

새로운 중합법으로 열가소성 고성능 엔지니어링 플라스틱 제조

미국의 제너럴 일렉트릭(GE) 연구소에서 새로운 고성능 열가소성 수지(high-performance thermoplastics)가 미래에는 어떻게 가공될 수 있는가를 보여주는 획기적인 방법으로 합성되었다. 새로운 중합화학(polymerization chemistry)을 기본 개념으로 하여 열가소성 엔지니어링 플라스틱의 제조에 새 장을 열게 되었다.

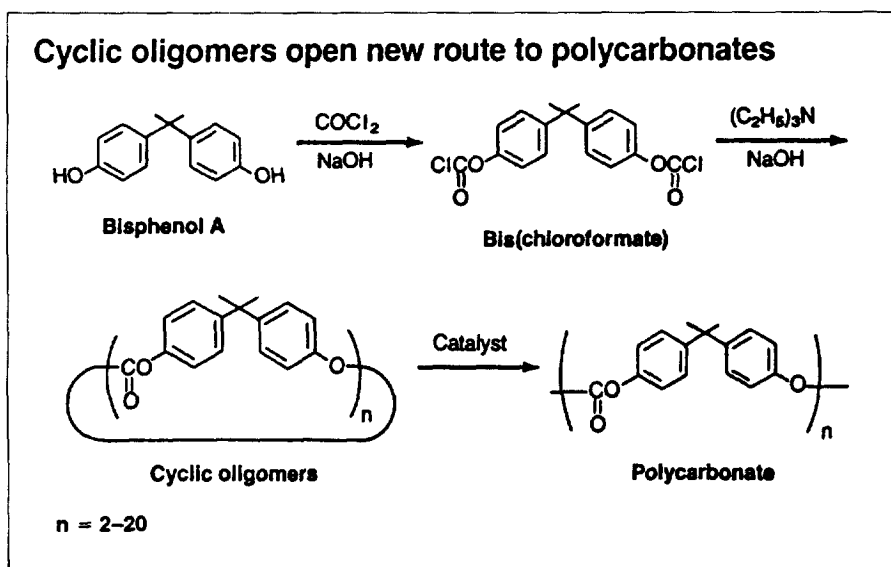
GE 과학자들은 저점도의 전물질(precursor)을 개환중합하여 부산물이 전혀 생성되지 않으면서 여러가지 특성의 축합형 열가소성 플라스틱을 만드는 획기적 중합법을 발표하였다. GE사에서는 우선 새로운 폴리카보네이트의 제조에 상업성을 부여하였지만, 이 방법으로 aramides, polyarylates, polyetherimides, polyethersulfones, polyetherketones 등의 고성능 엔지니어링 플라스틱의 제조가 가능하다고 언급하였다.

GE의 새로운 중합법으로 만들어진 출발 물질, 즉 전물질은 분말로서 가열하면 용융되고 유동성

을 갖게되어 복잡한 섬유 강화 구조물의 작은 틈에 쉽게 침투되므로 적용성이 다양하다. 새로운 중합 기술로 제조되는 폴리카보네이트를 사용하면 반응성 사출 성형이나 풀트루전에 의해 강인한 내충격성의 복합체, 가교 결합 수지의 제조가 가능해진다. 폴리카보네이트의 이러한 응용 기술은 이전에는 불가능하였는데, 이제는 복합체의 손상 부위를 열가소성 수지로 수선할 수도 있게 되었다.

그림에 보인 바와 같이 대표적인 GE 폴리카보네이트의 중합 기술은 고리형 카보네이트 올리고머(이량체에서부터 20량체)를 비스페놀 A와 bis-(chloroformate) 에스터로부터 생성하는데 기초를 두고 있다. 이 올리고머의 어떤 혼합물은 용점을 매우 낮추주기도 하는데, 200℃의 용점에서 점도가 단지 10 poise로 된다. 이것은 25℃에서 벌꿀의 점도 500poise 또는 용융된 통상의 폴리카보네이트(PC) 수지의 점도 1만 poise와 비교된다.

음이온 개시제에 의해 고리형 카보네이트 올리



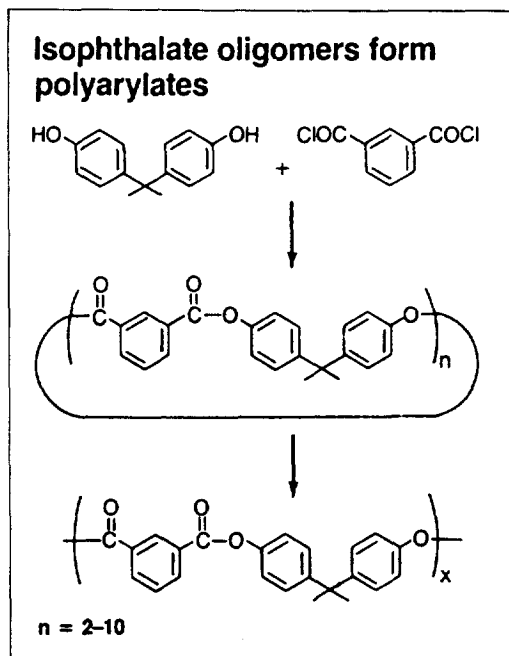
고머의 개환이 격발되고, 생성된 “living” 음이온 말단이 다른 고리를 다시 공격하여 사슬이 성장하게 된다. 음이온 개시제의 함량에 따라 분자량이 조절되어 5만 내지 70만 까지 도달된다. 통상의 상업적 PC는 비스페놀 A와 포스겐의 반응으로 제조되는데, 분자량이 보통 4만 내지 6만의 범위로 알려져 있다. 개환 중합이 끓는 o-dichlorobenzene (180°C)에서 lithium trifluoroethoxide의 개시로 용액 상태에서 가능하였고, bis(acetylacetonato)titanium을 개시제로 사용하여 질소 기류하에 250°C에서 용융 중합이 역시 가능하였다.

고리형 올리고머를 만드는 관건은 트리에틸아민 촉매의 사용에 있다고 한다. 우선 트리에틸아민이 비스페놀 A의 두 클로로포메이트와 반응하여 비스 쿼터너리 암모늄 염을 생성하고, 다음에 이 중간물질이 비스페놀 A의 나트륨 염과 반응하게 된다. 이 제안된 메카니즘에서 4차 암모늄 염은 선형 폴리머의 생성보다도 고리형 올리고머의 생성에 우선권을 부여하게 된다고 본다.

두번째로 중요한 점은 제조 공정의 근사적 고희석 기술(pseudo-high dilution technique)에 있다. 이 기술에 의하면 이염화메탄, 물, 비스페놀 A, 가성소다, 트리에틸아민으로 구성된 혼합물에 bis-(chloroformate)를 녹인 이염화메탄 용액을 격렬히 교반하면서 서서히 적가하게 된다. 이때 비스 클로로포메이트의 농도는 사실상 매우 높지만 어떤 시점에 있어서고 반응에 참가하는 효과적 농도는 매우 낮은 상태에 있다.

이때 실제적으로 생성되는 고리형 카보네이트 올리고머의 수율은 단지 85%에 이르고, 또한 15%에 달하는 선형 폴리카보네이트(분자량 6만)가 생성되지만 용제 추출로 분리가 가능하다. 선형 고분자와 올리고머의 혼합물도 그대로 가공 공정에 응용 가능하므로 불리하지만은 않다.

고리형 카보네이트 올리고머의 혼합물에 내부적으로 연결된 고리형 bis(carbonate) 또는 스티렌-메타크릴산 클리시딜의 공중합체를 같이 중합 반응 시키면 가교반응된 새로운 폴리카보네이트가 생성된다. 고리 올리고머가 선형 또는 가교 폴



리카보네이트와 용융중합이 가능하다는 것은 반응 사출 성형(RIM)에의 적용을 의미하게 된다. 촉매를 함유한 액상 올리고머를 가열된 몰드에 주입하면 중합 반응이 진척되어 RIM에 의한 성형품이 형성된다. 고리형 카보네이트를 이용하면 현재 통상적으로 만드는 사출 성형에서 보다도 훨씬 높은 분자량의 성형품 제작이 가능하게 된다.

두번째 그림에서 보인 바와 같이 비스페놀 A와 isophthaloyl chloride에서 생성된 고리형 에스터 올리고머를 개환 중합하면 폴리아릴레이트를 새로운 공정으로 제조할 수 있다. 그런데 아릴레이트 중합에서는 카보네이트의 경우와 달리 고리 올리고머의 생성율이 단지 50%에 이르렀다. GE 연구팀은 이 고리 및 선형 올리고머를 분리하지 않고 중합에 이용하였다. 정제된 고리 에스터 올리고머는 Ti(IV) 2-ethylhexoxide 촉매로 340°C에서 용융 중합이 가능하였다. 또한 50/50 (고리/선형) 올리고머는 385°C에서 용융 중합 되었다.

(Chem. Eng. News, Sept. 25, 1989, p. 35).

(KIST 安 光德)