

# Isocyanate 의 축합반응 Condensation Reactions of Isocyanate

김 기 수

## I. 서 론

폴리우레탄 산업은 지난 이삼십년간 장족의 발전을 했다. 그 종류도 다양하여 rigid foam, flexible foam, 열가소성탄성체, 접착제, 코팅, 스판덱스섬유등 수없이 많다. 이 모두가 몇 종류의 isocyanate와 폴리올, 폴리아민 및 물등과의 반응에서 얻어진다. 많은 장점에도 불구하고 이 유용한 폴리우레탄의 공통된 단점은 사용온도가 비교적 낮다는 점이다. 근년에는 이 isocyanate의 축합반응으로 고온에서도 안정한 고분자화합물이 상품화되고 있다<sup>1,2</sup>. Isocyanate의 고분자화반응은 매우 다양하다<sup>3</sup>. Isocyanate는 부가반응, 축합반응 및 부가와 축합의 동시반응 등으로 유용한 화합물을 만든다.

또 diisocyanate와 할포화 monoisocyanate는 sodium cyanide 등의 개시제에 의해 cyclopolymerization 반응을 하고, 올레핀, 케텐 및 알데히드 등은 isocyanate와 음이온중합반응에 의해 여러 종류의 고분자 화합물을 생성한다. 여기서 이 isocyanate에 바탕을 둔 축합반응을 소개하고자 한다.

## II. Isocyanate의 합성

Isocyanate는 여러 방법에 의해 합성이 가능하지만 공업화의 중요성을 가진 것은 아민을 포스젠과 반응하여 만드는 것이다. 필요한 아민이 존재하지 않는다면 포스젠에 너무 예민하다든지 할 때엔 curtius, lossen 또는 hofmann 전위 등을 이용할 수도 있다. 끓는점이 낮은 monoisocyanate는 "masked" isocyanate의 열분해로

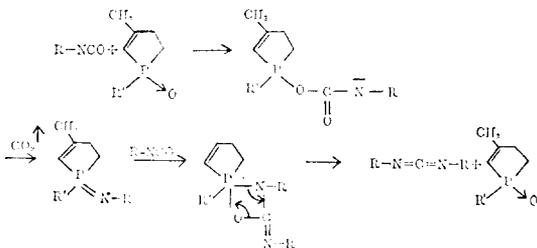
얻어진다. Organometallic isocyanate는 할로겐 화합물등을 시아네이트염과 반응시켜 만든다. 올레핀으로부터는 isocyanic acid와 반응시켜 만든다. 아민을 비롯한 질소화합물들을 적당한 촉매 존재하에서 일산화 탄소와 반응시키는 방법도 있다. 상세한 합성법은 문헌을 참조하기 바란다<sup>4</sup>. 경제성 때문에 얻기 쉽고 값이 싼 아민으로부터 합성이 가능한 몇몇 diisocyanate가 시중을 독점하고 있다.

## III. 고분자 화합물의 합성

### III-1. Polycarbodiimide

종래 알려진 carbodiimide의 합성법은 여러 단계를 거쳐야 하는 번거로움이 있다<sup>5</sup>. 최근에 와서 polycarbodiimide가 시선을 끌게 된 것은 T. Campbell 등이 촉매 phospholene oxide를 이용한 간편한 합성법의 개발과 이 화합물이 열과 산화에 저항력이 커 고온에서도 사용할 수 있는 엔지니어링 플라스틱이 될수 있는 가능성을 보여 준데 있다<sup>6~8</sup>.

반응기구는 촉매 phospholene oxide가 isocyanate기와 반응을 하여 phosphinimine과 탄산가스를 먼저 만들고, phosphinimine은 또 다른 isocyanate기와 반응하여 carbodiimide를 생성하고



Scheme 1. Carbodiimide formation.

Ki-Soo KIM : Eastern Research Center Stauffer Chem. Co. Dobbs Ferry, NY 10522

자신은 촉매로 되돌아 간다.

이 전반응은 매우 빠르며 수율도 높다. 그래서 온화한 조건하에도 분자량이 높은 고분자화합물을 용이하게 만드므로 수지합성에 이용된다. 다만, 분자량이 매우 높은 polycarbodiimide는 용매에 잘 녹지않고 또 공정이 어려운 결점이 있다. 이런 점을 개량하기 위한 연구들이 진행되고 있으며 monofunctional isocyanate를 축합반응에 가해 분자량을 적당히 조절하는 것이 그

예이다<sup>9</sup>. 이 carbodiimide 반응이 우레탄 탄성체나 rigid foam의 제조에도 쓰인다<sup>10,11</sup>.

Table I은 대표적인 polycarbodiimide의 열에 대한 안정성을 보여 주고 있다.

### III-2. Polyimide

1854년 Wurtz는 초산무수물과 ethyl isocyanate를 반응시키면 N-ethyl diacetimide가 생성됨을 발견했다<sup>12</sup>. 백여년후 이 반응이 수율이 좋아 이

Table I. Unterminated Polycarbodiimide TGA Data in Air. Heating Rate 15°C/min

Sample No.	NCO	Cursulative % Weight Loss at T, °C					
		100	200	300	400	500	600
222-382	MDI	0	0	0	2.0	14.0	60.0
222-428	MDI	0	0	0	1.0	6.0	38.0
266-79	MDI	0	1.0	1.0	1.5	4.0	30.0
266-79A Heated 16 hour 160°C		0	0	0	0	1.2	32.0
266-117	MDI	0	0	0.9*	0.6	10.0	40.0
266-121	ODI	0.4	0.6	1.0	2.1	5.0	16.0
265-102	DMMDI	0	0.4	1.0	0.9	20.0	46.0

\*Weight Gain

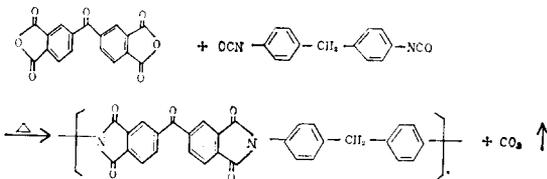
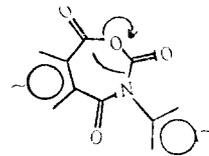
MDI : 4, 4'-diisocyanatodiphenyl methane

ODI : 4, 4'-diisocyanatodiphenyl ether

DMMDI : 3, 3'-dimethyl, 4, 4'-diisocyanatodiphenylmethane.

미드 합성에 이용될 수 있다는 것이 재확인되었고, 1960년대 후반기에서야 고분자화합물 합성에도 쓰일 수 있다는 것이 발표되기 시작했다<sup>13~16</sup>. 그 후 연구가 활발해져 이반응에서 얻어진 폴리이미드가 훌륭한 내열성고분자로서 시판되기에 이르렀다<sup>1,2</sup>. Scheme 2는 극성용매내에서 한 diisocyanate와 benzophenone tetracarboxylic dianhydride와의 반응을 보여준다.

산가스가 제거되고 폴리이미드가 형성된다고 보고 했다<sup>15</sup>. W. Farrissey 등은 물이나 알코올이



Scheme 2. Polyimide formation.

R. Meyers는 이 반응에서 처음에는 중간생성물로 7원환을 형성하며 계속 가열함에 따라 탄

낮은 온도에서도 반응을 완성시킬수 있도록 촉매 역할을 한다고 보고했다<sup>17</sup>. 이들은 물이 isocyanate와 반응하여 요소나 amidic acid를 먼저 만들고, 그후 무수물과 반응하여 물이 제거되며 이미드가 형성되는 것으로 보고 있다. 어떤 반응기구를 거치든 간에 diisocyanate와 dianhydride에서 얻어진 폴리이미드는 완전히 이미드화가 되어 있다는 특징이 있다. 그래서 dianhydride

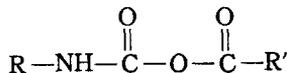
Table II. Polyimide 2080-Typical Properties

	Test Temp	Test Units	Molding Unhitted Resin	Molding 15% Graphite Filled	Molding 30% TFE Filled
<b>MECHANICAL</b>					
Tensile Strength	RT 550°F	10 <sup>3</sup> psi 10 <sup>3</sup> psi	17.1 4.4	10.5	6.3
Tensile Modulus	RT 550°F	10 <sup>3</sup> psi 10 <sup>3</sup> psi	188 97	266	150
Elongation at Break	RT	%	10	7	7
Flexural Strength	RT 550°F	10 <sup>3</sup> psi 10 <sup>3</sup> psi	28.8 5.0	13.7 4.0	9.2
Flexural Modulus	RT 550°F	10 <sup>3</sup> psi 10 <sup>3</sup> psi	481 161	526 206	290 91.9
Compressive Strength	RT	10 <sup>3</sup> psi	29.9	20.8	11.4
Compressive Modulus	RT	10 <sup>3</sup> psi	295	271	196
Impact Strength, Izod					
Notched	RT	ft·lb/in	0.7		
Unnotched	RT	ft·lb/in	6.0		
Compressive Creep (2,000 psi, 24 hrs)	RT 600°F	% %	0.04 0.47		
Rockwell Hardness, E	RT	—	99		
Specific Gravity	RT	—	1.4		
Linear Coefficient of Thermal Expansion	—	$\frac{10^6 \text{ in}}{\text{in } ^\circ\text{F}}$	28		
Wear Rate ,9,900PV	RT	in/1000hrs		0.3	
Interlaminar Shear	RT	10 <sup>3</sup> psi	—	—	—
<b>ELECTRICAL</b>					
Dielectric Constant	RT RT	60cps 10 <sup>3</sup> cps	3.43 3.42		
Dissipation Factor	RT RT	60cps 10 <sup>3</sup> cps	0.0055 0.0018		
<b>THRMAL</b>					
Glass Transition Temp	—	°C	310		
Heat Deflection Temp	—	°C	270.280		
Oxygen Index	—	—	44		

와 diamine의 반응에서 합성된 폴리이미드와는 달리 void가 전혀 없는 라미네이트, 필름, 코팅 등에 적합하다. Table II에는 대표적인 Upjohn의 열가소성 폴리이미드의 특성을 실었다<sup>2</sup>.

### III-3. Polyamide

비교적 온화한 조건에서도 isocyanate와 유기 산은 좋은 수율로 아미드를 생성한다.



처음으로 O. Bayer가 용융중합과 용액중합에 의해 고분자화합물을 합성했다<sup>18</sup>. 그뒤 H. Sekiguchi가 dialkyl pyromellitate와 MDI를 DMF용 매속에서 저온반응으로 폴리이미드를 합성했다<sup>19</sup>. 특히 이화합물은 고온에서 계속 가열하면 축합 반응이 더 진행되어 열에 매우 안정한 폴리이미드가 된다<sup>20~22</sup>.

공업적인 면에서 흥미가 있어 많이 연구가 된 것으로는 diisocyanate와 trimellitic anhydride의 반응으로 polyamide/imide가 얻어진다. 이화합물은 이미드의 함량이 증가됨에 따라 열에 저항



