

Polyaromatic Heterocyclics

—Heterocyclic Ring 을 포함하는 Polyaromatics—

洪 錫 柱*

1. 서 론

Staudinger 가 고분자화학의 개념을 확립한 이래, 새로운 반응의 탐색, 새로운 연구방법의 도입 등으로 고분자의 합성뿐만 아니라 물성분야에 이르기까지 고분자에 관한 연구는 점점 분화되어 있다. 공업적으로는 tailar made polymer의 출현에 까지 이르는 큰 발전을 거듭하고 있다. 이와 같은 상황에서 고분자 생성의 반응형식, 생성 polymer의 구조, 물성적특징, 용도면 등에 의한 고분자의 분류가 이루어지고 있다. 특히 1960년대에는 space industry의 발전에 따라 용점이 300°C 이상 최고 1000°C에서 (수분~수 10분)도 견디는 내열성고분자 또는 전기적특성 등을 갖춘 고도의 물성적특징을 갖는 중합물의 개발연구가 응용면에 직결되기에 이르렀다. 가령 thermally stable polymer에서 요구되는 용점은 $T_m = \Delta H / \Delta S$ (°K)로 표시된다. Enthalpy ΔH 는 분자간의 상호작용력이 관여하는데 $-NHCO-$ 결합처럼 분자간력이 크면 ΔH 는 커지고 그분자의 T_m 는 높아진다. 분자의 대칭성이 좋고 rigidity가 크면 Entropy ΔS 는 적어지고 용점은 높아진다. 대칭성이 좋고 평면구조를 갖는 분자는 ΔS 가 적어지고 용점이 커진다. 따라서 aromatic nuclei를 포함하는 분자가 여기에 속한다. 또한 semiconductive polymer에서도 분자간력, 결정성, 평면구조, conjugated π -electron system 등 여러가지 조건을 구비하여야 한다. 따라서 이러한 기능성 polymer의 개발이 여러가지 측면에서 검토되어 왔는데 polyaromatic heterocyclics가 이 분야연구의 주류를 이루고 있다.

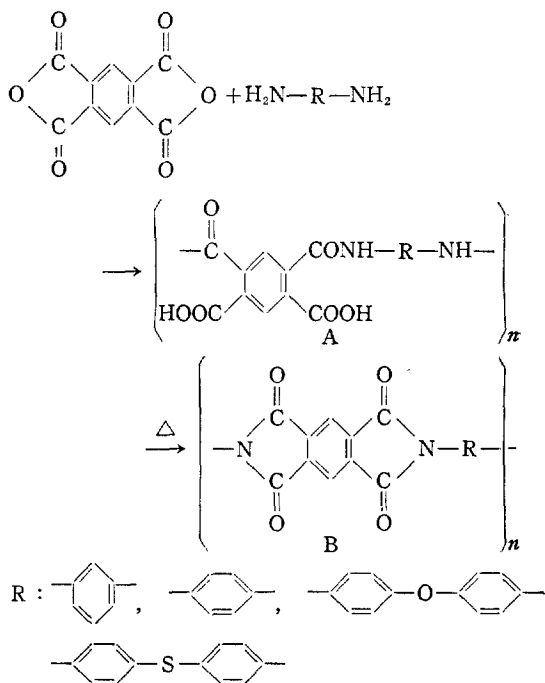
본란에서는 이러한 복소화합물의 유력한 합성법인 1,3-dipolar cycloaddition에 의한 polyaddition 또는 trifunctional, tetra-functional monomer를 사용하여 cyclization 및 polycondensation시킨 축합계 polyaroma-

tic heterocyclics의 몇가지에 대하여 최근 5~6년간의 연구성과를 분자구조면에서 분류하여 다루기로 한다.

2. C, N 만을 포함하는 Heterocyclic ring를 갖는 polyaromatics

2.1 Polypyromellitic imide

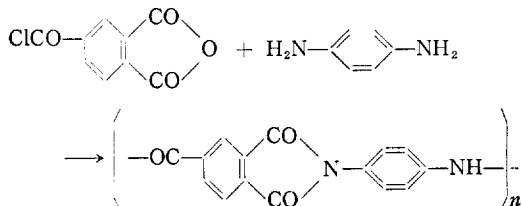
현재 공업적으로 가장 발전하고 있는 aromatic polyimide는 내열성고분자로서 매우 중요하다. main chain에 cyclic imide 구조를 포함하는 고분자 중에서도 4관능성 monomer인 pyromellitic dianhydride와 4,4'-diaminodiphenyl ether의 Polyaddition-Condensation²⁾으로 얻는 polypyromellitic imide (H-film, Pu-pont)는 내열성고분자로서 가장 중요한 것의 하나이다.



*建國大學 工大 化學工學科

반응용매로서는 pyridine, DMF (dimethyl formamide), DMAC (dimethylacetamide) 등의 극성용매를 사용하여 일단 precursor polymer 인 polyamic acid (A)를 합성한 후 탈수 cyclization(축합반응) imidation 하여 film 화 하여 polyimide (B)를 얻는다.

용점이 900°C 이상이다. 일반적으로 pyromellitic acid 외에 5 또는 6-membered ring 를 imide 를 만들 수 있는 tetracarboxylic acid 의 유도체를 원료로 사용한다. 보통 aromatic polyimide 는 경이적인 용점을 가지며 zero strength temperature 가 700~900°C 의 범위에 있다. 그리고 방사선에 대한 저항성이 매우 크다. H-film 는 $\eta_{inh}=2.45$ 인 고중합도로서 polyamic acid 를 200~300°C 로 가열하여 amidation 하여 film, 섬유 등으로 성형 실용화한다. 또 내열성 laminate, binder 로서도 실용성을 지니고 있다. trimellitic acid 와 diamine 의 polyimide 는 현재 미국 등지에서 공업화되고 있다. 합성화학적으로 흥미있는 반응으로는 MEK-H₂O system 에서 trimellitic chloride 와 p-phenylenediamine 을 계면축중합시켜서 고중합도의 polyaromatic imide 을 합성한 예³⁾이다.



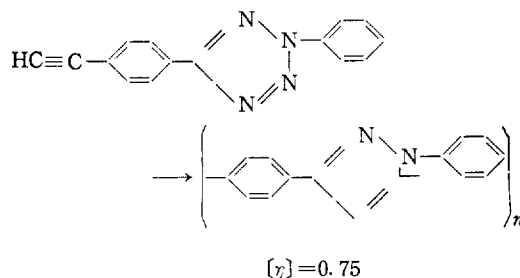
2.2 Polybenzimidazole, Polypyrazole, Polytriazole

polybenzimidazole 의 대표적 예로서는 3,3'-diaminobenzidine tetrahydrochloride 와 isophthalic acid 를 PPA (Polyphosphoric acid) 중에서 축중합시켜 얻는다. Marvel 등⁴⁾은 이미 3,3'-diaminobenzidine 과 diphenylisophthalate 를 melt polymerization 시켜 phenol 를 elimination 해서 $\eta_{inh}=1.0$ 이고 375°C 에서 5 시간이나 견디는 상기와 동일한 구조의 polybenzimidazole 를 합성 하였다. Polybenzimidazole 에 관한 물성연구의 한 예로서 pohl⁵⁾ 등은 각종 polybenzimidazole 를 합성하고 그들의 전기전도도를 측정한 바 있는데 실온에서 resistivity 는 $10^{16} \sim 10^{10}$ ohm cm order 로서, spin 농도, 활성화 에너지, 전기전도도는 분자구조의 function 임을 발견한 바 있다.

또 polybenzimidazole 의 열적거동에 관한 새로운 연구로서 고중합도의 poly-2,2'-(m-phenylene)-5,5'-bibenzimidazole

와 poly-2,2'-(p'-oxydiphenylene)-5,5'-bibenzimidazole 를 PPA 중에 합성하여 이들이 공기중에 first order rate law 에 따라 oxidative degradation 을 일으킨다는 흥미 있는 새로운 사실을 Wrasidlo⁶⁾ 등이 발견하였다.

Stille⁷⁾는 2-phenyl-5-(4'-ethynyl) phenyl tetrazole 를 극성용매인 DMF 또는 HMPA 중에서 반응시켜 높은 수율로 (89%) polypyrazole 를 합성하였다. 이 반응

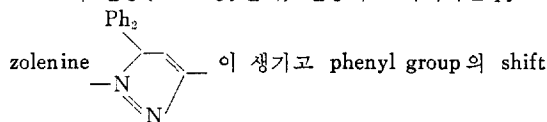


$[\eta]=0.75$

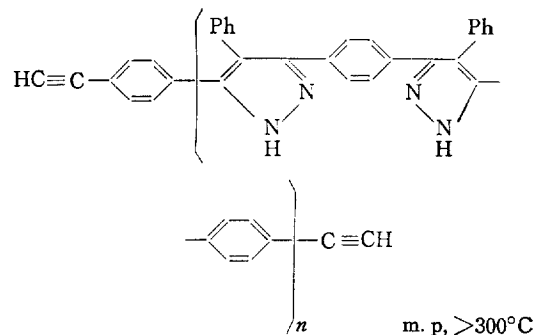
TGA break in air=460°C

의 merit 는 한 분자중에 dipole-dipolarophile 를 공유하는 tetrazole monomer 의 1,3-dipolar homopolymerization 이다. 그는 또한 동일한 수법으로 2-phenyl-5-(4'-vinyl) phenyl-tetrazole 에서 polypyrazoline⁷⁾ ($[\eta]=0.58$, m. p > 360°C) 등의 polyaromatic heterocyclics 를 합성하였다.

1,3-dipolar cycloaddition 에 의한 새로운 polypyrazole 의 합성에는 p-diethynylbenzene 과 diphenyl methane 의 반응(DMF 중)인데, 반응의 초기에서는 pyrazoleneine

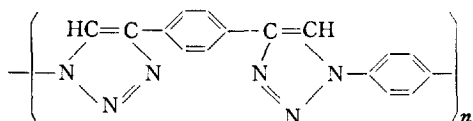


에 의하여 보다 안정한 pyrazole ring 으로 전위 한다는 재미있는 사실을 Smets⁸⁾ 등이 발견 하였다.



Smets 등은 1,6-bisdiazohexane 과 m-phenylene bismaleimide 의 반응으로 Polypyrazoline⁹⁾, 그리고 1,4-

bisazidobenzene 과 diethynylbenzene의 반응으로 polyphenylenetriazole⁸⁾를 합성한바 있다. 이와 같은 중합법은 Huisgen 등이 개발한 1,3-dipolar cycloaddition의 확장형이다.

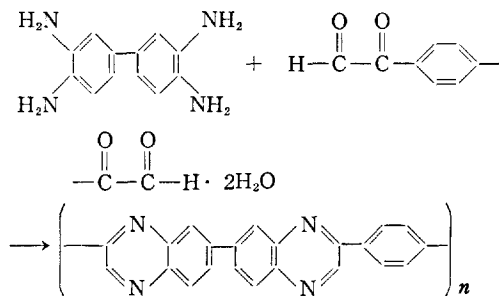


m. p. >500°C

Hergenrother¹⁰⁾는 precursor polymer method로서 poly-N-acylhydrazidine ($\eta_{inh}=1.1$)를 solid state polymerization 시켜 고융점 (m. p: 520°C)의 polyphenylenetriazole (η_{inh} , 0.61~0.65)를 얻었다. 이때 precursor polymer인 poly-N-acylhydrazidine은 coating하면 투명성 flexible film를 생성하였다고 한다.

2.3 Polyquinoxaline

Polyquinoxaline의 대표적예로서는 3,3'-diaminobenzidine과 1,4-diglyoxalylbenzene를 질소기류중에서 고온고상중합시킨 것이다. TGA 시험에서는 800°C에

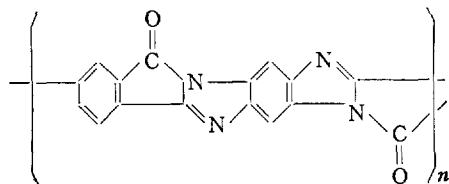


$[\eta]=0.67\sim1.28$

서 20%의 weight loss (N_2 flow 중), 공기중에서는 470°C에 전지는 등 우수한 내열성을 지니고 있다.

2.4 Polybenzimidazopyrrolone

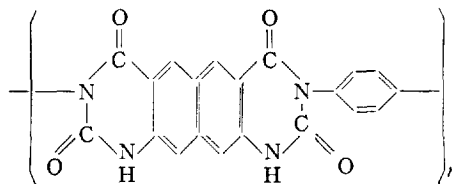
NASA의 Bell¹²⁾등이 개발한 high temperature engineering polymer로서 pyromellitic anhydride와 tetraaminobenzene를 DMAC 중에서 용액중합시켜 precursor polymer를 만들고 이것을 가열 cyclization하여 얻는 polybenzimidazole과 polyimide의 구조를 겸비한 물질



이다. precursor polymer 단계에서 polar solvent(DMF, DMAC, NMPA, DMSO 등)에 녹여 film 등으로 성형하면서 cyclization 시키는 방법을 채택하고 있다. 고도로 conjugate된 all aromatics와 ladder structure를 구비하여 polybenzimidazole과 거의 비슷한 내열성을 가진다. 분자내에 π -전자가 고도로 delocalization하고 있기 때문에 방사선에 대한 저항성이 높다. 내열성재료 뿐만 아니라 내방사성용 laminate 성형재료 쓰인다.

2.5 Polyquinazolidinedione

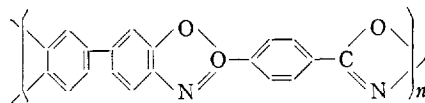
Yoda¹³⁾등이 4,4'-diamino-3,3'-biphenyl-dicarboxylic acid와 aromatic diisocyanate를 PPA 중에서 130~150°C에서 반응시켜 adduct를 만들고, 180~200°C에서 가열 축합시켜 합성하였다. 이 polymer의 내열성은 polyimidazole과 비슷한 내열성을 가지며 특히 결정성이며 organic solvent에 가용성이 점이 특징이다.



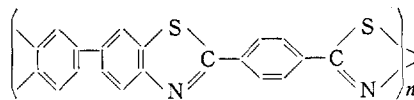
3. Heterocyclic ring 중에 O, S를 포함하는 polyaromatics

3.1 Polybenzoxazole, Polybenzthiazole

Polybenzimidazole의 imidazole ring 중의 질소원자 한개를 산소 또는 황(S)으로 바꾼 꼴의 polymer이다. 대체로 황산이외의 용매에는 녹지 않고 가공면의 난점이 있다. dioxybenzidine 또는 dithiolbenzidine과 terephthalic acid를 PPA 중에서 각각 용액 축중합시켜 합성한다.



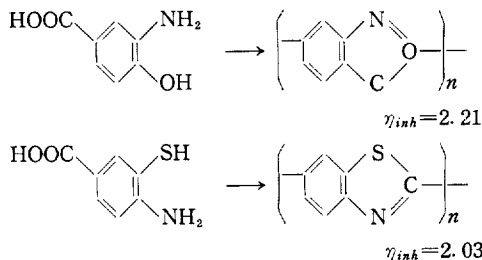
polyoxazole, $\eta_{inh}=1.36$



polyoxathiazole, $\eta_{inh}=1.02$

또 3-amino-4-oxybenzoic acid, 4-amino-3-mercato-benzoic acid를 각각 PPA 중에서 용액 축중합시켜

내열성이 높은 poly-2,5-benzoxazole, Poly-2,6-benzothiazole¹⁵⁾를 얻었는데, 출발 monomer가 cyclization 할 수 있는 trifunctional이라는 점이 특징이다.

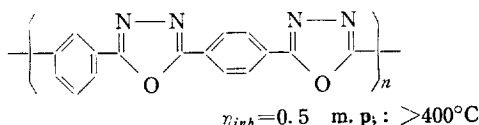


Wrasidlo⁶⁾등의 연구에 의하면 oxidative degradation의 상대적순위는 polybenzothiazole > polybenzoxazole > polybenzimidazole로서, 분차구조와의 관련시켜 보면 흥미 있는 결과이다. Nakanishi¹⁶⁾등은 dioxybenzidine과 isophthaloyl chloride의 저온용액중합으로 polyamidophenol를 합성한 후, 탈수 cyclization시켜서 polybenzoxazole film를 만든바 있다.

3.2 Polyoxadiazole

Benzene ring와 heterocyclic aromatics가 결합된 polymer의 하나로서 여러가지 실용면에서 흥미있는 성질을 갖고 있다.

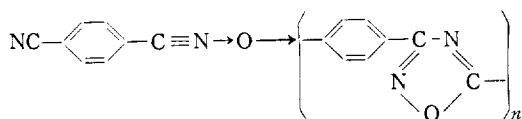
Frazer¹⁷⁾등이 광범하게 연구하였는데, polyhydrazide의 가열 탈수 중축합에 의하여 합성된다. film, 섬유등



으로 가공할 수 있다.

Hergenrother¹⁸⁾는 poly-N-acylhydrazine을 trifluoroacetic acid 중에서 가열하더라도 pyridine nuclei를 포함하는 poly-1,3,4-oxadiazole ($\eta_{inh}=0.63$)를 합성한 예가 있다.

P-cyanobenzonitrile oxide는 용액중에서는 cyano group와 nitrileoxide의 부가반응과 $\text{—C}\equiv\text{N}\rightarrow\text{O}$ group끼리의 반응으로 furoxane이 부생한다. 그런데 그 결정을 실온에서 장시간 방치한다면 출발 monomer와 거의 비슷한 결정을 갖는 polyoxadiazole¹⁹⁾가 생성한다. 1,3-dipolar cycloaddition에 의한 저온고상중합의 좋은 예이다.



3.3 Polyphenyleneisoxazoline, Polyphenyleneisoxazole

이들 polymer는 5-membered heterocyclic ring 중에 한개의 산소와 질소를 포함하고 있다.

Huisgen의 유기화학적 합성수단을 기반으로 하여 이미 몇가지 신규 polyisoxazoline이 등장하였다.²⁰⁾ 그런데 필자등은²¹⁾ terephthalohydroxamoyl chloride와 2관능성의 aromatic vinyl 화합물 또는 acetylenic compound를 극성 또는 비극성용매중에서 반응시켜서 Δ^2 -isoxazoline 및 isoxazole를 포함하는 polyaromatics를 새로이 합성하였다. 이 반응의 merit는 용액내에서 두개의 reactant가 부가하여 multicentered adduct를 형성하고 dehydrochlorination에 의한 축합이 일어나서 polymer를 생성하며, 이 수법으로 생성된 polymer는 결정성이 매우 높다는 점이다. diolefin으로서는 bis phenol-A bismethacrylate, hydroquinonebismethacrylate, *m*-and *p*-phenylenedimaleimide 그리고 diacetylene으로서는 diethynylbenzene을 사용하였다. 반응은 매우 완만하게 진행되고 서서히 polymer가 침전하여, regular alignment를 갖는 결정성 polymer가 생성된다. hydroquinonebismethacrylate에서의 Δ^2 -isoxazoline polymer는 $\eta_{inh}=0.7$ 로서 film casting이 가능하다.

흥미 있는 사실로서는 toluene등의 비극성용매의 경우가 anisole등의 극성용매 때보다 결정성이 좋은 polyisoxazoline과 polyisoxazole을 얻는 점이다. 특히 1,4-diethynylbenzene의 경우 극성용매를 reaction medium로 사용하면 cross linking 등으로 인하여 결정성이 저하된다. di-N-oxide와 1,4-diethynylbenzene의 부가반응으로 별도 합성한 polyphenyleneisoxazole의 결정화도는 본법으로 얻은 동일 polymer보다 낮는데 이러한 현상은 반응속도가 커지면 결합의 orientation이 random해지는 것에 기인하고 또한 본법에서는 결정성 polymer가 반응계에서 천천히 규칙적 배열을 유지하면서 석출하는데 연유한다. 이러한 사실은 생성 isoxazole polymer는 물-황산으로 재침전시켜 얻는 polymer의 X-ray 회절을 관찰하면 결정성이 극히 저하됨을 볼 수 있다. 이것은 재침전조작에서 빠른 침전에 의하여 결정의 randomness가 커졌기 때문이다. 따라서 isoxazole polymer의 결정화도는 중합 반응계에서의 polymer 생성-석출의 rate에 크게 의존하는데 비극성 용매때는 이 rate가 느리다.

Fully conjugated system를 갖는 polyphenyleneisoxazole의 저온에서의 X-ray 및 e.s.r의 관찰을 분자의 구조와 관련시키므로써 몇가지 특징있는 사실을 발견

하였다.²²⁾ 고체시료를 25~ -180°C 에 이르는 저온에서 X-ray 회절을 살펴보면 온도가 낮아짐에 따라 회절각(2 θ)이 커지고 온도와의 관계는 linear relationship를 보여 주었다. 또한 e. s. r spectra의 intensity도 온도가 저하함에 따라 증가하였다. 이러한 현상은 polyphenyleneisoxazole 분자중의 전자분포상으로 보아 phenylene group가 electron donor, isoxazole ring은 electron acceptor로 작용하며, 결정중간에서는 charge transfer가 일어나므로써 온도가 낮아짐에 따라 이러한 interaction은 커진다고 볼 수 있다. 그리고 고체에서의 e. s. r signal은 비대칭의 multiplet absorption line을 나타내고 power variation에 의하여 그 형태가 달라짐을 관측하였다.

이 사실로부터 적어도 두개 이상의 안정한 free radical가 존재한다는 것을 발견하였다. 이러한 radical의 탐색법은 새로운 방법이며, 또 저온에서의 X-ray 회절관찰에 의한 고분자의 구조특성을 해명하는 수법은 매우 중요한 흥미있는 approach라고 믿는다.

생성된 polyphenyleneisoxazoline 및 isoxazole polymer는 내열성을 가지며, DTA 관측결과 300°C 이상에서 oxidative degradation을 일으킨다. diolefin으로서 1,4-benzoquinone을 사용해서도 isoxazole ring을 포함하는 quinone polymer가 생성한다.

2. 結 論

이상 다소 연대적으로 1~2년정도 오래된 것도 있고 polytetraazapylene 등 생략한 것도 적지 않지만, 1,3-dipolar cycloaddition, polyaddition-condensation 등에 의한 축합계의 heterocyclic ring을 포함하는 polyaromatics에 관하여 그들의 분자구조의 면에서 분류하여 중점적으로 그 연구성과를 취급하였다. Polybenzimidazole에서 polyphenyleneisoxazole에 이르는 1971년까지의 것으로 주로 합성화학적면에서, 그리고 물성적 측면에서도 정리하여 보았다. 앞으로는 분자구조와 물성의 관련이 용이하게 해명되고 나아가서는 응용면에 까지 직결할 수 있는 molecular design에 의한 고분자의 합성연구도 기대할 수 있는 흥미있는 과제이다.

參 考 文 獻

- 1) R. Huisgen; *Angew Chem.*, **75**, 604, 742 (1963).
- 2) a) W. M. Edwards, U. S. patent, **3**, 179, 614 (1965).
b) C. E. Sroog; A. L. Endry, *J. Polymer Sci.*, A-13, 1373 (1965).
- 3) Y. Imai; *Polymer Letters*, **8**, 559 (1970).
- 4) H. Vogel, C. S. Marvel; *J. polymer Sci.*, A1 1531(1963).
- 5) H. A. Pohl, R. P. Chartoff, *ibid.*, A2, 2787 (1964).
- 6) W. Wrasidlo; R. Empey, *ibid.*, A-1, **5**, 1513 (1967).
- 7) J. K. Stille; *Macromolecules*, **2**, 465 (1969).
- 8) Y. Gilliams; G. Smets, *Makromol. Chem.*, **128**, 263 (1969).
- 9) Y. Gilliams; G. Smets, *ibid.*, **117**, 1 (1968).
- 10) P. M. Hergenrother; *Macromolecules*, **3**, 10(1970).
- 11) J. K. Stille, J. R. Williamson; *Polymer Letters*, **2**, 209 (1964).
- 12) V. L. Bell, G. F. Pezdirtz; *ACS polymer Preprints*, **6**, 747 (1965).
- 13) M. Kurihara, N. Yoda; *J. Polymer Sci.*, A-1, **5**, 1765 (1967).
- 14) Y. Iwakura, K. Uno, Y. Imai; *Makromol. Chem.*, **83**, 167 (1965).
- 15) Y. Imai; *etal.*, *ibid.*, **83**, 179 (1965).
- 16) Y. Nakanishi; *J. Polymer Sci.*, **2B**, 655 (1964).
- 17) A. H. Frazer; F. T. Wallenberger; *ibid.*, **2A**, 1137, 1147, 1157, 1171 (1964).
- 18) P. M. Hergenrother; *Macromolecules*, **3**, 10 (1970).
- 19) M. Akiyama, Y. Iwakura; *J. Polymer Sci.*, B4, 305 (1966).
- 20) M. Akiyama, S. Shiraishi, Y. Iwakura; *Bull. Chem., Soc. Japan*, **41**, 1648 (1968).
- 21) S. J. Hong; *polymer Journal*, **2** 36(1971).
- 22) S. J. Hong; *polymer (London)*, **12**, 521 (1971).