Polymer(Korea) Vol. 22, No. 2, pp 209-216(1998)

주사슬에 옥시에틸렌과 규소를 포함하는 무정형 폴리아미드의 합성과 물성

이양희 · 소봉근 · 방명식 · 이수민†
한남대학교 화학과
(1997년 10월 14일 접수)

Synthesis and Characterization of Amorphous Polyamides Containing Oxyethylene and Silicon in the Main Chain

Yang-Hee Lee, Bong-Keun So, Myung-Sik Bang, and Soo-Min Lee†
Department of Chemistry, University of Hannam, 133 Ojung-Dong, Taejon 300-791, Korea
†e-mail : smlee@eve.hannam.ac.kr
(Received October 14, 1997)

요 약: 주사슬에 규소과 옥시에틸렌을 함유하는 새로운 폴리아미드를 저온 계면 축중합(low-temperature interfacial polycondensation) 방법으로 합성하였다. 합성한 폴리아미드는 NMP, DMF, DMAc, DMSO, *m*-cresol 등의 유기용매에 좋은 용해도를 나타내었으며, 그들의 대수점성도는 0.43~1.08 dL/g을 보였다. 용매 주형으로 제조된 필름의 인장강도는 41.4~59.7 MPa이었다. 열 분석에 의하면 중합체의 유리전이온도는 115~287 ℃ 범위에서 나타났으며, 옥시에틸렌의 수가 증가함에 따라 T_g가 감소함을 보였다. TGA에 의한 중합체의 열 안정성을 조사한 결과 초기 열분해온도가 333~384 ℃ 사이의 범위였고, 질소분위기하에서 10% 무게감소온도는 434~477 ℃였다. 그리고 얻어진 중합체의 분자량은 수평균 분자량이 114000~385000, 무게평균 분자량이 184000~628000이었다. WAXD에 의한 구조 분석으로 모든 중합체가 무정형임을 확인하였다. 중합체의 주사슬에 규소와 옥시에틸렌의 도입은 중합체의 용해도를 증가시키며 유리전이온도를 낮춰 이들의 가공성을 높일 뿐만 아니라, 비교적 열에 대한 안정성을 높여주었다.

ABSTRACT: New aromatic polyamides having silicon and oxyethylene units in the main chain were synthesized by the low-temperature interfacial polycondensation of various aromatic diamines with bis(4-chlorocarboxyphenyl)dimethylsilane (DCMS). All the polymers were amorphous, and most of them were soluble in a variety of organic solvents such as NMP, DMF, DMAc, DMSO, and *m*-cresol. Inherent viscosities were ranged from 0.43 to 1.08 dL/g. They could be cast from the NMP solution into transparent and flexible films having good tensile properties (41.4~59.7 MPa). The glass transition temperatures of polyamides obtained from the oxyethylene-containing diamines were 115~287 ℃. The temperatures of 10% weight loss under nitrogen of the polymers were in the range of 434 and 477 ℃. Number-average molecular weights ($\overline{M}_n$) and weight-average molecular weights ($\overline{M}_w$) of the polyamides determined by GPC using polystyrene standards were from 114000 to 385000 and from 184000 to 628000, respectively.

Keywords: *aromatic polyamides, polymers containing silicon, interfacial polycondensation.*

서 론

고성능 고분자는 고강도, 고탄성 및 내열성을 가지고 있으며 또한 경량성, 내약품성, 내마모성, 내피로성 등의 우수한 기계적 성질을 갖고 있다. 따라서 이는 기초산업 재료는 물론 전기, 전자, 기계, 자동차, 선박 그리고 항공 우주분야에까지 금속의 대체용으로 광범위한 활용이 기대되고 있다. 이중 Kevlar는 DuPont사가 개발한 고성능 고분자 중의 하나로서 타이어코드를 비롯한 고강도, 고탄성 재료에 널리 쓰이고 있다. 그러나 이 중합체는 고융점 및 난용성의 문제로 가공이 어려워 활용상의 많은 제한을 받고 있다. 따라서 이러한 문제점을 해결하기 위한 분자설계 방법으로는 고분자 주사슬에 헤테로 원자나 유연기를 도입하는 방법,[1,2] 고분자의 주사슬에 비선형 구조를 부분적으로 삽입하는 방법,[3,4] 구조가 다른 단량체와의 공중합체에 의한 방법[5-8] 및 비대칭으로 치환된 단위체를 사용하는 방법[9] 등이 있다.

본 연구에서는 Kevlar 골격에 차세대의 고기능성 재료로 기대되고 있으며 가공성이 좋으며 내열성 및 기계적 강도에서 우수한 새로운 구조재료로써 주목받고 있는 유기·무기 혼성고분자에 쓰이는 규소와 길이가 다양한 옥시에틸렌 유연기를 주사슬에 도입하여 가공성을 증대하고 활용도를 넓히고자 하였다. 이렇게 합성한 폴리아미드는 우수한 열 안정성과 고강도, 고탄성의 기계적 성질을 갖고 있으면서도 가공성이 우수하였다. 따라서 합성된 중합체 분자의 미세구조 변화와 물리적 성질간의 상관관계를 조직적으로 조사하였다.

실 험

시 약. 1-Fluoro-4-nitrobenzene, ethylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol, tetraethylene glycol, dichlorodimethylsilane, *p*-bromotoluene은 미국 Aldrich 화학회사제 특급 시약을 정제하지 않고 사용하였다. 탄산칼륨 (K_2CO_3)은 동양 화학제 특급 시약을 300 ℃에서 하루 동안 건조시켜 사용하였고, 염화티오닐 ($SOCl_2$)은 동양 화학제 1급 시약을 감압 증류하여 바로 사용하였다. Benzidine (Ⅱe), oxydianiline (Ⅱf)은 스위스 Fluka 화학회사제 특급 시약을 정제하지 않고 사용하였으며, 탄산나트륨 (Na_2CO_3)과 염화메틸렌 (CH_2Cl_2)은 동양 화학제 1급 시약을 정제하여 사용하였다. *N*-Methylpyrrolidinone (NMP, Aldrich)와 *N*, *N*-dimethylacetamide (DMAc, Aldrich) 등은 감압 증류하여 사용하였다. 이상에서 언급하지 않은 시약은 표준화된 정제법에 의해서 정제하여 사용하였다.

기 기. 단량체와 중합체의 구조는 Perkin Elmer Spectrum 1000 FT-IR spectrometer와 Bruker ARX-400 MHz ^{1}H-NMR 및 ^{13}C-NMR spectrometer를 이용하여 확인하였으며, 중합체의 열적 성질과 열 안정성은 differential scanning calorimeter (DSC, DuPont 950S)와 thermogravimetric analyzer (TGA, DuPont 951)로 측정하였다. 중합체의 결정구조 확인은 Rigaku Geiger Flex DS-Max, X-ray diffractometer (CuK α=1.540 Å)을 이용하였다. 중합체의 대수점성도 측정은 25±1 ℃로 유지된 항온조 속에서 NMP 용매를 이용하여 0.5 g/dL 농도에서 Ubbelohde형 점도계로 측정하였다.

단량체의 합성.

1,2-Bis (4-nitrophenoxy)ethane (Ⅰa): 250 mL 용량의 둥근 바닥 플라스크에 1-fluoro-4-nitrobenzene 76.194 g (0.54 mol), ethylene glycol (0.18 mol, 11.17 g), 탄산칼륨 (K_2CO_3) 24.9 g (0.18 mol)을 각각 넣고 질소 분위기 하에서 24시간 동안 환류시킨 다음, 이 혼합물을 식힌다. 이때 찬물로 씻고 남아있는 1-fluoro-4-nitrobenzene을 제거하기 위해 에테르로 씻은 다음, 에탄올로 재결정하였다. 이 화합물의 수득율은 81%였으며, 연한 노란색의 고체로 얻어졌고, 녹는점은 148-149 ℃ (lit.[10] 147 ℃)였다. IR (KBr pellet, cm^{-1}) : 3006 (Ar-H) ; 2890, 2905 (CH_2CH-H) ; 1500, 1340 (NO_2) ; 1250 (C-O-R). ^{1}H-NMR (acetone-d_6, ppm) : 4.5 (m, 4H, -O(CH_2CH_2O)-) ; 7.2, 8.2 (q, 4H, Ar-H).

Bis(2-(4-nitrophenoxy)ethyl)ether (Ⅰb): 이 물질은 diethylene glycol (0.18 mol, 19.1 g)을 사용하여 Ⅰa와 같은 방법으로 합성하였다. 이 화합물의 수득율은 70%였으며, 연한 노란색의 고체로 얻어졌고, 녹는점은 156 ℃ (lit.[10] 154-157 ℃)였다. IR (KBr pellet, cm^{-1}) : 3006 (Ar-H) ; 2890, 2905 (CH_2CH-H) ; 1500, 1340 (NO_2) ; 1250 (C-O-R). ^{1}H-

NMR (acetone-d_6, ppm) : 3.9, 4.3 (m, 8H, -O(CH_2CH_2O)$_2$-) ; 7.2, 8.2 (q, 8H, Ar-H).

1,2-Bis(2-(4-nitrophenoxy)ethoxy)ethane (Ic): 이 물질은 triethylene glycol (0.18 mol, 27.0 g)을 사용하여 Ia와 같은 방법으로 합성하였다. 수득율은 69%였으며, 연한 노란색의 고체로 얻어졌고, 녹는점은 96 ℃였다. IR (KBr pellet, cm^{-1}) : 3006 (Ar-H) ; 2890, 2905 (CH_2CH-H) ; 1500, 1350 (NO_2) ; 1250 (C-O-R). ^{1}H-NMR (acetone-d_6, ppm) : 3.6, 3.8, 4.2 (m, 12H, -O(CH_2CH_2O)$_3$-) ; 7.1, 8.2 (q, 8H, Ar-H).

Bis(2-(2-(4-nitrophenoxy)ethoxy)ethyl)ether (Id): 이 물질은 tetraethylene glycol (0.18 mol, 34.96 g)을 사용하여 Ia와 같은 방법으로 합성하였다. 수득율은 75%였으며, 흰색의 고체로 얻어졌고, 녹는점은 62 ℃였다. IR (KBr pellet, cm^{-1}) : 3006 (Ar-H) ; 2890, 2905 (CH_2CH-H) ; 1480, 1320 (NO_2) ; 1250 (C-O-R). ^{1}H-NMR (acetone-d_6, ppm) : 3.6, 3.8, 4.2 (m, 16H, -O(CH_2CH_2O)$_4$-) ; 7.1, 8.2 (q, 8H, Ar-H).

1,2-Bis(4-aminophenoxy)ethane (IIa): 500 mL 용량의 둥근바닥 플라스크에 Ia 16.43 g (0.054 mol), 250 mL의 에탄올, 0.02 g의 5% Pd/C 촉매를 각각 넣고 환류시킨다. 30분 후 64% hydrazine hydrate (H_2NNH_2) 1.5 mL를 첨가하고, 이 혼합물을 16시간 동안 환류시킨다. 그 다음 뜨거운 혼합물에서 Pd/C를 걸러내고 냉각하여 침전물을 얻고 건조한 다음 ethanol로 재결정하여 정제하였다. 이 화합물의 수득율은 81%였으며, 흰색의 고체로 녹는점은 179-180 ℃였다. IR (KBr pellet, cm^{-1}) : 3350, 3300 (NH_2) ; 3005 (Ar-H) ; 2890, 2905 (CH_2CH-H) ; 1245 (C-O-R). ^{1}H-NMR (acetone-d_6, ppm) : 4.0, 4.5 (m, 8H, -O(CH_2CH_2O)-, NH_2) ; 6.5, 6.7 (m, 8H, Ar-H).

Bis(2-(4-aminophenoxy)ethyl)ether (IIb): 이 화합물은 Ib (0.054 mol)을 이용하여 IIa와 같은 방법으로 합성하였다. 수득율은 90%였고, 흰색의 고체로 녹는점은 59-60 ℃였다. IR (KBr pellet, cm^{-1}) : 3450, 3350 (NH_2) ; 3005 (Ar-H) ; 2890, 2905 (CH_2CH-H) ; 2245 (C-O-R). ^{1}H-NMR (acetone-d_6, ppm) : 3.8, 4.0, 4.2 (m, 12H, -O(CH_2CH_2O)$_2$-, NH_2) ; 6.6, 6.7 (m, 8H, Ar-H).

1,2-Bis(2-(4-aminophenoxy)ethoxy)ethane (IIc): 이 화합물은 Ic (0.054 mol)을 이용하여 IIa와 같은 방법으로 합성하였다. 이 물질의 수득율은 81%였으며 흰색의 고체로 얻어졌고, 녹는점은 93~94 ℃였다. IR (KBr pellet, cm^{-1}) : 3340, 3250 (NH_2) ; 3005 (Ar-H) ; 2890, 2905 (CH_2CH-H) ; 1245 (C-O-R). ^{1}H-NMR (acetone-d_6, ppm) : 3.6, 3.8, 4.0, 4.2 (m, 16H, -O(CH_2CH_2O)$_3$-, NH_2) ; 6.6, 6.7 (m, 8H, Ar-H).

Bis(2-(2-(4-aminophenoxy)ethoxy)ethyl)ether (IId): 이 화합물은 Id (0.054 mol)을 이용하여 IIa와 같은 방법으로 합성하였으며, 이 화합물의 수득율은 60%였으며, 무색의 점성이 있는 액체로 얻었다. IR (KBr pellet, cm^{-1}) : 3390, 3300 (NH_2) ; 3005 (Ar-H) ; 2890, 2905 (CH_2CH-H) ; 1245 (C-O-R). ^{1}H-NMR (acetone-d_6, ppm) : 3.6, 3.7, 4.0, 4.1, 4.2 (m, 20H, -O(CH_2CH_2O)$_4$-, NH_2) ; 6.6, 6.7 (m, 8H, Ar-H).

Di-*p*-tolyldimethylsilane (DTMS): 1L 용량의 플라스크에 dichlorodimethylsilane 26.75 g (0.207 mol), 마그네슘 12.35 g, 무수에테르 96 mL를 각각 넣고, 이 혼합물을 질소기류하에서 환류시키면서 여기에 무수에테르 41 mL와 *p*-bromotoluene 77.41 g (0.453 mol)의 혼합용액을 서서히 적하하였다. 이 반응혼합물을 2시간 동안 환류시킨 다음 에테르를 증류하여 제거하고 다시 온도를 서서히 올려 160 ℃에서 18시간 동안 가열하였다. 이렇게 하여 남은 고체 잔류물에 찬물을 부어 분해하고 에테르로 추출 (100 mL×3)하여 유기층을 모은 다음, 물로 씻고 무수 황산마그네슘으로 건조시킨 뒤 분별 증류 (125-135 ℃ ; 0.1 mmHg)하여 DTMS 30.7 g (70%)을 얻었다. IR (neat, cm^{-1}) : 1250, 835 (Si-CH_3) ; 1440, 1105, 700 (Si-Ph). ^{1}H-NMR (DMSO-d_6, ppm) : 0.5 (s, 6H, Si-CH_3) ; 2.2 (s, 6H, Ph-CH_3) ; 7.0 (d, 4H, aryl CH, *ortho* to Si) ; 7.4 (d, 4H, aryl CH, *meta* to Si).

Bis(*p*-carboxyphenyl)dimethylsilane (DAMS): 500 mL 용량의 플라스크에 DTMS 23.5 g (0.097 mol), 물 60.0 mL, 피리딘 127.8 mL의 혼합용액을 물중탕에서 가열하면서 과망간산칼륨 92.7 g

(0.60 mol)을 1시간 30분 동안 같은 속도로 적가한다. 그 혼합물을 같은 온도에서 3시간 동안 가열한 뒤 반응물 속에 남아있는 과량의 과망간산염은 메탄올을 가해 분해시켰다. 이때 생성된 이산화망간을 여과하여 제거하고, 그 여액에 활성탄을 가한 후 다시 여과한 다음 그 여과액을 진한 염산으로 산성화시켰다. 이때 형성된 침전물을 거르고 물로 씻은 후, 이 침전물을 다시 탄산나트륨 수용액으로 용해시키고 진한 염산으로 산성화시키는 조작을 3회 반복하여 정제한 후 건조시켜 16.5 g (71%)을 얻었다. 이 화합물의 녹는점은 280-295 ℃였다. IR (KBr pellet, cm^{-1}) : 1690 (C=O) ; 2400-3600 (OH carboxylic acid) ; 1250, 835 ($Si-CH_3$) ; 1440, 1105, 700 (Si-Ph). ^{1}H-NMR (DMSO-d_6, ppm) : 0.5 (s, 6H, silyl-CH_3) ; 7.6 (d, 4H, aryl CH *ortho* to Si), 7.9 (d, 4H, aryl CH *meta* to Si), 13.0 (s, 2H, COOH).

Bis(4-chlorocarboxyphenyl)dimethylsilane (DCMS, Ⅲ): 질소기류하에서 500 mL 용량의 3구 플라스크에 DAMS 10.0 g (0.033 mol), 과량의 염화티오닐 266 mL와 소량의 피리딘 혼합물을 물중탕에서 1시간 동안 반응물이 맑아질 때까지 환류시킨 다음, 과량의 염화티오닐을 상온에서 감압증류시켜 제거하였다. 이때 남은 잔류물에 석유에테르 (bp. 60-80 ℃)를 소량 가하여 결정을 생성시키고 분리하여 얻은 고형물을 *n*-헥산으로 재결정시켜 순수한 8.0 g (72%)을 얻었으며, 녹는점은 81 ℃였다. IR (KBr pellet, cm^{-1}) : 1720, 1705 (C=O) ; 1250, 835 ($Si-CH_3$) ; 1440, 1105, 700 (Si-Ph). ^{1}H-NMR (DMSO-d_6, ppm) : 0.6 (s, 6H, silyl-CH_3) ; 7.6 (d, 4H, aryl CH, *ortho* to Si) ; 8.0 (d, 4H, aryl CH, *meta* to Si).

중합체의 합성. 방향족 폴리아미드의 합성은 Scheme 3의 경로를 따라 합성하였다. 주사슬에 실페닐렌을 함유한 중합체들은 합성된 염화이산물과 옥시에틸렌을 포함하는 디아민과의 저온 계면 축중합 (low-temperature interfacial polycondensation) 방법으로 합성하였다. 교반장치를 갖춘 500 mL 용량의 둥근바닥 플라스크에 적당한 디아민 화합물 2.083 mmol을 탄산나트륨 (Na_2CO_3) 0.23 g을 용해시킨 물 16.67 mL에 넣고 0 ℃에서 30분 동안 기계교반기를 약 5000 rpm의 회전속도로 교반하였다. 이때

Table 1. Synthesis of Polyamides[a] Containing Silicon and Oxyethylene Units

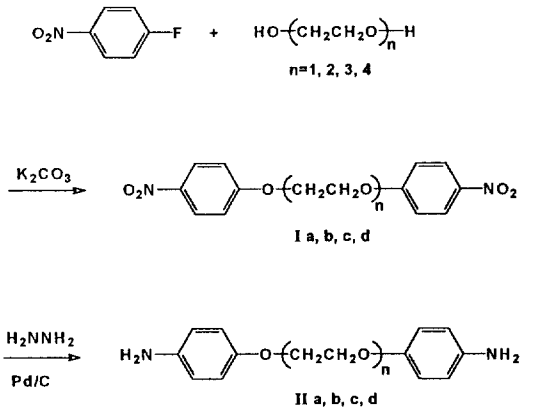
monomer		polymers					
diacid chloride	diamines	code	η_{inh}[b] (dL/g)	$\overline{M}_n$ ($\times 10^{-4}$)	$\overline{M}_w$ ($\times 10^{-4}$)	$\overline{M}_n/\overline{M}_w$	yield (%)
Ⅲ	Ⅱa	PA1	0.70	25.1	42.9	1.7	87
Ⅲ	Ⅱb	PA2	0.78	38.5	62.8	1.6	89
Ⅲ	Ⅱc	PA3	0.86	33.1	52.0	1.6	81
Ⅲ	Ⅱd	PA4	1.08	27.8	43.7	1.6	73
Ⅲ	Ⅱe	PA5	0.43	11.4	18.4	1.6	89
Ⅲ	Ⅱf	PA6	0.50	17.2	29.1	1.7	84

[a] Polymerization was carried out with 2.08 mmol of each monomer in 16.67 mL H_2O at 0 ℃ for 1h under air, [b] Measured at a concentration of 0.5 g/dL in NMP at 25 ℃.

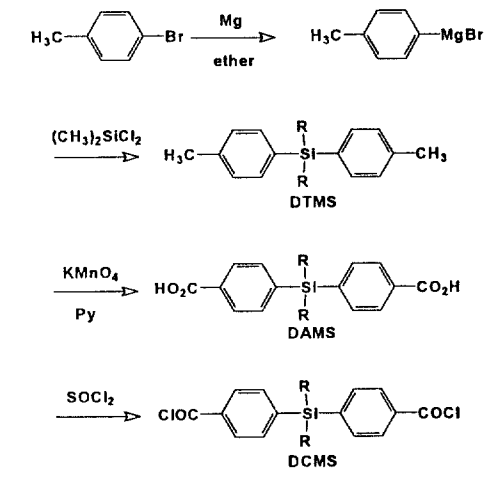
생긴 현탁액에 염화 메틸렌 24 mL에 DCMS 2.08 mmol (0.7 g)을 용해시킨 용액을 가하고 같은 온도에서 1시간 동안 격렬하게 교반시킨 다음 메탄올에 부어 침전시켰다. 침전물을 여과한 뒤 물, 아세톤, 염화 메틸렌으로 순차적으로 씻고, NMP에 녹이고 메탄올로 재침전시킨 다음 진공건조기로 60 ℃의 온도에서 48시간 동안 건조시켰다. 얻어진 중합체의 대수점성도 (η_{inh})를 Table 1에 나타내었다. 100 mL의 시험관에 일정량의 용매 (10 mL)를 넣고, 먼저 상온에서 소량 (1.00 mg)의 중합체를 첨가하여 용해도를 조사하였으며 상온에서 녹지 않는 것은 약간의 열을 가하여 용해도를 확인하였다.

결과 및 고찰

단량체 및 중합체의 합성. 옥시에틸렌 단위를 포함하는 디아민 화합물은 Feld, Haris, Ramalingam[10] 방법으로 Scheme 1의 경로에 따라 합성하였다. 이들의 구조확인은 FT-IR과 ^{1}H-NMR 스펙트럼으로 확인하였다. 디니트로 화합물에 대한 IR 스펙트럼에서 NO_2에 기인한 피크가 1500과 1340 cm^{-1}에서 나타났으며, 디아민 화합물에 대한 IR 스펙트럼에서 NH_2에 기인한 피크가 3350과 3300 cm^{-1} 근처에서 나타났다. 그리고 디니트로 화합물에 대한 ^{1}H-NMR 스펙트럼에서 Ar-H에 기인한 피크가 7.2와 8.2 ppm에서 나타났으며, 디아민 화합물에 대한 ^{1}H-NMR 스펙트럼에서 Ar-H에 기인한 피크가 6.5와 6.7 ppm에서 나타났다.

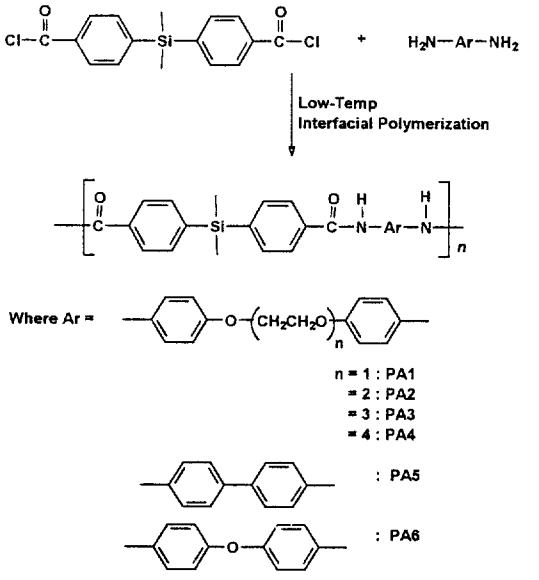


Scheme 1. The synthetic route for the preparation of diamino compounds containing oxyethylene units.



Scheme 2. The synthetic route for the preparation of bis-(4-chlorocarbonylphenyl)-dimethylsilane.

실페닐렌기를 갖는 단량체로서 bis(4-carboxyphenyl) dimethylsilane는 Kricheldorf의[11] 방법으로 Scheme 2의 경로에 따라 dichlorodimethylsilane을 출발물질로 *p*-bromotoluene과 Grignard 반응을 통하여 DTMS를 얻고, 다시 $KMnO_4$로 산화시킨 다음 염화티오닐로 염소화시켜 얻었으며, 이들의 구조확인은 FT-IR과 ^{1}H-NMR 스펙트럼으로 확인하였다. 835, 1250 cm^{-1}에서 Si-CH_3의 특정 흡수띠가 DTMS, DAMS, DCMS의 IR 스펙트럼에서 공통적으로 존재하였으며, 산화반응에 의해 생성된 DAMS



Scheme 3. The synthetic route for the preparation of aromatic polyamides containing silicon and oxyethylene units.

의 카르복실산의 -OH 흡수띠가 2400~3600 cm^{-1}에서, 그리고 카르보닐의 C=O 흡수띠가 1690 cm^{-1}에서 나타남으로써 카르복실산이 합성되었음을 확인하였다. 또한 DAMS의 염소화반응에 의해 카르복실산의 OH 특정 흡수띠가 사라짐으로써 DCMS가 합성되었음을 확인할 수 있었다. 이들 화합물의 ^{1}H-NMR 스펙트럼에서도 공통적으로 Si-CH_3의 프로톤(6H)에 기인한 피크가 단일선으로 0.5~0.6 ppm에서 나타나는 등 구조가 일치함을 확인하였다.

옥시에틸렌을 함유하는 방향족 폴리아미드는 Scheme 3에 따라 Ghatge와 Jadhav 등이[12] 행한 방법을 인용하여 저온 계면 축중합(low-temperature interfacial polycondensation) 방법으로 합성하였다. 중합체의 수득율은 Table 1에 나타냈다. 얻어진 중합체는 IR 스펙트럼에서 2차 아민의 N-H band를 3350 cm^{-1}에서, 그리고 C=O band를 1600~1750 cm^{-1}에서 관찰할 수 있었고, 에테르 결합 흡수띠가 1250 cm^{-1}에서, Si-CH_3의 흡수띠를 835, 1250 cm^{-1}에서 관찰할 수 있어 원하는 구조임이 확인되었다. 또한 Fig. 1에서 보여 주듯이 Si-CH_3의 프로톤(6H)에 기인한 피크가 단일선으로 0.5~0.6

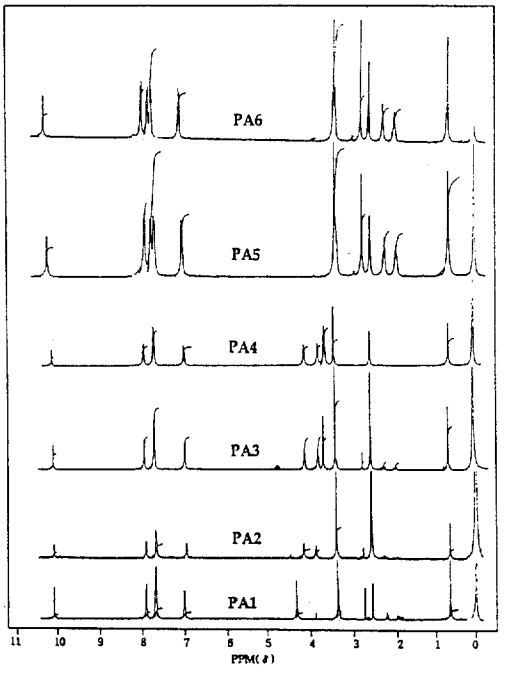


Figure 1. ^{1}H-NMR spectra of aromatic polyamides containing silicon and oxyethylene units (DMSO-d_6).

ppm에서 나타나고, Ar-H에 기인한 피크가 7.0~8.0 ppm에서 나타났으며 옥시에틸렌에 대한 피크가 3.6~4.5 ppm에서 나타났다. 또한 아미드 결합의 프로톤(N-H)에 기인한 피크가 10.1~10.2 ppm에서 단일선으로 나타나 폴리아미드의 합성을 확인하였다.

중합체의 물성. 중합체(PA1~PA6)의 대수점성도(η_{inh})는 Ubbelohde 점도계로 측정하여 Table 1에 나타내었다. 표에서 볼 수 있듯이 점성도는 0.43~1.08 dL/g으로 나타났다. 또한 중합체들에 대한 용해도 실험 결과를 Table 2에 수록하였다. 방향족 폴리아미드는 거의 모든 유기 용매에 용해되지 않는 것으로 알려져 있으나 옥시에틸렌과 더불어 규소가 도입된 폴리아미드는 일반적인 극성의 비양성자성 유기 용매에 좋은 용해도를 보였고, 옥시에틸렌의 수가 증가할수록 용해도가 증가함을 보였다.

GPC에 의한 분자량 측정 결과를 Table 1에 나타내었다. 표에서 보이는 바와 같이 수평균 분자량은 114000~385000으로 나타났으며 무게평균 분자량은 184000~628000으로 나타났다. 그리고 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$은 1.6~1.7로 나타났다. 또한 구조에 따른 중합체의 기계적인 성질을 비교하기 위해 인장강도를 측정하여 Table 4에 나타내었다. 표에서 보이는 것처럼 옥시

Table 2. Solubilities of Polyamides Containing Silicon and Oxyethylene Units

solvent	polyemrs					
	PA1	PA2	PA3	PA4	PA5	PA6
NMP	++	++	++	++	++	++
DMAc	++	++	++	++	++	++
DMSO	++	++	++	++	++	++
DMF	++	++	++	++	++	++
m-cresol	+−	++	++	++	+−	++
pyridine	+−	+−	++	++	−	+−
$CHCl_3$	−	−	−	−	−	−
MeOH	−	−	−	−	−	−
EtOH	−	−	−	−	−	−
H_2O	−	−	−	−	−	−
CH_2Cl_2	−	−	−	−	−	−
acetone	−	−	−	−	−	−

++ : Soluble at room temperature, +− : Soluble on heating, and − : Insoluble NMP : *N*-methylpyrrolidinone; DMAc : *N,N*-dimethylacetamide; DMSO : dimethylsulfoxide, DMF : *N,N*-dimethylformamide.

Table 3. Thermal Properties of Aromatic Polyamides Containing Silicon and Oxyethylene Units

monomer		polymer				
diacid chloride	diamine	code	T_g[a] (℃)	decomposition temperature (℃)[b]		residual weight at 600 ℃ (%)[b]
				T_i	T_{10}	
III	IIa	PA1	185	333	448	54
III	IIb	PA2	165	349	438	48
III	IIc	PA3	142	384	444	44
III	IId	PA4	115	365	434	33
III	IIe	PA5	287	352	477	61
III	IIf	PA6	243	355	458	57

[a] Determined by DSC at a heating rate of 20 ℃/min in nitrogen, [b] Determined by TGA at a heating rate of 20 ℃/min in nitrogen. T_i is the temperature at which initial loss of mass was observed. T_{10} is the temperature at which a 10% weight loss was recorded by TGA.

Table 4. Mechanical Properties of Polyamides Containing Silicon and Oxyethylene Units

	PA1	PA2	PA3	PA4	PA5	PA6
tensile strength (MPa)	52.9	48.5	41.4	42.6	51.3	59.7

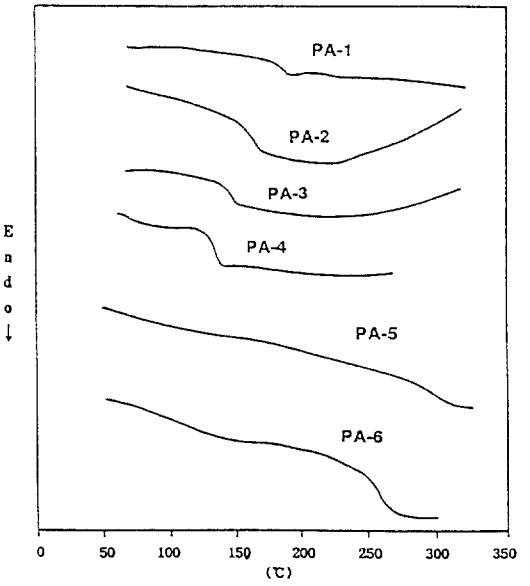


Figure 2. DSC thermograms of aromatic polyamides containing silicon and oxyethylene units.

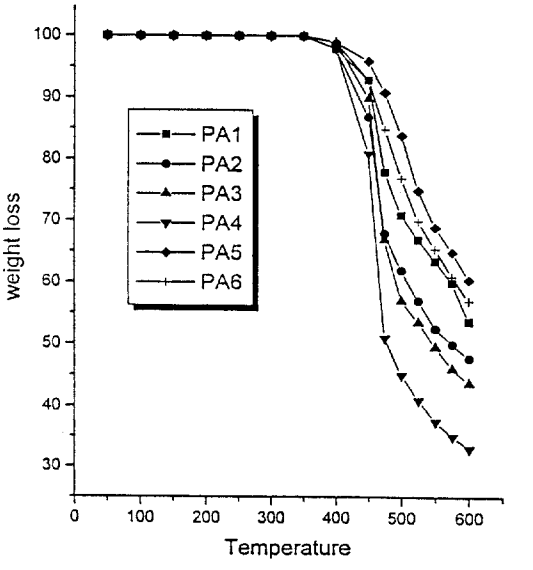


Figure 3. TGA curves of aromatic polyamides containing silicon and oxyethylene units.

에틸렌 단위가 증가함에 따라 대체적으로 감소하는 경향을 보이고 있다.

시차주사 열분석과 열중량 분석방법을 이용하여 열적 성질 및 열 안정성을 조사하였고 그 실험 결과를 Fig. 2와 3에 각각 나타내었다. 이들 중합체의 T_g는 옥시에틸렌 단위의 수가 증가할수록 감소했다. 하나의 옥시에틸렌 단위가 증가함에 따라 T_g는 약 24 ℃ 정도로 감소하는 것으로 볼 수 있다. Fig. 3에 수록된 TGA 곡선에서 보면 초기 열분해는 333~384 ℃에서 시작되었으며 10% 질량감소온도는 434~477 ℃로 매우 양호한 열 안정성을 보여 주었으며 600 ℃에서 잔존질량는 33~61%이었다. 각 중합체들의 T_g, 10% 질량감소온도, 600 ℃에서 잔존질량을 Table 3에 나타냈다. 합성한 중합체의 구조적 특성을 알아보기 위하여 wide angle X-선 산란 측정을 실시한 결과 모두 무정형임을 확인할 수 있었다.

결 론

저온 계면 축중합 방법으로 주사슬에 규소와 옥시에틸렌을 함유하는 폴리아미드를 높은 수득율로 합성하였다. 합성한 폴리아미드는 NMP, DMF, DMAc, DMSO, *m*-cresol 등의 유기용매에 용해하였다. 대수점성도(inherent viscosity)는 0.43~1.08 dL/g을 보였다. T_g는 115~287 ℃범위에서 나타났으며, TGA에 의한 초기 열분해온도와 10% 질량감소온도는 질소분위기하에서 각각 333~384 ℃ 및 434~477 ℃였다. 합성한 중합체의 분자량은 수평균 분자량이 114000~385000, 질량평균 분자량이 184000~628000으로 나타났다. 용매주형으로 제조된 필름의 인장강도는 41.4~59.7 MPa이었다. WAXD로 합성한 중합체의 구조가 무정형임을 확인할 수 있었다. 그리고 중합체의 주사슬에 규소와 옥시에틸렌의 도입은 중합체의 용해도를 증가시키고 유리전이온도를 낮춰 이들의 가공성을 높일 뿐만 아니라, 비교적 열에 대한 안정성을 높여주었다.

감사의 글: 본 연구는 1995년도 교육부 신소재분야 1차년도 연구비에 의하여 수행되었으며 이에 감사의 뜻을 표합니다.

참 고 문 헌

1. A. Kaito, M. Kyptani, and K. Nakayama, *Macromole-*

cules, **24**, 4244 (1977).
2. A. Frosini and G. Levita, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **15**, 239 (1991).
3. W. A. Jackson and J. C. Morris, U.S.Pat. 4,181,792 (1980).
4. J. I. Jin, J. H. Chang, and H. K. Shim, *Macromolecules*, **22**, 93 (1989).
5. J. I. Jin, S. H. Lee, and H. J. Park, *Polym. Bull.*, **20**, 19 (1988).
6. S. M. Lee, K. S. Kim, and J. Y. Kim. *J. Sci. Res. Inst. Han Nam Univ.*, **25**, 129 (1995,).
7. A. C. Griffin and S. J. Havens, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **19**, 951 (1981).
8. A. C. Griffin and S. J. Havens, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.*, **49**, 239 (1974).
9. W. R. Krigbaum, H. Hakami, and R. Kotek, *Macromolecules*, **18**, 965 (1985).
10. W. A. Feld, B. Ramalingam, and F. W. Harris, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **21**, 319 (1983).
11. H. R. Kricheldrof, *Makromol. Chem.*, **191**, 2017 (1990).
12. N. D. Ghatage and J. Y. Jadhav, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **22**, 1565 (1984).