

카르보닐기가 삽입되는 팔라듐 촉매반응을 이용한 새로운 결사슬 구조의 전방향족 고분자의 합성

전 창 림[†] · 박 내 정^{*}

홍익대학교 공업화학과, *화학공학과

(1995년 5월 8일 접수)

Synthesis of Wholly Aromatic Polyesters with Side Chains by Palladium Catalyzed Reaction with Carbonyl Insertion

Chang Lim Jun[†] and Nae Jung Park^{*}

Dept. of Industrial Chemistry and *Dept. of Chemical Engineering, Hong Ik University

(Received May 8, 1995)

요 약 : 중합시 일산화탄소를 카르보닐기로 삽입하는 팔라듐 촉매 반응을 이용하여 높은 수율로 전방향족 폴리에스테르를 합성하였다. 요오드화 단량체를 사용하여 분자량을 높였고, 주사슬중 페닐기의 2,5위치에 메틸기와 alkoxy기를 결사슬로 도입하고, 그 길이를 각기 다르게 고분자 사슬에 도입하여 녹는점을 낮추어서 가공성을 높였다. DSC와 TGA 분석에 의하여 전이온도를 측정하였고, 분자량, 용해도, 액정상 등을 연구하였다.

Abstract : Wholly aromatic polyesters were synthesized by Pd-catalyzed carbonylation with carbon monoxide. Molecular weight of the polymers was increased by using diiodide monomers. Melting temperatures of the polymers were much decreased by introduction of various side chains. Transition temperature was investigated by DSC and TGA, and molecular weight, solubility, and liquid crystallinity were also studied.

Keywords : aromatic polyester, palladium.

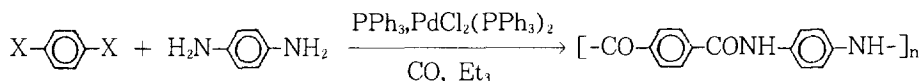
서 론

산업적으로 페가스인 일산화탄소를 카르보닐기로 삽입하는 팔라듐 촉매반응은 비교적 저가의 디올과 디아민으로부터 폴리에스테르와 폴리아미드를 높은 수율로 합성할 수 있는 흥미로운 반응이나, 분자량이 높지않게 되는 문제점이 있고 그 반응메카니즘의 복잡성 때문에 많은 연구가 되어지지 않았다. 보통 이반응은 매우 순한 조건에서(60°C C, 1 atm CO, 3 hours) 높은 수율로 중합체를 얻을 수 있다. Heck¹에 의하여 확립된 이 반응은 1985년 Haven²이나 Marvel³에 의해 중합반응에 응용되어 방향족 dibromide와 방향족 diacetylene 으로부터 poly(ary-

lene acetylene)이 합성되었다. 이를 계기로 팔라듐 촉매를 중합에 응용하는 연구가 진행되어 1987년 독일의 Heitz⁴가 여러가지 poly(arylene ethylene)을 합성하고, 1988년 일본의 Imai⁵가 방향족 디아민과 방향족 dibromide로부터 다양한 폴리아미드를 합성하였다.

그러나, 이때 얻어지는 고분자는 분자량이 매우 작은 문제점이 있다. 최근 Perry⁶가 브롬화 단량체대신에 요오드화 단량체를 사용하면 분자량을 높일 수 있다는 결과가 발표되어 다시 이 분야의 연구에 전망을 밝게하고 있다.

일반적으로 방향족 폴리에스테르나 폴리아미드는 높은 내열성과 강도를 가지므로 상업적으로 큰



X = Br, I

PPh₃ = triphenylphosphine

Et₃N = triethylamine

Scheme 1.

용용성을 갖는다. 그러나, poly(p-phenylene terephthalate)나 polyparaoxybenzoyl같은 전방향족 폴리아미드, 폴리에스테르는 용점이 600℃에 이르므로 열방성 가공이 용이하지 않다는 문제점이 있다. 열방성 액정 고분자는 가공온도에서 낮은 점도를 나타내므로 사출성형이나 용융방사를 가능하게 하고 배향성을 높일 수 있어서 밀도가 높은 고강도의 재료를 얻을 수 있다.

본 연구에서는 일산화탄소와 팔라듐 촉매로 디올과 diiodide를 반응시켜 비교적 높은 분자량을 갖는 전방향족 폴리에스테르를 합성하였고, 알킬기의 결사슬을 여러가지 형태로 도입하여 액정 또는 비액정 고분자를 합성하고, 그 녹는점을 100 이하까지 낮추어서 가공성을 높이고 구조에 따른 여러 영향을 연구하였다.

실 험

시 약. 단량체와 중합체에 사용된 시약은 다음과 같다. Periodic acid dianhydride, 1,8-diazabicyclo[5,4,0]undec-7-ene (DBU)은 Janssen Chimica의 특급 시약을, triphenyl phosphine, benzoyl peroxide는 Fluka 특급시약을, palladium chloride는 Indoisoprecous Metals Co.의 특급시약을, iodine, sodium hydride(60% dispersion in mineral oil), n-decanol, n-dodecanol, n-tetradecanol은 Aldrich 특급시약을, p-xylene, N-bromosuccinimide, n-octanol, 4,4'-isopropylidene diphenol, N,N-dimethylacetamide (DMAc), carbon tetra-

chloride는 Junsei 특급시약을, acetic acid, sulfuric acid, ethyl alcohol은 동양화학 특급 시약을 사용하였고, tetrahydrofuran (THF)은 Junsei 특급시약을 sodium metal과 benzophenone으로 수분을 제거하고 증류하여 사용하였다.

단량체 합성.

2,5-Diiodo xylene : 3구 플라스크에 자석봉을 넣고 온도계를 설치하고 para-xylene 3.54 g (0.03 mole)을 아세트산과 물, 황산의 100:20:3 혼합 용매 20 mL에 용해하여 넣고 여기에 요오드 6.80 g (0.027 mole)과 periodic acid dihydrate 3.04 g (0.01 mole)를 가하고 교반하였다. 반응온도는 70℃를 유지하며 반응 혼합물의 자줏빛이 없어질 때까지 약 4시간 정도 가끔 반응기를 흔들며 주며 반응시켰다. 반응이 끝나면 생성혼합물을 회색 황화나트륨 (Na₂S) 용액 200 mL에 붓고 씻어서 미반응 요오드를 제거한 후 감압여과하여 얻은 황갈색 생성물을 벤젠, 에탄올 40:1의 용매에서 재결정 시키면 흰색 결정을 10.5 g (수율 75%)를 얻었다.

원소분석 : 계산값 C 26.8%, H 2.2%

측정값 C 26.9%, H 2.1%

p-Didecyloxybenzene : 250 mL삼구 플라스크에 자석봉, 온도계, 냉각기를 장치하고, 여기에 11 g(0.1 mol) hydroquinone와 14.03 g (0.25 mol) KOH, 55.30 g (0.25 mol) n-decylbromide을 넣고 tetrabutylammonium bromide (TBAB) 2.9 g을

넣었다. 이를 15℃에서 15분간 격렬하게 교반시키고, 80℃로 온도를 유지하여 12시간 반응시켰다. 반응 초기에 반응액은 연녹색을 보이고 반응 종말점에서는 연갈색으로 되었다. 반응액을 벤젠으로 추출하고, 용매를 증발시켜, 갈색 비늘상 결정을 얻었다. 이것을 벤젠과 에탄올 (5:1) 혼합용매로 재결정하고, hexane:methylene chloride (9:3) 용매로 컬럼분리를 하여 순수한 백색결정 29.25 g을 얻었다. 수율은 77% 이다.

원소분석: 계산값 C 79.9%, H 11.9%, O 8.2%
측정값 C 80.0%, H 12.0%, O 8.0%

2,5-Diiodo-p-didecyloxybenzene: 위에서 얻은 p-didecyloxybenzene 3.90 g (0.01 mol)과 I₂ 2.974 g (0.011 mol) periodic acid dihydrate 1.266 g (5.5 mmol)을 혼합용매 (THF:HOAc:H₂SO₄:H₂O=100:100:3:20) 100 mL에 녹여 78℃를 유지시키며 12시간 반응시키고, 이를 묽은 sodium bisulfite 용액 200 mL에 부어 잔류 iodine을 제거하고, 여과하여 연갈색 결정을 얻고 벤젠:에탄올=1:1 혼합 용매로 재결정하여 백색 결정을 얻었다. 이것을 헥산:methylene chloride=8:2 혼합 용매로 컬럼 크로마토그래피 분리하여 순수한 백색 결정 5.01 g을 얻었다. 수율은 78%이었다.

원소분석: 계산값 C 48.6%, H 6.9%, O 5.0%
측정값 C 48.5%, H 6.9%, O 5.0%

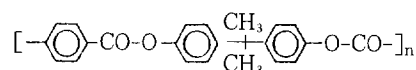
2,5-Diiodo-p-didodecyloxybenzene도 같은 방법으로 합성하였다.

중합촉매 Dichlorobis(triphenylphosphine)palladium(II) [PdCl₂(PPh₃)₂]: 4.432 g (25 mmol) PdCl₂와 15.74 g (60 mmol)을 N,N-dimethylformamide 160 mL에 넣고 140~150℃로 가열하여 반응시키고, 냉각하면 황색 결정이 석출되었다. 결정을 여과하여 에틸에테르로 세척하고, 25℃에서

12시간 진공건조하였다. 수득률 82%의 황록색의 결정을 얻었다.⁹

중합체 합성.

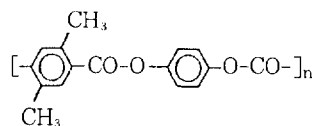
Polymer BID :



0.5707 g (2.5 mmol)의 4,4'-isopropylidenediphenol과 0.8247 g (2.5 mmol)의 p-diiodobenzene, 0.08 g의 PPh₃, 0.105 g의 PdCl₂(PPh₃)₂, 0.915 mL의 1,8-diazabicyclo[5,4,0]undec-7ene(DBU)를 DMAc 10 mL에 녹이고, CO 기체를 연결하여 3회 통과시키고 난 후 다시 충전하고 압축기체통과의 연결을 막고 CO 기체를 채운 풍선을 연결하고 반응을 시작하였다. 가열하여 온도가 100℃까지 오르게 됐을 때 반응의 완결을 위해 2시간 더 반응시켜서 CO 기체의 소모가 끝나면 반응 혼합액을 200 mL의 메탄올에 부어 침전시켰다. 침전물을 여과하여 2N-염산, 뜨거운 메탄올, 뜨거운 아세톤으로 차례로 세척한 후 80℃에서 진공 건조하였다.

원소분석: 계산값 C 75.8%, H 6.7%, O 17.8%
측정값 C 75.8%, H 6.7%, O 17.5%

Polymer-HID-1 :

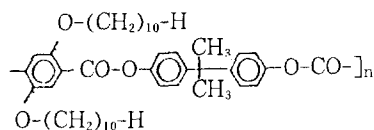


0.8949 g(2.5 mmol)의 2,5-diiodo-p-xylene, 0.5707 g (2.5 mmol)의 4,4'-isopropylidenediphenol, 0.105 g (0.15 mmol)의 PdCl₂(PPh₃)₂, 0.08 g의 PPh₃, 0.915 mL DBU를 DMAc 10 mL에 용해하여 넣고 같은 방법으로 중합하였다.

원소분석: 계산값 C 76.0%, H 7.7%, O 16.3%
측정값 C 76.1%, H 7.7%, O 16.2%

카르보닐기가 삽입되는 팔라듐 촉매반응을 이용한 새로운 결식을 구조의 전방향족 고분자의 합성

Polymer BID-10 :



1.6063 g (2.5 mmol)의 1,4-didecyloxy-2,5-diiodobenzene, 0.5707 g (2.5 mmol)의 4,4'-isopropylidenediphenol, 0.105 g의 PdCl₂ (PPh₃)₂, 0.08 g의 PPh₃, 0.915 mL DBU를 DMAc 10 mL에 용해하여 넣고 같은 방법으로 중합하였다.

원소분석 : 계산값 C 73.5%, H 11.1%, O 15.5%
측정값 C 73.5%, H 11.1%, O 15.4%

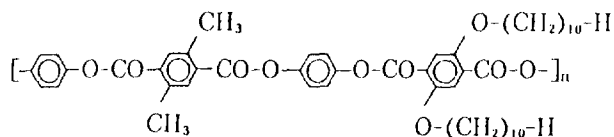
Polymer-HID($[-\text{C}_6\text{H}_4\text{---CO---O---}]_n$). 0.275 g (2.5 mmol)의 hydroquinone, 0.8247 g (2.5 mmol)의 p-diiodobenzene, 0.08 g의 PPh₃, 0.105 g의 PdCl₂ (PPh₃)₂, 0.915 mL DBU를 DMAc 10 mL에 용해하여 넣고 같은 방법으로 중합하였다.

원소분석 : 계산값 C 70.0%, H 3.3%, O 26.7%
측정값 C 70.0%, H 3.4%, O 26.6%

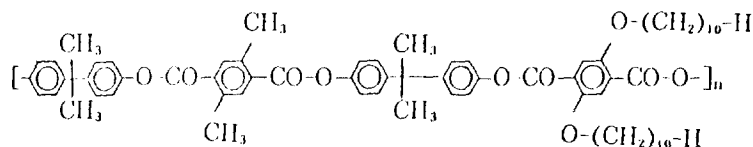
Polymer HID, HID10, HID12도 같은 방법으로 합성하였다.

공중합체(copolymer HID1+10, HID10+12, HID1+10+12, BID1+10, BID10+12, BID1+10+12). 아래에 그 구조를 표시한 공중합체들을 위와

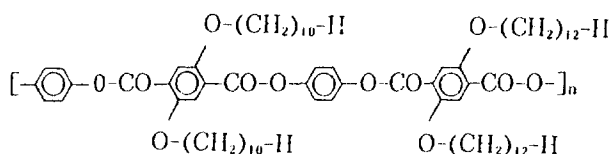
HID1+10 :



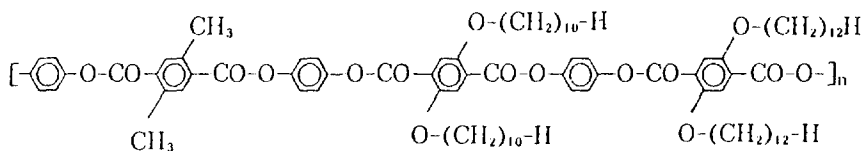
BID1+10 :



HID10+12 :



HID1+10+12



같은 조건으로 중합하였으며, 각 성분의 함량은 볼 비로 공중합체는 1:1로 삼공중합체는 1:1:1로 하였으며, hydroquinone 단량체 대신 4,4'-isopropylidenediphenol를 사용하여 같은 방법으로 중합하여 polymer BID1+10, BID10+12, BID1+10+12를 합성하였다.

기기분석. FT-IR spectroscopy는 Digilab사의 Bio-Red Model FTS-60M을 사용하였고, NMR spectroscopy는 Bruker사의 Model AC-80 (80 MHz)를 사용하였으며, FT-NMR은 Shimadzu IR-435를 사용하였다. 원소분석은 Caro-Elba사의 CHNS-O EA 1108를 사용하였다. 분자량은 Waters사의 HPLC M-45를 RI detector와 컬럼으로서 styragel standard M_w 1,000, M_w 10,000 의 컬럼 2개씩 연결하여 측정하였으며, 적정곡선은 polystyrene standard M_w 800, 2,500, 4,000, 13,000, 50,000, 90,000와 본 연구에서 합성하려는 중합체와 비교적 분자 구조가 비슷한 polycarbonate standard M_w 12,000, 19,000, 23,000을 사용하여 작성하였으며 $\log(M_w)$ 와 배출시간간의 관계식이 잘 직선을 이루었다. 적정곡선은 측정 lot별로 다시 작성하여서 만전을 기하였다. Palladium금속 촉매에 의해 중합된 중합체의 열적 성질을 DSC와 TGA에 의하여 측정하였다. DSC측정은 DuPont 9900 모델 V 2.2A로 10 °C/min, 30 cc/min. of N_2 의 조건으로 측정하였으며, TGA는 DuPont 9900 모델 V 1.1F로 10°C/min, 50 cc/min. of N_2 의 조건으로 측정하였다.

결과 및 고찰

단량체 합성 여러가지 다양한 구조의 단량체들을 성공적으로 합성할 수 있었다. Fig. 1과 Fig. 2에 p-xylene과 그것을 요오드화한 2,5-diiodo-p-xylene의 IR 분광분석과 NMR 분광분석을 나타내었다. NMR 분광분석 결과에서 2.35 ppm에 메틸기, 7.65 ppm에 벤젠 고리중의 메틴기의 프로톤이 확인되었다. 벤젠고리중의 수소의 봉우리가

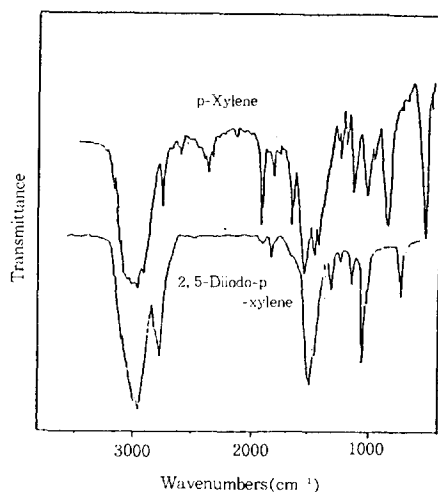


Fig. 1. IR spectra of p-xylene and 2,5-diiodo-p-xylene.

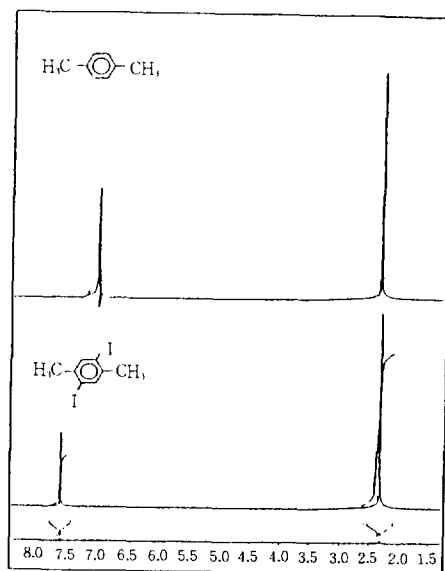


Fig. 2. NMR spectra of p-xylene and 2,5-diiodo-p-xylene.

요오드화의 영향으로 낮은 자기장으로 자리가 이동되어 나타나며, 그 메틸기에 대한 상대적 면적비도 반으로 줄었고 단일 봉우리로 나타나서 2,5자리에 요오드화가 잘 되었음을 확인하였다.

Fig. 3에 hydroquinone과 그를 알킬화한 p-dimethyloxybenzene과 그를 다시 요오드화한 2,5-

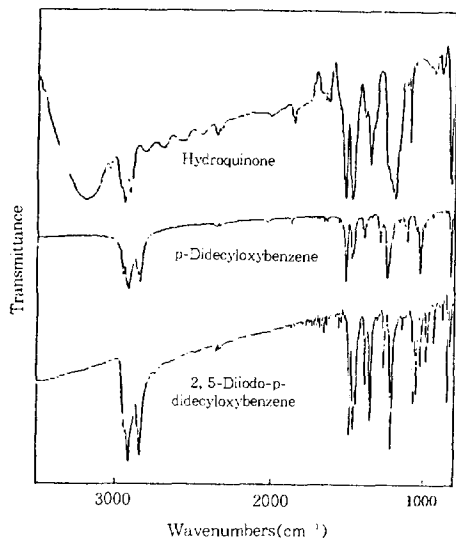


Fig. 3. IR spectra of hydroquinone, p-didecyloxybenzene, and 2,5-diiodo-p-didecyloxybenzene.

diiodo-p-didecyloxybenzene의 IR 스펙트럼을 나타내었다. 수산기에 알킬화 반응이 되면서 수산기 흡수띠가 없어지고, 2900 cm^{-1} 에서 나타나는 알킬 사슬의 C-H stretch 흡수띠가 커지고, 요오드화 반응에 따라 나타나는 700 cm^{-1} - 800 cm^{-1} 대에서의 변화로 합성이 성공적이었음을 알 수 있었다.

Fig. 4에 hydroquinone과 p-didecyloxybenzene, 그리고 2,5-diiodo-p-didecyloxybenzene의 NMR 스펙트럼을 나타 내었다. 알킬화 반응후에는 두번째 스펙트럼에서 보듯이 수산기의 봉우리가 없어 지며 알킬기에 해당하는 봉우리들이 $\delta 0.8$ - 1.8 ppm 에 나타났다. 요오드화 반응후 벤젠고리중의 메틴의 봉우리가 $\delta 6.7\text{ ppm}$ 에서 $\delta 7.1\text{ ppm}$ 으로 이동하였다. $\delta 3.85\text{ ppm}$ 에서 $-\text{O}-\text{CH}_2-$ 의 메틸렌의 봉우리가 나타나며 $\delta 1.75 \sim \delta 1.2\text{ ppm}$ 에서 알킬 사슬중의 메틸렌 ($-\text{CH}_2-$)의 봉우리가 나타나고, $\delta 0.8\text{ ppm}$ 에서 알킬기의 말단의 메틸 ($-\text{CH}_3$)의 봉우리가 나타났다. 상대적 면적비도 $\text{C}_6\text{H}_2:-\text{O}-\text{CH}_2:- (\text{CH}_2)_8:-\text{CH}_3 = 2:2:16:3$ 로서 이론값과 잘 일치하였다.

중합체 합성. Fig. 5와 Fig. 6에 중합된 고분자 BID, BID1, BID10, HID, HID1, HID10의 IR 스펙트럼들을 나타내었다. 1748 cm^{-1} 에서 에스테르

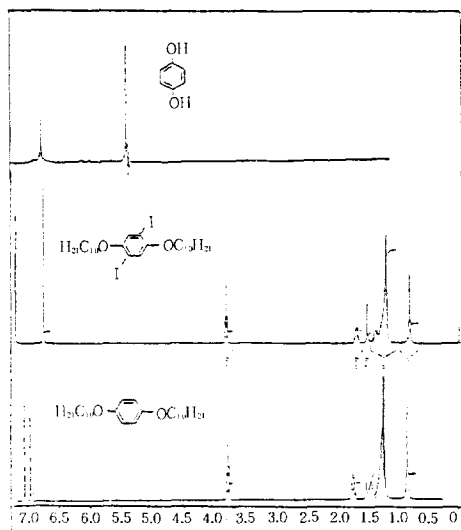


Fig. 4. NMR spectra of hydroquinone, p-didecyloxybenzene, and 2,5-diiodo-p-didecyloxybenzene.

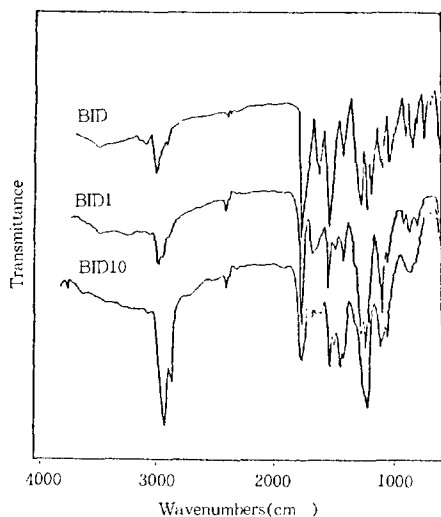


Fig. 5. IR spectra of polymer BID, BID1, BID10.

의 특성 흡수띠가 뚜렷하게 나타나고 2925 cm^{-1} 와 2555 cm^{-1} 에서 알킬 사슬의 C-H stretch 흡수띠가 크게 나타나는 것을 보아 성공적으로 중합되었음을 알 수 있었으며, 이것은 Higashi⁷가 합성한 폴리에스테르의 IR 스펙트럼과 동일하였고, p-phenylene dibromide로 합성된 poly(p-phenylene tere-

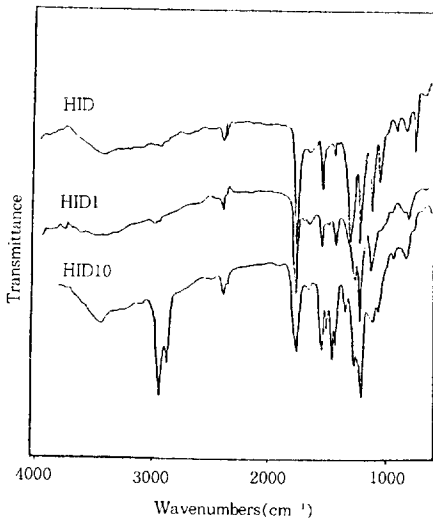


Fig. 6. IR spectra of polymer HID, HID1, HID10.

phthalate) 과도 잘 일치⁸하는 결과이었다.

분자량. 이제까지의 Heck 반응은 dibromide와 디아민, 디올을 반응하였으나, 그 분자량이 매우 작아, 거의 고분자로서의 사용이 의문시 되는 정도였다. 그래도 폴리아미드는 어느정도의 중합도를 보이나 폴리에스테르는 그 분자량이 아주 작았다. 본 연구에서는 열방성 액정이 잘 될 것으로 생각되는 폴리에스테르를 목표로 하였다. 그러나, Perry가 최근 발표한 요오드화 단량체를 이용한 Heck 반응에서 분자량의 증가라는 관점에서 상당한 진전을 보여, 상업적으로도 의미를 갖는 수준에까지 이르렀다. 본 연구에서도 합성된 폴리에스테르의 분자량(M_n)을 측정한 결과 6,000-25,000에 이르렀다. 문헌에서 나타난 최고값을 비교해 보아도 분자량의 증가가 크게 나타나고 있는 것을 알 수 있다.⁵ hydroquinone로 합성된 고분자들은 10,000-25,000 정도 되었으며, 4,4'-isopropylidenediphenol로 합성된 고분자들은 분자량이 조금 적어져서 6,000-10,000 정도를 나타내었다. 이것은 4,4'-isopropylidenediphenol의 입체장애 효과와 hydroquinone 단량체가 중합반응을 할 때 phenylene dioxide ion 형태가 benzoquinon화 경향에 의해 더 안정화됨으로 설명되어 질 수 있다.

용해도. Table 1에 용해도를 정리하였다. 용해도의 순서는 황산 > p-chlorophenol > 클로로포름 > THF > 벤젠 > DMAc > DMF > DMSO의 순이었다. 합성된 다양한 구조의 용해도를 실험한 결과 겔사슬이 없는 전방향족 고분자의 기본형은 황산이 외에는 전혀 녹지 않았으나, 겔사슬의 길이가 길어짐에 따라 용해도도 다소 증가하였다. 겔사슬의 탄소수가 10이상인 경우는 p-chlorophenol과 클로로포름에 모두 잘 녹았다. 4,4'-isopropylidenediphenol을 도입한 폴리에스테르는 용해성이 크게 증가하였다. 시험한 모든 유기용매에 매우 잘 녹았다. 겔사슬의 길이가 다른 단량체의 공중합체의 용해도는 대체로 그 단일중합체들의 중간성을 나타내었으나 공중합체가 단일 중합체보다 다소 용해도가 증가되었다. 이것은 똑같은 겔사슬을 일정하게 가진 고분자에서는 겔사슬의 결정화가 가능하게 된 것으로 설명할 수 있다.

열분석. Table 2에 합성된 중합체들의 녹는점(T_m), 등방성액화온도(isotropic temperature, T_i), 10% 분해온도($T_{10\%}$), 50% 분해온도(반감온도, $T_{50\%}$)를 정리하였다. 본 연구에서 합성한 전방향족 폴리에스테르들은 주사슬중의 벤젠에 겔사슬을 도입하면 전이온도나 분해온도 모두가 크게 감소하였다. 겔사슬의 탄소길이가 10이상이면 녹는점이 80℃이하로 감소되었다. 이렇게 녹는점이 크게 감소하는 것은 겔사슬의 유동성에 기인하는 것으로 생각된다. 분해온도의 감소는 이보다 훨씬 적은데, 이것은 겔사슬보다 주사슬의 분해가 최종 주분해를 결정하기 때문으로 생각된다. 주사슬에 isopropylidene를 도입한 경우에 겔사슬이 없을 때는 녹는점이나 등방성액화온도는 100 이상 하강하였다. 그러나, 겔사슬이 긴 경우에는 주사슬의 구조에는 큰 영향을 받지 않음을 볼 수 있었다.

또한, 지난 연구결과⁹에서 겔사슬이 무척 긴 경우에도 본 연구과제의 목표 구조처럼 겔사슬의 밀도가 상당히 높을 경우 액정상이 잘 나타나나는 현상을 발견하고 이것은 겔사슬의 결정화에 기인한다고 생각하여 길이가 각기 다른 겔사슬을 도입하면

카르보닐기가 삽입되는 팔라디움 촉매반응을 이용한 새로운 결사슬 구조의 전방향족 고분자의 합성

Table 1. Solubility of Samples in Various Slovents

	H ₂ SO ₄	p-Cl-phenol	chloroform	THF	benzen	DMAc	DMF	DMSO
HID	○	×	×	×	×	×	×	×
HID1	○	○	×	×	△	△	△	×
HID10	○	○	○	△	△	△	△	△
HID12	○	○	○	○	△	△	△	△
HID1+10	○	○	○	△	△	△	△	△
HID10+12	○	○	○	○	○	△	△	△
HID1+10+12	○	○	○	○	○	△	△	△
BID	○	×	×	×	×	×	×	×
BID1	○	○	○	○	○	○	○	○
BID10	○	○	○	○	○	○	○	○
BID12	○	○	○	○	○	○	○	○
BID1+10	○	○	○	○	○	○	○	○
BID10+12	○	○	○	○	○	○	○	○
BID1+10+12	○	○	○	○	○	○	○	○

* ○ : soluble, △ : soluble by heating, × : non-soluble.

Table 2. Transition Temperature of the Samples

SAMPLE	<i>T_m</i>	<i>T_i</i>	<i>T_{10%}</i>	<i>T_{50%}</i>
HID	—	467	—	577
HID1	263	321	407	504
HID10	72	354	368	421
HID12	77	278	315	421
HID1+10	67	255	313	421
HID10+12	53	304	357	416
HID1+10+12	68	317	—	—
BID	—	354	—	541
BID1	159	320	346	440
BID10	65	309	328	427
BID12	60	300	301	410
BID1+10	53	300	361	436
BID10+12	54	300	—	—
BID1+10+12	53	290	308	410

* *T_{10%}*, *T_{50%}* : Temperatures that weight loss 10% and 50%.

대칭성이 장애를 받아 유동성이 더 증가하고 액정상을 잘 만들 수 있을 것이라 생각하였는데, 이번 연구로서 그 사실을 확인하였다. 즉, 공중합체의 경우 등방성 액화온도나 분해온도는 별 변화가 없었으나 녹는점은 상당히 감소함을 확인하였다. 공중합체의 전이온도등 물성값은 일반적으로 각 단량체로 만들어지는 단일중합체들의 중간값을 가질 것이다.

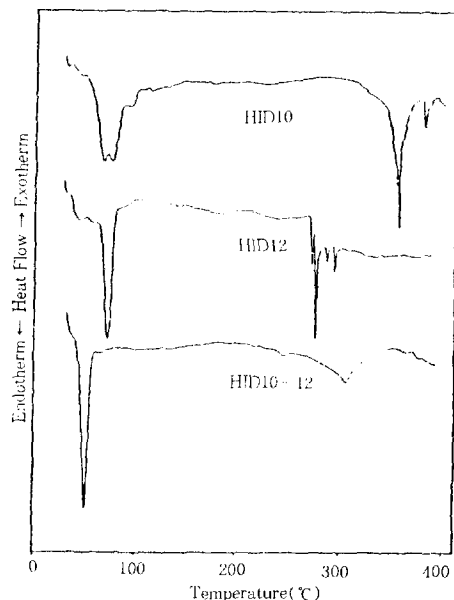


Fig. 7. DSC of HID10, HID12 and its copolymer HID10+12.



Fig. 8. Polarized optical micrograph of polymer HID1+10+12(magnification × 200, 77°C).

Fig. 7에 hydroquinone으로 중합된 공중합체 HID10+12와 HID1+10+12의 DSC 결과를 나타내었다. 공중합체의 등방성액화온도는 그 두 단일중합체의 중간값을 갖는다. 그러나, 녹는점은 중간값을 갖지 않고 더욱 낮아진 것을 볼 수 있다. BID1, BID10, BID1+10의 경우는 더욱 그 상승 효과가 크다. 320°C와 309°C인 BID1, BID10의 *T_i*는 그 두 단량체의 공중합체인 HID1+10에서

300℃로서 거의 변화가 없는데 비해, T_m 은 BID의 159℃와 BID10의 65℃의 중간값과는 엄청난 차이를 보이는 53℃로서 아주 짧은 결사슬인 메틸기를 가진 단량체를 포함하는 공중합체도 거의 같은 수준의 감소를 보인다. 이것은 결사슬의 단순한 유동성 증가보다는 대칭성의 장애효과와 고밀도의 결사슬보다 공중합되어 도입돼 있는 메틸기가 오히려 긴 결사슬의 유동성을 높이는 상승효과라 생각된다. 또한 공중합체의 경우 쉽게 액정상을 나타내었는데 상당히 넓은 범위에서 고유의 네마틱 무늬(nematic texture)를 보여 주었다. Fig. 8에 그의 액정사진을 나타내었다. 실무늬(treaded texture)가 나타나는데 실구조에 미약하지만 현미경에서는 schlieren이 보임을 알 수 있었다.

결 론

디올 단량체와 할로겐화 단량체를 팔라디움촉매로 일산화탄소기체중에서 수행하는 중합반응을 할 때, 브롬화 단량체에 비하여 요오드화 단량체를 쓰면 중합도가 상당히 증가하는 것을 확인하였다. 주사슬에 isopropylidene를 도입하면 벤젠고리만 있는 경우보다 녹는점이 100℃이상 감소하고, 탄소수가 10이상인 결사슬을 도입하여 녹는점을 80℃이하로 낮출 수 있었다. 결사슬의 길이가 다른 반복단위를 갖도록 한 공중합체는 특히 녹는점만이 크게 낮아져서 등방성액화온도와 열분해온도를 낮추지 않으면서 가공성만을 증가시킬 수 있음을 보여주었다. 이런 공중합체는 유동성과 비대칭성의 증가로 액정상이 잘 이루어졌다. 또한, 전방향족 폴리에스테르의 용해도는 황산 > p-chlorophenol >

클로로포름 > THF > 벤젠 > DMAc > DMF > DMSO의 순이었고, 주사슬에 isopropylidene unit를 도입하면 거의 모든 유기용매에 녹아서 용해도가 많이 향상되었음을 확인하였다.

감사의 글 : 이 논문은 1993년도 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었음을 감사와 함께 밝힙니다.

참 고 문 헌

1. A. Schoenberg and R. F. Heck, *J. Org. Chem.*, **39**, 3327 (1974).
2. S. J. Haven and P. M. Hergenrother, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **23**, 587 (1985).
3. D. L. Trumbo and C. S. Marvel, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **24**, 2311 (1986).
4. W. Heitz, W. Brugging, L. Freund, M. Gailberger, A. Greiner, H. Jung, U. Kampschulte, N. Nießner, F. Osan, H. W. Schmidt, and M. Wicker, *Makromol. Chem.*, **189**, 119-127 (1988).
5. M. Yoneyama, M. Kakimoto, and Y. Imai, *Macromolecules*, **21**, 1908-1911 (1988).
6. S. Richard Turner, Robert J. Perry, and Richard W. Blevins, *Macromolecules*, **25**, 4819-4820 (1992).
7. F. Higashi and M. Sekizuka, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **1**, 457 (1980).
8. Loupy J. Sansoult, E. Diez Barra, and J. R. Carrillo, *Synthetic Communication*, **21**(4), 1465-1471 (1991).
9. C. L. Jun, S. B. Park, N. J. Park, and S. B. Yum, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **3**(4), 694-700 (1992).