

Dicyanovinyl기를 포함하는 폴리아릴레이트의 합성과 그들의 열적 성질

류 지 현 · 공 명 선[†]

단국대학교 화학과

(1995년 12월 28일 접수)

Preparation of Dicyanovinyl-Containing Polyarylates and Their Thermal Properties

Ji-Heon Yoo and Myoung-Seon Gong[†]

Dept. of Chemistry, Dankook University, Cheonan, Chungnam 330-714, Korea

(Received December 28, 1995)

요 약: Dicyanovinyl기를 포함한 폴리아릴레이트를 terephthaloyl chloride 및 *p*-bis(1-chloro-2,2-dicyanovinyl)benzene (2)과 alkyl, sulfide, sulfone, ether 그리고 ester 결합을 가진 방향족 디올들과 계면 중합에 의하여 합성하였다. 생성된 중합체들은 고유 점도가 0.24-0.42 dL/g이었으며 80 °C에서 극성 반양자성 용매인 DMF, DMSO, NMP 및 DMAc 등에 잘 녹았다. Alkyl ether 그리고 ester기를 가진 방향족 디올로부터 합성된 중합체는 THF에도 매우 잘 녹았다. 중합체들은 350 °C 부근에서 정점을 이루는 발열 피크를 보여 주는데 이때 열에 의한 경화 반응이 진행되어 불용성 물질이 형성되었다. 중합체들 6과 7을 제외하고, 거의 모든 중합체가 400~465 °C 사이에서 10% 중량 감량을 나타내었으며, 500 °C에서 잔사량은 73~84%로서 열안정성을 보여주었다.

ABSTRACT: Polyarylates containing dicyanovinyl moiety were prepared by interfacial polymerization of terephthaloyl chloride and *p*-bis(1-chloro-2,2-dicyanovinyl)benzene (2) with various diphenol derivatives containing alkyl, sulfide, sulfone, ether and ester group. The resulting polymers possessed intrinsic viscosities of 0.24-0.42 dL/g and they are easily soluble in polar aprotic solvents such as DMF, DMSO, NMP and DMAc at 80 °C. The polymers derived from diphenols with alkyl ether and ester units were even soluble in common organic solvent such as THF. These polymers showed a large exotherm in differential scanning calorimetry and undergo a curing reaction around 350 °C to form insoluble materials. Almost all the polyarylates, except 6 and 7 exhibited a decomposition with 10% weight loss between 400-465 °C in nitrogen and displayed 73~84% residual weight at 500 °C.

Keywords: polyarylate, dicyanovinyl group, thermally curable polymer, thermally stable polymer.

서 론

폴리아릴레이트는 방향족 디올과 디카르보산으로부터 얻을 수 있는 방향족 폴리에스테르이며 최근 그 중요성이 새롭게 인식되어진 엔지니어링 플라스틱의

일종이다. Bisphenol A와 terephthaloyl chloride로부터 얻어지는 폴리아릴레이트는 Conix와 Temine에 의하여 처음 보고 되었으며 높은 연화온도등 열적 성질과, 내후성이 뛰어나고 우수한 물리적, 기계적 성질에 의하여 많은 연구와 상업화가 진행되고 있다.^{1,2}

그러나 최초로 상업화된 것은 *p*-hydroxybenzoic acid를 중합하여 얻어진 고결정성 중합체이었으나 곧 bisphenol A와 isophthaloyl chloride 및 terephthaloyl chloride의 혼합물로부터 얻어진 비결정성 폴리아릴레이트가 상품화되어 가공성도 향상되었다.^{1,3}

Dicyanomethylidene group은 전자의 유인 또는 공명 효과로 비교할 때 산소와 화학적으로 유사한 특성을 보여주고 있어서 dicyanovinyl기는 carbonyl기와 비교되며⁴ dicyanovinyl기에 산소가 결합된 enaryloxynitrile은 에스테르 결합에 해당하게 된다.⁵ 또한 dicyanovinyl chloride와 acid chloride가 친핵체와 반응할 때 서로 비슷한 반응속도를 보인다면 이 두가지 단량체들이 공존하는 상태에서 임의 배열의 공중합체의 합성이 가능하다. Dicyanovinyl기는 열에 의하여 가교 또는 이성화 반응을 할 수 있는 반응성 작용기로 사용될 수 있다. 그래서 dicyanovinyl기를 중합체의 주쇄에 도입하면 열 경화가 진행되어 열 안정성을 증진시킬 수 있다. Poly(enaminonitriles)^{6,7}와 poly(enaryloxynitriles)가^{8~10} 그 예이며 dicyanovinyl기가 중합체에 포함된 폴리에스테르나¹¹ 폴리우레탄¹² 등의 중합체들도 열 안정성이 뛰어나게 향상되고 용매에 대한 용해성도 향상되었다.

본 실험에서는 현재 엔지니어링 플라스틱으로 사용되는 폴리아릴레이트에 dicyanovinyl기를 도입하여 폴리아릴레이트의 용매에 대한 용해도를 향상시키고 dicyanovinyl기의 열 경화에 의하여 내열성이 향상된 폴리아릴레이트의 합성을 진행하고 그들의 열적 성질 및 물리적 성질을 조사하였다.

실 험

1-Chloro-1-phenyl-2,2-dicyanoethene (1)과 *p*-bis(1-chloro-2,2-dicyanovinyl) benzene (2)은 Moore의 방법에 의하여 합성하였다.⁶ 방향족 디올들, 4,4'-sulfonyldiphenol, 4,4'-thiodiphenol, phenolphthalein, 4,4'-biphenol, 4,4'-dihydroxy benzophenone, 1,5-dihydroxy naphthalene (Aldrich Chem. Co.) 등은 에탄올에 재결정하여 사용하였다. 1,5-Bis(4-hydroxyphenoxy)pentane과 1,6-bis(4-hydroxybenzoyloxy)hexane은 발표된 문헌의 방법에 의하여 합성하였다.¹³ Terephthaloyl chloride는 진공에서 승

화법으로 정제하여 사용하였으며 benzoyl chloride는 진공 증류하여 사용하였다. 제면 중합시 유기층으로 사용된 1,2-dichloroethane은 calcium hydride를 사용하여 물을 제거한 후 증류하여 사용하였다.

적외선 스펙트럼은 Midac Model M-1200 적외선 분광기를 사용하여 얻었으며 ¹H NMR 스펙트럼은 Varian EM-360A spectrometer로 얻었다. 고유 점도는 DMF를 용매로하여 1 g/dL의 용액을 Cannon-Ubbelohde 점도계를 사용하여 25 °C에서 측정하였다. 원소 분석은 Yanaco MT-3, 원소 분석기를 사용하였다. 시차 열분석은 Dupont 2100 열 분석기, 열 중량 분석은 Perkin-Elmer 7 TGA-열분석 장치를 사용하여 분석하였다.

여러가지 방향족 디올과 단량체 2 및 Terephthaloyl chloride의 공중합체 합성. Terephthaloyl chloride (0.37 g, 1.8 mmol)와 *p*-bis(1-chloro-2,2-dicyanovinyl)benzene (0.5 g, 1.8 mmol)을 20 mL의 1,2-dichloroethane에 용해하여 100 mL의 스텐레스 스틸 블렌더 용기에 넣는다. 상전위 촉매로서 tetra-*n*-butylammonium chloride (3 mol%)와 4,4'-biphenol 나트륨 염 (0.68 g, 3.6 mmol)을 20 mL의 물에 용해하여 블렌더 용기에 신속하게 붓고 약 2분 동안 최대 속도로 회전시키면서 반응을 진행하였다. 교반 속도를 낮추고 30분 정도 더 교반을 지속한 후 침전물을 여과하여 분말 상태의 중합체를 얻었다. 얻어진 중합체는 10 mL의 증류수로 여러 차례 세척한 후 Soxhlet 추출기를 이용하여 끓는 에탄올로 저분자량 물질을 추출 제거하여 정제하였으며 80 °C에서 12시간 진공 건조하여 중합체를 얻었다.

다른 화학 구조를 가진 방향족 디올들, 4,4'-sulfonyldiphenol, 4,4'-thiodiphenol, phenolphthalein, 4,4'-biphenol, 4,4'-dihydroxybenzophenone, 1,5-dihydroxy naphthalene, 1,5-bis(4-hydroxyphenoxy)pentane 그리고 1,6-bis(4-hydroxybenzoyloxy)hexane과의 공중합체들의 합성도 위와 같은 방법으로 합성하였다.

중합체 6, 9, 10 그리고 12의 분석 자료는 서로 비슷한 구조를 가지고 있기 때문에 다음의 대표적인 중합체의 분석치만을 기입하였다.

5: Yield 94%. IR (KBr): 3040 (C-H), 2960 (C-H), 2210 (C≡N), 1730 (C=O), 1590 (C=C)

and 1270-1100 (C-O) cm^{-1} . ^1H NMR (DMSO- d_6) : δ 8.0 (s, 2H, 1/2 -CO-Ph-CO-), 7.7 (s, 2H, 1/2 aromatic H's in fragment of 2), 6.4-7.0 (m, 8H, aromatic H's in bisphenol A), 1.4 (s, 6H, 2 CH_3). Anal : Calcd. for $(\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3)_n$; C : 87.15%, H : 5.02%, N : 7.82%. Found ; C : 84.76%, H : 4.94%, N : 7.52%.

7: Yield 89%. IR (KBr) : 3050 (aromatic C-H), 2870 (aliphatic C-H), 2212 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1735 ($\text{C}=\text{O}$), 1590 ($\text{C}=\text{C}$) and 1250-1120 (C-O) cm^{-1} . ^1H NMR (DMSO- d_6) : δ 8.0 (s, 2H, 1/2 -CO-Ph-CO-), 7.7 (s, 2H, 1/2 aromatic H's in fragment of 2), 6.8-7.2 (d, 8H, 2 -O-Ph-O-), 3.6 (t, 4H, -O- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ -), 1.6 (m, 6H, -O- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ -). Anal : Calcd. for $(\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_5)_n$; C : 72.00%, H : 4.72%, N : 6.00%. Found ; C : 70.52%, H : 4.68%, N : 5.50%.

8: Yield 78%. IR (KBr) : 3060 (C-H), 2232 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1742 ($\text{C}=\text{O}$), 1575 ($\text{C}=\text{C}$), 1330, 1190, 1012 (C-O) cm^{-1} . ^1H NMR (DMSO- d_6) : δ 7.9 (s, 2H, 1/2 -CO-Ph-CO-), 7.7 (s, 2H, 1/2 aromatic H's in fragment of 2), 7.2-6.9 (m, 8H, -O-Ph-S-Ph-O-). Anal : Calcd. for $(\text{C}_{23}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_1)_n$; C : 69.70%, H : 3.03%, N : 7.07%, S : 8.08%. Found ; C : 66.76%, H : 3.00%, N : 7.01%, S : 8.08%.

11: Yield 86%. IR (KBr) : 3087 (C-H), 2234 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1742 ($\text{C}=\text{O}$), 1579 ($\text{C}=\text{C}$), 1326, 1155 (SO_2) and 1310-1014 (C-O) cm^{-1} . ^1H NMR (DMSO- d_6) : δ 8.0 (s, 2H, 1/2 -CO-Ph-CO-), 7.7 (s, 2H, 1/2 aromatic H's in fragment of 2), 7.6-7.0 (m, 8H, -O-Ph- SO_2 -Ph-O-). Anal : Calcd. for $(\text{C}_{23}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}_1)_n$; C : 64.49%, H : 2.80%, N : 6.54%, S : 7.48%. Found ; C : 63.29%, H : 2.76%, N : 7.32%, S : 7.61%.

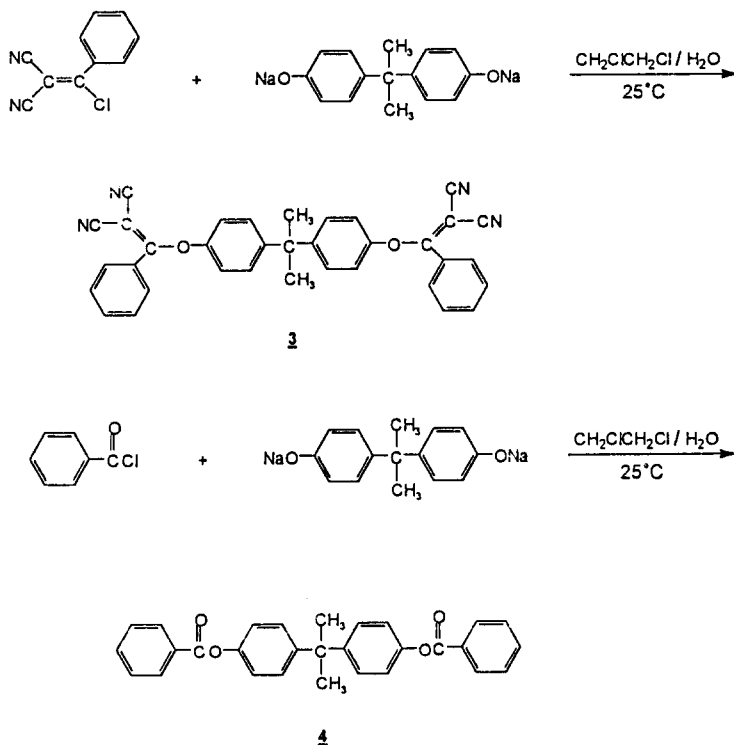
13: Yield 85%. IR (KBr) : 3068 (C-H), 2229 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1771, 1759 ($\text{C}=\text{O}$), 1577 ($\text{C}=\text{C}$), 1257, 1168, 1078 (C-O) cm^{-1} . ^1H NMR (DMSO- d_6) : δ 8.0 (s, 2H, 1/2 -CO-Ph-CO-), 7.8 (s, 2H, 1/2 aromatic H's in fragment of 2), 7.6-7.1 (m, 12H, aromatic H's in phenolphthal-

ein). Anal : Calcd. for $(\text{C}_{31}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_5)_n$; C : 75.00%, H : 3.23%, N : 5.65%. Found ; C : 73.72%, H : 3.21%, N : 5.35%.

결과 및 고찰

친핵체로서 여러 종류의 페놀 유도체들의 phenoxide 음이온들의 dicyanovinyl chloride에 대한 반응성에 대한 연구가 최근 진행되었으며 페놀 유도체의 벤젠환의 *para*-위치의 치환체에 따라서 변화한다.¹⁴ 즉 phenoxide 음이온의 친핵체로서의 성질은 *para*-위치에 전자 유인기가 존재할 때 감소하고 전자 공여기가 존재할 때 크게 증가한다. 이것은 바로 페놀 유도체의 pK_a 값과 연관하여 생각할 수 있는데 친핵체로서의 성질은 페놀 유도체의 산도가 커질수록 작아진다. 본 실험에서 공중합체의 생성 여부는 phenoxide 음이온의 dicyanovinyl chloride와 terephthaloyl chloride에 대한 반응성으로 결정된다. 이를 비교하기 위하여 Scheme 1에서와 같이 모델 화합물, 2,2-bis[4-(2,2-dicyano-1-phenylvinyl)oxy]phenyl]propane (3)과 2,2-bis(4-benzoyloxyphenyl)propane (4)들을 같은 조건에서 bisphenol A의 나트륨염과 2 그리고 terephthaloyl chloride와 반응시켜 각각 높은 수율로 얻어짐으로서 dicyanovinyl chloride는 방향족 acid chloride 만큼 친핵체에 대한 반응성이 크다는 것을 알 수 있었다.^{10,15} 그래서 poly(enaryloxynitriles)의 합성에 aryloxide dianion과 단량체 2의 계면 중합법이 이용되고 있다. 본 실험에서는 동일한 비율의 enaryloxynitrile 및 아릴레이트 단위를 중합체 backbone에 포함되도록 하기 위하여 같은 몰수의 2와 terephthaloyl chloride를 사용하였다. 폴리아릴레이트를 계면 중합에 의하여 합성할 때 생성된 중합체의 수율과 분자량에 미치는 인자로서 유기충 용매의 종류, 상전위 촉매의 종류 및 양 그리고 반응 단량체의 몰비 등이 매우 중요하다.^{16,17} 그러나 본 실험에서는 이러한 여러가지 효과를 고려하여 용매는 1,2-dichloroethane, 상전위 촉매로서 tetra-*n*-butylammonium chloride를 사용하였으며 촉매농도는 3 mol%로서 진행하였다.

공중합체의 방향족 디올의 화학 구조가 달라서 유기충에 대한 용해도가 서로 차이가 있지만 1,2-



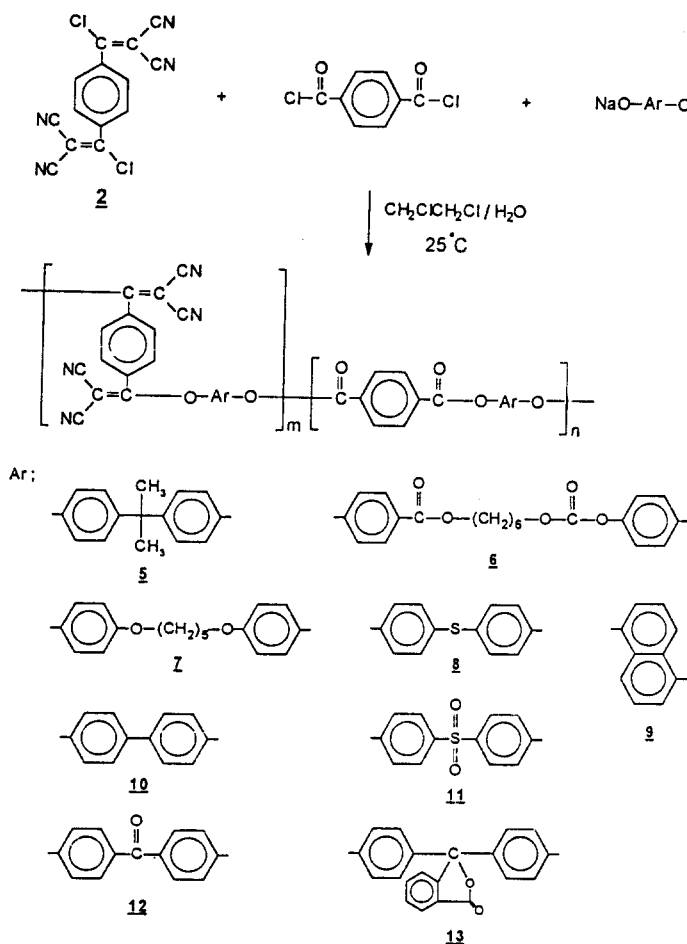
Scheme 1

dichloroethane은 적당한 유전율을 가지고 있다. 그러나 일부 중합체에서는 고유점도가 낮은 저분자량의 중합체가 생성된 것으로 보여진다. 또한 계면 중합에서 한 단량체의 성분이 약간 과량으로 사용되는 예가 많이 있으나 본 연구에서는 같은 몰수 비로 사용하였다.

Scheme 2에서 공중합체들은 방향족 디올로서 bisphenol A, 4,4'-sulfonyldiphenol, 4,4'-thiodiphenol, phenolphthalein, 4,4'-biphenol, 1,5-dihydroxynaphthalene, 4,4'-dihydroxybenzophenone, 1,5-bis(4-hydroxyphenoxy)pentane 그리고 1,6-bis(4-hydroxybenzoyloxy)hexane을 사용하였으며 그 결과들은 Table 1에 정리하였다. 중합은 먼저 스텐레스 스틸 blender 용기에 방향족 디올을 나트륨 염 상태로 용해하여 넣고 유기층으로서 1,2-dichloroethane에 단량체 2와 상이동 촉매로서 tetra-*n*-butylammonium chloride 녹인 용액을 첨가하며 진행하였

다. Blender의 교반 속도는 약 1만 rpm으로 약 2분 동안 최고 속도로 교반하였을 때 중합계는 입자상의 고체와 액체의 혼합상으로 변하며, 이때 교반 속도를 줄이고 30분 더 반응을 진행하여 종료하였다. 중합체의 수율은 방향족 디올들의 구조에 따라 달라지는데 특히 $-\text{SO}_2-$, $-\text{CO}-$ 의 경우 약간 작게 나타났는데 이는 전자 유인 치환체가 친핵성을 감소시켜 계면 중합에서 반응성이 작아진다는 설명과 잘 일치되고 있다. 한편 전자 공여 치환체를 가진 방향족 디올들, bisphenol A, 4,4'-thiodiphenol, phenolphthalein 그리고 1,5-bis(4-hydroxyphenoxy)pentane들은 빠른 속도로 중합체를 형성하였다.

생성된 중합체중 호모 중합체가 생길 경우를 감안하여 얻어진 공중합체를 끓는 에탄올 용액에서 24시간 추출 정제하여 분석에 사용하였다. 이는 또한 저분자량의 poly(enaryloxynitriles)는 에탄올에 잘 용해하기 때문에 이를 제거하기 위함이다.



Scheme 2

Fig. 1a에서 중합체 11의 화학 구조는 적외선 스펙트럼에서 특성 밴드들이 2220, 1735, 1580, 그리고 1250-1020 cm^{-1} 부근에서 나타나는데 이는 각각 $\text{C}\equiv\text{N}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$ 그리고 $\text{C}-\text{O}$ 의 흡수에 의한 것이다. 이는 모든 다른 중합체들에 대해서도 공통적으로 나타나고 있다. ^1H NMR 스펙트럼에서 단량체 2의 방향족 수소가 7.6 ppm에서 단일선으로 나타나는 반면에 terephthalate의 방향족 수소는 7.8 ppm에서 나타나고 있다. 모든 중합체에서 이 두 방향족 수소의 적분비는 대략 1:1로서 나타나고 있는데 이는 공중합체중 두 단량체의 비가 비슷한 양으로 구성되어 있음을 알 수 있다. 이러한 결과는 CHN의 원소

분석에 의해서도 확인되었는 바 중합체 5의 경우 48:52로 terephthalate 단위가 단량체 2에 비하여 조금 많은 조성을 가지고 있으며 다른 방향족 디올을 사용한 중합체들도 비슷한 결과를 보여 주었다.

일반적으로 폴리아릴레이트는 용매에 대한 용해성이 좋지 않다. 특히 THF, dichloromethane, chloroform, ethyl acetate 등은 물론 DMAc 그리고 DMF도 녹지 않으며 지방족 탄화수소, 오일, 알콜에 대해서는 높은 저항성을 보여준다. 그러나 중합체중에 2의 단위가 포함되면 극성 반양자성 용매인 DMF, DMSO, DMAc 그리고 NMP에 잘 녹으며 특히 높은 온도에서는 완전 용해한다. 공중합체들의 점도는

Table 1. The Results and Conditions of Polymerization of Terephthaloyl Chloride and *p*-Bis(1-chloro-2,2-dicyanovinyl)benzene with the Disodium Salt of Diphenols at 20 °C

Polymer	Diol ^a	TC ^b /2	Time (min)	Yield (%)	η_{inh}^c
5	BPA	1/1		94	-
6	1,6-HOH	1/1		85	0.29
7	1,5-PP	1/1		89	-
8	4,4'-TP	1/1	2	78	-
9	1,5-DHN	1/1		83	0.18
10	4,4'-BP	1/1		90	0.14
11	4,4'-SDP	1/1		86	0.25
12	4,4'-DBP	1/1		89	0.35
13	PP	1/1		85	0.31

^a BPA : bisphenol A; 1,6-HBH : 1,6-bis(4-hydroxybenzoyloxy) hexane; 1,5-PP : 1,5-bis(4-hydroxyphenoxy)pentane; 4,4'-TP : 4,4'-thiodiphenol; 1,5-DHN : 1,5-dihydroxynaphthalene; 4,4'-BP : 4,4'-biphenol; 4,4'-SDP : 4,4'-sulfonyldiphenol, 4,4'-DBP : 4,4'-dihydroxybenzophenone, PP : phenolphthalein.

^b TC : Terephthaloyl chloride.

^c Measured in *N,N*-dimethylformamide at 1 g/dL at 25 °C.

DMF에 완전히 용해된 부분만 여과하여 점도를 측정하였다. 고유점도는 0.24~0.42 dL/g 사이에서 값을 나타내 주고 있는데 분자량은 크지않은 것으로 추정되었다. 대부분의 공중합체들은 DMF 용액으로부터 유리판위에서 노란색의 단단한 고체상의 필름이 형성되었다.

계면 중합에 의하여 합성된 모든 공중합체들은 DSC 열분석에서 매우 특이한 경향을 보여주고 있다. 그 결과들이 Fig. 2에 나타나 있는데 350 °C 부근에 커다란 발열 피크를 보여주고 있다. 발열은 대개 250 °C 부근에서 시작되어 정점이 350 °C에 이르며 다시 400 °C까지 발열 피크가 지속된다. 발열 피크 이전에 공중합체의 용융점 및 유리전이온도의 유무를 확인하기 위하여 발열 피크 이전의 200 °C까지 가열 후 다시 냉각한 다음 2차 scanning한 후 확인하였으나 나타나지 않았다. 중합체 6과 7을 제외하고는 용융 및 연화온도가 없는 것은 중합체가 모두 방향족 구조를 가지고 있어서 포함한 rigid backbone에 의해 용융점이 경화온도보다 높게 나타나기 때문이다. 이 경우 경화가 진행된 상태에서는 용융점의 관찰은 불가능하게 되고 용융점은 나타나지 않은

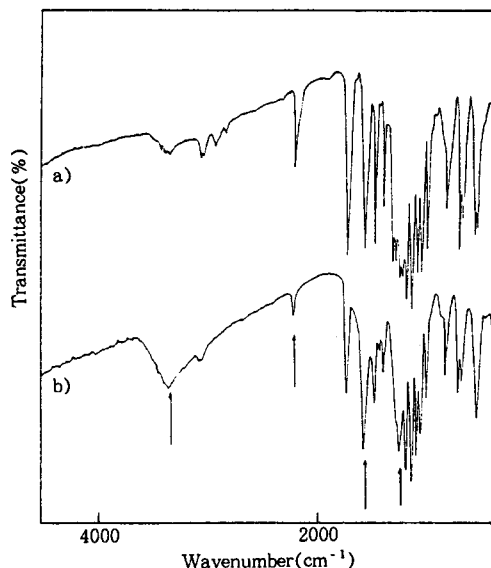


Figure 1. Superimposed IR spectra of polymer 11 with 1 to 1 molar ratio of 2 and terephthaloyl chloride with the disodium salt of 4,4'-sulfonyl diphenol after a) 0 h and b) 0.5 h at 320 °C under vacuum.

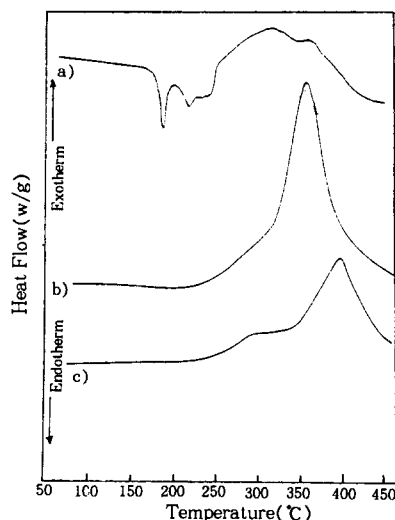


Figure 2. DSC thermograms of polymers a) 6, b) 10, and c) 13 obtained with a heating rate of 10 °C/min under nitrogen.

것으로 보여진다. 중합체 6과 7은 주쇄에 유연한 알킬기를 가지고 있어서 둘 또는 그 이상의 연속적인 흡열 피크가 관찰되는데 이는 여러가지 상의 결정

영역의 용융에 기인하는 것으로 볼 수 있다.

Fig. 3에 보여진 DSC 열분석과 열중량분석의 비교가 되어 있는데 발열 피크에서 중량감량이 거의 일어나지 않고 있음을 알 수 있다. 이것은 dicyanovinyl기를 가진 폴리아릴레이트가 가열에 의하여 분해함이 없이 경화가 일어난다는 것을 의미한다. 또한 이 발열 피크는 공중합체를 350 °C까지 가열한 후 다시 2차 scanning을 실시할 때 사라지고 나타나지 않는다는 것이다. 이것은 350 °C까지 가열시 반응성 dicyanovinyl기가 모두 경화되어 변화하였기 때문에 2차 scanning시 나타나지 않는다. 또한 320 °C에서 진공 앰플에서 열처리된 중합체는 대부분 질은 갈색으로 변하며 열처리된 잘 용해되었던 용매에 전혀 녹지 않거나 용해도가 감소하는 성질을 보여 준다.

대부분의 중합체가 열분해가 시작되는 온도는 대략 380 °C이며 400 °C에서 매우 적은 중량 감량을 보여 준다. 모든 공중합체들은 분자량이 그리 크지는 않지만 비교적 좋은 열안정성을 보여주고 있다. 이러한 열중량 분석 결과가 Fig. 4와 Table 2에 나타나 있다. 폴리아릴레이트는 방향족 고리의 반복된 구조로 인하여 좋은 열안정성을 보여준다. 중합체 6과 7의 경우 500 °C에서의 잔사량은 다른 방향족 디올을 사용한 중합체에 비하여 작은 값을 보여주고 있지만 열에 쉽게 분해될 수 있는 알킬 단위만을 가지고 있는 다른 중합체와 비교하여 열안정성이 크게 증진된 것으로 보여진다. 특히 중합체 8, 11 그리고 13의 경우 400 °C이하에서 전혀 분해가 되지 않는 열안정성을 보여주고 있으며 그 밖의 다른 중합체들도 90%이상의 높은 잔사량을 보여준다. 그러나 400 °C를 지나 급격한 분해가 시작되어 500 °C에서 잔사량은 80%

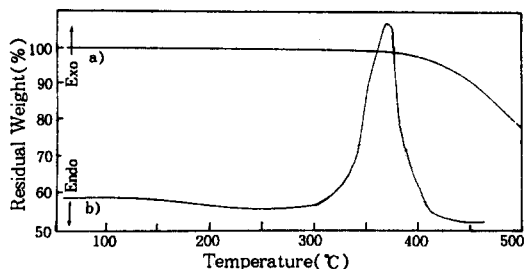


Figure 3. a) TGA trace and b) DSC thermogram of polymer 8 obtained from an equimolar ratio of 2 and terephthaloyl chloride with 4,4'-thiodiphenol.

전후의 값을 보여준다. 공중합체는 dicyanovinyl기만 이루어진 poly(enaryloxynitriles)보다는 적게 나타나고 있지만 순수한 폴리아릴레이트보다 향상된 열안정성을 보여주고 있다.

앞서 언급한 발열 피크가 순수한 dicyanovinyl기의 화학적 변화에 의한 것인가를 알아보기 위하여 DSC와 TGA 열분석 그림을 함께 겹쳐 보았는데 발열이 시작되는 250-400 °C사이에서 어떠한 열중량 감소도 발견할 수 없었다. 이는 경화시 휘발성 부산물의 방출없이 경화 반응이 진행됨을 의미한다. 그러나 중합체 5, 9, 10 그리고 12의 경우 400 °C부근에서 약 10%정도의 중량 감량을 보여주지만 DSC상의 발열이 모두 분해에 의한 것으로 보여지지 않는다.

Dicyanovinyl기를 가진 중합체의 가열 후의 화학적 구조 변화에 대한 연구는 그동안 Moore에 의하여 많이 진행되었다.^{6,7,18} Poly(enaminonitriles)의 경우 모델 화합물의 연구에 의하여 분자내 환화 반응을 통

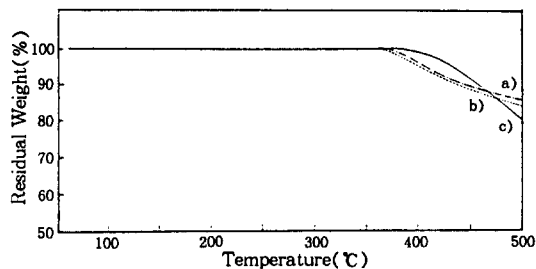


Figure 4. TGA traces of polymers a) 5, b) 10, and c) 13.

Table 2. Thermal Properties of Polyarylates Obtained from Terephthaloyl Chloride and *p*-Bis(1-chloro-2,2-dicyanovinyl)benzene (2) with the Disodium Salt of Diphenols

Polymer	Diol	Exo (°C)	Endo (°C)	10Wt. % Loss (°C)	Residual Weight (%) 400°C	Residual Weight (%) 500°C
5	BPA	342	-	428	93	84
6	1,6-HBH	350	186/215	375	79	54
7	1,5-PP	329	190/205	382	87	61
8	4,4'-TP	374	-	465	97	74
9	1,5-DHN	357	-	400	90	78
10	4,4'-BP	370	-	405	91	83
11	4,4'-SDP	343	-	460	97	70
12	4,4'-DBP	363	-	410	92	73
13	PP	395	-	450	98	78

한 amino-cyano quinoline 화합물의 생성이 확인되었으나 그 비율은 그리 많지 않으며 대부분 극성이 큰 dicyanovinyl기의 분자간 가교 결합이 주로 일어나는 것으로 추정하고 있다.^{6,7}

그러나 poly(enaryloxynitriles)의 열경화 반응에 관하여 화학적 반응 경로가 제시된 바는 없으나 다른 반응성 관능기에서와 유사하게 분자간 가교 결합으로 진행될 것으로 추정된다. 이러한 반응 경로를 뒷받침하기 위하여 중합체 시료를 340 °C에서 30분간 열처리한 시료의 적외선 스펙트럼 (Fig. 1b)에서 2220 cm^{-1} 부근의 $\text{C}\equiv\text{N}$ 결합에 해당하는 피이크가 현저히 줄어들며 1500~1600 cm^{-1} 부근의 피이크가 강해지고 또한 넓어진다. 또한 3300 cm^{-1} 부근에 약한 피이크가 나타나는데 이것으로 가교에 의한 $\text{C}=\text{N}$ 결합의 생성으로 추정된다.

그 밖에 유전상수, 경화 후 정도 및 기계적 물성 및 다른 물리적 성질에 대하여 연구를 진행하고 있다.

결 론

1. Dicyanovinyl기를 포함하는 여러 종류의 폴리 아릴레이트를 다양한 화학 구조를 가진 방향족 디올과 terephthaloyl chloride 그리고 2를 제면 공중합하여 합성하였다.

2. 모든 중합체들은 polar aprotic 용매인 DMF, DMSO, DMAc 그리고 NMP에 80 °C까지 가열하면 잘 용해하였으나 아세톤 및 THF에는 전혀 녹지 않았다.

3. 중합체의 화학 구조 분석에서 아릴레이트와 enaryloxynitrile 단위의 구성비는 거의 1 : 1이었으며, 고유 점도는 0.24-0.42 dL/g로 DMF 용액으로부터 단단한 고체 막이 형성되었다.

4. 중합체들의 유리전이온도 및 용점은 관찰되지 않았으며 350 °C 부근에서 정점으로 나타나는 발열 피이크를 보여 주었는데 이는 dicyanovinyl기의 화학적 변화를 나타내고 있다.

5. 열중량분석에서 일부 중합체들 8, 11, 13은 400 °C까지 전혀 분해가 일어나지 않았으며 대부분의 중합체들의 500 °C에서 잔사량은 80% 내외를 보여 주었다.

감사의 글: 본 연구는 1995년도 교육부 신소재 연구지원(Ministry of Education Research Fund for Advanced Material)에 의하여 이루어 졌음.

참 고 문 헌

1. B. L. Dickinson, "Polyarylate, Modern Plastics Encyclopedia", Vol. 59(10A), McGraw-Hill, New York, 1982.
2. A. J. Conix, U. S. Pat. 3, 216, 970 (1965).
3. S. C. Temin, "Interfacial Synthesis", Vol. 11, Marcel Dekker, Inc., New York, 1977.
4. K. Wallenfels, K. Friedrich, and J. Rieser, *Angew. Chem. Int., Ed. Engl.*, **15**, 261 (1976).
5. H. S. Moon, S. T. Kim, and M. S. Gong, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **12**, 591 (1991).
6. J. A. Moore and D. R. Robello, *Macromolecules*, **22**, 1084 (1989).
7. J. A. Moore and P. G. Mehta, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **63**, 351 (1990).
8. H. S. Moon, J. S. Kim, C. B. Kim, and M. S. Gong, *Polym. J.*, **25**, 193 (1993).
9. J. C. Shin, T. M. Kim, and M. S. Gong, *Macromolecules*, **28**, 2212 (1995).
10. M. S. Gong, B. G. Kim, H. G. Cho, and S. H. Choi, *Macromolecules*, **26**, 6654 (1993).
11. M. S. Gong, B. G. Kim, and Y. S. Kim, *Polym. J.*, **26**, 1910 (1994).
12. M. S. Gong, S. T. Kim, and H. S. Moon, *Macromolecules*, **25**, 7392 (1992).
13. G. Gally, P. Nieri, and C. K. Ober, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **3**, 543 (1982).
14. S. H. Moon, S. J. Lee, J. B. Kim, and M. S. Gong, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **15**, 1809 (1994).
15. D. R. Robello, Ph. D. thesis of Rensselaer Polytechnic Institute (1986).
16. Z. K. Brzozowski, J. Dubczynski, and J. Petrus, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A 13**, 875 (1979).
17. H. B. Tsai and Y. D. Lee, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **25**, 1505 (1987).
18. S. Y. Kim, P. G. Mehta, and J. A. Moore, *Macromolecules*, **26**, 3504 (1994).