

## Ester Linkage를 포함하는 Polyimides의 합성 및 성질에 관한 연구

안 병 현<sup>†</sup> · 김 형 일

대림산업 대덕연구소  
(1993년 10월 28일 접수)

### Studies on the Synthesis and Properties of Polyimides Containing Ester Linkages

Byung Hyun Ahn<sup>†</sup> and Hyung Il Kim

Daeduk R & D Center, Daelim Industrial Co., Ltd.

(Received October 28, 1993)

**요 약** : Nitrobenzoyl chloride와 nitrophenol을 반응시켜 nitrophenyl nitrobenzoate들을 합성한 후 이들을 수소첨가 반응하여 4 종류의 aminophenyl aminobenzoate들을 얻었다. Aminophenyl aminobenzoate들을 3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride와 반응시켜 poly(amic acid)들을 얻었는데 inherent viscosity는 0.30~0.48 dL/g이었다. Poly(amic acid)들은 thermal imidization과 chemical imidization에 의해 ester linkage를 가지는 polyimide로 전환시켰다. Polyimide들의 유리전이온도는 260~174°C이었다. TGA에서의 5% 분해온도는 질소분위기에서 511~442°C, 공기중에서 542~438°C이었다.

**Abstract** : Four different kinds of aminophenyl aminobenzoates were prepared by the hydrogenation of nitrophenyl nitrobenzoates which were synthesized from nitrobenzoyl chlorides and nitrophenols. The reaction of aminophenyl aminobenzoates with 3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride gave poly(amic acid)s. Their inherent viscosities ranged from 0.30~0.48 dL/g. Poly(amic acid)s were converted to polyimides containing ester linkage by thermal and chemical imidization. Glass transition temperatures of the polyimides were between 260 and 174°C. The 5% weight loss temperatures by TGA thermogram were recorded in the range of 511~442°C in nitrogen and 542~438°C in air atmosphere, respectively.

### 서 론

Aromatic polyimide는 뛰어난 기계적 특성과 우수한 열 안정성, 산화 안정성 등으로 전자, 항공우주 산업 등에 사용되고 있다.<sup>1</sup> 그러나 높은 유리전이온도( $T_g$ ), 용융온도( $T_m$ ) 및 낮은 용해도 때문에 가공

이 어려워 용도가 제한되고 있다. 따라서 aromatic polyimide의 가공성을 향상시키기 위하여 bulky side group을 붙이거나<sup>2</sup> 주쇄에 flexible linkage를 도입하는 등 여러가지 방법에 의한 polyimide 구조의 개질이 연구되어 왔다. Flexible linkage의 도입은 내부 회전 에너지를 낮추어 열안정성을 크게 떨어뜨리지

않으면서  $T_g$  및  $T_m$ 을 낮추고 용해도를 향상시킬 수 있다. 일반적으로 flexible linkage에는 ether,<sup>3</sup> ketone<sup>4</sup> 등이 사용되어 왔다.

Ester도 flexible linkage로 사용되어 왔는데 주로 ester linkage를 갖는 dianhydride의 imide 반응이나,<sup>5</sup> imide moiety를 갖는 dicarboxylic acid<sup>6</sup> 또는 diol의 polyesterification 반응에 의해 제조되어 왔으나 ester linkage를 갖는 aromatic diamine을 사용한 polyimide의 합성에 관한 연구는 거의 없었다.<sup>7</sup>

본 연구에서는 ester linkage를 갖는 4 종류의 aromatic diamine들을 합성하고 이들 diamine들을 3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride(BTDA)와 반응시켜 ester linkage를 갖는 polyimide를 제조하였다. 합성된 polyimide들은 주쇄에 도입된 ester linkage의 결합 상태에 따라 chain configuration 및 intermolecular interaction에 변화가 생겨 물리적 성질이 달라지리라고 예상하고 합성된 polyimide들의 용해도,  $T_g$ , 열안정성에 대해 조사하였다.

## 실 험

**시 약.** 4-Nitrobenzoyl chloride(Fluka), 4-nitrophenol(Fluka), 3-nitrobenzoyl chloride(Aldrich), 3-nitrophenol(Aldrich)은 구입한 대로 사용하였다. BTDA(Aldrich)는 acetic anhydride에서 재결정한 후 감압하에 승화시켜 사용하였다. *N*-methyl pyrrolidinone(NMP)(Aldrich)은  $\text{CaH}_2$ 로 탈수시켜 감압 증류한 후 3Å molecular sieve에서 보관하여 사용하였다. 기타 시약들은 시약급을 그대로 사용하였다.

### 모노머 합성

**4-Nitrophenyl 4-nitrobenzoate(1a) :** 교반기, 환류 냉각기가 장치된 500 mL 3구 플라스크에 4-nitrophenol(13.91 g, 0.1000 mol), 4-nitrobenzoyl chloride(18.56 g, 0.1000 mol), dichloromethane 220 mL 및 pyridine 12 mL를 넣고 2시간 동안 reflux하며 반응시켰다. 반응이 끝난 후 rotary evaporator를

사용하여 dichloromethane를 제거하고 석출된 생성물을 3% HCl 수용액으로 세척하고 다시 3%  $\text{NaHCO}_3$  수용액으로 세척한후 80°C로 진공 건조 하였다. 건조된 생성물을 아세톤에서 재결정하여 백색 결정체를 얻었다.

4-Nitrophenyl 3-nitrobenzoate(1b), 3-nitrophenyl 4-nitrobenzoate(1c), 3-nitrophenyl 3-nitrobenzoate(1d)도 같은 방법으로 합성하였다.

**4-Aminophenyl 4-aminobenzoate(2a) :** 고압반응기에 7.20 g의 4-nitrophenyl 4-nitrobenzoate, 100 mL의 에탄올 및 0.40 g의 Pd/C(10%)를 넣고 수소압력 5기압으로 상온에서 4시간 반응시켰다. 반응 후 반응액을 여과하여 촉매를 제거하고 그 여과액을 냉각시켜 생성물을 결정화 하였다. 생성물을 여과, 건조한 후 에탄올에서 재결정하여 4-aminophenyl 4-aminobenzoate의 갈색 결정체를 얻었다.

4-Aminophenyl 3-aminobenzoate(2b), 3-aminophenyl 4-aminobenzoate(2c), 3-aminophenyl 3-aminobenzoate(2d)도 같은 방법으로 합성하였다.

## 중 합

**Poly(amic acid) :** 교반기 및 질소유입구가 장치된 100 mL resin kettle에 1.1413 g(0.0050 mol)의 aminophenyl aminobenzoate 및 17 mL의 NMP를 넣고 질소분위기하에서 교반을 시작하였다. Aminophenyl aminobenzoate가 NMP에 완전히 녹은 후 1.6122 g(0.0050 mol)의 BTDA를 넣고 상온에서 24시간 동안 교반하였다.

**Thermal Imidization :** 유리판에 poly(amic acid) 용액을 얇게 casting한 후 진공오븐에서 70°C에서 1시간 건조시킨 후 250°C까지 1°C/min으로 가열한 다음 250°C에서 30분 동안 건조시켰다. 유리판을 물속에 담귀 필름을 분리한 후 100°C에서 24시간 진공 건조시켰다.

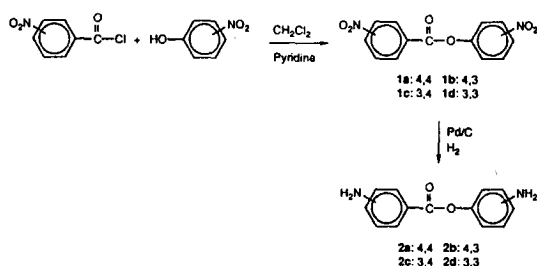
**Chemical Imidization :** 교반기 및 질소유입구가 장치된 100 mL resin kettle에 10.00 g의 poly(amic acid) 용액, 17 mL의 NMP, 7 mL의 acetic anhydride 및 7 mL의 pyridine을 넣고 질소분위기하에 상온에서 12시간 교반하였다. 반응이 완결된 후 반

응물을 에탄올에 부어 침전시킨 후 석출된 생성물을 여과하고 에탄올로 수회 세척한 후 150°C에서 24시간 동안 진공 건조시켰다.

**기기 및 분석.** 합성된 모노머의 분석을 위해 녹는점 측정, 원소분석 및 핵자기공명분석(NMR)을 하였다. 녹는점 측정에는 Mettler FP-71를 사용하였고 원소분석은 Heraeus CHN-OS-RAPID를 사용하였다. NMR분석에는 Bruker AMR-300이 사용되었다. 합성된 polyimide의 적외선분광분석 (IR)은 Analect RFX-75A FT-IR을 사용하였다. Polyimide의 열적 성질을 조사하기 위해 시차주사열량기(DSC) 및 열중량분석기(TGA)를 사용하였다. 이때 DSC는 DuPont 9900을 사용하여 질소 기류하에 승온 속도 10°C/min로 측정하였으며 TGA는 Perkin Elmer TGA-2를 이용하여 승온 속도 10°C/min로 질소 및 공기 기류하에서 측정하였다. Inherent viscosity는 시료를 NMP에 0.5g/dL의 농도로 용해시킨 후 30°C에서 Ubbelohde 점도계를 사용하여 측정하였다.

## 결과 및 고찰

**모노머 합성.** Ester linkage를 갖는 aromatic diamine을 합성한 경로는 Scheme 1과 같다. 먼저 nitrophenol과 nitrobenzoyl chloride를 dichloromethane에서 반응시켜 nitrophenyl nitrobenzoate를 합성하였다. 이때 소량의 pyridine을 acid acceptor로 넣어 주었으며 반응은 거의 정량적으로 진행되었다. 얻어진 nitrophenyl nitrobenzoate들은 아세트론에서 재결정하였다. 수율 및 녹는점은 Table 1과 같다.



Scheme 1.

Table 1. Nitrophenyl Nitrobenzoates

| Code | Compound                      | Yield (%) | mp(°C)                        |
|------|-------------------------------|-----------|-------------------------------|
| 1a   | 4-nitrophenyl 4-nitrobenzoate | 85        | 160(Lit <sup>8</sup> 160)     |
| 1b   | 4-nitrophenyl 3-nitrobenzoate | 89        | 145(Lit <sup>8</sup> 143)     |
| 1c   | 3-nitrophenyl 4-nitrobenzoate | 80        | 178(Lit <sup>8</sup> 170~180) |
| 1d   | 3-nitrophenyl 3-nitrobenzoate | 90        | 136(Lit <sup>8</sup> 138)     |

Table 2. Aminophenyl Aminobenzoates

| Code | Compound                      | Yield (%) | mp(°C)                    |
|------|-------------------------------|-----------|---------------------------|
| 2a   | 4-aminophenyl 4-aminobenzoate | 90        | 184(Lit <sup>9</sup> 185) |
| 2b   | 4-aminophenyl 3-aminobenzoate | 85        | 118(Lit <sup>9</sup> 118) |
| 2c   | 3-aminophenyl 4-aminobenzoate | 87        | 182(Lit <sup>9</sup> 184) |
| 2d   | 3-aminophenyl 3-aminobenzoate | 80        | 105(Lit <sup>9</sup> 88)  |

<sup>a</sup> Anal. Calcd for C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : C 68.41, H 5.30, N 12.27.  
Found : C 68.57, H 5.30, N 12.14

순수한 nitrophenyl nitrobenzoate들의 녹는점은 문헌과<sup>8</sup> 잘 일치하였다. 두번째 단계에서 nitrophenyl nitrobenzoate를 수소첨가 반응에 의해 aminophenyl aminobenzoate로 환원시켰는데 촉매로는 Pd/C을 사용하였다. 환원 반응도 거의 정량적으로 일어났는데 에탄올에서 재결정하여 순수한 aminophenyl aminobenzoate들을 얻었다. 수율 및 녹는점은 Table 2와 같다. 합성된 대부분의 aminophenyl aminobenzoate의 녹는점은 문헌과<sup>9</sup> 잘 일치하였으나 3-aminophenyl 3-aminobenzoate(2d)의 경우는 문헌과 다소 차이가 있었다. 따라서 확인을 위해 원소분석을 하였는데 얻어진 값은 계산치와 잘 일치하였다. 또한 <sup>1</sup>H-NMR spectrum에 의해 그 구조를 확인할 수 있었다. Fig. 1은 2d의 <sup>1</sup>H-NMR spectrum인데 6.5~7.8 ppm의 aromatic proton peak 및 5 ppm 부근의 amine proton peak를 관찰할 수 있다.

**중 합.** 중합은 Scheme 2와 같이 2단계로 진행

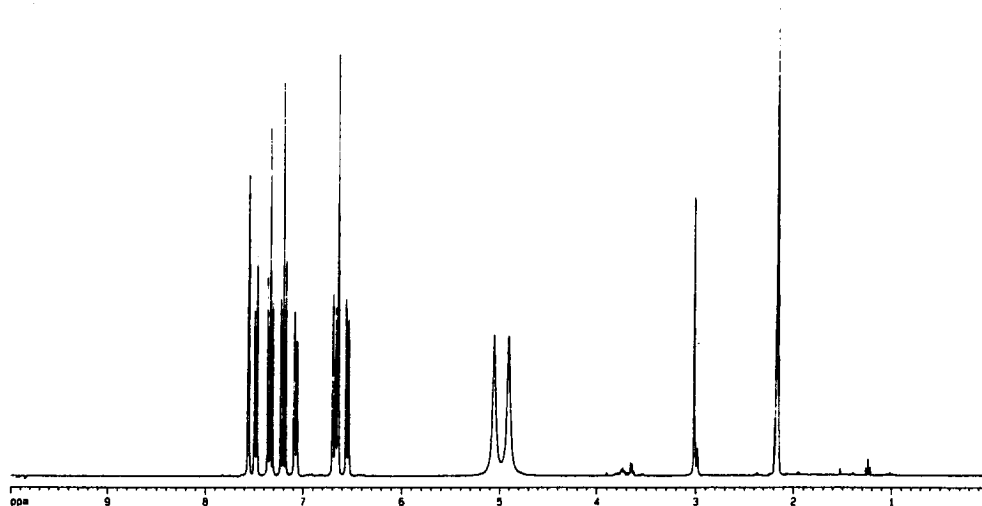
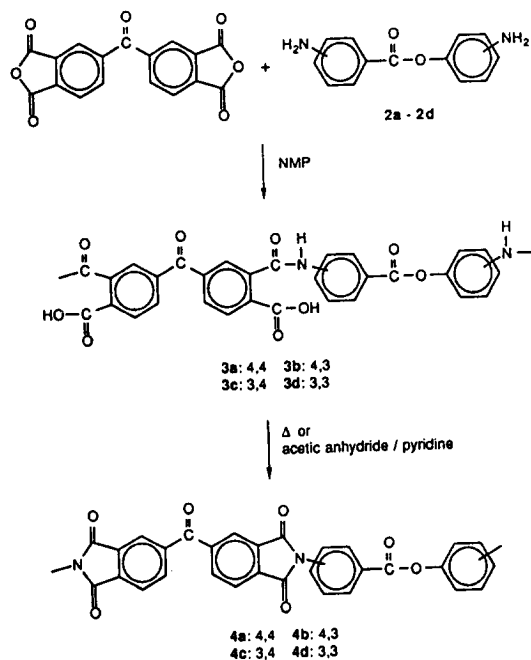


Fig. 1.  $^1\text{H}$ -NMR spectrum of 3-aminophenyl 3-aminobenzoate(**2d**) in  $\text{DMSO-d}_6$ .

시켰다. 먼저 diamine **2a~2d**를 NMP에 녹인 후 BTDA를 첨가하고 상온에서 교반하여 poly(amic acid) **3a~3d**를 얻었다. 이때 반응물의 농도는 15

% (w/w)였다. 합성된 poly(amic acid)들의 inherent viscosity는 Table 3과 같다. 일반적으로 전자 끄는 기는 *o*- 또는 *p*-에 위치한 amine기의 친핵성을 감소시킨다고 알려져 있다.<sup>10,11</sup> 따라서 diamine **2a~2d** 각각의 BTDA에 대한 반응성은 다르리라고 예상되지만 얻어진 poly(amic acid)들의 inherent viscosity는 큰 차이가 없었다.

첫단계에서 얻어진 poly(amic acid)는 thermal imidization 및 chemical imidization에 의해 polyimide로 전환시켰다. Thermal imidization의 경우는 유리판에 poly(amic acid) 용액을 얇게 casting한 후 진공 오븐에서 가열하여 polyimide 필름을 만들었다. Fig. 2는 polyimide **4a~4d** 필름들의 IR spectra를 보여주는데  $1780\text{ cm}^{-1}$ 과  $720\text{ cm}^{-1}$ 의 imide 고리의 특성 흡수 peak에<sup>12</sup> 의해 imide화가 되었음을



Scheme 2.

Table 3. Inherent Viscosity of Poly(amic acid)s

| Code      | Diamine isomer | Inherent viscosity(dL/g) |
|-----------|----------------|--------------------------|
| <b>3a</b> | 4,4            | 0.39                     |
| <b>3b</b> | 4,3            | 0.40                     |
| <b>3c</b> | 3,4            | 0.30                     |
| <b>3d</b> | 3,3            | 0.48                     |

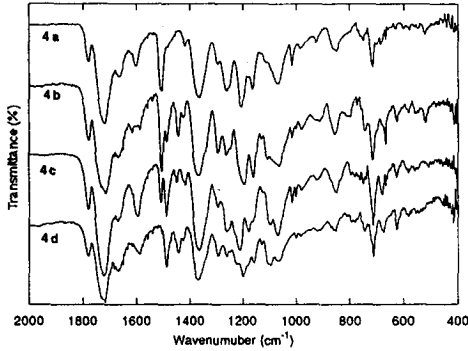


Fig. 2. IR spectra of polyimide 4a~4d.

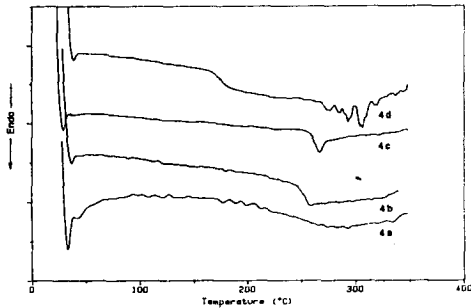


Fig. 3. DSC thermogram of polyimide 4a~4d.

알 수 있다. Polyimide 필름들 중 4a는 진한 갈색을 띄었고 4c, 4b, 4d의 순으로 색깔이 연해졌다. 4a는 필름이 brittle 했으나 4b, 4c, 4d는 tough한 필름이 얻어졌다. Polyimide 4a~4d의 NMP에 대한 용해도를 조사하였는데 4a~4c는 NMP에 녹지 않았으나 4d는 NMP에 녹았다. Polyimide 4d의 NMP에서의 inherent viscosity는 0.64 dL/g였다.

Chemical imidization은 poly(amic acid)를 7% (w/w)로 희석시킨 후 acetic anhydride와 pyridine을 첨가하고 상온에서 교반하였다. Polyimide 4a~4c의 경우 반응중 반응혼합물에서 침전되어 겔을 형성하였으나 4d는 반응혼합물에 계속 녹아 있었다.

**열적 성질.** 합성된 polyimide들의  $T_g$ 를 DSC에 의해 조사하였는데 그 결과는 Fig. 3과 같다. Polyimide 4a는  $T_g$ 를 찾기가 어려웠으나 4b 및 4c는 260~250°C 부근에서, 4d는 174°C 부근에서  $T_g$ 가 관찰되었다. 따라서 *m*-catenation의 수가 증가함에 따

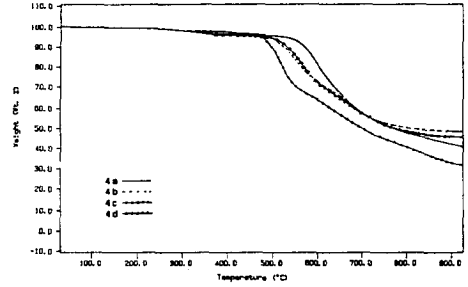


Fig. 4. TGA thermogram of polyimide 4a~4d in nitrogen.

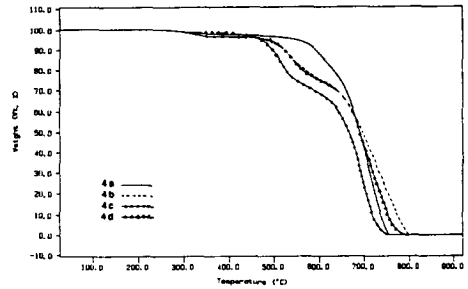


Fig. 5. TGA thermogram of polyimide 4a~4d in air.

라  $T_g$ 는 감소함을 알수있었다. 4b 및 4c의 경우 구조가 약간 틀리지만  $T_g$ 는 거의 비슷하였다. Polyimide 4a~4d의  $T_m$ 은 관찰되지 않았다.

합성된 polyimide들의 열안정성을 보기 위해 질소 및 공기분위기하에서 TGA 분석을 행하였는데 그 결과는 Fig. 4 및 Fig. 5와 같다. 각 polyimide의 무게가 5% 감소하는 온도( $T_d$ ) 및 900°C에서의 잔유물의 양은 Table 4와 같다. 질소분위기하에서 4a의

Table 4. Thermal Stability of Polyimides

| Code | Diamine isomer | $T_d^a(^{\circ}\text{C})$ |     | % of residue at 900°C |     |
|------|----------------|---------------------------|-----|-----------------------|-----|
|      |                | Nitrogen                  | Air | Nitrogen              | Air |
| 4a   | 4,4            | 511                       | 542 | 42                    | 0   |
| 4b   | 4,3            | 479                       | 476 | 50                    | 0   |
| 4c   | 3,4            | 461                       | 450 | 34                    | 0   |
| 4d   | 3,3            | 442                       | 438 | 46                    | 0   |

<sup>a</sup> 5% weight loss temp.

경우 500°C까지 안정하였고 *m*-catenation의 수가 증가함에 따라  $T_d$ 도 낮아졌다.<sup>13</sup> 이때 900°C에서의 잔유물의 양은 34~50%였다. 공기분위기하에서의  $T_d$ 도 질소분위기하에서와 비슷하였으나 500°C 이후에서 안정성이 급격히 감소하여 750~800°C 부근에서 잔유물의 양이 0%가 되었다.

## 결 론

1. 4종류의 aminophenyl aminobenzoate들을 BTDA와 반응시켜 ester linkage를 가지는 polyimide들을 합성하였다.

2. Polyimide들의  $T_g$ 는 260~174°C이었으며 *m*-catenation의 수가 증가함에 따라  $T_g$ 는 낮아졌다.

3. TGA에서의 5% 분해온도는 질소분위기에서 511~442°C, 공기중에서 542~438°C이었으며 *m*-catenation의 수가 증가함에 따라 분해온도도 낮아졌다.

## 참 고 문 헌

- 1 J. W. Verbicky, Jr., "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", ed. by H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, and G. Menges, vol. 12, p. 364, Wiley, New York, 1988.

2. F. W. Harris, S. O. Norris, L. H. Lanier, B. A. Reinhardt, R. D. Case, S. Varaprath, S. M. Padaki, M. Torres, and W. A. Feld, "Polyimides", ed. by K. L. Mittal, vol. 1, p. 3, Plenum Press, New York, 1984.
3. V. L. Bell, B. L. Stump, and H. Gager, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **14**, 2275 (1976).
4. P. M. Hergenrother, N. T. Watelyn, and S. J. Havens, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **25**, 193 (1987).
5. S. G. Babe, J. de Abajo, and J. Fontan, *Angew. Makromol. Chem.*, **21**, 65 (1972).
6. S. Maiti and S. Das, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 957 (1981).
7. K. Penttinen, *Suomem Kemistilehti B*, **44**, 69 (1971).
8. K. Penttinen, *Suomem Kemistilehti B*, **43**, 470 (1970).
9. K. Penttinen, *Suomem Kemistilehti B*, **44**, 34 (1971).
10. J. March, "Advanced Organic Chemistry", 3rd Ed., p. 231, Wiley, New York, 1985.
11. F. W. Harris, "Polyimides", ed. by D. Wilson, H. D. Stenzenberger, and P. M. Hergenrother, p. 7, Blackie, Glasgow, 1990.
12. C. A. Pryde, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **27**, 711 (1989).
13. J. P. Critchley, G. J. Knight, and W. W. Wright, "Heat-Resistant Polymers", p. 225, Plenum Press, New York, 1983.