

## 고강도 엔지니어링 플라스틱재료의 합성 - I. Palladium-catalyzed CO Insertion 반응에 의한 진방향족 Polyamides와 Polyester의 합성 -

전 창 립 · 박 상 복\* · 박 내 정\* · 염 성 배

홍익대학교 공업화학과, \*화학공학과  
(1992년 9월 7일 접수, 1992년 11월 2일 채택)

### Synthesis and Characterizations of Polyamides and Polyester Prepareds by Palladium-catalyzed CO Insertion Reaction

Chang Lim Jun, Sang Bok Park\*, Nae Joung Park\*, and Sung Bai Yum

Department of Industrial Chemistry, and \*Department of Chemical Engineering,  
Hong Ik University, Shinanri 34, Jochiwon, Yungi-goun, Chungnam, Korea

(Received September 7, 1992, Accepted November 2, 1992)

**요 약 :** Palladium 촉매에 의한 CO Insertion Heck reaction을 고분자 중합에 응용하여 가공성이 좋은 고강도 엔지니어링 플라스틱으로 응용 가능한 flexible spacer를 가진 aromatic polyamide와 polyester를 합성할 수 있었다. 촉매로서 dichlorobis(triphenyl phosphine) palladium(II) ( $PdCl_2(PPh_3)_2$ )와 palladium chloride( $PdCl_2$ )를 사용하였고, 이 중합 시스템은 똑같은 조건에서 polyamide와 polyester를 합성할 수 있는 장점이 있으므로 그 중합체의 열적성질을 DSC, TGA 등으로 조사하였는데 결사슬이 있지 않은 aromatic polyamide와 polyester는 amide와 ester 결합의 차이에도 불구하고 전이온도등이 거의 같았다. Hexyl부터 hexadecyl까지 alkyl 결사슬을 2,5 위치에 이중으로 가진 phenylene dibromide와 phenylene diamine으로부터 중합체를 합성하였는데 치환기가 없는 경우에 비하여 전이온도가 감소하였고, alkyl side chain이 hexadecyl인 경우는 뚜렷한 융점을 확인할 수 있었다.

**Abstract:** Aromatic polyamides and polyesters with flexible spacers are prepared by Heck reaction with palladium catalysts in presence of carbon monoxide gas. Dichlorobis(triphenyl phosphine) palladium(II) ( $PdCl_2(PPh_3)_2$ ) and palladium chloride ( $PdCl_2$ ) are used as catalysts. Polyamides and polyesters prepared by his polymerization system have similar transition temperatures. Flexible spacer substituted on phenylene units are varied from hexyl to hexadecyl, the length of spacers effected on transition temperatures of substituted polymers.

#### 1. 서 론

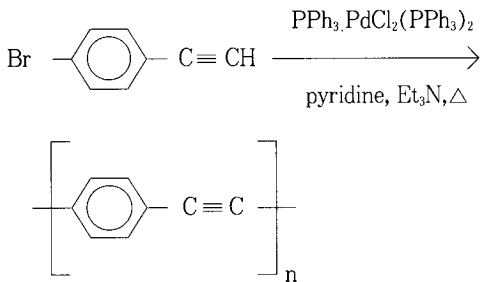
최근 palladium 촉매를 응용한 고분자 중합이 관심을 끌고 있는데, 이 반응은 CO gas insertion 반응으로 향후 여러 응용이 기대된다.

Flory교수[1]가 1956년, 중합체의 이론적인 구조의 기반을 제공하는 통계역학적인 연구를 발표한 이래로, Dimarzio[2]가 강성막대형 구조를 가지는 중합체의 용융상태로까지 확장하여 이론적으로는 강성막대형구조의 고강도 고분자 재료의 출현을 예견하였

고, 이를 바탕으로 산업적으로는 1960년대 후반에 가서야 미국 DuPont사에 의해 polyamide를 용융방사하여 Kevlar[3]라는 상품명의 고강도 중합체를 개발한 후 이 분야의 급속한 발전이 이루어졌다.

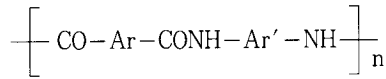
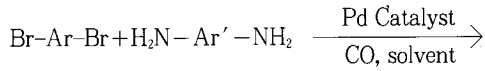
전방향족 고강도 고분자 재료는 polyamide 계통과 polyester계통이 있는데 모두 유리전이 온도나 용융점등 aww열안정성이 우수하고 고강도 고탄성의 강성막대형의 구조를 근간으로하고 있다. 상업화된 여러 재료가 개발되어 있으나, 가공이 어려운 관계로 특수용도에만 사용된다. 전방향족고분자는 용융점이 높아서 400°C이상에서 가공해야 하는 경우가 많다. 그러므로 용융점을 낮추기 위하여 공중합체를 사용하거나[5], 직선성을 깨뜨리거나, 곁가지를 도입하거나[6, 7], 유연한 사슬을 도입하는 등[8] 가공성을 높이는 많은 시도가 연구되고 있다.

Aromatic polyamide나 polyester의 합성은 대개의 경우 축중합이나 계면중합법을 사용하였는데, 근래 귀금속 촉매중 유기 반응에서 carboxyl 기를 만드는데 많이 써온 palladium을 중합에 응용하기 시작하였다. 유기금속촉매가 축중합체의 합성에 쓰일 수 있음은 이미 Yamamoto[9] 등에 의하여 Nickel로 p-dibromobenzene의 Grignard 시약 형태로부터 poly-p-phenylene이 합성되면서 주목을 받았다.



PPh<sub>3</sub> = triphenylphosphine  
Et<sub>3</sub>N = triethylamine

그리고 palladium을 중합에 응용하기는 Havens[10]나 Marvel[11]등이 palladium salt 촉매를 이용하여 aromatic dibromide와 aromatic diacetylene으로부터 poly(arylene-acetylenes)을 합성하였다.



이 반응은 Heck reaction이라 하며, 1987년 독일의 Heitz[12]가 Heck reaction을 고분자 중합에 응용하는 흥미 있는 논문을 발표한 이래, 1988년 일본의 Imai[13]가 일반적으로 축합중합법으로 중합하던 aromatic polyamide를 이 Heck reaction을 이용하여 중합하는 조건을 연구한 중요한 논문을 발표하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약

단량체와 중합체의 합성에 사용된 시약들은 다음과 같다. Palladium chloride(PdCl<sub>2</sub>)는 Indoisho Precous Metals Co., Ltd.의 특급시약을 ether로 씻고 진공건조시켜 사용하였으며, p-Phenylenediamine은 RIFA Industrial Co., Ltd.의 특급시약, hydroquinone은 Jansen Chemical의 특급시약, nickel chloride(NiCl<sub>2</sub>)은 Shinyo Pure Chemicals Co., Ltd. 제 특급시약을, 1-bromohexane, 1-bromodecane, 1-bromododecane, 1-bromohexadecane들은 Aldrich 제 특급시약을, triphenylphosphine(PPh<sub>3</sub>)는 Fluka 제 HPLC급 시약을 그대로 사용하였다. 용매들인 methanol은 삼전화학제 GR급 시약, ethanol과 N,N-dimethylformamide(DMF)는 동양화학제 EP급 시약 등을 MgSO<sub>4</sub>로 건조하여 종류정제한 것을 사용하였으며, ether는 Junsei Chemical Co., Ltd.의 EP급 시약을 sodium metal과 MgSO<sub>4</sub>로 수분을 제거한 후 사용하였으며, p-dibromobenzene와 1,8-diazabicyclo[5,4,0] undec-7-ene(DBU)은 동경화성의 특급시약, N,N-dimethylacetamide(DMAc)는 Katayama Chemical의 특급시약, potassium hydroxide(KOH)와 Iodine (I<sub>2</sub>)은 덕산화학 1급 시약을 hydrochloric acid(HCl)은 GR 급 시약을 그대로 사용하였다. 이 이외에 특별히 언급하지 않은 시약은 1급 시약을 별도의 정제과정없이 그대로 사용하였다.

### 2.2. 촉매의 합성

촉매로서, diphenylphosphine 13.611g(7.31mmol)



	C	H
이론값	87.8%	12.2%
측정값	86.7%	13.0%

다음에 IR spectrum과 NMR spectrum을 나타내었다(Fig. 2, 3). NMR은 chloroform-D6로 TMS spectrum의 integration에서 실험값과 계산값이 잘 일치하였다(Table 1).

광선이 차단된 조건에서 dichloromethane 용매중에 bromine을 용해하고 여기에 앞에서 합성된 1,4-di-n-alkylbenzene을 가하면서 교반하며 반응시켰다. 반응혼합물에서부터 침전물을 분리하고 에탄올로 재

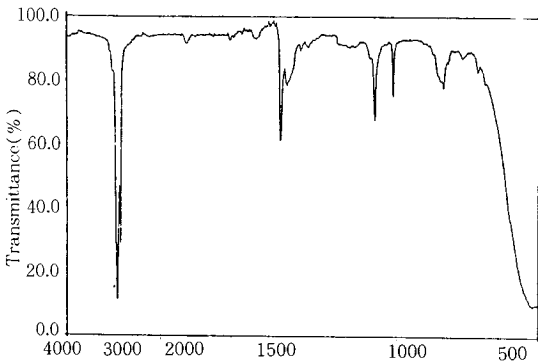


Fig. 2. IR spectrum of 1,4-di-n-hexylbenzene.

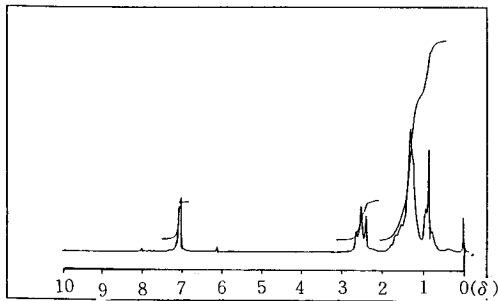


Fig. 3. NMR spectrum of 1,4-di-n-hexylbenzene.

Table 1. NMR Spectrum Analysis of 1,4-Di-n-hexylbenzene

Chemical assignment	phenyl	CH <sub>2</sub> (-phenyl)	-CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>2</sub>
Chemical shift	7	2.6	1.45	0.95
integration				
theoretical	4	4	16	6
experimental	4	4	16.2	5.8

결정하여 순수한 결정을 얻었다. 2,5-di-n-hexyl-1,4-dibromobenzene의 수득률은 85.4% 이었다. 이때의 결과물의 원소분석은 다음과 같다.

	C	H	Br
이론값	53.5%	6.9%	39.6%
측정값	53.8%	6.8%	39.4%

2,5-Di-n-hexyl-1,4-dibromobenzene의 IR spectrum과 NMR spectrum을 Fig. 4,5에 나타내었다. IR spectrum에서 bromination시킴전의 spectrum과 비교하여 aliphatic C-H spectrum이 2900cm<sup>-1</sup>와 1470cm<sup>-1</sup>에 나타나나 bromination시킨 후에는 730cm<sup>-1</sup>과 719cm<sup>-1</sup>에 bromide peak가 생겼다. NMR spectrum은 거의 동일하나 길어진 사슬로 인하여 integration만 변화가 있었다.

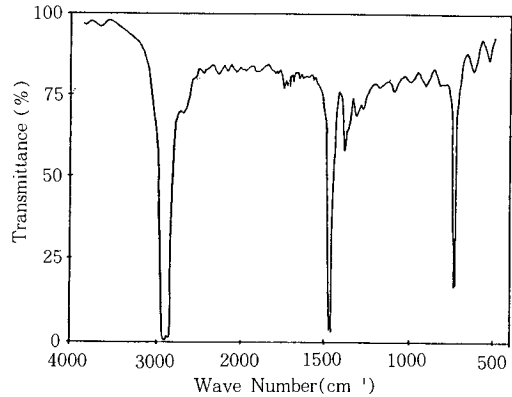


Fig. 4. IR spectrum of 2,5-di-n-hexyl-1,4-dibromobenzene.

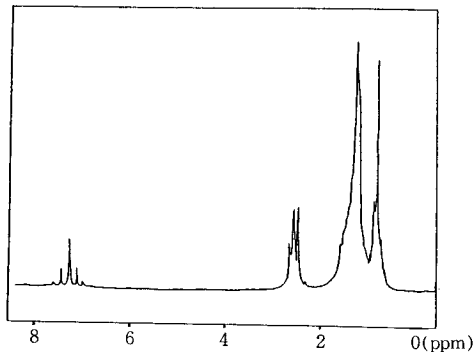


Fig. 5. NMR spectrum of 2,5-di-n-hexyl-1,4-dibromobenzene.

Decyl, dodecyl, hexadecyl disubstituted monomers 들의 합성도 같은 방법으로 행하였다. 2,5-Di-n-hexadecyl-1,4-dibromobenzene의 수득률은 68.5%였다. 원소분석을 행한 결과는 다음과 같다.

	C	H	Br
이론값	66.7%	10.0%	23.2%
측정값	65.9%	10.9%	23.2%

IR spectrum에서는 2900cm<sup>-1</sup>과 1470cm<sup>-1</sup>에 aliphatic C-H peak가 나타나고 719cm<sup>-1</sup>과 668cm<sup>-1</sup>에 bromide의 특성 peak가 나타난다. NMR spectrum도 첨부하였다. Alkyl기가 너무 길어서 alkyl중간의 methylene이 H와 벤젠 고리에 접한 H와의 수의 비가 15 : 1에 달하므로 다른 H의 peak가 잘 나타나지 않았다. 다음에 IR spectrum과 NMR spectrum을 나타내었다(Fig. 6, 7).

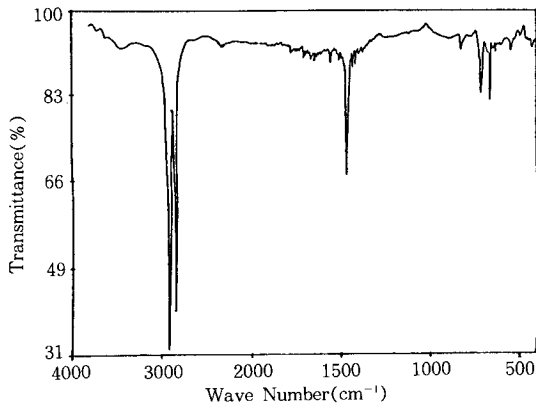


Fig. 6. IR spectrum of 2,5-di-n-hexadecyl-1,4-dibromobenzene.

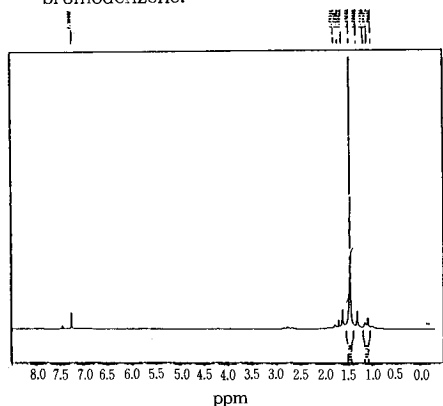


Fig. 7. NMR spectrum of 2,5-di-n-hexadecyl-1,4-dibromobenzene.

이와 같이 합성된 단량체를 palladium 촉매로 중합하여 얻은 poly(p-phenylene terephthalate), poly(p-phenylene 2,5-di-n-hexyl terephthalamide), poly(p-phenylene 2,5-di-n-hexadecyl terephthalamide)의 수득율은 74.0%, 96.0%, 84.7%에 달하였다.

이 중 side chain이 짧은 hexyl substituted polymer의 원소분석 결과는 다음과 같았으며,

	C	H	N	O
이론값	76.8%	8.4%	6.9%	7.9%
측정값	75.7%	8.6%	7.5%	8.2%

가장 긴 hexadecyl인 경우의 polymer의 원소분석 결과는 다음과 같았다.

	C	H	N	O
이론값	80.4%	10.8%	4.1%	4.7%
측정값	78.4%	12.9%	3.9%	5.0%

촉매로서 dichlorobis(triphenyl phosphine) palladium(II)(PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)와 palladium chloride(PdCl<sub>2</sub>)를 사용하였는데, alkyl side chain을 갖지 않은 monomer로 중합한 경우를 보면, dichlorobis(triphenyl phosphine) palladium(II)(PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)를 사용하여 중합시킨 것에 비해 palladium chloride(PdCl<sub>2</sub>)를 촉매로 사용하여 중합시킨 경우가 훨씬 낮은 중합도를 보였다. 즉, dichlorobis(triphenyl phosphine) palladium(II)(PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)가 Palladium chloride(PdCl<sub>2</sub>)보다 중합 촉매로서 훨씬 높은 효율을 나타내었다. 다음 Table 2에 DSC, TGA의 결과로 측정된 유리전이온도와 분해온도를 정리하였다.

다음에 합성된 poly(p-phenylene 2,5-di-n-hexylterephthalamide)와 poly(p-phenylene 2,5-di-n-hexadecylterephthalamide)의 IR spectrum(Fig. 8,9)이 표시되어 있는데 3200-3400 cm<sup>-1</sup>와 1450-1650 cm<sup>-1</sup>의 amide peak가 나타나는 것으로 amide로 중합된 것을 알 수 있으며 monomer에서도 있었던 aliphatic C-H 인 2900 cm<sup>-1</sup> peak도 나타나며 그 크기가 poly(p-phenylene 2,5-di-n-hexadecylterephthalamide)에 비해 poly(p-phenylene 2,5-di-n-hexadecylterephthalamide)는 상대적으로 커졌음을 확인할 수 있었다.

Palladium에 의해 합성된 polymer의 열적성질을

Table 2. Transition Temperatures of Polymers

Catalyst	PdCl <sub>2</sub>		PdCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> )	
	T <sub>g</sub>	T <sub>d</sub>	T <sub>g</sub>	T <sub>d</sub>
Polyamides	324	566	331	576
Polyesters	323	566	324	571

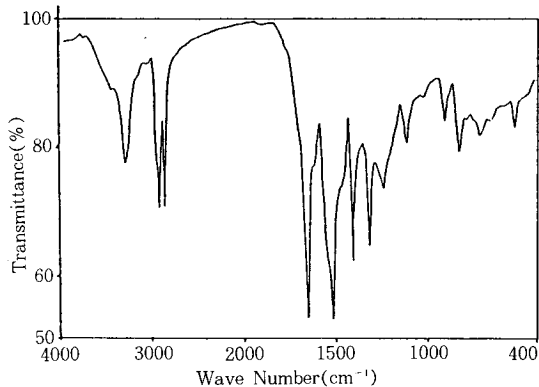


Fig. 8. IR spectrum of poly(p-phenylene 2,5-di-n-hexylterephthalamide).

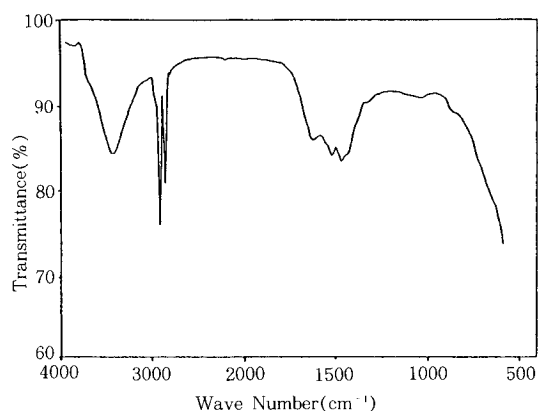


Fig. 9. IR spectrum of poly(p-phenylene 2,5-di-n-hexadecylterephthalamide).

DSC와 TGA로 조사하였다. DSC 측정 결과(Fig. 10) side chain이 hexyl인 경우에는 뚜렷한 융점이 없었는데 hexadecyl인 경우 370°C 부근에서 뚜렷한 endothermic peak가 나타났다. Poly(p-phenylene 2,5-di-n-hexadecylterephthalamide)의 TGA 분석에서는 (Fig. 11) 450°C에서 1차 분해, 700°C 이상에서 2차 분해가 일어남을 볼 수 있는데, 이런 2차 분해가 결사슬이 없는 경우에서 볼 수 없었던 점과, thermodiagram 상의 1차분해 분율이 단위구조중의 결사슬의 이론적인

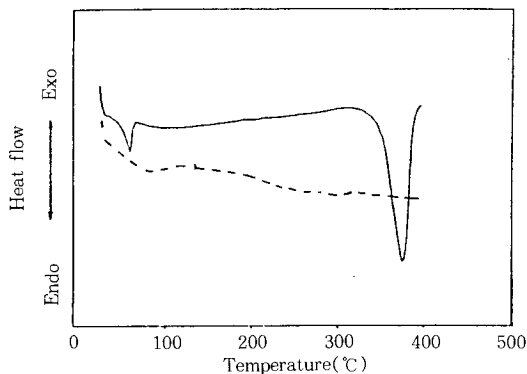


Fig. 10. DSC of poly(p-phenylene 2,5-di-n-hexylterephthalamide) and poly(p-phenylene 2,5-di-n-hexadecylterephthalamide).

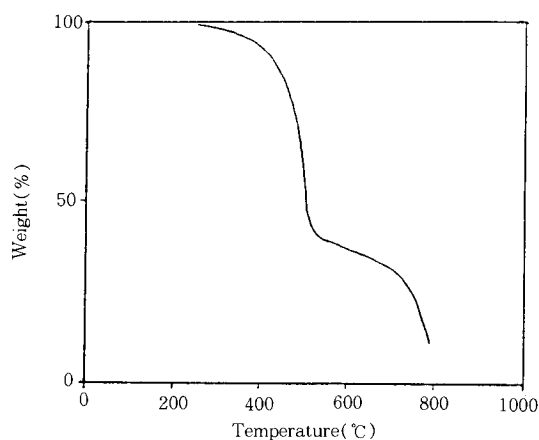


Fig. 11. TGA of poly(p-phenylene 2,5-di-n-hexadecylterephthalamide).

양과 잘 일치함으로서 1차분해는 결사슬의 분해인 것을 확인할 수 있었고, 2차분해가 주사슬의 분해라고 사료된다. 결사슬이 hexadecyl인 polymer는 DMAc, DMSO, DMF 등에 용해되었으며 그래서 용이하게 측매로부터 깨끗한 중합체를 분류해 낼 수 있었다.

#### 4. 결 론

Palladium을 이용한 CO insertion Heck reaction을 고분자 중합에 응용하여 polyamide와 polyester를 고수율로 합성할 수 있었다. 이 CO insertion 반응은 수율이 상당히 높아서 70% 이상으로 중합되었다. Ar' = phenylene diamine 일때는 95%이상의 수율을 보였

는데 Ar' = hydroquinone 일때는 70~80%의 수율로서 약간 낮게 나타났다. 촉매로서 dichlorobis(triphenyl phosphine) palladium (II) ( $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ )와 palladium chloride ( $\text{PdCl}_2$ )를 사용하였는데, 촉매로서의 효율은 dichlorobis(triphenyl phosphine) palladium (II) ( $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ )이 좋았다. 결사슬이 있지 않은 aromatic polyamide와 polyester는 amide와 ester 결합의 차이에도 불구하고 이 방법으로 중합한 경우 전이온도 등이 거의 같았다. Palladium에 의하여 결사슬을 가진 phenylene dibromide와 phenylene diamine 으로부터 중합체를 합성하였는데 alkyl side chain이 hexadecyl 인 경우 뚜렷한 융점을 나타내었다.

### 감사의 말

본 연구는 90년도 교육부 신소재분야 연구지원(Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials)에 의하여 이루어진 연구의 일부이며, 이 자리를 빌어 감사를 드립니다.

### 참고문헌

1. P. J. Flory, *Proc. Royal Soc. (London)*, Ser. A., **234**, 73(1956).
2. E. A. DiMarzio, *J. Chem. Phys.*, **13**, 658(1961).
3. S. L. Kwolek (DuPont), U. S. Patent 3,600,350, (1971).
4. Brent Strong, "Fundamentals of Composites Manufacturing, Society of Manufacturing Engineers Dearborn," Michigan, 78(1989).
5. W. G. Calundann, U. S. Patent 4,161,470 (1979).
6. W. J. Jackson, *Brit. Polym. J.*, **12**, 154 (1980).
7. R. C. Payet, U. S. Patent 4,159,365 (1979).
8. H. Ringsdorf, C. Aguilers, J. Bartulin, and B. Hisgen, *Makromol. Chem.*, **184**, 253 (1982).
9. T. Yamamoto, Y. Hayashi, and A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 2091(1978).
10. S. J. Haven, and P. M. Hergenrother, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **23**, 587(1985).
11. D. L. Trumbo, and C. S. Marvel, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **21**, 2311(1986).
12. W. Heitz, W. Brüggling, L. Freund, M. Gailbrger, A. Greiner, H. Jung, U. Kampschulte, N. Nießner, F. Osan, H.-W. Schmidt, and M. Wickler, *Makromol. Chem.*, **1989**, 119(1988).
13. M. Yoneyama, M. Kakimoto, and Y. Imai, *Macromolecules*, **21**, 1908(1988).