

방향족 디아민과 테레프탈산클로리드로부터 새로운 전방향족 폴리아미드-에스테르 공중합체의 합성

김진일 · 류동성 · 박은성

한양대학교 공과대학 공업화학과

(1988년 4월 18일 접수)

Synthesis of Novel Wholly Aromatic Polyamide-Ester Copolymers from Aromatic Diamines and Terephthaloyl Chloride

Jin-Il Kim, Dong-Seong Ryu, and Eun-Seong Park

Department of Industrial Chemistry, College of Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791 Korea

(Received April 18, 1988)

요약: 새로운 방향족 디아민과 테레프탈산클로리드를 저온용액 중축합하여 일련의 새로운 방향족 공중합 폴리아미드-에스테르를 합성하고 또한 그것의 최적 중합조건을 규명하였다. 합성된 단량체 및 중합체들은 적외선 분광분석, 핵자기공명 분광분석과 원소분석을 통해 그 구조를 확인하였다. 열분석에 따르면 그 중합체들은 500°C 이상의 초기분해온도를 갖는 매우 우수한 안정성을 나타냈다. X-선회절분석에 의하면 이 중합체들은 전방향족 폴리아미드와 유사한 결정패턴을 나타냈으며 알칼리금속염을 함유하는 제3급 아미드 용매에 잘 용해되었다.

Abstract: Novel aromatic polyamide-ester copolymers were prepared from new aromatic diamine monomers and terephthaloyl chloride by the low temperature solution polycondensation in *N,N*-dimethyl acetamide, and then the optimum condition of polymerization was investigated. Molecular structures of synthesized monomers and polymers were identified by means of IR, ¹H NMR and elementary analysis. According to the DSC, DTA and TGA thermograms, the polymers had good thermal stability with the initial decomposition temperature of above 500°C. In the X-ray diffraction patterns, the angles of major diffraction intensities were similar to those of wholly aromatic polyamide such as poly(*p*-phenyleneterephthalamide), and their appearances exhibited that the polymers had high degree of crystallinity. Also, the polymers could not be dissolved in tertiary amide solvents alone but well dissolved in tertiary amide solvents containing the alkali metal salts.

서론

폴리아미드, 폴리에스테르와 같은 축합형 중합

체는 주쇄에 방향족 단위가 도입될 경우 열적 성질 및 기계적 성질이 크게 향상된다고 알려져 있다.^{1,2} 따라서 중합체의 주쇄가 모두 방향족 단위

로 구성되는 전방향족 중합체의 경우 매우 우수한 물리 화학적 성질을 갖게 되며, 특히 파라배향된 전방향족 중합체는 분자쇄의 강직성에 의해 높은 열적 안정성과 우수한 기계적 성질을 갖게 되어 초고강도-초고탄성율의 섬유로 제조될 수 있다.^{3,4} 그러나 이러한 중합체는 융점이 너무 높고 용매에 대한 용해성이 극히 불량하여 가공에 큰 어려움이 있다. 따라서 이러한 중합체의 가공성을 향상시키기 위한 목적으로 중합체 분자쇄의 골격을 변화시키거나 분자쇄의 방향족 단위의 수소대신에 치환기를 도입하는 방법등을 통하여 가공성을 향상시키려는 연구가 활발히 진행되어 왔다.⁵ 파라배향된 전방향족 폴리아미드의 경우 Morgan,⁶ Takatasuka⁷ 등은 가공성을 향상시키기 위하여 방향족 고리의 수소를 알킬기 또는 할로겐으로 치환하여 중합체분자의 유효부피를 증가시킨 바 있으며, Greenwood 등⁸은 아미드결합의 수소를 알킬기로 치환하여 분자간 수소결합을 감소시킨 바 있다. 그러나 이러한 시도들에 의해 가공성은 향상되었으나 중합체의 기계적 성질 및 열적 성질은 상대적으로 크게 저하되었다. 한편, Panaitov⁹는 중합체 분자쇄의 결합작용기를 변화시켜 아미드결합과 에스테르 결합이 규칙적으로 반복되는 전방향족 폴리아미드-에스테르 공중합체를 제조한 바 있으나, 아미드결합과 에스테르결합의 비율 및 불규칙성에 의한 가공성 및 물성의 변화에 관한 체계적인 연구는 이루어진 바 없다.

따라서 본 연구에서는 분자내에 에스테르결합 또는 에스테르결합과 아미드결합을 함께 포함하는 일련의 새로운 방향족 디아민을 합성하여 이들 방향족 디아민과 방향족 이염기산클로리드인 테레프탈산클로리드를 축중합하여 전체 결합작용기의 갯수중에서 에스테르결합의 갯수가 차지하는 비율이 각각 33%, 25%, 20%인 불규칙구조의 전방향족 폴리아미드-에스테르 공중합체를 합성하고 이들의 성질에 관하여 검토하였다.

실 험

시약 및 기기

p-아미노페놀 및 *p*-니트로페놀은 시약급(플루카 화학)을 그대로 사용하였으며, *p*-니트로벤조산클로리드는 *p*-니트로벤조산 시약급(알드리치 화학)을 티오닐 클로리드(SOCl₂)와 반응(80℃, 5시간)시켜 합성하고 이를 사염화탄소로 재결정하여 사용하였다. *N,N*-디메틸아세트아미드(DMAC, 알드리치 화학)는 시약급을 수소화칼슘(CaH₂)으로 탈수시킨 후 질소기류에서 진공증류하여 사용하였으며, 에탄올, 사염화탄소, *N,N*-디메틸포름아미드(DMF) 및 피리딘은 시약급(순정화학)을 물레콜라 시이브 4A로 탈수시켜 사용하였다. 리튬클로리드(순정화학)는 200℃에서 5시간 이상 진공건조시켜 사용하였으며, 테레프탈산클로리드(알드리치 화학)는 시약급을 그대로 사용하였다.

한편 본 실험에서 사용된 기기 및 모델명은 다음과 같다. 적외선 분광분석기는 퍼킨-엘머 735-B, 핵자기공명 분광분석기는 브루커 AM-200(200MHz)를 이용하였으며 열중량분석기는 퍼킨-엘머 TGS-2, 시차주사열량계는 퍼킨-엘머 DSC-4, 시차열분석기는 시맛주 DT-30B를 이용하였다. 또한 X-선 회절장치는 리가꾸 D/MAX-ⅢA를 사용하였다.

단량체 및 중합체의 합성

p-Aminophenyl-*p'*-aminobenzoate(단량체 I)의 합성: 교반기, 온도계가 장치된 용량 1 l의 4구 둥근 바닥 플라스크에 300ml의 피리딘과 69.6g(0.5몰)의 *p*-니트로페놀을 넣고 교반하여 용액을 만들었다. 이 용액을 얼음중탕으로 냉각시키면서 92.8g(0.5몰)의 *p*-니트로벤조산클로리드를 모두 첨가한 다음 얼음중탕을 제거하고 상온에서 1시간동안 교반하였다. 침전된 고체를 여과하여 에탄올로 세척하고 건조한 후, 아세톤으로 재결정하여 136.9g(수율: 95%)의 *p*-nitro phenyl-*p'*-nitrobenzoate를 얻었다(녹는점: 155℃). 이렇게 합성된 니트로화합물 28.8g(0.1몰)을 고압반응기에 150ml의 95% 에탄올, 1.5g의 10%Pd/C과 함께 넣고 수소압력 5기압, 반응온도 50℃로 반응시켰다. 반응이 완결된 후 용액을 여과하여 분산되어 있는 촉매를 제거하고 그 여액을 0℃

로 냉각시켜 생성물을 결정화하였으며, 이를 여과하고 건조하여 연황색 분말의 *p*-aminophenyl-*p'*-aminobenzoate 22.1g(수율: 97%)을 얻었다.

p-(*p'*-Aminobenzamido)-phenyl-*p''*-aminobenzoate(단량체 2)의 합성: 단량체 1의 합성에서와 같은 장치에 용매로서 200ml *N,N*-디메틸아세트아미드를 사용하여 28.5g(0.26몰)의 *p*-아미노페놀과 97.1g(0.52몰)의 *p*-니트로벤조산클로리드를 반응시켜 100.6g(수율: 95%)의 *p*-(*p'*-nitrobenzamido)-phenyl-*p''*-(nitrobenzoate)을 얻었다(녹는점: 약 330°C). 이렇게 합성된 니트로화합물 20.4g(0.05몰)을 용매로서 에틸아세테이트를 사용하여 환원촉매로서 2g의 10% Pd/C과 함께 수소압력 10기압, 50°C에서 반응시켜 16.8g(수율: 97%)의 디아민 생성물을 얻었다.

p-(*p'*-Aminobenzamido)-phenyl-*p''*-(*p'''*-aminobenzamido) benzoate(단량체 3)의 합성: 용매로서 100ml의 *N,N*-디메틸아세트아미드를 사용하여 23.0g(0.1몰)의 *p*-aminophenyl-*p'*-aminobenzoate와 37.1g(0.2몰)의 *p*-니트로벤조산클리드를 반응시킨 후 생성된 고체를 DMF로 재결정하여 49.3g(수율: 95%)의 *p*-(*p'*-nitrobenzamido)-phenyl-*p''*-(*p'''*-nitrobenzamido) benzoate를 얻었다(녹는점: 약 370°C). 이렇게 합성된 니트로화합물 26g(0.05몰)을 용매로서 150ml의 에틸아세테이트를 사용하고 2.6g의 10% Pd/C과 함께 수소압력 10기압, 50°C에서 반응시켜 24g(수율: 97%)의 *p*-(*p'*-aminobenzamido)-phenyl-*p''*-(*p'''*-aminobenzamido) benzoate를 얻었다.

p-Aminophenyl-*p'*-aminobenzoate와 테레프탈산클로리드로부터 중합체(polymer 1)의 합성: 교반기, 온도계 및 질소유입구가 장치된 250ml 4구 둥근바닥 플라스크에 100ml의 DMAc, 2g의 리튬클로리드 및 6.84g(0.03몰)의 *p*-aminophenyl-*p'*-aminobenzoate를 넣고 교반하여 투명한 용액을 만들었다. 이 용액의 온도를 0°C로 유지시키고 여기에 4.5ml의 피리딘을 첨가한 다음 6.09g(0.03몰)의 테레프탈

산클로리드를 첨가하여 격렬하게 교반하였다. 이때 반응혼합물의 점성도가 급격히 상승하면서 수분내에 고점성 용액이 되었다. 이를 30분동안 계속 교반한 후 상온에서 1일간 방치하였다. 반응이 완료된 중합혼합물에 과량의 물을 가하고 흠뻑서로 분쇄하여 중합체를 분말상태로 침전시키고 이를 여과하여 중합체를 회수하였다. 회수된 중합체를 물, 에탄올 및 아세톤으로 수회 세척하고 진공건조기로 100°C에서 건조하였다. 얻어진 중합체는 10.78g(수율: 99%)이었으며 그 대수점성도는 4.25이었다.

p-(*p'*-Aminobenzamido)-phenyl-*p''*-aminobenzoate와 테레프탈산클로리드로부터 중합체(polymer 2)의 합성: 전술한 polymer 1의 합성에 있어서와 같은 장치에 100ml의 DMAc, 2.2g의 리튬클로리드 및 8.03g(0.024몰)의 *p*-(*p'*-aminobenzamido)-phenyl-*p''*-aminobenzoate를 넣고 교반하여 투명한 용액을 만들었다. 이 용액의 온도를 0°C로 유지시키고 여기에 6ml의 피리딘을 첨가한 후 4.81g(0.024몰)의 테레프탈산클로리드를 가하여 격렬하게 교반하였다. 이때 반응혼합물의 점성이 급격히 상승하면서 수분내에 겔상태로 되었다. 이를 상온에서 1일간 방치한 후 회수하였다. 얻어진 중합체는 11.4g(99%)이었으며 그 대수점성도는 5.21이었다.

p-(*p'*-Aminobenzamido)-phenyl-*p''*-(*p'''*-aminobenzamido) benzoate와 테레프탈산클로리드로부터 중합체(polymer 3)의 합성: 전술한 반응장치와 같은 장치에 100ml의 DMAc, 2.5g의 리튬클로리드 및 6.25g(0.0134몰)의 *p*-(*p'*-aminobenzamido)-phenyl-*p''*-(*p'''*-aminobenzamido) benzoate를 넣고 교반하여 용액을 만들었다. 이 용액의 온도를 20°C로 유지시키고 여기에 6ml의 피리딘을 첨가한 후 2.72g(0.0134몰)의 테레프탈산클로리드를 첨가하여 격렬하게 교반하였다. 이때 반응혼합물의 점성이 급격히 상승하면서 수분내에 겔상태가 되었다. 이를 상온에서 1일간 방치한 후 회수하였다. 얻어진 중합체는 7.89g(수율: 99%)이었으며 그 대수점성도는 3.51이었다.

측정방법

합성된 중합체들의 열적성질에서 TGA는 승온속도 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 측정하였으며, DSC 및 DTA는 각각 승온속도 $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 측정하였다. 중합체의 밀도는 *n*-헥산(밀도: $0.659\text{ g}/\text{cm}^3$)과 사염화탄소(밀도: $1.594\text{ g}/\text{cm}^3$)를 밀도비율로 혼합하여 채운 밀도구배관을 사용하여 25°C 에서 측정하였다. 측정시 오차를 줄이기 위하여 36시간동안 방치시킨 후 평형에 도달했을 때 측정하였다. 중합체의 X-선 회절강도곡선은 니켈필터를 사용한 $\text{Cu-K}\alpha$ 선을 사용하여 35KV , 18mA 의 조건에서 $2\theta = 5^{\circ}$ 에서 $2\theta = 40^{\circ}$ 까지 주사속도 $1^{\circ}/\text{min}$ 으로 측정하여 결정성을 조사하였다. 합성된 중합체들의 상대적인 중합도를 평가하기 위하여 대수점성도를 측정하였다. $4\text{wt}\%$ 리튬클로라이드 DMAC용액에 중합체를 $0.5\text{g}/\text{dl}$ 로 용해시킨 후 30°C 에서 상대점성도(η_{rel})를 측정하여 이를 아래의 식으로 구하였다.

$$\eta_{\text{inh}} = \frac{\ln \eta_{\text{rel}}}{c} \quad (\text{dl/g})$$

결과 및 고찰

단량체 및 중합체의 합성

합성된 단량체들의 화학구조를 확인하기 위하여 IR 및 NMR 분석을 실시하여 그 결과를 Fig. 1과 Fig. 2에 각각 나타내었다. Fig. 1의 IR 스펙트라에 의해 이들 단량체들의 작용기인 아민기와 에스테르의 카르보닐기의 흡수피이크를 3400cm^{-1} 및 1730cm^{-1} 부근에서 각각 확인하였으며 특히 분자내에 아미드결합을 포함하고 있는 단량체 2와 단량체 3의 경우에는 1670cm^{-1} 에서 아미드의 카르보닐기에 귀속되는 흡수 피이크를 관찰하였다. 또한 Fig. 2의 NMR 스펙트라에 의해 5.8ppm 에서 6.9ppm 사이에서 페틸렌고리의 프로톤이 관찰되었으며, 단량체 2와 단량체 3의 경우에는 10.0ppm 에서 10.3ppm 사이에서 아미드의 프로톤이 관찰되어 단량체들의 화학구조를 확인할 수 있었다.

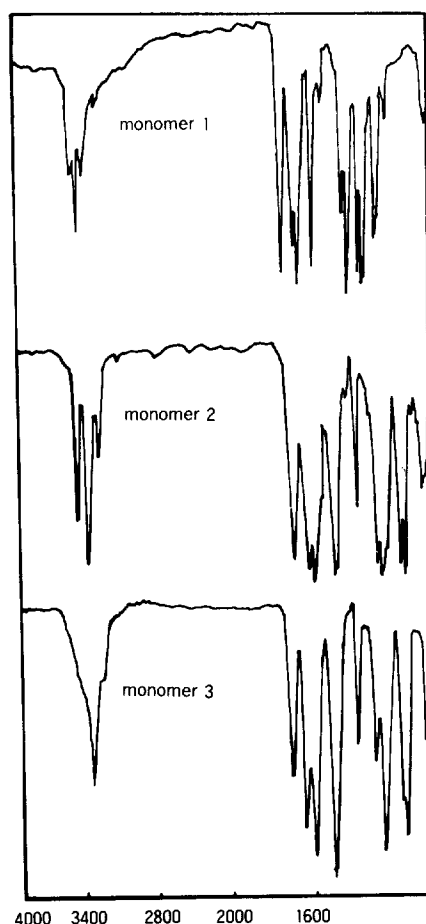


Fig. 1. IR spectra of monomer 1, monomer 2, and monomer 3 in KBr pellet.

이상의 단량체들을 사용하여 이들을 테레프탈산 클로라이드와 각각 축중합함으로써 Scheme 1과 같은 중합체들을 합성하였다. 일반적으로 방향족 폴리아미드는 이염기산 클로라이드와 디아민을 적절한 용매중에서 반응시키는 계면 축중합 또는 용액 축중합을 이용하여 합성한다고 알려져 왔다.¹⁰ 본 연구에서는 디아민 단량체에 대한 극성용매로서 이염기산 클로라이드를 용해시킨 비극성용매와 혼합되지 않는 용매가 없었으므로 계면축중합에 의한 중합을 실시할 수 없었다. 따라서 디아민 단량체와 테레프탈산 클로라이드를 용액 축중합법에 의해 중합

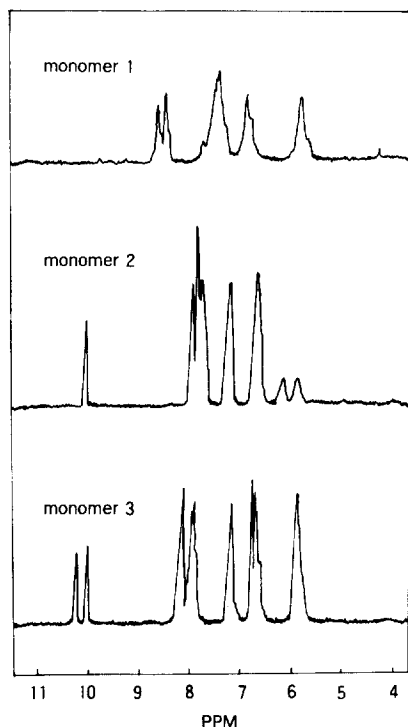


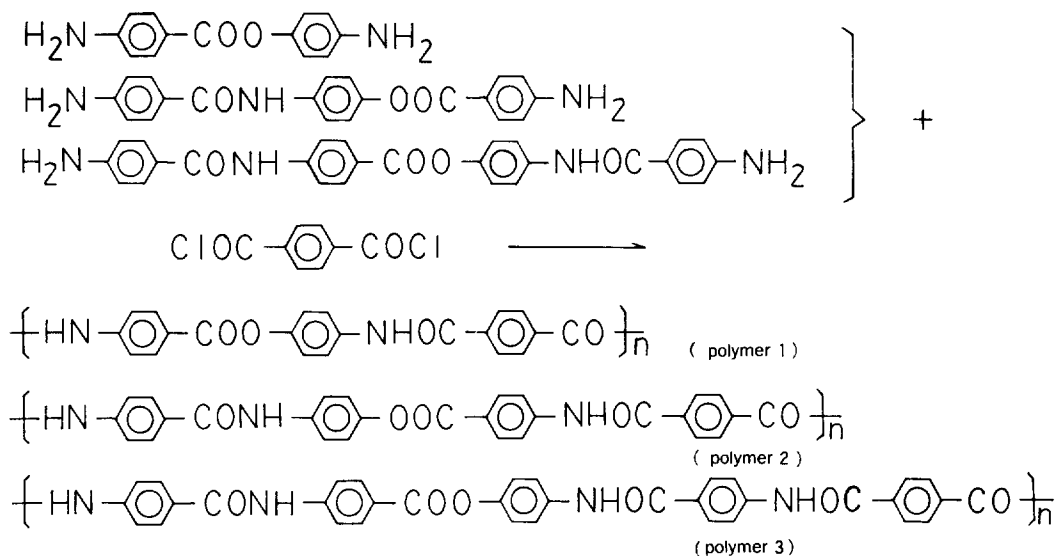
Fig. 2. ^1H NMR of monomer 1, monomer 2, and monomer 3 in $\text{DMSO } d_6$.

시켰으며, 용매로서는 용해력이 우수한 N,N -디메틸아세트아미드를 사용하였다.

이상에서 합성된 중합체의 화학구조는 원소분석, 적외선분광분석에 의해 확인되었다. 원소분석에 의한 탄소, 수소 및 질소들의 중량비는 Table 1에 표시한 바와 같이 계산치와 실측치가 실험오차범위 내에서 잘 일치됨을 알 수 있었다. 적외선 분광분석에 의하면 Fig. 3과 같이 각 중합체는 1670 cm^{-1} 부근에서 아미드의 카르보닐기 $\text{C}=\text{O}$ 에 귀속되는 흡수피이크, 1730 cm^{-1} 부근에서 에스테르의 카르보닐기 $\text{C}=\text{O}$ 에 귀속되는 흡수피이크가 나타남을 확인 하였으며 3320 cm^{-1} 부근에서 아미드의 $\text{N}-\text{H}$ 에 귀속되는 흡수피이크, 3030 cm^{-1} 부근에서 페닐렌고리의 $\text{C}-\text{H}$ 에 귀속되는 흡수피이크가 나타남을 확인할 수 있었다.

Table 1. Elementary Analysis of Synthesized Polymers.

	C (%)		H (%)		N (%)	
	cal'd	found	cal'd	found	cal'd	found
polymer 1	70.39	70.28	3.91	4.11	7.82	7.76
polymer 2	70.44	70.52	3.98	4.13	8.80	8.79
polymer 3	70.47	70.35	4.03	4.25	9.39	9.35



Scheme 1. Synthetic route of polymer 1, polymer 2, and polymer 3.

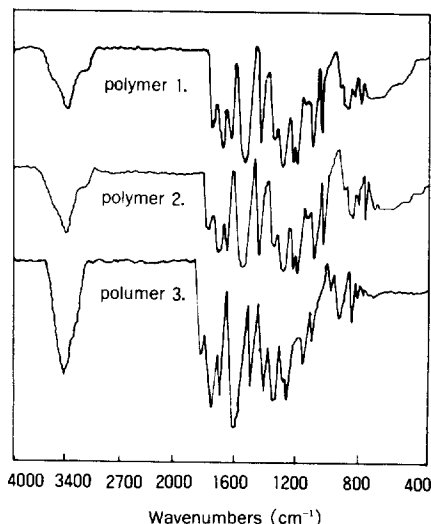


Fig. 3. IR spectra of polymer 1, polymer 2, and polymer 3 in KBr pellet.

합성된 중합체들은 모두 전방향족에 속하는 중합체로서, 중합체1의 경우에는 단량체1을 사용하였으므로 단량체내에 에스테르 결합을 1개 포함하고 있으며, 테레프탈산 클로리드와 중합될 때 각 단량체의 아민기에 의해 2개의 아마이드 결합이 생성되므로 중합체의 전체 결합작용기의 분포는 아마이드결합 2개당 1개의 에스테르결합이 존재하게 되어, 중합체의 반복단위당 결합작용기의 갯수에서 에스테르결합의 갯수가 차지하는 비율은 $1/3$ (약 33%)이 된다. 이상과 같이 산출하면 중합체2와 중합체3은 중합체의 반복단위당 전체 결합작용기의 갯수에서 에스테르결합의 갯수가 차지하는 비율이 각각 $1/4$ (25%) 및 $1/5$ (20%)이 된다.

한편, 이상의 중합체 1, 2, 및 3은 용액 축중합에 의해 중합될 때 반응조건에 따라 중합체의 중합도가 매우 예민하게 영향받음을 알 수 있었으며, 이때 주된 반응조건은 용매의 종류, 용매에 대한 피반응물의 농도, 산포집제의 사용여부와 이의 사용량, 알칼리금속염의 사용량, 반응온도 및 교반속도등으로서 이러한 조건들이 적절히 배합, 조절되어야만 고중합도의 중합체를 얻을 수 있었다. 따라서 중합도에 영향을 미치는 몇가지 인자들을

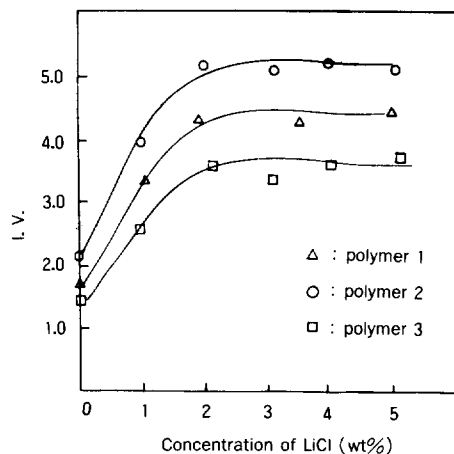


Fig. 4. Effect of LiCl concentration on the I.V. values (measured in DMAc containing 4wt % LiCl at 30°C) of polymer 1, polymer 2, and polymer 3.

변화시켜 최적중합조건을 확인하였는바, 용매조성의 중합도에 대한 영향을 조사한 결과 각 중합체들은 전방향족 폴리아미드합성에 사용되는 *N,N*-디메틸아세트아미드 용매에 리튬클로리드를 첨가시켰을 경우 고중합도의 중합체를 얻을 수 있었으며, *N,N*-디메틸아세트아미드 단독 사용시에는 중합시 급격한 응고현상이 일어나 고중합도의 중합체를 얻을 수 없었다. 이는 리튬클로리드가 아마이드 용매와 착체를 형성함으로써 중합체에 대한 용해력을 증가시키기 때문인 것으로 추정되어지며 이에따라 분자쇄의 성장이 계속되는 것으로 판단되었다.¹¹ 그러나 용매에 첨가되는 리튬클로리드의 양을 변화시키면서 중합을 실시한 결과 최적 리튬클로리드의 첨가량은 Fig. 4와 한계가 있음을 알 수 있었는 바, 가장 적절한 리튬클로리드의 첨가량은 용매에 대한 2wt%이었으며 리튬클로리드가 그 이상 첨가될때 중합도의 증가가 일어나지 않았다. 이는 폴리(*p*-페닐렌테레프탈아미드)의 중합시 최적리튬클로리드 첨가량이 4~5wt%¹²인 것에 비교해 약간 낮은 값을 나타내며 그 이상이 첨가될 때 도리어 중합체의 중합도가 때에 따라 저하되는 현상이 나타난 바 있어, 리튬클로리드가 중합체의

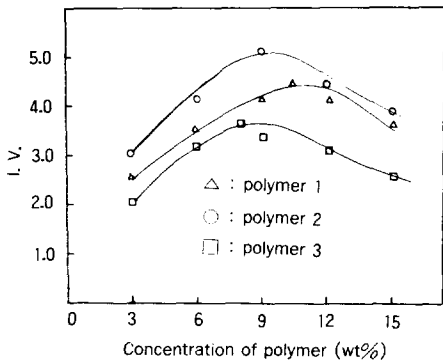


Fig. 5. Effect of polymer concentration on the I. V. values(measured in DMAc containing 4wt % LiCl at 30°C) of polymer 1, polymer 2, polymer 3.

용해성을 증가시켜주는 역할을 한다는 이유만으로는 설명할수 없는 다른 요인이 있을 것으로 추정되어진다. 따라서 이에대한 규명이 계속 연구되어야 할 것으로 생각된다.

Fig. 5는 중합체의 농도로 표시한 피반응물의 농도에 따른 중합체의 중합도를 검토한 결과이다. 중합체 1, 2 및 3의 최고의 중합도는 중합도의 농도로 표시된 가로축 8~10wt%의 농도범위에서 나타났으며 최적농도 이상이나 이하에서는 중합도가 감소하였다. 그 이유는 최적농도 이상에서는 용매의 용해력의 한계성으로 인해 중합반응 초기에 응고현상을 일으켜 분자쇄의 성장이 억제되며 최적농도 이하에서는 디아민 단량체의 농도에 비해 용매의 양이 상대적으로 과량이므로 이염기산 클로리드 단량체와 아미드 용매와의 부반응으로 인해 중합도가 저하되는 것으로 판단되었으며, 이는 Morgan등의 보고¹²와 일치하는 결과임을 알 수 있었다. 한편, 중합체 1, 2 및 3은 Fig. 6과 같이 모두 0°C~50°C의 범위에서 커다란 중합도의 차이를 나타내지는 않았으나 중합체 3의 경우 비교적 높은 온도인 30°C~50°C의 범위에서 고중합도의 중합체가 얻어졌고 그 이하의 온도에서는 비교적 낮은 중합도의 중합체가 얻어졌다. Morgan¹³에 의하면 *p*-페닐렌디아민과 같은 디아민 단량체와 이염기산클로리드와의 용액 축중합에 있어서는

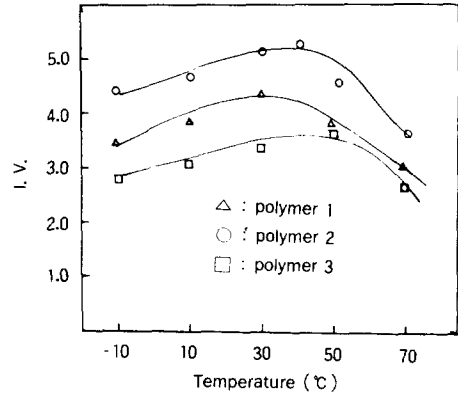


Fig. 6. Effect of polymerization temperature on the I.V. values(measured in DMAc containing 4wt % LiCl at 30°C) of polymer 1, polymer 2, and polymer 3.

반응온도가 낮을수록 디아민 단량체의 산화가 적게 일어나므로 상대적으로 높은 온도에서 보다 더욱 높은 중합도의 중합체가 생성되는 것으로 알려져 있으나, 본 실험에서는 비교적 분자량이 큰 디아민 단량체들을 사용하여 중합반응을 실시하였으므로 이들 디아민 단량체의 용해도의 감소, 산화에 대한 안정성의 향상등의 이유로 비교적 높은 온도에서 고중합도의 중합체가 얻어지는 것으로 판단되었다.

한편, 각 중합체들은 중합반응시 반응이 매우 빨리 진행되어 급격한 침전현상이 일어나므로 피반응물의 반응성을 향상시키기 위해서는 매우 격렬한 기계적 교반이 필요함을 확인하였다.

중합체의 특성

합성된 중합체 1, 2 및 3은 분자구조내에 에스테르결합 작용기와 아미드결합 작용기를 함께 포함하고 있는 전방향족 폴리아미드-에스테르이며, 전체 결합작용기중에서 에스테르결합 작용기가 차지하는 비율이 각각 33%, 25% 및 20%인 것을 특징으로 한다. 따라서 이 중합체들은 에스테르결합 작용기와 아미드결합 작용기의 비율에 따라 전방향족 폴리아미드 및 전방향족 폴리에스테르의 특성을 상호보완적으로 고루 갖춘 성질을 나타낼 것으로 판단되었다. 즉, 이 중합체들은 폴리(*p*-페

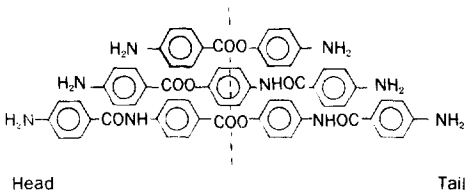


Fig. 7. Asymmetrical structures of Synthesized monomers.

Table 2. Solubilities of Synthesized Polymers in Various Solvents.

Solvent ^a	Solubility ^b		
	Polymer 1	Polymer 2	Polymer 3
DMF	—	—	—
DMSO	—	—	—
DMAc	—	—	—
DMAc+4wt%	+	+	+
NMP	—	—	—
NMP + 4wt%	+	+	+
HMPA	—	—	—
m-cresol	—	—	—
conc. H ₂ SO ₄	+	+	+

^a DMF : *N,N*-dimethylformamide

DMSO : dimethylsulfoxide

DMAc : *N,N*-dimethylacetamide

MMP : *N*-methylpyrrolidone

HMPA : hexamethylphosphoramide

^b + : Soluble, — : insoluble, * : decomposed
(measured at 25°C).

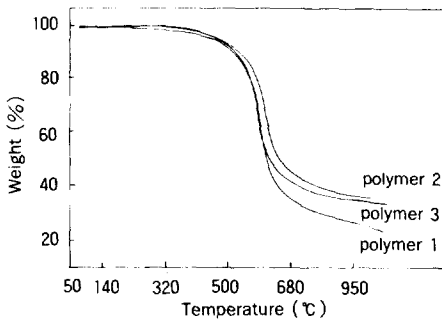


Fig. 8. TGA thermograms of polymer 1, polymer 2, and polymer 3 with the heating rate of 10°C/min, (in N₂ gas).

닐렌테레프탈아미드)와 같은 전방향족 호모폴리아미드에 비해 에스테르결합이 차지하는 비율만큼 수소결합의 가능성이 감소되며, 또한 각 단량체의 비대칭성(Fig. 7)으로 인해 합성된 중합체

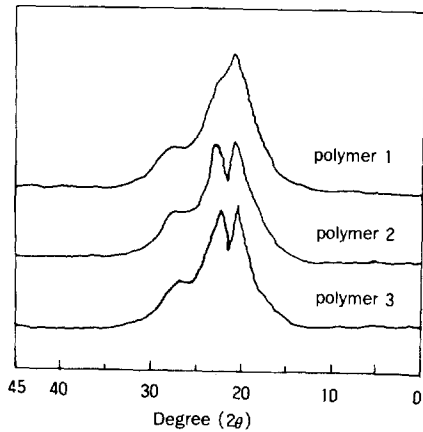


Fig. 9. X-ray diffraction intensities of polymer 1, polymer 2, and polymer 3.

1, 2 및 3의 분자내에 결합작용기의 배열이 불규칙적으로 분포되어 분자간 유효수소결합의 가능성이 감소된다. 따라서 전방향족 폴리아미드의 경우 수소결합에 의해 나타나는 특성인 용해성, 용융성등에 영향을 미칠 것으로 판단되었다. Table 2와 같이, 합성된 중합체들을 *N,N*-디메틸포름아미드(DMF), *N,N*-디메틸아세트아미드, *N*-메틸피롤리돈(NMP)등의 유기용매에 용해시킬 경우, 폴리(*p*-페닐렌테레프탈아미드)와 같은 전방향족 호모폴리아미드에 비해 용매의 침투가 훨씬 용이하여 순수용매에는 약간 팽윤되었으며, 리튬클로리드를 함유하는 용매에서는 비교적 잘 용해되어 중합체 2의 경우에는 4wt% 리튬클로리드 DMAc 용매계에 중합체가 10wt% 이상 용해됨을 확인할 수 있었다. 또한 각 중합체는 80%이하의 황산에는 용해되지 않았으나 90%이상의 황산에는 잘 용해되었고, 100%의 황산에는 수시간 방치하면 중합체용액의 점성이 급격히 감소하여 분해됨을 알 수 있었다. 이와같은 용해성의 향상과 100% 황산에서의 불안정성은 에스테르결합 작용기의 존재에 의한 것으로 생각된다.

열적성질을 규명키 위한 TGA에 의하면 각 중합체는 초기분해온도가 500°C 이상으로서 매우 우수한 열적 안정성을 갖는 것을 Fig. 8에서 확인할 수 있었다. 한편 DTA 및 DSC분석에 의하면

Table 3. Densities of Synthesized Polymers.

	density(g / cm ³)
polymer 1	1.35
polymer 2	1.39
polymer 3	1.36

* measured at 25°C

유리전이온도(T_g)와 융점(T_m)이 나타나지 않은 것으로 보아 불용융성 중합체임을 알 수 있었다.

각 중합체에 대한 X-선 회절분석에 의하면 Fig. 9와 같은 X-선 회절강도 곡선을 얻을 수 있었으며 $2\theta = 20.5^\circ$ 와 $2\theta = 23^\circ$ 에서 피크가 관찰되어 이들이 폴리(p-페닐렌테레프탈아미드)와 같은 전방향족 호모폴리아미드와 유사한 결정을 형성하고 있음을 알 수 있었다.

합성된 각 중합체의 밀도는 Table 3과 같이 1.35~1.39(g/cm³)로서 전방향족 호모폴리아미드와 비슷한 값을 갖는 것으로 나타났다.

이상과 같이 각 중합체는 전방향족 폴리아미드 및 전방향족 폴리에스테르가 갖는 특성을 일부 지니면서도 동시에 유기용매에 대하여 용해성을 갖는 독특한 특성을 나타내었다.

결 론

본 연구에서는 일련의 새로운 화학구조의 방향족 디아민 단량체를 합성하고 이들을 테레프탈산 클로리드와 용액중중합하여 새로운 방향족 폴리아미드-에스테르 공중합체를 합성하고 이 중합체들의 최적중합조건, 열적 성질, 용해성 및 결정성 등을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 각 중합체는 2wt%의 리튬클로리드를 함유하는 N,N-디메틸아세트아미드 용매에서 8~10wt%의 중합체 농도로 용액중중합하여 고중합도의 중합체로 얻을 수 있었다.

2. 합성된 중합체들은 열적으로 매우 안정하여 500°C 이상에서 열분해되기 시작했으며 유리전이온도(T_g) 및 융점(T_m)에 대한 뚜렷한 경향은 확

인할 수 없었다.

3. 각 중합체는 리튬클로리드를 함유하는 3급아미드 용매에 잘 용해되었으며 100% 황산에는 부분적으로 분해되었다.

4. 각 중합체는 전방향족 폴리아미드와 유사한 결정패턴을 나타내어 고결정성의 중합체임을 알 수 있었다.

본 연구는 문교부의 연구비지원에 의해 이루어진 것으로 이에 심심한 사의를 표한다.

참 고 문 헌

1. J. Preston, *Polym. Eng. Sci.*, **15**, 199(1975).
2. R. E. Wilfong, *J. Polym. Sci.*, **54**, 385(1973).
3. G. C. Berry and C. E. Srong, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, 65(1978).
4. J. Preston, *Encyclopedia of Polym. Sci. & Tech. Suppl.*, Vol. 2, 84(1977).
5. W. B. Black, J. Preston, "Fiber-Forming Aromatic Polyamides", John Wiley & Sons, New York, 1978.
6. T. I. Bair, P. W. Morgan, *Macromolecules*, **10**, 1396(1977).
7. R. Takatasuka, *J. Polym. Sci.*, **15**, 1905(1977).
8. T. D. Greenwood and R. A. Kahley, *J. Polym. Sci.*, **18**, 1047(1980).
9. I. Panaitov, *Compt. Rend. Acad. Bulgare Sci.*, **16**, 39(1963).
10. J. Preston, *J. Polym. Sci. Part A-1.*, **8**, 3135(1970).
11. H. Herlinger, *Appl. Polym. Symp.* No. 21, 201(1973).
12. P. W. Morgan, *Macromolecules*, **10**, 1381(1977).
13. P. W. Morgan, *Condensation Polymers*, Interscience, New York, 1965.