

Polycyanurate Resins

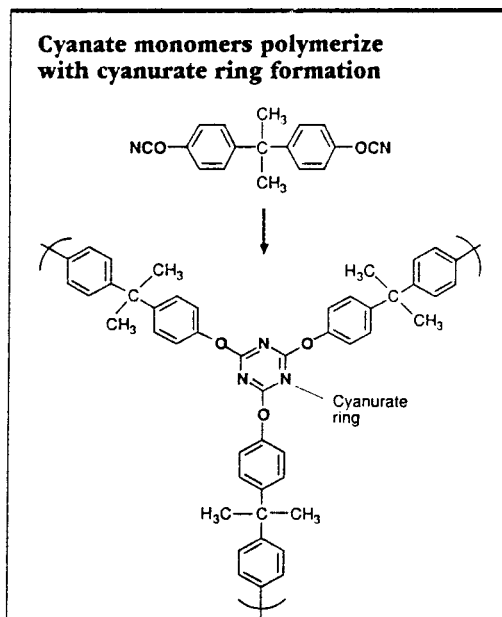
Polycyanurate는 그림 1에서 보는 바와 같이 cynuric acid(2,4,6-triazinetriol) 결합을 통한 3차원적인 가교 구조를 이루는 고분자로서 그 이름이 붙여졌으며 실제 합성에서는 Ar-O-C=N 형태의 cyanate ester 모노머의 삼량 고리화(cyclotrimerization)에 의해 형성된다.

오늘날 polycyanurates의 주 응용 분야는 고속 정보시스템을 위한 circuit board로서 기존의 epoxies를 능가하기 시작했다. 그 외 이 물질의 microwave나 radar energy에 대한 투명성으로 군사용 또는 기상정찰기의 radar 안테나용 원추형 radome nose cones으로서, microcrack에 대한 저항성으로 정보 위성의 조립에, 그리고 내충격성으로 항공기의 구조물이나 엔진 피스톤 등에 응용된다. 또한 brake lining과 grinding wheels 같은 마모성 재료로서, 고성능의 접착, 코팅제로서, 선진 복합재료의 매트릭스 물질로서 개발 응용되고 있다.

Difunctional cyanate ester 모노머는 30여년 전 Ernst Grigat(Bayer, Germany)에 의해 발견되었다. Cyanate, -OCN기는 강한 electrophile로서 isocyanate, -NCO와 유사하게 mild condition에서 활성 수소를 함유한 polyol, amine, carboxylic acid 등과 같은 nucleophilic reagent와

반응한다. 그러나 이들 중합 생성물은 isocyanate 경우와는 달리 그 안정성이 떨어져 상업적 가치가 없다. 상업적으로 중요한 폴리머는 di(or poly) functional aryl cyanate ester 모노머의 s-triazine 구조로의 삼량고리화 반응에 의해 형성된다. 이 반응은 150~200°C로 가열함으로써 일어나고 이때 어떤 휘발성 물질이 발생하지 않으며, 넓은 분자량 범위에 걸쳐 재현성 있게 조절이 가능한 prepolymer resins을 얻을 수 있게 한다. 그밖에 aryl cyanate esters와 여러 다른 thermoplastics 혹은 thermosetting resins과의 넓은 상용성으로 수많은 복합 중합 시스템들이 연구 개발되었다.

가장 중요한 모노머의 하나는 Bisphenol-A(epoxy resin 및 여러 내열성 EP의 기초물질)로부터 유도되며 tertiary amine 존재하에서 Bis-A와 ClCN의 반응으로 부터 얻어진



Seven cyanate monomers are commercially available

Monomer structure and precursor	Trade name and supplier	T _g (°C) ^a
Bisphenol A	AroCy B Ciba-Geigy BT-2000 Mitsubishi Gas Chemical	289
Tetramethylbisphenol F	AroCy M Ciba-Geigy	252
Hexafluorobisphenol A	AroCy F Ciba-Geigy	270
Bisphenol E	AroCy L-10 Ciba-Geigy	258
Bisphenol M	RT-366 Ciba-Geigy	192
Phenolic novolac resin	Primeset PT AlliedSignal REX-371 Ciba-Geigy	270- >350
Dicyclopentadiene bisphenol	XU-71787 Dow Chemical	244

^a Glass transition temperature of resin. Source: Ciba-Geigy

다. Bisphenol-A dicyanate는 1977년 Bayer에 의해 개발되어, 3M이 이를 항공기의 brake를 만드는 데 사용하기 시작하였다. 당시 여러 제조회사에서 이 물질을 electronic circuit board로 응용하려 했으나 delamination 문제가 제기되었다. 그 후 Bayer의 licence는 Mitsubishi Gas Chem. (Tokyo)와 Celanese Corp. (N. Y.)으로 인가되었다. Celanese는 몇몇 다른 diphenyl로부터 유도된 dicyanates를 개발하였다: bisphenol F[4,4'-methylenebis(2,6-dimethylphenol)]; hexafluorobisphenol A; bisphenol E(4,4'-ethylidenediphenol); 그리고 phenol과 m-diisopropenylbenzene의 산 촉매하 축합생성물인 bisphenol M 등이 그들이다. (그림 2 참조) 이들은 가격 면이나, 유리전이온도(T_g , 190~290°C) 그리고 전기적 성질 등에서 다양한 범위의 제품으로 공급되고 있다.

이후 Celanese의 polycyanurate 사업은 여러 손을 거쳐

매각, 이전되어 오늘날 Ciba-Geigy, Ardsley, N. Y. Ciba로 정착되었고 Allied Signal은 위 제품 list에 cyanated phenolic novolac resin을 첨가하였다. Dow Chemical은 또한 최근 dicyclopentadiene과 phenol의 축합에 의한 새로운 cyanated diphenol을 내놓았는데 이 물질은 어떤 에폭시와 유사하게 비극성의 cycloaliphatic 핵을 함유하고, 경화반응에서 에폭시와는 달리 유해한 free hydroxyl기를 생성치 않는 장점을 갖는다. Ciba사에 의해 삼량 고리화 반응의 촉매 개발에 관한 많은 연구도 이루어졌으며 현재 가장 많이 사용되는 촉매로는 nonyl phenol이 결부된 copper와 cobalt acetylacetonate가 있다. 전이금속은 cyanate기에 coordination하여 그들을 삼량화반응을 위해 배열시키는 역할을 한다.

(C & EN, September, 1994를 중심으로)

〈성균관대학교 김지홍〉