

규소함유 방향족 폴리아미드와 방향족 폴리에스테르의 합성 및 물성

이 수 민 · 김 기 수 · 이 광 섭* · 이 석 규
한남대학교 화학과 · *한국화학연구소 고분자 제2연구실
(1989년 8월 7일 접수)

Synthesis and Properties of Silicon-Containing Aromatic Polyamides and Aromatic Polyesters

Soo-Min Lee, Kie-So Kim, Kwang-Sup Lee,* and Sug-Kyu Lee

Dept. of Chemistry, Han-Nam University, Taejeon 300-210, Korea

*Polymer Lab. 2, Korea Research Institute of Chemical Technology, P.O. Box 9,

Taejeon 305-606, Korea

(Received August 7, 1989)

요 약 : 규소를 포함하는 방향족 폴리아미드와 폴리에스테르들은 bis(4-chlorocarbonylphenyl)dimethylsilane (BCDS)과 여러종류의 diamine 및 diol들의 용액 및 용융중합반응에 의하여 합성하였다. 모든 폴리아미드들은 90% 이상의 높은 수득율로 얻어졌으며 DMAC, DMF 및 DMSO와 같은 극성 용매에 잘 용해되었다. 중합체의 용액점도(η_{inh})는 0.51~0.85dl/g이었으며 초기 열분해온도(T_{ld})는 공기중에서 365~405°C로 나타났다. 이들의 T_g 는 236~265°C에서 관찰되었는데 중합체 속에 함유된 페닐렌기의 양이 증가할수록 그리고 파라배향성일 수록 증가하는 경향을 보였다. 한편 폴리에스테르의 용액 점도는 0.30~1.30dl/g이었으며 TGA 분석에 의해 375~420°C에서 분해가 시작됨을 알았다. 특히 이들 중합체의 T_g 는 디올단위의 분자구조에 큰 영향을 받아 중합체 사슬의 직선형이 파괴된 PES-IV인 경우에는 93°C에서, 그리고 직선형인 PES-III은 230°C에서 각각 관찰되었다. X-선 분석결과 PES-IV를 제외한 모든 폴리에스테르는 높은 결정도를 보였으며 녹는점은 290~321°C이었다.

Abstract : Several silicon-containing aromatic polyamides and polyesters were synthesized by solution and melt polycondensation of bis(4-chlorocarbonylphenyl)dimethylsilane (BCDS) with diamines and diols, respectively. All of polyamides were obtained in good yields and most of the polymers were soluble in polar solvents like DMAC, DMF and DMSO. Their inherent viscosities ranged from 0.51 to 0.85 dl/g and the initial decomposition(T_{ld}) occurred at 365~405°C in air. The T_g 's of these aramids were detectable at 236~265°C, whose values increased with increasing contents of phenylene rings and para-orientation. For the polyesters, the inherent viscosity was 0.30~1.30 dl/g, and the T_{ld} in TG curves appeared at 375~420°C in air. The effect of diols on T_g of polyester was in the order of resorcinol (PES-IV: T_g =93°C) < 1,5-naphthalenediol (PES-II: T_g =169°C) < hydroquinone (PES-I: T_g =200°C) < 4,4'-bi-

phenol(PES-Ⅲ: $T_g=230^\circ\text{C}$). WAXS-diffractograms showed that all of the polyesters, except that prepared from 1, 3-dihydroxybenzene, are highly crystalline at room temperature. The melting temperatures of the crystalline samples were observed at $290\sim 321^\circ\text{C}$ depending on the structure of diol moiety.

서 론

일반적으로 유기 중합체는 금속이나 합금에 비해 매우 약한 내열성을 지니므로 그 응용에 한계가 있다. 따라서 많은 연구팀들은 이러한 문제점을 극복하기 위하여 내열성 고분자 합성에 큰 관심을 기울여 왔으며 그 결과 전방향족 유기 고분자 화합물인 poly(p-hydroxybenzoic acid),¹ poly(p-phenylene terephthalic acid)² 및 polybenzothiazole³ 등이 개발되었다. 이들 중합체는 벤젠고리의 파라위치에 결합하여 직선형 분자배열을 함으로써 내열성은 물론 고강도 및 고탄성율을 나타내므로 산업에 폭넓은 응용이 가능하다. 그러나 이들은 녹는점이 대단히 높거나 분해 온도에 근접해 있고 일반 용매에 쉽게 용해되지 않는 단점이 있어 이를 극복하기 위하여 중합체 사슬의 직선형을 깨뜨리거나 새로운 치환기의 도입, 또는 헤테로 원자를 사슬 사이에 삽입시키는 방법등으로 가공성을 증대시키고자 하는 노력이 진행중에 있다. 특히 이러한 방법중 맨 후자에 속하는 연구방향으로서 방향족 중합체의 주사슬에 규소를 함유한 siloxane 계열의 중합체에 대한 연구가 많이 진행되어 왔으나 이는 온도를 증가시킬때 siloxane 결합이 분극 상태를 유발함으로써 저분자량의 고리 화합물이 생겨나 열안정성 및 기계적 성질이 떨어지는 단점이 있다. 따라서 이러한 문제점을 보완하고 내열성을 높이기 위한 시도로서 최근 silazane, silthian 및 silphenylene등이 함유된 중합체 개발에 관한 연구가 진행되고 있다.^{4,5}

Kovacs⁶은 silphenylene, 계열의 중합체로써 amide, benzimidazole, hydrazine, oxidiazole과 같은 중합체를 합성하였고, Pratt⁷은 polyamide를, Jadhav와 Ghatge⁸⁻¹⁰은 amide, imide 및 triazole

을 포함하는 중합체를 합성하여 내열성과 기계적 물성이 우수함을 보고하였다. 특히 Jadhav와 Ghatge의 연구에서 규소함유 중합체는 내열성 뿐만 아니라 양호한 용해도를 가지고 있어 가공에 유리함을 보여 주었다.

따라서 본 연구에서는 방향족 organosilicon diacid chloride와 방향족 diamine 및 diol들의 중축합 반응에 의해 새로운 폴리아미드와 폴리에스테르의 합성을 시도하였으며, 이들 중합체의 구조적 변화가 열적 혹은 물성에 어떤 영향을 미치는지에 대해 조사해 보았다.

실 험

시 약

중합반응에 사용한 1, 4-phenylenediamine, 1, 5-naphthalenediamine 및 benzidine은 Fluka제 특급시약을, 1, 5-naphthalenediol, 4,4'-biphenol 및 resorcinol은 Sigma제 특급시약을 그대로 사용했으며 hydroquinone은 Kokusan제 일급시약을 acetonitrile로 재결정하여 사용하였다. 반응시 용매로 사용한 ethylether는 동양화학제 일급시약을 건조시켜 바로 사용하였고 thionyl chloride와 pyridine은 동양화학제 일급시약을 각각 감압증류하여, 그리고 아세트론과 염화에틸렌은 BDH 일급시약을 증류하여 즉시 사용하였다.

기기 및 측정

단량체 및 중합체의 구조분석은 Infrared spectrophotometer (Shimadzu IR DT-1)와 NMR spectrometer(Varian EM-360A, 60 MHz)을 이용하여 실시하였다. 중합체의 열적성질과 열안정성은 differential scanning calorimeter (DSC Du Pont 9900)와 thermogravimetric analyzer (TGA Du

Pont 9900)로 각각 측정하였다. 또한 중합체의 결정구조 확인은 Rigaka Geiger Flex D-Max X-ray diffractometer($\text{CuK}\alpha=1.540\text{\AA}$)을 이용하였다. 방향족 폴리아미드의 용액점성도(η_{inh})는 $30\pm 0.1^\circ\text{C}$ 로 유지된 항온조 속에서 N,N'-dimethylacetamide (DMAC)를 용매로하여 0.5g/dl 농도에서, 그리고 방향족 폴리에스테르는 $45\pm 0.1^\circ\text{C}$ 로 유지된 항온조 속에서 p-chlorophenol을 용매로 하여 0.1 g/dl 농도에서 Ubbelohde형 점도계로 측정하였다.

단량체의 합성

Bis(4-chlorocarbonylphenyl)dimethylsilane (BCDS)은 p-bromotoluene과 dichloromethylsilane을 마그네슘 촉매를 이용하여 di-p-tolyldimethylsilane을 얻고 pyridine 용매 속에서 과망간산 칼륨을 반응시켜 bis(4-carboxyphenyl)dimethylsilane을 만든 후 이것을 thionyl chloride로 염소화시켜 합성하였다.⁹

중합체의 합성

폴리아미드의 합성: 계면중합(방법 A): 중합체 합성을 위한 대표적인 저온 계면중축합 방법은 다음과 같다: 교반장치를 갖춘 500ml 둥근바닥 플라스크에 1.58 g (0.01 mole)의 1,5-naphthalenediamine과 75ml의 물에 용해시킨 1.06 g (0.01 mole)의 탄산나트륨 용액을 섞어 0°C 로 유지하면서 저어 주었다. 이때 생긴 현탁액에 120ml의 염화메틸렌에 3.38 g (0.01 mole)의 BCDS를 녹인 용액을 가하고 같은 온도에서 30분간 거세게 교반시킨 다음 과량의 메탄올을 부어 침전을 잡고 여과한 뒤 물과 아세톤 그리고 염화메틸렌으로 씻었다. 이어 DMAC에 용해시킨 뒤 아세톤으로 씻고 감압하에서 건조시켜 중합체를 얻었다.

폴리에스테르의 합성: 용액중합(방법 B-1): 교반기를 갖춘 100ml 둥근바닥 플라스크에 0.8 g (0.005 mole)의 1,5-naphthalenediol을 30ml의 아세톤에 녹이면서 0.7ml(0.01 mole)의 triethylamine을 가한뒤 완전히 용해될 때까지 저어 주었다. 여기에 30ml의 아세톤에 1.69 g (0.005 mole)의 BCDS를 녹인 용액을 가하고 실온에서 질소기류하에 24

시간 동안 교반하였다. 이 반응혼합물을 한시간 동안 다시 환류시킨 후 실온까지 냉각시키고 과량의 에탄올을 부어 침전을 잡은 뒤 여과하여 아세톤으로 씻고 건조하여 중합체를 얻었다.

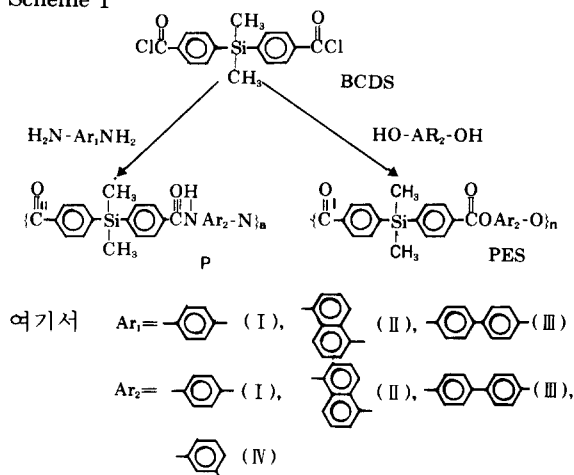
용액중합(방법 B-2): 다량의 BCDS와 diol들을 100°C 에서 교반하면서 반응시켰다. 이때 발생하는 염화수소 가스는 반응용기 속으로 건조질소 가스를 연속적으로 흘려 보내 제거하였다. 중합 반응이 진행되면서 점도가 높아져 교반이 어려워지면 온도를 160°C 로 올려 반응시키고 이어 다시 300°C 까지 점차적으로 온도를 높이면서 다시 반응시키고 최종온도에서 약3시간 유지하였다. 생성된 중합체를 물과 아세톤으로 여러번 씻어 정제한 후 진공하에서 건조시켰다.

결과 및 고찰

중합체의 합성

아래 Scheme 1에서 보는 바와 같이 여러 종류의 방향족 폴리아미드와 폴리에스테르는 실리콘을 포함하는 acid chloride와 방향족 diamine 혹은 diol들의 중합 반응에 의해 얻었다. 합성된 여러 중합체들을 IR에 의해 구조를 분석한 결과 폴리아미드인 경우는 NH 신축진동을 3330cm^{-1} 에서, C=O

Scheme 1



신축진동을 1730cm^{-1} 에서 각각 관찰할 수 있으며, 폴리에스테르인 경우는 $\text{C}=\text{O}$ 신축진동에 의한 흡수띠가 1740 및 1730cm^{-1} 부근에서 강하게 나타남으로서 원하는 중합체가 얻어졌음을 확인할 수 있었다. 또한 Table 1에서 보는 바와 같이 모든 중합체들을 원소분석에 의해 조사한 결과 이론값과 실험값이 실험오차 한계내에서 일치하므로 중합체의 생성을 뒷받침해 주고 있다. 이들 중합체중에서 계면중축합 반응에 의해 얻어진 폴리아미드는 수득율이 90% 이상이었으며 DMAC, dimethylformamide (DMF) 및 dimethylsulfoxide (DMSO) 등과 같은 극성 용매에 용해되었다. 용액중합방법에 의해 얻어진 폴리에스테르의 수득율은 상당히 낮았으나 용융중합에 의하여는 거의 정량적으로 얻어졌다. 여기서 PES-I(B-2)를 제외하고 다른 폴리에스테르는 p-chlorophenol 이나 1,1,2,2-tetrachloroethane 등의 용매에 비교적 쉽게 용해되었다. 중합체들의 용액 점도를 측정하여 본 결과 폴리아미드와 폴리에스테르의 두 경우에 모두 사슬의 직선형 형성에 도움이 되는 파라결합 페닐렌기나 비페닐렌기를 소유한 중합체들은 점도가 높았다. 또한 같은 중합체일 경우 용융중합에 의해 얻은 것이 점도가 높았는데 PES-I(B-2)는 $\eta_{\text{inh}} =$

1.30 dl/g 에 달하여 일반 유기 용매에 제한적으로 용해되었다.

중합체의 성질

합성된 중합체들은 DSC와 TGA에 의하여 열적 성질을 조사하였다 (Table 2 참조). Fig. 1에는 여러 폴리아미드에 관한 DSC 곡선이 실려있는데, 이들의 T_g 는 $\text{PA-I} < \text{PA-II} < \text{PA-III}$ 순으로서 중합체의 반복 단위당 벤젠고리의 비율이 높을수록 증가하는 경향을 나타냈다. 비페닐기를 갖는

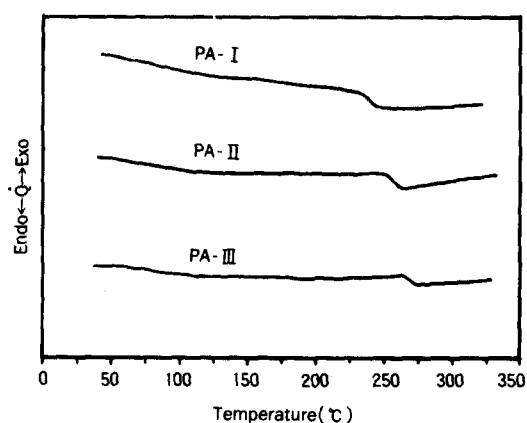


Fig. 1. DSC-thermograms of several aromatic polyamides with silane groups (polymer synthesis: A). Heating rate was $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Table 1. Polymerization Methods, Yields, Solution Viscosity and Elemental Analysis Data of Aromatic Polyamides and Aromatic Polyesters Containing Silane Groups

Polymers	Polymerization Method ^a	Yield (%)	η_{inh} (dl/g)	M_w^c	Elemental Analysis			
					C in %		H in %	
					Calc.	Found	Calc.	Found
PA-I	A	95	0.68	24,000	70.97	69.67	5.38	5.27
PA-II	A	91	0.51	19,000	73.93	72.59	5.21	5.20
PA-III	A	90	0.85	45,000	75.00	74.33	5.36	5.32
PES-I	B-1	43	0.53	13,000	70.58	—	4.81	—
PES-I	B-2	91	1.30 ^b	—	70.58	69.05	4.81	4.88
PES-II	B-1	67	0.30	7,900	73.57	—	4.72	—
PES-II	B-2	97	0.39	—	73.57	72.19	4.72	4.77
PES-III	B-2	97	0.63	—	74.67	73.68	4.89	4.92
PES-IV	B-2	98	0.38	10,400	70.58	70.15	4.81	4.97

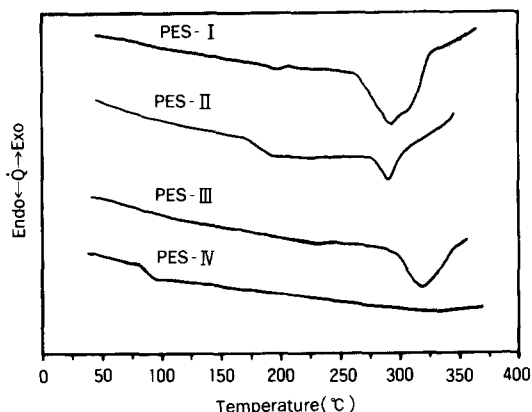
^a For polymer synthesis methods A, B-1 and B-2, see experimental part

^b Measured in sulfuric acid at 30°C

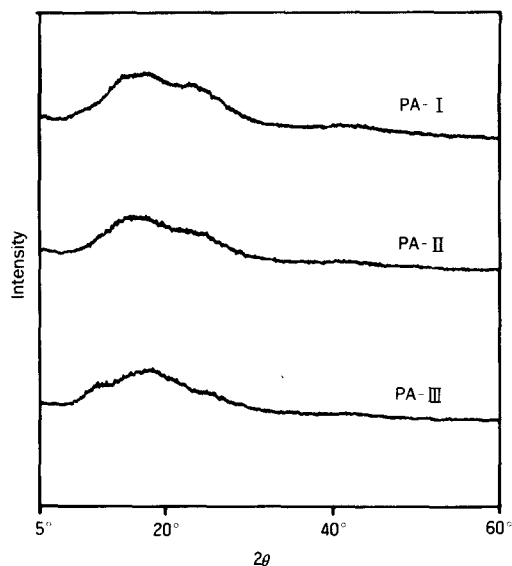
^c Determined by GPC with polystyrene as standard

Table 2. Thermal Properties of Aromatic Polyamides and Aromatic Polyesters with Silane Units

Polymers	Polymerization Method	T _g (°C)	T _m (°C)	△H _m ^a (J/g)	T ₁₀ ^b (°C)	5% weight loss (°C)
PA-I	A	236	c	c	405	450
PA-II	A	256	c	c	370	450
PA-III	A	265	c	c	365	415
PES-I	B-2	200	294	26.8	420	435
PES-II	B-2	169	290	3.5	375	410
PES-III	B-2	230	321	11.7	380	400
PES-IV	B-2	93	c	c	390	420

^a Enthalpy changes for melting transitions^b Initial decomposition temperatures^c Not observed because the polymers were amorphous.**Fig. 2.** DSC-thermograms of several aromatic polyesters with silane groups (polymer synthesis: B-2). Heating rate was 10°C/min.

PA-III의 T_g가 265°C로서 2, 6-나프탈렌기를 갖는 폴리아미드(T_g=256°C)에 비해 10°C 정도 높은 것은 중합체의 사슬결합이 파라 배향성인 것에 기여한 것으로 보인다. 모든 폴리아미드들은 열처리에 의해서도 T_g 이외에 어떤 용융현상을 관찰할 수 없어 무정형(amorphous)으로 여겨진다. Fig. 2에는 용융중합(B-2)에 의해 얻은 폴리에스테르에 대한 DSC곡선이 실려있다. 여기서 보면 역시 벤젠고리의 파라 위치에 결합기를 갖는 중합체 PES-I과 PES-III의 T_g는 각각 200°C 및 230°C로 중합체 골격의 직선형이 깨뜨려진 PES-II(T_g=169°C)

**Fig. 3.** WAXS diffractograms of aromatic polyamides having silane units.

나 PES-IV(T_g=93°C)에 비해 상당히 높게 나타났다. 특히 폴리에스테르 PES-I, PES-II 및 PES-III은 녹는점을 294, 290 및 321°C에서 각각 보여 주어 결정성임이 판명되었다. 그러나 PES-IV인 경우는 기하학상의 분자구조가 결정화를 일으키기 어려운 상태임으로 어떠한 용융전이라도 관찰할 수 없었다.

DSC 상에서 얻어진 분석결과를 바탕으로 중합

Table 3. WAXS-Reflex Data of Aromatic Polyamides and Aromatic Polyesters with Silane Units

PES- I			PES- II			PES- III		
2θ	$\text{\AA}$	intensity ^a	2θ	$\text{\AA}$	intensity	2θ	$\text{\AA}$	intensity
10.8	8.17	w	15.5	5.69	m	17.9	4.96	s
16.4	5.40	s	18.2	4.86	w	20.0	4.43	w
19.1	4.65	m	23.9	3.72	m	26.2	3.40	w
21.5	4.14	w	43.4	2.08	w,b	43.0	2.08	w,b
25.6	3.48	w						
43.4	2.08	w,b						

^a Reflex intensity: s: strong, m: medium, w: weak, b: broad

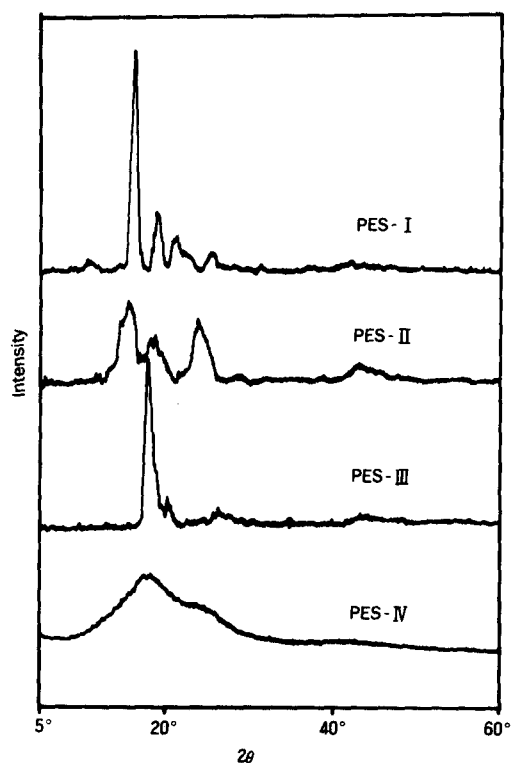


Fig. 4. WAXS diffractograms of aromatic polyesters having silane units.

체들의 결정상태를 다시 확인하기 위하여 X-선 회절 실험을 실시하였다. Fig. 3에는 폴리아미드에 대한 X-선 회절곡선이 실려있는데 모두 할로 형태의 폭넓은 회절곡선을 보여줌으로서 무정형임을 확인할 수 있었다. 그러나 Fig. 4에 있는 폴리에스테르의 X-선 회절곡선은 PES-IV을 제외하고

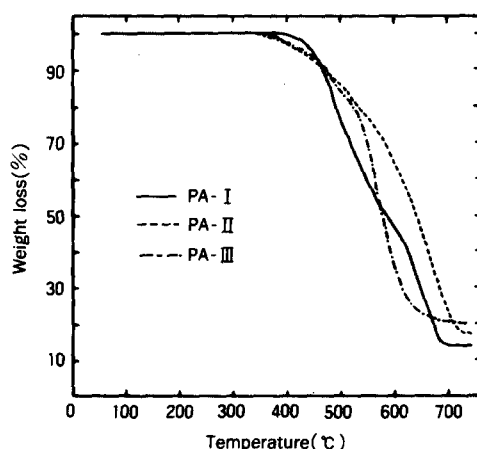


Fig. 5. TG thermograms in air at 20°C/min for polyamide I, II and III.

는 강하고 예리한 반사선들을 보여주어 결정도가 대단히 높은 중합체로 판단된다. Table 3에는 이들 중합체의 측정된 2θ 값과 이로부터 Bragg 식을 이용하여 계산된 d 값이 수록되어 있다. 여기서 PES- I, PES- II 및 PES- III의 X-선 반사선들은 중합체들의 결정 구조의 차이로 인하여 서로 다른 위치에서 나타난다. PES-IV는 X-선 반사선을 관찰할 수 없어 DSC 분석결과와 같이 역시 무정형임을 확인할 수 있었다.

TGA 분석에 따르면 Fig. 5에서 보는 바와 같이 폴리아미드의 초기열분해는 365~405°C 영역에서 시작되었고 5%의 무게 감량은 410~450°C 사이에서 관찰되었다. 또한 Fig. 6에는 폴리에스테르에 대한 TGA 곡선이 실려 있는데 이들 중합체들은

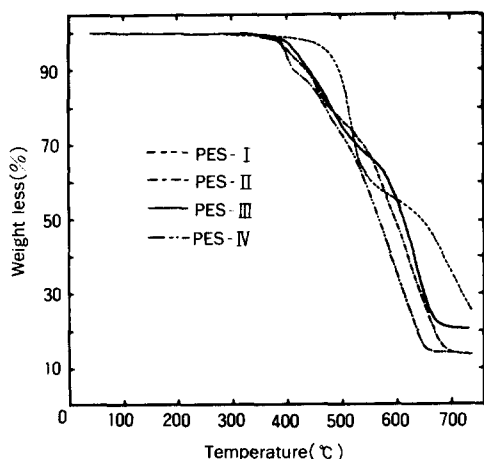


Fig. 6. TG thermograms in air at 20°C/min for polyester I, II, III and IV.

375~420°C 영역에서 열분해가 시작되었고 5%의 무게감량은 410~435°C 사이에서 관찰되었다(Table 3 참조). 대체적으로 중합체사슬이 직선형을 취할 경우 열안정성이 더 양호하였으며 모든 중합체들은 600°C에서도 35~65% 정도의 잔존질량을 보였다.

결 론

규소를 함유한 방향족 단량체 BCDS를 1,4-phenylene diamine (I), 1,5-naphthalenediamine (II) 및 benzidine (III) 등과 계면축중합시켜 여러 종류의 방향족 폴리아미드를 합성하였다. 이들 중합체의 T_g 는 236~265°C 사이에 속하며 PA-I < PA-II < PA-III 순으로, 중합체에 방향족 고리의 함유량과 사슬의 직선형이 커질수록 증가하였다. 특히 모든 폴리아미드들은 무정형이었으며 중합체의 초기분해는 365~405°C에서, 5% 무게감량은 415~450°C에서 각각 보여 주었다.

또한 BCDS와 여러 diol들의 축합중합에 의해

얻어진 방향족 폴리에스테르들의 T_g 는 PES-IV ($T_g=93^\circ\text{C}$) < PES-II ($T_g=169^\circ\text{C}$) < PES-I ($T_g=200^\circ\text{C}$) < PES-III ($T_g=230^\circ\text{C}$) 순으로 나타났다. PES-IV를 제외한 모든 중합체는 높은 결정도를 보여주었으며 녹는점은 290~321°C에서 관찰되었고 초기열분해는 375~420°C에서 시작되어 열안정성이 양호함을 알 수 있었다.

본 연구는 1988년도 한국과학재단의 재정적인 지원에 의해 이루어진 바 이에 심심한 사의를 표합니다.

참 고 문 헌

1. W. J. Jackson, Jr., *Br. Polym. J.*, **12**, 154(1980).
2. V. Frosini, G. Levita, J. Landis, and A. Woodward, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **15**, 239 (1977).
3. J. F. Wolfe, H. L. Bock, and F. E. Arnold, *Macromolecules*, **14**, 915(1981).
4. N. Grassie and I. G. McFarlane, *Eur. Polym. J.*, **14**, 875(1978).
5. D. W. Kang, *Polymer(Korea)*, **10**, 198(1986).
6. H. N. Kovacs, A. D. Delman, and B. B. Simms, *J. Polym. Sci., A1*, **6**, 2103 (1968).
7. J. R. Pratt and N. J. Johnston, *Polym. Eng. Sci.*, **16**, 309(1976).
8. N. D. Ghatge and J. Y. Jadhav, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **21**, 3055 (1983).
9. N. D. Ghatge and J. Y. Jadhav, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **22**, 1565 (1984).
10. N. D. Ghatge, J. Y. Jadhav, and B. M. Shinde, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **24**, 103(1986).