

폴리카보네이트 중합 제조 공정의 최근 동향

김 양 수 · 최 규 용*

1. 서 론

폴리카보네이트는 1898년 Einhorn¹에 의하여 최초로 소개되었으나 1950년대 후반에 독일의 Bayer사와 미국의 General Electric사 두 회사가 거의 동시에 폴리카보네이트 제조의 상업화에 성공하였다. 폴리카보네이트는 polyhydroxy 화합물과 carbonic acid 유도체(carbonate esters)를 반응시켜 얻어지는 폴리에스터의 한 종류로서 고분자의 주쇄(main backbone)에 카보네이트($[-O-CO-O-]$) 연결기를 갖고 있다. 따라서 폴리카보네이트는 다양한 종류의 polyhydroxy 화합물을 이용하여 제조할 수 있으며 그에 관련된 많은 연구 보고와 특허 문헌이 공개된 바 있다.² 그러나 상업적으로 우수한 물성의 폴리카보네이트 수지는 4,4-dihydroxy-diphenyl-2,2-propane(bisphenol A)를 기본으로 하는 것으로 높은 충격 강도와 광학적으로 뛰어난 투명도 그리고 우수한 치수 안정성 등을 갖고 있는 전형적인 열가소성 엔지니어링 플라스틱으로 알려져 있다. 세계 폴리카보네이트 시장의 약 75%는 General Electric사("Lexan")와 Bayer사("Makrolon")의 두 회사가 점유하고 있으며³ 이들 이외의 제조회사들로는 미국의 Mobay, Dow Chemical, 일본의 Teijin Chemical, Mitsubishi Gas Chemical, Mitsubishi Chemical, Sumitomo Dow, Dainippon Ink & Chemicals, Idemitsu Kosan, 이태리의 Montedipe SRL, ANIC, Montedison 그리고 브라질의 Policarbonatos do Brasil, Coplen 등이 있다. 한편 소련에서도 역시 폴리카보네이트를 제조하고 있으나 그 공법에 대한 상세한 내용은 잘 알려져 있지 않다. 1991년 현재 폴리카보네이트의 세계 총 공급량은 20억 파운드에 이르며(Modern Plastics, Sep. 1991) 미국에서의 1990년도 소비량은 6억 파운드 정도이고 1995년에는 9억 파운드에 이를 것으로 예상되고 있다.⁴

Bisphenol A를 기본으로 하는 폴리카보네이트의 합성은

축합중합(condensation polymerization)에 의하여 이루어지며 용액중합(solution polycondensation), 계면중합(interfacial polycondensation) 그리고 용융중합(melt transesterification) 등 세 종류의 제조 공정이 알려져 있고 이들중 계면중합 공정이 현재로는 가장 널리 이용되고 있다. 용액중합 공정은 경제성 면에서 다른 공정에 비하여 뒤떨어지는 단점을 갖고 있기 때문에 현재에는 더 이상 상업적



김양수

- 1980 한양대학교 화학공학과 (학사)
- 1983 한국과학기술원 화학공학과 (석사)
- 1986 세일모직(주) 기술연구소 주임 연구원
- 1992 University of Maryland, College Park 화학공학과(박사)
- 1992~ University of Waterloo, Canada
- 1993 화학공학과 Post Doctoral Fellow
- 1993~ 한화그룹 종합연구소
- 현재 책임연구원



최규용

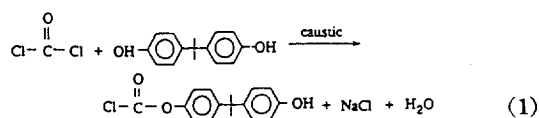
- 1976 서울대학교 화학공학과 (학사)
- 1978 서울대학교 화학공학과 (석사)
- 1984 University of Wisconsin, Madison 화학공학과(박사)
- 1984~ University of Maryland, College Park 화학공학과 교수
- 현재
- 1986 미국립과학재단(NSF) Presidential Young Investigator Award
- 1992 미워싱턴 과학원 Engineering Achievement Award

Recent Developments in Polycarbonates Production Processes

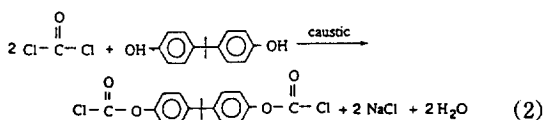
한화그룹 종합연구소, *University of Maryland, College Park 화학공학과(Yangsoo Kim, Kyu-Yong Choi* ; Han Wha Group Research & Engineering Center ; *Department of Chemical Engineering, University of Maryland, College Park, Maryland, U. S. A.)

으로 이용되지 않고 있으며⁵ 용융중합 공정은 공정상 많은 어려움을 갖고 있고 다양한 물성(특히 분자량)의 폴리머를 제조하기가 어렵다는 단점 때문에 널리 이용되지 않고 있다. 그러나 일본의 Mitsubishi Gas Chemical사는 일부 생산 설비에 용융중합 공정을 이용하고 있다고 알려져 있고⁶ 미국의 Dow Chemical사는 경제성이 높은 독특한 용융중합 공정을 개발하기 위하여 연구를 진행 중에 있다고 알려져 있다. 1989년 미국의 General Electric사는 cyclic oligomeric carbonate를 이용하는 매우 독특한 중합 공정을 발표하여 폴리카보네이트 합성 제조의 새로운 기법을 제시하였다. 따라서 폴리카보네이트는 열가소성 엔지니어링 플라스틱의 선두 주자로서 더욱 뚜렷한 소비 증가가 예상됨은 물론이고 보다 활발한 연구가 이루어질 것이다. 본 논고에서는 상업적으로 가장 널리 이용되는 계면중합 공정과 환경오염 방지 및 경제성 면에서 앞으로 계면중합과 충분히 경쟁이 될 수 있는 용융중합 공정 그리고 최근에 발표된 cyclic oligo carbonates 이용 공정을 중심으로 하여 폴리카보네이트를 합성하는 중합반응 공정에 관한 기술과 그에 관련된 최근의 연구 동향에 대하여 검토하고자 한다. 폴리카보네이트 공중합체[예를 들면 poly(ester carbonate)s]의 중합제조 방법과 폴리카보네이트 중합반응 이후의 폴리머 회수 및 정제 공정에 대한 논의는 본고에서 제외될 것이며 그들에 대하여는 관련된 문헌^{2,7}을 참조하기 바란다.

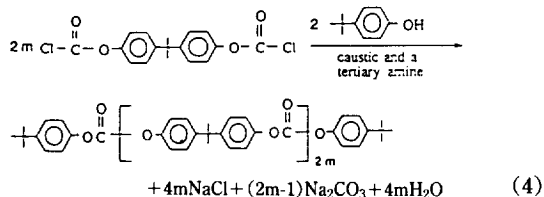
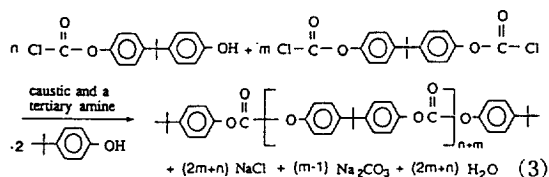
Stage 1 (phosgenation) :



or



Stage 2 (polycondensation) : (n & m = 20 - 40)



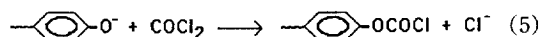
2. 계면중합(Interfacial Polycondensation) 공정

계면중합 공정은 상업적 가치가 있는 높은 분자량의 방향족 폴리카보네이트를 합성제조하기 위하여 1956년 Schnell^{8,46}에 의하여 처음으로 시도된 이후 현재 전세계적으로 가장 널리 이용되고 있는 공정이며 그에 대한 특허 출원^{9~62}은 다른 중합제조 공정에 비하여 팔복할만하게 많다. 그러나 이 공정은 다음과 같은 여러가지 단점을 갖고 있다. 첫째, 독극성이 있는 phosgene과 다량의 유기 용매(예를 들면 methylene chloride 또는 benzene 등)를 이용하므로 많은 공해문제를 내포한다. 둘째, 반응설비들이 반응 부산물로서 생성되는 chlorine 화합물들(HCl과 NaCl)에 의하여 쉽게 부식된다. 셋째, 반응 최종 폴리머에 함유되어 있는 불순물(예를 들면, NaCl과 methylene chloride 등)을 제거하기가 용이하지 않다. 따라서 공정의 안전성을 유지하면서 균일하고 우수한 품질의 폴리카보네이트를 제조하기 위하여 많은 설비 투자가 요구된다. 이 공정에 관한 연구 결과는 수많은 공개 문헌에 보고되어 있으며 Vernaleken⁶³은 계면중합 공정에 대한 이들 연구 결과를 포괄적으로 비교 검토하였는데 그는 이들 문헌에 보고된 연구 결과들을 비교 검토하면서 다음과 같이 언급한 바 있다: “문헌 결과들은 종종 서로 모순된 해석을 보여주고 있다. 따라서 그 결과들은 엄격히 그 적용된 각각의 반응 조건에 한하여 응용될 필요가 있다.” 그러므로 폴리카보네이트 형성에 대한 반응 기구(reaction mechanism)에 대한 확실한 이해와 반응계(reaction system)에 대한 반응 공정변수 등이 미치는 영향 등에 대하여 상세한 조사 및 연구가 필수적이다.

이 공정에서 phosgene은 유기용매와 bisphenol A의 sodium salt가 용해된 수용성 알칼리 용액으로 구성된 two-phase 혼합물에 첨가된다. 이때 two-phase 혼합물을 격렬히 혼합시켜 emulsion 상태를 유지하여야 하며 수용액상(aqueous phase)이 organic phase에 분산되어 있는 상태가 된다. organic phase는 폴리머와 유기용매에 용해된 phosgene을 포함하고 있는 반면에 수용액상은 caustic soda(NaOH)와 bisphenol A의 sodium salt를 함유한다.

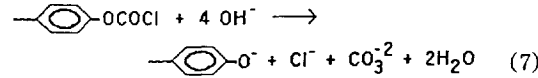
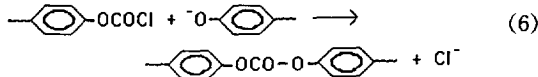
2.1 중합 반응 기구

폴리카보네이트의 계면중합은 반응 (1)~(4)와 같이 두 단계에 걸쳐서 일어난다고 알려져 있다.⁵ Phosgenation 단계에서 알칼리 수용액에 존재하는 phenolate 이온은 phosgene과 반응하여 chloroformates를 형성한다[반응 (5)].

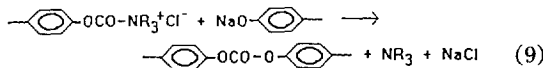
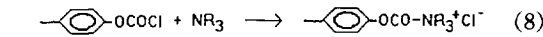


이때 chloroformates는 다시 phenolate이온과 반응하여 [반응 (6)] carbonates oligomers를 형성하며 또한 반응 (7)과 같이 가수분해되어 phenolate 이온을 다시 형성하

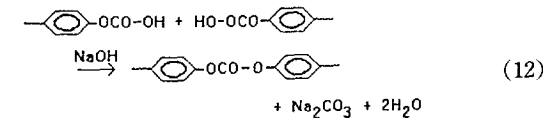
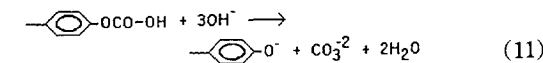
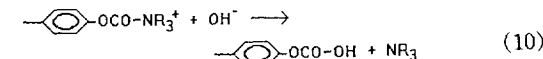
기도 한다.



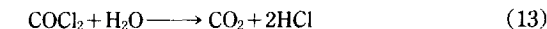
중합반응 기구와 그에 관련된 촉매의 역할은 연구의 주된 주제이었다.^{2, 64} 특히 Schenll²은 촉매로서 tertiary amine을 사용하였을 때 다음과 같이 반응이 진행된다고 보고하였다.



반응 (9)는 organic/aqueous phase의 계면에서 일어나며 한편 chloroformates의 ammonium salts는 역시 계면에서 가수분해되어 carbonic acid[반응 (10)]와 phenolate이온 [반응 (11)]을 형성하고 이 phenolate 이온은 반응 (9)에 다시 참여하게 된다.⁶³ 말단기로서 -O-CO-OH group을 갖는 폴리카보네이트는 동일한 말단기를 갖는 다른 고분자와 매우 빠르게 서로 반응하여 새로운 carbonate group을 형성함으로써 폴리머 사슬이 더욱 길어진다[반응 (12)].²



또 다른 부반응으로서는 phosgene의 가수분해[반응 (13)]가 있다. 이 반응은 정상적인 중합반응 조건하에서 매우 빠르게(90 sec 이내) 완결된다. 그러나 촉매로서 tertiary amine을 이용하고 phosgene을 빠르게 공급함으로써 이 부반응을 효과적으로 억제할 수 있다.⁶⁵



분자량을 조절하기 위하여 chain transfer agent(주로 monofunctional phenol)가 이용되며 *p*-tert-butylphenol이 효과적이다.⁶⁶ Mills⁶⁷⁻⁶⁹은 chain stopping 반응을 포함하는 포괄적인 폴리카보네이트의 계면중합 반응을 체계적으로 표 1과 같이 보고하였다.

표 1. Reaction Schemes Occurring in Interfacial Polycondensation.⁶⁸

Initiation	Hydrolysis	
$A_0 + B_0 \rightarrow C_1$	$B_0 \rightarrow C_0$	
Propagation	$B_n \rightarrow C_n \rightarrow A_{n+1}$	
$A_m + B_n \rightarrow C_{m+n+1}$	$E_n \rightarrow D_n$	
$A_n + C_m \rightarrow A_{m+n}$	<th>Termination</th>	Termination
$B_n + C_m \rightarrow B_{m+n}$	$D_n + E_m \rightarrow F_{m+n}$	
$D_0 + B_0 \rightarrow E_0$		
$D_m + B_n \rightarrow E_{m+n}$		
$C_m + D_n \rightarrow D_{m+n}$		
$C_m + E_n \rightarrow E_{m+n}$		
$A_m + E_n \rightarrow D_{m+n+1}$		

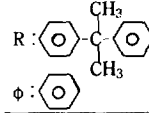
A_0 : HO-R-OH

B_0 : Cl-CO-Cl

C_0 : H-Cl

D_0 : ϕ OH

E_0 : ϕ OCO-Cl



ϕ : C_6H_5

A_n : H-(O-R-OCO-)_nO-R-OH

B_n : Cl-OC-(O-R-OCO-)_nCl

C_n : H-(OR-OCO-)_nCl

D_n : H-(OR-OCO-)_nO- ϕ

E_n : Cl-OC-(OR-OCO-)_nO- ϕ

F_n : ϕ -OCO-(OROCO-)_nO- ϕ

2.2 중합 반응 공정

폴리카보네이트의 계면중합은 두 단계의 반응공정(즉 phosgenation과 condensation 단계)으로 진행된다. Phosgenation 단계에서는 bisphenol A를 oligocarbonates로 최대한 전환시킬 필요가 있으며 이때 동시에 일어나는 부반응(phosgene의 가수분해)은 억제되어야 한다. Condensation 단계에서는 앞의 phosgenation 단계에서 형성된 oligocarbonates의 말단 chlorocarbonate group의 가수분해 반응을 억제시키고 상대적으로 carbonate의 형성 반응을 촉진시켜야 한다. 따라서 폴리카보네이트의 계면중합 공정에서 최종 제품의 물성에 영향을 미치는 반응 공정변수들로서는 유기용매의 성질, 반응 혼합물의 농도와 그들의 molar ratio, 촉매, 유화제(emulsifier), 혼합 교반 속도, 반응 온도 등이 있다. Phosgenation 단계에서 형성된 반응 중간체(말단기로서 OH group 및 chloroformate group을 갖고 있는 oligocarbonates)도 역시 중합 반응 공정에서 중요한 역할을 한다. 이들 oligomeric 폴리카보네이트는 매우 빠르게 형성되며(20 sec 이내) 이들은 organic/aqueous phases의 계면을 열역학적으로 안정화시킨다.⁶³ 혼합교반 속도는 반응속도론 면에서 중요한 공정 변수이다. Smirnova 등은 4,000 rpm 이상의 교반 속도에서 폴리카보네이트의 형성 반응은 확산 제어(diffusion-control) 단계에서 반응 속도 제어(kinetic-control) 단계로 전환한다고 보고하였다.⁷⁰ 반응 온도는 10~35°C가 이용되어지나 그보다 높은 온도에서 폴리카보네이트를 계면중합(hot phosgenation process) 할 수도 있다.⁷³ 그림 1은 일본의 Ide-

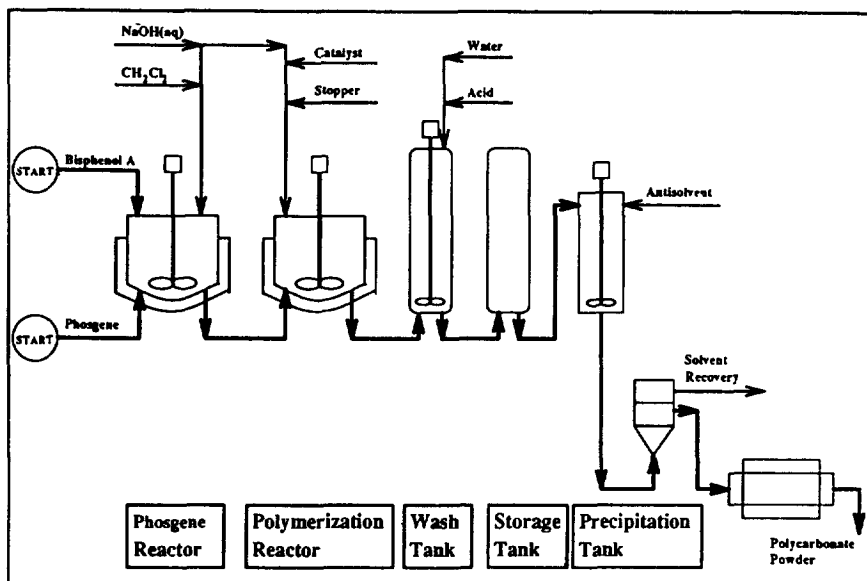


그림 1. Process flow chart for interfacial polycondensation process (Idemitsu Kosan Co., Japan).⁷⁴

mitsu Kosan Co.에 의하여 개발된 계면중합 공정의 전체 공정 흐름도이다.⁷⁴

2.2.1 유기 용매의 선정

유기 용매는 생성되는 고분자의 분자량에 큰 영향을 미치는데 고분자의 용해도가 높은 용매(solvent)를 사용하면 높은 분자량의 고분자가 얻어지며 용해도가 낮은 용매(poor solvent)를 사용하면 낮은 분자량 분포(즉 polydispersity의 증가)를 갖는 폴리카보네이트가 얻어진다.^{8,71} 폴리카보네이트의 분자량 조절을 위하여 solvent와 poor solvent의 혼합 용매를 이용할 수 있으며 poor solvent 함량을 증가시킬수록 폴리카보네이트의 분자량은 감소한다.⁷² 일반적으로 사용되는 유기 용매로는 methylene chloride, 1,2-dichloroethane, chlorobenzene, chloroform 등의 chlorinated hydrocarbon과 tetrahydrofuran, dioxane 및 anisole 등이 있으며⁷³ chlorobenzene과 methylene chloride의 혼합 용매를 이용하면 최종의 폴리머 제품으로부터 methylene chloride를 거의 완벽히 제거할 수 있다는 연구 보고도 있다.⁶³

2.2.2 반응 혼합물의 농도와 그들의 molar ratio

pH 값(즉 OH의 농도)과 phosgene의 농도(혹은 phosgene과 bisphenol A의 molar ratio)는 두 단계(phosgenation/condensation)의 반응 공정을 조절하는데 중요한 공정변수이다. 그림 2~그림 4는 과잉 sodium hydroxide의 양, 반응 혼합물의 농도 그리고 phosgene과 bisphenol A의 molar ratio 등이 폴리카보네이트의 분자량과 그의 수율에 미치는 영향을 여러 종류의 유기 용매를 사용하였을 경우에 대하여 나타내고 있다.⁷⁵ Phosgene은 bisphenol

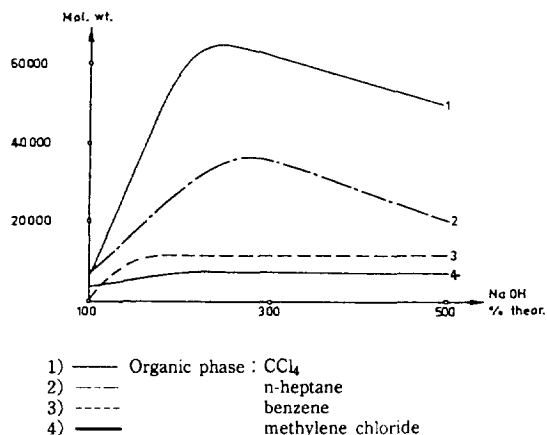


그림 2. Effect of the excess amount of sodium hydroxide on the polycarbonate molecular weight; Concentration of reaction mixture: 0.10 M.⁷⁵

A에 비하여 10~30% 과잉으로 사용될 때 분자량과 수율 면에서 가장 우수한 결과를 보여주고 있다. 한편 그림 5는 폴리카보네이트의 분자량과 그의 수율 면에서 가장 최적의 결과를 보여주는 phosgene과 과잉 sodium hydroxide의 양적인 상관 관계를 보여준다.⁷⁶ pH 값에 대하여 8~10이 추천되어지나 12가 가장 바람직하다고 알려져 있다.⁷³

2.2.3 촉매의 선정

Tertiary amines(예를 들면 triethyl amine, N,N-dimethyl cyclohexyl amine), quaternary ammonium bases(예를 들면 tetramethyl ammonium hydroxide, triethyl benzyl ammonium hydroxide), quaternary phos-

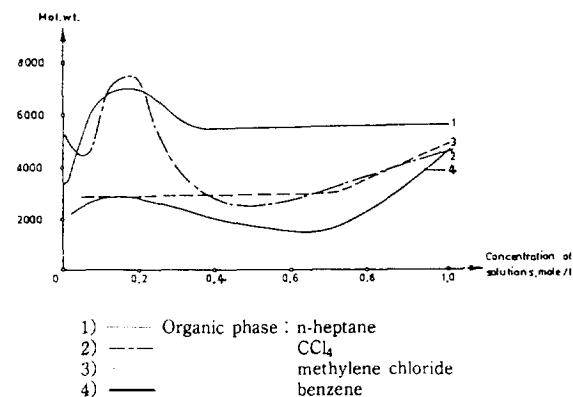


그림 3. Effect of the concentration of reaction mixture on the polycarbonate molecular weight.⁷⁵

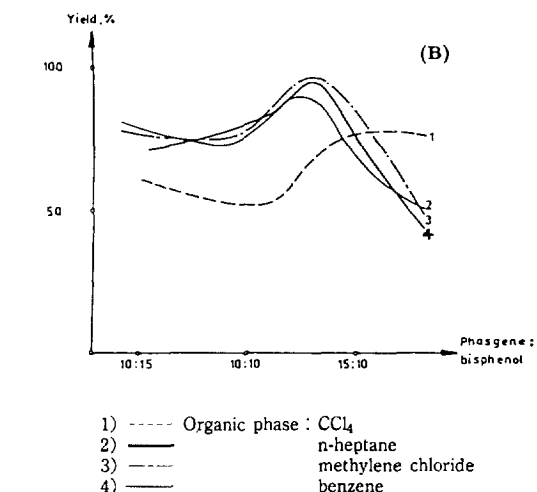
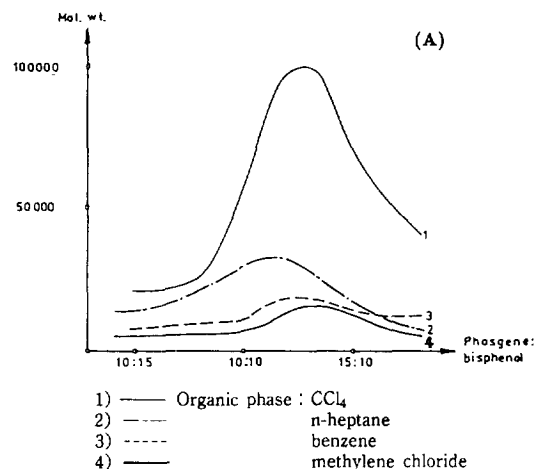


그림 4. Effect of the molar ratio of phosgene and bisphenol A on the polycarbonate (A) : molecular weight ; (B) : yield.⁷⁵

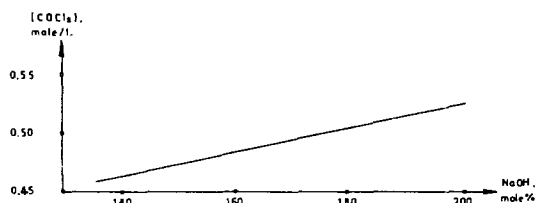


그림 5. Relationship between the optimum amount of phosgene and the excess of sodium hydroxide.⁷⁶

phonium, quaternary arsenium 및 tertiary sulfonium 화합물 등이 효과적인 촉매로 알려져 있다.² Kolesnikov 등⁷⁷은 촉매의 효율은 사용된 유기 용매에 대한 촉매의 용해도, phosgene과의 complex형성 그리고 phosgene에 대한 촉매의 화학적 반응성에 좌우된다고 밝히고 있다. 분자량과 폴리머의 수율 면에서 최적의 결과를 얻기 위하여 필요한 촉매의 양은 반응물들의 농도에는 관계없이 aqueous phase의 부피 혹은 전체 aqueous/organic phase 계면의 부피에 좌우된다.⁶³ Schnell²은 촉매로서 사용된 tertiary amines(예를 들면 triethyl amine)과 oligocarbonates의 말단 chloroformate group과의 반응 기구[반응 (8)~(11)]를 설명함으로써 폴리카보네이트가 어떻게 반응 형성되는 지를 밝히고 있다. 그의 반응 기구에 의하면 폴리카보네이트의 수율은 주로 hydroxide 이온의 상계면(phase interface)을 향한 물질 전달(mass transfer) 및 이동(migration) 그리고 상계면으로부터 벗어나는 chloride 이온의 전달(transport) 현상에 좌우된다.⁶³

2.2.4 유화제(emulsifier)의 첨가

유화제를 계면 중합 시에 첨가할 경우 전체 계면의 면적이 증가하며 표면 장력이 감소하게 된다는 것은 예상되는 효과이며 폴리카보네이트의 계면 중합시에 열역학적으로 안정된 emulsion을 얻기 위하여 유화제를 첨가한다.^{48, 60} 유화제로서는 sodium lauryl sulfate와 sodium oleate 등이 이용되며 한편 non-ionic 유화제(polyethylene glycol ether of isooctyl phenol)를 첨가함으로써 폴리카보네이트의 분자량을 크게 증가시킬 수 있다.⁷⁸

2.3 중합 반응 공학적 연구

Mills⁶⁷⁻⁶⁹는 폴리카보네이트의 계면중합 공정에 대하여 수학적 모델링과 수치모사(numerical simulation)을 수행함으로써 반응 공학적인 해석을 최초로 시도하였다. 그는 gas-liquid-liquid의 multiphase에서의 반응 현상에 대하여 물리적/화학적 모델을 수립하여 반응기 형태(즉 continuous-flow stirred tank reactor 또는 semi-batch reactor)에 따라 수치모사를 시도하였으며 중합 반응에는 bisphenol A, phosgene gas, phenol계 chain stopper 및 수반되는 여러 종류의 polymeric species를 포함하는 포괄적인 반응(참조: 표 1)을 고려하였다. 그는 기상(phosgene

gas)과 액상(유기 용매) 사이의 물질 전달 저항이 전체 공정을 좌우한다고 보았으며 그러한 결과를 무차원 변수(dimensionless variable : Stanton number)를 사용함으로써 예시하였다. 그림 6과 그림 7은 Stanton number에 따라 크게 좌우되는 폴리머의 분자량($\bar{M}_n$ & $\bar{M}_w$)과 분자량 분포(polydispersity)를 batch 반응 시간의 함수로서 보여주고 있다. Stanton number는 기상과 액상 사이의 물질전달 계수(overall gas-solvent mass transfer coefficient)의 함수이며 무한(infinity)의 Stanton number는 기상과 액상 사이의 물질전달 저항이 무시할 만하다는 것을 의미한다.

3. 용융중합(Melt Transesterification) 공정

이 공정에서는 반응물로서 bisphenol A와 diphenyl carbonate를 이용하여 용융(melt) 상태 하에서 transesterification 반응을 진행시키며 diphenyl carbonate 이외의 carbonate ester[예를 들면 bis(2,2,2-trifluorethyl) carbonate]를 bisphenol A와 용융중합시켜 폴리카보네이트를 제조하기도 한다.⁹⁰ 또 다른 방법으로 일본의 Toray사¹¹⁵는 di-C₁₃-alkyl carbonate와 bisphenol A diacetate 그리고 phenyl acetate를 transesterification 반응 촉매(titanium 또는 tin 화합물)를 사용하여 용융중합시켜 계면중합 방법을 통하여 얻은 일반적인 폴리머와 비교될 만한 물성을 갖

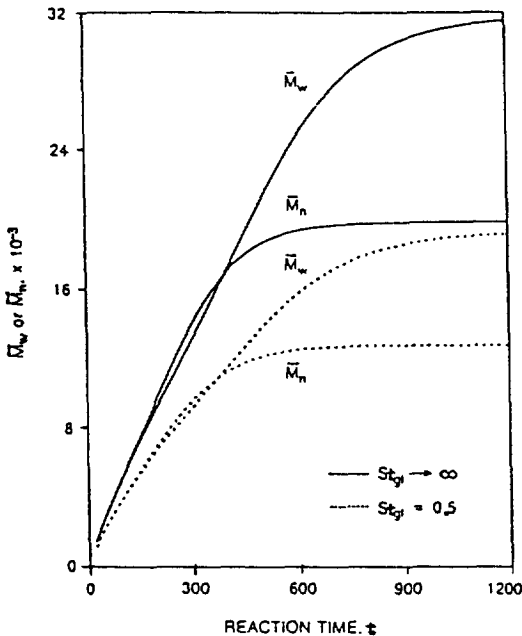


그림 6. Number average and weight average molecular weight as a function of batch reaction time with the Stanton number for gas-liquid mass transfer as the parameter.⁶⁷

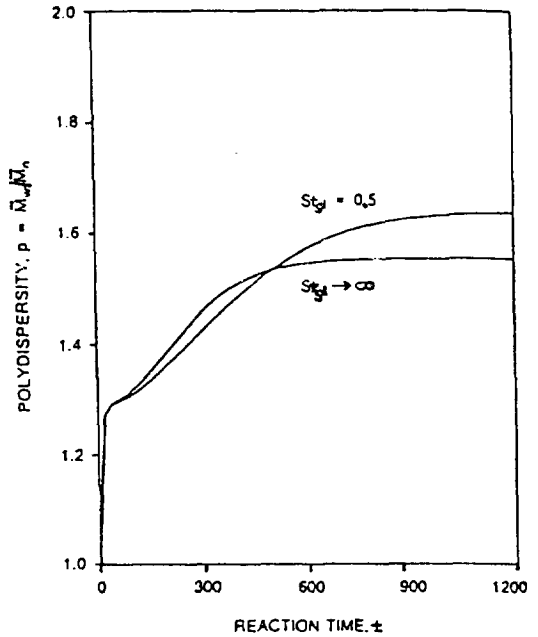
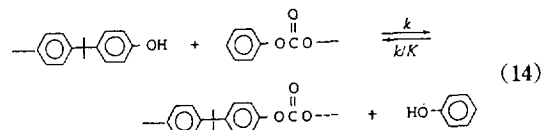


그림 7. Polydispersity index as a function of batch reaction time with the Stanton number for gas-liquid mass transfer as the parameter.⁶⁷

는 폴리카보네이트를 제조하였다고 주장하였다. 이 제조방법은 용융중합 공정의 원료를 얻기 위하여 phosgene을 전혀 필요로 하지 않는다는 점에서 독특한 폴리카보네이트 중합 제조공정이다. bisphenol A와 diphenyl carbonate를 이용하는 용융중합 공정에 관한 특허 출원^{79~84, 91, 93, 95~102, 107~108, 110~111, 116~117, 126}은 계면중합 공정에 비하여 많지 않으며 또한 관련된 연구 결과들도 공개된 문헌^{118~119, 121~125, 127~128}에 거의 보고되어 있지 않다. 그 주된 이유는 용융중합 공정이 상업적으로 지금까지 거의 관심을 끌지 못한 것에 기인한다고 생각된다. 그러나 공해 방지와 경제성 면에서 우수한 장점을 갖고 있기 때문에 앞으로 상업적으로 큰 각광을 받게 될 것으로 믿어지며 따라서 용융중합 공정에 관하여 더욱 활발한 연구가 수행될 것으로 예상되고 있다.

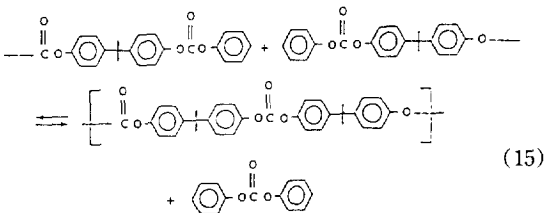
Bisphenol A와 diphenyl carbonate의 transesterification 반응은 말단기로서 hydroxyl(-OH) group과 phenyl carbonate(-O-CO-O-Ph) group 사이에 반응이 이루어져 carbonate(-O-CO-O-)을 형성하며 반응 부산물로서 phenol을 생성한다[반응 (14)].



반응초기에는 180~250℃의 온도와 20~100 mmHg의 압력으로 생성되는 반응 부산물(주로 phenol)의 80~90%가 제거될 때까지 반응을 진행하며 그후 반응온도를 290~300℃로 점차 증가시키고 반응 압력을 1 mmHg 이하로 감소시킴으로써 중합 공정을 완결한다. 중합 반응 도중에 반응 혼합물의 용융 점도는 크게 증가하므로[분자량 30,000의 폴리카보네이트 : 500,000 poise(245℃) ; 5,000 poise(315℃)] 얻을 수 있는 폴리카보네이트의 최종 분자량은 다른 중합 공정(계면중합 공정)에 비하여 낮으며 높은 온도에서 반응이 진행되므로 우수한 품질(높은 반응 온도에서 branching, cross linking 및 discoloration 등이 일어난다.)의 폴리머를 얻기가 어렵다는 단점이 있다. 그러나 이 중합 공정은 phosgene 및 methylene chloride와 같은 독극성의 화합물을 이용하지 않으므로 환경오염 방지 면에서 다른 중합 공정에 비하여 유리한 점이 많으며 반응이 용융 상태에서 진행되므로 전체 공정이 비교적 간단하고 경제적이다는 잇점이 있다. 그리고 최종의 폴리머는 용매에 녹아 있지 않은 상태로 생성되므로 직접 pelletizing을 할 수 있으며 따라서 공정의 연속화 면에서 이상적인 장점들을 갖고 있다. 이 공정의 단점은 높은 분자량의 폴리카보네이트를 얻기가 어렵다는 것이다. 그러나 반응 개시 화합물로서 계면중합 반응을 통해서 얻은 oligomer(M_w 가 3,000이하)를 bisphenol A와 함께 transesterification 반응시키면 분자량을 크게 증가시킬 수 있다.^{20, 109, 112~114} 따라서 oligomer 혹은 prepolymer를 용융중합 공정의 반응 개시 화합물로 이용한다면 경제적인 면에서 볼 때 또 다른 하나의 우수한 공정이 될 수 있다.

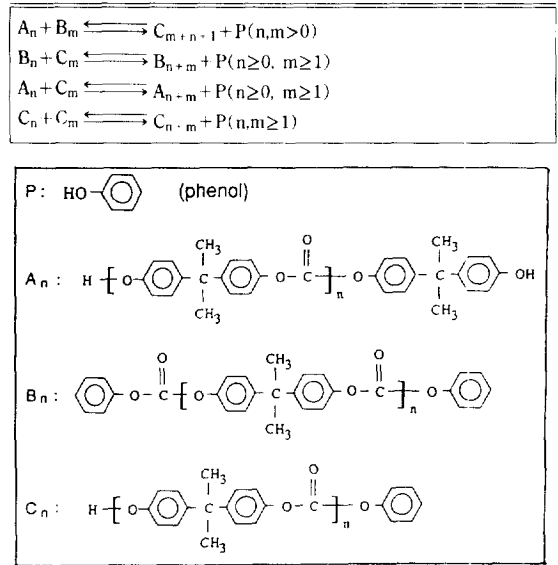
3.1 중합 반응 기구

Bisphenol A와 diphenyl carbonate 사이에 일어나는 주된 반응은 반응 (14)와 같이 hydroxyl과 phenyl carbonate 말단기 사이의 transesterification 반응이며 이러한 주반응은 반응 혼합물에 존재하는 여러 종류의 molecular species를 고려하여 표 2와 같이 일련의 연속 반응으로 표현할 수 있다.¹²⁵ 다른 주반응으로는 250℃이상의 온도에서 일어나는 polycondensation 반응[반응 (15)]이 있으며 이 반응은 transesterification 반응에 이용되는 촉매에 의하여 크게 촉진되지 않는다고 알려져 있다.²

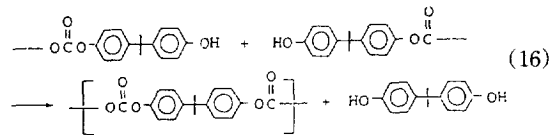


한편 Yakubovich 등¹¹⁸은 용융중합의 최종 단계에서 (280~290℃와 1 mmHg 이하의 높은 진공) 다음과 같이

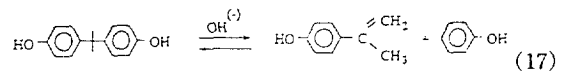
표 2. Reaction Schemes Occurring in Melt Transesterification.¹²⁵



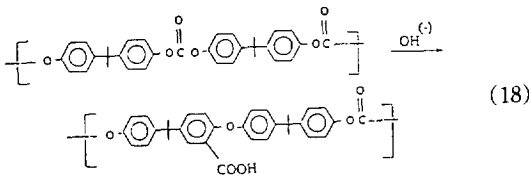
반응이 역시 일어난다고 보고하였다.



이들 이외의 부반응으로서는 최종 폴리머의 변색(discoloration)의 원인이 된다고 알려져 있는 Kolbe-Schmitt 형태의 반응이 있다.¹¹⁹ 150℃이상의 온도와 알칼리 촉매가 이용될 경우 bisphenol A의 hydroxyl 말단기는 불안정하여 지며 4-isopropenyl phenol과 phenol을 반응 (17)과 같이 생성한다. 4-isopropenyl phenol은 높은 반응성을 갖고 있으며 자발적으로 중합 반응이 일어나면서 진한 붉은 색의 화합물을 형성한다.¹²⁰



Schnell²은 역시 transesterification 반응 도중에 폴리카보네이트의 branching과 crosslinking이 일어날 수 있다고 제안하였다. 그는 반응 (18)과 같은 Kolbe-Schmitt 형태와 유사한 또 다른 부반응이 일어나므로 branching과 crosslinking이 발생할 수 있다고 주장하였으나 Christopher와 Fox⁶⁴는 정상적인 transesterification 반응 조건하에서는 이러한 부반응은 거의 일어나지 않는다고 주장하였다.



본 논고의 저자¹²¹는 lithium hydroxide monohydrate ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)를 촉매로 사용하였을 때 일어나는 transesterification 반응의 상세한 반응 기구를 제안한 바 있다.

Bisphenol A와 diphenyl carbonate 사이의 transesterification 반응은 촉매 없이도 일어날 수 있다는 사실은 알려져 있다.^{122, 124} 최종의 폴리머에 남아있는 촉매들은 후속되는 열처리 공정시에 폴리머의 분자량을 변화시킨다. 따라서 촉매를 사용하지 않고서도 중합 반응을 일으킬 수 있다면 가장 이상적인 반응 공정이라고 할 수 있다. 한편 Schnell²은 반응 화합물에 존재하는 불순물이 transesterification 반응을 일으키는 촉매로서 작용할 수 있다고 설명하였다. 그러나 본 논고의 저자들^{121, 125}은 촉매를 사용하지 않고서도 transesterification 반응이 뚜렷하게 일어남을 반응 실험을 통하여 확인하였으며 그에 관련된 반응 기구를 제안하였다. 또한 최근 일본의 Asahi Kasei Co.¹²⁶는 촉매를 사용하지 않고 용융중합을 수행함으로써 폴리카보네이트의 prepolymer를 합성 제조한 후 고상중합(solid-state polycondensation)을 통하여 높은 분자량의 최종 폴리머를 합성 제조하였다고 특허 출원을 통하여 주장하였다.

3.2 중합 반응 공정

용융 중합 공정은 먼저 반응 원료인 bisphenol A와 diphenyl carbonate를 용융시킨 후 적당량의 촉매 및 chain terminator와 함께 반응기에서 가열 혼합 교반시켜 시작된다. 반응 온도와 압력은 목표로 하는 최종 폴리머의 물성(예를 들면, 분자량과 분자량 분포, 말단기의 농도 등)을 얻기 위하여 적절히 조절되어야 한다. 내략 290°C 정도의 높은 온도와 1.0 mmHg 이하의 진공 상태까지 점진적으로 온도와 압력을 조절함으로써 생성된 반응 부산물(주로 phenol)의 90% 이상이 반응기로부터 제거된다. 이때 형성된 폴리카보네이트 올리고머는 용융 상태에서 최종적으로 특수한 형태의 반응기로 옮겨져 더욱 높은 온도와 진공 하에서 반응을 진행함으로써 분자량을 증가시킨다. 최종 중합 단계에서 이용되는 반응기는 반응 부산물이 액상으로 부터 기상으로 물질 전달이 용이하게 일어나도록 용융 혼합물의 표면적을 최대한로 노출시킬 수 있는 장치를 갖고 있다. 대표적인 반응기로는 wiped-film evaporator, heli-cone reactor 그리고 multiple-stage vacuum-vented extruder 등이 알려져 있다. 이러한 최종 중합 반응기(finishing reactor)에 관한 반응 공정 해석은 폴리에스터(polyethylene terephthalate; PET)의 용융중합 공정에 대하여 발표된 연구 보고들^{131~135}을 참고하기 바란다. 그림 8은 폴리카보네이트 제조를 위한 용융중합 공정의 전체적인 공정 흐름도⁵이며 여기에서 반응 원료인 bisphenol A와 diphenyl carbonate의 합성 제조 공정은 생략하였다.

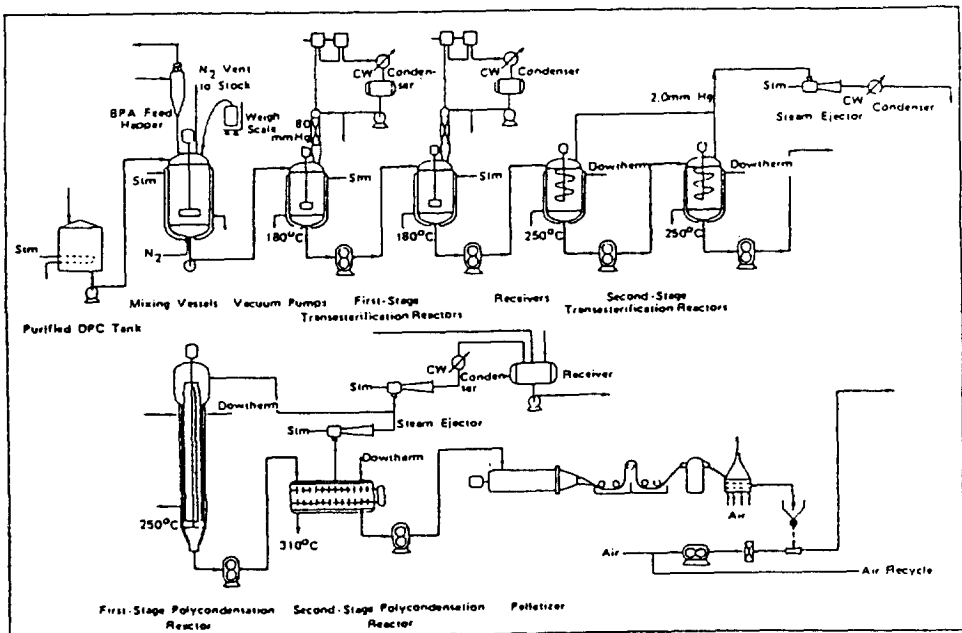


그림 8. Process flow chart for transesterification process.⁵

일반적으로 diphenyl carbonate는 bisphenol A에 비하여 약간의 과잉량[예를 들면, DPC/BPA(mole ratio)=1.08]이 사용된다.² 그 주된 이유는 감압 하에서 반응이 진행되는 도중에 반응에 참여하지 않고 남아있는 미반응의 diphenyl carbonate가 반응기로부터 제거되어 그 손실량을 반응기에 보충하여 공급할 필요가 있기 때문이며 또 다른 이유는 최종 폴리머의 말단 반응기가 주로 phenyl carbonate 말단기로 이루어지도록 반응을 조절함으로써 열적으로 안정된 폴리머를 제조하여 우수한 품질의 폴리카보네이트를 얻기 위함이다. Diphenyl carbonate가 반응기로부터 증발 손실되어 발생하는 두 종류의 말단 반응기(즉, phenyl carbonate와 hydroxyl 말단기)의 반응 양론적 불균형(stoichiometric imbalance)은 최종 폴리머의 분자량에 큰 영향을 미친다는 것은 역시 실험적으로 확인된 바 있다.¹²⁷

3.2.1 촉매의 선정

앞에서 언급된 변색 반응[반응 (17)] 및 branching/crosslinking[반응 (18)] 등의 부반응들은 반응물의 순도를 높이고 적절한 촉매를 이용하면 어느정도 억제할 수 있다. 표 3에 hydroxyl과 phenyl carbonate 말단 반응기 사이의 transesterification 반응을 일으키는 데 효과적이라고 알려져 있는 촉매들을 예시하였다.¹²⁶ 최종 폴리머 제품에 남아 있는 소량의 촉매라도 최종적으로 품질을 저하시킬 수 있으므로 사용되는 촉매의 양은 최소화 하여야 한다. 사용되

표 3. Transesterification Catalysts for Bisphenol A Polycarbonate.¹²⁶

Compound Name	Catalysts
(1) <i>alkali metal and alkaline earth metal</i> :	
hydroxide	LiOH, NaOH, KOH, Ca(OH) ₂
hydride	LiH, NaH, CaH ₂
alkoxide	CH ₃ OLi, C ₂ H ₅ ONa, (CH ₃ O) ₂ Ca
aryloxide	C ₆ H ₅ OLi, C ₆ H ₅ ONa, (C ₆ H ₅ O) ₂ Mg, LiO-Ar-OLi, NaO-Ar-ONa
organic acid salt	CH ₃ CO ₂ Li, (CH ₃ CO ₂) ₂ Ca, C ₆ H ₅ CO ₂ Na
(2) <i>metal compound</i> :	
zinc	ZnO, (CH ₃ CO ₂) ₂ Zn, (C ₆ H ₅ O) ₂ Zn
boron	B ₂ O ₃ , H ₃ BO ₃ , Na ₂ B ₄ O ₇ , (CH ₃ O) ₃ B, [CH ₃ (CH ₂) ₃ O] ₃ B, (C ₆ H ₅ O) ₃ B
silicone	SiO ₂ , Si(R) ₄ , Si(Ar) ₄
germanium	GeO ₂ , GeCl ₄ , Ge(OC ₂ H ₅) ₄ , Ge(OC ₆ H ₅) ₄
organo tin	SnO ₂ , Sn(R) ₂ , Sn(Ar) ₂ , (CH ₃ CO ₂) ₄ Sn
lead	PbO ₂ , (CH ₃ CO ₂) ₂ Pb, PbCO ₃
antimony	Sb ₂ O ₃ , (CH ₃ CO ₂) ₃ Sb
manganese	(CH ₃ CO ₂) ₂ Mn, MnCO ₃
titanium	titanium alkoxide or aryloxide, TiO ₂
zirconium	zirconium acetyl acetone, ZrO ₂
(3) <i>quaternary ammonium salt</i> :	LiAlH ₄ , NaBH ₄ , (CH ₃) ₄ NBH ₄

는 촉매의 금속 성분의 농도(예를 들면, lithium hydroxide 촉매에서 lithium의 양)는 공급된 bisphenol A의 양을 기준으로 1 ppm~0.5% 정도가 적절하다고 알려져 있다.¹²⁶

3.2.2 반응 온도와 압력의 조절

최적의 폴리머 품질을 얻기 위하여 단계적으로 반응 온도와 압력을 변화시켜야 한다. 반응 초기에는 대기압(760 mmHg) 하에서 반응을 진행시켜 반응 부산물을 반응기로부터 제거하지 않는 batch 방식의 반응을 수행한 이후 점진적으로 감압을 시키는 다단계 반응 방식도 보고되고 있다.⁹¹ 이러한 다단계 반응은 감압 하에서 반응을 진행할 때 수반되는 diphenyl carbonate의 증발 손실을 감소시키는 데 효과적이다.¹²⁷ 한편 본 논고의 저자들은 diphenyl carbonate의 증발 손실을 억제하기 위하여 중합 반응 장치 중의 하나인 증류탑의 온도 조절이 중요함을 예시한 바 있다.¹²⁷

3.2.3 Phosgene을 사용하지 않는 Diphenyl Carbonate 합성 제조

용융중합 공정의 원료중 하나인 diphenyl carbonate는 일반적으로 phenol을 수용성 caustic soda(NaOH) 용액에서 phosgene과 반응시킴으로써 얻어진다.² 따라서 용융중합 공정은 궁극적으로 반응 원료를 제조하기 위하여 공해 문제 면에서 심각한 문제를 내포하고 있는 phosgene을 이용한다는 점에서 문제를 갖고 있었다. 그러나 phosgene을 이용하지 않고 diphenyl carbonate를 합성 제조하기 위한 여러 방법들이 보고되어져 있다. 그 예로서 dimethyl carbonate를 diphenyl carbonate로 전환시키는 방법^{88,94} 그리고 phenol을 carbon monoxide에 직접 산화 결합(direct oxidative coupling)시키거나 또는 phenol을 carbon dioxide와 직접 축합 반응(condensation)시킴으로써 diphenyl carbonate를 합성하는 방법들은^{85~87, 92, 103~106, 129~130} 촉매로는 Group VIII B(주로 palladium : Pd)의 금속 화합물이 이용되나 그들 합성 방법들은 경제성 면(높은 촉매 가격, 낮은 수율 및 낮은 촉매 활성 효율 등)에서 우수하지 못하다는 단점 때문에 현재 상업적으로 이용되지는 않고 있다고 알려져 있다. 그러나 phosgene을 이용하지 않으면서 diphenyl carbonate를 합성할 수 있는 간편하고 싼 가격의 제조 기술을 개발할 수 있다면 용융중합 공정은 다른 중합 공정에 비하여 제조 공정의 안정성과 환경 보전 문제만으로도 우수한 경쟁력을 갖게 될 것으로 예상된다.

3.3 중합 반응 공학적 연구

폴리카보네이트의 용융중합 공정에 대하여 중합 반응 공학적 해석 연구는 거의 보고되지 않았다. Losev 등¹²²은 zinc oxide(ZnO)를 촉매로 사용하여 bisphenol A와 diphenyl carbonate의 transesterification 반응을 수행함으로써 그의 반응 역학을 조사하였다. 그들은 두 단계에 걸

처서 중합 반응을 수행하여(stage 1 : 200~210°C, 50~70 mmHg, 2~3 hours ; stage 2 : 230~280°C, ≤1 mmHg, 반응 완결은 5~6시간) 반응시간에 따른 중합도와 폴리머의 분자량을 분석 조사하였다. 그러나 그들은 중합도에 대한 실험치를 분석하는 과정에서 모호한 결과를 유도하였으며 촉매를 투여하기 이전에 일어난 중합 반응도 고려하지 않았다. Turska와 Wróbel은^{123~124} 역시 zinc oxide를 반응 촉매로 사용하여 폴리카보네이트의 용융중합 반응(200~250°C, 60 mmHg)을 검토하였다. 그들은 반응 온도와 촉매의 농도가 폴리카보네이트의 분자량에 미치는 영향을 조사함으로써 반응 속도 상수와 촉매 농도 사이에 직선적인 관계를 갖고 있으며 중합 반응은 전체적으로 3차 반응을 따른다고 보고하였다. 또한 촉매가 존재하지 않는 상태에서도 반응이 일어났음을 보여 주었다. 반응 온도에 따른 수평균 중합도(number-average degree of polymerization)의 변화에 관한 실험 결과로부터 추출된 반응 속도 상수는 다음과 같다.

$$k = 9.69 \times 10^5 \exp(-14,550/RT) ; [g^2 mmol^{-2} min^{-1}]$$

촉매 농도에 따른 반응 속도 상수(240°C, 60 mmHg)는 다음의 관계를 갖는다고 그들은 역시 보고하였다.

$$k = 0.3 + 1.2 C_{cat} ; [g^2 mmol^{-2} min^{-1}] ; C_{cat} [wt \%]$$

최근 Hersh와 Choi²⁸는 lithium hydroxide monohydrate(LiOH · H₂O)를 촉매로 사용하여 transesterification 반응에 대한 batch 방식의 반응 실험과 그의 수학적 모델링을 시도하였다. 반응이 진행되는 동안에 반응기로부터 반응 혼합물을 추출한 후 size exclusion chromatography를 이용하여 정량적인 분석을 하였다. 그러나 그들은 비교적 낮은 반응온도(150~180°C)와 다량의 촉매를 이용하였으며 정량 분석의 결과에는 큰 실험오차를 내포하고 있다. 그후 본 논고의 저자들¹²⁵은 180~250°C의 넓은 온도 범위에서 lithium hydroxide monohydrate 존재 하에 batch 방식의 transesterification 반응을 조사하였으며 촉매를 사용하지 않고서도 반응이 크게 일어남을 보고하였다. 반응 시간에 따라 추출된 반응 혼합물은 Bailly 등¹³⁶에 의하여 보고된 폴리카보네이트 oligomer의 정량 분석 방법(high-performance size exclusion chromatography와 reverse-phase liquid chromatography를 이용)에 따라 분석되었으며 그들 결과로부터 얻어진 비촉매 반응과 촉매 반응 각각에 대한 정반응(k) 및 역반응(k')의 반응 속도 상수는 다음과 같다.

Uncatalyzed Transesterification :

$$k = (3.11 \pm 0.01) \times 10^7 \exp[(-25,300 \pm 100)/RT] ; [L mol^{-1} min^{-1}]$$

$$k' = (2.03 \pm 0.01) \times 10^{15} \exp[(-45,000 \pm 300)/RT] ; [L mol^{-1} min^{-1}]$$

Catalyzed Transesterification :

$$k = (8.50 \pm 0.01) \times 10^7 \exp[(-14,200 \pm 400)/RT] ; [L^2 mol^{-2} min^{-1}]$$

$$k' = (7.31 \pm 0.01) \times 10^6 \exp[(-12,100 \pm 100)/RT] ; [L^2 mol^{-2} min^{-1}]$$

한편 다단계(Batch : 180/230→250°C, 1480 mmHg ; Semibatch : 250→180°C, 150→10 mmHg)의 용융중합 반응을 수행하여 폴리카보네이트의 분자량을 크게 증가시킬 수 있다는 것을 확인하였으며¹²⁷ 이때 diphenyl carbonate의 증발 손실은 두 종류의 말단 반응기(phenyl carbonate와 hydroxyl 말단기)의 화학 양론적 불균형을 초래한다. 따라서 semibatch 반응 초기에 일어난 diphenyl carbonate의 증발 손실은 최종 폴리머의 분자량을 크게 좌우한다.

4. Cyclic Oligomeric Carbonates를 이용한 중합 공정

1989년 미국의 General Electric사는 미국 화학회 연례 총회에서 bisphenol A의 cyclic oligomeric carbonates를 중간 매개체로 이용함으로써 기존의 다른 중합 공정에 비하여 월등히 높은 분자량을 갖는 폴리카보네이트를 합성하였다고 발표하였다.^{156~159} 또한 그들은 그 공정과 관련하여 많은 논문^{160~173}들과 특허 출원^{137~155}을 통하여 이 새로운 중합 공정의 우수성과 다양한 응용 개발의 가능성을 주장한 바 있다. 한편 최근의 General Electric사는 cyclic bisphenol A isophthalate carbonate를 반응 중간매개체로 하는 분자량 50,000~700,000의 열가소성 수지를 합성함으로써 자동차 구조물에 이용되는 composite 부품을 개발하기 위한 공동 개발 전략을 미국의 자동차 회사인 Ford Motor사와 체결 하였다고 발표한 바 있다(Chem. & Eng. News, May 4, 1992).

Bisphenol A의 cyclic oligomeric carbonates를 이용하는 중합 공정은 다음과 같은 여러 장점을 갖고 있다고 그들은 밝히고 있다. 첫째, 중합 반응시에 반응 부산물을 생성하지 않는다. 둘째, 반응 중간 매개체로 이용되는 cyclic oligomers(n=2~20)는 비교적 낮은 점도(10 poise, 250°C)를 나타내므로 기존의 높은 용융 점도(50,000~100,000 poise, 250°C)를 갖는 폴리카보네이트를 이용하는 경우 불가능하였던 여러 processing 분야(예를 들면, tough impact-resistant composites, crosslinked resins 및 reaction injection molding과 pultrusion 등)에 응용할 수 있다. 셋째, 높은 분자량의 폴리카보네이트를 제조할 수 있다. 예를 들면 기존의 phosgene을 이용한 계면 중합(interfacial polycondensation) 공정은 분자량 40,000~60,

000의 폴리카보네이트를 제조할 수 있는데 비하여 cyclic oligomers를 이용하는 이 중합 공정은 50,000~70,000의 매우 높은 분자량을 얻을 수 있다. 넷째, 중합시에 유기 용매가 이용되지 않는다. 다섯째, cyclic oligomers의 화학적 조성을 변화시킴으로써 다양한 종류의 폴리카보네이트 공중합체(polydimethyl siloxane carbonates, polyamide carbonates, polyurethane carbonates, polyether ketone carbonates, polyether sulfone carbonates 등)와 또한 polyarylates도 중합 제조할 수 있다. 이 새로운 폴리카보네이트 중합 공정은 cyclic oligomers의 합성 제조시에 phosgene을 이용하여 계면 합성한다는 점에서 제면 중합 공정과 유사하나 반응 촉매로서 triethylamine과 "high-dilution" 반응 조건을 이용하여 높은 수율(80% 이상)의 cyclic oligomers를 합성 제조한 후 anionic initiators 또는 basic catalysts를 이용하여 ring-opening 중합함으로써 높은 분자량의 폴리카보네이트를 제조한다는 점에서 전혀 다른 공정이다. Cyclic oligomer를 합성 제조하는 반응 단계에서 linear oligomers와 어느정도 큰 분자량의 폴리머가 반응 부산물로서 형성되며 이들 중 linear oligomers(MW <5,000)는 다음의 중합 공정 단계에서 폴리카보네이트의 분자량을 감소시키므로 생성량을 최소화(0.01~0.05%) 하여야 한다. 따라서 이러한 반응 선택성을 조절하기 위하여 촉매의 선택과 반응 조건의 조절은 매우 중요하며 이것이 전체 공정의 효율성을 좌우한다.

4.1 Bisphenol A의 Cyclic Oligomeric Carbonates의 합성

Bisphenol A의 cyclic oligomeric carbonates는 독일 Bayer사의 Schnell과 Bottenbruch^{177~178}에 의하여 최초로 합성되었고 그들은 높은 융점(melting point=375°C)을 갖는 cyclic tetramer를 합성하였다. 그후 미국 General Electric사의 Moody와 Prochaska^{179~180}는 자기 bisphenol A의 cyclic trimer의 합성을 시도하였으며 이들 고분자 역시 높은 융점(350°C)을 갖는다. 그들은 이들 cyclic trimer/tetramer의 합성 제조를 위하여 "high-dilution" 반응 조건을 이용하였으나 수율이 낮고(21%) 최종 cyclic oligomer의 융점이 높아서 큰 관심을 끌지 못하였었다. 그러나 General Electric사에 의하여 새로이 개발된 bisphenol A의 cyclic oligomeric carbonates의 제조 공정은 높은 수율을 보여주고 있으며 얻어진 cyclic oligomer는 넓은 범위의 반복 단위(n=2~20)를 갖는 cyclic oligomer의 혼합물을 형성하였다. 한편 이들 혼합물은 낮은 융점(200~210°C)을 보여주고 있으며 linear oligomer도 거의 포함하지 않았다. 반응원료로는 bisphenol A bis(chloroformate) (m. p. = 104~105°C)가 이용되며 그것은 bisphenol A와 phosgene gas를 이용하여 형성할 수 있다. 반응 원료의 제조 방법과 순도 결정 방법은 Brunelle와 Schannon에 의

하여¹⁷² 보고된 바 있고 General Electric사는 Wingfoot Corp.에 의하여 보고된 방법¹⁷⁴ 따라 bisphenol A bis(chloroformate)를 합성 제조하였다고 설명하고 있다. Cyclic oligomers는 bisphenol A bis(chloroformate)를 촉매와 methylene chloride 및 NaOH의 두가지 용매를 이용하여 organic phase와 aqueous phase의 계면(interface)에서 반응(hydrolysis/condensation)시킴으로써 얻어지는데 적절한 촉매의 선정과 반응 조건의 조절이 필수적이다. 전형적인 macrocyclization 반응에서 cyclic compounds를 형성시키기 위하여 매우 균일하게 희석된 반응 혼합물을 이용한다는 사실은 일반적으로 알려져 왔다.^{175~176}

4.1.1 촉매의 선정

표 4는 여러 종류의 촉매를 이용하여 bisphenol A bis(chloroformate)를 반응시킬 때 얻어지는 반응물과 cyclic oligomer의 수율을 보여주고 있다.¹⁷² 가장 효율적인 촉매는 triethylamine(Et₃N)이며 cyclic oligomer 형성을 위한 최적의 촉매 농도는 0.1 M이다.

4.1.2 반응조건

Bisphenol A bis(chloroformate)를 사용하여 cyclic oligomeric carbonates를 합성할 때의 반응 기구는 Brunelle

표 4. Interfacial Hydrolysis/Condensation Reactions of Bisphenol A Bis(chloroformate) Using Various Catalysts.¹⁷²

Catalyst	Catalyst Conc.(M)	% Cyclics	Products ^(*)
Et ₃ N	0.1 ^(*)	85	cyclics and polymer
Et ₃ N	0.005	<5	cyclics and polymer
pyridine	0.1	0	linears
pyridine	0.5	0	Bisphenol A
ethylpiperidine	0.1	58	cyclics and polymer
ethylpiperidine	0.05 ^(*)	75	cyclics and polymer
<i>n</i> -Pr ₃ N	0.1	68	cyclics and polymer
<i>n</i> -Pr ₃ N	0.25 ^(*)	84	cyclics and polymer
quinuclidine	0.1	<1	36% linears + polymer
quinuclidine	0.005 ^(*)	34	polymer, cyclics, 1% linears
Et ₃ NMe	0.1	27	linears, cyclics, polymer
Et ₃ NMe	0.005 ^(*)	64	cyclics, polymer, <1% linears
EtNMe ₂ , Me ₃ N, DABCO ^(*)	0.1	<1	linears
proton sponge ^(*) , <i>i</i> -Bu ₃ N, Et ₄ NOH	0.1	0	no reaction
<i>n</i> -Bu ₄ NBr, PEG 600 ^(*)	0.1	0	no reaction
4-(dimethylamino)-pyridine	0.1	80	cyclics and polymer

(*) Final product concentration : 0.5 M

(*) Optimum concentration for cyclic formation

(*) 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane

(*) 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalene

(*) Poly(ethylene glycol) : M_w = 600

등^{157, 167, 172}에 의하여 자세히 보고된 바 있다. Bisphenol A bis(chloroformate)는 tertiary amine(NR_3 ; triethylamine)에 의하여 빠른 반응 속도로 활성화되어 acyl ammonium salt를 형성한다. 이 acyl ammonium salt는 다시 가수 분해(hydrolysis)와 축합(condensation) 반응을 동시에 일으키며 이때 축합 반응은 가수 분해 반응보다 상대적으로 훨씬 빨리 일어나도록 조절되어야 한다.¹⁵⁷ 이를 위하여 bisphenol A bis(chloroformate) 용액(1.0 M in methylene chloride)을 반응시에 균일하게 첨가하고 또한 신속히 반응 혼합물 전체에 분포되도록 하여야 한다. Bisphenol A bis(chloroformate) 용액은 150 mL/min 정도의 속도(전체 반응 혼합물이 12 liter 정도일 때)로 반응 혼합물에 첨가된다. 높은 수율의 cyclic oligomers를 합성 제조하기 위하여 반응 조건[반응 온도, 혼합 교반, 반응 형성물의 농도(0.5 M), 첨가속도 그리고 base stoichiometry 등]을 엄밀하게 조절하여야 하는데 특히 organic phase와 aqueous phase의 계면에서의 격렬한 혼합 교반은 필수적인 조건으로 알려져 있다. Acyl ammonium salt는 쉽게 분해되어 carbamates를 형성하는 부반응을 계면에서 일으킨다. 따라서 이 부반응과 계면에서의 반응물의 농도 및 pH gradient의 제어를 위하여 효과적인 혼합 교반이 이루어져야 한다. 한편 carbamate를 형성하는 부반응에 대한 반응 속도론은 Kosky와 Boden에 의하여 조사되었다.¹⁶⁶ Bisphenol A bis(chloroformate)의 가수 분해에 대한 과잉 반응을 막기 위하여 반응 혼합물에서의 pH 값의 조절(pH = 10.5~11.5) 역시 중요하며 이를 위하여 NaOH는 전체 반응시간 전반에 걸쳐서 공급되어지며 그의 stoichiometry는 bisphenol A bis(chloroformate) 1 mole당 NaOH 4 mole의 비율을 유지한다. 이러한 "pseudo-high dilution" 반응 조건에서는 반응물(reactants)과 반응 형성물(products)이 매우 농축되나 반응 중간체[bisphenol A bis(chloroformate)의 acyl ammonium salt]의 농도는 낮게 유지할 필요가 있으며 따라서 intramolecular 반응의 확률을 높임으로써 linear oligomers의 반응 형성이 거의 억제된다. 최종적으로 형성된 cyclic oligomeric carbonates 혼합물은 약 2~20개의 폴리카보네이트 반복단위(repeating unit)를 갖게 되고 융점은 200°C 정도이다. 표 5는 cyclic oligomer 형성시에 일어나는 반응들과 그 각각의 반응 속도값을 보여준다.¹⁶⁸

4.2 Bisphenol A의 Cyclic Oligomeric Carbonates를 이용한 폴리카보네이트의 중합

Cyclic oligomer의 중합 반응은 anionic initiator/basic catalyst를 이용함으로써 ring-opening 반응에 따라 이루어진다. Evans 등¹⁵⁸은 cyclic oligomer를 사용함으로써 용액(solution)과 용융(melt) 두 가지 중합 방법에 의하여 폴리카보네이트를 제조할 수 있다고 보고하였다. 그들은 또한

표 5. Reaction of Bisphenol A Bis(chloroformate).¹⁶⁸

Reactions	Reaction rate constants
(1) chloroformates activation	1,300 Lmol ⁻¹ min ⁻¹
(2) carbamates formation	0.40 min ⁻¹
(3) hydrolysis	300 min ⁻¹
(4) condensation	21,000 Lmol ⁻¹ min ⁻¹
$(1) \text{ArOC(=O)Cl} + \text{N(=C)Et}_3 \longrightarrow \text{ArOC(=O)N(=C)Et}_3 + \text{Cl}^-$	
$(2) \text{ArOC(=O)N(=C)Et}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{ArOC(=O)N(=C)Et}_2 + \text{EtOH} + \text{Cl}^-$	
$(3) \text{ArOC(=O)N(=C)Et}_3 + \text{OH}^- \text{ or } \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{ArO}^- + \text{Et}_3\text{N} + \text{Cl}^- + \text{CO}_2 + \text{H}^+$	
$(4) \text{ArOC(=O)N(=C)Et}_3 + \text{OAr} \longrightarrow \text{ArOC(=O)OAr} + \text{Et}_3\text{N} + \text{Cl}^-$	

표 6. Polymerization of Bisphenol A Cyclic Oligomeric Carbonates^{(*)1172}

Catalyst (mol %)	Ph ₂ CO ₃ ^{(*)2}	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
Starting Material		1,340	1.5
None		17,400	2.8
Lithium Sterate(0.5)		Gel	
Lithium Sterate(0.1)		300,000	2.4
Organic Titanate ^{(*)3} (0.01)		265,000	2.2
Organic Titanate ^{(*)3} (0.002)		269,000	2.2
Organic Titanate ^{(*)3} (0.002)	1.0	117,000	2.1
Organic Titanate ^{(*)3} (0.002)	2.0	65,300	2.2

(*) All reactions were carried out at 300°C for 0.5 hr

(*)2 Diphenyl carbonate : chain transfer agent

(*)3 bis(acetylacetonato)diisopropoxy titanium : Tyzor AA(trade name)

뚜렷한 ring-chain 반응 평형은 이루어지지 않았으며 최종 반응 형성물에는 1.0% 이하의 cyclic oligomer가 존재하였다고 보고하였다. 용액중합에서는 anionic initiator로서 lithium trifluoroethoxide가 사용되며 유기 용매로 o-dichlorobenzene을 사용하여 180°C에서 반응시킴으로써 $\bar{M}_w = 51,720$ 과 $\bar{M}_n = 14,720$ 의 폴리카보네이트가 제조된다. 효과적인 유기 용매로는 o-dichlorobenzene, 2,4-dichlorotoluene, tetrahydrofuran, dimethoxyethane 및 N,N-dimethylformamide 등이 있다. 용융중합에서는 basic catalyst를 사용하여 300°C의 온도에서 반응시켜 $\bar{M}_w = 50,000 \sim 300,000$ 의 폴리카보네이트를 제조하였다. 촉매의 농도는 0.1 mole % 이하를 이용하였다. 효과적인 basic catalyst로는 lithium sterate, bis(acetylacetonato)diisopropoxytitanium 등 그리고 anionic catalyst로서는 lithium phenoxide, tetrabutylammonium tetraphenylborate, tetrabutylammonium tetra(p-trifluoromethyl)phenylbo-

rate, lithium phenylacetate 등이 알려져 있다. 표 6은 여러 종류의 촉매를 이용하여 제조된 폴리카보네이트의 분자량을 보여주고 있다.¹⁷² 폴리카보네이트의 분자량 조절을 위하여 diphenyl carbonate가 chain transfer agent로서 이용되며 이때 최종 폴리머의 말단기는 phenyl carbonate group을 갖게 되므로 후속 processing시에 열에 의한 discoloration을 억제할 수 있는 장점이 있다.

5. 결 론

본 논문에서는 중요한 엔지니어링 플라스틱의 하나인 폴리카보네이트에 대하여 현재 상업적으로 가장 널리 이용되고 있는 계면중합 제조 공정과 장래에 높은 경쟁력을 갖게 될 것으로 예상되는 용융중합 공정 그리고 최근 개발되어 큰 관심을 끌고 있는 cyclic oligomeric carbonates 이용 중합 공정을 중심으로 각 공정의 중합 반응 기구, 중합 반응 공정 및 중합 반응 속도론을 검토하여 보았다. 폴리카보네이트는 1950년도 말 미국과 독일에 의하여 상업적으로 개발된 이후 phosgene을 이용하는 계면중합 공정에 의하여 주로 제조되어 왔었다. 그러나 심각한 환경 오염 문제를 내포하고 있는 화합물 제조 공정에 대하여 그에 대한 개선책이 요구되고 있으며 한편 미국 등의 선진 각국에서는 그에 대한 규제를 법적으로 강구할 움직임을 보이고 있다. 따라서 폴리카보네이트를 제조하기 위하여 현재 가장 널리 이용되고 있는 계면 중합 공정에 대하여 chlorocarbon 용매(즉 methylene chloride)의 배출 및 phosgene 이용에 대한 규제가 충분히 예상되어진다. 그러므로 이러한 정책적인 규제는 계면중합 공정의 경제성에 커다란 영향을 미칠 것이며 상대적으로 용융중합 공정에 대한 경쟁력은 크게 증가될 것으로 예상된다. 또한 용융중합 공정의 원료 중의 하나인 diphenyl carbonate의 합성 방법에 대한 획기적인 개선은 더욱 그의 요구를 증대시킬 것이다. Phosgene을 이용하지 않고 diphenyl carbonate를 합성 제조하는 방법에 대한 연구가 활발히 진행중에 있으며 한편 지금까지 거의 연구가 발표되지 않았던 용융중합 공정에 대하여 한층 활발한 연구(예를 들면 상세한 부반응의 확인, 반응 속도론, 전반적인 중합 제조 공정의 상세한 이해, 반응기의 설계 및 제어 그리고 그들에 관한 수학적 모델링 등)가 기대된다. 최근 개발되어 큰 관심을 끌고 있는 cyclic oligomeric carbonates 이용 공정은 폴리카보네이트의 다양한 응용개발과 기존의 다른 중합 공정에 비하여 높은 분자량을 얻을 수 있다는 장점 때문에 역시 우수한 경쟁력을 갖고 있으나 cyclic oligocarbonates를 합성하기 위하여 phosgene과 methylene chloride를 이용한다는 점에서 불리한 점도 있음을 고려하여야 한다. 폴리카보네이트가 갖는 우

수한 고유물성으로 인하여 그 수요는 앞으로도 크게 늘어날 것으로 예상되며 이에 따라서 폴리카보네이트의 중합 제조 공정도 앞으로 끊임없이 개선될 것으로 전망되고 특히 용융중합을 통한 제조 방법은 강력한 경쟁력을 갖는 차세대 공정으로서 대두될 것으로 예상된다.

참 고 문 헌

1. H. Einhorn, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **300**, 135 (1898).
2. H. Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience, New York, 1964.
3. J. A. Brydson, "Plastics Materials", Butterworths, London, pp. 512-545, 1989.
4. S. K. Sikdar, *CHEMTECH*, Feb., 112 (1987).
5. Stanford Research Institute Process Economics Program Report-Polycarbonates, No. 50B, 1982.
6. E. D. Oliver and Y. Chen, In "Interfacial Synthesis", F. Millich and C. E. Carraher, Jr. Eds., Marcel Dekker, New York, 1977; vol. II, Chap. 11, pp. 1-26.
7. D. C. Claggett and S. J. Shafer, In "Comprehensive Polymer Science: The Synthesis, Characterization, Reactions & Applications of Polymers", S. G. Allen and J. C. Bevington Eds., Pergamon Press, New York, 1989; vol. 5, Chap. 20, pp. 345-355.
8. H. Schnell, *Angew. Chem.*, **68**, 633 (1956).
9. U. S. Patent 3,530,094(assigned to Bayer Co.) (1970).
10. U. S. Patent 3,674,740(assigned to Bayer Co.) (1972).
11. U. S. Patent 3,943,101(assigned to General Electric Co.) (1976).
12. U. S. Patent 3,945,969(assigned to BASF Co.) (1976).
13. U. S. Patent 3,974,126(assigned to Idemitsu Kosan Co.) (1976).
14. U. S. Patent 3,989,672(assigned to General Electric Co.) (1976).
15. U. S. Patent 4,020,045(assigned to Dow Chemical Co.) (1977).
16. U. S. Patent 4,038,252(assigned to Bayer Co.) (1977).
17. U. S. Patent 4,055,544(assigned to Dow Chemical Co.) (1977).
18. U. S. Patent 4,059,566(assigned to Dow Chemical Co.) (1977).
19. U. S. Patent 4,089,888(assigned to Idemitsu Kosan Co.) (1978).
20. U. S. Patent 4,097,457(assigned to Mitsubishi Gas Chemical Co.) (1978).
21. U. S. Patent 4,122,112(assigned to Mitsubishi Gas Chemical Co.) (1978).
22. U. S. Patent 4,127,561(assigned to Bayer Co.) (1978).
23. U. S. Patent 4,153,780(assigned to Idemitsu Kosan Co.) (1979).
24. U. S. Patent 4,180,651(assigned to General Electric Co.) (1979).
25. U. S. Patent 4,258,174(assigned to General Electric Co.) (1981).
26. U. S. Patent 4,262,110(assigned to General Electric Co.) (1981).
27. U. S. Patent 4,262,111(assigned to General Electric Co.) (1981).
28. U. S. Patent 4,262,112(assigned to General Electric Co.) (1981).
29. U. S. Patent 4,262,113(assigned to General Electric Co.) (1981).
30. U. S. Patent 4,267,305(assigned to General Electric Co.) (1981).
31. U. S. Patent 4,268,658(assigned to General Electric Co.) (1981).
32. U. S. Patent 4,277,597(assigned to General Electric Co.) (1981).
33. U. S. Patent 4,277,598(assigned to General Electric Co.) (1981).
34. U. S. Patent 4,277,599(assigned to General Electric Co.) (1981).
35. U. S. Patent 4,286,084(assigned to General Electric Co.) (1981).
36. U. S. Patent 4,286,085(assigned to General Electric Co.) (1981).
37. U. S. Patent 4,286,086(assigned to General Electric Co.) (1981).
38. U. S. Patent 4,291,150(assigned to General Electric Co.) (1981).
39. U. S. Patent 4,291,151(assigned to General Electric Co.) (1981).
40. U. S. Patent 4,346,210(assigned to Bayer Co.) (1981).
41. U. S. Patent 4,360,659(assigned to General Electric Co.) (1981).
42. U. S. Patent 4,384,108(assigned to General Electric Co.) (1983).
43. U. S. Patent 4,413,103(assigned to Mitsubishi Chemical Co.) (1983).
44. U. S. Patent 4,452,966(assigned to Idemitsu Kosan Co.) (1984).
45. U. S. Patent 4,529,791(assigned to Dow Chemical Co.) (1985).

46. German Patent 959,497(assigned to Bayer Co.) (1956).
47. German Patent(DBP) 971,790(assigned to Bayer Co.) (1958).
48. German Patent 1,046,311(assigned to Bayer Co.) (1959).
49. German Patent(DAS) 1,200,266(assigned to Bayer Co.) (1962).
50. German Patent(DAS) 1,920,302(assigned to Bayer Co.) (1969).
51. German Patent(DOS) 2,063,052(assigned to Bayer Co.) (1970).
52. German Patent(DOS) 2,211,956(assigned to Bayer Co.) (1972).
53. German Patent(DOS) 2,410,716(assigned to Bayer Co.) (1974).
54. German Offen. 2,546,717(assigned to USSR) (1977).
55. German Offen. 2,735,775(assigned to Bayer Co.) (1979).
56. German Offen. 2,939,109(assigned to Bayer Co.) (1981).
57. Japanese Kokai 51-20993(assigned to Mitsubishi Gas Chemical Co.) (1976).
58. Japanese Kokai 52-50078(assigned to Mitsubishi Gas Chemical Co.) (1977).
59. Japanese Kokai 53-17693(assigned to Mitsubishi Chemical Co.) (1978).
60. British Patent 897,114(assigned to Bayer Co.) (1962).
61. British Patent 1,544,788(assigned to Bayer Co.) (1979).
62. European Patent 29,242(assigned to Mitsubishi Chemical Co.) (1981).
63. H. Vernalcken. In "Interfacial Synthesis"; F. Millich and C. E. Carraher, Jr. Eds., Marcel Dekker, New York, 1977; vol. II, Chap. 13, pp. 65-124.
64. W. F. Christopher and D. W. Fox, "Polycarbonates", Reinhold, New York, 1962.
65. O. V. Smirnova, E. Horvath, and I. P. Losev, *Vysokomol. Soyedin.*, Ser. A, **12**, 208 (1970).
66. Z. Wielgosz, Z. Dobkowski, and B. Krajewski, *Eur. Polym. J.*, **8**, 113 (1972).
67. P. L. Mills, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **25**, 575 (1986).
68. P. L. Mills, *Chem. Eng. Sci.*, **41**(4), 1045 (1986).
69. P. L. Mills, *ibid.*, **41**(11), 2939 (1986).
70. O. V. Smirnova, El Said Ali Khasan, I. P. Losev, and G. S. Kolesnikov, *Vysokomol. Soyedin.*, **7**, 503 (1965).
71. W. M. Eareckson, *J. Polym. Sci.*, **40**, 399 (1959).
72. W. J. Jackson, Jr. and J. R. Caldwell, U. S. Patent 3,376,261 (1968).
73. D. Freitag, U. Grigo, P. R. Müller, and W. Nouvertne, In "Encycl. Polym. Sci. & Eng."; H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, and G. Menges Eds., John Wiley & Sons, New York, 1988; vol. 11, pp. 648-718.
74. Hydrocarbon Processing, **46**(1), 142 (1967).
75. O. V. Smirnova, I. P. Losev, E. Khorvat, I. B. Astaheva, *Vysokomol. Soyedin.*, **6**, 463 (1964).
76. A. Noguchi, K. Koseki, K. Tanimoto, S. Yasuda, K. Fukamachi, S. Watanabe, K. Honna, Y. Shimada, and T. Igawa, *J. Soc. Org. Syn. Chem. Jap.*, **21**, 621 (1963).
77. G. S. Kolesnikov, El Said Ali Khasan, and O. V. Smirnova, *Vysokomol. Soyedin.*, **7**, 129 (1965).
78. O. V. Smirnova, I. P. Losev, and E. Khorvat, *Vysokomol. Soyedin.*, **6**, 594 (1964).
79. U. S. Patent 3,153,008(assigned to General Electric Co.) (1964).
80. U. S. Patent 3,282,893(assigned to Union Carbide Co.) (1966).
81. U. S. Patent 3,335,111(assigned to Pittsburgh Plate Glass Co.) (1967).
82. U. S. Patent 3,442,854(assigned to Bayer Co.) (1969).
83. U. S. Patent 3,535,280(assigned to Bayer Co.) (1970).
84. U. S. Patent 3,888,826(assigned to Mitsubishi Gas Chemical Co.) (1975).
85. U. S. Patent 4,096,167(assigned to General Electric Co.) (1978).
86. U. S. Patent 4,096,168(assigned to General Electric Co.) (1978).
87. U. S. Patent 4,096,169(assigned to General Electric Co.) (1978).
88. U. S. Patent 4,182,726(assigned to Snamprogetti SpA) (1978).
89. U. S. Patent 4,201,721(assigned to General Electric Co.) (1980).
90. U. S. Patent 4,217,438(assigned to General Electric Co.) (1980).
91. U. S. Patent 4,321,356(assigned to General Electric Co.) (1982).
92. U. S. Patent 4,349,485(assigned to General Electric Co.) (1982).
93. U. S. Patent 4,383,092(assigned to General Electric Co.) (1983).
94. U. S. Patent 4,410,464(assigned to General Electric Co.) (1983).
95. U. S. Patent 4,469,838(assigned to General Electric Co.) (1983).
96. German Patent(DAS) 1,495,730(assigned to Bayer Co.) (1965).
97. German Patent(DOS) 1,570,576(assigned to Bayer Co.) (1965).
98. German Patent(DAS) 2,334,852(assigned to Mitsubishi Gas Chemical Co.) (1973).
99. German Offen. 2,439,552(assigned to Bayer Co.) (1975).
100. German Patent(DOS) 2,528,412(assigned to Snamprogetti SpA) (1975).
101. German Patent(DOS) 2,615,665(assigned to ANIC SpA) (1976).
102. German Patent(DOS) 2,736,062(assigned to Bayer Co.) (1979).
103. German Patent(DOS) 2,738,437(assigned to General Electric Co.) (1979).
104. German Patent(DOS) 2,738,487(assigned to General Electric Co.) (1979).
105. German Patent(DOS) 2,738,488(assigned to General Electric Co.) (1979).
106. German Patent(DOS) 2,738,520(assigned to General Electric Co.) (1979).
107. Japanese Kokai 49-85192(assigned to Teijin Chemical Co.) (1974).
108. Japanese Kokai 52-36159(assigned to Mitsubishi Gas Chemical Co.) (1977).
109. Japanese Kokai 52-36797(assigned to Mitsubishi Gas Chemical Co.) (1977).
110. Japanese Kokai 52-107099(assigned to Mitsubishi Gas Chemical Co.) (1977).
111. Japanese Kokai 52-109591(assigned to Teijin Chemical Co.) (1977).
112. Japanese Kokai 55-36220(assigned to Mitsubishi Chemical Co.) (1980).
113. Japanese Kokai 55-142025(assigned to Mitsubishi Chemical Co.) (1980).
114. Japanese Kokai 55-160024(assigned to Mitsubishi Chemical Co.) (1980).
115. Japanese Kokai Tokyo Koho JP 02,166,119(assigned to Toray Co.) (1990); *Chem. Abstracts*, **114**, 7470j (1991).
116. European Patent 0,000,879 (assigned to Bayer Co.) (1978).
117. European Patent 0,000,880 (assigned to Bayer Co.) (1978).
118. A. Ya. Yakubovich, G. Ya. Gordon, L. I. Maslennikova, E. M. Grobman, K. I. Tretyakova, and N. I. Kokoreva, *J. Polym. Sci.*, **55**, 251 (1961).
119. J. Kahovec, H. Pivocová, and J. Pospisil, *Collection. Czechoslov. Chem. Commun.*, **36**, 1986 (1971).
120. G. Heublein, G. Knöppel, and D. Stadermann, *Polymer Bulletin*, **20**, 109 (1988).
121. Yangsoo Kim, "Modeling of Melt Polymerization Process for the Synthesis of Bisphenol A Polycarbonate". Ph. D. Dissertation, 1992, University of Maryland, College Park, MD, U. S. A.
122. I. P. Losev, O. V. Smirnova, and Ye. V. Smurova, *Polym. Sci. USSR*, **5**(1), 662 (1963).
123. E. Turska and A. M. Wróbel, *Polymer*, **11**, 409 (1970).
124. E. Turska and A. M. Wróbel, *ibid.*, **11**, 415 (1970).
125. Yangsoo Kim, Kyu Yong Choi, and Thomas A. Chamberlin, *Ind. & Eng. Chem., Research*, **31**(9), 2118 (1992).
126. Asahi Kasei Co. Japan, "Process for Preparing Crystallized Aromatic Polycarbonate and Crystallized Aromatic Polycarbonate obtained by the Process", International Disclosure No. WO 89-02904, 1989.
127. Yangsoo Kim and Kyu Yong Choi, *J. Appl. Polym. Sci.*, in print (1993).
128. S. N. Hersh and K. Y. Choi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 1033 (1990).
129. J. E. Hallgren and R. O. Matthews, *J. Organomet. Chem.*, **175**, 135 (1979).
130. J. E. Hallgren, G. M. Lucas, and R. O. Matthews, *J. Organomet. Chem.*, **204**, 135 (1981).
131. K. Ravindranath and R. A. Mashelkar, *Polym. Eng. & Sci.*, **22**(10), 628 (1982).
132. A. Kumar, Sushil K. Gupta, S. Madan, N. G. Shih, and Santosh K. Gupta, *ibid.*, **24**(3), 194 (1984).
133. Santosh K. Gupta, A. K. Ghosh, Sushil K. Gupta, and A. Kumar,

- J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 3217 (1984).
134. C. Laubriet, B. LeCorre, and K. Y. Choi, *Ind. & Eng. Chem. Research*, **30**(1), 2 (1991).
 135. H. C. S. Martin and K. Y. Choi, *ibid.*, **30**(8), 1712 (1991).
 136. Ch. Bailly, D. Daoust, R. Legras, J. P. Mercier, and M. De Valck, *Polymer*, **27**, 776 (1986).
 137. U. S. Patent 4,605,731 (assigned to General Electric Co.) (1986).
 138. U. S. Patent 4,636,559 (assigned to General Electric Co.) (1987).
 139. U. S. Patent 4,638,077 (assigned to General Electric Co.) (1987).
 140. U. S. Patent 4,638,101 (assigned to General Electric Co.) (1987).
 141. U. S. Patent 4,644,053 (assigned to General Electric Co.) (1987).
 142. U. S. Patent 4,696,998 (assigned to General Electric Co.) (1987).
 143. U. S. Patent 4,701,537 (assigned to General Electric Co.) (1987).
 144. U. S. Patent 4,701,538 (assigned to General Electric Co.) (1987).
 145. U. S. Patent 4,740,583 (assigned to General Electric Co.) (1988).
 146. U. S. Patent 4,746,725 (assigned to General Electric Co.) (1988).
 147. U. S. Patent 4,749,779 (assigned to General Electric Co.) (1988).
 148. U. S. Patent 4,751,283 (assigned to General Electric Co.) (1988).
 149. U. S. Patent 4,767,877 (assigned to General Electric Co.) (1988).
 150. U. S. Patent 4,778,875 (assigned to General Electric Co.) (1988).
 151. U. S. Patent 4,788,263 (assigned to General Electric Co.) (1988).
 152. U. S. Patent 4,794,160 (assigned to General Electric Co.) (1988).
 153. U. S. Patent 4,814,429 (assigned to General Electric Co.) (1989).
 154. U. S. Patent 4,829,144 (assigned to General Electric Co.) (1989).
 155. U. S. Patent 4,904,810 (assigned to General Electric Co.) (1989).
 156. D. J. Brunelle, T. L. Evans, T. G. Shannon, E. P. Boden, K. R. Stewart, L. P. Fontana, and D. K. Bonauto, *Polym. Preprints*, **30**(2), 569 (1989).
 157. E. P. Boden, D. J. Brunelle, and T. G. Shannon, *ibid.*, **30**(2), 571 (1989).
 158. T. L. Evans, C. B. Berman, J. C. Carpenter, D. Y. Choi, and D. A. Williams, *ibid.*, **30**(2), 573 (1989).
 159. K. R. Stewart, *ibid.*, **30**(2), 575 (1989).
 160. N. R. Rosenquist and L. P. Fontana, *ibid.*, **30**(2), 577 (1989).
 161. T. L. Guggenheim, S. J. McCormick, J. J. Kelly, D. J. Brunelle, A. M. Colley, E. P. Boden, and T. G. Shannon, *ibid.*, **30**(2), 579 (1989).
 162. J. A. Cella, J. J. Talley, and J. M. Fukuyama, *ibid.*, **30**(2), 581 (1989).
 163. D. J. Brunelle and T. G. Shannon, *ibid.*, **31**(1), 14 (1990).
 164. H. O. Krabbenhoft and E. P. Boden, *ibid.*, **31**(1), 16 (1990).
 165. T. L. Evans and J. C. Carpenter, *ibid.*, **31**(1), 18 (1990).
 166. P. G. Kosky and E. P. Boden, *J. Polym. Sci., Pt. A : Polym. Chem.*, **28**, 1507 (1990).
 167. D. J. Brunelle, E. P. Boden, and T. G. Shannon, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 2399 (1990).
 168. P. G. Kosky, *J. Polym. Sci., Pt. A : Polym. Chem.*, **29**, 101 (1991).
 169. D. J. Brunelle and T. G. Shannon, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **42/43**, 155 (1991).
 170. H. O. Krabbenhoft and E. P. Boden, *ibid.*, **42/43**, 167 (1991).
 171. T. L. Evans and J. C. Carpenter, *ibid.*, **42/43**, 177 (1991).
 172. D. J. Brunelle and T. G. Shannon, *Macromolecules*, **24**, 3035 (1991).
 173. D. J. Brunelle and T. G. Shannon, *Polym. Preprints*, **33**(1), 1198 (1992).
 174. British Patent 613,280 (assigned to Wingfoot Corp.) (1948).
 175. I. Paterson and M. M. Mansure, *Tetrahedron*, **41**, 3569 (1985).
 176. S. Masamune and P. A. McCarthy, In "Macrolides" ; S. Omura Ed., Academic Press, New York, 1984 ; Chap. 4.
 177. H. Schnell and L. Bottenbruch, *Makromol. Chem.*, **57**, 1 (1962).
 178. German Patent 1,229,101 (assigned to Bayer Co.) (1966).
 179. R. J. Prochaska, U. S. Patent 3,274,214 (assigned to General Electric Co.) (1966).
 180. L. S. Moody, U. S. Patent 3,155,683 (assigned to General Electric Co.) (1964).