

커플링반응에 의한 고분자의 합성

안 준 환 · 신 동 철 · 김 윤 희 · 권 순 기

서 론

지난 반세기 동안 수많은 반응들이 polyester, polyamide, polyether, polycarbonate, polysulfone 등의 고분자 합성에 응용되어져 왔다. 이들 반응의 대부분은 이 특집의 다른 분야에서 심도 있게 다루어질 것이다. 커플링반응은 단량체의 합성은 물론 고분자 합성분야에서도 광범위하게 이용되어 왔으며 그 종류 또한 매우 다양하다. 넓은 의미에서는 고분자 합성 반응자체가 커플링반응이지만 본 주제에서 주로 다룰 내용은 탄소-탄소, 탄소-산소 및 탄소-황의 커플링반응에 의해 합성되는 고분자, 특히 전기 및 광학특성 고분자, dielectric 특성을 갖는

기능성 고분자와 high T_g 를 갖는 엔지니어링 플라스틱의 합성에 초점이 맞추어 질 것이다. 그리고 이 특집이 고분자 합성에 관련된 총설이므로 본 주제도 단량체의 합성보다는 고분자 합성반응을 위주로 할 것이다.

C-C 커플링에서는 크게 polyarylenes, poly(arylene-vinylene)s 및 poly(arylene-ethynylene)s의 합성반응, C-O 커플링에서는 Caustic process, Carbonate process, 상전이 촉매를 이용한 방법, silylated diphenols과 방향족 dihalide와의 반응, C-S 커플링에서는 황의 알칼리 금속염과 방향족 dihalide와의 반응, dithiol과 방향족 dihalide와의 반응 등으로 나누어 설명될 것이다.



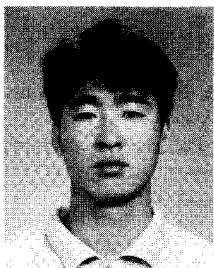
안준환

1989~ 경상대학교 고분자공학과
1994 (공학사)
1997~ 경상대학교 고분자공학과
현재 (석사과정)



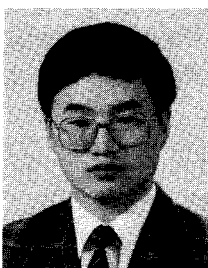
김윤희

1982~ 부산대학교(학사)
1986
1986~ 한국과학기술원 화학과
1990 (석·박사)
1995~ M.I.T 화학과·재료공학과
1996 (Post. Dr.)
1996~ 부산대학교 사범대학 과학교육
현재 연구소 연구원



신동철

1989~ 경상대학교 고분자공학과
1996 (공학사)
1996~ 경상대학교 고분자공학과
현재 (석사과정)



권순기

1978~ 서울대학교 화학교육과(학사)
1982
1982~ 한국과학기술원 화학과
1987 (석·박사)
1995~ M.I.T 화학과·재료공학과
1996 Research associate
1987~ 경상대학교 고분자공학과 부교수
현재

Synthesis of Polymer by Coupling Reaction

경상대학교 고분자공학과 및 항공기부품기술연구소(Jun Whan Ahn, Yun Hi Kim, Dong Cheol Shin, Soon-Ki Kwon, Department of Polymer Sci. & Engineering and RRCAPT, Gyeongsang National University, Chinju, Gyeongnam 600-701, Korea)

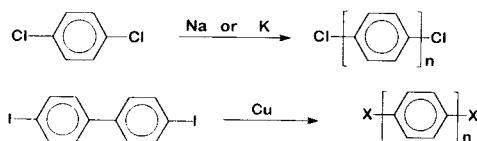
1. 탄소-탄소 커플링에 의한 고분자의 합성

1.1 C-C 커플링에 의한 Polyarylenes의 합성

Polyarylenes에는 poly(phenylene) 및 그 유도체, polythiophene, polypyrrole 등의 poly(heterocycle) 및 그 유도체 등이 있다. 이들 중 polyphenylene은 열안정성, 산화안정성, 높은 T_g , 전기특성 및 광학 특성으로, poly(heterocycle)s는 전기전도성 및 전기발광특성으로 인하여 많이 연구되어지고 있다. Polyarylene의 합성반응은 Wurtz-Fittig 반응 및 Ullmann 반응과 같이 방향족 dihalide와 금속만을 이용한 커플링 반응, 전기 및 화학물에 의한 oxidative coupling, Suzuki 반응 및 Stille 반응과 같은 전이금속 촉매를 이용한 방법 등이 있다. 이중 전기 및 화학물에 의한 oxidative 커플링은 본 총설의 전기화학적 중합에서 다루어질 것이므로 여기서는 생략하도록 하겠다.

1.1.1 Wurtz-Fittig 및 Ullmann 반응

방향족 dihalide와 구리 또는 나트륨과 같은 금속을 반응시켜 polyarylene을 제조하는 방법은 간단하지만 고분자량의 중합체를 얻지 못하고 중합도가 3-7 정도의 oligomer만 얻어진다는 단점이 있어 현재 거의 이용되고 있지 않다.^{1,2}

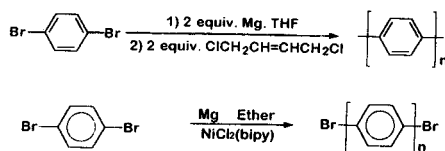


Scheme 1

1.1.2 Nickel 촉매에 의한 커플링반응

할로겐화 방향족 화합물로부터 제조된 Grignard 시약, 유기아연 화합물, 유기리튬 화합물 등의 유기금속 화합물을 (2,2-bipyridyl-N,N') dichloronickel[$\text{NiCl}_2(\text{bipy})$]이나 bis(acetylacetonato)nickel[$\text{Ni}(\text{acac})_2$]과^{3,4} 같은 전이금속 촉매하에서 할로겐화 아릴과 반응시키면 높은 수율로 커플링반응을 일으킨다. 전이금속 복합체는 cross-커플링에 있어서 매우 효과적이며 대부분의 경우 메커니즘에 대해서는 설명되어 있지 않지만 일반적으로 중간체를 통해 2개의 전자가 산화, 환원을 반복하는 것으로 알려져 있다.⁵ 이 촉매를 사용하여 *p*-dichlorobenzene의 mono-Grignard 시약을 중합하면 poly(*p*-phenylene) (PPP)이 높은 수율로 얻어진다. 유기촉진제(CCl_2 , FCClF_2 , $\text{CH}_2\text{ClCH}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$)를⁶ 이용한 Grignard 중합의 경우 고분자량의 PPP($m.p > 500^\circ\text{C}$)가 얻어지지만 불용성의 분말이 얻어지는 단점이 있다.⁷

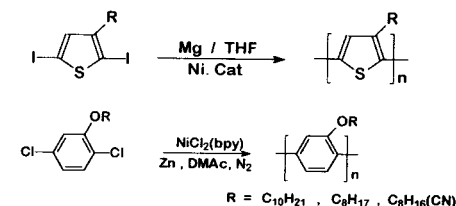
최초의 polythiophene의 합성은 1883년에 합성되었지만 유기용매에는 녹지 않았다. 그 이후 Yamamoto 등



Scheme 2

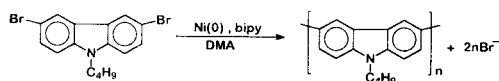
에 의해 2,5-bromothiophene으로부터 제조된 Grignard 시약을 사용하여 polythiophene의 합성이 최초로 보고되었던 후 많은 연구가 진행되었다. 그러나 poly(thiophene)의 경우도 분자량이 높을 경우 용해도가 떨어져 분말로 얻어진다.

용해도와 가공성의 향상을 위해서 PPP의 경우, 2-, 5- 위치에 알킬이나 alkoxy 유도체를 도입하며, polythiophene의 경우 3-, 4- 위치에 alkyl이나 aryl 유도체를 도입한다. 3- 위치에 치환된 polythiophenes은 head-to-tail(HT) 및 head-to-head(HH)의 불규칙한 다른 형태의 regioisomer가 얻어지므로 용해도가 더욱 좋아진다. 이 방법에 의해 합성된 PPP 및 polythiophene 유도체의 종류는 아래 그림과 같다.^{5,8-11}



Scheme 3

최근 니켈 촉매를 이용한 커플링반응으로 N-butyl-3,6-dibromocarbazole을 아래와 같이 중합하였다.^{12,13}

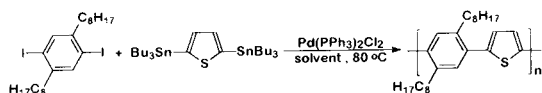


Scheme 4

1.1.3 Stille 반응

Pd촉매를 이용한 Stille 반응은 functional group을 가진 공액형 고분자를 합성하는데 이용된다. 이 반응의 장점은 온화한 반응조건에서 높은 수율로 고분자를 합성할 수 있다는 것이다. $\text{pd}(0)$ 를 이용하는 경우 사용되는

용매가 촉매를 안정화시키고 합성된 고분자를 용해시킬 수 있을 때 분자량이 높은 고분자가 얻어진다.¹⁴



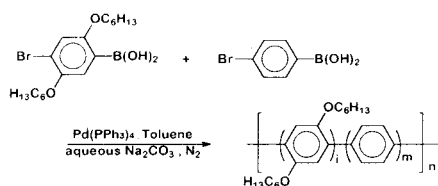
Scheme 5

만약 Pd(II)촉매가 사용되면 distannyl 단량체의 정확한 당량비를 맞추어야 높은 분자량의 고분자를 얻을 수 있으며, 일반적으로 전자가 풍부한 distannyl 모노머와 전자가 부족한 dihalide(ditriflate)의 모노머를 반응시킬 때 상대적으로 큰 분자량의 고분자가 얻어진다. Stille 반응은 전기전도성 고분자, 전기발광성 고분자, 공액형 액정 고분자(conjugated LCP) 및 공액형 광광성 고분자(conjugated photorefractive polymer) 등의 합성에도 이용된다.¹⁵⁻¹⁸

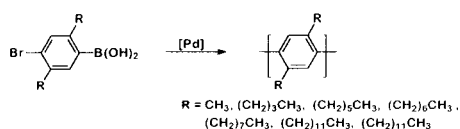
1.1.4 Suzuki 반응

Stille 커플링반응과 arylboronic acid를 사용하는 Suzuki 반응은 비대칭성 biaryl을 합성하는데 매우 유용하다. Suzuki 커플링은 end-capping을 해야 하고 부반응이 고분자 성장반응을 방해하는 문제가 있지만, 양성자를 갖는 극성 용매, 특히 물에 의해서도 큰 영향을 받지 않으며, 에스테르, 시안기, 니트로기, carboxylic acid 등의 여러가지 functional 그룹을 가진 단량체에도 적용이 가능하며, 무독성의 부산물을 만든다는 장점이 있다. 고분자량의 polyarylene을 얻기 위해서는 높은 촉매 활성과 효율, 특이성을 가진 촉매 시스템이 요구되어진다.¹⁹

PPP는 용해되기 어렵기 때문에 알콕시기나²⁰ alkyl기가²¹ 치환된 단량체를 사용함으로써 유기용매에 쉽게 용해할 수 있는 고분자를 만들 수 있다.

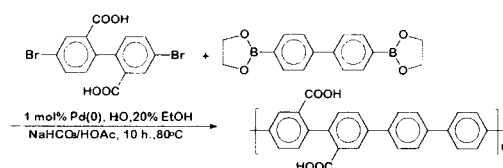


a : l=2, m=1 ; b : l=1, m=0



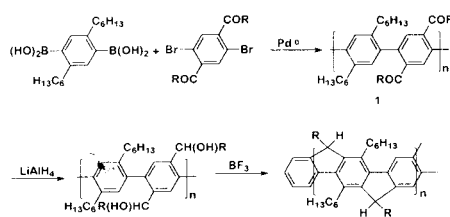
Scheme 6

Novak 등은 carboxylic acid를 갖는 단량체를 사용하여 아래와 같은 구조를 가져 물에 용해할 수 있는 분자량이 50,000 정도인 고분자를 합성하였다고 보고하였다.²²



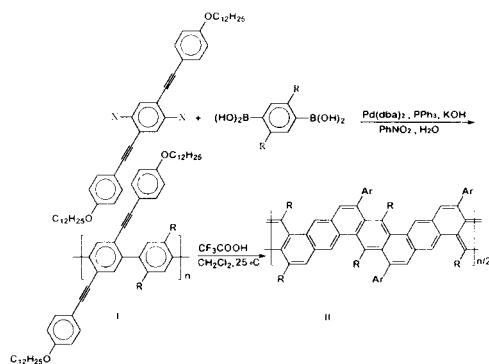
Scheme 7

한편, 사다리형 방향족 고분자를 합성하는 데에도 Suzuki 반응이 이용될 수 있다. Suzuki 반응은 ketone기와 무관하게 반응하므로 ketone기를 갖는 이브롬화 화합물과 diboronic acid를 사용하여 교차 Suzuki 반응을 시키면 아래와 같은 구조의 고분자 1이 합성된다. LiAlH₄로 고분자 1을 환원하고 BF₃촉매를 사용하여 고리화시키면 완전히 가용성이며, double-strand를 갖는 poly(fluoreneacene)s이 만들어진다.^{23,24}



Scheme 8

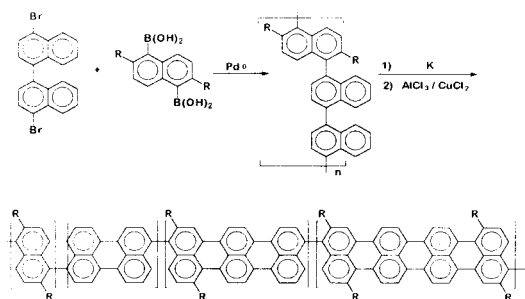
T. M. Swager 등은 Suzuki 반응을 이용하여 THF, CH₂Cl₂, CHCl₃ 등의 유기용매에 완전히 용해하는 rib-bon형 graphite를 합성하였다. 이는 diarylacetylene이 접한 방향족 핵과 쉽게 고리화 반응을 일으키는 것을 이용한 것으로 분자량은 약 45,000~50,000(g/mole)에



Scheme 9

달렸다.²⁵

또 다른 형태의 사다리형 고분자는 다음과 같은 반응에 의하여 합성될 수 있다. Suzuki 반응을 이용하여 polynaphthalenes을 합성한 후 $AlCl_3$ 를 사용하여 고리화시키면 quaterarylene 단위를 가진 사다리형 구조의 가용성 고분자가 합성된다.²⁶ 이 반응에서 완전한 cyclization은 불가능하다.



Scheme 10

Suzuki 반응은 이외에도 전도성 고분자, polyimide, polyketone 등의 합성에도 응용되고 있다.^{27,28}

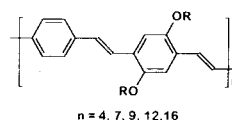
1.2 C-C 커플링에 의한 Poly(arylene-vinylene) (PAV)의 합성

PAV 및 그 유도체들은 도핑에 의해 높은 전기전도도, 광전도도, 높은 3차 비선형 성질, 전기발광 등의 성질을 나타내는 흥미로운 고분자의 한 종류이다. Wittig 반응이나 McMurry 축합과 같이 PPVs를 합성하는 방법이 개발되어져 왔지만 이러한 접근은 PPV가 유기용매에 녹지 않기 때문에 높은 분자량의 고분자를 합성하지 못한다.²⁹ 그래서 많은 연구자들은 가공할 수 있는 PPV를 합성하는데 초점을 맞추어 연구해 왔다. Wessling route에 의한 중합이나 환상 화합물의 methathesis 중합에 의한 방법은 모두 열에 의한 제거반응을 거친다.³⁰ 이러한 전구체에 의한 합성방법은 불완전한 제거반응과 산화반응과 같은 부반응에 의한 결함을 생성한다. 이러한 결함은 고분자가 전기 및 광특성 고분자로 사용될 때 치명적인 약점으로 작용할 수 있다. Poly(phenylene vinylene)(PPV)를 포함하는 PAV의 합성방법에는 여러가지가 있으나 sulfonium polyelectrolyte precursor를 이용하는 Wessling route에 의한 중합은 국내의 여러 총설에서 이미 많이 다루어진 것이므로 여기서는 언급하지 않겠다.

1.2.1 Heck 반응

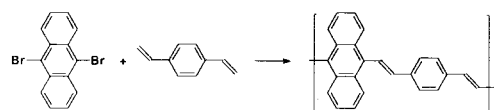
최근에 PPVs와 그 유도체를 만드는 방법으로 Heck 반응이 많이 이용되고 있다. 이 방법은 다른 방법과 비교해서 온화한 반응조건으로 높은 분자량과 명확한 구조를 가진 고분자를 합성할 수 있다. 또한 다양한 단량체들을

반응시킬 수 있으므로 여러가지 기능성기를 갖는 PPV 유도체 등을 합성하는 데에도 유용하다.³¹⁻³³ Heck 반응은 배위자는 물론 입체 장애에도 영향을 받으며, aryl bromide보다는 aryl iodide가 더 반응성이 좋다고 알려져 있다. 최근, L. P. Yu 등은 Heck 반응을 이용하여 dialkoxy기가 치환된 PPV를 합성하였다. 이 고분자는 일반적인 예상과는 달리 THF, 클로로포름, 톨루엔과 같은 유기용매에 용해가 가능하며, $\overline{M}_n=10,000$ 이상이었다. 겔가치가 $n=16$ 보다 작을 때에는 160~230 °C 사이의 온도범위에서 가교가 일어났다.³⁴



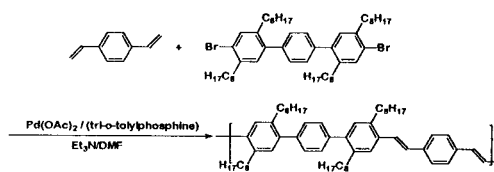
Scheme 11

Weitzel 등은 Heck 반응을 이용하여 방향족 ring과 quinoid 공명구조간의 낮은 에너지 차이로 인하여 HOMO/LUMO간의 에너지 간격이 작아지도록 하기 위하여^{35,36} anthracene이 도입된 PAV를 합성하였다.



Scheme 12

G. Hadziioannou 등은 이브롬화 terphenylene과 divinylbenzene과의 Heck 반응에 의하여 아래 구조의 고분자를 합성하였다. 이 고분자는 예상과는 달리 phenylene 그룹간의 비틀림 때문에 440 nm에서 photoluminescence를 나타내었다. 분자량은 4,500이었으며 THF, 클로로포름, 톨루엔 등의 유기용매에 쉽게 용해하였다.³⁷

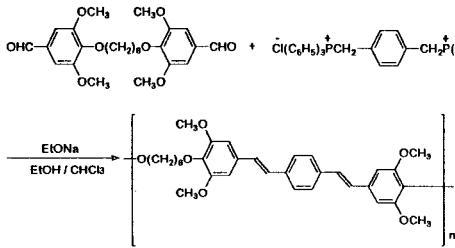


Scheme 13

1.2.2 Wittig 반응

Wittig 반응은 올레핀을 포함하는 고분자를 합성하는 방법으로 올레핀 이성질체를 만들지 않고 carbonyl기를 탄소-탄소 이중결합으로 변환시킬 수 있다. 또한 염기하에서 온화한 반응조건으로도 일어남으로 열이나 압력에

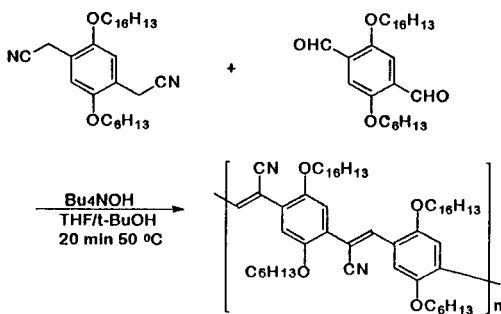
민감한 올레핀을 합성하는데 매우 유용하다. 1,4-xylenebis(triphenylphosphoniumchloride)와 dialdehyde로부터 Wittig 반응을 통하여 아래와 같은 구조의 블록 공중합체가 합성되었다. 이 방법으로 합성된 고분자는 말단기에 알데히드기나 phosphonium염의 분해에 의한 메틸기를 가지며 분자량 또한 수천 정도로 높지 않다.^{38,39}



Scheme 14

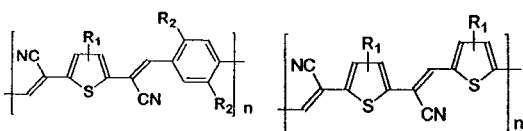
1.2.3 Knoevenagel 반응

R. F. Friend 등은 diacetonitrile과 dialdehyde를 염기성 조건하에 축합하여 cyano-PPV를 합성하였다. 이 고분자는 전자수송능과 전자친화력으로 인하여 높은 외부 양자효율(약 4%)을 갖는 전기발광 고분자로 알려져 있다. 이들 고분자는 반응조건에 따라 부반응에 의한 OH나 COOH기를 말단에 가지고 있어 사용에 제한이 있다.⁴⁰



Scheme 15

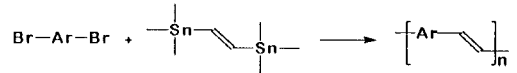
이 방법은 poly(thienylenephenylene vinylene) 공중합체, poly(thienylene vinylene) 공중합체 등의 hetero-aromatics cyanopolymer의 합성에 매우 유용하다.⁴¹



Scheme 16

1.2.4 Stille 반응

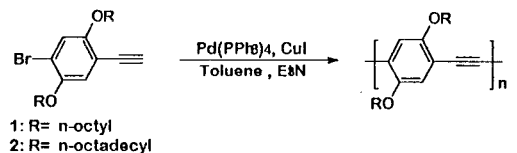
Stille 반응을 이용하여 방향족 dihalide와 1,2-bis(trimethylstannyl)ethylene으로부터 새로운 PAV를 합성할 수도 있다.⁴²



Scheme 17

1.3 C-C 커플링에 의한 Poly(Arylene-ethynylene) (PAE)의 합성

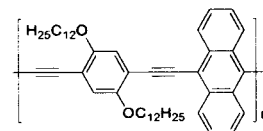
π -Conjugated 고분자의 제조와 화학적, 물리적 성질을 밝히는 것은 최근의 흥미있는 주제이다. π -Conjugated 고분자로는 앞에서 다룬 polyarylene, PAV, PAV와 유사한 형태를 가진 polyaryleneethynylenes(PAE) 등이 특별한 관심을 받아왔다. 특히 ethynylene기를 갖는 고분자는 외부요인에 의해 쉽게 가교화되므로 광 및 전기발광 고분자, 3차 비선형 고분자는 물론 2차 비선형 고분자에서도 이용되고 있다. 이 방법은 주로 Pd 촉매를 이용하여 반응이 간단하고 수율이 높고 고분자량의 중합체를 얻을 수 있다는 장점을 갖는다. 긴 alkyl기나 alkoxy기를 갖는 PAE는 유기용매에 잘 용해하며 높은 3차 비선형광학성질($\chi^{(3)}$)과 강력한 주사슬로 인한 높은 광발광 효율을 나타낸다.⁴³



Scheme 18

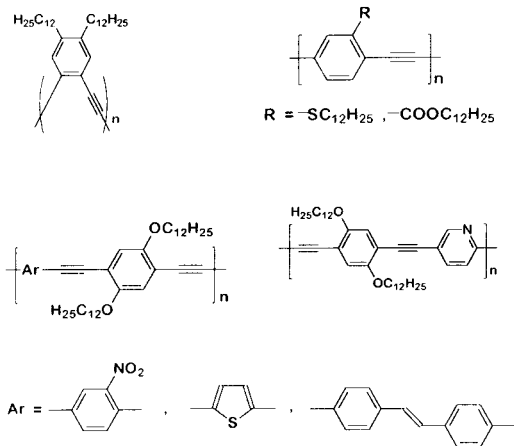
이들 고분자는 삼중결합이 conjugation length를 짧게 하고 exciton이나 exciton-polaron을 구속하기 때문에 PAV와 비교하여 blue shift하며 HOMO/LUMO간의 에너지 간격이 크지게 되고, EL이 확장되는 경향을 나타낸다.⁴⁴

Anthracene과 같은 전자가 풍부한 방향족 고리의 도입은 이러한 삼중결합의 효과를 억제할 수 있다.



Scheme 19

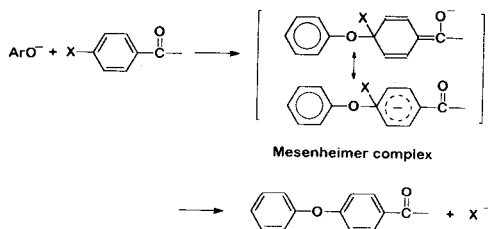
이외에 이 방법에 의해 합성된 고분자는 아래와 같다.^{44,45}



Scheme 20

2. 탄소-산소 커플링에 의한 고분자의 합성

Poly(aryl ether)는 용융과 용액 가공성, 높은 T_g , 강한 기계적 성질을 가지는 engineering thermoplastic이며 PEEK, polysulfone, polyimide(Ultem) 등 이 분야의 많은 고분자들이 상업화되었다. Poly(aryl ether)는 일반적으로 친핵성 방향족 치환반응(S_NAr)에 의해 제조되어지며, 높은 분자량의 고분자를 얻기 위해서는 친핵성 치환반응에 대한 높은 반응성을 가진 방향족 dihalide가 사용되어야 한다. 즉, 할로겐의 o-나 p- 위치에 carbonyl, sulfonyl, heteroaromatic(oxadiazole, triazole, quinoxaline, phthalazine, isoquinoline), imide, amide, azine, CN기 등의 공명형 전자당김체를 갖는 단량체나 perfluorobiphenyl, perfluorobenzene과 같은 유발형 전자당김체를 갖는 단량체가 사용된다. 전자 당김체가 있는 경우 치환반응의 중간체인 Mesenheimer complex가 안정화되어 반응속도가 빨라지게 됨으로 고분자량의 중합체가 쉽게 얻어진다. 이러한 activating기의 유형은 2-2 Carbonate process에서 체계적으로 다루어질 것이다. Leaving group으로는 $-NO_2$, $-F$, $-Cl$, $-OTf$ 등이 있으나 주로 $-F$ 와 $-Cl$ 이 많이 사용된다.

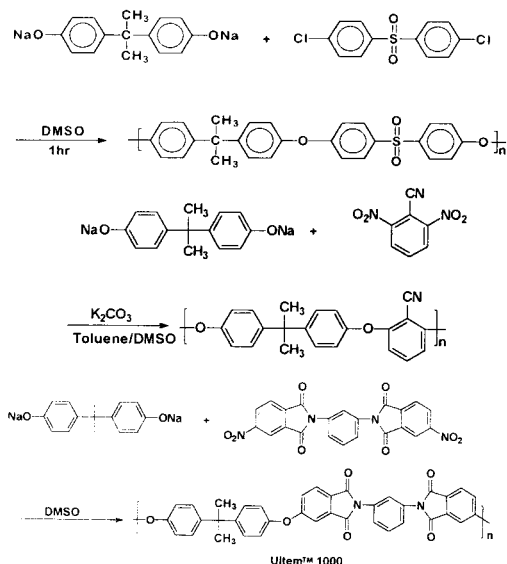


Scheme 21. Ketone기를 갖는 Mesenheimer complex를 통한 polyarylether의 합성.

친핵성 방향족 치환방법에는 bisphenate염과 aromatic dihalide와의 반응에 의해 poly(aryl ether)를 만드는 Caustic process와 염기, 단량체, 용매를 한번에 넣고 반응시키는 Carbonate process, 염기와 상전이 촉매를 사용하는 system, silylated diphenol과 aromatic dihalide, CsF를 사용하는 반응 등이 있으나 반응의 간단함과 값싼 시약을 사용할 수 있다는 장점으로 Carbonate process가 가장 많이 이용되고 있다.

2.1 Caustic Process

이 방법은 bisphenate sodium salt를 만든 후 aromatic dihalide와의 반응에 의해서 poly(aryl ether)를 만드는 방법이다(Scheme 22).⁴⁶ 이 방법은 완전한 무수상태의 bisphenate를 제조하기 힘든 단점이 있으나 반응성이 크기 때문에 고분자량의 중합체를 빠른 시간에 얻을 수 있다.^{47,48}



Scheme 22

2.2 Carbonate Process

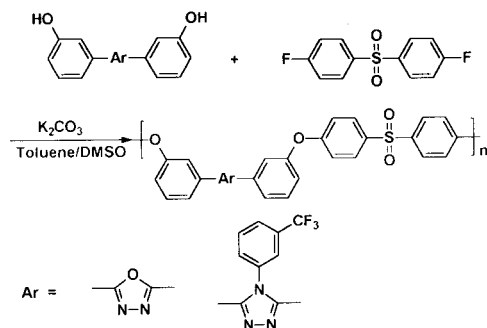
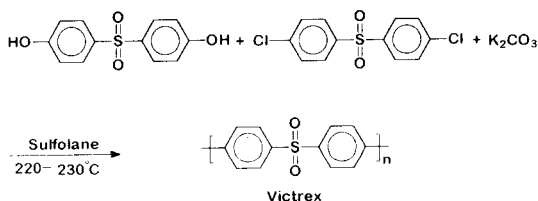
염기로 K_2CO_3 와 같은 carbonate를 사용하여 polyether를 합성할 경우 염기, 단량체, 용매 등을 한꺼번에 넣고 반응을 시키게 된다. 이러한 공정은 Union Carbide사에서 개발된 것으로 bisphenate salt의 분리나 정제없이 고분자량의 polymer를 얻을 수 있다는 장점이 있다. 이러한 장점 때문에 현재 가장 많이 사용되고 있으며 ICI의 polysulfone인 VictrixTM도 이 공정에 의해 생산되고 있다.⁴⁹ 이들은 단량체에 존재하는 전자당김체의 종류에 따라서 공명형 전자당김체를 갖는 단량체와 유발형 전자당김체를 갖는 단량체와의 반응으로 분류될 수 있다.

2.2.1 공명형 전자당김체를 갖는 단량체

공명형 전자당김체는 sulfone기, carbonyl기, 질소를

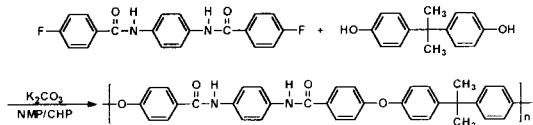
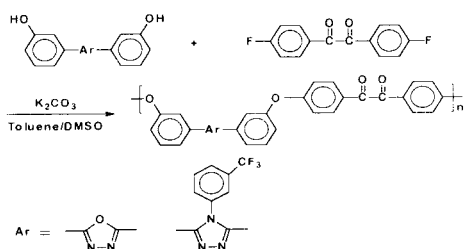
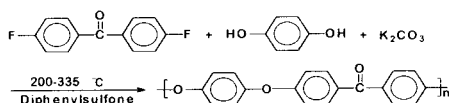
갖는 헤테로 방향족 등으로 나눌 수 있다.

① Sulfone 활성화기를 갖는 단량체와의 반응^{49,50}



Scheme 23

② Carbonyl 활성화기를 갖는 단량체와의 반응^{62,53,54}

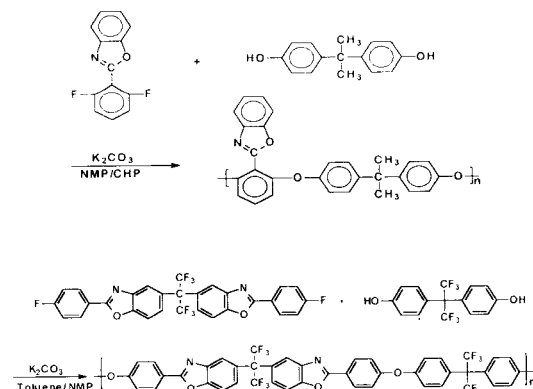


Scheme 24

방향족 친핵성 반응을 촉진시키는 carbonyl기로는 ketone, diketone, amide, imide기 등이 알려져 있다.

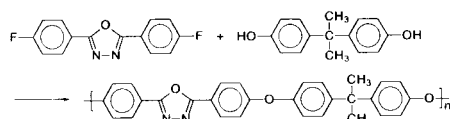
③ 헤테로 방향족 활성화기를 갖는 단량체와의 반응
방향족 친핵성 반응을 촉진시키는 헤테로 방향족은 oxazole, oxadiazole, quinoxaline, isoquinoline 등이 있다.

④ Oxazole 활성화기를 갖는 단량체와의 반응^{55,56}



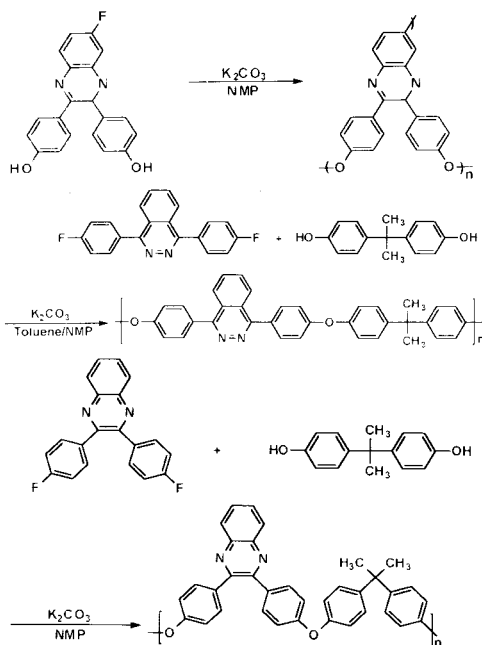
Scheme 25

⑤ Oxadiazole 활성화기를 갖는 단량체와의 반응⁵⁷



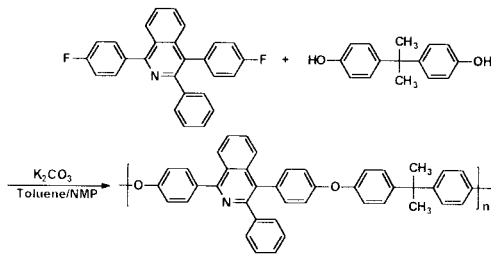
Scheme 26

⑥ Quinoxaline 활성화기를 갖는 단량체와의 반응⁵⁸⁻⁶⁰



Scheme 27

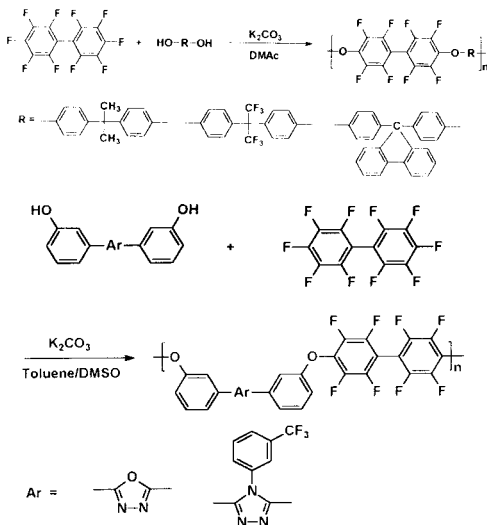
④ Isoquioline 활성화기를 갖는 단량체와의 반응⁶¹



Scheme 28

2.2.2 유발형 전자당김체를 갖는 단량체와의 반응

유발형 전자당김체를 갖는 단량체로는 perfluorophenyl기를 갖거나 할로겐의 o- 위치에 CF₃를 갖는 화합물 등이 있다(Scheme 29).^{62,63}



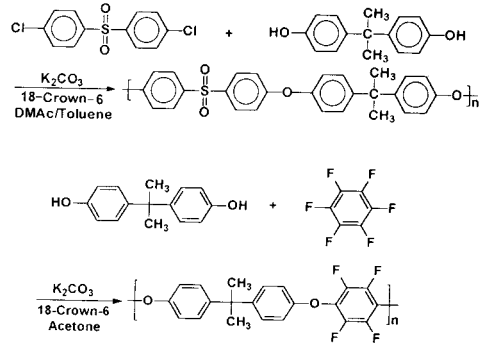
Scheme 29

2.3 상 전이 촉매를 이용한 반응

이 공정은 단량체나 용매의 정제를 필요로 하는 Cautic process나 Carbonate process보다 경제적으로 유리하다. 그러나 이 방법은 반응성이 낮은 aromatic halide의 경우 높은 분자량의 고분자를 얻기 어려운 단점이 있다.^{63,64}

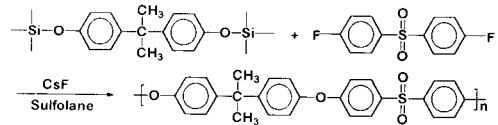
2.4 Silylated Diphenol과 방향족 Dihalide와의 반응

이 공정은 Kricheldorf 등에 의해 개발된 방법으로 silylated된 bisphenol과 전자당김체를 갖는 방향족 dihalide를 CsF 촉매하에서 반응시켜 고분자량의 중합체를 얻는 방법이다. 이러한 중합반응은 부산물로 물이 생성되는 carbonate process와는 달리 휘발성이 큰 fluorotrimethylsilane이 부산물로 생성되므로 제거가 용



Scheme 30

이하며, 고분자의 정제가 쉬운 장점이 있다. 그러나 상대적으로 고가인 silylated된 bisphenol과 CsF, 방향족 difluoride를 사용해야 한다는 단점이 있다.^{65,66,67}



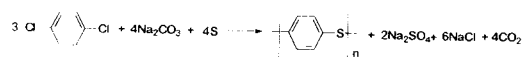
Scheme 31

3. 탄소-황의 커플링에 의한 고분자의 합성

황을 포함하는 고분자는 aliphatic sulfide 및 polysulfide, aromatic sulfide 및 polysulfide가 있으나 여기서는 고무탄성체로 사용되는 전자는 언급하지 않고 뛰어난 기계적, 열적, 전기적 성질 및 화학적 성질 뿐 아니라 자기 소화성을 갖는 후자의 합성반응에 대해서 주로 다루기로 하겠다. Poly(arylene sulfide)는 엔지니어링 플라스틱, 코팅, 사출성형, 필름, 섬유와 복합재료의 모재로서 각광을 받고 있다. 이들은 방향족 dihalide와 황의 알칼리 금속염(Na₂S)으로부터 주로 합성되며 dithiol과 방향족 dihalide와의 반응, 염화thiophenol의 self-condensation 반응 또는 Friedel-Crafts 반응에 의해서도 합성된다.

3.1 황의 금속염과 방향족 Dihalide의 반응

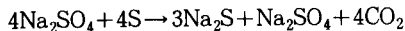
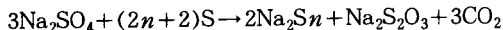
가장 잘 알려진 polyarylsulfide의 제조방법 중의 하나는 알칼리금속 탄산염의 존재 하에서 황과 dihalobenzene을 반응시키는 것으로서 아래와 같다.⁶⁸



Scheme 32

이 중합반응의 수율은 90% 정도이며 그 메카니즘은 아래와 같다.

1. 황화금속의 생성

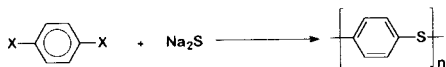


2. 황화금속과 방향족 dihalide의 반응



Scheme 33

이 반응은 상대적으로 간단하지만 반응계에 존재하는 낮은 분자량과 높은 분자량의 고분자를 분리하기가 어렵고, 가지를 가진 고분자가 생성되거나 부분적으로 가교가 된 고분자가 얻어진다. Philips 석유 회사의 연구팀은 이를 개선하여 뛰어난 물성을 갖는 Ryton®을 개발하였다.⁶⁹ PPS는 NMP, HMPA tetramethylurea와 같은 극성 용매에서 황화나트륨과 *p*-dichlorobenzene의 반응으로 합성되며 용매가 NMP인 경우 높은 분자량의 PPS가 얻어졌다.



Scheme 34

이 외에도 황화금속을 이용하는 방법으로는 THF에서 황, 리튬과 *p*-dichlorobenzene을 반응시키는 것으로서 분자량(M_n)이 약 12,000이며 $\chi=2\sim3$ 인 polysulfide가 제조되었다.⁷⁰



Scheme 35

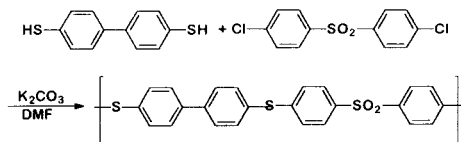
Laakso 등은 이 방법으로 아래와 같은 전도성 고분자를 합성하였다.⁷¹



Scheme 36

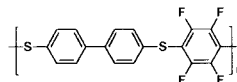
3.2 Dithiol을 이용한 합성

Dithiol은 poly(arylene sulfide)를 얻는데 매우 유용한 시약이나 합성하기 힘들고 비싼 단점이 있다. 이들을 방향족 dihalide와 반응시킴으로서 poly(arylene sulfide)를 쉽게 합성할 수 있다.⁷²



Scheme 37

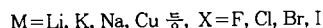
불소화된 poly(arylene sulfide) 역시 상전이 측매에 의해 방향족 dithiol로부터 합성되었다.⁷³



Scheme 38

3.3 할로겐화 Thiophenol의 Self-condensation 반응

Self-condensation 반응은 Lenz 등에 의해서 개발되었으며 반응조건에 따라 가용 또는 불용성의 중합체가 합성된다. 나트륨염에 대한 할로겐의 반응차수는 $\text{I} > \text{B} > \text{F} > \text{Cl}$ 이며 브롬에 대한 금속의 반응차수는 $\text{Li} > \text{Na} > \text{K}$ 이다.⁷⁴ Self-condensation은 반응이 간단하고 정확한 당량을 요구하지 않지만 금속염과 같은 부산물의 제거가 힘들고 단량체의 합성이 어려우므로 현재 사용되지 않고 있다.⁷⁵

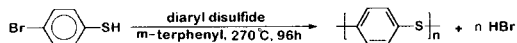


Scheme 39

고온반도성을 나타내는 poly(perfluorophenylene sulfide)도 이 방법으로 합성되었다.⁵¹

3.4 할로겐화 Thiophenol의 라디칼 연쇄중합

최근 A. S. Hay 등은 *m*-terphenylene을 용매로, bis(4-bromophenyl)disulfide를 개시제로하여 270 °C에서 *p*-bromobenzenethiol을 라디칼 중합시킴으로서 PPS를 합성하였다.⁷⁶ 이 공정에서 얻어진 PPS의 분자량은 19,600, 다분산도는 2~8로서 Na_2S 와 dichlorobenzene으로부터 합성되는 기존공정의 분자량 17,000 다분산도 3.0과 비교할 때 전혀 손색이 없다.



Scheme 40

이 외에도 poly(arylene sulfide)를 합성하는 방법으로는 Friedel-Crafts 반응이나 disulfonylchloride와 dithiol과의 반응 등이 있으나 거의 이용되고 있지 않다.

4. 결 론

이상으로 C-C 결합, C-O결합, C-S결합에 의한 고분자의 합성에 대해 알아보았다. 많은 반응들이 C-C 결합, C-O 결합, C-S 결합에 응용되고 있지만 이러한 반응들이 고성능 고분자 및 기능성 고분자들의 합성에 더 많이 적용되기 위해서는 아래의 문제들이 개선되어야 할 것이다.

1. 고분자량의 중합체 합성: 고분자의 분자량은 기계적 물성 및 필름 성형성 등과 밀접한 관계를 가진다. 고분자량의 중합체를 합성하기 위해서는 본질적으로 높은 반응성을 갖는 단량체여야 하며 정확한 화학양론적 당량조절, 용매량 등 반응조건의 조절이 필요하다.

2. 순도가 높은 고분자의 합성: 고분자에 존재하는 불순물은 고분자의 전기 및 광학특성에 치명적 영향을 미치는 경우가 많으므로 정제가 쉬운 고분자의 합성이 필요하다.

3. 부반응이 적은 합성반응의 개발: 고분자를 합성할 때의 부반응은 정확한 당량조절을 방해하며, 고분자의 순도에도 큰 영향을 미치므로 부반응이 적은 고분자 합성반응의 개발이 필수적이다.

참 고 문 헌

1. S. Ozasa, N. Hatada, Y. Fujioka, and E. Ibuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 2610 (1980).
2. J. G. Speight, P. Kovacic, and F. W. Koch, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem.*, **5**, 275 (1971).
3. T. Yamamoto and A. Yamamoto, *Chem. Lett.*, 353 (1977).
4. T. Yamamoto Y. Hayashi, and A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. JPN*, **51**, 2091 (1978).
5. Mitsuru Ueda, Yoshiyuki Miyaji, and Takashi Ito, *Macromolecules*, **24**, 2694 (1991).
6. E. Ibuki, S. Ozasa, Y. Fujioka, M. Okada, and Y. Yanagihara, *Chem. Pharm. Bull.*, **30**, 2369 (1982).
7. S. K. Taylor, S. G. Bennet, I. Khoury, and P. Kovacic, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **19**, 85 (1981).
8. H. Mao and S. Holdcroft, *Macromolecules*, **25**, 554 (1992).
9. R. J. Waltman, J. Bargon, and A. F. Diaz, *J. Phys. Chem.*, **87**, 1459 (1983).
10. D. G. Morroll and J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, 7262 (1975).
11. Y. Yang, Q. Pei and A. J. Heeger, *J. Appl. Phys.*, **79**, 934 (1996).
12. Matura. Alkira and Okamoto. Akio JPN Kokai Tokyo, koho. JP 01,11,129 1989/Jan/13.
13. D. B. Romero, M. Schaer, M. Leclerc, D. Adès, A. Siove, and L. Zuppiroli, *Synthetic Metals*, **80**, 271 (1996).
14. Z. Bao, W. K. Chan, and L. Yu, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 12426 (1995).
15. M. Bochmann, K. Kelly, and J. Lu, *J. Polym. Sci. A*:

- Polym. Chem.*, **30**, 2694 (1992).
16. J. Moore, *Makromol. Chem., Rapid. Commun.*, **13**, 91 (1992).
17. G. A. Deeter and J. S. Moore, *Macromolecules*, **26**, 2535 (1993).
18. M. Rehahn, A. Schlüter, and G. Wegner, *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, **11**, 535 (1990).
19. T. I. Wallow and B. M. Novak, *J. Org. Chem.*, **59**, 5034 (1994).
20. T. I. Wallow and B. M. Novak, *Polymer preprint*, 1991.
21. M. Rehahn, A. D. Schülter, and G. Wegner, *Makromol. Chem.*, **191**, 1991 (1990).
22. W.-X. Jing, A. Kraft, A. B. Holmes, and R. H. Friend etc., *Synthetic Metals*, **67**, 161 (1994).
23. U. Schref and K. Müllen, *Adv. Polym. Sci.*, **123**, 1.
24. U. Schref and K. Müllen, *Macromol. Chem. Rapid Commun.*, **12**, 489 (1991).
25. M. B. Goldfinger and T. M. Swager, *J. Am. Soc.*, **116**, 7895 (1994).
26. J. M. Tour and J. J. S. Lamba, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 4935 (1993).
27. Y. Hoshino, N. Miyama, and A. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 3008 (1988).
28. F. Helmer-Metzmann, M. Rehahn, L. Schmitz, et al., *Makromol. Chem.*, **193**, 1847 (1992).
29. G. Kossmehl and J. Wallis, *Makromol. Chem.*, **183**, 331 (1982).
30. V. P. Conticello, D. L. Gin, and R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 9708 (1992).
31. R. B. Lenz, C. C. Han, and M. Lux, *Polymer*, **30**, 1041 (1989).
32. D. Braun and A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 1991 (1982).
33. N. C. Greenham, S. C. Moratti, D. D. C. Bradley, et al., *Nature*, **365**, 628 (1993).
34. Z. N. Bao, Y. M. Chen, R. B. Cai, and L. P. Yu, *Macromolecules*, **26**, 5281 (1993).
35. H. P. Weitzel, A. Bohnen, and K. Mullen, *Makromol. Chem.*, **191**, 2815 (1990).
36. U. Scherf and K. Mullen, *Synthesis*, 23 (1992).
37. A. Hilberer, H. J. Brouwer, and G. Hadziioannou etc., *Macromolecules*, **28**, 4525 (1995).
38. Z. Yang, I. Sokolik, and F. E. Karasz, *Macromolecules*, **26**, 1189 (1993).
39. Z. Yang, I. sokolik, and F. E. Karasz, *Macromolecules*, **26**, 1188 (1993).
40. S. C. Moratti, R. H. Friend, and A. B. Holmes etc., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 328 (1994).
41. S. C. Moratti, A. B. Holmes, D. R. Baigent, R. H. Friend, N. C. Greenham, J. Grüner, and P. J. Palmer, *Synth. Met.*, **71**, 2117 (1995).
42. J. W. Park, J. H. Lee, H. K. Kim, and S. K. Choi, *Polym. Prepr.*, **36**(2), 259 (1995).
43. A. P. Davey, S. Elliot, Orla O'Connor, and W. Blau, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995.
44. K. Tada, M. Onada, M. Hirohata, T. Kawai, and K. Yoshino, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, 251 (1996).
45. M. Moroni and J. Le Moigne, *Macromolecules*, **27**, 562 (1994).
46. R. X. Johnson, A. G. Farnham, and R. A. Clendinning,

- J. P. S. Polym. Chem.*, **5**, 2375 (1967).
47. T. Takekoshi, J. G. Wirth, and D. R. Heath, J. E. Kochanowski, J. S. Manello, and M. J. Webber, *J. P. S. Polym. Chem. Ed.*, **18**, 3069 (1980).
48. D. M. White, T. Takekoshi, F. J. Williams, H. M. Relles, P. E. Donahue, H. J. Klopfer, G. R. loucks, J. S. manello, R. O. Matthews, and R. W. Schluez, *J. P. S. Polym. Chem. Ed.*, **19**, 1635 (1981).
49. R. Viswanathan, B. C. Johnson, and J. E. McGrath, *Polymer*, **25**, 1827 (1984).
50. M. Strukel, T. M. Milleer, F. Papadimitrakopoulos, and S. Som, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 11976 (1995).
51. H. Kawazura and T. Taketomi, *J. P. S. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **10**, 265 (1972).
52. M. B. Cinderey and J. B. Rose, U.S. Patent 4176222.
53. M. Strukel, T. M. Milleer, F. Papadimitrakopoulos, and S. Som, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 11976 (1995).
54. M. Cucas, P. Brock, and J. L. Hedrick, *J. P. S. Polym. Chem.*, **31**, 2179 (1993).
55. J. L. Hedrick, H. Johnson, and K. R. Carter, *Macromolecules*, **28**, 4340 (1995).
56. J. G. Hilborn, J. W. Labadie, and J. L. Hedrick, *Macromolecules*, **23**, 2854 (1990).
57. J. L. Hedrick and R. Twieg, *Macromolecules*, **25**, 2021 (1992).
58. M. Strukelj, J. C. Hedrick, J. L. Hedrick, and R. J. Twieg, *Macromolecules*, **29**, 8543 (1996).
59. R. Singh and A. S. Hay, *Macromolecules*, **25**, 1025 (1992).
60. S. A. Jenekhe, *Macromolecules*, **26**, 4833 (1993).
61. R. Singh A. S. Hay, *Macromolecules*, **25**, 1033 (1992).
62. M. Strukel, T. M. Milleer, F. Papadimitrakopoulos, and S. Som, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 11976 (1995).
63. F. Mercer, T. Goodman, J. Wojtowicz, and D. Duff, *J. P. S. Polym. Chem. Ed.*, **30**, 1767 (1992).
64. D. J. Gerb, R. F. Williams, R. Kellman, and J. L. Morgan, *Polymer Preprints*, **22**, 385 (1981).
65. H. R. Kricheldorf and G. J. Bier, *J.P.S. Polym. Chem.*, **21**, 2283 (1983).
66. H. R. Kricheldorf and G. J. Bier, *Polymer*, **25**, 1151 (1984).
67. H. R. Kricheldorf and P. Jahnke, *Makromol. Chem.*, **191**, 2027 (1990).
68. A. D. Macallum, *J. Org. Chem.*, **13**, 154 (1948).
69. J. T. Edmonds and H. W. Hill, U.S.Pat. 3,354,129 (1963) (Phillips Petr.).
70. J. F. Boscato, J. M. Catala, F. Clouet, and J. brossas, *Polym. Bull.(Berlin)*, **4**, 357 (1981).
71. J. Laakso, J. E. Oesterholm, and J. J. Lindberg, *Polym. Bull.(Berlin)*, **18**, 195 (1987).
72. A. L. Baron and D. R. Blank, *Makromol. Chem.*, **140**, 83 (1970).
73. R. Kellman, J. C. Mcpheeters, D. J. Gerbi, R. F. Williams, and R. B. Bates, *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc.*, **22**, 383 (1981).
74. R. W. Lenz and C. E. Handlovits, *J. Polym. Sci.*, **43**, 167 (1960).
75. H. Kawazura and T. Taketomi, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **10**, 265 (1972).
76. Y. Ding and A. S. Hay, *Macromolecules*, **30**, 1849 (1997).