

폴리(아미드-에스테르-이미드)의 합성과 성질

김 성 룡 · 류 동 성 · 김 면 섭* · 김 진 일
한양대학교 공업화학과 · *한양대학교 화학공학과
(1990년 6월 2일 접수)

Synthesis and Properties of Poly(Amide-Ester-Imide)s

Sung-Lyong Kim, Dong-Seong Ryu, Myon-Sup Kim,* and Jin-Il Kim

Dept. of Industrial Chemistry, Hanyang University, Sungdong-ku, Seoul 133-791, Korea

*Dept. of Chemical Eng., Hanyang University, Sungdong-ku, Seoul 133-791, Korea

(Received June 2, 1990)

요 약 : 분자내에 에스테르기와 이미드기를 포함하고 있는 새로운 방향족 이염기산 및 이염기산 클로리드를 합성하고 이들을 방향족 및 지방족 디아민과 중축합시켜 새로운 변성 폴리이미드인 폴리(아미드-에스테르-이미드)를 합성하고 이들의 중합조건에 관하여 검토하였다. 단량체 및 중합체들은 적외선분광분석, 원소분석 및 점도측정에 의해 확인되었다. 중합체들의 유리전이온도는 220~340°C의 범위, 초기열분해온도는 400~500°C의 범위에서 나타났으며 이들의 열적 성질은 아미드기와 에스테르기의 결합위치에 의해 크게 영향을 받았다. 중합체들은 대개의 유기용매에는 용해되지 않았으나 극성이 강한 일부의 유기용매에는 잘 용해되었다.

Abstract : A series of novel poly(amide-ester-imide)s were synthesized by polycondensating bifunctional dicarboxylic acids or their acid chlorides, which contained ester and imide groups within their main chains, with several diamines, and then the polymerization conditions were investigated. The monomers and the polymers were characterized by IR spectroscopy, elemental analysis and viscosity measurement. The glass transition temperatures of the polymers were shown in the range of 220~340°C, and the initial decomposition temperatures were shown in the range of 400~500°C. And the thermal properties were affected by the positions of amide and ester linkages within polymers' main chains. The polymers were not dissolved in most of common organic solvents, but dissolved in some high polar solvents.

서 론

우주항공산업, 전자산업 등의 급격한 팽창은 열산화에 안정하고, 기계적 성질이 우수한 고분자 재료를 필요로 하게 되었다. 그러나 대부분의 유기 고분자

물질은 열에 약하여 열분해가 일어나기 때문에 사용에 제한을 받는다. 고온에서 사용하는 고분자 재료는 높은 연화점과 유리전이온도를 가져 역학적 성질이 유지되어야 하며 열분해에 대해서 뿐 아니라 산화나 가수분해와 같은 화학변화에 대해서 저항성을 가져

야 하는데, 그러한 고분자의 대표적인 것으로 폴리이미드 및 그 유도체가 있다.¹⁻³ 폴리이미드는 재배열이 불가능하고 강한 화학결합, 고열안정화, 정상결합각의 고리구조를 가지고 있어서 열적, 화학적 성질은 물론, 기계적 물성, 전기적 특성 및 내방사선성등의 제반 물성이 우수하여 우주항공산업에서부터 전기, 전자, 자동차, 도료에 이르는 산업 전반의 재료로 이용되고 있다.⁴ 그러나 폴리이미드는 유리전이온도가 매우 높고 적당한 용매가 없기 때문에 성형가공이 어렵고, 중합시에 중간체인 폴리아미산이 수분, 열 등에 민감하여 장시간 보존이 어려우며, 폴리이미드로의 전환시에 고온에서 경화시켜야 하는 단점이 있다. 이러한 단점의 보완을 위해 최근에는 변성 폴리이미드인 폴리(아미드-이미드)⁵와 폴리(에스테르-이미드)⁶에 대한 연구가 활발히 진행되고 있는데 그 이유는 이 변성 폴리이미드들이 내열성, 기계적 성질 등의 제반물성은 호모폴리이미드와 비슷하면서도 그의 가공성은 오히려 우수하기 때문이다. 따라서 본 연구에서는 분자구조내에 에스테르기와 이미드기를 포함하고 있는 일련의 방향족 이염기산 및 이염기산 클로리드 단량체를 합성하고 이들을 여러디아민과 중축합하여 분자내에 2:1:2의 비율로 아미드기, 에스테르기 및 이미드기를 각각 포함하는 일련의 새로운 변성 폴리이미드인 폴리(아미드-에스테르-이미드)를 합성하고 그의 성질을 검토하였다.

실 험

시 약

본 실험에서 사용한 시약 및 그의 정제법은 다음과 같다. 4-니트로벤조산(Fluka Chem. Co.), 3-니트로벤조산(Tokyo Kasei Co.), 4-니트로페놀(Fluka Chem. Co.), 3-니트로페놀(Wako Chem. Co.), 트리멜리트산 무수물(Aldrich Chem. Co), 티오닐 클로리드(Junsei Chem. Co.), 아세트산 무수물(Junsei Chem. Co.) 및 트리페닐 포스파이트(Aldrich Chem. Co.)는 시약급을 그대로 사용하였다. N,N-디메틸포름아미드(Junsei Chem. Co.)와 피리

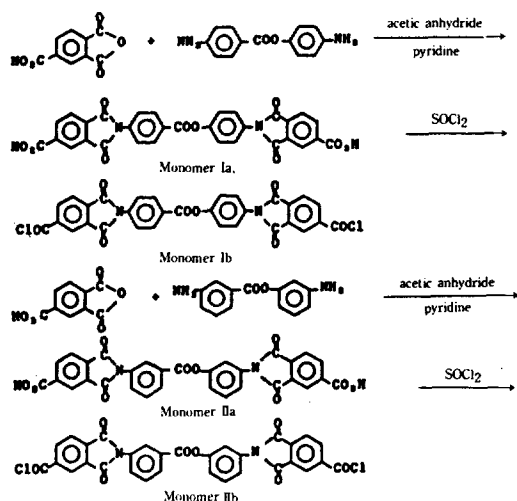
딘(Junsei Chem. Co.)은 시약급을 몰레cula 시이브 4A로 탈수시켜 사용하였으며 N,N-디메틸아세트아미드(Kokusan Chem. Co.)와 N-메틸피롤리돈(Fluka Chem. Co.)은 시약급을 칼슘 히드라이드(CaH₂) (Junsei Chem. Co.)로 탈수시킨 후 감압 증류하여 사용하였다. 5% Pd/C(Aldrich Chem. Co.)은 시약급을 사용하였으며 리튬 클로리드(Junsei Chem. Co.)는 시약급 200°C에서 3시간이상 진공건조시켜 사용하였다. p-페닐렌디아민(Junsei Chem. Co.)은 시약급을 에탄올로 재결정하여 사용하였으며 m-페닐렌디아민(Junsei Chem. Co.)과 에틸렌디아민(Shinyo Chem. Co.)은 시약급을 그대로 사용하였다. 또한 4-아미노페닐-4'-아미노벤조에이트와 3-아미노페닐-3'-아미노벤조에이트는 문헌방법⁷에 따라 합성하여 사용하였다.

단량체의 합성

폴리(아미드-에스테르-이미드)의 합성에 사용한 이염기산 및 이염기산 클로리드 단량체들의 합성경로는 scheme 1과 같다.

단량체 Ia의 합성

교반기, 온도계, 환류냉각기 및 질소유입구가 장치된 용량 1l의 4구 둥근 플라스크에 400ml의 N,N-디메틸아세트아미드, 30g(0.132mol)의 4-아미노페



Scheme 1. Synthesis of dibasic acids and their acid chloride derivatives

닐-4'-아미노벤조에이트를 넣고 교반하여 용액을 만들었다. 이 용액을 0°C로 냉각한 후 50.73g(0.26 mol)의 트리멜리트산 부수물을 넣고 온도를 10°C이하로 유지하면서 6시간동안 교반하였다. 트리멜리트산 부수물이 완전히 용해된 투명용액에 37.34ml(0.4 mol)의 아세트산 부수물 및 7.9ml(0.1mol)의 피리딘을 넣고 150°C로 가열하면서 5시간동안 교반하였다. 반응혼합물을 냉각시킨 다음 석출된 생성물을 여과하여 물과 아세톤으로 수회 세척하고 진공건조기에서 100°C로 5시간동안 건조시켰다. 건조된 생성물을 DMSO로 재결정하여 진황색의 결정체인 단량체 Ia, 64.7g(수율 86%)을 얻었다.

단량체 Ib의 합성

교반기, 온도계 및 환류냉각기가 장치된 용량 300 ml의 3구 둥근 플라스크에 330ml(4.52mol)의 티오닐 클로리드를 넣고 교반하면서 57.65g(0.1mol)의 단량체 Ia를 소량씩 첨가하였다. 첨가가 끝난 후 소량의 N, N-디메틸포름아미드를 첨가하고 80°C로 5 시간동안 교반하였다. SO₂ 및 HCl가스의 방출이 멈춘 후 잔여의 티오닐 클로리드는 감압증류하여 제거하고 여과하여 생성물을 회수하였다. 회수된 생성물을 부수 시클로헥산으로 세척하고 진공건조기를 건조하여 연황색의 단량체 Ib, 56.3g(수율 92%)을 얻었다.

단량체 IIa 및 IIb의 합성

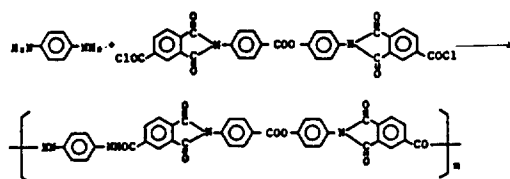
앞절에서 사용한 4-아미노페닐-4'-아미노벤조에이트 대신에 반응물로서 3-아미노페닐-3'-아미노벤조에이트를 사용하고, 단량체 Ia 및 Ib의 합성과 동일한 합성방법을 이용하여 60.1g(수율 80%)의 단량체 IIa 및 54.4g(수율 89%)의 단량체 IIb를 얻었다.

중합체의 합성

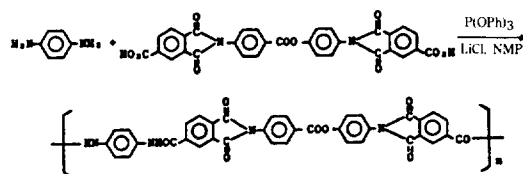
Scheme 2와 같이 이염기산 클로리드단량체를 이용한 저온용액중축합과 scheme 3과 같이 이염기산 단량체를 이용한 고온용액 직접중축합의 두가지 방법으로 중합체들을 합성하였다.

저온용액중축합을 이용한 중합체 I의 합성

교반기, 온도계 및 질소유입구가 장치된 용량 300 ml의 4구 둥근 플라스크에 120ml의 N, N-디메틸아



Scheme 2. Synthesis of polymer I via Low-Temperature Solution Polycondensation



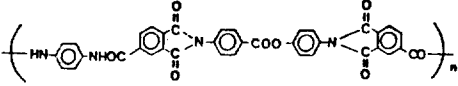
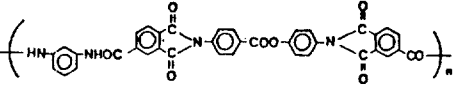
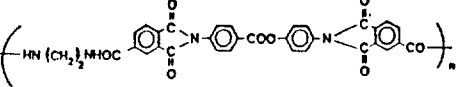
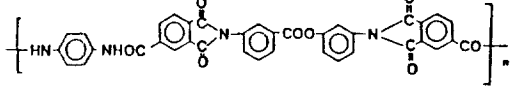
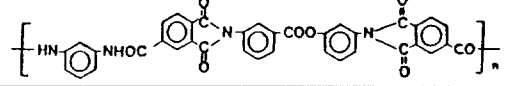
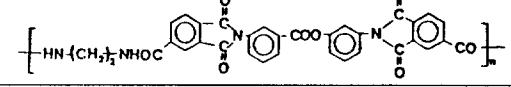
Scheme 3. Synthesis of Polymer I via High-Temperature Direct Solution Polycondensation

세트아미드, 6g의 리튬클로리드, 6ml의 pyridine 및 2.6g(0.024mol)의 *p*-페닐렌디아민을 넣고 교반하여 투명한 용액을 만들었다. 온도를 0°C로 유지시킨 후 14.7g(0.024mol)의 단량체 Ib를 일시에 넣고 격렬히 교반하였다. 이때, 단량체는 반응혼합물에 용해되었다가 반응이 진행됨에 따라 중합체가 석출되었으며 이를 상온에서 30분간 계속 교반하였다. 반응이 완결된 후 석출된 생성물을 여과하고 물과 아세톤으로 수회 세척한 후 진공건조기에 150°C로 건조시켰다. 건조된 생성물은 300ml의 DMSO에 용해시켜 여과한 후 그 여액에 500ml의 메탄올을 첨가하여 중합체를 침전시켰다. 침전된 중합체를 여과한 후 아세톤으로 수회 세척하고 150°C에서 5시간이상 진공 건조하여 황색 분말의 중합체, 15.2g(수율 98%)을 얻었다.

고온용액 직접중축합을 이용한 중합체 I의 합성

교반기, 온도계, 환류냉각기 및 질소유입구가 장치된 용량 300ml의 4구 둥근 플라스크에 100ml의 N-메틸피롤리돈, 25ml의 피리딘, 3.1g(0.01mol)의 트리페닐 포스파이트(P(OPh)₃), 5g의 리튬 클로리드 및 2.7g(0.025mol)의 *p*-페닐렌디아민을 넣어 용액을 만들었다. 이 용액에 14.4g(0.025mol)의 단량체 Ia를 넣고 100°C에서 6시간동안 교반하였다. 냉각

Table 1. Synthesis of Poly(amide-ester-imide)s

Acid or Acid Chloride	Diamine	Structure of polymer	Abbrev.
Monomer Ia or Monomer Ib	<i>p</i> -Phenylenediamine		Polymer I
	<i>m</i> -Phenylenediamine		Polymer II
	Ethylenediamine		Polymer III
Monomer IIa or Monomer IIb	<i>p</i> -Phenylenediamine		Polymer IV
	<i>m</i> -Phenylenediamine		Polymer V
	Ethylenediamine		Polymer VI

후에 반응혼합물을 500ml의 메탄올에 부어 생성물을 침전시켰으며 이를 여과하고 아세톤으로 수회 세척하여 100℃에서 진공건조하였다. 이후의 과정은 앞 절에서와 같으며 14.9g(수율 92%)의 생성물을 얻었다.

그외 중합체의 합성

저온용액중축합 및 고온용액 직접중축합의 앞과 동일한 방법에 의해 Table 1과 같이 중합체 II, III, IV, V, VI을 합성하였다.

기기 및 분석

합성된 단량체 및 중합체들의 구조를 확인하기 위하여 적외선분광분석과 원소분석을 실시하였다. 이때 적외선분광분석을 위하여 Nicolet 5-DX FT-IR 분광분석기를 이용하였으며 원소분석을 위하여는 Perkin-Elmer 240DS를 이용하였다. 합성한 중합체들의 열적 성질을 조사하기 위하여 열중량분석기(TGA)와 시차열분석기(DTA)를 이용하였다.

이때 TGA는 Perkin-Elmer TGS-2를 이용하였으

며 DTA는 Shimadzu DT-30B를 이용하여 승온속도 10℃/min.으로 측정하였다.

합성된 중합체의 상대적인 중합도를 평가하기 위하여 대수점성도(η_{inh})를 측정하였다. *N,N*-디메틸아세트아미드에 4wt%의 리튬 클로리드를 녹인 용액에 중합체를 0.5g/dl의 농도로 용해시킨 후 30℃의 온도에서 상대점도를 측정하고 이를 다음의 식에 대입하여 산출하였다.

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

결과 및 고찰

단량체의 합성

폴리(아미드-에스테르-이미드)를 합성하기 위한 단량체로서 분자구조내에 두개의 이미드기와 한개의 에스테르기를 포함하는 방향족 이염기산(단량체 Ia, IIa) 및 이염기산 클로리드(Ib, IIb) 단량체들을 합

성하였다. Ia 또는 IIa의 이염기산은 트리멜리트산 부수물과 4-아미노페닐-4'-아미노벤조에이트 또는 3-아미노페닐-3'-아미노벤조에이트를 *N, N*-디메틸아세트아미드용매에서 반응시켜 일차적으로 아믹산의 구조를 갖는 중간체를 생성시킨 후 여기에 아세트산 부수물과 피리딘을 기하여 화학적 전환을 통해 이미드화하는 통상의 합성방법⁸으로 합성하였으며 수율은 80~86%에 달하였다. 또한 Ib 및 IIb의 이염기산 클로리드는 Ia 및 IIa의 이염기산을 과량(500~1000 mol%)의 티오닐 클로리드와 반응시켜 합성하였으며 수율은 90%에 달하였다. 한편 합성한 단량체들의 원소분석결과 Table 2와 같이 실측치와 이론치가 실험오차 범위내에서 잘 일치하였으며 Fig. 1과 Fig. 2의 적외선분광분석에 의하면 Ia, IIa는 1780cm⁻¹에서 이미드의 카보닐(C=O)에 기인하는 흡수피크가 관찰되었고, 1717~1735cm⁻¹에서 에스테르 및 이미드의 카보닐(C=O)에 기인하는 흡수피크가 혼합된 형태로 나타났으며 2500~3400cm⁻¹에서 카복시산의 수산기(O-H)에 기인하는 흡수피크가 관찰되었다. Ib 및 IIb는 1780cm⁻¹에서 이미드의 카보닐(C=O)에 기인하는 흡수피크가 관찰되었고 1710~1735cm⁻¹에서 에스테르 및 이미드의 카보닐(C=O)에 기인하는 흡수피크가 관찰되었고 Ia 및 IIa에서 관찰되었던 카복시산의 수산기(O-H)에 기인하는 흡수피크는 관찰되지 않았다.

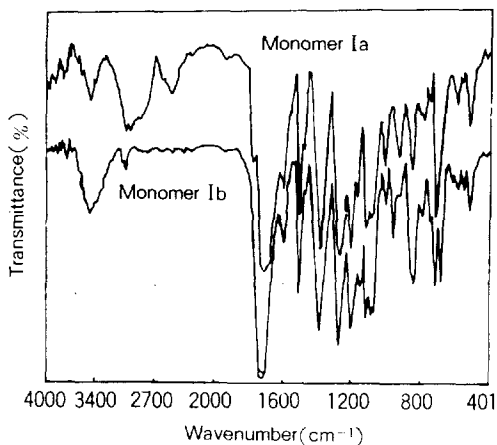


Fig. 1. IR spectra of monomer Ia and Ib.

중합체의 합성

중합체의 합성 및 구조분석: 일반적으로 폴리이미드라는 방향족 이부수물과 디아민의 축합반응을 통해 1차적으로 폴리아믹산의 중간체를 경유한 후 열적 또는 화학적 전환으로 이미드화하는 방법⁸으로 합성한다. 또한 변성 폴리이미드인 폴리아미드이미드나 폴리에스테르이미드 등은 분자구조내에 아미드나 에스테르기를 포함하고 있고 말단기로서 부수물 작용기를 가지고 있는 이부수물 단량체를 디아민과 중축합시켜 합성⁹하거나 분자구조내에 아미드나 에스테르기를 포함하고 있는 디아민 단량체를 이부수물과 중축합시켜 합성한다. 그러나 이 방법들은 모두 중합체 합성시 폴리아믹산의 중간체가 생성되는 방법으로서 반응조건이 까다로우며 중합도의 조절도 어렵다. 따라서 폴리아미드이미드의 경우 분자내에 이미드기를 포함하고 있으며 말단기가 디아민, 이염기산 등의 단량체를 합성하여 이를 이용하여 폴리아미

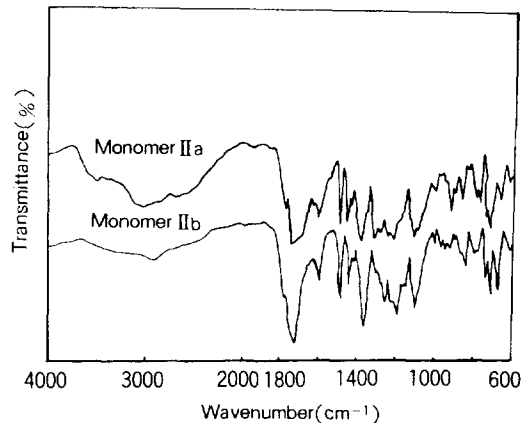


Fig. 2. IR spectra of monomer IIa and IIb.

Table 2. Elemental Analysis of Acids and Acid Chloride Derivatives

Analysis	C(%)		H(%)		N(%)	
	cal'd	found	cal'd	found	cal'd	found
Monomers						
Monomer Ia	64.58	64.12	2.77	2.89	4.86	4.92
Monomer Ib	60.68	60.88	2.28	2.71	4.57	4.23
Monomer IIa	64.58	65.55	2.77	2.54	4.86	4.50
Monomer IIb	60.68	61.33	2.28	2.70	4.86	4.91

다이미드를 합성하는 방법¹⁰이 발표된 바 있다. 이 방법은 중합반응이 아미드화 반응이기 때문에 폴리 아미드의 중합조건에 준하여 중합체를 합성하게 되므로 합성조건이 비교적 용이하다.

따라서 본연구에서는 새로운 폴리(아미드-에스테르-이미드) 공중합체를 합성하기 위하여 분자구조내에 2개의 이미드기 및 1개의 에스테르기를 포함하고 있는 이염기산 및 이염기산 클로리드 단량체를 디아민과 중축합하는 방법을 이용하였다. 단량체가 이염기산 클로리드인 경우에는 방향족 폴리아미드합성에 통상적으로 이용되는 저온 용액중축합법¹¹을 이용하였으며 반응성이 약한 이염기산을 이용하는 고온용액 직접중축합법¹²을 통해서도 중합체들을 합성하였다. 합성한 중합체들은 Table 1에 나타난 구조의 중합체들로서 중합체 I, II, IV, V는 이염기산 또는 이염기산 클로리드 단량체를 *p*-페닐렌디아민 또는 *m*-페닐렌디아민과 중축합하여 합성한 전방향족 중합체들이며 중합체 III, VI는 단량체를 에틸렌디아민과 중축합하여 합성한 방향족-지방족 중합체들이다. 따라서 중합체 I은 분자사슬내에 아미드기와 에스테르기가 벤젠고리에 모두 파라로 연결되어 있으며 중합체 V는 모두 메타로 연결되어 있는 특징이 있다. 또한 중합체 II와 IV는 결합이 파라-메타의 혼합구조이며 중합체 III과 VI는 지방족 사슬을 포함하고 있는 특징이 있다. 이 중합체들의 원소분석 결과 Table 3과 같이 실험오차범위내에서 이론치와 실측치가 잘 일치하였다. 또한 Fig. 3의 적외선분광분석에 의하면 1780cm⁻¹에서 이미드의 카보닐에 기인하는 흡수

피크가 관찰되었고 1710~1735cm⁻¹에서 에스테르 및 이미드기의 카보닐(C=O)에 기인하는 흡수피크가 혼합된 형태로 나타났으며 3300~3400cm⁻¹에서 아미드의 N-H에 기인하는 흡수피크가 관찰되었다.

중합체의 중합조건

이염기산 클로리드와 디아민과의 용액중축합에 있어서 중합도에 영향을 주는 인자들로서는 중합용매의 종류, 중합농도, 산포집제의 농도, 용해력증가를 위한 알칼리 금속염의 첨가농도, 반응온도등이 있다¹³. 따라서 이염기산 클로리드 단량체 Ib 및 IIb를 디아민과 저온용액중축합법에 있어서 중합용매로서는 이러한 계열의 중합체에 대하여 일반적으로 우수한 용매로 알려져 있는 *N,N*-디메틸아세트아미드를 선택하였으며 중합농도는 6~18wt. %의 범위에서, 산포집제로는 피리딘을 사용하여 0~100mol %의 범위에서, 용매의 용해력증가용 첨가제로서는 리튬 클로리드를 사용하여 0~5wt. %의 범위에서, 반응온도는 0~100℃의 범위에서 제조조건을 변화시키면서 중합을 실시한 결과 Table 4와 같은 조건에서 각각 가장 높은 중합도의 중합체를 얻을 수 있었다. 각 중합체의 중합조건들을 비교하면 전방향족 중합체인 중합체 I, II, IV, V는 모두 유사한 중합조건이 요구

Table 3. Elemental Analysis of Poly(amide-ester-imide)s

Analysis	C(%)		H(%)		N(%)	
	cal'd	found	cal'd	found	cal'd	found
Polymer I	68.52	68.81	3.11	3.25	8.64	8.42
Polymer II	68.52	67.49	3.11	3.13	8.64	8.61
Polymer III	66.00	65.87	3.36	3.47	9.33	9.12
Polymer IV	68.52	67.43	3.11	3.29	8.64	9.01
Polymer V	68.52	70.04	3.11	3.30	8.64	8.21
Polymer VI	66.00	68.32	3.36	3.41	9.33	9.31

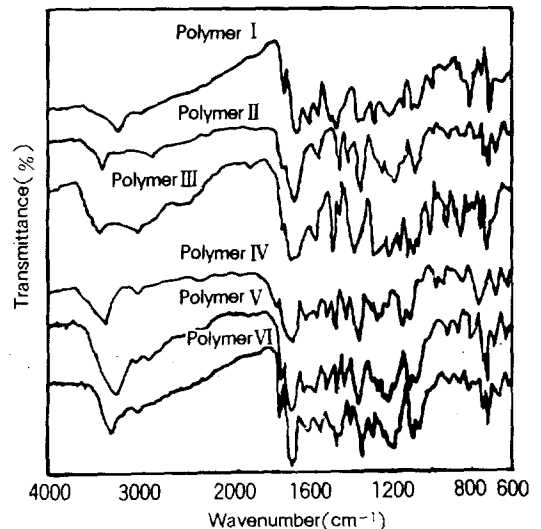


Fig. 3. IR spectra of poly(amide-ester-imide)s.

된 반면 지방족 사슬을 포함하고 있는 중합체 III 및 VI은 전방향족 중합체들보다 고중합농도 및 낮은 lithium chloride의 농도에서 중합이 잘되는 것을 알 수 있었다. 그러나 전반적으로 낮은 중합도의 중합체가 합성되었는데 이것은 단량체의 분자량이 크고 구조적으로 경직하여 중합용매에 대한 용해도가 낮

아 중합시 완전한 균일상의 용액상태 유지가 어려웠고 고중합도의 중합체 합성에 요구되는 매우 순수한 단량체가 사용되지 않았기 때문인 것으로 생각되었다. 한편 이염기산 단량체인 Ia 및 IIa와 디아민을 문헌¹²과 동일한 방법과 조건을 이용하여 고온용액 직접중축합한 결과 Table 5와 같이 저온용액중축합

Table 4. Polymerization Conditions and I. V. Values of Polymers

Polymers	Polymer Conc. (wt.%)	LiCl (wt.%)	Pyridine (mol. %/ monomer)	I. V (dl/g)
Polymer I	12	5	300	0.61
Polymer II	9	4	100	0.54
Polymer III	17	3	300	0.48
Polymer IV	12	4	200	0.50
Polymer V	12	4	300	0.60
Polymer VI	20	3	200	0.39

Table 5. Comparison Between Two Polycondensation Methods

Method Items	Low Temp. Solution Polycondensation	High Temp. Direct Solution Polycondensation
Temperature(°C)	25	100
Solvent	DMAc	NMP
I. V.* of Polymer I	0.61	0.23

* Inherent viscosity(dl/g) measured in DMAc + 4wt. % LiCl at 30°C

Table 6. Solubility Characteristics of Poly(amide-ester-imide)s

Solvents	*Solubility Parameter(δ)	Hydrogen Bond Index (γ)	Solubility					
			I	II	III	IV	V	VI
Benzene	9.16	2.2	—	—	—	—	—	—
CCl ₄	8.55	2.2	—	—	—	—	—	—
Cyclohexane	8.19	2.2	—	—	—	—	—	—
Acetone	9.62	5.7	—	—	—	—	—	—
Chloroform	9.16	2.2	—	—	—	—	—	—
DMF	11.79	6.4	±	+	+	+	+	+
DMSO	13.00	5.0	+	+	+	+	+	+
n-Hexane	7.27	2.2	—	—	—	—	—	—
Toluene	8.93	3.8	—	—	—	—	—	—
Tetrahydrofuran	9.10	5.3	—	—	—	—	—	—
NMP	11.00	5.6	±	+	+	+	+	+
m-Cresol	10.20	—	—	—	—	—	—	—
Formic Acid	12.10	—	+	+	+	+	+	+
DMAc	10.80	—	±	+	+	+	+	+
Conc. H ₂ SO ₄	—	—	+	+	+	+	+	+
Nitrobenzene	10.00	3.2	—	—	—	—	—	—
1,4-Dioxane	10.13	5.7	—	—	—	—	—	—
Cyclohexanone	10.42	6.4	—	—	—	—	—	—

*Solubility parameter : (cal/cm³)^{1/2}

+ Soluble, ± partially soluble or swelling, — insoluble

Table 7. Thermal Properties of Poly(amide-ester-imide)s

Polymers	Structure	^a I.V.	^b T _g (°C)	^c T _d (°C)
I		0.61	340	500
II		0.54	280	460
III		0.48	240	420
IV		0.50	310	480
V		0.60	260	440
VI		0.39	220	400

^a Measured in DMAc + 4wt.% LiCl at 30°C

^b Observed by DTA

^c Observed by TGA in air at a heating rate of 10°C

한 경우보다도 더낮은 중합도의 중합체가 얻어지는 것을 알 수 있었다.

용해특성

합성한 중합체들은 Table 6과 같이 대개의 유기용매에는 용해되지 않았으며 NMP, DMAc, DMSO, DMF, 포름산등의 강한 극성 용매에 대부분 잘 용해되었으나 전방향족 중합체이며 동시에 분자내 에스테르기 및 아미드기가 벤젠고리에 모두 파라위치로 결합되어 있는 중합체 I의 경우는 그러한 강한 극성유기용매에도 잘 용해되지 않았다. 한편 농황산에는 모든 중합체가 잘 용해되었으나 시간의 경과에 따라 점성이 감소하여 중합체가 분해되는 것으로 생각되었다.

열적 성질

합성한 중합체들의 DTA분석에 의한 유리전이온도는 Table 7과 같이 전방향족 중합체인 중합체 I, II, IV, V는 260~340°C의 범위에서 나타났으며 에틸렌사슬을 포함하는 중합체 III, VI는 그보다 낮은 온도인 220~240°C에서 나타났다. 또한 열적 안정성을 조사하기 위한 Fig. 4의 TGA분석결과 중합체들의 초기분해온도는 400~500°C의 범위에서 나타나 비교적 높은 열안정성을 갖는 중합체들임을 알 수 있었다. 한편 이 열분석 결과 파라위치의 결합작용기가 많이 있는 중합체들일수록 열안정성이 우수하며 특히 그 효과는 아미드결합에 더욱 크게 의존하는 것을 알 수 있었다.

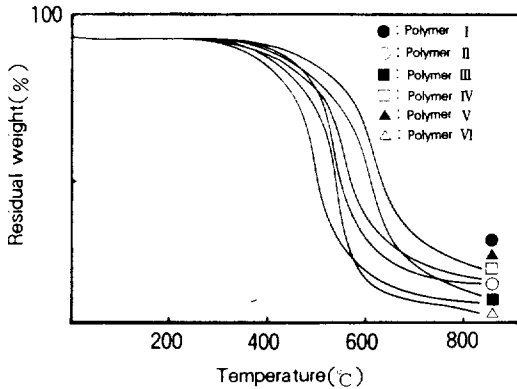


Fig. 4. TGA thermograms of polymers in air at a heating rate of 10°C/min.

결 론

분자사슬내에 에스테르 및 이미드기를 포함하고 있는 방향족 이염기산 및 이염기산 클로리드 단량체를 합성하고 이들을 방향족 지방족 디아민과 중축합하여 새로운 변성 폴리아미인 폴리(아미드-에스테르-이미드)를 합성하고 이들의 성질을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 이염기산 클로리드를 단량체로 사용하는 저온 용액중축합에 의해 이염기산을 직접 단량체로 사용하는 고온용액 직접중축합에 비하여 더 높은 중합도의 중합체를 합성할 수 있었다.

2. 중합체들의 초기분해온도는 400~500°C의 범위로서 비교적 높은 내열특성을 나타냈으며 중합체 사슬내의 아미드결합과 에스테르 결합의 결합위치에 따라 영향 받음을 알 수 있었다.

3. 결합작용기의 배열이 모두 파라이머 전방향족 중합체인 중합체 I을 제외한 모든 중합체가 강한 극

성 유기용매에 잘 용해되었다.

본 연구는 문교부의 연구비지원(1989년도)에 의해 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. C. E. Sroog, *J. Polym. Sci., Macromolecular Review*, **11**, 161(1976).
2. D. H. Lee, *Polymer(Korea)*, **11**, 170(1987).
3. W. Wrasidlo and J. M. Augl, *J. Polym. Sci., A-1*, **7**, 312(1969).
4. E. D. Feit and C. W. Wilkins(ed.), *Polymer Materials for Electronic Applications*, ACS Sym. Series, 184, Amer. Chem. Soc., Washington.
5. W. M. Alvino and L. W. Frost, *J. Polym. Sci., A-1*, **9**, 2209(1971).
6. D. F. Loncrini, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **18**, 1 1711(1980).
7. J. I. Kim, D. S. Ryu and E. S. Park, *Polymer(Korea)*, **12**, 531(1988).
8. C. E. Sroog, *J. Polym. Sci., Part C*, **16**, 1191(1967).
9. A. V. Sidorovich et. al., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **12**, 1375(1974).
10. Sukumar Maiti and Atanu Ray, *J. Macromol. Sci., Chem.*, **A19(3)**, 439(1983).
11. P. W. Morgan, *Chemitech*, May, 316(1979).
12. N. Yamazaki, M. Matsumoto and F. Higashi, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **13**, 1373(1975).
13. S. L. Kwolek and P. W. Morgan, *Macromol.*, **10**, 1390(1977).