

Poly(arylene ether)계 고성능 고분자

정임식 · 인인식 · 김윤준 · 김상울

1. 서 론

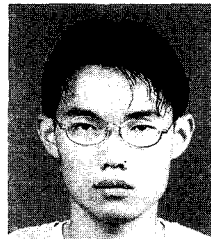
내열성 고분자는 1960년대 이후 주로 전자, 우주 항공, 자동차 등의 첨단 산업 분야에서 새로운 재료의 필요성에 의해 많은 연구가 이루어져 왔으며, 이는 고분자 재료가 갖는 독특한 성질에 기인한다. 이러한 내열성 고분자들의 대표적인 예로 polyimide, poly(ether ether ketone) [PEEK], poly(ether sulfone) [PES], liquid crystalline polymer [LCP], poly(phenylene sulfide) [PPS], aromatic poly-

amide [aramid] 등이 있다.¹

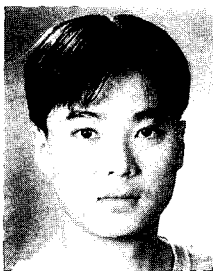
이들 중 방향족 유도체 및 에테르 결합을 갖는 구조의 poly(arylene ether)계 고분자는 내열성 뿐만 아니라 기계적 강도, 내구성, 내약품성 등 제반 물성이 우수하고, 비교적 낮은 가격과 가공성이 우수하여 엔지니어링 플라스틱으로서 그 사용 범위와 사용량이 지속적으로 늘어나고 있는데, Udel™(poly(ether sulfone)), PEEK™(poly(ether ether ketone)) (이상 Amoco), Ultem™(poly(ether imide)), PPO™(poly(phenylene oxide)) (이상



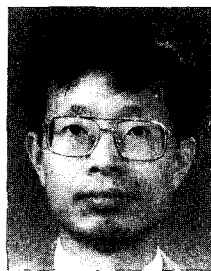
정임식
1995 KAIST 화학과(학사)
1997 KAIST 화학과(석사)
1997~ KAIST 화학과 박사 과정
현재



김윤준
2000 포항공과대학교 화학과(학사)
2000~ KAIST 화학과 석사 과정
현재



인인식
1996 KAIST 화학과(학사)
1998 KAIST 화학과(석사)
1998~ KAIST 화학과 박사 과정
현재



김상울
1979 서울대학교 공업화학과(학사)
1982 KAIST 화학과(석사)
1989 Rensseler Polytechnic Institute 화학과(박사)
1990 IBM Almaden 연구소 (방문연구원)
1993 JAIST(방문연구원)
1994 LG 화학 중앙연구소(선임연구원)
1994~ KAIST 화학과 부교수
현재

Poly(arylene ether)s

한국과학기술원 기능성 고분자 신소재 연구센터 화학과 & 분자과학사업단(BK21) (Im Sik Chung, In-sik In, Yun-Jun Kim, and Sang Youl Kim, Center for Advanced Functional Polymers, Department of Chemistry and School of Molecular Science(BK21), KAIST, 373-1, Kusung-Dong, Yuseong-Gu, Taejon 305-701, Korea)

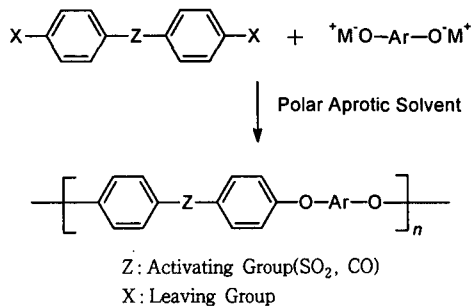


그림 1. S_NAr 반응으로 얻어지는 대표적인 고분자의 합성 과정.

GE) 등이 상업화되어 있다.²

활성화된 aromatic dihalide와 bisphenolate로부터 방향족 친핵성 치환(nucleophilic aromatic substitution; S_NAr) 반응을 중합 반응으로 사용하여 poly(arylene ether)의 합성을 성공한 이래,³ 많은 연구가 이 반응을 사용하여 만들어지는 고분자에게 집중되어 왔다.⁴ 본 총설에서는 최근 개발된 poly(arylene ether)계 고분자의 합성 방법과 새로운 구조의 고분자들을 살펴보았다.

2. Poly(arylene ether)의 일반적인 제조 방법

Poly(arylene ether)의 제조에 있어 가장 일반적인 방법은 그림 1에 도시한 바와 같이 에테르 결합을 형성시키는 S_NAr 반응을 중합 반응으로 이용하는 것이다. 이 방법을 사용하여 poly(ether sulfone)계 고분자인 Udel™이 1965년 Union Carbide에 의해, PEEK™은 1980년 ICI에 의해 상업화되었다.

에테르 결합을 형성시키는 S_NAr 반응은 phenolate가 활성화된 이탈기를 치환시키는 반응이다. 이 반응은 일반적으로 용액 중에서 이루어지며, 효과적인 반응을 위하여 주로 사용하는 용매는 극성 비양성자성 용매인 dimethylsulfoxide(DMSO), N-methylpyrrolidone(NMP), N,N-dimethylacetamide(DMAc), N,N-dimethylformamide(DMF) 등이다. 또한, dimethylpropyleneurea(DMPU)는 상대적으로 반응성이 낮은 단량체를 사용하는 경우에도 높은 분자량의 고분자를 좋은 수율로 얻을 수 있을 뿐만 아니라 생성되는 고분자에 대한 용해도가 매우 좋은 용매로 알려져 있다.⁵ 한편, poly(ether ke-

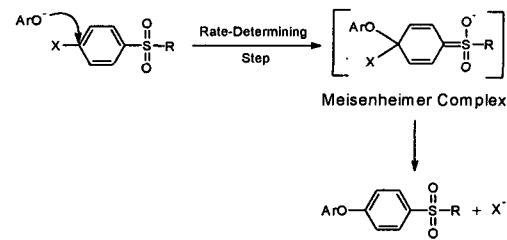


그림 2. S_NAr 반응의 mechanism.

tone)과 같이 결정성을 갖는 고분자 합성의 경우에는 생성되는 고분자가 반응 도중 침전이 되지 않고 용융 상태를 유지할 수 있도록 높은 끓는점을 갖는 diphenyl sulfone이나 sulfolane 등이 사용되기도 한다.⁶ 최근에는 대부분의 경우 bisphenolate를 효과적으로 형성시키기 위해 탄산칼륨(K₂CO₃)을 염기로 사용하고, bisphenolate 형성 도중 생성되는 물을 toluene과의 azeotrope로 제거하는 Carbonate Process를 주로 사용한다.⁷

S_NAr 반응은 치환 반응이 잘 일어날 수 있도록 하는 활성화된 이탈기가 있어야 가능하다. 그림 2에 나타낸 바와 같이 활성화기는 강한 electron affinity를 갖고 있을 뿐만 아니라 반응 도중 생성되는 중간체인 Meisenheimer Complex를 효과적으로 안정화시킬 수 있는 불포화기를 분자 내에 함유하고 있어야 한다.⁸

탄소와 불소의 결합 에너지가 탄소-염소, 탄소-브롬 등의 결합 에너지보다 높다 하더라도 이 반응에서 불소가 이탈기인 경우가 가장 좋은 반응성을 보인다는 실험 결과는 Meisenheimer Complex가 형성되는 과정이 반응속도 제한 단계임을 알려준다. 이탈기로서 불소의 가장 좋은 반응성은 C^{δ+}-F^{δ-}의 강한 분극화 현상 및 불소 원자의 작은 크기 때문에 phenolate의 접근이 용이할 뿐만 아니라, 불소 원자가 다른 원자들에 비해 높은 전기 음성도를 가지므로 생성되는 음전하를 더 안정화시켜 더 안정한 Meisenheimer Complex를 형성시킬 수 있기 때문이다. 불소는 반응성이 좋을 뿐만 아니라 반응 도중 부반응이 거의 일어나지 않으므로 S_NAr 반응에 가장 널리 사용되는 이탈기이다. 그러나, 불소 함유 화합물은 제조가 어려울 뿐만 아니라 제조시에 시간과 비용이 많이 소모되므로 다른 이탈기에 관한 연구가 많이 이루어지고 있다. 염소는 불소에 비해 반응성은 나쁘지만 제조시 비용이 훨씬 절감된다는 장점을 가지고 있으며, 다양한 형태의 dichloro 단량체를 합

성하여 높은 분자량의 poly(arylene ether)를 얻을 수도 있다.⁹ Aryl triflate가 불소보다 더 좋은 반응성을 갖는 이탈기라는 보고가 있으나, 이는 제조에 많은 비용이 들고 sulfonate exchange에 의한 부반응이 일어나기도 하므로 사용에 제약을 받는다.¹⁰ 나이트로기는 불소와 유사한 반응성을 보이는 이탈기이며, 나이트로 화합물이 불소 화합물에 비해 비교적 저렴하고 쉽게 제조할 수 있으나 반응 도중 생성되는 부산물인 nitrite 이온에 의한 부반응이 일어나기 때문에 사용에 제약을 받아왔으며,¹¹ poly(ether imides)를 제외하고는 많은 연구가 이루어지지 않았다.¹² 그러나, 본 연구실에서는 최근 적절한 반응 조건의 선택과 효과적인 분자 구조 설계를 통하여 높은 분자량의 poly(arylene ether)계 고분자를 나이트로 치환 반응을 이용해 얻었으며, 이와 관련된 연구를 계속 진행하고 있다.¹³

물론 에테르 결합을 함유하고 있는 단량체로부터 친전자성 치환 반응인 Friedel-Craft 방법을 사용하여 poly(ether ketone) 또는 poly(ether sulfone) 등을 제조할 수 있다. 이 방법을 사용하여 polysulfone계 고분자인 Astrel™이 1967년에 3M에 의해 상업화되었으나, 이는 branching 및 ortho 연결체 등을 일부 포함하고 있어 생성되는 고분자의 물성이 S_NAr 반응을 사용하여 만든 유사한 고분자보다 좋지 않아 1976년에 생산 중단되었다.² Friedel-Craft 반응을 이용한 중합반응시 위에서 언급한 부반응들을 억제하는 연구도 많이 진행되었으며, phenyl ether를 함유하는 benzoic acid 유도체를 phosphorous pentoxide/methanesulfonic acid(1/10)로 중합하여 para(para) 연결체를 선택적으로 갖는 고분자의 합성에 성공하였다는 보고가 있으나,¹⁴ 사용하는 용매 및 촉매의 독성과 생성되는 고분자의 용해도 문제 및 부산물 등의 제거 등 해결해야 할 과제가 많이 남아있다.

2.1 Masked Bisphenol Method

앞에서 언급하였듯이 S_NAr 반응에서 phenolate의 형성은 염기 및 이온 상태에서 이루어지지만, silylated diphenol 및 활성화된 difluoro 단량체와 촉매량의 세슘프루오라이드(CsF)를 사용하여 이온 상태의 출발 물질이나 반응 물질이 없으며 중성 상태에서 반응이 이루어지는 중합 방법이 개발되었다(그림 3).¹⁵ 이는 반응 도중 극히 미량의 phenolate ion 및 siloxy 중간체를 형성시키며 생성되는 휘발성 trimethylsilyl fluoride가 쉽게 제거되므로 생성

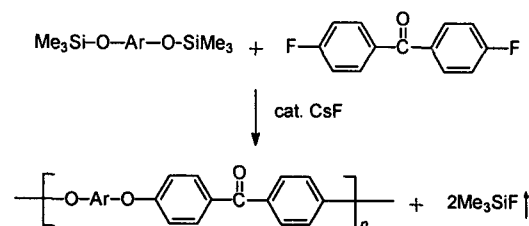


그림 3. Trimethylsilyl기를 이용한 masked diphenol을 사용하는 중합 방법.

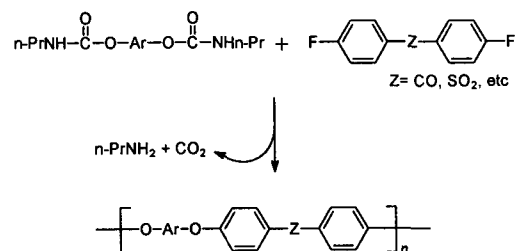


그림 4. Carbamate기를 이용한 masked diphenol을 사용하는 중합 방법.

된 에테르 결합의 절단과 같은 부반응들을 극소화시킬 수 있는 장점이 있다. 이 반응은 용매 없이 용융 상태에서 수행할 수 있으며, 이를 이용하여 polysulfone,^{15b} poly(aryl ether benzonitrile),^{15c} poly(aryl ether pyridine),^{15d} poly(aryl ether ketone)^{15e} 등을 성공적으로 합성하였다. 또한, silylated diphenol은 상대적으로 반응성이 나쁜 염소 치환기를 갖는 단량체와 극성 비양성자성 용매에서 K₂CO₃를 사용하여 중합하는 경우에 높은 분자량의 고분자를 얻을 수 있다고 보고되었다.¹⁶ 최근에는 기존의 trimethylsilyl기보다 안정하여 정제가 용이한 *t*-butyldimethylsilyl기를 사용하는 방법을 이용하여 hyperbranched poly(ether imide)를 성공적으로 합성하였다.¹⁷

Masked diphenol로 carbamate를 사용할 수도 있다(그림 4).¹⁸ Carbamate는 bisphenol과 *n*-propylisocyanate와의 반응으로 쉽게 얻을 수 있으며, 재결정에 의해 쉽게 정제할 수 있다. 이는 K₂CO₃나 KHCO₃에 의해 160 °C 정도에서 쉽게 분해되어 phenolate를 형성시킬 수 있으며, 반응 도중에 생성되는 물을 인위적으로 제거해줄 필요가 없이 비교적 짧은 시간에 높은 분자량의 고분자를 쉽게 얻을 수 있으나, masked diphenol로서의 carbonate나 acetate는 부반응이 발생하므로 중합에는 사용하기 어렵다. 이 carbamate를 이용하는 방법은 poly

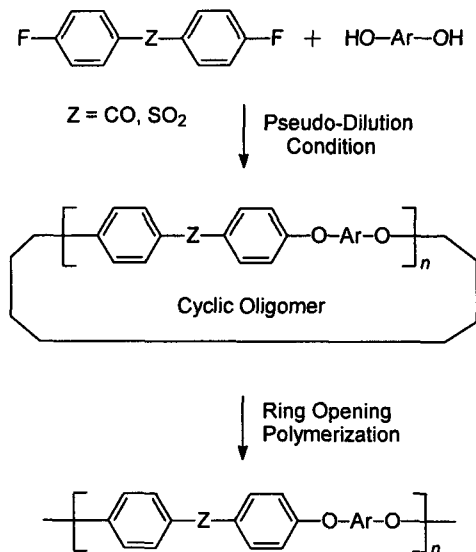


그림 5. Cyclic oligomer의 제조 및 최종 고분자의 형성 과정.

(arylene sulfide)에도 적용할 수 있으며, 일반적으로 쉽게 산화되어 정제 및 보관이 어려울 뿐만 아니라 심한 악취를 내는 thiol 화합물들을 쉽게 중합에 이용할 수 있다.¹⁹

2.2 Poly(arylene ether) from Cyclic Oligomer

고리형태의 올리고머를 중간체로 사용하는 방법이 polycarbonate의 합성에 처음으로 이용된 이후로,²⁰ 이를 사용하여 poly(arylene ether)를 제조하는 연구가 많이 이루어졌다.²¹ 이 방법은 낮은 점도를 갖는 고리형태의 올리고머를 용융 상태에서 아무런 부산물 없이 얻을 수 있으므로, 고분자의 가공성을 크게 향상시킬 수 있다.^{21,22} 그림 5에 나타낸 바와 같이, 고리형태의 올리고머는 분자 내의 반응 보다는 분자 간의 반응이 더 용이하게 일어날 수 있는 매우 묽은 용액 상태에서 제조하고, 촉매량의 phenoxide를 개시제로 하는 고리 열림 중합에 의해 높은 분자량의 최종 poly(arylene ether ketone),²³ poly(arylene ether sulfone)계²⁴ 고분자가 얻어진다. 최근 높은 수율로 고리형태의 올리고머를 얻을 수 있는 방법과 분자 설계에 관한 연구가 많이 진행되고 있으나, 아직까지 고리형태의 올리고머를 제조하는 경우 부산물인 선형 올리고머가 미량 생기는 문제의 해결과 손쉬운 고리형태의 올리고머 제조 방법, 그리고 이 방법으로 만들어지는 최종 고분자에서 미반응의 잔존 올리고머의 제거 등 개선해야 할 문제점들이 남아있다.

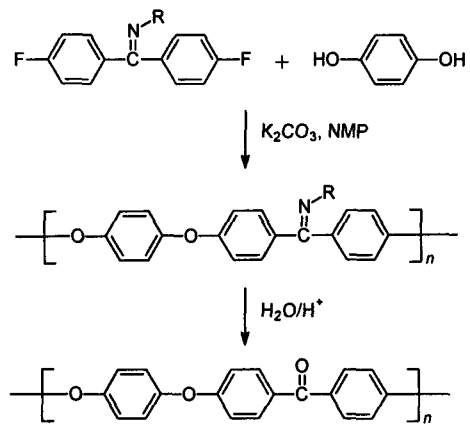


그림 6. Ketimine을 사용하는 PEEK의 합성.

2.3 Precursor를 이용한 Poly(arylene ether ketone)의 합성

1960년대 초에 S_NAr 반응을 이용하여 합성된 poly(arylene ether ketone) (PEEKTM)는 결정성 고분자로 내용매성이 매우 우수하며, 145 °C의 T_g 와 340 °C의 높은 T_m 을 가지므로, 높은 끓는점을 갖는 diphenyl sulfone 용매를 사용하여 300 °C 이상의 고온에서 중합하여야 고분자량을 얻을 수 있다.²⁵ 이러한 고온의 까다로운 반응 조건을 개선하기 위하여, 용해성이 있는 전구체를 이용하는 방법들에 관한 연구가 많이 진행되어왔는데 대표적인 방법으로는 4,4'-difluorobenzophenone의 ketimine 유도체를 사용하는 방법이 있다(그림 6).²⁶ Ketimine기는 효과적으로 S_NAr 반응을 활성화시킬 수 있으므로, 4,4'-difluorobenzophenone의 ketimine 유도체를 hydroquinone을 비롯한 다양한 bisphenol과 일반적인 반응 조건(DMAc or NMP, 160-180 °C)에서 반응시켜 높은 분자량의 비정형의 전구체인 poly(ether ketimine)을 합성할 수 있다. 이와 유사하게, 비정형의 용해성이 있는 전구체인 poly(ketal ketone)을 사용하는 방법도 개발되었다(그림 7).²⁷ 위의 두 전구체들은 가수분해 반응을 통하여 정량적으로 poly(arylene ether ketone)계 고분자로 전환된다. 또한, *t*-butyl이나^{28a} phenyl^{28b} 치환기를 함유한 PEEK도 비정형의 용해성이 있는 전구체로서 합성되었으며, 이들의 치환체는 reverse Friedel-Craft 반응에 의해 제거되어 결정성 PEEK로 전환된다.

4,4'-Dichlorobenzophenone, 탄산나트륨(Na_2CO_3) 그리고 실리카/구리 촉매를 280-320 °C의 diphenyl

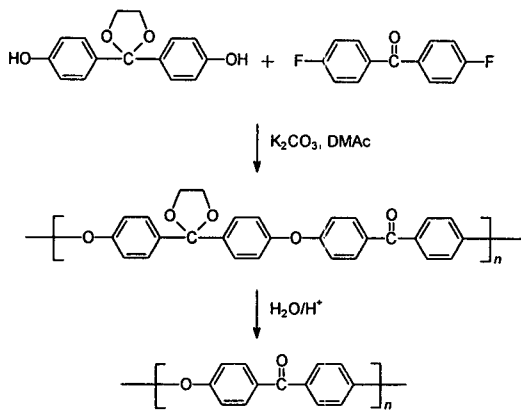


그림 7. Ketal을 사용하는 PEK의 합성.

sulfone 하에서 반응시켜 결정성 poly(arylene ether ketone)을 제조하는 방법이 개발되었다.²⁹ 이 경우, Na_2CO_3 /촉매 조합에 의해 bezophenone unit 사이에 에테르 결합이 형성되고, 반응은 실리카에 의한 silyl ether의 형성에 의해 촉진된다. 또한, 이 방법은 비정형의 poly(arylene ether ketone) 및 poly(ether sulfone)에도 적용 가능하다.

질기면서도 높은 T_g 와 강인한 기계적 물성을 가질 뿐만 아니라 가공이 용이한 비정형의 고분자 물질에 대한 수요는 계속 증가되고 있다. 일반적으로 결정성을 가진다고 알려져 있는 poly(arylene ether ketone)의 경우에도 적절한 분자 구조의 설계를 통하여 높은 T_g 와 우수한 기계적 물성을 가지는 비정형의 poly(arylene ether ketone)을 합성할 수 있다. 대표적인 예로서 1,3-bis(4-chlorobenzoyl)benzene,⁹ 9,9'-bis(3,5-diphenyl-4-hydroxyphenyl)fluorine³⁰ 등을 단량체로 사용한 예가 있으며, 이외에도 naphthalene,^{31a-c} biphenyl,^{31d} indan^{31e} 등을 근간으로 하는 단량체들이 알려져 있다. 이들과 상업적으로 유용한 많은 공단량체로부터 합성되는 poly(arylene ether ketone)은 비정형이며, 비교적 높은 T_g 와 우수한 기계적 물성을 가진다. 최근 본 연구실에서는 치환기를 갖는 새로운 단량체로부터 나이트로 치환 반응을 이용하여 매우 온화한 조건에서도 높은 분자량과 우수한 물성을 갖는 비정형의 poly(arylene ether ketone)을 합성하였다(그림 8).^{13bc}

Ortho-dibenzoylbenzene unit를 포함하는 poly(arylene ether ketone)은 무정형의 고분자로서 고분자 주쇄에 포함되어 있는 ortho-dibenzoylbenzene unit와 하이dra진과 같은 작은 화합물과의 고리화 반응을 통하여 고분자의 강성과 내용매성이 크게 향

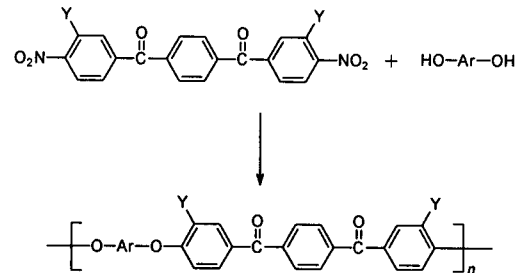


그림 8. 나이트로 치환반응을 사용하여 합성되는 무정형 poly(arylene ether ketone)s.

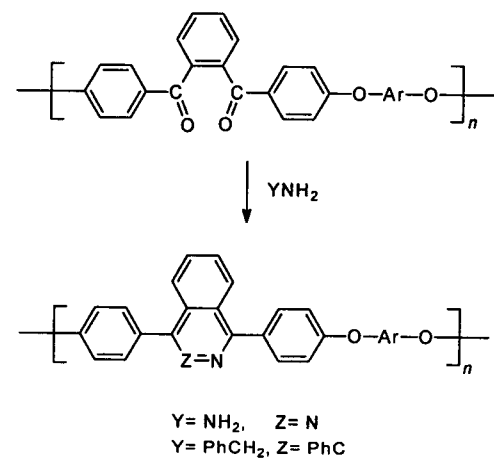
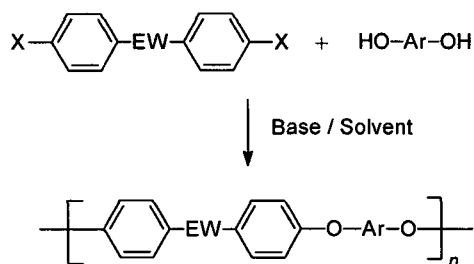


그림 9. Ortho-dibenzoylbenzene을 갖는 poly(arylene ether ketone)s.

상된 헤테로고리를 포함하는 poly(arylene ether)로 전환될 수 있다(그림 9).³² 이와 유사하게 2,2-dibenzoylbiphenyl unit를 갖는 poly(arylene ether ketone)은 분자간 고리 닫힘 반응에 의해 poly(arylene ether phenanthrene)으로 전환된다.³³

2.4 새로운 활성화기를 이용하여 합성된 Poly(arylene ether)

Poly(arylene ether)의 가장 큰 장점은 다양한 기능성기를 고분자 주쇄에 도입하기가 용이하다는 점이다. 이러한 구조의 다양성은 사용 가능한 bisphenol과 dihalo 또는 dinitro 단량체의 효과적인 구조 설계에 의해 이루어진다. Poly(arylene ether)의 제조에 있어 가장 일반적인 방법인 $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ 반응을 이용하는 중합에 관한 연구 초기에는 주로 케톤이나 술폰과 같은 활성화기를 사용하는 것에 국한되었으나, 효과적으로 반응이 일어날 수 있게 할 수 있을 뿐만 아니라 향상된 물성을 보일 수 있는 기능기를 활성화기로 갖는 dihalo 또는 dinitro 단량



X = F, Cl, NO₂ Base = K₂CO₃ (mainly)
 Solvent = NMP, DMSO, DMAc, DMF, DMPU

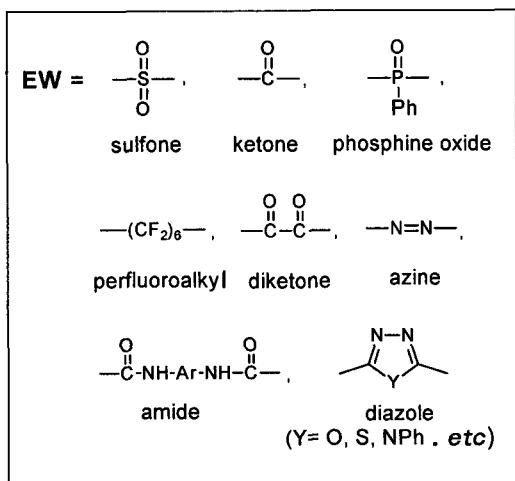


그림 10. S_NAr 반응을 이용한 중합의 개요 및 여러 activating group.

체를 이용하는 연구가 전자 산업 및 복합 재료 분야 등의 첨단 산업에서의 향상된 물성을 갖는 재료의 필요성에 의해 많이 이루어졌다. 최근 알려진 새로운 활성화기는 그림 10에 나타낸 바와 같이 퍼플루오로알킬기, 카르복실산 유도체, 포스핀옥사이드, 그리고 다양한 종류의 헤테로고리 등이 있다.

퍼플루오로알킬을 함유하는 고분자는 용해도가 증가할 뿐만 아니라 수분 흡수 및 유전율의 감소 등의 장점을 가진다. 퍼플루오로알킬기는 Meisenheimer Complex를 효과적으로 안정화시킬 수 있는 불포화기를 분자 내에 함유하고 있지 않지만 hyperconjugation에 의해 효과적으로 S_NAr 반응을 활성화시킬 수 있다. 생성된 고분자 물질은 T_g가 100 °C 미만으로 다소 낮으나³⁴ ortho위치의 트리플루오로메틸기를 활성화기로 한 강직한 구조의 가용성 poly(arylene ether)의 합성도 보고된 바 있다.^{14a,35}

아마이드나 에스테르와 같은 카르복실산 유도체도 효과적으로 S_NAr 반응을 활성화시킬 수 있다. 아마이드를 활성화기로 하는 1,4-bis(4-fluorobenzamido)benzene은 S_NAr 반응을 중합 반응으로 사용하여 반응 도중 가수분해 등과 같은 부반응 없이 높은 분자량의 고분자 물질을 얻을 수 있다.³⁶ 에스테르기를 활성화기로 사용하는 경우는 일반적인 Carbonate Process로는 에스테르의 가수분해가 부반응으로 일어나 고분자량의 고분자를 얻을 수 없었으나, 앞에서 언급한 silyl ether 유도체와 CsF를 사용하는 중합 방법을 사용하면 에스테르의 가수분해 없이 높은 분자량의 고분자를 얻을 수 있음이 알려졌다.³⁷ 이외에도 bis(fluorophenyl)benzil,³⁸ azine³⁹ 등을 활성화기로 이용하여 고분자를 얻을 수 있다.

포스핀옥사이드도 효과적으로 S_NAr 반응을 활성화시킬 수 있으며, 이를 이용한 poly(arylene ether phosphine oxide)가 합성되었다.⁴⁰ 합성된 포스핀옥사이드 함유 고분자는 높은 내열성, 기계적 강도 뿐만 아니라 우수한 난연성을 가진다.

불소를 이탈기로 갖는 경우 단량체의 활성화기로서의 이용 가능성을 ¹H NMR에서 활성화기의 ortho 위치에 있는 수소의 deshielding 정도에 의해 예측할 수 있으며, 이는 활성화기의 ortho나 para 위치가 거의 유사한 전자 환경을 가지고 있는 것에 기인한다.⁴¹ 이 방법은 손쉽고 빠르게 반응성을 확인할 수 있는 장점이 있는 반면, 반응이 직접 일어나는 곳에 관한 정보를 주는 것이 아니므로 정확성은 다소 떨어진다. 반면에, ¹³C NMR과 ¹⁹F NMR은 반응이 직접 일어나는 곳에 관한 정보를 주므로 반응성에 관한 더 정확한 예측을 가능하게 하며, 실제로 여러 단량체에 관하여 조사해 본 결과 ¹⁹F NMR의 경우는 실험 결과와 잘 일치함을 보여주었다.⁴² 위와 같은 NMR 방법 이외에도 Hückel 분자 궤도 계산을 이용한 C-F결합이 있는 탄소의 전하 밀도 측정으로도 반응성을 예측할 수 있다.^{32c}

2.5 헤테로고리를 포함하는 Poly(arylene ether)

헤테로고리인 1,3,4-옥사디아자올이 활성화기로 사용되어질 수 있다는 보고와³ 나이트로 이탈기를 갖는 bis(nitrophthalimide)로부터 제조되어지는 poly(ether imide)의 합성¹² 이후로 헤테로고리를 포함하는 poly(arylene ether)계 고분자에 관한 많은 연구가 이루어졌으며⁴³ poly(ether imide)와 같이 열에 안정하면서도 가공성이 좋은 poly(phehylquinoxaline), poly(benzazole)계 고분자 물질들이 합성되

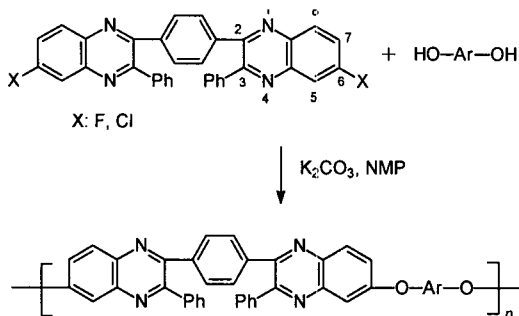


그림 11. Phenylquinoxaline을 포함하는 poly (arylene ether) (I).

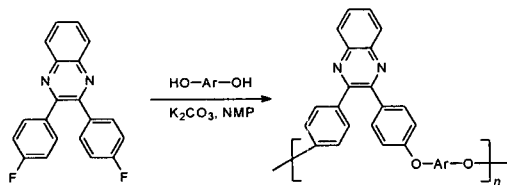


그림 12. Phenylquinoxaline을 포함하는 poly (arylene ether) (II).

었다. Quinoxaline의 6번이나 7번 위치에 불소나 염소 이탈기가 있는 경우, 옆의 pyrazine moiety의 전자 밀도가 낮고 질소 원자의 공명 안정화에 의해 중간체를 안정화시킬 수 있으므로 효과적으로 높은 분자량의 고분자를 얻을 수 있다(그림 11).^{41,44} Quinoxaline의 3번 위치에 연결된 벤젠의 para 위치의 불소 이탈기 역시 S_NAr 반응이 잘 진행되므로 높은 분자량의 고분자를 얻을 수 있으나 반응성은 전자보다 낮다(그림 12).⁴⁵ Benzazole(benzoxazole,^{46a} benzothiazole,^{46b} benzimidazole^{46c})도 효과적으로 S_NAr 반응을 유도할 수 있으며, 이들이 포함된 단량체와 여러 bisphenol과의 반응으로 얻어진 poly (arylene ether benzazole)은 가공이 용이하고 높은 T_g 와 내열성을 가진다(그림 13). 이외에도 phthalazine,^{32b} isoquinoline,^{32c} oxadiazole,^{3,47a} triazole,^{47b} pyrimidine,^{47c} 1,3,5-triazine^{47d} 등도 효과적으로 S_NAr 반응을 유도하여 우수한 물성의 고분자 물질을 얻을 수 있다. 또한, 염소를 치환기로, 케톤을 활성화기로 갖고 2-chlorothiophene^{48a} 혹은 furan을^{48b} 갖는 단량체로부터 poly(heterocyclic arylene ether ketone)이 제조되었다.

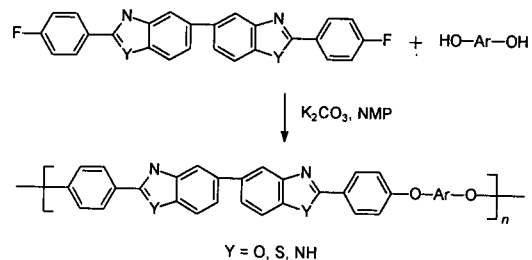


그림 13. Poly (arylene ether benzazole) s.

3. 결 론

Poly(arylene ether)는 내열성 뿐만 아니라 기계적 강도 등의 제반 물성이 우수할 뿐만 아니라 가공이 용이하고, 분자 구조 설계를 통한 물성 조절 또한 용이하여 상업적으로도 매우 유용한 고분자 재료이다. 이러한 장점을 바탕으로 많은 연구 개발의 결과 다양한 구조의 우수한 물성을 갖는 poly(arylene ether)계 고분자가 합성되었다. 강직한 고분자 주쇄에 포함되어 있는 에테르 결합은 적절한 유연성을 부여하여 가공성을 증가시킴과 동시에 물리적이거나 화학적으로도 매우 안정하므로 최적화된 분자 구조 설계에 효과적으로 이용될 수 있다. 현재도 계속되고 있는 전자, 통신, 우주 항공 산업 등 첨단 산업의 발전은 물성이 잘 조절된 새로운 재료를 끊임없이 요구하고 있으며, 이러한 요구를 충족시킬 수 있는 우수한 물성의 새로운 poly(arylene ether)계 고분자도 계속 등장할 것으로 기대된다.

참 고 문 헌

- (a) P. E. Cassidy, "Thermally Stable Polymers", Marcel Dekker, New York, 1980. (b) J. P. Critchley, G. J. Knight, and W. W. Wright, "Heat Resistant Polymers", Plenum Press, New York, 1983. (c) P. M. Hergenrother, in "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", 2nd ed., H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges, and J. I. Kroschwitz, Eds., vol. 7, p. 639, Wiley-Interscience, New York, 1987.
- (a) J. B. Rose, in "High-Performance Polymers: The Origin and Development", R. B. Seymour and G. S. Kirchenbaum, Eds., p. 169, Elsevier, New York, 1986. (b) H. R. Kricheldorf, in "Handbook of Polymer Synthesis", H. R. Kricheldorf, Ed., p. 545, Marcel Dekker, New York, 1992. (c) R. J. Cotter, "Engineering Plastics: A Handbook of Polyaryl ethers",

- Gordon and Breach Publishers, Amsterdam, 1995.
- R. N. Johnson, A. G. Farnahm, R. A. Clendinning, W. F. Hale, and C. N. Merriam, *J. Polym. Sci.: Part A*, **5**, 2375 (1967).
 - (a) S. Mati and B. Mandal, *Prog. Polym. Sci.*, **12**, 111 (1986). (b) P. E. Cassidy, T. Aminabhavi, and M. J. Farley, *J. Macromol. Sci.-Rev. Chem. Phys.*, **C29**, 365 (1989). (c) J. W. Labadie, J. L. Hedrick, and M. Ueda, in "Step Growth Polymers for High-Performance Materials, New Synthetic Method (ACS Symposium Series 624)", J. L. Hedrick and J. W. Labadie, Eds., p. 210, ACS, Washington, D.C., 1996.
 - J. W. Labadie, K. R. Carter, J. L. Hedrick, H. Johnson, R. Twieg, and S. Y. Kim, *Polym. Bull.*, **30**, 25 (1993).
 - J. B. Rose, *Polymer*, **15**, 456 (1974).
 - R. Viswanathan, C. Johnson, and J. E. McGrath, *Polymer*, **25**, 1827 (1984).
 - (a) J. F. Bunnett and R. E. Zahler, *Chem. Rev.*, **49**, 273 (1951). (b) J. Miller, "Aromatic Nucleophilic Substitution", Elsevier, Amsterdam, 1968. (c) C. Paradisi, in "Comprehensive Organic Synthesis", B. M. Trost, Ed., vol. 4, part 2, Pergamon Press, Oxford, 1991, (d) T. A. Attwood, A. B. Newton, and J. B. Rose, *Br. Polym. J.*, **4**, 391 (1972).
 - P. M. Hergenrother, B. J. Jensen, and S. J. Habens, *Polymer*, **29**, 358 (1988).
 - H. Jonsson, J. L. Hedrick, and J. W. Labadie, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **33**(1), 394 (1992).
 - (a) N. Kornblum, L. Cheng, R. C. Kerber, M. M. Kestner, B. N. Newton, W. P. Pinnick, R. G. Smith, and P. A. Wade, *J. Org. Chem.*, **41**, 1560 (1976). (b) A. Chisari, E. Maccarone, G. Parisi, and G. Perrini, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, 957 (1982). (c) I. S. In, H. J. Eom, and S. Y. Kim, *Polymer(Korea)*, **22**, 544 (1998). (d) F. J. Williams and P. E. Donahue, *J. Org. Chem.*, **42**, 3414 (1977). (e) R. L. Markezich and O. S. Zamek, *J. Org. Chem.*, **42**, 3431 (1977). (f) R. L. Markezich, O. S. Zamek, P. E. Donahue, and F. J. Williams, *J. Org. Chem.*, **42**, 3435 (1977).
 - (a) T. Takekoshi, J. G. Wirth, D. R. Heath, J. E. Kochanowski, J. S. Manello, and M. J. Webber, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **18**, 3069 (1980). (b) 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. Schluenz, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **19**, 1635 (1981). (c) T. Takekoshi, *Polym. J.*, **19**, 191 (1987).
 - (a) K. R. Carter, S. Y. Kim, and J. W. Labadie, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **34**(1), 415 (1993). (b) S. K. Park and S. Y. Kim, *Macromolecules*, **31**, 3385 (1998). (c) S. K. Park and S. Y. Kim, *Macromol. Chem. Phys.*, **199**, 2717 (1998). (d) I. S. Chung and S. Y. Kim, *Macromolecules*, in press (2000).
 - (a) M. Ueda and M. Sato, *Macromolecules*, **20**, 2675 (1987). (b) M. Ueda and M. Oda, *Polym. J.*, **21**, 673 (1989). (c) H. M. Colquhoun and D. F. Lewis, *Polymer*, **29**, 1902 (1988).
 - (a) H. R. Kricheldorf, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **54/55**, 365 (1992). (b) H. R. Kricheldorf and G. Bier, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **21**, 2283 (1983). (c) H. R. Kricheldorf, J. Meier, and G. Schwarz, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **8**, 529 (1987). (d) H. R. Kricheldorf, G. Schwarz, and J. Erxleben, *Makromol. Chem.*, **189**, 2255 (1988). (e) H. R. Kricheldorf and G. Bier, *Polymer*, **25**, 1251 (1984).
 - H. R. Kricheldorf and P. Jahnke, *Makromol. Chem.*, **191**, 2027 (1990).
 - (a) D. S. Thompson, L. J. Markoski, and J. S. Moore, *Tetrahedron Lett.*, **40**, 631 (1999). (b) D. S. Thompson, L. J. Markoski, and J. S. Moore, *Macromolecules*, **32**, 4764 (1999). (c) L. J. Markoski, J. L. Thompson, and J. S. Moore, *Macromolecules*, **33**, 5315 (2000).
 - Z. Y. Wang, H. N. de Cavalho, and A. S. Hay, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1221 (1991).
 - (a) Z. Y. Wang and A. S. Hay, *Polymer*, **33**, 1778 (1992). (b) Y. Ding and A. S. Hay, *Tetrahedron*, **53**, 15237 (1997). (c) Y. Ding, A. R. Hill, A. S. Hay, E. Tsuchida, and K. Miyatake, *Macromolecules*, **32**, 315 (1999).
 - D. J. Brunelle, E. P. Boden, and T. G. Shannon, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 2399 (1990).
 - (a) M. J. Mullins, R. Galvan, M. T. Bishop, E. P. Woo, D. B. Gorman, and T. A. Chamberin, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **32**(2), 174 (1991). (b) M. J. Mullins, E. P. Woo, D. J. Murry, and M. T. Bishop, *Chemtech.*, **25**, August (1993). (c) D. J. Brunelle, in "New Methods of Polymer Synthesis", J. R. Ebdon and G. C. Eastmond, Eds., p. 197, Chapman & Hall, 1995.
 - H. Jiang, T. Chen, and S. Bo, J. Xu, *Macromolecules*, **30**, 7345 (1997).
 - (a) H. M. Colquhoun, C. C. Dudman, M. Thomas, C. A. O'Mahoney, and D. J. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 336 (1990). (b) K. P. Chan, Y. F. Wang, and A. S. Hay, *Macromolecules*, **28**, 653 (1995). (c) Y. Ding and A. S. Hay, *Macromolecules*, **29**, 3090 (1996). (d) M. F. Chen, H. W. Gibson, and *Macromolecules*, **29**, 5502 (1996). (e) M. F. Teasley and B. S. Hsiao, *Macromolecules*, **29**, 6432 (1996). (f) H. Y. Jiang, Y. H. Qi, T. L. Chen, Y. Xing, and J. P. Xu, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **35**, 1753 (1997).
 - (a) S. Ganguly and H. W. Gibson, *Macromolecules*, **26**, 2408 (1993). (b) H. M. Colquhoun and D. J. Williams, *Macromolecules*, **29**, 3311 (1996). (c) Y. Wang, M. Paventi, and A. S. Hay, *Polymer*, **38**, 469 (1997).
 - R. May, in "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", 2nd ed., H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges, and J. I. Kroschwitz, Eds.,

- vol. 12. p. 313, Wiley-Interscience, New York, 1988.
26. (a) D. K. Mohanty, R. C. Rowry, G. D. Lyle, and J. E. McGrath, *Int. SAMPE Symp.*, **32**, 408 (1987). (b) D. K. Mohanty, J. S. Senger, C. D. Smith, and J. E. McGrath, *Int. SAMPE Symp.*, **33**, 970 (1988). (c) B. E. Lindfors, R. S. Mani, J. E. McGrath, and D. K. Mohanty, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **11**, 337 (1991). (d) J. L. Hedrick, W. Volksen, and D. K. Mohanty, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **30**, 2085 (1992). (e) Y. Bourgeois, J. Devaux, R. Regras, Y. Charlier, and J. L. Hedrick, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **33**, 779 (1995).
 27. D. R. Kelsey, L. M. Robenson, R. A. Clendinning, and C. S. Blackwell, *Macromolecules*, **20**, 1204 (1987).
 28. (a) W. Risse and D. Y. Sogah, *Macromolecules*, **23**, 4209 (1990). (b) D. K. Mohanty, T. S. Lin, and T. C. Ward, J. E. McGrath, *Int. SAMPE Symp.*, **31**, 945 (1986).
 29. I. Fukawa, T. Tsuneaki, and T. Dozona, *Macromolecules*, **24**, 3838 (1991).
 30. Z. Y. Wang and A. S. Hay, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **29**, 1045 (1991).
 31. (a) H. Ritter, R. Thorwirth, and G. Muller, *Makromol. Chem.*, **194**, 1409 (1993). (b) M. Ohno, T. Taketa, and T. Endo, *Macromolecules*, **27**, 3447 (1994). (c) J. E. Douglas and Z. Y. Wang, *Macromolecules*, **28**, 5970 (1995). (d) C. Zhang and Z. Y. Wang, *Macromolecules*, **26**, 3324 (1993). (e) G. Maier, D. Yang, and O. Nugken, *Makromol. Chem.*, **194**, 1101 (1993).
 32. (a) R. Singh and A. S. Hay, *Macromolecules*, **25**, 1017 (1992). (b) R. Singh and A. S. Hay, *Macromolecules*, **25**, 1025 (1992). (c) R. Singh and A. S. Hay, *Macromolecules*, **25**, 1033 (1992).
 33. (a) Z. Y. Wang and C. Zhang, *Macromolecules*, **25**, 5851 (1992). (b) Z. Y. Wang and C. Zhang, *Macromolecules*, **26**, 3330 (1993). (c) Z. Y. Wang, C. Zhang, and F. Arnoux, *Macromolecules*, **27**, 4415 (1994).
 34. (a) J. W. Labadie and J. L. Hedrick, *Macromolecules*, **23**, 5372 (1990). (b) S. Y. Kim and J. W. Labadie, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **32**(1), 164 (1991).
 35. (a) G. Maier and J. M. Schneider, *Macromolecules*, **31**, 1798 (1998). (b) S. Banerjee, G. Maier, and M. Burger, *Macromolecules*, **32**, 4279 (1999). (c) S. Banerjee and G. Maier, *Chem. Mater.*, **11**, 2180 (1999).
 36. (a) J. L. Hedrick, *Macromolecules*, **24**, 812 (1991). (b) M. Lucas and J. L. Hedrick, *Polym. Bull.*, **28**, 129 (1992). (c) M. Lucas, P. Brock, and J. L. Hedrick, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **31**, 2179 (1993).
 37. J. Hilborn, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **34**(1), 415 (1995).
 38. M. Strakelj, J. C. Hedrick, and J. L. Hedrick, R. Twieg, *Macromolecules*, **27**, 6277 (1994).
 39. K. R. Carter and J. L. Hedrick, *Macromolecules*, **27**, 3426 (1994).
 40. (a) W. Wachamad, K. L. Cooper, and J. E. McGrath, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **30**(2), 441 (1989). (b) C. D. Smith, H. F. Webster, A. Gungor, J. P. Wightman, and J. E. McGrath, *High Perform. Polym.*, **3**, 211 (1991). (c) D. B. Priddy, C. Y. S. Fu, T. C. Pickering, S. Hilary, and J. E. McGrath, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **328**, 589 (1994).
 41. J. L. Hedrick and J. W. Labadie, *Macromolecules*, **23**, 1561 (1990).
 42. K. R. Carter, *Macromolecules*, **28**, 6462 (1995).
 43. (a) J. W. Labadie and J. L. Hedrick, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **54/55**, 313 (1992). (b) P. M. Hergenrother, J. W. Connell, J. W. Labadie, and J. L. Hedrick, *Adv. Polym. Sci.*, **117**, 67 (1994).
 44. (a) J. W. Labadie, J. L. Hedrick, and S. K. Boyer, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **30**, 519 (1992). (b) S. Srinivasan, R. Twieg, J. L. Hedrick, and C. J. Hawker, *Macromolecules*, **29**, 8543 (1996).
 45. (a) J. L. Hedrick, R. J. Twieg, T. Matray, and K. R. Carter, *Macromolecules*, **26**, 4833 (1993). (b) M. Strukelj, J. Hamier, E. Elce, and A. S. Hay, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **32**, 193 (1994).
 46. (a) J. G. Hilborn, J. W. Labadie, and J. L. Hedrick, *Macromolecules*, **23**, 2854 (1990). (b) J. L. Hedrick, *Macromolecules*, **24**, 6361 (1991). (c) R. Twieg, T. Matray, and J. L. Hedrick, *Macromolecules*, **29**, 7335 (1996).
 47. (a) J. L. Hedrick and R. Twieg, *Macromolecules*, **25**, 2021 (1992). (b) K. R. Carter, R. D. Miller, and J. L. Hedrick, *Macromolecules*, **26**, 2209 (1993). (c) C. G. Herbert, R. G. Bass, K. A. Watson, and J. W. Connell, *Macromolecules*, **29**, 7709 (1996). (d) R. Fink, C. Frenz, M. Thelakkat, and H. W. Schmidt, *Macromolecules*, **30**, 8177 (1997).
 48. (a) J. M. DeSimone and V. V. Sheares, *Macromolecules*, **25**, 4235 (1992). (b) I. Fukawa and R. Tanabe, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **30**, 1977 (1992).