

## 중합촉매 시스템이 폴리페닐렌에테르의 합성에 미치는 영향

이창재 · 김용태\* · 김진규\* · 김지흥 · 남성우 · 전봉수 · 김영준†

성균관대학교 응용화학소재공학 협동과정, 화학공학부, \*제일모직 Super EP CFG

(2011년 9월 6일 접수, 2011년 10월 21일 수정, 2011년 10월 25일 채택)

## The Effects of Polymerization Catalyst Systems on the Synthesis of Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether)

Chang Jae Lee, Yong Tae Kim\*, Jinkyu Kim\*, Ji-Heung Kim, Sung Woo Nam, BoongSoo Jeon, and Young Jun Kim†

School of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University, 300 Chunchun-dong, Jangan-gu, Suwon 440-746, Korea

\*Super EP CFG, Cheil Industries INC., 332-2, Gocheon, Uiwang 437-711, Korea

(Received September 6, 2011; Revised October 21, 2011; Accepted October 25, 2011)

**초록:** 구리 계열의  $\text{Cu}(\text{NO}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 와  $\text{CuCl}$ 을 중합촉매로 사용하고 다양한 용매, 리간드와 염기의 함량을 변화시켜 poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether)(PPE) 중합반응을 고찰하였다. 이 가운데  $\text{CuCl}/1\text{-methylimidazole}/\text{ammonium hydroxide}$  시스템에서 가장 높은 중합 수율을 나타내었다. 한편, 몇 가지 다른 유기용매와 메탄올의 혼합용매 시스템에서 용매의 성분비율을 변화시켜 용매의 조성이 중합반응에 미치는 영향을 조사하였으며 2,4,6-trimethylphenol (TMP)를 사용하여 TMP 함량에 따른 분자량 조절 효과를 조사하였다. 클로로포름/메탄올 9/1(v/v) 혼합용매를 사용했을 때 가장 높은 중합 수율과 높은 분자량을 갖는 중합체 ( $\overline{M}_n$ : 55 K;  $\overline{M}_w$ : 92 K; PDI: 1.7)를 얻었다. 구리 일가 촉매인  $\text{CuCl}$ 과  $\text{CuI}$ 를 사용하여 서로다른 짝이온, 즉  $\text{Cl}^-$ 와  $\text{I}^-$ 이온이 중합결과에 미치는 영향을 조사하였다. 촉매의 활성 비교를 위하여 산소 흡수량(oxygen-uptake)을 측정하였으며, 중합반응의 부산물인 5,5'-tetramethyl-4,4'-diphenoquinone (DPQ)의 함량을 자외선 분광기(ultraviolet spectroscopy)를 통하여 분석하였다.

**Abstract:** Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether) (PPE) was synthesized using  $\text{Cu}(\text{NO}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  or  $\text{CuCl}$  catalyst with various amounts of ligand and base in several different solvent systems.  $\text{CuCl}/1\text{-methylimidazole}/\text{ammonium hydroxide}$  was found to be an effective catalyst system which showed the highest polymer yield and molecular weight. The effects of catalyst/monomer ratio, different amine ligands, and the content of mono-functional reagent 2,4,6-trimethylphenol (TMP) additive on the polymer yield and molecular weight were investigated. Among the co-solvent systems used in this polymerization, chloroform/methanol 9/1(v/v) gave the highest polymer yield and molecular weight ( $\overline{M}_n$  55 K,  $\overline{M}_w$  92 K, PDI 1.7). The catalytic activity between  $\text{CuCl}$  and  $\text{CuI}$  was compared by oxygen-uptake experiments and the formation of sideproduct, 5,5'-tetramethyl-4,4'-diphenoquinone (DPQ), was analyzed by ultraviolet spectroscopy.

**Keywords:** poly(phenylene ether), engineering plastic, oxidative coupling, oxygen-uptake, DPQ, PPE.

## 서 론

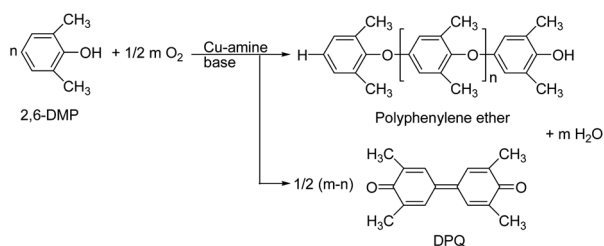
Poly(phenylene ether), 즉 PPE는 polyoxyphenylene 혹은 poly(phenylene oxide)로 불리는 엔지니어링 플라스틱으로써 1956년 미국 General Electric 사의 Hay가 상온에서 Cu-amine 촉매를 사용하여 단량체인 2,6-dimethylphenol (DMP)을 산화중합시켜 처음으로 높은 분자량의 선형 고분자를 합성함으로써 개발되었다.<sup>1,2</sup> PPE는 무정형 고분자로 치수

안정성, 강도, 강성 등의 기계적 성질과 난연성, 내열성이 양호하고 전기적 성질이 우수하지만 충격 강도가 떨어지고 높은 연화점으로 인해 가공에 어려움이 있어 높은 내충격성 폴리스티렌(HIPS: high impact polystyrene), 폴리아미드와 같은 범용 고분자와 함께 가공되며 이들 변성 PPE 제품은 자동차부품, 전자제품, 분리막 등의 용도로 널리 사용되고 있다.<sup>3</sup>

Figure 1에 나타낸 바와 같이 일반적인 PPE 중합 조건 하에서 C-O 커플링을 통해 PPE가 형성되며 C-C 커플링을 통해 소량의 5,5'-tetramethyl-4,4'-diphenoquinone (DPQ)가 생성되는데 이들 반응은 반응온도에 민감해서 온도가 높아질수록 C-C 커플링이 더 잘 일어나 DPQ 생성량이 증가

†To whom correspondence should be accessed.

E-mail: youngkim@skku.edu



**Figure 1.** Reaction scheme for the copper-catalyzed oxidative coupling of DMP.

한다. 또한 DPQ는 톨루엔, 클로로포름과 같은 중합용매에서 용해도가 낮아 중합과정 중 결정으로 석출되기도 한다.<sup>4</sup>

지난 수십년간 많은 연구자들이 PPE의 형성반응 메커니즘에 대해 연구해왔으며, 아직 이에 관한 일관된 견해는 없지만 라디칼 반응 혹은 이온반응 메커니즘을 포함하는 산화중합반응 메커니즘이 제안되었다.<sup>5,6</sup>

중합반응은 촉매, 리간드, 염기, 용매, 구리이온의 짝이온의 종류 등에 의해 영향을 받는 것으로 알려져 있는데<sup>7,8</sup> 본 논문에서는 촉매, 리간드, 염기, 중합용매와 같은 실험 변수가 중합반응에 미치는 영향, 특히 중합체의 수율과 분자량에 대한 연구결과를 보고하고자 한다.

## 실 험

**재료 및 시약.** 단량체 2,6-DMP (99%), 반응촉매인 CuCl (99.999%), CuI (99%), Cu(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O (98.0-103% (RT)), 리간드 1-methylimidazole (99%), dibutylethylenediamine (DBEDA, 99%), 염기 ammonium hydroxide (28-30% aqueous solution), sodium hydroxide (25-30% in methanol) Sigma-Aldrich사에서 구입하여 사용하였다. 반응용매인 클로로포름, 톨루엔, tetrahydrofuran (THF), 메탄올은 Sigma-Aldrich사에서 모두 99+% anhydrous 제품을 구입하여 사용하였다. 중합체의 분자량 측정을 위한 GPC용매 클로로포름은 JT Baker사의 HPLC 등급을 사용하였다.

**분석기기 및 분석방법.** PPE 중합반응물 중에 존재하는 부산물인 DPQ의 농도를 측정하기 위해 자외선 분광기 (ultraviolet spectroscopy)를 이용하였다. 반응종료 후 액체 상태의 반응물 1.2 mg을 취하여 이를 톨루엔 10 mL에 녹인 후 마이크로 필터로 여과하여 얻어진 용액에 대해 UV-vis 스펙트럼을 얻었다.<sup>9,10</sup> DPQ를 각각 4, 2, 1, 0.1, 0.01 ppm의 농도에서 UV 흡수 강도(λ<sub>max</sub> 421 nm)를 측정하여 얻은 검량선을 이용해서 시료 내 DPQ의 함량을 결정하였다. <sup>1</sup>H NMR (<sup>1</sup>H nuclear magnetic resonance) 스펙트럼은 CDCl<sub>3</sub>을 용매로 하여 Varian Unity Inova 500 MHz NMR spectrometer를 사용하여 얻었다. 적외선분광분석을 위해 Perkin Elmer FTIR spectrometer를 이용하였다. 소량의 중합체를 미세하게 분말로 만든 후, 시료/KBr의 비가 1:100

(1 mg/100 mg) 정도 되게 혼합한 시료를 이용하여 투명 pallet 을 만들어 이 시료에 대해 4000~400 cm<sup>-1</sup>의 파장범위에서 적외선 분광스펙트럼을 얻었다. 중합체의 분자량 측정을 위해 K-802, K-803, K-804(Shodex) 컬럼이 장착된 gel permeation chromatography (GPC) 시스템을 이용하였다. 용매로는 클로로포름이 이용되었고 35 °C에서 유속 0.5 mL/min의 속도로 측정하였다. 폴리스티렌 표준시료(Waters)를 이용하여 상대적인 분자량을 측정하였다. PPE의 열적성질을 Perkin Elmer TGA-7과 DSC-7 시스템을 사용하여 분석하였다. 이 때 사용된 시료의 양은 약 7 mg, 승온속도는 10 °C/min이었으며, 유리전이온도(T<sub>g</sub>)는 두번째 스캔(second scan) 으로부터 얻었다.

**PPE의 산화 커플링 중합.** (i) 대표적인 실험방법은 다음과 같다. 10 mL volumetric flask 2개를 준비하여 하나의 volumetric flask에 Cu(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O (0.1 mmol, 0.0242 g), 1-methylimidazole (0.003 mol, 0.2 mL)을 넣은 후 용매(톨루엔/메탄올 13/2(v/v))를 넣어 용액의 부피가 10 mL가 되게 한다 (촉매용액). 다른 volumetric flask에는 sodium methoxide (0.001 mol, 0.02 mL), 2,6-DMP (6.3 mmol, 0.766 g)을 넣은 후 용매(톨루엔/메탄올 13/2(v/v))를 넣어 10 mL가 되게 한다(DMP 용액). 25 °C 항온조에 100 mL 삼구 플라스크를 준비하여 DMP 용액을 넣고 촉매용액 1/2를 넣는다. 그 후 산소를 10분간(O<sub>2</sub>, 50 cc/min) 충분히 주입한 후 자석 교반기의 교반속도를 1300 rpm으로 2시간 동안 교반한다. 반응이 끝난 반응물을 1% (v/v)의 HCl을 가한 400 mL 메탄올에 침전시켜 미반응 단량체와 DPQ를 제거한다. 충분한 양의 메탄올로 세척한 후 얻어진 PPE를 클로로포름에 녹여 메탄올에 재침전한 후 침전된 PPE를 수거하여 110 °C 진공오븐에서 12시간 이상 건조시켜 흰색의 PPE를 얻었다.

(ii) 단량체의 농도를 높이면 산소흡수량이 높아진다.<sup>11</sup> 이는 곧 중합속도가 높아짐을 의미하므로 위 실험방법에서 중합속도를 높이기 위해 용매를 줄여 단량체의 농도를 높여 실험하였으며 실험 방법은 다음과 같다. 100 mL 삼구플라스크에 촉매, 리간드, 용매(용매/메탄올 (v/v)) 3 mL를 넣고(촉매용액), 20 mL 유리병에 2,6-DMP, 염기, 용매(용매/메탄올 (v/v)) 7 mL를 넣고 녹여준다(DMP 용액). 그 후 DMP 용액을 촉매용액에 넣은 뒤 산소를 10분간(O<sub>2</sub>, 50 cc/min) 충분히 주입하고 자석교반기의 교반속도를 1300 rpm으로 45분간 교반시켜준다. 반응이 끝난 후의 PPE의 수거 방법은 위와 동일하다.

**Oxygen-uptake 실험.** PPE의 산화중합반응에서 다양한 조건에서의 산소 흡수량을 닫힌 계에서 측정하였다. 이 실험 장치와 방법에 대해서는 이전 보고 논문에 기술하였으며,<sup>12</sup> 반응 시간 경과에 따라 소모되는 산소의 양을 10분 간격으로 뷰렛의 눈금변화로부터 정하여 서로 다른 촉매, 리간드, 염기 및 용매 시스템의 상대적인 중합 활성과 반응 속도를 확인할 수 있다.<sup>13-16</sup>

**PPE의 분자량 조절.** PPE의 분자량을 조절하기 위하여 2,4,6-trimethylphenol(TMP)를 1~5% 사용하여 TMP의 양에

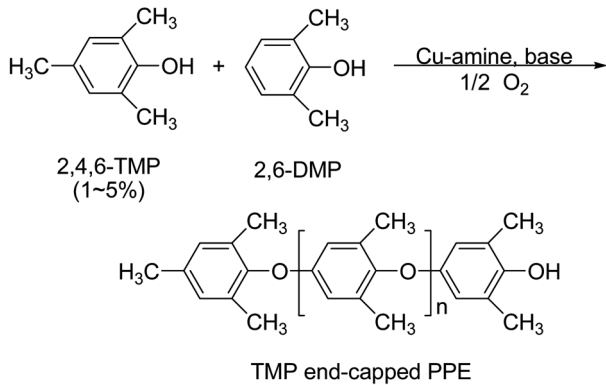
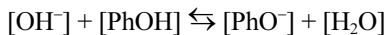


Figure 2. Synthesis of TMP end-capped PPE.

다른 PPE의 분자량과 수율의 변화를 알아보았다. DMP/축매 (62/1), 리간드/축매(30/1), 베이스/축매(3/1), 용매(클로로포름/메탄올, 9/1 (v/v))의 조건으로 실험하였고 반응조건 및 반응 종료 후의 PPE 수거 방법은 앞서 기술한 바와 같다.

### 결과 및 토론

**다양한 중합변수에 따른 PPE 중합.** 축매로서 CuCl 또는 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O, 리간드로서 DBEDA 또는 1-methylimidazole, 그리고 염기로서 ammonium hydroxide 또는 sodium methoxide를 사용하여 서로 다른 조합의 중합축매 시스템으로 중합반응을 비교한 결과 CuCl/1-methylimidazole/ammonium hydroxide 시스템이 61% 수율을 나타냈고 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O/1-methylimidazole/sodium methoxide를 사용한 중합시스템이 56.3%의 수율을 나타내었다. 위에서 수율이 조금 더 높은 CuCl/1-methylimidazole/ammonium hydroxide 중합 시스템에서 리간드/축매의 비를 30으로 고정시키고 염기의 양을 달리 하여 실험하였을 때 염기/축매의 비가 3배일 경우 가장 높은 수율을 나타내었다(Table 1). 염기의 양이 어느 정도까지 높아질 때에는 높은 수율을 나타내는데 이는 다음의 반응식에서 보는 바와 같이 염기가 DMP를 deprotonation시키게 되고 형성된 phenoxide 이온이 축매/리간드와 coordination을 쉽게 할 수 있어 반응속도가 증가하게 된다.



하지만, 염기의 농도를 더 증가시키게 되면 수율이 감소하는 경향을 보이는데 이는 염기가 Cu-리간드 콤플렉스를 파괴시켜 축매의 활성도를 저하시키기 때문이다.<sup>17</sup> Figure 3에서는 대표적으로 Table 1의 결과 중 80% 이상의 수율을 나타낸 실험군을 그래프로 도시하였다. 세 실험군 모두 40분까지 산소를 흡수하는 양이 많다가 50분 이후부터 산소를 흡수하는 양이 점점 줄어들면서 점도가 상승하는

Table 1. Effect of Base/Cu Molar Ratio

Catalyst	Ligand/Cu	Base/Cu	Yield(%)
CuCl	30	1	80.6
		3	92.0
		5	80.3
		7	78.8
		14	57.4
		28	25.5
		39	-

Solvent: toluene/methanol 13/2(v/v), ligand: 1-methylimidazole, base: ammonium hydroxide.

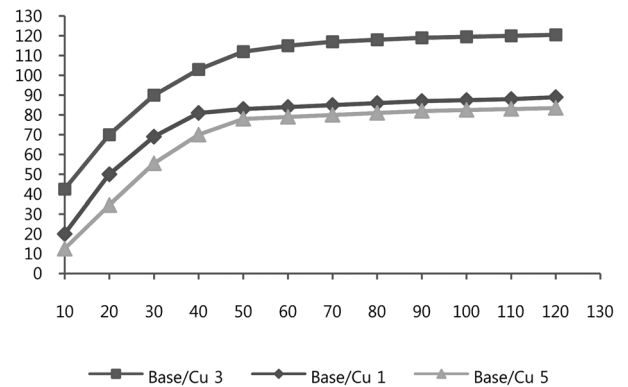


Figure 3. Oxygen-uptake measurement according to ligand/catalyst ratios.

Table 2. Effect of Ligand/Cu Molar Ratio

Catalyst	Base/Cu	Ligand/Cu	Yield(%)
CuCl	3	40	-
		30	92
		20	73
		15	74
		10	58.8
		5	-

Solvent: toluene/methanol 13/2(v/v), ligand: 1-methylimidazole, base: ammonium hydroxide.

현상을 보였다. Table 2에서 염기의 양을 3배로 고정시키고 리간드의 양을 변화시켰을 경우 Table 1에서 나타난 결과처럼 리간드/축매의 비가 30이고 염기/축매의 비가 3일 때의 조건에서 가장 높은 수율을 보여주었다. 여기에서도 Table 1과 마찬가지로 리간드의 양이 일정 비율 이상 적어지거나 많아질 경우 축매시스템의 반응성이 감소

**Table 3. Effect of Different Solvent System and Volume Ratio**

Solvent	Solvent Ratio	$\overline{M}_n$ ( $\times 10^3$ )	$\overline{M}_w$ ( $\times 10^3$ )	PDI*	Yield (%)
CHCl <sub>3</sub> : MeOH	10 : 0	-	-	-	-
	9 : 1	55	92	1.7	87.3
	8 : 2	51	86	1.7	86.3
	7 : 3	65	137	2.1	80.1
	6 : 4	32	61	1.9	76.4
THF : MeOH	5 : 5	16	27	1.7	72.5
	10 : 0	-	-	-	-
	9 : 1	20	43	2.2	85.9
	8 : 2	9	14	1.6	79.7
	7 : 3	8	13	1.6	76.3
Toluene : MeOH	6 : 4	6	9	1.6	72.3
	5 : 5	5	9	1.7	69.7
	10 : 0	-	-	-	-
	9 : 1	1.5	2.5	1.7	23.9
	8 : 2	30	52.5	1.8	79.3
Toluene : MeOH	7 : 3	26	45	1.7	76.8
	6 : 4	18	30	1.6	75.3
	5 : 5	16.5	29	1.7	71.6

\*PDI: Polydispersity index,  $M_w/M_n$ .

하여 중합이 잘 일어나지 않는 것으로 사료된다. Table 3의 조건으로 다양한 비율의 혼합 용매시스템에서 실험을 하였다(Table 3). 여기서 단량체의 농도를 높여서 산소 흡수량을 증가시켜 중합시간을 단축시키기 위해 혼합용매(유기용매/메탄올)의 양을 10 mL로 고정하여 반응시켰다. 각각 톨루엔/메탄올 8/2, 클로로포름/메탄올 9/1, THF/메탄올 9/1의 조건에서 수율이 가장 높았다. 클로로포름/메탄올의 혼합용매의 경우를 제외하고는 메탄올의 비율이 늘어날수록 일정 비율이상에서부터 분자량과 수율이 감소하는 경향성을 보였다. 이는 촉매, 리간드, 염기를 녹여 반응을 활성화시켜 주는데 소량의 메탄올이 필요하지만 과량의 메탄올이 첨가되면 형성된 고분자의 용해도가 감소되어 중합물의 침전으로 반응수율이 감소하게 된다.

**중합체 분석.** Table 3에서 가장 높은 수율을 보인 클로로포름/메탄올 9/1 (v/v) 혼합용매, CuI 촉매 조건으로 합성된 PPE를 FTIR(Figure 4)과 <sup>1</sup>H NMR(Figure 5)을 통하여 구조를 확인하였다. FTIR 스펙트럼의 3350 cm<sup>-1</sup> 부근에서 OH 흡수밴드, 1600 cm<sup>-1</sup> 부근에서 페닐기의 C=C 흡수

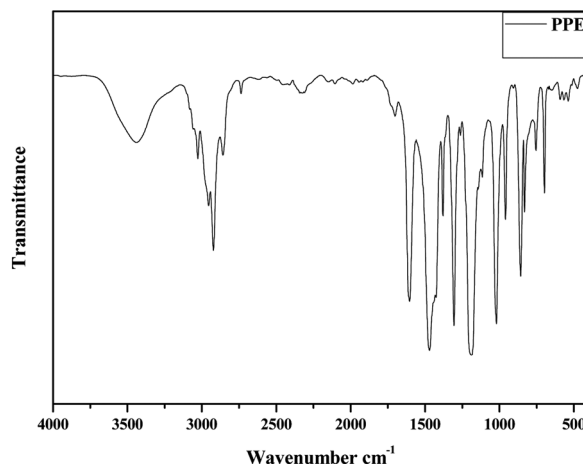


Figure 4. FTIR spectrum of PPE.

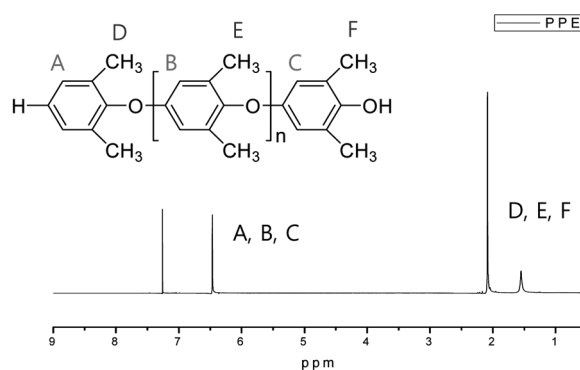


Figure 5. <sup>1</sup>H NMR Spectrum of PPE.

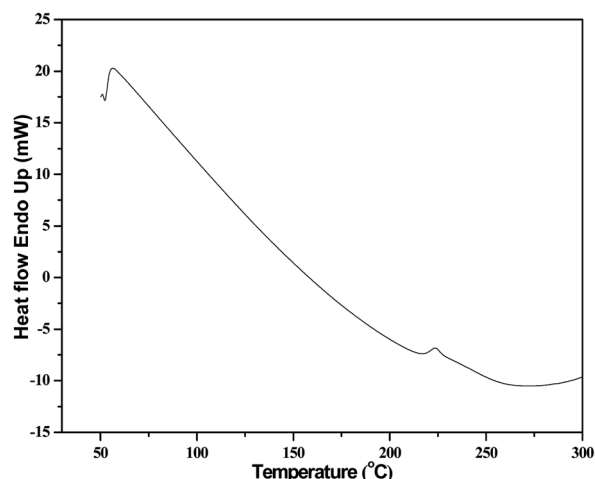


Figure 6. DSC thermogram of PPE.

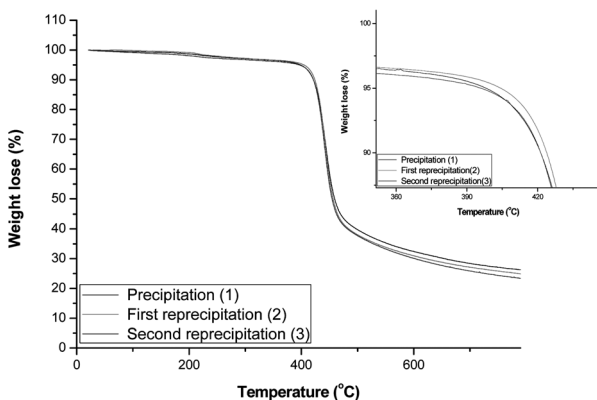
밴드, 2950 cm<sup>-1</sup> 부근의 CH 흡수 피크, 1150 cm<sup>-1</sup> 부근에서 C-O-C 특성 흡수밴드 나타나며 이들 밴드로부터 PPE의 구

조를 확인할 수 있었다. Figure 5에서 보는 바와 같이 약 6.5 ppm에서 PPE 사슬의 방향족 수소 피크, 약 2.2 ppm에서 벤젠고리에 치환되어있는 methyl의 수소 피크를 확인할 수 있었다. Figure 6의 DSC thermogram을 통하여 PPE의 유리전이온도( $T_g$ )가 219 °C로 분석되었다.

**CuCl과 CuI의 촉매 활성도 비교.** Table 3에서 나타내었듯이 혼합용매 시스템 가운데 가장 높은 수율을 나타낸 3개 다른 용매 하에서 두 가지 다른 촉매, 즉 CuCl과 CuI를 사용하여 중합반응 결과를 Table 4에 나타내었다. 클로로포름/메탄올 9/1(v/v) 혼합용매 조건에서 수율은 약 3% 증가하였으며 분자량은 2배 이상 증가하였다. 톨루엔/메탄올 8/2(v/v) 혼합용매 조건에서는 수율이 약 6% 증가하였고 분자량은 약 3배 정도 증가하였다. 한편, THF/메탄올 9/1(v/v) 혼합용매 조건에서는 수율 변화가 거의 없었지만 분자량이 약 2배 증가하는 것을 확인할 수 있었다. THF/메탄올 9/1(v/v) 혼합용매 조건을 제외한 모든 경우에서 CuCl보다 CuI를 사용했을 때 수율과 분자량이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 수율과 부산물인 DPQ의 상관관계를 알아보기 위하여 DPQ 농도를 측정된 결과 THF/메탄올 9/1(v/v) 혼합용매 조건에서는 CuI를 사용했을 때 DPQ의 농도가 줄어들었고 나머지 클로로포름/메탄올 9/1(v/v), 톨루엔/메탄올

**Table 4. Effect of CuCl vs CuI Catalyst System**

Solvent	CHCl <sub>3</sub> /MeOH		Toluene/MeOH		THF/MeOH	
Solvent ratio	9/1		8/2		9/1	
Catalyst	CuCl	CuI	CuCl	CuI	CuCl	CuI
Yield(%)	87.3	90.7	79.3	85.6	85.9	85.3
$\overline{M}_n$ ( $\times 10^3$ )	55	132	30	82	20	43
$\overline{M}_w$ ( $\times 10^3$ )	92	215	52.5	140	51	99
PDI	1.7	1.6	1.8	1.7	2.2	2.0
DPQ(ppm)	0.148	0.191	0.250	0.289	0.349	0.123



**Figure 7.** TGA thermograms of PPE according to the number of precipitation.

**Table 5. Effect of TMP Addition on the Oxidative Polymerization**

TMP(%)	Yield(%)	$[\eta]$	$\overline{M}_v^*$
1	87	0.56	60793
2	82	0.38	32953
3	78	0.32	26107
4	76	0.23	15511
5	72	0.24	16471

\*Molecular weight was calculated according to the following MHS equation:  $[\eta] = KM_v^a$ , ( $K = 4.83 \times 10^{-4}$ ,  $a = 0.64$ ).

8/2(v/v) 혼합용매 조건에서는 수율이 증가하면 DPQ의 농도 또한 증가하는 것을 볼 수 있었다. 이 실험 결과로 CuCl을 사용했을 때보다 CuI를 사용할 경우 최대 6%까지 수율이 증가하였으며 DPQ의 농도는 THF/메탄올 9/1(v/v) 조건을 제외하고 수율이 증가함에 따라 모두 증가하는 것을 볼 수 있었다.

Table 4에서는 가장 높은 수율과 분자량 결과를 보인 클로로포름/메탄올 9/1(v/v) 혼합용매, CuI 촉매 조건에서 합성한 PPE 생성물을 재침전 횟수를 달리하여 시료를 제조한 후 TGA로 분석하였다(Figure 7). 그 결과 재침전 횟수가 늘어날수록 잔류촉매가 제거되어 열적 안정성이 향상될 것이라 생각되었지만 첫 번째 침전(1)과 두 번째 침전(2)에서 약간의 차이가 있을 뿐 두 번째 침전과 세 번째 침전(3)에서는 차이가 없었다. 촉매제거로 인한 열적 안정성을 기대해 보기 위해서는 citric acid 또는 EDTA 수용액을 사용하는 것이 열적 안정성을 높이는 데 좋을 것으로 사료된다.<sup>12,18,19</sup>

**TMP를 이용한 분자량 조절.** Figure 2에는 일 관능기 단량체 TMP를 사용했을 때 형성되는 고분자의 화학구조를 보여주고 있으며 Table 5의 클로로포름/메탄올 9/1(v/v) 혼합용매 조건에서 CuI 촉매를 사용하여 TMP의 양을 1~5% 범위로 넣어 실험하였다.

실험결과 TMP의 양이 늘어날수록 수율과 분자량이 감소하는 경향성을 보였는데 특히 TMP 함량이 1%에서 2%로 증가할 때 분자량이 큰 폭으로 감소하였고 TMP의 함량이 2-5%로 증가할 때는 감소의 폭이 적었다. 이 실험결과로 TMP를 사용하여 분자량을 조절할 수 있음을 확인하였다.

## 결론

촉매, 리간드, 염기의 비율을 달리하고 다양한 혼합용매(유기용매+메탄올) 조건에서 DMP의 산화커플링 중합을 통해 높은 분자량의 PPE를 합성하였다. 리간드와 염기의 비율을 조절하여 실험하였을 때 양이 너무 증가하거나 감

소할 경우 촉매시스템이 비활성화 되어 반응이 잘 일어나지 않음을 알 수 있었다. 혼합 용매를 사용하였을 때 메탄올의 양이 일정비율 이상으로 증가함에 따라 중합체의 수율과 분자량이 감소하는 경향을 확인하였다. 이로써 메탄올의 양에 따라 분자량이 조절됨을 알 수 있었으며 기존의 CuCl 대신 CuI를 적용함으로써 최대 6%의 수율 향상과 보다 높은 분자량의 PPE를 얻을 수 있었다. 또한 첨가제인 TMP의 양이 늘어날수록 PPE의 분자량이 감소하는 것을 확인하여 TMP를 사용하여 분자량 조절이 가능함을 확인하였다. 침전횟수에 따른 열적 안정성 변화는 거의 없었으며 DSC 측정결과 219 °C에서  $T_g$ 를 확인할 수 있었다.

**감사의 글:** 본 논문은 지식경제부 산업원천 기술개발 사업(2010)으로 지원된 연구임.

## 참 고 문 헌

1. D. M. White, Ed., *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology: Polyethers, Aromatic*, Published Online, John Wiley & Sons, Inc., 2000.
2. A. S. Hay, *Prog. Polym.Sci.*, **24**, 45 (1999).
3. Y. K. Lee and C. H. Lee, *Polymer(Korea)*, **20**, 191 (1996) .
4. A. S. Hay, *Macromolecules*, **2**, 107 (1969).
5. P. J. Baesjou, W. L. Driessen, G. Challa, and J. Reedijk, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 12590 (1997).
6. S. Kobayashi and H. Higashimura, *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 1015 (2003).
7. A. Camus, M. S. Garozzo, N. Marsich, and M. Mari, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **112**, 353 (1996).
8. K. T. Li, *Polym. Bulletin*, **34**, 419 (1995).
9. K. Saito, N. Kuwashiro, and H. Nishide, *Polymer*, **47**, 6581 (2006).
10. K. T. Li and D. C. Shieh, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 1107 (1994).
11. Y. M. Chung, W. S. Ahn, and P. K. Lim, *Appl. Catal. A: General*, **192**, 165 (2000).
12. J. H. Park, N. C. Kim, Y. T. Kim, Y. J. Kim, and J. H. Kim, *Polymer(Korea)*, **35**, 244 (2011).
13. P. Gamez, C. Simons, R. Steensma, W. L. Driessen, G. Challa, and J. Reedijk, *Eur. Polym. J.*, **37**, 1293 (2001).
14. J. Gao, S. H. Zhong, and R. A. Zingaro, *J. Mol. Catal. A:Chem.*, **207**, 15 (2004).
15. P. Gamez, C. Simons, G. Aromi, W. L. Driessen, G. Challa, and J. Reedijk, *Appl. Catal. A: General*, **214**, 187 (2001).
16. Q. Liu, B. Shentu, C. Gu, and Z. Weng, *Eur. Polym. J.*, **45**, 1080 (2009).
17. W. Chen and G. Challa, *Eur. Polym. J.*, **26**, 1211 (1990).
18. J. J. H. Edema, U. S. Patent 5,621,066 (1997).
19. D. E. Floryan and J. W. Watson, U. S. Patent 3,951,917 (1976).