

아민 리간드의 화학구조가 2,6-디메틸페놀의 산화중합에 미치는 영향

신민재 · 김용태* · 김종인* · 김지흥 · 남성우 · 김영준†

성균관대학교 화학공학과, *제일모직 연구소

(2016년 12월 27일 접수, 2017년 1월 26일 수정, 2017년 1월 31일 채택)

Effects of Chemical Structure of Amine Ligands on the Copper-catalyzed Oxidative Polymerization of 2,6-dimethylphenol

Min Jae Shin, Yong Tae Kim*, Joong-In Kim*, Ji Heung Kim, Sung Woo Nam, and Young Jun Kim†

School of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 16419, Korea

*Chemical R&D Center, Samsung Cheil Industries Inc, Uiwang 437-711, Korea

(Received December 27, 2016; Revised January 26, 2017; Accepted January 31, 2017)

초록: 리간드의 화학구조가 poly(1,4-phenylene ether)(PPE) 중합반응에 미치는 영향을 알아보기 위해서 copper(II) chloride와 copper(I) chloride를 중합촉매로 사용하고 여러 종류의 용매 및 리간드를 사용하여 중합반응을 수행하였다. 이 때 사용된 중합용매는 anisole 또는 toluene 단독 용매 혹은 anisole/methanol 또는 toluene/methanol 혼합 용매였고 리간드로는 지방족 아민 화합물, pyridine 류, pyrimidine 류, pyrazine 류, pyridazine aniline 등의 방향족 아민 화합물을 사용하였으며 이들 용매 및 리간드가 중합반응에 미치는 영향을 조사하였다. 중합 후 얻어진 고분자 시료의 수율을 구했고 UV spectroscopy를 이용하여 중합반응 부산물인 5,5'-tetramethyl-4,4'-diphenoquinone(DPQ)의 생성량을 측정하였으며 gel permeation chromatography(GPC)를 이용하여 PPE의 분자량을 측정하였다. 실험결과 리간드의 화학구조에 의한 입체적 장애가 있을 경우 PPE 중합체의 분자량의 저하 및 낮은 중합수율이 관측되었고 사용된 리간드의 염기성 범위에서는 염기도가 증가할수록 중합체의 수율은 높아졌다.

Abstract: To investigate the effect of chemical structure of amine ligands on poly(1,4-phenylene ether) (PPE) polymerization, it was performed with copper (I) chloride and copper (II) chloride as catalysts. The polymerization solvents were anisole or toluene alone or mixed solvents of anisole/methanol or toluene/ethanol. Various aliphatic amine compounds and aromatic amine compounds such as pyridine, pyrimidine, pyrazine, pyridazine or aniline were used. The yield of polymer samples obtained after polymerization was determined. The amount of 5,5'-tetramethyl-4,4'-diphenoquinone (DPQ) produced as by-product was measured using UV spectroscopy. The molecular weight of PPE was measured using gel permeation chromatography (GPC). Experimental results showed that the increase in steric hindrance of the ligand decreased the molecular weight of the PPE polymer and lowered the polymer yield. Also, as the basicity of the ligands increased, higher polymer yield was obtained.

Keywords: poly(1,4-phenylene ether), oxidative coupling, ligand, copper catalyst.

서 론

산소 존재 하에서 copper-amine complex를 촉매로 사용한 2,6-dimethylphenol(DMP)의 산화중합(oxidative coupling) 방법은 1959년 Hay에 의해 처음 발표되었다.¹ 합성된 고분자는 poly(1,4-phenylene ether) 또는 poly(phenylene oxide)로 불리며 각각 PPE 또는 PPO로 줄여 쓴다. 중합반응 시 C-O

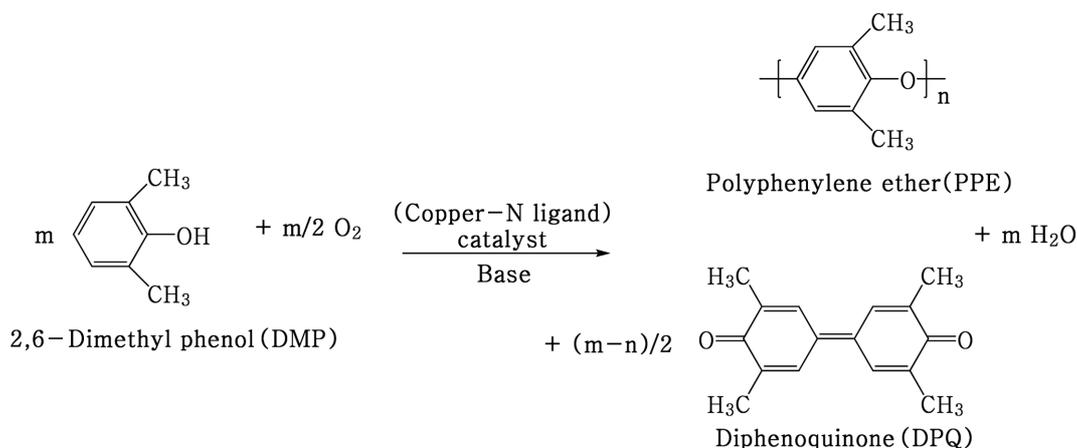
oxidative coupling에 의해 PPE가 중합되며 C-C oxidative coupling에 의해 diphenoquinone(5,5'-tetramethyl-4,4'-diphenoquinone, DPQ)이 부산물로 물이 중합반응 축합 부산물로 생성된다(Scheme 1).²

주로 toluene 또는 chloroform 같은 용매에서 중합을 진행하며 환경을 고려하여 물을 용매로 사용한 중합 연구 역시 시도되고 있다.^{3,4} 이러한 산화 커플링 반응은 반응온도에 민감해서 온도가 높아질수록 C-C oxidative coupling이 더 잘 일어나 DPQ 생성량이 증가하는 것으로 알려져 있다. PPE는 흡수율이 낮아 치수안정성이 탁월하며⁵ 강도와 같은 기계적 성질과 난연성 내열성이 양호하고 전기적 성질이 우수하지만

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: youngkim@skku.edu

©2017 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.



Scheme 1. Synthesis of PPE.

연화점이 높아 연화점 이상에서 열분해되고 용융점도가 높아 가공이 어려워 주로 폴리스티렌과 함께 가공되며 물성 개선을 위해 폴리아미드 폴리올레핀 및 범용고분자와 함께 가공되기도 한다.⁶ 이들 변성 PPE 제품은 자동차부품, 전자제품, 분리막 등의 용도로 널리 사용되고 있다.⁷ 1959년 Hay에 의해 PPE가 합성된 이래 수많은 연구자에 의해 2,6-dimethylphenol의 copper-catalyzed 산화중합에 대한 중합반응 메커니즘, 염기, ligand 등의 반응조건이 중합반응에 미치는 영향에 관한 연구가 수행되어 왔다.⁸⁻¹⁰ PPE 중합의 반응은 촉매, ligand, 염기, 용매, copper 이온의 짝이온의 종류 등에 의해 영향을 받는다. 하지만, 오랜 연구기간에 걸친 많은 연구에도 불구하고 이러한 여러 실험변수가 PPE 중합의 중합반응에 미치는 영향 및 중합반응의 메커니즘은 확실하게 밝혀지지 않고 있다.¹¹⁻¹⁴ 반응 시스템 내의 염기의 존재는 단량체의 oxidation potential을 낮추어 단량체의 산화 커플링 반응을 용이하게 한다.¹⁵ Copper 촉매의 활성화도와 selectivity는 copper 촉매의 사용량에도 영향을 받지만,¹⁶ copper와 배위결합을 하는 ligand의 영향을 많이 받는 것으로 알려져 있어^{17,18} 리간드의 화학구조가 중합반응에 미치는 영향에 대한 연구는 매우 중요하다. 본 실험에서는 secondary alkylamine 및 aromatic amine을 ligand로 사용하여 이들의 화학구조가 중합반응에 미치는 영향, 즉, 중합수율 중합체의 분자량, 부반응물인 DPQ의 생성량에 미치는 영향을 연구하였다.

실 험

재료 및 시약. 단량체인 2,6-DMP(99.95%)는 Aekyung Petrochemical Co. Ltd.에서 제공받았고, copper(II) chloride (95% anhydrous)는 Daejungchemicals & Metals Co. Ltd.에서 구입하여 정제과정 없이 사용하였다. Copper(I) chloride (97%)는 Sigma Aldrich사에서 구입하여 사용하였다. Citric

acid (99.5%)는 Samchun Pure Chemistry에서 구입하여 사용하였다. 용매인 anisole은 Daejungchemicals & Metals Co. Ltd.에서, toluene은 Sigma Aldrich사에서 99+% anhydrous 제품을 구입하여 정제하여 사용하였다. GPC 용매로 사용된 chloroform은 JT Baker사의 HPLC 등급을 사용하였고 UV 측정에 사용된 chloroform은 대정화금에서 구입하여 사용하였다. Ligand인 diethylamine(99%) (L1), diisopropylamine (98%) (L2), dibutylamine(99%) (L4)과 pyridine(99.5%) (L7)은 대정화금에서 구입하였고, dipropylamine(99%) (L3)과 dihexylamine(99+%)(L6)은 Acros사에서 구입하였으며, dipentylamine(98%) (L5), 4-aminopyridine 98%(L10), aniline (99.5+%)(L16)은 Sigma Aldrich사에서 구입하였다. 2-Aminopyridine(99%) (L8), 3-aminopyridine(99%) (L9), pyrimidine(99%) (L11), 2-aminopyrimidine(99%) (L12), pyrazine (98%) (L13), 2-aminopyrazine(99%) (L14)과 pyridazine(99%) (L15)은 Alfa Aesar사에서 구입하였다. 각 ligand는 별도의 정제과정 없이 사용하였다. L1~L6 ligand의 구조를 Figure 1에, L7~L16 ligand의 구조를 Figure 2에 나타내었다.

2,6-Dimethylphenol의 중합. 단량체인 2,6-DMP 10g과 촉매 copper(II) chloride 54.9 mg(DMP/Cu molar ratio=200) 혹은 copper(I) chloride 40.4 mg (DMP/Cu molar ratio=200)을 3구 플라스크에 투입한다. 그 후에 용매 100mL를 투입한 후 10분간 교반하여 단량체와 촉매를 모두 용해시킨다. 용매 (100 mL)는 anisole, anisole/methanol(9/1 부피비) 혼합용매 toluene 또는 toluene/methanol(9/1 부피비) 혼합용매를 사용하였다. 그 후 ligand(ligand/Cu molar ratio=70)를 투입한다. 항온조 온도를 25 °C로 유지하고 유속 300 cc/min으로 산소를 흘려주며 1300 rpm으로 교반하여 3시간 반응을 시킨다. 반응 후 플라스크의 용액을 취해 citric acid 1g이 녹아있는 methanol 1000 mL에 넣고 침전시킨다. 이 때 citric acid를 투입하는 것은 중합반응물 중의 촉매를 비활성화시키고 methanol

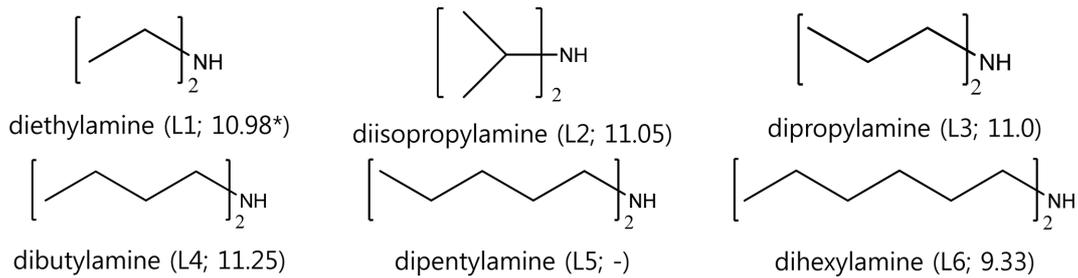


Figure 1. Chemical structures of aliphatic amine ligands (numbers in the brackets are pKa values).

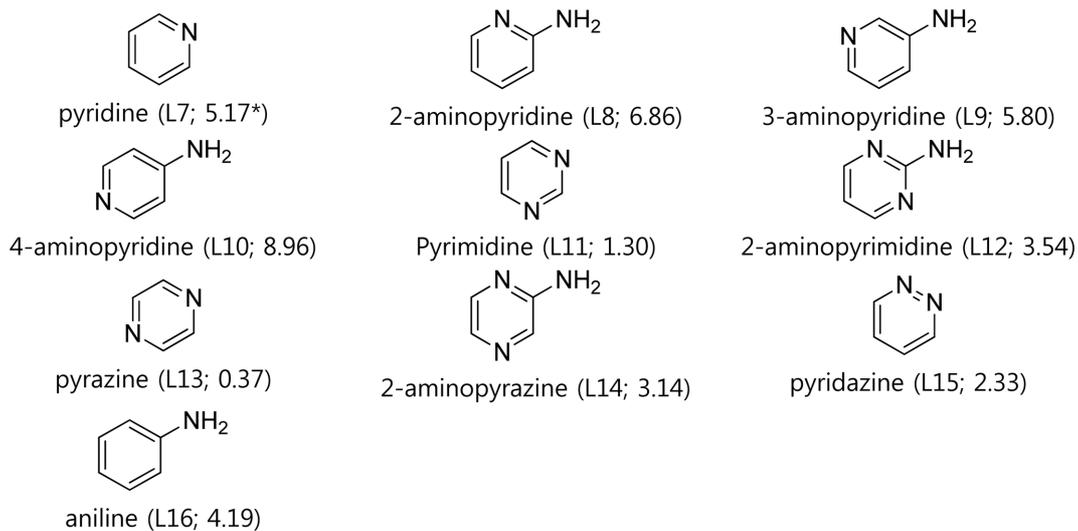


Figure 2. Chemical structures of aromatic amine ligands (numbers in the brackets are pKa values).

에 대한 solubility를 증가시켜 잔류 촉매를 효과적으로 제거하기 위함이다.¹⁹ 미반응 단량체와 부반응물 DPQ를 제거하기 위해 침전시킨 반응물을 여과한 후 여과물을 다시 methanol 800 mL에 넣고 1시간 동안 교반하여 세척한 후 여과한다. 세척 여과과정을 총 3회 진행한 후 얻어진 고분자를 수거한 뒤 130 °C 진공 오븐에서 12시간 이상 건조하여 PPE 분말을 얻었다.

분석기기 및 분석방법. PPE 중합반응물 중에 존재하는 DPQ의 농도를 분석하기 위하여 자외선 분광기(ultraviolet spectroscopy)를 사용하였다. 반응 종료 후 액체상태의 반응물 0.3 mL를 취하여 그 무게를 측정하고 이를 chloroform 10 mL에 녹인 후 마이크로 필터로 여과하여 시료를 준비하였다. 자외선 분광을 통하여 각각의 시료에 대하여 UV 스펙트럼을 얻었다. 부반응물 DPQ를 각각 0.01, 0.1, 1, 2, 4 ppm의 농도에서 UV 흡광도($\lambda_{\max}=421$ nm)를²⁰ 측정하여 얻은 검량선(흡광도 vs. 농도 그래프)을 이용하여 시료 내 DPQ 함량을 결정하였다.

PPE의 분자량을 측정하기 위해 GPC를 이용하였다. 사용한 GPC의 장비명은 Viscotek TDAmax(GPCmax-TDA305)이

였고, column 구성은 PLgel Mixed-C/PLgel Mixed-D/PLgel 5 μ m500 Å 이었다. 용매로는 JT Baker 사의 HPLC 등급 chloroform을 사용하였고, 0.02 g의 고분자 시료를 10 mL chloroform에 녹인 후 마이크로 필터로 여과하여 시료를 만들었다. 유속 1 mL/min의 속도로 분석시간 37분 동안 측정하여 얻어진 결과로부터 수평균분자량(M_n)과 중량평균분자량(M_w) 및 polydispersity index(PDI) 값을 계산하였다.

결과 및 토론

Copper Precatalysts. Table 1에서 확인할 수 있듯이 L1~L6의 지방족 리간드를 사용하여 중합할 경우에 L6/anisole, L6/toluene, L5/anisole을 제외한 모든 중합 시스템에서 copper(II) chloride를 중합촉매로 사용하였을 경우에 높은 수율을 보였다. 하지만, 방향족 리간드(L7~L16)를 사용하여 중합할 경우, copper(II) chloride를 중합촉매로 사용할 경우에는 중합이 진행되지 않았고 copper(I) chloride를 중합촉매로 사용할 경우에 일부만 중합이 되었다(Table 2). 또한 copper(I) chloride를 중합촉매로 사용하였을 경우에는 methanol 혼합

Table 1. Obtained PPE Yield (%) in Polymerization with Various Aliphatic Amine Ligands in Different Types of Solvent Systems using CuCl Precatalyst

	Ligand	Anisole	Anisole/MeOH (9/1)	Toluene	Toluene/MeOH (9/1)
L1		75	52	65	42
L2		24	12	4	34
L3		83	65	81	67
L4		87	38	88	63
L5		88	49	88	17
L6		87	57	86	41

Table 2. Polymerization with Various Aliphatic Amine Ligands in Anisole Solvent Using CuCl₂ Precatalyst

	Ligand	Yield (%)	% DPQ	M _n (g/mol)	M _w (g/mol)	PDI
L1		82	3.2	5800	9900	1.71
L2		54	4.3	3300	4500	1.36
L3		91	3.8	23100	44300	1.92
L4		92	4.2	25100	57200	2.29
L5		84	5.0	6700	13100	1.95
L6		81	5.4	7100	11700	1.66

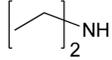
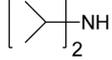
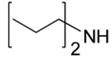
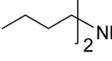
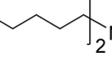
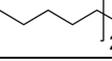
용매를 사용하여 중합하였을 경우에 수율이 급격히 하락하는 경향을 보였다. PPE 중합 촉매 시스템은 중합 중 copper 이온이 +2 이온과 +1 이온으로 계속해서 순환되기 때문에²¹ 중합 촉매 활성의 차이는 copper 이온의 차이보다는 짝이온인 chloride 이온의 숫자에 의해 영향을 받는 것으로 판단할 수 있다.

Methanol 비율에 의한 반응성. Methanol을 투입하는 이유는 극성이 강한 methanol로 인한 촉매의 용해도를 증가시키기 위함이다. 또한 PPE 중합 시에 생성되는 물로 인하여 촉매 활성이 저하되는데 methanol은 흡습성이 강하여 생성되는 물이 촉매활성을 저하시키는 것을 막아준다. 하지만, methanol은 고분자를 용해시키지 못하므로 methanol이 과다 투입될

경우에는 반응성이 떨어지게 된다. Table 3에서 확인할 수 있듯이 methanol이 과다 투입될 경우에는 현저하게 반응성이 저하되는 것을 확인할 수 있었고 본 실험에서는 반응성이 크게 저하되지 않는 solvent/methanol=9/1 비율을 적용하여 실험을 진행하였다.

Ligand의 화학구조가 반응성에 미치는 영향. 지방족 리간드의 경우에는 L1, L3, L4과 L5, L6이 다른 경향을 보였다. L1, L3, L4에서 보듯 치환된 알킬기의 길이가 길어질수록 수율이 증가했다. 알킬기가 이치환된 리간드인 경우, 알킬기의 길이가 길어질수록 염기도가 증가하여 copper와 리간드의 결합이 용이해져 반응성은 증가한다고 판단된다. 하지만, L5와 L6의 경우 치환된 알킬기의 길이가 길어질 경우 수율이 감소

Table 3. Polymerization with Various Aliphatic Amine Ligands in Anisole/methanol (9/1) Solvent System Using CuCl₂ Precatalyst

	Ligand	Yield (%)	% DPQ	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	PDI
L1		73	6.7	5800	10200	1.76
L2		56	4.6	3000	4600	1.53
L3		85	4.4	14400	33200	2.30
L4		88	4.6	17800	45600	2.57
L5		91	3.9	13800	28900	2.10
L6		89	4.3	20100	53400	2.66

하는 경향을 보였다. 이는 알킬기가 길어져 리간드의 극성이 줄어들어 용매에 대한 리간드의 용해도가 감소하기 때문으로 판단된다. L2를 사용할 경우에 같은 탄소수를 가진 치환기가 선형으로 치환된 L3보다 낮은 수율이 나타나는 것으로 보아 리간드의 화학구조의 차이에 의한 입체장애 효과 역시 중합에 영향을 미치는 것을 확인할 수 있다. Aromatic 리간드의 경우에는 pyridine 류인 L7, L9, L10을 제외한 리간드의 경우에는 주어진 조건에서 중합되지 않거나 저분자량의 중합체가 형성되어 여과 시에 전부 손실되었다. L8의 경우에는 중합 반응이 일어나지 않았다. L7의 경우에는 4가지 용매 시스템에서 모두 중합이 되었지만, L9와 L10 시스템에서는 methanol과 혼합 용매 시스템에서만 반응성을 보였다. 가장 높은 수율이 관측된 경우는 L6을 리간드로 사용하고 용매를 toluene/methanol을 사용하였을 때였다. 반응성의 차이를 리간드의 염기도와 비교하기 위해 pKa 값을 Figure 2에 함께 나타내었다. pKa 값이 낮아 염기도가 낮은 리간드는 반응성이 낮아서 중합이 되지 않는 것을 확인했다. PPE 중합에서의 활성 촉매는 구리 금속이온, 아민 리간드, 페놀레이트 음이온으로 구성된 배위결합 화합물이다. 그렇기에 리간드의 염기도가 너무 낮으면 구리 이온에게 전자를 제공하기 어려워져 구리-아민 배위 결합 형성이 잘 일어나지 않아 반응성은 낮아지게 된다. L11~L16은 모두 5 미만의 낮은 pKa 값을 가지고 있고 이러한 리간드를 사용하였을 경우에는 중합이 되지 않았다. L8의 경우에는 6.86의 pKa 값을 가져 염기도가 낮지 않음에도 불구하고 중합이 되지 않았다. 이는 배위결합 형성에서 전자 주개 역할을 하는 방향족 고리의 질소 원자 바로 옆의 아민기에 의해 입체적 장애를 받는 것이라 판단된다. Anisole이나 toluene 단일 용매에서 중합이 된 경우는 L7를 사용했을 때뿐이었다. L9와 L10의 경우에는 methanol 혼합

용매에서만 중합이 되었다.

중합체의 분자량. GPC 측정 후 계산한 지방족 리간드인 L1~L6을 사용한 경우(CuCl₂ 촉매 사용)의 분자량과 PDI 값을 Table 4에 나타내었다.

분자량을 분석한 결과 PDI 값은 대체로 1.6-2.3에서 나타났고 높은 수율을 얻은 경우에 높은 분자량 값을 확인했다. 이는 PPE 중합은 축합반응으로 진행되기 때문이다. 그러나 축합반응과 반응도와의 엄격한 관계식(중합도=1/(1-반응도))을 따르지 않는데 이는 반응부산물인 DPQ가 소량이지만 필연적으로 형성되고 부산물이 형성되더라도 분자량 증가가 가능한 이유는 반응물 중의 한 성분인 산소가 한계 반응물(limiting reagent)로서 반응 중 끊임없이 제공되기 때문이다.

L3을 anisole과 toluene 단일유기용매에서 중합할 경우에 92% 이상의 높은 수율을 얻었고, 이 경우에 M_w 는 55000 g/mol 이상, M_n 은 25000 g/mol 이상으로 다른 경우보다 월등히 높은 분자량을 보였다. Methanol을 첨가하였을 경우에는 분자량과 수율의 차이에 관계없이 M_n 과 M_w 의 차이가 단일용매에서의 경우보다 커져 높은 PDI 값이 나타났다. GPC 측정 후 계산된 지방족 리간드인 L7, L9, L10을 사용하여 중합한 고분자의 분자량을 Table 5에 나타내었다. 마찬가지로 수율과 비교할 때 높은 수율을 보인 실험 조건에서 높은 분자량을 확인할 수 있었다. Anisole/methanol solvent와 toluene/methanol solvent system에서 L9를 사용해 중합할 경우에, 98% 이상의 가장 높은 수율을 얻었고, 이 경우에 M_n 100000 g/mol, M_w 250000 g/mol 이상의 높은 분자량을 얻었다.

Solvent의 극성 효과. L7, L9, 및 L10의 3종류의 리간드의 경우, methanol 혼합 용매를 사용하였을 때 더 높은 반응성을 보였다. L9 및 L10을 사용하였을 경우에는, methanol을 첨가하여 중합하였을 때만 고분자를 합성할 수 있었다. 이러

Table 4. Polymerization with Various Aliphatic Amine Ligands in Toluene Solvent Using CuCl₂ Precatalyst

	Ligand	Yield (%)	% DPQ	M _n (g/mol)	M _w (g/mol)	PDI
L1		72	6.8	4300	7000	1.63
L2		64	3.7	3200	4900	1.54
L3		91	3.9	14500	26000	1.79
L4		93	1.8	26700	55700	2.09
L5		89	2.7	7800	13300	1.71
L6		84	4.9	7000	11700	1.66

Table 5. Polymerization with Various Aliphatic Amine Ligands in Toluene/Methanol (9/1) Using CuCl₂ Precatalyst

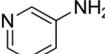
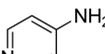
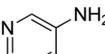
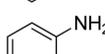
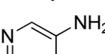
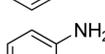
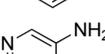
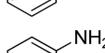
Toluene/MeOH (9/1)						
	Ligand	Yield (%)	% DPQ	M _n (g/mol)	M _w (g/mol)	PDI
L1		72	6.6	4900	8600	1.74
L2		64	3.5	3300	5000	1.52
L3		81	3.4	8500	14400	1.69
L4		89	2.4	17400	43500	2.36
L5		90	3.6	20400	42400	2.08
L6		90	2.9	11200	20900	1.86

한 현상은 methanol을 첨가하면 용매의 극성이 증가하여 구리 촉매와 리간드의 용해도가 증가하기 때문이다. L1, L3, L4의 경우에는 methanol이 혼합되었을 때 수율과 분자량이 모두 감소했다. 하지만, L5와 L6으로 알킬기의 길이가 더욱 길어질 경우에는, methanol이 혼합되었을 때 수율과 분자량이 모두 증가했다. 극성용매인 anisole을 사용하였을 때, 비극성 용매인 toluene을 사용하였을 때보다 높은 수율과 분자량을 보였다. 이러한 현상은 극성이 강한 용매인 anisole에서 toluene에서보다 구리 촉매와 리간드의 용해도가 좋기 때문인 것으로 판단된다.

부반응물 DPQ 생성을 분석. 자외선 분광 분석을 통해 구

한 DPQ 생성률을 Table 6에 나타내었다. 선행연구 결과에 따르면 DPQ 생성률과 수율과의 관계는 용매의 종류 및 조성 precatalyst의 짝이온의 종류 등에 영향을 받는 것으로 조사되었다.²² DPQ 생성률은 대체적으로 수율과 반대되는 결과를 보여주고 있다. 모든 경우에 부합하지는 않았지만 높은 수율을 얻었을 경우에 낮은 DPQ 생성률을 보였다. 가장 높은 수율인 98.3%의 L9를 사용한 toluene/methanol 용매 시스템에서 1.54%의 가장 낮은 DPQ 생성률을 보였다. Anisole을 용매로 사용하였을 경우는, 수율과 분자량의 측면으로 보면 높은 반응성을 보이지만, 부반응물인 DPQ가 더 많이 생성되는 경향을 보였다.

Table 6. Polymerization with Various Aromatic Amine Ligands in Different Types of Solvent Systems Using CuCl Precatalyst

Ligand	Anisole				
	Yield (%)	% DPQ	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	PDI
L7 	88	4.2	10900	24000	2.22
L9 	NP	-	-	-	-
L10 	NP	-	-	-	-
Ligand	Anisole/MeOH (9/1)				
	Yield (%)	% DPQ	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	PDI
L7 	91	3.7	22000	70000	3.22
L9 	98	2.63	104000	284000	2.72
L10 	93	2.43	12000	25000	2.10
Ligand	Toluene				
	Yield (%)	% DPQ	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	PDI
L7 	84	4.1	16000	51000	3.11
L9 	NP	-	-	-	-
L10 	NP	-	-	-	-
Ligand	Toluene/MeOH (9/1)				
	Yield (%)	% DPQ	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	PDI
L7 	96	3.6	16000	51000	3.11
L9 	98	1.54	110000	254000	2.34
L10 	93	2.17	9600	17000	1.75

결 론

지방족 리간드의 경우 L1, L3, L4로 알킬기가 길어져 리간드의 염기도가 증가할수록 반응성은 증가하는 경향을 보였다. L5와 L6으로 알킬기가 더욱 길어지면 오히려 반응성은 저하되었는데 이는 리간드의 극성이 줄어들어 용매에 대한 리간드의 용해도가 감소하기 때문인 것으로 판단된다. Methanol이 혼합된 solvent system에서는 methanol의 강한 극성으로 촉매가 잘 용해하여 반응성이 증가했다. Methanol이 혼합되지 않았을 경우에는 극성 용매인 anisole이 비극성 용매인 toluene보

다 촉매 용해도가 높기 때문에 높은 반응성을 보였다. 방향족 리간드를 사용한 실험에서는 리간드의 pKa 값이 낮아 염기도가 낮은 리간드를 사용할 경우에는 중합이 일어나지 않아 구리 이온과 배위결합을 형성하기 위해서는 일정 수치 이상의 염기도를 가지는 리간드를 사용해야 한다는 판단을 내릴 수 있었다. 두 실험 모두 수율이 높아질수록 높은 분자량, 낮은 DPQ 생성물을 확인했다. 같은 실험식을 갖는 아미노 피리딘계 리간드에서 치환기의 구조 변화가 PPE 중합 반응에 큰 영향을 끼치는 것을 확인했으며 그 영향은 리간드의 염기도 및 입체 장애효과 차이에 기인한다고 판단할 수 있었다.

감사의 글: 본 논문은 지식경제부 산업원천 기술개발 사업 (2013)으로 지원된 연구임.

참 고 문 헌

1. A. S. Hay, H. S. Blaxchar, G. F. Endre, and J. W. Eustance, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 6335 (1959).
2. P. Gamez, S. Gupta, and J. Reedijk, *C. R. Chimie*, **10**, 295 (2007).
3. K. Saito, S. Pant, and M. T. W. Hearn, *J. Appl. Polym. Sci.*, **122**, 2174 (2011).
4. N. C. Kim, Y. T. Kim, S. W. Nam, B. S. Jeon, and Y. J. Kim, *Polym. Bulletin*, **70**, 23 (2013).
5. F. E. Karasz and J. M. O'Reilly, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **3**, 561 (1965).
6. Y. Son, K. Ahn, and K. Char, *Polym. Eng. Sci.*, **40**, 1385 (2000).
7. S. J. A. Guieu, A. M. M. Lanfredi, C. Massera, L. D. Pachon, P. Gamez, and J. Reedijk, *Catal. Today*, **96**, 259 (2004).
8. S. Kobayashi and H. Higashimura, *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 1015 (2003).
9. P. Gamez, J. A. P. P. van Dijk, W. L. Driessen, G. Challa, and J. Reedijk, *Adv. Synth. Catal.*, **344**, 890 (2002).
10. Y. M. Chung, W. S. Ahn, and P. K. Lim, *Appl. Catal. A: General*, **192**, 165 (2000).
11. A. S. Hay, *J. Polym. Sci.*, **58**, 581 (1962).
12. J. Kresta, A. Tkac, R. Prikryl, and L. Malik, *Makromol. Chem.*, **176**, 157 (1975).
13. F. J. Viersen, G. Challat, and J. Reedijk, *Polymer*, **31**, 1368 (1990).
14. P. Gamez, C. Simons, G. Arom, W. L. Driessen, G. Challa, and J. Reedijk, *Appl. Catal. A: Gen.*, **214**, 187 (2001).
15. A. Camus, M. S. Garozzo, N. Marsich, and M. Mari, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **112**, 353 (1996).
16. G. F. Endres, A. S. Hay, and J. W. Eustance, *J. Org. Chem.*, **28**, 1300 (1963).
17. E. Tsuchida, H. Nishide, and T. Nishiyama, *Die Makromolekulare Chemie*, **176**, 1349 (1975).
18. P. G. Aubel, S. S. Khokhar, W. L. Driessen, G. Challa, and J. Reedijk, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **175**, 27 (2001).
19. D. W. Fox and P. Mass, US Patent 3356761 (1967).
20. K. Saito, T. Masuyama, K. Oyaizu, and H. Nishide, *Chem. Eur. J.*, **9**, 4240 (2003).
21. S. Gupta, J. A. P. P. van Dijk, P. Gamez, G. Challa, and J. Reedijk, *Appl. Catal. A: Gen.*, **319**, 163 (2007).
22. C. J. Lee, Y. T. Kim, J. Kim, J.-H. Kim, S. W. Nam, B. S. Jeon, and Y. J. Kim, *Polym. Korea*, **36**, 98 (2012).