

직접 중합법에 의한 방향족 단량체의 Polycondensation 반응

최길영 · 진문영 · 홍영택

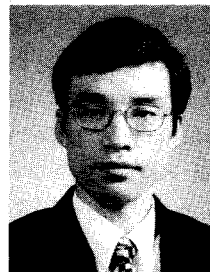
1. 서 론

광범위한 유기화학 반응을 기초로 한 고분자의 합성법 중에서 축중합계 고분자의 대표적인 것은 나일론과 PET로 알려진 폴리아미드와 폴리에스테르이다. 이들은 지방족 디아민이나 디올 등을 디카르복실산 등과의 축중합에 의해 생성됨은 잘 알려져 있다. 반면에 지방족 화합물이 아닌 방향족 화합물, 즉 페놀이나 아닐린 등과 방향족 카르복실산과의 반응은 지방족 화합물의 경우보다 반응성이 크게 떨어져 직접 중합법에 의한 고분자의 제조가 곤란하기 때문에, 산염화물, 산무수물, 에스테르 교환반응 등과 같이 카르복실산을 활성화시켜 고분자의 제조에 응용하는 방법들이 사용되고 있다. 그러나 반응성이 매우 큰 산염화물들은 쉽게 가수분해 되어 보관하기가 용이하지 않고, 부반응의 생성으로 인한 분자량의 감소와 재현성이 불량할 뿐 아니라 비싼 제조가격 등의 이유 때문에 상업적 생산에서는 폴리카보네이트, 폴리아릴레이트 등 특수한 경우를 제외하고는 많이 사용되지 않는다.

이와 같은 문제점들을 해결하기 위하여, 디카르복실산을 방향족 디올, 방향족 디아민과 직접 축중합 시켜 높은 분자량의 고분자를 제조하는 방법에 대한 많은 연구가 진

행되어 왔다.^{1,2} 주로 일본의 Ogata, Yamazaki 그리고 Higashi 등에 의해 연구된 이 방법들은 활성화제(activating agent) 또는 축합제(condensing agent)라고 불리는 화합물을 이용하여 카르복실산을 활성화하는 방법으로서, 활성화된 물질의 분리 및 정제 과정이 필요 없는 매우 간편하고 온화한 반응조건을 갖는 중합 방법이며 폴리아미드 및 폴리에스테르 이외에도 폴리펩타이드, 폴리우레아, 폴리술폰, 폴리케톤, polyheteroarylene 그리고 polyamideimide 등 광범위한 분야에 응용이 가능하다.

사용되는 축합제로서는 크게 3가 또는 5가 인계 화합



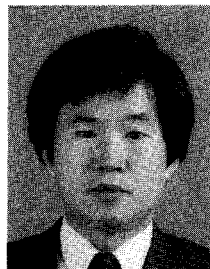
진문영

1980 한양대학교 공업화학과(학사)
1982 한국과학기술원 화학과(석사)
1986~ Univ. of North Carolina
1991 화학과(이학박사)
1982~ 한국화학연구소 화학소재
현재 연구단 책임연구원



최길영

1975 서울대학교 공업화학과(학사)
1977 한국과학기술원 화학과(석사)
1980~ 한국과학기술원 화학과
1983 (이학박사)
1975~ 제일모직(주)
1977
1977~ 제일합섬(주) 기술연구소
1980
1983~ 한국화학연구소 화학소재연구단
현재 책임연구원, 화학소재연구단장



홍영택

1982 한양대학교 공업화학과(학사)
1984 한양대학교 공업화학과(석사)
1993~ 한국과학기술원 화공과 박사과정
현재
1984~ 한국화학연구소 화학소재연구단
현재 선임연구원

Direct Polycondensation of Aromatic Monomers

한국화학연구소(Kil-Yeong Choi, Moon Young Jin and Young Taik Hong, Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, PO Box 107, Yusong, Taejeon 305-600, Korea)

물, 인을 포함하지 않는 황계 화합물 그리고 기타 화합물 등으로 나눌 수 있다. 본 특집에서는 이와 같은 축합제의 분류에 따라 산염화물과 같이 카르복실산을 미리 활성화시키지 않고 반응용기 내에서 디카르복실산의 반응성을 높은 중간체를 형성시켜 고중합도의 중축합체를 얻는 방향족 화합물의 직접 중축합법(direct polycondensation)에 대하여 기술하고자 한다.

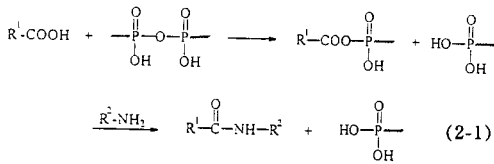
2. 인계 축합제를 이용한 직접 중합법

Adenosine triphosphate(ATP)는 높은 활성화 에너지를 갖는 인산에스테르계 화합물로서 protein, carbohydrate 등을 합성하는 생체 내에서의 여러가지 화학반응에서 효율적인 반응경로를 제공하는 중요한 작용 물질임은 잘 알려져 있다.³

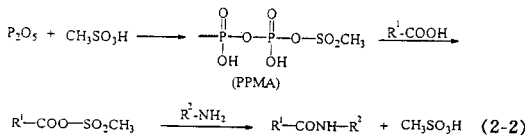
이러한 생체내의 반응경로와 같은 반응계를 유기합성 또는 고분자의 직접 중합반응에 적용이 가능하다면 효용이 매우 클 것으로 생각된다. 실제로 이와 같은 인산에스테르계 화합물은 고분자 합성 등에도 많이 이용되고 있으며 그 대표적인 예가 폴리인산용액에서 축중합 반응과 Yamazaki/Higashi 반응 등으로 알려진 폴리아미드 중합법이다.

2.1 폴리인산계 화합물에 의한 축중합

ATP와 비슷한 반응기구에 의한 방향족 카르복실산과 방향족 아민과의 축합반응을 일으키는 폴리인산(polyphosphoric acid:PPA)은 P₂O₅와 인산을 혼합하여 제조되며, 축합제로서의 반응 메카니즘은 반응식 (2-1)와 같다.



반응성을 더욱 높이기 위해서는 P₂O₅와 methanesulfonic acid의 10:1 혼합산(PPMA)을 사용하기도 하는데 이때의 축합반응은 반응식 (2-2)과 같이 혼합 산 무수물을 통해 축합반응이 진행된다.⁴



PPA는 극성 고분자의 좋은 용매이기도 하기 때문에 반응식 (2-3)에 표시한 바와 같이 용해도가 극히 낮은 고분

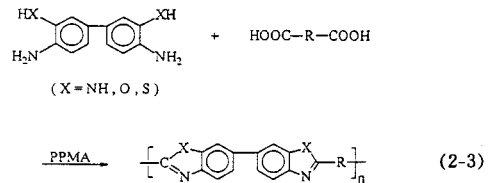
표 1. PPMA를 이용한 Poly(benzoxazole)s, Poly(benzimidazole)s 및 Poly(benzothiazole)s의 제조^a

Dicarboxylic acid HOOC-R-COOH	Aromatic amines	Reaction time (hr)	η_{inh}^b (dL/g)	Ref.
		5	4.7	5
		3	3.0	5
		1.3	3.63	6
		1.3	5.84	6
		8.0	1.1	7
		1.3	2.9	7

^a Polycondensation was carried out with 1 mmol of each monomer in 5 mL of PPMA at 140 °C.

^b Measured at a concentration of 0.2 g/dL in methanesulfonic acid at 30 °C

자 예를들면 polybenzoxazole,⁵ polybenzimidazole,⁶ polybenzothiazol⁷ 등과 같은 헤테로고리형 고분자의 축합제점 용매로 많이 사용되고 있다. 중합반응의 예를 표 1에 나타내었다.



2.2 3가 인화합물에 의한 축중합

1974년에 Yamazaki 등은 반응식 (2-4)에 표시한 바와 같이 NMP와 pyridine 혼합용매 내에서 triphenyl phosphite(TPP)를 축합제로 사용하여 para 위치로 연결된 방향족 폴리아미드를 합성할 수 있음을 보고하였다.⁸ 그러나 얻어진 중합체는 분자량이 그다지 높지 않았는데 이것은 폴리아미드의 용해도가 매우 낮아, 축합반응이 진행됨에 따라 생성된 방향족 폴리아미드가 미리 석출되기 때문이다.

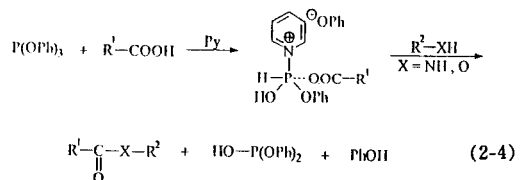
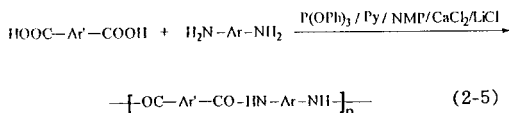


표 2. 3가 인계 화합물에 의한 Polyamides의 제조

HOOC-R-COOH	H ₂ N-R-NH ₂	Condensing agent	Reaction temp/time (°C) (hr)	η_{inh}^a (dL/g)	Ref.
		TPP/Py	100/6	0.34	8
		TPP/Py	100/6	0.22	8
		TPP/Py/LiCl	100/3	1.34	9
		TPP/Py/LiCl	100/3	1.32	9
		TPP/Py/LiCl/CaCl ₂	100/2	4.53	10
		TPP/Py/LiCl/CaCl ₂	100/2	1.36	10
		TPP/LiCl	100/2	0.86	47
		TPP/LiCl	100/2	0.88	47
		TPP/Py/LiCl/CaCl ₂	115/2	6.2	48
		TPP/Py/LiCl/CaCl ₂	115/2	4.6	48
		TPP/Py/LiCl/CaCl ₂	115/2	8.15	12
		TPP/Py/LiCl/CaCl ₂	115/2	2.19	12

^a Measured in sulfuric acid at 30 °C.

그러나 1975년에 이 제법을 개량하여 소량의 LiCl을 반응매체인 아미드용매에 첨가함으로써 높은 분자량을 가진 방향족 폴리아미드 제조법을 발표하였는데 이것이 바로 현재 우리가 Yamazaki법이라고 부르는 직접 중합법이다.⁹ 이후 1982년 동연구팀에서 연구하였던 F. Higashi가 반응식 (2-5)에 나타난 바와 같이 LiCl과 CaCl₂를 혼합사용하여 더욱 높은 분자량의 폴리아미드가 제조됨을 발표하였다.^{10,11} 3가 인계 화합물을 촉합제로 사용한 폴리아미드의 제조결과를 표 2에 나타내었다.

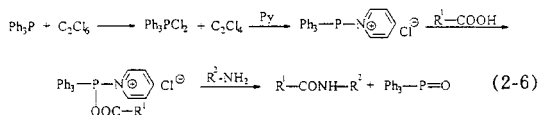


금속염의 작용으로서 Li⁺ 또는 Ca⁺⁺ 이온이 아미드계 용매와 작용하여 고분자 내의 용해도를 크게 증가시켜 균일한 반응이 가능하기 때문이라고 알려져 있다. 그러나 poly(4-vinyl pyridine), poly(ethylene oxide) 등을 첨가한 경우나, Yamazaki 또는 Higashi 반응조건에서의 폴리에스테르 중합에서도 분자량 증가 효과가 있는 것으로 부터 단순한 용해도 증가효과 뿐 아니라 금속염이 반응자체에 다중배위착체 형태로 참여할 것이라는 조심스러운 주장도 있다.²

1995년 J. Preston과 그의 공동연구자들은 이 제법의 적정 반응온도 연구 등을 발표하였으며, S. Russo 등은 최근에 각 반응에 대하여 [TPP]/[Reactant], TPP의 첨가방법, 반응온도, 금속염들의 비와 농도에 대한 정밀한 합성실험을 통해 테레프탈산(TPA)과 파라페닐렌 디아민(*p*-PDA)과의 반응에서 얻어진 폴리아미드의 고유점도가 최대 8.15 dL/g이라는 매우 높은 값을 발표하여 많은 관심을 불러 일으키기도 하였다.¹²

2.3 기타 인계 화합물에 의한 촉합반응

이미 언급한 폴리인산, triphenyl phosphite 외에도 다양한 인계 화합물들이 촉합제로 사용이 가능하다. 예로서는 triphenyl phosphine,¹³ phosphorous oxychloride,^{14,15} phenylphosphonic dichloride(PPDC),^{16,17} phenylphosphonic anhydride(PPAH),¹⁸ diphenyl chlorophosphate(DPCP),^{19,20} (1,2-benzisoxazol-3-yl)diphenylphosphate(BODP),²¹ 5-methyl-2-chloro-3-phenyl-2,3-dihydro-1,3,4,2-oxadiazaphosphole(MCPDO),²² N,N'-phenylphosphonobis-[2(3H)-benzothiazole] (PPBB),²³ 및 P₂O₅²⁴ 등이 있다. 이들은 대부분 TPP의 경우와 비슷한 반응기구에 의한 pyridine과의 착체형성을 통해 촉합반응에 참여하는 것으로 알려져 있다. 이들 인계 화합물에 의한 폴리아미드 및 폴리에스테르의 중합 예를 표 3에 나타내었다. 자세한 반응조건 및 반응기구에 대하여서는 참고문헌을 살펴보기 바란다. 그러나 triphenylphosphine의 경우에는 직접 pyridine과 반응하는 것이 아니라 아래 반응식(2-6)과 같이 먼저 할로겐 화합물과 반응하여 산화되어 생성된 triphenyl phosphinedichloride가 촉합반응에 참여한다.



2.4 인계 화합물과 고분자 Matrix를 이용한 촉중합 반응

인계 화합물을 이용한 촉합반응에 있어서, poly(4-vinylpyridine),²⁵ poly(ethylene oxide),²⁶ poly(vinyl pyrrolidone)과²⁷ 같은 기능성 고분자를 첨가하면 피리딘, NMP 등과 같은 촉합조제의 역할을 함으로 표 4에 나타난 바와 같이 고분자량의 중합체를 얻을 수 있다. 각 고분자의 matrix의 작용은 조금씩 다른데, 예를 들면 poly(4-vinylpyridine)의 경우는 Yamazaki 방법과 유사하게 N-phosponium salt를 형성하여 카복실산을 활성화 시키는 반면에, poly(ethylene oxide), poly(vinyl pyrrolidone)은 카복실산의 활성화 보다는 수소결합을 통한 단순 국부농도 증가에 의한 반응참여라고 알려져 있다.

표 3. 기타 인계 화합물에 의한 축합반응

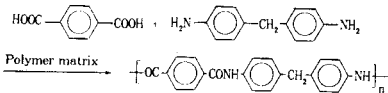
HOOC-R-COOH	Monomer	Condensing agent	Reaction temp/time (°C) (hr)	η_{inh}^a (dL/g)	Ref.
	$H_2N-C_6H_4-O-C_6H_4-NH_2$	$POCl_3/Py$	120/3	2.33	14
	$HO-C_6H_4-C_6H_4-OH$	$POCl_3/Py/LiCl.H_2O$	120/3	0.45 ^b	15
	$HOOC-C_6H_4-NH_2$	$Ph_3P/C_2Cl_6/Py$	25/0.5	2.99 ^c	13
	$H_2N-C_6H_4-O-C_6H_4-NH_2$	PPDC/Py	120/3	3.42	17
	$H_2N-C_6H_4-O-C_6H_4-NH_2$	PPAH/Py	80/3	1.1	18
	$H_2N-C_6H_4-O-C_6H_4-NH_2$	$P_2O_5/LiCl$	80/3	0.28	24
	$H_2N-C_6H_4-O-C_6H_4-NH_2$	BOPP/TEA	25/96	0.92	21
	$H_2N-C_6H_4-O-C_6H_4-NH_2$	PPBB/TEA	25/2	0.95	23
	$HO-C_6H_4-C_6H_4-OH$	DPCP/LiCl/Py	120/2	0.68 ^b	19
	$-C_6H_4-O-C_6H_4-$	MCPDO/Py	60/24	1.20	22

^a Measured at a concentration of 0.5 g/dL in concentrated sulfuric acid at 30 °C.

^b Measured at a concentration of 0.5 g/dL in phenol/tetrachloroethane, 60/40 (by weight) at 30 °C.

표 4. 고분자 Matrix 존재하의 TPA와 MDA의 직접축합

고분자 Matrix	Molecular Weight	η_{inh} (dL/g)	Ref.
None	-	0.33	8
Poly(ethylene oxide)	$3 \sim 5 \times 10^5$	1.10	26
Poly(4-vinyl pyridine)	$3 \sim 5 \times 10^5$	1.17	25
poly(vinyl pyrrolidone)	$3 \sim 5 \times 10^5$	1.55	27



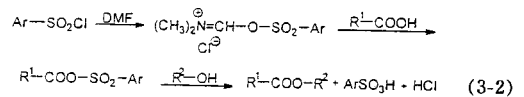
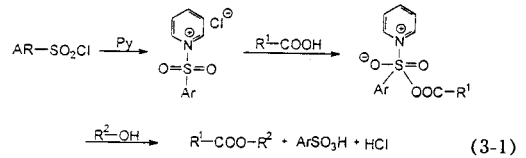
3. 황계 화합물들에 대한 축중합 반응

3.1 폴리아미드 및 폴리에스테르의 제조

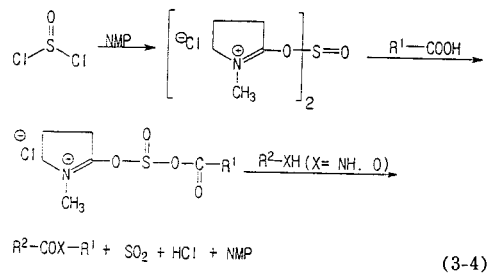
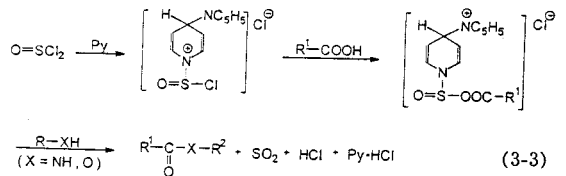
인계 화합물뿐만 아니라 황계 화합물들 또한 효율적인 축합제로 작용할 수 있는데 이들의 대표적인 예로서는 arylsulfonyl chloride와 thionyl chloride 등이다.

Arylsulfonyl chloride를 이용한 축중합 반응은 반응식(3-1)과 (3-2)와 같은 반응기구를 통하여 진행된다. 즉, 인계 화합물과 비슷한 구조의 중간체를 거쳐 반응이 진행되는 것으로서 피리딘 또는 DMF 등과의 반응에 의해 반응물이 생성된다. 그러나 이 반응은 아마이드화 반응의

경우에는 고분자량의 중합체를 얻을 수가 없는데 이는 부반응으로 sulfonylamide가 먼저 생성되기 때문이다.^{28,29}

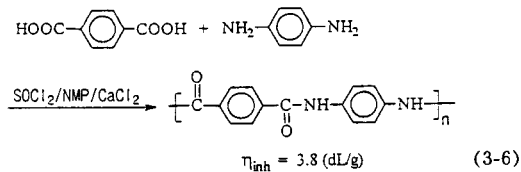
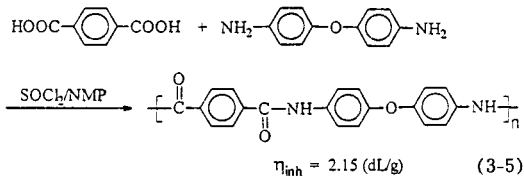


Thionyl chloride는 피리딘과 반응하여 *N*-sulfinium 염 [(반응식(3-3))]을, NMP 등의 아미드계 용매 등과는 Vilsmeier adduct [(반응식(3-4))]를 형성하여 카르복실산을 활성화시켜 디올 또는 디아민과 반응하여 각각 폴리에스테르와 폴리아미드를 생성한다.³⁰⁻³²



황계 축합제에 의한 폴리아미드의 제조법은 매우 효율적이며 축합제의 *in-situ* 제조를 정밀하게 수행하면 쉽게 높은 분자량의 폴리아미드를 제조할 수 있을 뿐만 아니라 여러가지 방향족 디아민들을 혼합하여 사용하면 다양한 공중합체의 제조가 가능하다. 그리고 Yamazaki/Hashi 방법과 마찬가지로 식(3-6)에 나타낸 바와 같이 반응기 내에 $CaCl_2$ 를 소량 투입하는 경우, 보다 높은 분자량의 poly(*p*-phenylene terephthalamide)를 얻을 수가 있다.³³

반응식(3-3)에 나타낸 $SOCl_2/Py$ 에 의한 축합반응은 폴리아미드 뿐만 아니라 폴리에스테르 반응에도 매우 효율적인 방법으로서, 일반적으로 얻어진 고분자는 용융중합에 의한 에스테르 교환반응에서 얻어지는 방향족 폴



리에스테르보다 훨씬 높은 분자량의 고분자가 제조될 수 있기 때문에 매우 흥미롭다.^{30,34}

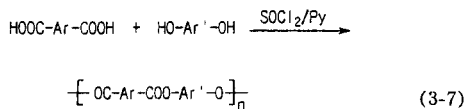


표 5에 나타낸 바와 같이, 3,5-dimethoxy-4-hydrobenzoic acid(syringic acid;SGA)와 같은 ortho 위치에 입체 장애가 있는 단량체의 중합에도 매우 효과적으로 작용하여 TPA/methylhydroquinone/SGA를 공중합체한 경우 5.56 dL/g의 엄청난 분자량을 가진 폴리에스테르를 제조할 수 있다. 그러나 이 반응은 방향족 디올과 방향족 디카르복실산과의 반응은 매우 효과적이거나 지방족 디올과의 반응에서는 표 5에 나타낸 바와 같이 고분자 형성이 곤란하다.

3.2 황계 축합제를 이용한 폴리아미드이미드의 중합 응용 예

내열성뿐만 아니라 제반물성이 아주 우수하며 용융사출 가공이 가능한 폴리아미드이미드(polyamideimide:PAI)는 Amoco사에서 Torlon[®]이라는 상품명으로 판매되는 고성능 수지이다. 그러나 잘 알려진 바와 같이 Torlon[®]은 고가의 산염화물로부터 제조되기 때문에 가격이 매우 비싸 특수용도에만 그 사용이 제한되고 있어, 경제성 있는 PAI의 직접 중합법에 대한 관심이 높아지고 있다.

필자들의 연구실에서도 기존 고가의 PAI 제조법을 경제성 있는 제조법으로 대체하기 위한 연구를 진행해 오고 있다. 즉, 필자 등이 최근에 발표한 논문과 같이, trimellitic anhydride(TMA)를 SOCl₂/NMP 축합제 존재 하에서 반응식 (3-8)과 같이 방향족 디아민과 직접 반응시키거나, 또는 반응식 (3-9)와 같이 2몰의 TMA와 1몰의 디아민으로부터 제조된 diimide diacid를 diamine과 직접 폴리아미드화 함으로서, 고가의 산염화물을 사용하지 않아 경제성이 우수한 새로운 PAI 제조법을 개발하였으며 제조한 PAI는 표 6에서 볼 수 있는 바와 같이 분자

표 5. SOCl₂/Py에 의한 방향족 polyester의 제조

Diacids	Diols	Reaction temp (°C)/time (hr)	η_{inh}^a (dL/g)	Ref.
HOOC-C ₆ H ₄ -COOH	HO-C ₆ H ₄ -OH	80/4	0.93	29
HOOC-C ₆ H ₄ -COOH	HO-C ₆ H ₄ -OH	80/4	1.03	29
TPA/IPA(50/50)	HO-C ₆ H ₄ -OH	80/4	2.28	29
HO-C ₆ H ₄ -COOH	CH ₃ O-C ₆ H ₃ (COOH(50/50)-CH ₃ O) (SGA)	80/3	1.38 ^b	34
HO-C ₆ H ₄ -COOH	HO-C ₆ H ₄ -OH/SG	80/5	1.60 ^b	34
HOOC-C ₆ H ₄ -COOH	HO-C ₆ H ₄ -COOH/SGA	80/5	5.56 ^b	34
TPA/IPA(50/50)	HO-C ₆ H ₄ -OH	80/4	-	29

^a Measured in 60:40 phenol/tetrachloroethane at 30 °C.

^b Measured in *p*-chlorophenol at 50 °C.

표 6. NMP/SOCl₂에 의한 PAI제조^{35,36}

Diacids	Diamines	Reaction temp/time (°C) (hr)	η_{inh}^a (dL/g)	T_g^b (°C)	TS ^c (TPa)
HOOC-C ₆ H ₃ (N ₂ O) ₂ -COOH (I)	H ₂ N-C ₆ H ₄ -O-C ₆ H ₄ -NH ₂ (ODA)	25/2	0.72	268	118
HOOC-C ₆ H ₃ (N ₂ O) ₂ -COOH (II)	H ₂ N-C ₆ H ₄ -NH ₂ (m-PDA)	25-70/2	0.27	289	brittle
I/II (7/3)	ODP/m-PDA(7/3)	25/2	0.70	-	-
HOOC-C ₆ H ₃ (N ₂ O) ₂ -COOH	ODA/m-PDA(7/3)	25-70/2	0.52	278	120
HOOC-C ₆ H ₃ (N ₂ O) ₂ -COOH	ODA/m-PDA(7/3)	25/3	0.64	274	126
ClOC-C ₆ H ₃ (N ₂ O) ₂ -COCl	ODA/m-PDA(7/3) ^d	-	0.52	274	120

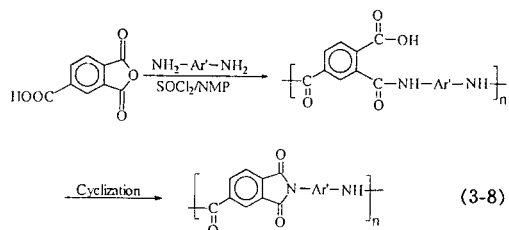
^a Measured at a concentration of 0.5 g/dL in DMAc at 30 °C.

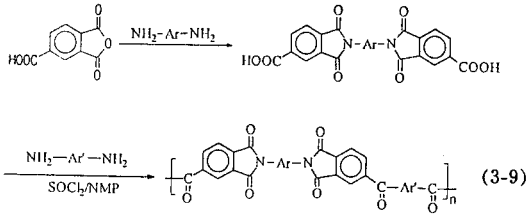
^b Observed in DSC under nitrogen with heating rate 10 °C/min.

^c Tensile strength.

^d Torlon[®].

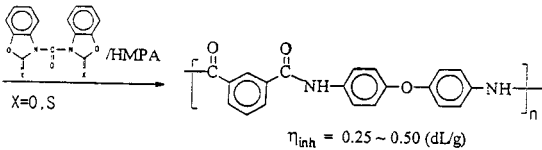
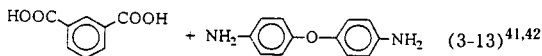
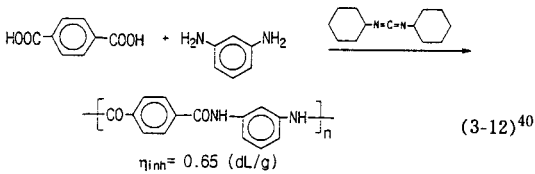
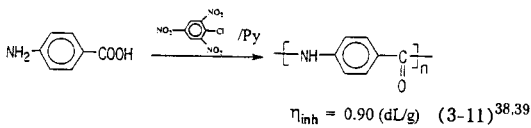
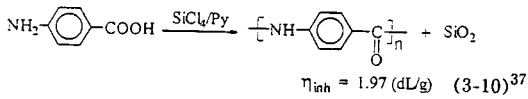
량이 크고 우수한 열적, 기계적 특성을 나타내고 있다.^{35,36}





4. 기타 축합제에 의한 고분자의 제조

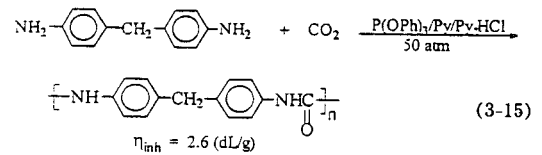
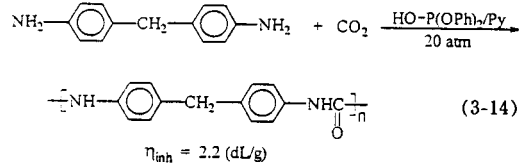
인과 황계 축합제 외에 사용이 가능한 축합제로서는 광범위한 유기화합물을 바탕으로 발표되어 있다. 이들을 간단히 아래에 나타내었으며 관심있는 분들은 참고문헌을 찾아보기 바란다.



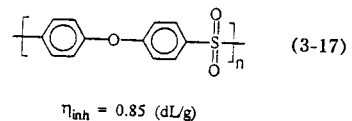
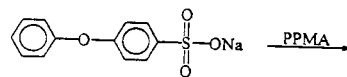
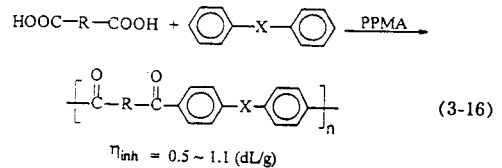
여기서 특기할 만한 것은 식 (3-10)에 나타난 사염화실란에 의한 제법으로서 반응 후 생성된 SiO₂는 고분자 내에 미세하게 분산된 충전제 역할을 하는 것으로 아마도 이 예가 단량체로부터 충전 고분자를 제조할 수 있는 최초의 예인 것으로 생각된다.

5. 특이 반응에 의한 고분자의 제조

Diphenyl phosphite를 사용하여 가압하의 반응식(3-14)에 나타난 반응조건에서 반응시키면 이산화탄소(CO₂)와 방향족 디아민이 직접 반응하여 폴리우레아가 생성된다. 반면에 TPP는 이러한 반응은 진행시키지 않지만 소량의 pyridine·HCl염의 존재하에서는 반응식(3-15)와 같이 diphenyl phosphite의 경우와 비슷한 분자량을 가진 폴리우레아가 생성된다.^{43,44}



반응식(2-2)에 나타난 P₂O₅와 methanesulfonic acid와의 혼합산인 PPMA는 방향족 화합물의 아실화 반응을 일으킬 만큼 강력한 산이기 때문에 반응식 (3-16), (3-17)에 나타난 바와 같이 디카르복실산 또는 sulfonate를 방향족화합물과의 반응에 의해 폴리케톤이나⁴⁵ 폴리술폰을⁴⁶ 직접 제조할 수도 있다.



6. 앞으로의 전망

Yamazaki/Highashi 반응은 비교적 온화한 반응 조건에서도 고수율, 높은 분자량의 폴리머를 제조할 수 있는

매우 효율적인 방법임에도 불구하고, 반응후 생성되는 diphenyl phosphate를 비롯한 여러가지의 인계 부산물과, 미반응 TPP 등의 제거가 용이하지 않고, 반응중 발생하는 phenol 등이 아기시키는 부산물 때문에 본격적인 상업화의 장애 요소가 되고 있다. 따라서 제거하기 쉬운 인계 부산물의 생성을 유도할 수 있고 또한 부반응이 거의 없는 축합제의 설계, 연구가 필요하다.

황계 축합제 중에서 thionyl chloride는 인계 축합제(TPP 등) 또는 arylsulfonyl chloride 등과는 달리 생성물이 고분자와 gas 상태의 SO₂ 및 HCl만 생성되고, 인계 화합물에서와 같은 고체 부산물의 생성이 전혀 없기 때문에 고분자 제조후의 부산물 제거를 위한 분리/정제 공정이 필요하지 않은 장점이 있다. 뿐만 아니라 방향족 폴리에스테르의 경우에는 고온에서의 에스테르 교환반응 등과 같은 복잡한 공정을 사용하지 않고도 훨씬 높은 분자량의 중합체를 얻을 수 있다는 점에서 본격적인 상업화를 위한 연구개발을 시도해 볼만 하다고 사료된다.

참 고 문 헌

- G. Allen and J. C. Bevington, "Comprehensive Polymer Science", vol. 5, p. 153, Pergamon, Oxford, 1989.
- W. J. Mijs, "New Methods for Polymer Synthesis", p. 211, Plenum, New York, 1992.
- E. Baldwin, "Dynamic Aspects of Biochemistry", p. 56, Cambridge Univ., New York, 1957.
- P. E. Eaton, G. R. Carlson, J. T. Lee, and *J. Org. Chem.*, **38** (23), 4071 (1973).
- M. Ueda, H. Sugita, and M. Sato, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **24**, 1019 (1986).
- M. Ueda, M. Sato, and A. Mochizuki, *Macromolecules*, **18**, 223 (1985).
- M. Ueda, S. Yokote, and M. Sato, *Polym. J.*, **18**(2), 117 (1986).
- N. Yamazaki, F. Higashi, and J. Kawabata, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **12**, 2149 (1974).
- N. Yamazaki, M. Matsumoto, and F. Higashi, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **13**, 1373 (1975).
- F. Higashi, S.-I. Ogata, and Y. Aoki, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **20**, 2081 (1982).
- F. Higashi, N. Akiyama, and S.-I. Ogata, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **21**, 913 (1983).
- A. Mariani, S. L. E. Mazzanti, and S. Russo, *J. Chem.*, **73**, 1960 (1995).
- G. C. Wu, H. Tanaka, K. Sanui, and N. Ogata, *Polym. J.*, **14**(7) 571 (1982).
- F. Higashi, and A. Kobayashi, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **27**, 507 (1989).
- F. Higashi, Y.-I. Fujwara, and Y. Yamada, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **24**, 589 (1986).
- F. Higashi and Y.-N. Lee, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **31**, 1331 (1993).
- F. Higashi, Y.-N. Lee, and A. Kobayashi, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **26**, 2077 (1988).
- M. Ueda and T. Honma, *Makromol. Chem.*, **190**, 1507 (1989).
- F. Higashi, A. Hoshio, and J. Kiyoshige, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **21**, 3241 (1983).
- F. Higashi, A. Hoshio, and H. Othani, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **22**, 3983 (1984).
- M. Ueda, and H. Oikawa, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **23**, 1607 (1985).
- M. Kimura, H. Konno, and N. Takahashi, *Polym. J.*, **24** (11), 1293 (1992).
- M. Ueda and A. Mochizuki, *Macromolecules*, **18**, 2353 (1985).
- M. Ueda and N. Kawaharasaki, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **4**, 801 (1983).
- F. Higashi, M. Goto, Y. Nakano, and H. Kakinoki, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **18**, 851 (1980).
- F. Higashi, Y. Nakano, M. Goto, and M. Kakinoki, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **18**, 1099 (1980).
- F. Higashi and Y. Taguchi, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **18**, 2875 (1980).
- F. Higashi and T. Mashimo, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **23**, 2999 (1985).
- F. Higashi, N. Akiyama, I. Takahashi, and T. Koyama, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **22**, 1653 (1984).
- F. Higashi, T. Mashimo, and I. Takahashi, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **24**, 97 (1986).
- F. Higashi and T. Nishi, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **24**, 701 (1986).
- M. Ueda, S. Aoyama, M. Konno and Y. Imai, *Makromol. Chem.*, **179**, 2089 (1978).
- F. Higashi and T. Nishi, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **26**, 3235 (1988).
- F. Higashi and T. Mashimo, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **24**, 1697 (1986).
- Y. T. Hong, M. Y. Jin, D. H. Suh, J. H. Lee, and K. Y. Choi, *Angew. Makromol. Chem.*, **248**, 105 (1997).
- Y. T. Hong and K. Y. Choi, *Makromol. Symp.*, in press (1997).
- P. Strohrriegl, W. Heitz and G. Weber, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **6**, 111 (1985).
- H. Tanaka, G.-C. Wu, Y. Iwanaga, K. Sanui, and N. Ogata, *Polym. J.*, **14**(4), 331 (1982).
- H. Tanaka, G.-C. Wu, Y. Iwanaga, K. Sanui, and N. Ogata, *Polym. J.*, **14**(8), 635 (1982).
- H. Hideo, I. Akihiko, and M. Yoshio, EP 0177 793 (1985).
- M. Ueda, N. Kawaharasaki, and Y. Imai, *Bull. Chem. Soc., Jpn.*, **57**, 85 (1984).
- M. Ueda, H. Oikawa, N. Kawaharasaki, and Y. Imai, *Bull. Chem. Soc., Jpn.*, **56**, 2485 (1983).
- N. Yamazaki, F. Higashi, and T. Iguchi, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **13**, 785 (1975).
- F. Higashi, T. Murakami, and Y. Taguchi, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **20**, 103 (1982).
- M. Ueda and T. Kanno, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **5**, 833 (1984).
- M. Ueda, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **6**, 271 (1985).
- F. Higashi, M. Goto, and H. Kakinoki, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **18**, 1711 (1980).
- W. R. Krigbaum, R. Kotex, and Y. Mihara, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **23**, 1907 (1985).