

5-Membered 헤테로고리계 방향족 중합체의 열안정성

최 길 영 · 이 미 혜 · 정 진 철

서 론

1960년대 초부터 피리딘,¹⁻⁶ 피라진,⁵ 피페리딘,⁵ 테트라히드로푸란,^{5,8} 테트라히드로티오펜,⁵ 푸란(furan)^{1,2,5,7-12} 및 티오펜(thiophene)^{1,2,5,9} 등과 같은 헤테로고리 구조를 갖는 중합체의 합성에 관한 연구가 활발하게 진행되어 왔다. 특히 이러한 중합체 중에서 푸란이나 티오펜과 같은 5-membered 헤테로고리계 방향족 중합체에 대한 연구가 주된 관심의 대상이 되어왔다. 이것은 이들 화합물이 방향성을(aromaticity)를 나타낼 뿐만아니라 디엔(diene)의 성질도 동시에 갖고 있기 때문인 것으로 생각된다.¹³

이와같은 5-membered 헤테로고리계 방향족 중합체의 합성에 관한 연구분야의 주된 연구목적은 통상의 벤젠고리계 방향족 중합체들에 필적할 만한 수준의 열안정성을 갖는 중합체를 합성하는데 있다.^{1,9,14,15}

본 총설에서는 지금까지 많은 연구자들에 의해 보고되어온 5-membered 헤테로고리계 방향족 중합체들의 연구동향을 살펴보고 아울러 필자의 연구실에서 다년간 연구해 온 여러가지 중합체들에 대해서도 소개하고자 한다.

5-Membered 헤테로고리계 방향족 중합체의 연구동향

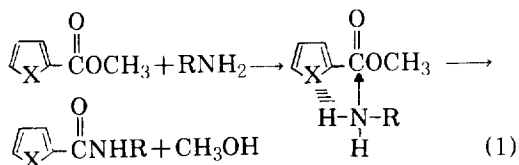
현재까지 많은 사람들에 의해 보고되어온 5-membered 헤테로고리계 방향족 중합체의 연구결과는 폴리아미드나 폴리에스테르에 관한 것이 거의 대부분을 차지하고 있다.¹⁻¹² 이와같은 경향은 기존의 방향족 폴리아미드나 폴리에스테르의 제조를 위한 중합반응이 비교적 용이하고 수지의 열안정성이 우수하여 섬유, 필름, 용기 및 구조재료용 플라스틱등 다양한 용도로 이용되고 있기때문에 이들 중합체와의 열적성질이나 용도창출 가능성의 비교가 편리하기 때문인 것으로 생각된다. 따라서 본 절에서도 5-membered 헤테로고리계 방향족 폴리아미드나 폴리에스테르를 중심으로 연구동향을 살펴보기로 한다.

티오펜이나 푸란고리를 갖는 폴리아미드나 폴리에스테르의 합성에 관해서는 Hopff,¹ Sarzhetskaya,^{2,9} Heertjes,¹¹ Moore⁸등 많은 사람들^{6,10}에 의해 연구되어 왔으며 Kazaryan 등¹⁶은 X-선 측정에 의해 이들 중합체의 결정구조를 규명하기도 하였다. 또한 단일중합체의 합성뿐만 아니라 기존의 폴리에스테르수지 제조시에 이러한 단량체를 공중합시켜 폴리에스테르 섬유의 염색성을 개선하기 위한 연구결과도 보고된 예가 있다. 5-Membered 헤테

Thermal Stabilities of 5-Membered Heterocyclic Aromatic Polymers

한국화학연구소 고분자제2연구실(Kil - Yeong Choi, Mi-Hie Yi, and Jin-Chul Jung, Polymer Chemistry Lab. 2, Korea Research Institute of Chemical Technology, P.O. Box 9, Daedeogdanji, Daejeon, Chungnam, 302-343, Korea)

테로고리계 방향족 중합체의 제조에는 비교적 안정성이 크고 용이하게 합성할 수 있는 티오펜이나 푸란의 2,5-디카르복실산(또는 2,5-dicarboxylic acid chloride)이나 2,5-diester등이 주로 원료단량체로서 사용되어 왔다. 물론 Ogata등⁵과 같이 3,4-diester를 출발물질로 사용한 예도 있다. 그러나 3,4-단량체로부터 얻어지는 중합체는 2,5-단량체로부터 합성된 중합체보다는 일반적으로 용점이 낮고 열안정성이 뒤떨어지는 것으로 보고되고 있다. 그런데 푸란이나 티오펜과 같은 heterocyclic nuclei의 diester 단량체는 aromatic diester 단량체보다 반응성이 큰 것으로 알려지고 있는 데 이것은 식(1)에서 표시한 바와 같이 헤테로 원자에 의한 inductive effect가 작용하기 때문이다. 그리고 이 효과는 heterocyclic nuclei가 푸란인 경우가 티오펜의 경우보다 반응성이 큰 것으로 나타나고 있는데 이것은 산소원자의 inductive effect가 황원자보다 강하기 때문이다.



〈단 X=O, S〉

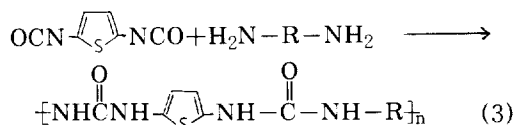
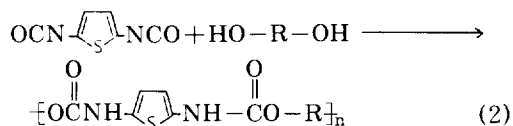
푸란이나 티오펜의 2,5-디카르복실산 대신에 2,5-비스(히드록시메틸)푸란^{8,14,15}이나 2,5-비스(아미노메틸)티오펜^{9,15}등을 단량체로 사용한 예도 있다. 그러나 이들 단량체로부터 얻어지는 중합체는 2,5-디카르복실산 형태의 단량체로부터 합성되는 중합체보다 열안정성이 좋지 못한 데 이것은 쉽게 열분해가 일어날 수 있는 $-\text{CH}_2-$ 기의 존재 때문이다.

5-membered 헤테로고리계 방향족 중합체에 있어서 티오펜고리를 갖는 중합체의 열안정성이 푸란고리를 포함하고 있는 중합체보다 더 우수한 데^{11,12} 이것은 푸란이 티오펜보다 방향성이 작아서 안정성이 부족할 뿐만 아니라 상대적으로 디엔의 성질이 강하므로 중합반응중에 여러가지 형태의

부반응이 잘 일어나기 때문인 것으로 추측된다. 또한 헤테로고리계 방향족 중합체에 있어서도 폴리아미드가 폴리에스테르보다 수소결합이 강하기 때문에 열안정성도 훨씬 크다.

Table 1에는 지금까지 보고되어 온 중합체중에서 대표적인 5-membered 헤테로고리계 폴리아미드의 열적 성질을 통상의 방향족 폴리아미드와 비교하여 정리하였다. Table 1에서 볼 수 있는 바와 같이 이들 헤테로고리계 중합체들은 통상의 벤젠계 방향족 중합체들 보다 산화분해나 열분해가 훨씬 더 민감하게 일어남을 알 수가 있다. 따라서 이들 중합체의 열안정성을 향상시키기 위해 bulk중합¹, 용액중합^{8,14} 및 계면중합^{1,9}등 여러가지 중합방법이 시도되기도 하였으며 촉매효과^{8,10,14}나 용매의 극성(polarity)^{8,10}의 영향등에 관해서도 광범위한 연구결과가 보고되고 있다. 그러나 이러한 노력들에도 불구하고 푸란이나 티오펜고리를 갖는 폴리에스테르나 폴리아미드의 내열성이 크게 개선될 조짐은 보이지 않고 있다.

폴리아미드나 폴리에스테르 이외의 중합체로는 본 필자들이 식(2)와 (3)에 표시한 바와 같이 티오펜고리를 갖는 폴리우레탄과 폴리우레아를 합성한 예가 있다.¹⁹



이와같이 합성한 폴리우레탄은 T_m 이 135~223 °C, T_g 가 24~84 °C, 5퍼센트 중량감소가 일어나는 온도는 285~310 °C이었다. 그리고 폴리우레아의 경우에는 T_m 은 거의 관찰되지 않았으며 196~245 °C에서 5퍼센트 중량감소가 일어났다. 결국 이들 폴리우레탄이나 폴리우레아도 내열성이 그다지 좋은편은 아니었다.

디티엔닐알칸 결합구조 (Dithienylalkane Linkage) 를 갖는 중합체

앞에서 살펴본 바와 같이, 푸란이나 티오펜고리를 갖는 5-membered 헤테로고리계 방향족 중합체의 열안정성은 통상의 벤젠계 방향족 중합체에 비해 상당히 뒤떨어지는 수준이다. 그런데 이러한 헤테로고리사이에 inflexible linkage를 도입하면 분자 전체로 볼때 rigidity가 커지고 따라서 합성된 중합체의 열안정성도 크게 향상될 것으로 기대된다. 이러한 판단하에서 필자의 연구팀에서는 수년간에 걸쳐서 두개의 티오펜고리 사이에 inflexible alkylene

결합이 있는 디티엔닐알칸(dithienylalkanes)계 단량체를 합성하고 이들로 부터 폴리에스테르,²⁰ 폴리아미드,²⁰ 폴리술폰아미드,²¹ 폴리케톤²²등 여러 가지 중합체를 얻었으며 이들 중합체의 성질에 대해서 보고한바가 있는 데 본 절에서는 그 내용을 요약하여 소개하고자 한다.

단량체의 합성

디티엔닐알칸계 단량체들은 다음과 같이 단계적으로 합성할 수가 있다. 즉, 먼저 식(4)와 같이 티오펜을 황산축매하에서 케톤과 반응시키면 축합체인 dithienylalkane이 얻어진다.²³

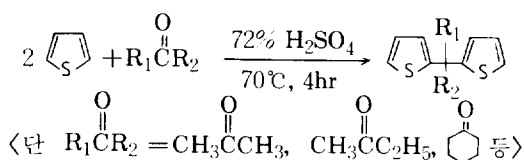
Table 1. Comparison of Thermal Properties of Typical Polyamides Containing Heterocyclic Aromatic Links with Well-known Benzene Counterparts: $[-\text{OCR}_1\text{CONHR}_2\text{NH}]_n$.

R_1	R_2	Method ^a	PMT ^b (°C)	DT ^c (°C)	Reference
	$(-\text{CH}_2)_2$	I	>360	—	1
	$(-\text{CH}_2)_6$	I,B,E	174~6	—	1,2
	$(-\text{CH}_2)_6$	E	134~140	—	5
	$(-\text{CH}_2)_2$	I	340	340	2
	$(-\text{CH}_2)_4$	I	288	288	2
	$(-\text{CH}_2)_6$	I	186~191	200	1,2,6
		I	178~194	194	9
	$(-\text{CH}_2)_6$	E	114~120	—	5
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$(-\text{CH}_2)_4$	I	253	253	2
		I	284	284	2
	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	I	203	203	17
	$(-\text{CH}_2)_6$	I,B	198	—	1,5
		I	>400	—	18
	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	I	284	284	17
	$(-\text{CH}_2)_6$	I,B	>340	>340	1
		I	>400	>400	18

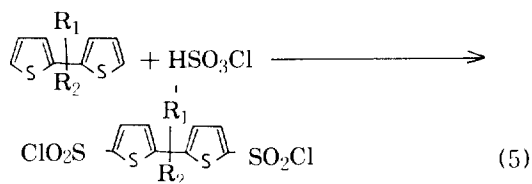
^a I : Interfacial, E : ester exchange in solution, B : Bulk

^b DT=Decomposition temperature

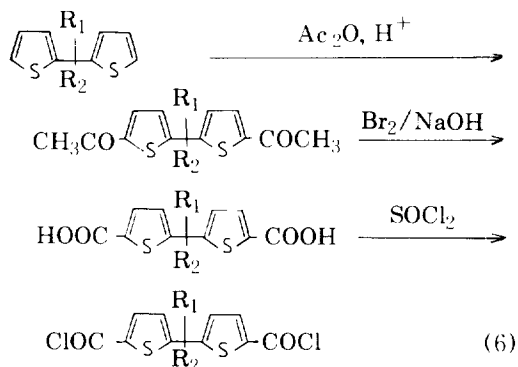
^c PMT=Polymer melting temperature



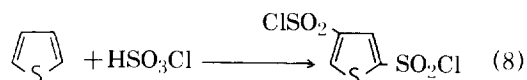
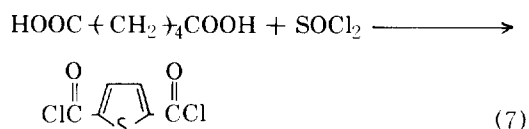
그리고 dithienylalkane 을 식(5)와 같이 chloro-sulfonation 시키면 dichlorosulfonyldithienylalkane 게 단량체를 합성할 수가 있다.²⁴



또한 dithienylalkane 을 식(6)에 표시한 바와 같이 아세틸화, 산화 및 acid chlorination 시키면 dichlorocarbonyldithienylalkane 게 단량체들을 얻을 수 있다.²⁴

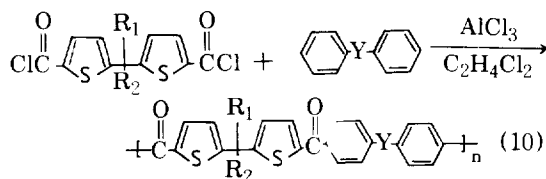
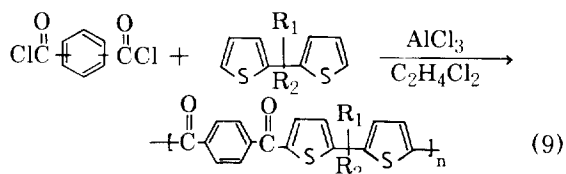


그리고 dithienylalkane 결합구조를 갖는 중합체와의 열안정성 비교를 위해서는 단일 thiophene 고리를 갖는 중합체도 제조해야 하는데 필요한 단량체는 식(7) 및 (8)과 같이 합성할 수가 있다.^{25,26}



중합반응

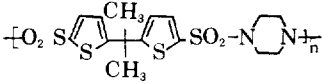
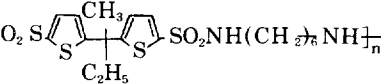
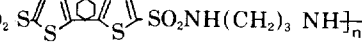
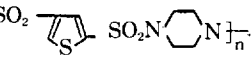
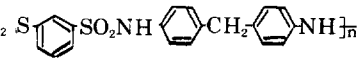
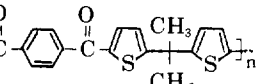
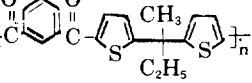
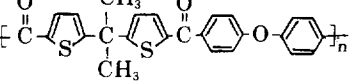
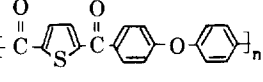
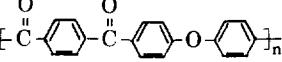
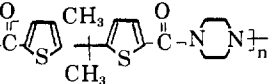
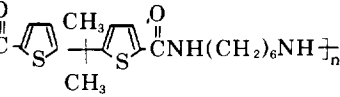
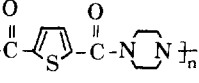
Dichlorosulfonyldithienylalkane 단량체의 CH_2Cl_2 용액과 디아민의 NaOH 수용액을 계면축중합시키면 폴리술폰아미드를 얻을 수 있다. 합성된 중합체의 고유점도는 $0.13 \sim 0.41 \text{ dl/g}$ 이었다. 또한 dichlorocarbonyldithienylalkane 단량체를 디아민이나 디올과 축중합 시켜서 디티엔닐 알칸 결합구조를 갖는 폴리아미드와 폴리에스테르를 얻었으며 중합도는 고유점도를 기준으로 볼 때 폴리아미드가 $0.25 \sim 0.69 \text{ dl/g}$, 폴리에스테르가 $0.12 \sim 0.33 \text{ dl/g}$ 수준이었다. 그리고 식(9)와 식(10)에 표시한 바와 같이 디티엔닐알칸을 통상의 aromatic dicarbonyl chloride와 Lewis acid 촉매 존재하에서 Friedel-Crafts 중합을 행하거나 dichlorocarbonyldithienylalkane 단량체를 방향족 hydrocarbon과 중합하여 dithienylalkane linkage를 갖는 방향족 폴리케톤을 합성하였다. 이와같이 합성한 폴리케톤의 고유점도는 $0.11 \sim 0.20 \text{ dl/g}$ 으로서 다소 낮은 편이었다.



열적성질

Table 2에서는 필자의 연구실에서 합성한 디티엔닐알칸 결합구조를 갖는 폴리술폰아미드, 폴리케톤, 폴리아미드 및 폴리에스테르등 여러가지 중

Table 2. Thermal Stabilities^a of Typical Polymers Containing Dithienylalkane Links.

Polymer Structure	T _g (°C)	PMT (°C)	5% wt loss (°C)	RW at 500°C(%)	Reference
Polysulfonamides					
PSA-DT1 : 	—	—	405	18.0	21
PSA-DT2 : 	—	127	380	28.0	21
PSA-DT3 : 	—	143	345	21.6	21
PSA-T : 	—	—	300	16.8	21
PSA-AL : 	—	—	393 ^b	—	27
Polyketones					
PK-DT1 : 	135	—	450	66.4	22
PK-DT2 : 	107	—	437	62.6	22
PK-DT3 : 	131	—	431	57.0	22
PK-T : 	91	—	430	78.2	22
PK-AR : 	175	270	461	87.7	28
Polyamides					
PAM-DT1 : 	125	305 (dec.)	317	48.9	20
PAM-DT2 : 	—	—	289	11.2	20
PAM-T : 	—	178 ~ 194	194	—	9

Polymer Structure	T _g (°C)	PMT (°C)	5% wt loss (°C)	RW at 500°C (%)	Reference
Polyester					
$\text{PES-DT1} : \left[\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{S} \end{array} \text{---} \text{C} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{S} \end{array} \text{---} \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{S} \end{array} \text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{O} \right]_n$	—	—	272	36.2	20
$\text{PES-DT2} : \left[\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{S} \end{array} \text{---} \text{C} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{S} \end{array} \text{---} \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{S} \end{array} \text{CO} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \text{---} \text{C} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \text{O} \right]_n$	—	—	308	22.3	20

^a Thermal Stability : measured with TGA in nitrogen(5°C / min)

RW : residual weight

^b Temperature at which 5% weight losses occurred.

합체들과 단일 티오펜고리를 갖는 중합체 및 통상의 벤젠계 중합체들의 열적성질을 비교 정리하였다. 여기서 볼수 있는바와 같이 디티엔닐알칸 구조를 갖는 중합체들의 열안정성은 지금까지 여러사람들에 의해 연구되어 온 단일 티오펜고리를 갖는 중합체에 비해 크게 향상되었다. 즉 폴리술폰아미드의 경우를 살펴보면 디티엔닐알칸 결합구조를 갖는 중합체인 PSA-DT series가 단일 티오펜고리를 갖는 중합체인 PSA-T보다 열분해온도가 훨씬 높을뿐만 아니라 통상의 방향족 폴리술폰아미드인 PSA-AL과 비교해도 열안정성이 별차이가 없을 정도로 우수하다. 뿐만아니라 폴리케톤의 경우에서도 디티엔닐알칸 결합구조를 갖는 PK-DT1 PK-DT2 및 PK-DT3가 PK-T보다 높은 온도에서 분해가 개시되며 통상의 방향족 폴리케톤의 열안정성에 거의 필적할 만한 수준으로 향상되었다. 이러한 열안정성의 향상효과는 정도의 차이는 다소 있으나 폴리아미드나 폴리에스테르의 경우에서도 관찰되고 있다.

그러나 Table 2를 자세히 살펴보면 디티엔닐알칸 결합구조를 갖는 중합체나 단일 티오펜고리를 갖는 중합체가거나 모두 500 °C에서의 잔존중량 비율이 통상의 방향족 중합체의 경우보다 낮은 수준임을

알 수 있다. 즉 분해가 개시되면 빠른속도로 분해가 진행됨을 뜻하는데 이 현상은 열중량분석 곡선에서도 그대로 나타났다.

결론적으로 볼때 5-membered 헤테로고리계 방향족 중합체에 있어서 헤테로고리사이에 inflexible linkage를 도입하면 분자전체의 rigidity가 커지고 따라서 열안정성을 크게 개선시킬수가 있다. 즉, 열분해 개시온도를 상당히 높힐수가 있다. 그러나 열분해가 일단 개시된 이후의 분해속도를 지연시키는 데는 그다지 큰 역할을 하지 못하는 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

1. H. Hopff and K. Krieger, *Makromol. Chem.*, **47**, 93(1967).
2. V. P. Sarzhetskaya, K. A. Kornev, and S. E. Smirnova-Zamkova, *Chem. Abstr.*, **59**, 6526d (1963) ; *ibid.*, **60**, 8144f(1964) ; *ibid.*, **60**, 15997g (1964).
3. M. Hasegawa and F. Suzuki, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **66**, 30(1963) ; *ibid.*, **66**, 1230(1963).
4. A. P. Terent'ev, V. V. Dunina, and E. G. Rud-

- haze, *Chem. Abstr.*, **67**, 22209k(1967).
5. N. Ogata and K. Shimamura, *Polym. J.*, **7**, 72 (1975).
6. M. Hasegawa, K. Nishigori, and A. Okada, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **65**, 661(1966).
7. L. A. Rodirilova, et al., *Chem. Abstr.*, **70**, 20938k (1969).
8. J. A. Moore and J. E. Kelly, *Polym. Prepr.*, **15**, 442(1974).
9. V. P. Sarzhevskaya, et al., *Chem. Abstr.*, **66**, 116028g(1967).
10. A. A. Ivanov, E. Primelles, and J. Bango, *Chem. Abstr.*, **85**, 124423g(1976) : *ibid.*, **84**, 136384V (1976).
11. P. M. Heertjes and G. J. Kok, *Chem. Abstr.*, **83**, 114977t(1975).
12. J. E. Kelly, *Chem. Abstr.*, **84**, 122390(1976).
13. M. J. Cook, A. R. Katrizky, and P. Linda, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **17**, 225(1974).
14. A. Ivanov et al., *Chem. Abstr.*, **85**, 12456c(1976).
15. I. S. Ivanova, et al., *Chem. Abstr.*, **67**, 11805a (1967).
16. L. G. Kazaryan and F. M. Medvedeva, *Chem. Abstr.*, **69**, 19679z(1968).
17. S. E. Smirnova-Zamkova and K. A. Kornev, *Chem. Abstr.*, **59**, 5272c(1963).
18. H. Mark, S. M. Altas, and N. Ogata, *J. Polym. Sci.*, **61**, 949(1962).
19. S. -K. Kwon, K. -Y. Choi, and S. K. Choi, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **25**, 1781(1987).
20. B. Y. Yoo, K. -Y. Choi, and S. K. Choi, *Polymer (Korea)*, **7**, 295(1983).
21. M. H. Yi, S. K. Lee, K. -Y. Choi, and J. C. Jung, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **26**, 1507 (1988).
22. M. H. Yi, K. -Y. Choi, and J. C. Jung *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, in press.
23. J. W. Schick and D. J. Crowley, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1377(1951).
24. G. M. Badger, H. J. Rodda, and W. H. F. Sesse, *J. Chem. Soc.* 4165(1954).
25. S. Nakagawa, J. Okumura, F. Sakai, H. Hoshi, and T. Naito, *Tetrahedron Lett.*, **42**, 3719(1970)
26. W. Steinkopf and T. Hopner, *Chem. Abstr.*, **26**, 3793(1932).
27. Y. Imai, M. Ueda, and T. Iizawa, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **17**, 1438(1979).
28. A. Suttler, P. Schnutz, and C. S. Marvel, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **20**, 609(1982).