

다양한 반응조건에 따른 폴리페닐렌에테르의 중합 특성

박종현 · 김남철 · 김용태* · 남성우 · 김영준[†] · 김지흥[†]

성균관대학교 응용화학소재공학 협동과정, 화학공학부, *제일모직 Super EP CFG
(2010년 12월 9일 접수, 2011년 1월 7일 수정, 2011년 1월 10일 채택)

Preparation and Characteristics of Poly(phenylene ether)s in Various Reaction Conditions

Jong Hyun Park, Nam Cheol Kim, Yong Tae Kim*,
Sung Woo Nam, Young Jun Kim[†], and Ji-Heung Kim[†]
School of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University,
300 Chunchun-dong, Jangan-gu, Suwon 440-746, Korea

*Super EP CFG, Cheil Industries INC., 332-2, Gocheon, Uiwang 437-711, Korea

(Received December 9, 2010; Revised January 7, 2011; Accepted January 10, 2011)

초록: Copper(I) chloride와 아민 계열의 리간드와의 Cu-amine complex 촉매를 사용한 단량체 2,6-dimethylphenol (DMP)의 산화중합을 통하여 poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether) (PPE)를 제조하였다. 중합반응에 있어서 DMP와 촉매의 비율, 다양한 리간드 및 첨가제로서 2,4,6-trimethylphenol(TMP)의 함량 등 여러 반응 변수들의 영향을 분자량측정, 열분석, 및 광학적 특성분석을 통해 조사하였다. DMP의 산화중합에 사용된 다양한 Cu-amine 촉매 system의 중합활성을 비교하기 위하여 oxygen-uptake 실험을 실시하였다. 또한 제조된 PPE의 EDTA 수용액을 사용한 정제 방법을 통하여 잔류촉매 제거가 PPE의 열 안정성에 미치는 효과를 TGA를 통해 확인하였다.

Abstract: Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether) (PPE) was synthesized by oxidative polymerization using various Cu(I)-amine catalyst system. The effects of catalyst/monomer ratio, different amine ligand, and the content of 2,4,6-trimethylphenol (TMP) additive on the polymer yield and molecular weight were investigated by using gel permeation chromatography. The catalytic activity of various Cu-amine systems on the 2,6-dimethylphenol (DMP) polymerization was monitored and compared each other through oxygen-uptake experiment. In addition, the effect of catalyst removal using aqueous EDTA on the thermal stability of the prepared polymer was elucidated by thermogravimetric analysis.

Keywords: poly(phenylene ether), oxidative coupling, oxygen-uptake, EDTA, thermal property.

서 론

PPE는 poly(phenylene oxide), poly(phenylene ether), 및 poly(arylene ether) 등으로 불리는 엔지니어링 플라스틱의 일종으로서 PPE의 연구는 1915년에 최초로 시작되었으나 분자량과 수율이 낮아 공업적으로 관심을 끌지 못했다. 그후 1957년에 미국 General Electric사의 Hay가 Scheme 1에 나타낸 바와 같이 2,6-dimethylphenol(DMP)의 Cu/amine complex를 촉매로 사용한 산화커플링 중합으로 고분자량의 PPE 합성에 성공함으로써 새로운 엔지니어링 플라스틱으로 발돋움하게 되었다.¹⁻⁴

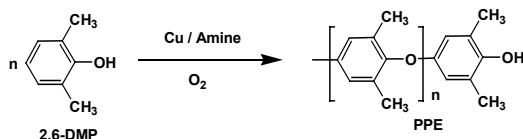
PPE는 기계적, 전기적 특성이 매우 뛰어나고 내열성, 내화학성 및 치수 안정성 등 물성이 우수하며⁵ 유리전이온도(T_g)가 205 °C로 높고 -20 °C의 낮은 온도에서도 우수한 충격 강도를 나타낸다. PPE의

융점(T_m)은 267 °C로 보고되고 있으나 결정화도가 5~10%에 불과하기 때문에 통상 무정형 고분자로 구분되고 있다.⁶

중합에 사용되는 금속촉매인 CuCl은 중합체를 수거할 때 완벽히 제거되지 않기 때문에 고분자 사슬 내에 소량 존재하게 된다. 이 잔류 촉매로 인하여 높은 열 성형 온도에서 가공 중 변색이 되거나 열분해되는 현상이 나타날 수 있다. 잔류 촉매를 제거하기 위하여 다양한 유기산, 예를 들면 염산 또는 아세트산을 사용할 수 있으나⁷ 정제 단계에서 PPE의 고유점도를 감소시키는 단점이 있다. 그래서 촉매제거와 동시에 고유점도를 감소시키지 않는 이미노카르복실산 유도체인 citric acid 또는 EDTA 수용액을 사용하여 촉매를 제거할 수 있다.^{8,9}

본 연구에서는 단량체인 DMP를 사용하여 산화 커플링 중합법으로 PPE를 합성하는데 있어 중합반응에 미치는 DMP와 촉매의 비, 다양한 용매, amine 리간드 및 분자량 조절제인 2,4,6-trimethylphenol (TMP) 함량 등의 영향을 분자량측정이나 열분석 및 분광학적 특성 분석에 의해 고찰하였다. 서로 다른 Cu/amine 촉매 system의 활성을

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: kimjh@skku.edu, youngkim@skku.edu



Scheme 1. Synthesis of PPE by oxidative coupling of DMP monomer.

비교하기 위하여 oxygen-uptake 실험을 수행하였고, 한편 얻어진 중합체를 EDTA 수용액을 사용하여 추출과 분산 방법으로 정제하고 잔류촉매의 제거효과를 고분자의 열중량분석(TGA)을 통하여 확인하였다.

실험

재료 및 시약. 단량체 DMP는 Sigma Aldrich 사의 99% 제품을 n-hexane에서 재결정하여 사용하였다. 중합 촉매인 CuCl은 Sigma Aldrich사의 99.999%의 고순도를 사용하였다. 반응용매인 chloroform은 Aldrich사의 99+% anhydrous 시약을 사용하였고, amine계 리간드인 pyridine, morpholine, dibutylamine (DBA), 그리고 methylimidazole은 모두 Sigma Aldrich 사의 99+% 시약을 사용하였다. 분자량 조절제로 쓰인 2,4,6-trimethylphenol(TMP)은 TCI사의 98% 시약을 정제 없이 사용하였다. GPC 용매로서 클로로포름은 JT Baker의 HPLC 등급으로 사용하였다. EDTA는 Sigma Aldrich사의 ACS reagent (99.4~100.06%) 등급으로 사용하였다.

분석기기 및 분석방법. 핵자기 공명 분석(nuclear magnetic resonance)은 CDCl₃을 용매로 하여 Varian Unity Inova 500 MHz NMR Spectrometer로 측정하였다. FTIR 분석은 소량의 고분자 시료를 미세하게 분말로 만든 후, KBr과 1:100(1 mg/100 mg)으로 균일하게 혼합한 분말을 press를 이용하여 투명한 pellet 형태로 만들어서 Perkin Elmer FTIR Spectrometer를 이용하여 4000~400 cm⁻¹의 파장범위에서 측정하였다. 중합체의 분자량을 K-802, K-803, K-804(Shodex) 컬럼이 장착된 gel permeation chromatography (GPC) 시스템을 이용하여 측정하였다. Chloroform을 용매로 35 °C에서 유속 0.5 mL/min의 속도로 측정하였다. Polystyrene standards (Waters)를 이용하여 분자량(MW) 및 분자량 분포도(MWD)를 결정하였다. PPE의 열적 성질은 Perkin Elmer TGA-7과 DSC-7 시스템을 사용하여 분석하였다. 사용된 시료는 7 mg이고, 질소분위기에서, heating rate를 10 °C/min으로 측정하였고, T_g는 2nd scan으로부터 얻었다.

PPE의 산화 커플링 중합. 단량체인 DMP를 CuCl/amine 촉매시스템으로 산소 기류 하에서 산화커플링 중합을 실시하였으며 단량체와 촉매의 비율을 Table 1에 나타낸 바와 같이 변화시켰다. 한편 다양한 amine계 리간드를 사용한 중합반응 결과를 Table 2에 나타내었으며 여기서 리간드와 촉매의 비율은 100:1로 고정하였다. 반응은 25 °C 항온조에서 진행하였으며 일정한 속도(300 cc/min)로 산소를 흘려주고 강하게 교반하면서 (1300 rpm) 35분 동안 반응시켰다. 반응 후 점성의 반응혼합물을 HCl 1% (v/v) 함유 메탄올에 침전시키고 3회 세척한 후 얻어진 중합체를 필터한 다음 클로로포름에 다시 녹여 메탄올에 재침전하였다. 재침전 후 수거된 중합체를 100 °C 진공 오븐에서 24시

Table 1. Effect of Monomer/Catalyst Mole Ratio on the Polymerization

Monomer : Cat. (mol)	$M_n (\times 10^3)$	$M_w (\times 10^3)$	PDI	Yield (%)
20 : 1	182	293	1.61	88
33 : 1	107	184	1.71	92
50 : 1	32.3	58	1.79	87
66 : 1	3.5	6	1.71	trace

Table 2. Effect of Various Amine Ligand in Catalyst System on the Polymerization

Ligand	O ₂ absorbed (mL)	$M_n (\times 10^3)$	$M_w (\times 10^3)$	PDI	Yield (%)
Pyridine	105	107	184	1.71	89
Morpholine	93	52.2	86.3	1.51	90
Dibutylamine	80	15	23.2	1.65	84
Methylimidazole	38	6.5	24.7	1.54	44

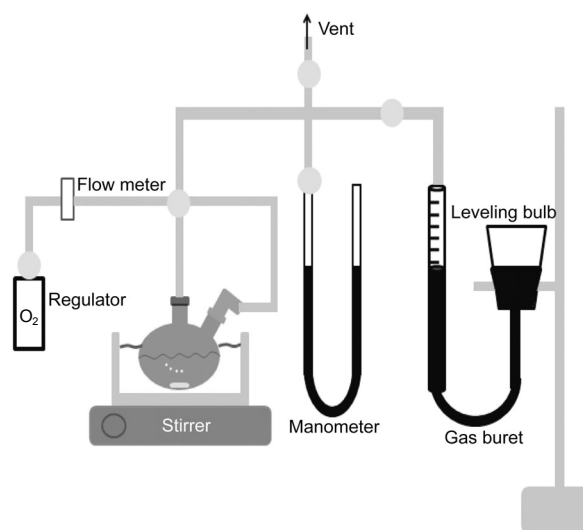


Figure 1. Apparatus for oxygen-uptake measurement.

간 이상 건조하여 흰색의 PPE를 얻었다.¹⁰

분자량 조절된 PPE의 산화 커플링 중합. 분자량 조절을 위한 첨가제로서 TMP를 0~4% 범위로 사용하여 TMP의 도입이 PPE 중합에 미치는 영향을 조사하였다. 클로로포름을 용매로 사용하고 단량체와 촉매(CuCl)의 비율은 33:1로 하였고, 한편 리간드로는 pyridine을 사용하고 리간드와 촉매의 비는 100:1로 고정하였다. 반응 조건 및 고분자 분리 수거방법은 앞서 기술한 바와 같다.

Oxygen-uptake 실험. 단량체인 DMP와 다양한 CuCl/amine 촉매시스템에서 클로로포름 용매를 넣고 닫힌 계에서 반응을 하였다. 본 oxygen-uptake 실험 장치를 Figure 1에 나타내었다. 반응을 개시하기 전 약 10분간 산소를 흘려주어 시스템 내부를 완전히 산소로 치환한 뒤 밸브와 산소를 잠그고 마노미터를 확인하여 대기압 상태를 확인 후 반응을 시작한다. 반응이 진행됨에 따라 산소가 소비되면서 내부압력이 감소되는데 이때 leveling bulb를 사용하여 줄어든 산소만큼의 압력을 증가시켜 대기압 상태로 유지시키면서 반응을 진행한다. 시간 경과에 따라 소모되는 산소의 양을 3분 간격으로 뷰렛의 눈금 변화로부터 측정하여 서로 다른 CuCl/amine 촉매시스템의 상대적인 중합활성과 반응 속도를 확인할 수 있다.¹¹⁻¹⁷

잔류 금속촉매의 제거. i) 추출법: 중합반응 후 결과의 고분자 용액에 킬레이트 시약인 EDTA 0.01M 수용액 20 mL를 넣고 강하게 교반한다. 그후 층 분리가 되면서 수용액 층으로 푸른색을 띠는 촉매성분이 추출되어 나오는 것을 관찰할 수 있다. 이 혼합용액을 분액깔대기에 옮기고 수용액 층을 분리하는 과정을 3번 반복한 후, 아래층의 고분자 용액을 앞서 기술한 바와 같은 방법으로 침전하고 세척과정을 거친 후 촉매성분이 제거된 중합체를 수거하였다. ii) 분산법: 중합반응 후 결과의 고분자 용액을 HCl을 1%(v/v) 함유한 메탄올에 침전시키고 필터한 후, 얻은 고체 고분자 시료를 EDTA 0.01 M 수용액 300 mL에 분산시키고 12시간 동안 강하게 교반한다. 이후 중합체를 필터하고 메탄올로 세척 후 건조하여 정제된 PPE를 얻었다.

결과 및 토론

단량체인 DMP를 다양한 CuCl-amine 촉매시스템을 사용하고 제반 중합반응 조건을 변화시켜 가면서 잘 알려져 있는 산화커플링 중합법으로 PPE를 합성하였다. 합성된 PPE는 ^1H NMR(Figure 2)과 FTIR(Figure 3)을 통하여 그 구조를 확인하였다.¹⁸⁻²⁰ Figure 2에서는 약 6.5 ppm에서 고분자 주사슬의 방향족 수소 피크와 약 2.2 ppm에서 벤젠고리에 치환되어 있는 methyl의 수소 피크를 확인할 수

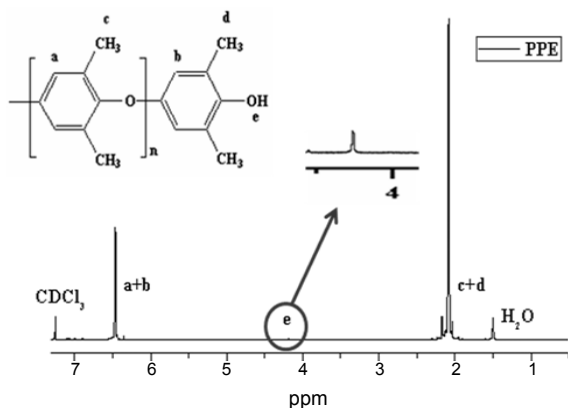


Figure 2. ^1H NMR spectrum of PPE.

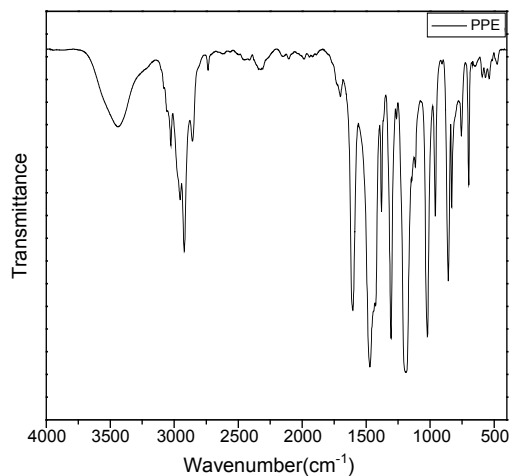


Figure 3. FTIR spectrum of PPE.

있었고, 4.5 ppm에서 고분자 말단의 hydroxyl(-OH) 수소 피크를 미약하게 관찰할 수 있었다. Figure 3의 FTIR로부터는 1150 cm^{-1} 부근에 나타나는 에테르 그룹, C-O-C, 특성 흡수밴드를 확인할 수 있고, 3350 cm^{-1} 부근에 나타나는 -OH 흡수 밴드와 1600 cm^{-1} 부근의 phenyl group 및 2950 cm^{-1} 부근의 CH 흡수 피크 등의 특성 밴드로부터 PPE의 구조가 확인되었다.

Table 1에 단량체와 촉매의 몰 비율을 변화시켰을 때의 중합 결과를 나타내었는데 그 비율이 20:1~50:1 범위에서 비교적 고분자량의 PPE가 합성되었으며 촉매의 양이 감소함에 따라 분자량이 감소하는 경향을 볼 수 있었다. 합성된 중합체의 분자량 분포도(polydispersity index, PDI)는 대략 1.6~1.8의 값을 나타내었다.

Table 2와 Figure 4에 다양한 Cu-amine 시스템에 대해서 앞서 서술한 oxygen-uptake 실험을 통해 얻은 중합반응 결과와 시간 경과에 따른 산소 흡수 곡선을 각각 나타내었다. 먼저 pyridine과 morpholine의 경우 반응 시작 초기 9분만에 산소를 급격히 흡수하면서 반응이 진행되는 것을 알 수 있으며 그에 따라 반응물의 점도가 급격히 증가되는 것을 관찰할 수 있었다. 한편 DBA와 methylimidazole의 경우는 비교적 산소가 서서히 흡수되는 것을 관찰할 수 있었으며, 이때 반응물의 점도는 크게 증가되지 않았다. GPC를 사용한 분자량 측정 결과, 산소 흡수량의 증가와 중합체의 분자량간의 비례관계를 확인할 수 있었다. 따라서, oxygen-uptake 실험으로부터 대략적인 촉매활성을 비교 확인할 수 있었으며, 여러 아민 리간드 가운데 pyridine이 가장 중합활성이 우수함을 알 수 있었다.

Scheme 1의 중합반응식과 문헌을 통해 잘 알려져 있는 중합 메커니즘에 의하면 PPE는 단량체인 DMP의 산화조건 하에서 생성라디칼인 phenoxy radical과 para-위치의 benzene radical 중간체간의 C-O coupling에 의해 고분자 사슬이 성장하게 된다. TMP는 페놀의 2, 4, 6 위치가 모두 methyl기로 치환되어 있는 화합물로서, 즉, 페놀의 -OH에 대해 para-위치가 methyl기로 blocking되어 있어 중합반응 메커니즘 상 C-O coupling 반응을 막게 됨으로써 PPE 합성반응의 분자량 조절제로서 역할을 할 것으로 기대되었다.

Scheme 2에 도시한 바와 같이 TMP 존재 하에서 중합체의 한쪽 말

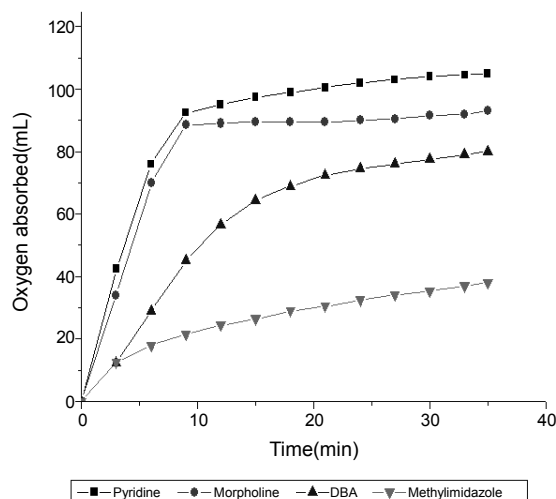
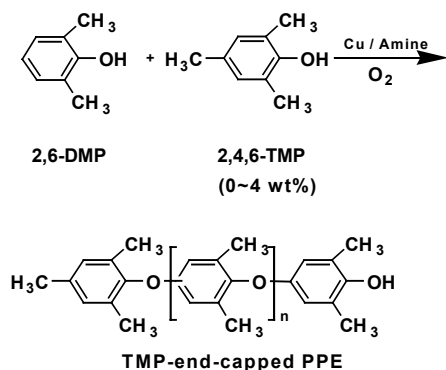


Figure 4. Oxygen-uptake measurement for various amine ligand systems.



Scheme 2. Synthesis of TMP-modified PPE.

Table 3. Effect of TMP Content on the Polymerization

TMP (%)	$M_n (\times 10^3)$	$M_w (\times 10^3)$	PDI	Yield (%)
0	107	184	1.71	89
1	44	73.8	1.68	88
2	23.2	40.7	1.76	86
3	20.1	40	1.99	73
4	17.5	30.9	1.76	52

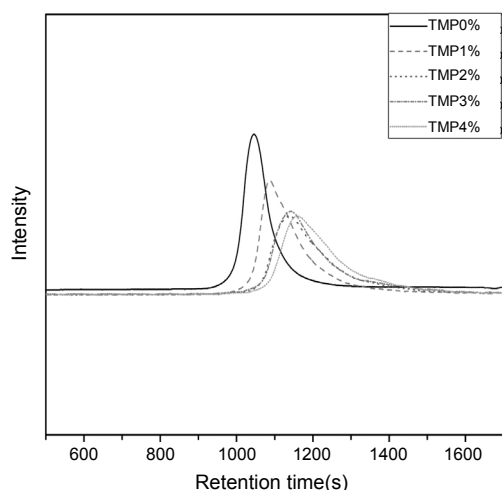


Figure 5. GPC chromatograms of PPEs with various TMP contents.

단 TMP가 도입되면서 분자량이 조절된 PPE의 합성을 시도하고 이 때 첨가한 TMP의 함량(0~4 wt%)에 따른 DMP 중합의 수율 및 분자량에 미치는 영향을 고찰하였다. Table 3에 중합결과를 나타내었으며, Figures 5와 6에 TMP의 양을 달리했을 때 제조된 중합체의 GPC chromatogram과 TMP의 양과 중합체 분자량 및 반응수율 관계 그래프를 각각 도시하였다.

TMP의 양이 증가함에 따라 중합체의 분자량이 비례적으로 감소하는 경향을 확연히 볼 수 있었으며, TMP의 함량이 2% 내에서는 중합수율이 크게 저하하지 않았다. 한편 TMP 함량이 2% 이상에서는 중합체 수율이 현저히 감소되는 결과를 얻었다. 이는 미반응 단량체 내지는 저분자량의 올리고머가 생성되어 침전과 세척 과정 중에 상당히 많은 양이 제거되는데 기인하는 것으로 생각된다. 이 결과로부터 TMP의 함량을 2% 내에서 미세하게 조절하면 수율을 저하시키지 않는 범위에서

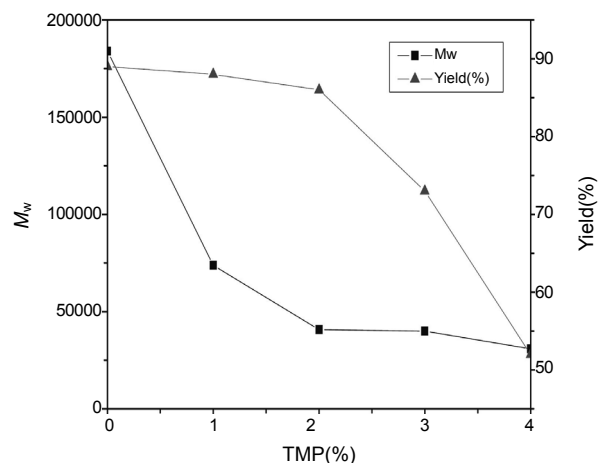


Figure 6. Effect of TMP ratio on the molecular weight and polymerization yield.

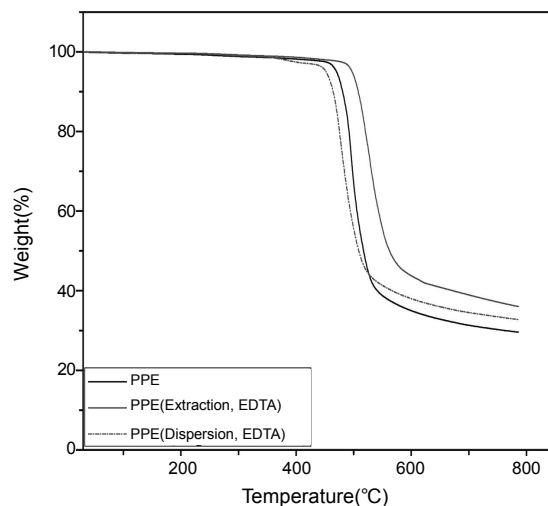


Figure 7. TGA thermograms of PPEs: the effect of catalyst removal.

중합체의 분자량을 어느 정도 조절 가능할 것으로 사료된다.

Figure 7에서 일반적인 방법으로 수거한 PPE와 촉매 제거를 위해 추출 및 세척 과정을 거친 PPE 시료를 열중량분석(TGA)을 통해 비교하였다. 사용된 시료는 약 7 mg이고, 질소분위기, 25~800 °C 범위에서 승온 속도를 10 °C/min으로 하여 측정하였다. TGA 분석으로부터 일반적인 PPE의 열분해 개시온도(T_d , onset temperature 기준)는 440 °C로 측정된 반면, EDTA 수용액을 사용한 추출법으로 정제된 PPE 시료의 열분해 개시온도는 480 °C로 측정되었다(비교적으로, 상용 PPE 시료로서 일본 Asahi와 중국의 Bluestar 제품의 TGA를 통한 T_d 분석치는 약 460 °C로 측정되었다). 한편, 일반적인 침전을 통해 수거된 중합체를 같은 EDTA 수용액에 분산시켜 단순히 교반하는 방법으로 세척한 경우는 그 효과를 관찰할 수 없었다.

이로부터 중합 혼합용액을 EDTA 수용액을 사용하여 *in situ* 추출하는 방법이 촉매 제거에 상당히 효과적인 것으로 사료되며, 동시에 중합체 안에 잔류하는 미량의 금속촉매 성분이 중합체의 열분해에 중요한 영향을 미치는 것을 입증하였다. 한편, 분해 후의 잔류 중량(residual weight) 역시 촉매를 제거했을 때 약간 증가되는 것을 관찰할 수 있었

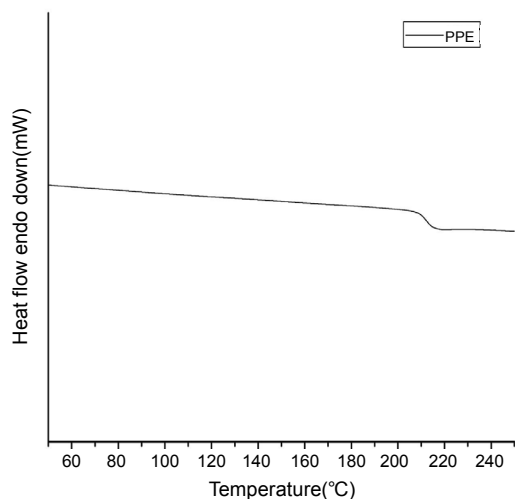


Figure 8. DSC thermogram of a typical PPE.

다. Figure 8에서 합성된 고분자량 PPE의 유리전이온도(T_g)를 보여주는 DSC thermogram을 나타내었다. 무정형의 PPE 고분자의 T_g 가 210 °C로 분석되었다.

결 론

다양한 CuCl/amine 촉매시스템을 사용한 DMP의 산화커플링 중합을 통해 고분자량의 PPE를 합성하였다. 서로 다른 촉매시스템에 대한 중합 활성을 oxygen-uptake 실험을 통하여 확인하였다. 이중 pyridine이 가장 우수한 것으로 나타났다. 단량체와 촉매의 비에 따른 중합결과와 분자량 조절제로서 도입한 TMP의 함량에 따른 중합결과를 검토한 결과, 단량체와 촉매의 비율이 20:1~50:1 범위에서 비교적 고분자량의 PPE가 합성되었으며 촉매의 양이 감소함에 따라 분자량이 감소하는 경향을 볼 수 있었다. 첨가제인 TMP의 양이 증가함에 따라 그에 비례하여 중합체의 분자량이 감소하는 경향을 확연히 볼 수 있었다. TMP 함량이 2% 이상에서는 반응 수율이 현저히 감소되는 결과를 얻었다. 위 결과로부터 촉매의 양과 TMP 함량을 변화시켜 PPE의 분자량이 조절되는 것을 확인하였다. 또한 중합 후 킬레이트 시약인 EDTA의 수용액을 사용하여 중합체 내의 잔류 촉매를 제거한 PPE의 열적 안정성이 크게 향상된 것을 TGA 분석을 통해 입증하였다.

감사의 글: 본 논문은 지식경제부 산업원천 기술개발 사업 (2009)으로 지원된 연구임.

참 고 문 헌

1. T. Shono, K. Yamanoi, and K. Shinra, *Makromol. Chem.*, **105**, 277 (1967).
2. K. T. Li and D. C. Shieh, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 1107 (1994).
3. A. S. Hay, H. S. Blanchard, G. F. Endres, and J. W. Eustance, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 6335 (1959).
4. A. S. Hay, *Prog. Polym. Sci.*, **24**, 45 (1999).
5. S. Gupta, P. Gamez, G. Challa, and J. Reedijk, *Appl. Catal. A: General*, **319**, 163 (2007).
6. G. Y. Choi, M. H. Lee, and S. H. Shim, *Polym. Sci. Technol.*, **1**, 3 (1990).
7. G. D. Cooper, U.S. Patent 3,984,374 (1976).
8. J. J. H. Edema, U.S. Patent 5,621,066 (1997).
9. D. E. Floryan and J. W. Watson, U.S. Patent 3,951,917 (1976).
10. A. S. Hay, *J. Polym. Sci.*, **58**, 581 (1962).
11. Q. Liu, B. Shentu, C. Gu, and Z. Weng, *Eur. Polym. J.*, **45**, 1080 (2009).
12. Q. Liu, B. Shentu, C. Gu, J. Zhu, and Z. Weng, *AIChE*, **55**, 2718 (2009).
13. Y. Zhong, C. F. Abrams, and P. K. Lim, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 1529 (1995).
14. P. J. Baesjou, W. L. Driessen, G. Challa, and J. Reedijk, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **110**, 195 (1996).
15. K. Saito, N. Kuwashiro, and H. Nishide, *Polymer*, **47**, 6581 (2006).
16. P. Gamez, C. Simons, R. Steensma, W. L. Driessen, G. Challa, and J. Reedijk, *Eur. Polym. J.*, **37**, 1293 (2001).
17. J. Gao, S. H. Zhong, and R. A. Zingaro, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **207**, 15 (2004).
18. H. A. M. van Aert, M. H. P. van Genderen, G. J. M. L. van Steenpaal, L. Nelissen, and E. W. Meijer, *Macromolecules*, **30**, 6056 (1997).
19. G. F. Endres and J. Kwiatak, *J. Polym. Sci.*, **58**, 593 (1962).
20. V. V. Kopylov, *Russ. Chem. Rev.*, **39**, 227 (1970).