하여, HCN와 液體의 니트릴이 生成되나, 여기서 單離된 acrylonitrile과 2 量體는 合成物과 一致한다. PAN의 模型 物質로서 4 量體까지의 oligomer를 合成하여<sup>30,31)</sup> 異性體를 包含해서 그 物性を 確認하고 있다. 이 問題에서 興味 있는 것은 非對稱 炭素로 인한 光學活性體의 存在가 認定된 것이며 이것은 重合體의 立體化學에서 非常 重要的 結果라 할 수 있다.

**金屬錯物을 利用한 Oligomerization**: 石油化學, 高分子化學工業의 發展과 더불어, ethylene, propylene, butadiene 같은 石油化學 1次 製品에서 다시 附加 價値가 높은 2次 工業 原料를 얻고자 하는 要求가 생겨, 이를 不飽和 化合物의 低重合體 또는 그 誘導體의 合成이 注目を 끌고 있고, 數年來 "oligomerization"이란 分野를 이루는 過程에 있다. 一例로서 butadiene을 위주로 한 共軛 diene의 경우 다음과 같은 方法으로 oligomer를 生成한다. ① 熱重合<sup>30)</sup>, ② 光増殖重合<sup>31)</sup>, ③ 附加 2 量化<sup>32)</sup>, ④ Living Oligomerization<sup>33)</sup>, ⑤ Ziegler型 觸媒重合 즉 配位低重合.

이상에서 最後者の 경우를 보면 觸媒系로서 TiCl<sub>4</sub>, -AlEt<sub>2</sub>Cl, TiCl<sub>4</sub>-AlEt<sub>2</sub>H-AlCl<sub>3</sub>, TiCl<sub>4</sub>-AlH<sub>3</sub>, TiCl<sub>4</sub>-Zn-AlBr<sub>3</sub> 등을 위해서 여러 가지 遷移 元素(Fe, Co, Ni 등등)를 中心 金屬으로 하고 여러 가지 配位子로 錯物을 形成한 系의 觸媒作用으로 oligomer를 얻는 많은 研究가 進行되고 注目を 끌고 있다<sup>34-36)</sup>. 이 경우 配位子, 溶媒, 錯物의 安定度定數 등이 重要的 因子가 된다.

한편 筆者는 Fe(III)-EDTA型 錯物의 1 電子酸化性 觸媒 作用으로 p-Aminophenol의 oligomer가 有機溶媒系 뿐만 아니라 水溶液系에서도 有效하게 生成되는 새로운 事實을 發見하였으며, 이 反應에서의 生成 oligomer는 酸化型과還元型에서 色變化가 同伴되고 相當히 耐熱性인 性質을 띠 興味 있는 oligomer라 생각된다<sup>37)</sup>.

### Oligomer의 性質

Oligomer는 高分子에 比해서 末端基의 濃도가 크고, 構造도 比較的 明確한 경우가 많다. 따라서 모델(model) 物質로서 그 構造나 物性を 研究하면 高分子 研究에 功헌하는 바가 클 것으로 생각된다.

Vinylpolymer의 conformation의 NMR에 의한 研究에 低重合度の 모델 化合物을 使用하는 利點이나 注意할 點 등도 發表되고 있다<sup>38)</sup>.

高分子가 分子量이 크기 때문에 여러 가지 좋은 特性을 띠는 것처럼, oligomer는 比較的 分子量이 적다

는 데서 특성이 있다. 高分子의 類似한 性質을 가진과 同時에 低分子의 性質도 가진다. 中間 領域에 있기 때문에 研究의 困難한 面도 있다.

低分子에 가까운 oligomer는 低分子와 마찬가지로 취급되나, 重合도가 커짐에 따라 正確한 分子量 測定은 어려워지고 또 蒸溜에 의한 分離 操作이 不可能하고 分別, 分離가 困難해진다.

Oligomer는 polymer에 比해서, 같은 溶媒를 使用해도 溶解性이 좋다. 이 點은 應用面에서는 有利한 性質이 되지만 分子量 分布의 測定이나 分離의 경우에는 問題點이 된다.

分子量 測定에 있어서는 最近 Thermistor를 利用함으로써 微少한 溫度差의 測定이 可能케 되어 Ebulliometer나 Vapor Pressure Osmometer (VPO)를 使用하여 中間 領域의 分子量 測定이 可能케 되었다. 이 경우 非極性溶媒를 使用하면 裝置定數가 分子量에 依存되며, 分子量이 커지면 裝置定數가 增大하는 傾向이 있기 때문에 注意하지 않으면 안 된다. 또한 高分子溶液 粘度和 分子量의 關係式  $[\eta] = KM^\alpha$ 가 oligomer의 경우도 適用되나, 이 때 K,  $\alpha$  値는 高分子의 경우의 값을 使用해서는 안 된다.

低分子, 中間 領域, 高分子에 걸쳐 物性이 어떻게 變化하는 것인가? 이 問題에 따른 研究은 아직 不充分하고, 中間 領域의 研究가 進展되어야 明白해 질 것이다.

## Oligomer의 工業的 應用

1. 從來 oilomer가 工業적으로 利用되어 온 것은 olefin의 比較的 低重合度 部分이다. 合成 gasoline, 合成潤滑油, 界面活性劑, 液體 이온 交換體 등이 있다. 예를 들면, Propylene을  $H_3PO_4$  觸媒 存在下 3 量體인 nonene을, 또한 4 量體인 dodecene을 얻고 後者를 Soapless Soap 製造에 利用하고 있으며, 前者와 phenol로부터 ethylene oxide와 함께 非이온 界面活性劑 合成에 利用하고 있다.

2. Triethylaluminum에 ethylene을 附加하고, 다시 酸化. 加水分解하여 高級 알코올을 合成하는 Ziegler法이 工業化되고 있다.

3. Oligomer를 2次 原料로 하는 prepolymer로서 생각하면 urethane foam이나 彈性纖維(spandex)가 이 예에 해당한다. 從來의 高分子가 單量體를 原料로 하여 1段階로 만들어지나, 官能基를 가진 oligomer를 結合시켜 block 共重合體를 만드는 것이 된다. 그렇게 되면 從來의 高分子와는 相異한 複雜한 혹은 特異한 高分子를 만들 수 있을 것으로 생각된다.

4. 最近에 liquid elastomer가 注目되고 있다. 從來

의 고무 製品이 rolling 등 複雜한 操作이 必要함에 比해서, 液狀에서 鑄型 處理하여 容易하게 成形品을 얻는다. 또 合成 皮革에 있어서도 oligomer는 큰 역할을 하고 있다.

5. 最近 注目되고 있는 Chemische Werke Hüls社에서 發表한 molecular weight jump reaction을 利用한 高重合도의 polybutadiene의 製造法은 低重合體가 高濃度에서 低粘性이라는 特性과, 上述한 바와 같이 段階로 高分子를 合成한다는 點을 잘 利用한 것이라 하겠다.

6. 共重合에 있어서 3元 以上の 系에서 成分 組成을 任意로 制御하는 일은 單量體의 reactivity ratio의 問題도 있고 해서 困難하다. 만일 任意의 單量體 成分을 任意 組成의 高分子로 만들 수 있게 된다면 새로운 特徵을 가진 材料를 開發하는 것이 된다. 이 方向의 研究로서 多元共重合體에서 計算된 比率로 各種의 oligomer 또는 co-oligomer를 混合하고, 이들을 2次的 處理로서 高重合體를 얻는 方式을 생각할 수 있다. 하지만 이 目的을 위해서는 oligomer를 短時間에 容易하게 再重合시키는 方法이 必要하다. 이 問題는 今後의 研究 課題로 생각된다.

7. Oligomer는 相溶性이 좋고, 또 反應性도 크다. 따라서 polymer에 oligomer를 blend시키거나, grafting 또는 cross-linking에 의해서 品質 改善할 수 있다. 예를 들면, 高分子 物質의 靜電氣 障害를 防止하는 方法으로 從來 帶電 防止劑를 塗布, 浸漬시키는 方法 등이 利用되고 있고, 이 目的에 界面活性劑가 利用되고 있으나, 效果는 一時的에 지나지 않는다. 여기에 oligomer에 界面活性基를 導入함으로써, 界面活性와 相溶性을 併有하는 帶電 防止劑가 얻어질 수 있을 것이다.

## 結 論

Oligomer는 低分子와 高分子의 中間에 끼어 그 價値가 알려져 있지 않았었고, 따라서 이 分野의 研究가 늦어진 것이라 할 수 있다. 最近에 와서 그 價値가 알려져 有機合成面에서나 高分子物質의 研究 手段으로서도 oligomer는 重要性을 띄고 있고, 今後 크나큰 發展이 期待되는 將來가 有望하고 興味 있을 뿐만 아니라 工業적으로 利用面이 큰 分野라 하겠다.

## 引用 文獻

- 1) H. Staudinger, "Die hochmolekulare organische Verbindungen" (Berlin: 1932)
- 2) B. Helperich, L. Bohn, S. Winkler, *Ber.* **63**, 989 (1930)
- 3) B. Feit, J. Wallach, A. Zilka *J. Polymer Sci.*,

- A2, 4743 (1964)
- 4) H. Zahn, D. Piro, F. Schmidt, *Ber.*, **90**, 1411 (1957)
  - 5) C. H. Greenwalt, *U. S. P.* 2, 241, 323 (1938)
  - 6) C. J. Broun, A. Hill, P. V. Youle, *Nature*, **177**, 128 (1956)
  - 7) H. Zahn, *Angew. Chem.*, **69**, 270 (1957)
  - 8) 朮坂, 化學, **10**, 479 (1955)
  - 9) 由本, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **28**, 94 (1955)
  - 10) H. Zahn, E. Rexroth, *Z. Anal. Chem.*, **148**, 181 (1955)
  - 11) H. Zahn, et al, *Angew. Chem.*, **68**, 229 (1956)
  - 12) H. Zahn, W. Laner, *Makromol. Chem.*, **23**, 85 (1957)
  - 13) C. D. Cowell, *Chem. & Ind.* **1954**, 577
  - 14) S. D. Ross, et al, *J. Polymer Sci.*, **13**, 406 (1954)
  - 15) H. Zahn, R. Krzikalla, *Makromol. Chem.*, **23**, 31 (1957)
  - 16) G. Greber, L. Metzinger, *Makromol. Chem.*, **39**, 167, 189, 217, 226 (1960)
  - 17) R. Fordyce, L. Lovell, H. Hibbert, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 1905 (1939)
  - 18) F. A. Henglein, R. Frank, *Makromol. Chem.*, **54**, 10 (1962)
  - 19) W. Kern, W. Thoma, *Makromol. Chem.*, **11**, 10 (1953)
  - 20) O. Bayer, *Ann.*, **549**, 286 (1941)
  - 21) V. A. Dinaburg, A. A. Vansheidt, *J. Gen. Chem. USSR*, **24**, 839 (1954)
  - 22) R. M. Pierson, A. J. Costaza, A. H. Weistein, *J. Polymer Sci.*, **17**, 221, 319 (1955)
  - 23) J. W. Breitenbach, A. Maschin, *Z. Phys. Chem.*, **A187**, 175 (1940)
  - 24) R. A. Gregg, F. R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2373 (1948)
  - 25) 土田, 篠原, 神原, 工化, **66**, 824 (1963)
  - 26) W. E. Hanford, *USP* 2, 396, 786 (1946)
  - 27) T. A. Ford, *USP* 2, 394, 761 (1946)
  - 28) 崔奎碩, 森啓, 土田英俊, 篠原功, 日工化誌 投稿中
  - 29) H. Zahn, P. Scköfer, *Makromol. Chem.*, **30**, 225 (1959)
  - 30) R. A. W. Johnstone, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 935
  - 31) G. S. Hammond, *J. Org. Chem.*, **28**, 3257 (1963)
  - 32) C. M. Longkammerer *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1395 (1960)
  - 33) 平岡, 工化, **66**, 1080 (1963)
  - 34) H. W. Reed, *J. Chem. Soc.*, **1951**, 685
  - 35) 御園, 内田, 工化, **66**, 1099 (1963)
  - 36) 高橋, *J. Org. Chem.*, **30**, 1661 (1965)
  - 37) 崔奎碩, 大韓化學會誌, **12**, No. 3, 114~137 (1968)
  - 38) 藤原讓, 工化, **68**, 1352 (1965)