

Note

Anthraquinone 단위를 포함하는 새로운 폴리스ulfon아미드의 제조

하성룡 · 오부근 · 이영무[†] · 박영훈^{*} · 정창남^{*}

한양대학교 공과대학 공업화학과 ^{*}순천대학교 고분자공학과

(1994년 8월 22일 접수)

Preparation of New Polysulfoneamide with Anthraquinone Units

S. Y. Ha, B.-K. Oh, Y. M. Lee[†], Y. H. Park^{*}, C. N. Chung^{*}

Dept. of Industrial Chemistry, College of Eng., Hanyang Univ., Seoul 133-791, Korea

^{*}Dept. of Polymer Engineering, Suncheon Univ., Suncheon 540-742, Korea

(Received August 22, 1994)

요약 : 본 연구에서는 폴리아미드의 열적 안정성과 더불어 유기용제에 대한 용해성을 향상시키기 위해 주쇄에 안트라퀴논 단위를 포함하는 폴리스ulfon아미드를 제조하였다. 안트라퀴논 단위를 포함하는 디아민 단량체의 반응성을 향상시키기 위해 트리메틸실릴클로리드가 사용되었다. 제조된 폴리스ulfon아미드는 방향족 폴리아미드와는 달리 거의 무정형에 가까운 X-선 회절 결과를 나타내었으며, TGA를 통해 열적 특성을 검토한 결과, 1% 중량감소 온도가 354°C로 일반적인 방향족 폴리아미드에 비해 열적 안정성이 우수함을 알 수 있었다.

Abstract : A polysulfoneamide based on anthraquinone was prepared for improving solubilities in organic solvents while it maintains its thermal stability. Trimethylsilyl chloride was used for enhancing the reactivity of the diamine monomer containing anthraquinone unit. From the X-ray diffractogram of the polysulfoneamide showed that it is almost amorphous structure in contrast with an aromatic polyamide. As 1% weight loss temperature of the polysulfoneamide was observed around 354°C by TGA, its thermal stability is as high as expected comparing with conventional aromatic polyamides.

Keywords : anthraquinone, polysulfonamide, synthesis.

서론

방향족 폴리아미드는 우수한 열적 안정성과 기계적 강도를 지닌 고기능성 고분자이지만 측쇄에 치환체를 도입하는 등과 같은 개질이 행하여 지지 않는 직쇄형 폴리아미드는 분석, 응용 및 가공 등이 다소 어렵다는 단점이 있다¹. 이러한 점을 해결하기 위해 측쇄에 큰 치환체의 도입,^{2,3} 유연성있는 지방족 골사슬의 도입,⁴ 비대칭성 biphenyl기를 가진

단량체 사용^{5,6}등과 같은 구조적 개질 방법들이 연구 되어왔다. 두 세개의 페닐기가 결합된 구조, 즉 나프탈렌이나 안트라센등을 주쇄에 가진 폴리아미드는 열적 안정성의 유지할 수 있을 뿐만 아니라, 결정성을 감소시켜 용해성을 향상시킬 수 있다는 보고가 있다.⁷⁻⁹ C. -P. Yang 등은 폴리아미드이미드 주쇄에 나프탈렌기를 도입하여 폴리아미드의 특성인 열적 안정성을 유지하며, 결정성을 감소시켜 용해성을 향상시킨 연구결과를 보고하였다.⁷ 또한,

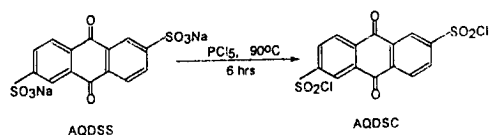
H. R. Kricheldorf 등은 benzoxazole을 고분자 주쇄에 도입하여 열적 안정성을 향상시킨 결과를 보고하였다.⁸ A. Najumdar 등은 anthracene sulfone기를 폴리술폰 주쇄와 측쇄에 도입하여 열적 안정성과 전기적 특성을 향상시킨 결과를 발표하였다.⁹

본 연구에서는 anthraquinone 단위를 폴리아미드 주쇄에 도입하여 열적 안정성과 용해성을 향상시키는 연구를 행할 목적으로 기존의 디아민 단량체를 사용하지 않고 anthraquinone 술폰산염을 출발 물질로 한 새로운 디아민 단량체를 합성하고, 이를 이용하여 anthraquinone을 주쇄에 포함하는 새로운 폴리술폰을 제조하였다. 또한 다수의 방향족 고리로 인한 디아민 단량체의 낮은 친핵성을 활성화시키기 위해 trimethylsilyl chloride로 디아민기에 실릴기를 도입하여 산클로리드에 대한 반응성을 향상시키고자 하였다.¹⁰

실 험

시약. 출발 물질로는 anthraquinone-2,6-disulfonic acid disodium salt (AQDSS, Aldrich Chem. Co., USA)를 그대로 사용하였으며, 염소화 반응에는 phosphorous pentachloride(PCl_5 , Fluka Chem., Switzerland)를, 반응촉매로는 aluminum chloride(Aldrich Chem. Co., USA)를 사용하였다. 반응용매로는 calcium hydride(Junsei Chem. Co., Japan)로 건조한 methylene chloride(Junsei Chem. Co., Japan)를 사용하였다. 단량체의 아민기 도입을 위해 aniline(Junsel Chem. Co., Japan)을 사용하였으며, 아민기의 보호와 아미드화 반응시 활성을 위해 trimethylsilylchloride(TMSCl, Aldrich Chem. Co., USA)를 사용하였다. 석출과 정제를 위해 증류수와 methanol(Junsei Chem. Co., Japan)을 사용하였다.

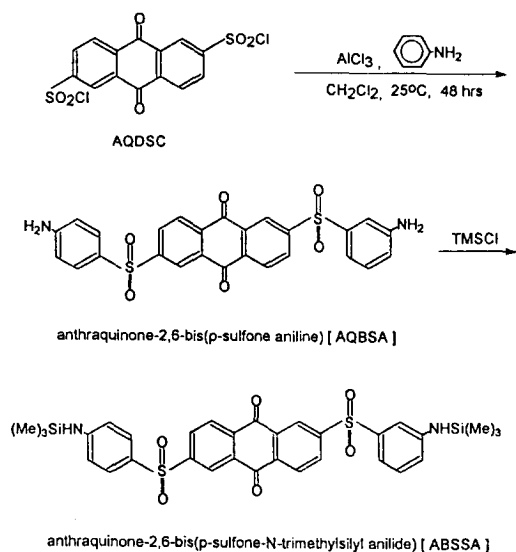
AQDSS의 염소화반응. Anthraquinone-2,6-disulfonic acid sodium salt(AQDSS)의 염소화반응은 Scheme. 1 과 같은 방법으로 행해졌다.⁹



Scheme 1.

AQDSS와 PCl_5 를 흡습제가 채워진 관과 환류냉각기를 장치한 3구 플라스크에 물수를 맞추어 넣고 자력식 교반기로 잘 섞은 후 110°C 에서 1시간마다 흔들어 주며 6시간 반응시켰다. 반응생성물을 잘게 부순 얼음에 붓고, 얼음이 전부 용해되면 에탄올과 물로 번갈아 세척하며 여과하였다. 이 물질을 methylene chloride로 재결정하여 정제된 염소치환체인 anthraquinone-2,6-disulfonylchloride(AQDSC)를 합성하였으며, 수율은 75% 정도였다.

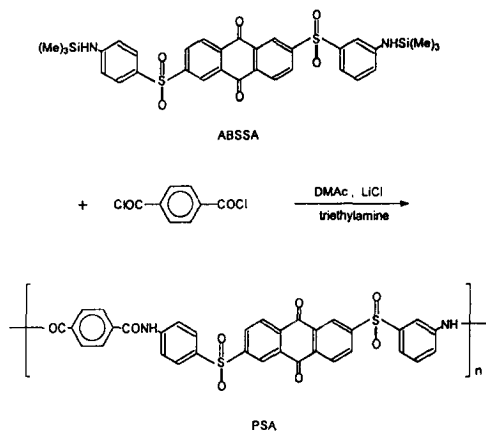
술폰기를 갖는 디아민 단량체의 합성. AQDSC로부터 Friedel-Crafts반응을 거쳐 aniline을 이용하여 주쇄에 술폰기를 갖는 디아민 단량체를 합성하는 방법은 다음과 같다. Aniline(2.447g)을 AQDSC가 녹아있는 CH_2Cl_2 (50ml)용액에 가한 후 aluminum chloride(1.97g) 촉매를 천천히 가하고 자력식 교반기를 사용하여 30분간 교반시켰다. 혼합물을 48시간 동안 상온에서 반응시킨 후, 반응물을 잘게 부순 얼음속에 넣고 여기에 1N 염산 10ml를 첨가하였다. 얼음이 전부 용해되면 유기층을 분리시키고 메탄올을 부어 반응물을 침적시켰다. 물과 메탄올로 수 회 세척하며 여과하였다. 정제는 chloroform에 녹인 후 다시 메탄올에 석출시키는 방법을 사용하여 행하였으며 석출물은 90°C , 감압하에서 건조하였다. 상기와 같은 방법으로 제조된 디아민 단량체(AQBSA)는 anthraquinone 단위로 인해 말단 아민의 친핵성이 낮아져 산클로리드와의 반응성이 용이하지가 않다. 이를 해결하기 위해 디아민 단량체에 TMSCl을 이용하여 실릴기를 도입하였다. 250ml 플라스크에 디아민 단량체를 넣고 TMSCl을 약간 과잉으로 10분에 걸쳐 천천히 적하시켰다. 반응시에 발생하는 산성기체는



Scheme 2.

연결관을 이용하여 포집했다. 반응하지 않은 TMSCl은 회전식 증발기를 이용하여 제거하였다. 이상과 같이 N-trimethylsilylamine을 양말단에 가지며, 술포기를 주쇄에 갖는 새로운 디아민인 anthraquinone-2,6-bis(p-sulfone-N-trimethylsilyl anilide) (ABSSA)를 합성하였으며, 수율은 83% 정도였다.

폴리술폰아미드의 제조. Anthraquinone 단위를 갖는 폴리술폰아미드의 제조과정은 다음과 같다. ABSSA를 사용하여 폴리아미드를 제조하기 위해 교반기와 온도계 및 질소주입구가 장치된 둥근 플라스크에 dimethylacetamide (DMAc) (5ml), LiCl (0.5g) 및 ABSSA (0.5g)를 완전히 용해하였다. 물중탕으로 가열하면서 terephthaloyl chloride (0.227g)를 가한 후 교반하였다. 생성되는 산을 중화하기 위해 triethylamine을 사용하였다. 하루 동안 반응시킨 후 반응 생성물을 과량의 물에 침적시켜 생성된 폴리술폰아미드를 회수하고, 증류수, 에탄올, 메탄올로 각각 세척한 후 여과하였다. 이를 감압, 건조하여 술포기를 주쇄에 갖는 개질 폴리술폰아미드인 poly[anthraquinone-2,6-bis(p-sulfone phenylene) terephthalamide]를 제조하



Scheme 3.

였으며, 반응 수율은 85% 정도였다. 이를 PSA라고 명명하였다.

분석. 중간체와 폴리술폰아미드의 적외선 스펙트럼은 Nicolet사의 Magna-IR 550 적외선 분광광도계를 사용하여 얻었다. 수소핵자기공명 스펙트럼은 Bruker사의 300M-FT-NMR을 사용하였고, TMS를 내부표준물질로 사용하였다. 결정성의 확인은 X-선 회절분석기(Rigaku D/MAX-111A)로 2θ 의 범위가 $5^\circ \sim 45^\circ$ 까지 주사속도 $4^\circ/\text{min}$ 로 측정하였으며, 측정 시료는 파우더 형태의 PSA를 무정형 필름에 점착시켜 제조하였다. 원소분석은 EA 1108 원소분석기를 사용하였다. 중합체의 초기분해온도의 측정은 열중량 분석기(TGA, DuPont model 951)를 사용하여 질소기류하에서 승온속도 $10^\circ/\text{min}$ 로 하여 40°C 에서 600°C 까지의 범위에서 측정하였다.

결과 및 고찰

Table 1에는 합성된 단량체와 중합체의 원소분석 결과를 나타내었다. 분석결과 실험치와 계산치가 비교적 잘 일치함을 알 수 있었으며, 이를 통해 AQDSC의 염소화반응과 아닐린의 Friedel-Crafts 반응에 의한 ABSSA의 합성이 용이하게 이루어졌음을 알 수 있다. 또한 중합체인 폴리술폰아미드

Table 1. Elemental Analysis of AQDSC, ABSSA and PSA

Sample	Elemental analysis(%)				
	C	H	O	S	N
AQDSC Calc.	42.30	1.51	24.13	14.10	-
Found	41.65	1.54	23.65	14.79	-
ABSSA Calc.	60.66	5.14	13.91	4.23	8.46
Found	60.04	5.21	13.92	4.09	8.62
PSA Calc.	62.25	2.98	21.40	2.62	10.75
Found	61.94	2.93	21.53	2.57	11.03

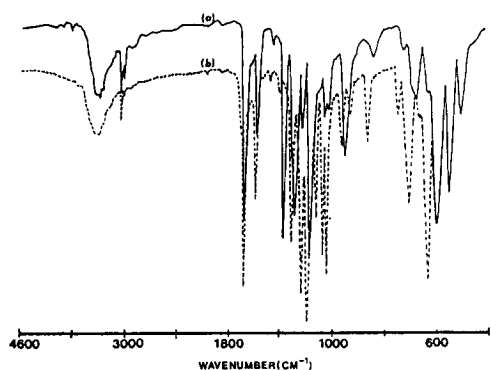


Fig. 1. FT-IR spectra of a) AQDSC and b) AQBSA.

(PSA)의 경우도 분석결과치와 계산치가 잘 일치하였다.

Fig. 1에는 AQDSC와 AQBSA의 FT-IR 분석 결과를 나타내었다. AQDSC의 경우 1319cm^{-1} 에서의 술폰산 염에 해당하는 특성흡수피크가 사라지고 1378cm^{-1} 와 1182cm^{-1} 에서 sulfonyl chloride 내의 술폰기에 의한 비대칭과 대칭 신축진동피크가 나타남을 알 수 있고, 또한 3080cm^{-1} 에서 방향족 고리에 의한 C-H 신축진동피크를 확인할 수 있었다. AQBSA의 경우, sulfonyl chloride기가 술폰기로 변함에 따라 술폰기에 의한 비대칭과 대칭 신축진동피크가 각각 1315cm^{-1} 와 1130cm^{-1} 에서 나타남을 알 수 있다.

일반적으로 N-silylated 아민은 보통의 아민보다 산클로리드와의 반응성이 훨씬 더 크다고 보고되고

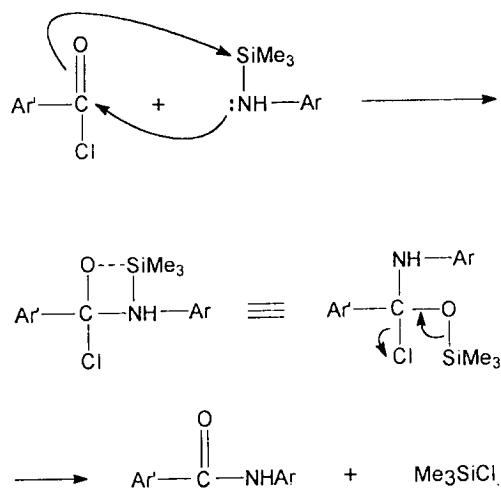


Fig. 2. Reaction mechanism of N-silylated amine and carboxylic acid chloride.

있다.¹¹ 카르복시산 유도체, $R'COX$ 는 아민과의 친핵성 아실 치환반응으로 두가지 반응단계를 거쳐 아마이드를 만든다. 즉, 아민이 카르보닐탄소로 친핵성 부가반응을 하여 사원환의 중간체를 이루며, 연이어 HX 의 제거로 아마이드결합이 형성된다. N-silylated 아민이 카르복시산 클로리드와 반응하여 아마이드결합을 이루는 것도 상기에 서술한 반응경로와 유사하다. 또한 실리콘은 산소, 불소 또는 염소와 강한 친화력을 가지고 있으며, 실리콘결합에서 β -위치에 있는 카르보양이온은 실리콘 s-p효과로 안정화될 수 있다. Fig. 2에는 N-silylated 아민과 카르복시산 클로리드와의 반응경로를 나타내었다. 첫번째 단계에서 산클로리드의 카르보닐 산소와 N-silylated 아민의 실리콘과의 상호작용이 N-silylated 아민의 질소의 친핵성 반응을 촉진시켜 사원환의 중간체가 생성된다. 두번째 단계에서 β -실리콘에 의한 s-p 효과로 중간체의 염소이온 제거가 용이하게 되어 아마이드 결합이 형성된다. 본 연구에서 합성한 단량체인 AQBSA는 안트라퀴논 단위를 가지고 있어 폴리아미드의 열적안정성은 향상시킬 수 있지만 산클로리드와의 반응성이 다소 감소하는 단점이 있다.

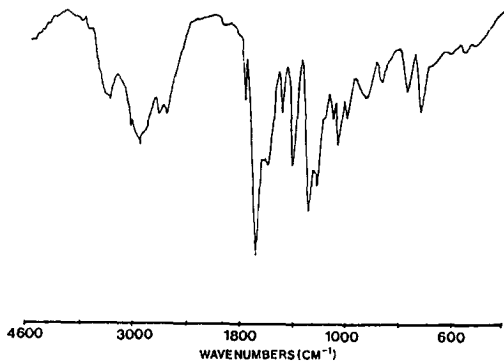


Fig. 3. FT-IR spectrum of PSA.

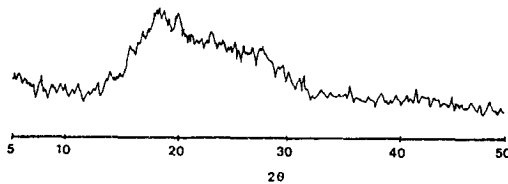


Fig. 4. Wide angle X-ray diffractogram of PSA.

디아민의 반응성을 향상시키기 위해 N-silylated 디아민을 만들었으며, 이를 테레프탈산 클로리드와 반응시켜 폴리술폰 아마이드(PSA)를 제조할 수 있었다. Fig. 3의 PSA의 FT-IR 스펙트럼에서는 1646, 1508 및 1422cm⁻¹에서 아마이드결합에 해당하는 특성피크를 살펴볼 수 있었으며, 1290cm⁻¹에서 술폰기에 해당하는 특성피크를 확인할 수 있다.

Fig. 4에는 X-선 회절분석결과를 나타내었다. 2θ값이 18과 20사이에서 약한 피크가 나타나지만 전반적으로 거의 무정형에 가까운 특성을 보였다. 이는 주쇄에 도입된 안트라퀴논 단위와 술폰기에 의한 영향이라고 사료된다. 방향족 폴리아미드의 경우 분자간과 분자내의 강한 수소결합으로 인해 뚜렷한 결정성 피크를 보이지만 본 연구에서 제조한 PSA의 경우 방향족 폴리아미드에 비해 결정성에 있어 큰 감소를 보이고 있다. 이와같이 결정성 감소로 인해 용매인 *m*-cresol에 대한 용해성이 방향족 폴리아미드에 비해 향상되었다. Table 2에는

Table 2. Thermogravimetric Analysis of PSA

Weight loss(%)	Temperature(°C)
1%	354.5
5%	386.7
10%	408.0
20%	499.2
28%	600.2

PSA의 TGA 분석 결과를 나타내었다. 1% 중량 감소온도는 354.5°C 였으며, 600°C 에서도 28% 정도의 중량감소만을 나타내어 열적 안정성이 우수함을 알 수 있었다.

결 론

본 연구에서는 폴리아미드의 열적 안정성 유지와 용해성 향상을 위해 주쇄에 안트라퀴논 구조를 갖는 폴리술폰아미드를 제조하였다. 주쇄에 안트라퀴논 단위를 갖는 단량체의 반응성을 향상시키기 위해 TMSCl을 이용하여 N-Silylated 아민을 형성시켜 산 염화물과 반응시켜 폴리술폰아미드를 제조할 수 있었다. 안트라퀴논 단위를 주쇄에 도입하여 폴리술폰아미드의 결정성을 감소시킬 수 있었고, *m*-cresol에 대한 용해성도 향상시킬 수 있었다. 두 세 개의 페닐기가 결합된 구조, 즉 나프탈렌, 안트라센 및 본 연구에서 같이 안트라퀴논 등을 주쇄에 가진 폴리아미드는 열적 안정성의 유지할 수 있을 뿐만 아니라, 결정성을 감소시켜 용해성을 향상시킬 수 있음을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. Ed. H.F. Mark, N.M. Bikales, C.G. Overberger, G. Menges, and J. I. Kroschwitz, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering," 11, Wiley, New York, 1988.
2. N. Nagata, N. Tsutsumi, and T. Kyotsukuri, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **26**, 235 (1988).
3. J. Y. Jadhav, J. Preston, and W. R. Krigbaum, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **27**, 1175 (1989).

4. M. Ballauff and G. F. Schmidt, *Macromol. Chem. Rapid Commun.*, **8**, 93 (1987).
5. H. G. Rogers, R. A. Gaudiana, W. C. Hollinsed, P. S. Kalyanaraman, J. S. Manello, R. A. Minns, and R. Sahatjian, *Macromolecules*, **18**, 1058 (1985).
6. R. A. Gaudiana, R. A. Minns, R. Sinta, N. Weeks, and H. G. Rogers, *Prog. Polym. Sci.*, **14**, 47 (1989).
7. C.-P. Yang and W.-T. Chen, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **31**, 3081 (1993).
8. H. R. Kricheldorf and S. A. Thomsen, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **29**, 1751 (1991).
9. A. Majumdar and M. Biswas, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 2489 (1991).
10. Y. Oishi, M. Kakimoto, and Y. Imai, *Macromolecules*, **21**, 547 (1988).