

계면 중합에 의한 Poly(enaminonitrile)의 합성과 그들의 열적 성질

김 상 태 · 이 진 오* · 김 영 식** · 공 명 선
단국대학교 화학과 · *대덕전자(주) · **단국대학교 물리학과
(1990년 11월 3일 접수)

Synthesis of Poly(enaminonitrile) by Interfacial Polymerization and Their Thermal Properties

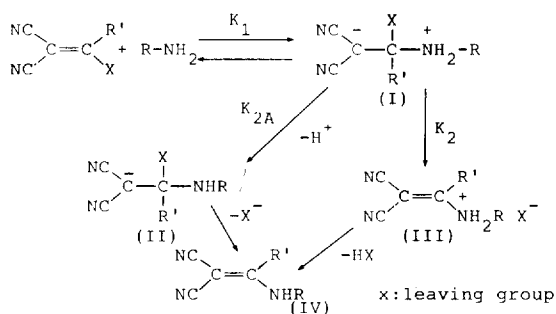
Sang-Tae Kim, Jin-O Lee*, Young-Sik Kim**, and Myoung Seon Gong
Department of Chemistry, Dankook University, Chung-Nam, Cheonan 330-714, Korea
*Dae-Duck Electronics Co., Ltd. Ansan. P. O. Box 20, Korea **Department of Physics,
Dankook University, Chung-Nam, Cheonan 330-714, Korea
(Received November 3, 1990)

요 약 : 2관능성 dicyanovinyl 화합물인 *p*-bis(α -chloro- β , β -dicyanovinyl) benzene을 합성하고 이를 1, 2-diaminoethane, 1, 4-diaminobutane, 1, 6-diaminohexane, 1, 8-diaminooctane, piperazine과 같은 alkylene-diamine과 계면 중합 방법에 의하여 poly(enaminonitrile)을 합성하였다. 합성된 중합체는 *N*-methyl pyrrolidinone, *N,N*-dimethylformamide, *N,N*-dimethylacetamide, dimethylsulfoxide 등에는 매우 잘 녹았으며 그 외의 일반 유기 용매에는 녹지 않았다. 시차 열분석으로부터 합성된 중합체들은 320~400°C사이에서 이성화 및 가교화를 나타내는 큰 열방출 피크를 보여주고 있다. 또한 열중량 분석에 의하여 5%의 중량 감소가 380°C 부근에서 관찰되었으며, 500°C에서의 잔류 중량은 72% 이상이었다.

Abstract : Poly(enaminonitriles) were synthesized by reacting *p*-bis(α -chloro- β , β -dicyanovinyl)benzene as an difunctional dicyanovinyl compound with alkylene diamine such as 1,2-diaminoethane, 1,4-diaminobutane, 1,6-diaminohexane, 1,8-diaminooctane, piperazine by interfacial polymerization techniques. Poly(enaminonitriles) were soluble in *N*-methyl pyrrolidinone, *N,N*-dimethylformamide, *N,N*-dimethylacetamide, dimethylsulfoxide, but not soluble in common organic solvents. A large exothermic peak due to isomerization and cross-linking is observed in differential scanning calorimetry(DSC) thermogram around 320~400°C region. And thermal gravimetric analysis(TGA) curves of these polymers show 5% of weight loss around 380°C. Residual weight at 500°C was above 72% in most of the polymers.

서 론

Chlorodicyanovinyl 화합물은 아민과 같은 친핵체와 반응하여 enamine을 생성한다. 이때의 반응 기구는 친핵체가 이중결합에 부가되고 이어서 염소가 탈리된다. 보통 첫단계인 친핵체의 공격이 속도 결정단계가 되는데 leaving group의 종류에 따라 탈리 단계 역시 전반응속도에 관여한다.¹



Scheme 1

위의 반응기구에서 중간체인 zwitterion(I)은 H⁺ 수용체(acid acceptor)에 의하여 H⁺가 떨어져 중간체(II)를 형성하고 다시 X⁻의 탈리가 일어나 최종 HX를 잃고 화합물(IV)를 형성한다.

그러나 leaving group이 Cl 일 경우 주된 반응은 K₂경로를 통해서 일어나며 K_{2A}의 경로는 매우 적은 정도로 기여한다.

A.D.Josey 등은 1,1-dichloro-2,2-dicyanoethylene을 합성하고 그의 친전자성 및 친핵성 치환 반응을 연구한 바 있으며² 이러한 화합물의 성질을 이용하여 양극성 단위(dipolar unit)를 가지는 화합물을 합성하여 측쇄 비선형 광학 성질을 가지는 중합체로의 이용이 많이 연구되고 있다.³ 이는 한분자내에 강한 electron donor와 electron acceptor기를 동시에 가진 화합물로서 이중결합을 사이에 두고 alkyl amine기가 전자 주계로 nitrile기가 전자 받계로 작용하게 된다.⁴

한편 J.A.Moore⁵등은 이러한 화합물들을 이관능성화 하여 p-bis-(α -chloro- β , β -dicyanovinyl)ben-

zene(CDVB)을 합성하고 이를 aromatic diamine과 반응하여 얻어진 중합체를 열 이성화 반응에 의해서 내열성 고분자를 합성한 바 있다. 또한 이 연구의 도중에 CDVB 유도체들과 hexamethylene diamine과의 계면 중합과 얻어진 중합체들의 성질이 발표되었다.⁶

본 연구에서는 이관능성 dicyano 화합물인 CDVB를 합성하고 이를 여러가지 alkylene diamine과 계면 축합중합에 의하여 terephthaloyl-dimalononitrile이 주쇄에 포함된 enamine 중합체를 합성하고 그들의 용해성 및 열적성질을 조사하였다.

실 험

시약 및 기기

Terephthaloyl chloride(Aldrich Chem. Co.), benzoyl chloride, malononitrile(TCI), phosphorus oxychloride(POCl₃) 등은 시약용 제품을 정제 없이 사용하였다. 추출 및 전개에 사용한 에틸 아세테이트 및 헥산은 calcium hydride로 부터 증류하여 사용하였다. 또한 상전이 반응 촉매인 benzyl triethyl ammonium chloride(Aldrich Chem. Co.)는 정제하지 않고 사용하였다. p-bis-(α -chloro- β , β -dicyanovinyl)benzene(CDVB)의 정제에 사용한 컬럼의 충전제는 Merck제 실리카겔(Type 60Å)을 사용하였다.

¹H-NMR 스펙트럼은 Varian EM-360A 사용하였으며 IR분석은 Perkin-Elmer Model 1310을 사용하였다. DSC 및 TGA는 Dupont 2000 열 분석기를 사용하였으며 승온 속도를 10°C/min으로 하였다.

1-Chloro-1-phenyl-2,2-dicyanoethylene (CPDE)의 합성

3구 플라스크에 교반기를 설치하고 20g의 benzoyl chloride(0.14mole), 13.2g의 malononitrile(0.20 mole)과 100ml의 염화 메틸렌을 넣고 0°C에서 3.2g(0.013mole)의 benzyl triethyl ammonium chloride를 녹인 40ml의 6N-NaOH 용액을 격렬하게 교반하면서 적가한다.

20분 정도 경과한후 침전을 거르고 메탄올/물(50/

50)의 혼합액에서 재결정하여 얻어진 sodium enolate와 50ml의 POCl_3 를 120°C 에서 환류하여 12시간 반응시킨후 과량의 POCl_3 를 증류한후 진공 증류하여 CPDE를 얻었다.

수율: 65%, bp: $85^\circ\text{C}/0.1 \text{ torr}$, $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): 7.8(m, 5H, phenyl), IR(KBr, cm^{-1}): 2950(aromatic C-H), 2250($-\text{C}\equiv\text{N}$), 1580($\text{C}=\text{C}$).

***p*-Bis-(α -chloro- β , β -dicyanovinyl)benzene (CDVB)의 합성**

500 ml의 3구 플라스크에 10g의 terephthaloyl chloride와 8g의 malononitrile를 40ml의 염화 메틸렌에 녹인다.

이 용액을 0°C 로 유지하면서 격렬하게 교반하며 1.14g의 benzyl triethyl ammonium chloride를 녹인 20ml의 6N-NaOH 용액을 10분에 걸쳐 적가하여 반응시키고 침전된 고체를 거른 후 이소프로필 알코올로 3차례 세척하여 결정을 얻고 이를 메탄올/물(80/20) 용액에서 재결정하여 나트륨염을 합성하였다. 10g의 sodium enolate를 100ml의 플라스크에 넣고 30ml의 POCl_3 와 18시간 이상 환류하여 반응시킨후 과량의 POCl_3 를 감압하에서 증류하여 제거한다.

생성된 고체는 60ml의 염화 메틸렌으로 추출하여 실리카겔 컬럼을 통과시켜 염 및 불순물을 제거하고 hexan/에틸 아세테이트(50/50) 용액에서 다시 재결정하여 CDVB를 얻었다.

수율: 50%, mp: 181.4°C , $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , ppm): 7.8(s, 4H, aromatic), IR: (KBr, cm^{-1}): 3000(aromatic C-H), 2250($-\text{C}\equiv\text{N}$), 1550($\text{C}=\text{C}$).

1-Chloro-1-phenyl-2,2-dicyanoethylene and *n*-Butylamine과의 모델반응

0.5g(0.0027 mole)의 CPDE를 20ml의 염화 메틸렌으로 녹인 용액을 0.197 g(0.0027 mole)의 *n*-propylamine과 0.162g의 NaOH를 20ml의 물에 녹인 용액에 주입하면서 30초 동안 격렬하게 교반하며 반응시킨다. 그 후 염화 메틸렌 층을 분리한 후 용매를 증류하여 흰분말을 얻었다.

수율: 75%, mp: 69.5°C , $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): 7.6(m, 5H, phenyl), 3.8(broad, 1H, $\text{H}-\text{N}-$), 3.3(m, 2H, $-\text{N}-\text{CH}_2-$), 1.8(m, 4H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 1.0(m, 3H, $-\text{CH}_3$), IR(KBr, cm^{-1}): 3500($-\text{N}-\text{H}$), 3000(aromatic C-H), 2830(alkyl C-H), 2300($-\text{C}\equiv\text{N}$), 1600($\text{C}=\text{C}$). ***p*-Bis-(α -chloro- β , β -dicyanovinyl)benzene과 Alkylene diamine의 대표적인 계면 축합 반응**

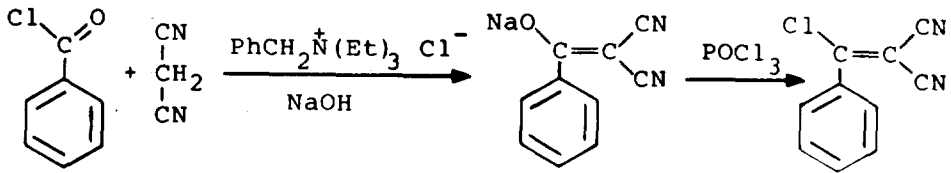
Stainless steel 용기 blender에 40ml의 증류수 및 0.133g(3.340mmole)의 sodium hydroxide, 0.177g(1.670mmole)의 1,6-diaminohexane을 넣고 rpm이 5000이상 유지되도록 교반을 하면서 40ml의 염화 메틸렌에 0.50g(1.670mmole)의 CDVB를 녹인 액을 20초에 걸쳐 주입하면서 반응시켰다. 얻어진 중합체를 걸러내고 여러차례 물 및 에탄올로 세척 및 건조한 후 다시 5ml의 *N,N*-dimethylformamide (DMF)에 녹여서 클로로포름에 재침전 시켜 노란색의 고체 분말을 얻었다.

수율: 90%, $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$, ppm): 7.6(s, 4H, aromatic), 3.8(m, 4H, $4-\text{N}-\text{H}-$), 1.3(m, 16H, 2 $(\text{CH}_2)_4$), 2.8(m, 8H, $4-\text{N}-\text{CH}_2-$), IR(Nuzol, cm^{-1}): 3500($-\text{N}-\text{H}$), 3000(aromatic C-H), 2900(aliphatic C-H), 2300($-\text{C}\equiv\text{N}$), 1550($\text{C}=\text{C}$).

결과 및 고찰

Poly(enaminonitrile)의 중합조건 및 구조해석을 위한 모델반응으로써 1관능성 1-chloro-1-phenyl-2,2-dicyanoethylene(CPDE)을 다음과 같이 합성하였다. J.A.Moore 등은 (hydrophenylmethylene)propanedinitrile을 PCl_5 로 염소화하여 합성하였으나, 본 연구에서는 상전이촉매(phase transfer catalyst)를 사용하여 sodium enolate를 합성하고 이를 POCl_3 로 염소화하여 얻었다.⁷ 이의 모델반응(CPDE)의 합성은 Scheme 2와 같다.

CPDE의 합성은 Fig. 1-(a)의 NMR스펙트럼에 7-



Scheme 2

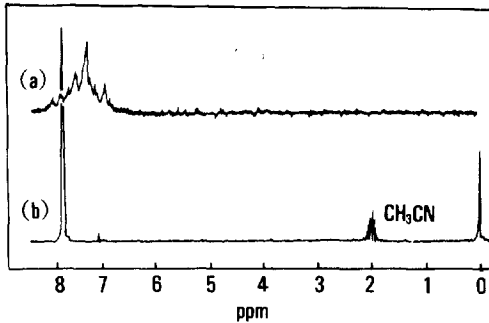
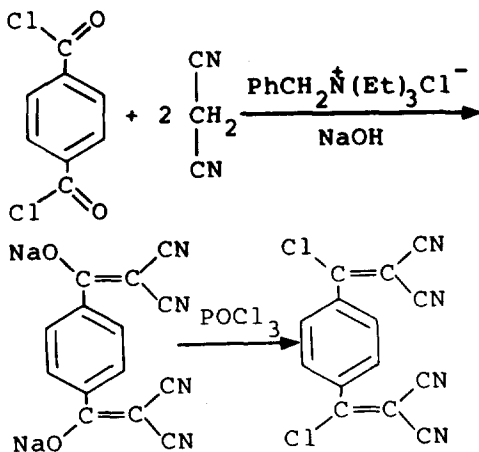


Fig. 1. NMR spectra of 1-chloro-1-phenyl-2,2-dicyanoethylene (a) and *p*-bis-(α -chloro- β,β -dicyanovinyl)benzene(b).

8ppm사이에서 multiplet peak가 나타나는데 이는 dicyanovinyl기의 차폐 효과에 의하여 벤젠고리의 o, m, p 위치의 수소가 분리되기 때문이다.

중합에 사용된 *p*-bis-(α -chloro- β,β -dicyanovinyl)benzene(CDVB)은 다음과 같이 CPDE와 유사한 방법에 의하여 합성하였으며 이에 합성은 Scheme 3과 같다.



Scheme 3

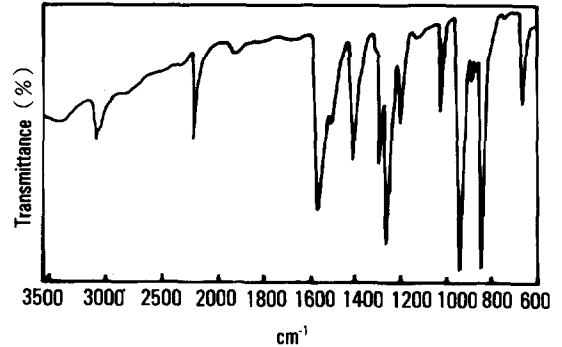


Fig. 2. IR spectrum of *p*-bis-(α -chloro- β,β -dicyanovinyl)benzene.

이 경우 malononitrile과 terephthaloyl chloride에 대한 base의 반응은 동시에 일어나는데 terephthaloyl chloride의 가수분해를 최소화하기 위하여 0℃에서 진행하였다. POCl₃에 의한 염소화 반응은 120℃ 이상의 온도가 필요하며 좀 더 낮은 온도에서는 수율이 매우 떨어졌다.

생성된 CDVB를 200℃/0.1mmHg로 승화하여 분리할 때 수율이 30% 정도이었으나 염화 메틸렌으로 추출하여 20cm의 실리카겔 컬럼을 통과, 염 및 불순물을 제거할 경우 80% 이상의 수율로 얻었다. Fig. 1-(b)의 NMR 스펙트럼에서 벤젠고리만이 수소를 가지고 있으므로 7.8ppm 부근에서 singlet 피크를 보여주고 있으며 Fig. 2의 IR 스펙트럼에서 2250cm⁻¹에 C≡N, 1600cm⁻¹에서 C=C의 흡수 띠가 나타나고 있다.

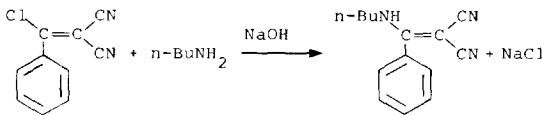
CDVB는 상온에서 물 및 알콜에 매우 안정하며 묽은 알칼리 용액이나 amine과는 순간적으로 반응하여 가수분해 되거나 enamine을 형성한다. 이는 1-chloro-2,2-dicyanoethylene이 상온에서 물이나 알콜에 대하여 빠르게 반응하는 것과 비교가 되며 이는

페닐기의 존재가 반응성을 매우 저하시키는 것으로 생각된다.⁸

모델반응 및 중합

CDVB와 디아민과의 계면 축합 중합의 조건 및 구조 해석을 위하여 모델반응으로서 다음과 같이 1 관능성 CPDE와 *n*-butylamine과의 반응을 시행하였다. 반응은 *n*-butylamine은 물에, CPDE는 염화 메틸렌에 각각 녹이고 이를 교반하면서 반응을 진행하였는데 순간적으로 반응이 진행되었으며 HCl의 수용체로서 물층에 녹은 NaOH가 매우 효과적이었다.

이의 모델반응인 1-(*N*-butylamino)-1-phenyl-2,2-dicyanoethylene의 합성은 Scheme 4와 같다.



Scheme 4

얻어진 화합물의 ¹H-NMR은 Fig. 3-(b)에서 7.6 ppm에서 phenyl기, 3.8 ppm에서 -N-H, 3.2 ppm에서 -N-CH₂-, 1.6 ppm에서 -CH₂-CH₂-, 1.0 ppm에서 -CH₃의 시그널이 나타나고 있다.

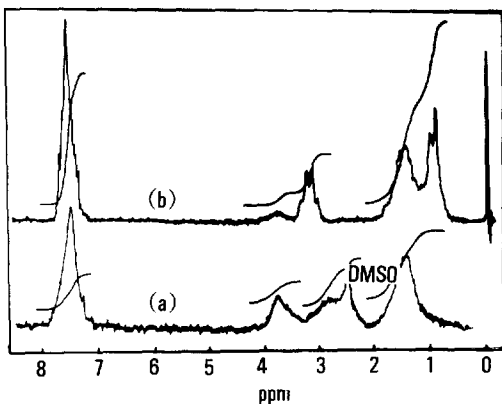
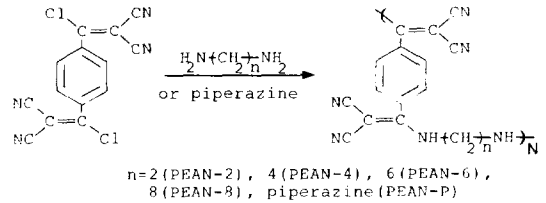


Fig. 3. NMR spectra of the polymer (a) obtained from 1,6-diaminohexane and 1-(*N*-butylamino)-1-phenyl-2,2-dicyanoethylene (b).

계면중합은 서로 섞이지 않는 디아민을 녹인 물과 CDVB를 녹인 염화 메틸렌을 격렬히 교반하면서 진행하였는데, 교반속도는 5000 rpm 이상을 유지하였다. 계면 중합의 결과는 Table 1에 나타나 있으며, 각각 합성된 중합체의 구조는 Scheme 5와 같다.



Scheme 5

중합체가 형성될 때 아민기에는 두개의 수소가 있기 때문에 CDVB와 반응시 가교가 일어날 가능성도 있으나 얻어진 중합체가 모두 *N,N*-dimethylformamide, *N*-methyl pyrrolidinone(*N*-MP) 등에 용해되는 것으로 보아 가교 결합은 일어나지 않는 것으로 추측된다.

각 중합체의 화학적 구조분석은 NMR과 IR 스펙트럼으로 확인하였는데 1,2-diaminoethane과의 축중합의 경우 *N*-H에 의한 흡수띠가 강하게 나타나고 있으나 piperazine을 사용한 경우 이것이 나타나지 않았다. 모든 중합체는 IR 스펙트럼 상에서 2250 cm⁻¹ 부근의 C≡N의 흡수띠와 1600cm⁻¹ 부근의 C=C 흡수띠를 가지고 있어 CDVB와 디아민 유도체의 축중합체임을 확인하였다.

대표적인 예로서 1,6-diaminohexane과 CDVB로부터 얻어진 중합체의 NMR 및 IR스펙트럼이 Fig.

Table 1. Results of Polymerizations

Polymer	Medium	Temp. °C	Time, min	Yield (%)	η_{inh}^a
PEAN-2	CH ₂ Cl ₂ /H ₂ O	25	2	95	0.8
PEAN-4	CH ₂ Cl ₂ /H ₂ O	25	2	95	0.6
PEAN-6	CH ₂ Cl ₂ /H ₂ O	25	2	94	0.8
PEAN-8	CH ₂ Cl ₂ /H ₂ O	25	2	92	0.8
PEAN-P	CH ₂ Cl ₂ /H ₂ O	25	2	95	—

^a Performed in *N*-methyl pyrrolidinone at 30°C at a concentration of 1g of polymer in 100ml of solution.

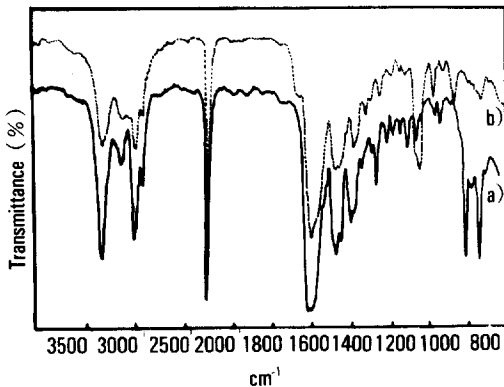


Fig. 4. IR spectra of 1-(N-butylamino)-1-phenyl-2,2-dicyanoethylene : (a) the polymer, (b) obtained from 1,6-diaminohexane.

Table 2. Thermal Properties of Polymers

Polymer	Exotherm ^a (°C)	5% wt loss ^b (°C)	10% wt loss (°C)	wt loss at 500°C (%)
PEAN-2	334, 361	375	410	80
PEAN-4	348	380	420	72
PEAN-6	343	380	420	76
PEAN-8	320, 387	400	410	74
PEAN-P	406	410	460	85

^{a, b} DSC and TGA were performed in an air at a heating rate of 10°C/min up to 500°C.

3-(a)와 Fig. 4-(b)에 나타나있다. phenyl기의 proton에 의한 피크가 7.2~8.0 ppm, -NH의 proton에 의한 피크가 3.5~3.8 ppm, -CH₂-의 proton에 의한 피크가 2.5~3.0 ppm 그밖의 -CH₂-의 proton에 의한 피크가 1.5 ppm 시그널에서 나타나고 있다.

모든 중합체는 DMF에 용해되어 투명한 용액을 만들며 이 용액으로 부터 약간 노란색을 띤 필름을 얻을 수 있으나 중합체를 직접 가열하여 녹여서 필름의 형성은 불가능하였다. 모든 중합체들은 DMF, N-MP, DMSO등에 매우 잘 녹았으며 메탄올, THF등에는 약간 팽윤현상이 일어나고 있다.

그러나 결정화된 고체는 N-MP에 매우 느린 속도로 녹는데 이는 terephthaloyl dimalononitrile기에 의해 결정화가 쉽게 일어나기 때문인 것으로 추측되

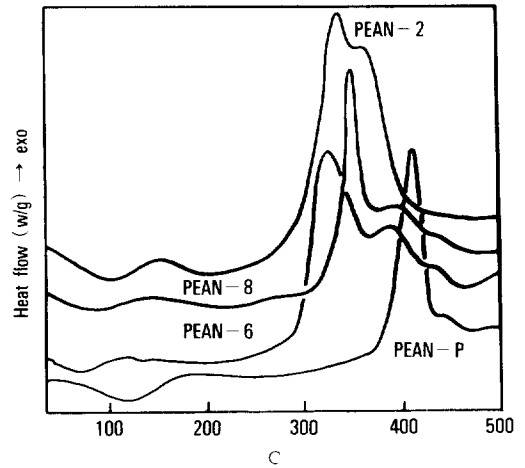


Fig. 5. DSC thermograms of the polymers obtained from 1,2-diaminoethane(PEAN-2), 1,6-diaminohexane(PEAN-6), 1,8-diaminooctane(PEAN-8) and piperazine(PEAN-P).

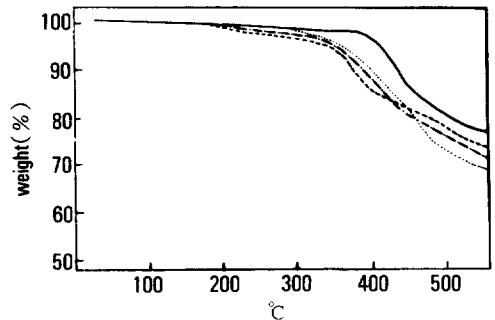


Fig. 6. TGA thermograms of the polymers : (-----) PEAN-2, (-·-·-) PEAN-6, (·····) PEAN-8, (——) PEAN-P.

어진다. 또한 piperazine을 포함하는 중합체의 경우 N-MP, DMF, DMSO 등에 전혀 녹지 않았는데 piperazine을 디아민 성분으로 사용한 중합체의 경우 piperazine의 환상구조로 인해 분자운동에 제약을 받는데 그 원인이 있는 것으로 생각된다. 또한 각 중합체들의 N-MP 용액으로 유리판 위에 형성한 필름은 열 방출 피크가 나타나는 온도 부근에서 가열한 후에도 용매에 대한 불용성을 보여준다.

중합체의 열적성질

디아민과 CDVB와의 축중합체는 enamine을 형성하고 있기 때문에 특이한 열적 성질을 나타내고 있다. 각 중합체의 열적 성질은 DSC 및 TGA에 의하여 조사하였는데, 그 결과는 Table 2에 나타나 있다.

DSC 분석 결과에 의하면 모든 중합체들은 다소 큰 차이는 있지만 320°C와 410°C 사이의 온도 영역에서 강한 발열 피크를 보여 주는데 이는 enaminonitrile기의 전위 및 가교화가 진행되는 것으로 추측되며 그 구조와 반응 기구는 연구의 필요성이 있다. 또한 가열에 의한 가교화는 열처리한 중합체가 이미 녹았던 N-MP등의 용매에 전혀 녹지 않는 사실로부터 뒷받침 된다.

Fig. 5에 보인 중합체에 대한 DSC 분석결과에 의하면 piperazine으로 부터 얻은 중합체의 열적 전이가, 가장 높은 온도에서 일어나며 그외 PEAN-2, PEAN-4, PEAN-6, PEAN-8도 334, 348, 343, 320°C에서 각각 발열 피크가 관측된다. 또한 100~180°C 사이에서 또다른 넓고 약한 발열 피크를 보여 주는데 이는 중합체의 결정화에 기인한 것이다.

TGA에 의한 중합체의 내열성을 Table 2와 Fig. 6에 보였는데 모든 중합체가 410~460°C 사이에서 10%의 중량 감소를 나타내며 500°C에서 72% 이상의 중량잔존율을 보이고 있음을 보아 매우 내열성이 높은 중합체라고 생각된다. 특히 piperazine을 디아민 성분으로 하여 얻어진 중합체의 경우는 다른 중합체에 비해 중량잔존율로 나타낸 내열성이 훨씬 양호함을 알 수 있었다.

이 논문은 1989년도 문교부 지원 학술 진흥 재단의 자유공모과제 학술 연구 조성비에 의하여 연구 되었음.

본 연구에 많은 조언을 주신 IBM 연구소의 김상을 박사님께 깊은 사의를 표합니다.

참 고 문 헌

1. Rapport, Z. *Adv. Phys. Org. Chem.* **7**, 1823 (1969).
2. A. D. Josey and C. L. Dickinson, *J. Org. Chem.*, **32**, 1941 (1969).
3. J. Stamatoff, et al., *Proc. SPIE* **682**, 85 (1986).
4. H. K. Hall, Jr., *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A 25(5-7)**, 792 (1988).
5. J. A. Moore and J. E. Kochanowski, *Macromolecules*, **8**, 121 (1975).
6. P. G. Mehta and J. A. Moore, *Polym. Mat. Science and Engineering*, **63**, (1990).
7. J. A. Moore and T. D. Mitchell, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **18**, 3029 (1980).
8. Z. Rappoport, *Adv. Phys. Org. Chem.*, **7**, 1823 (1969).
9. H. H. Katz and K. D. Singer, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **109**, 127 (1988).
10. J. A. Moore and D. R. Robello, *Macromolecules*, **22**, 1084 (1989).
11. H. K. Hall, Jr., A. B. Padias, A. Deutschman, Jr., and I. J. Westerman, *J. Org. Chem.*, **44**, 2038 (1979).
12. T. Nakamura, M. Soma, T. Onishi, and K. Tamaru, *Macromol. Chem.*, **135**, 241 (1970).
13. G. Modena, *Acc. Chem. Res.*, **4**, 73 (1971).