

실리콘을 함유한 폴리이미드-아미드의 합성 및 열적인 성질에 관한 연구

윤 구 식 · 성 용 갈* · 김 은 식**

울산대학교 자연과학대학 화학과

*동국대학교 이과대학 화학과

**부산대학교 자연과학대학 화학과

(1985년 9월 12일 접수)

Synthesis and Thermal Stability of Polyimide-amide Containing Silicones

Koo Sik Yoon, Yong Kiel Sung*, and Un Sik Kim**

Dept. of Chemistry, University of Ulsan, Ulsan 690, Korea

**Dept. of Chemistry, Dongguk University, Seoul 100, Korea*

***Dept. of Chemistry, Busan National University, Busan 607, Korea*

(Received September 12, 1985)

Abstract: N,N' - Bis(carboxyphenyl) - 3,3',4,4' - benzophenonetetracarboxylic diimide (BCBTD) and bis(4-carboxyphenyl)diphenylsilane (BCDPS) were polymerized with ortho-, meta-, and para-phenylenediamines. The thermal stabilities of the copolymers were measured by using thermogravimetric analyzer(TGA). The polymers containing BCBTD were more thermally stable than the other copolymers. The polymers derived from the para- and meta-phenylenediamines were somewhat more heat-resistant compared with the products prepared from the ortho-phenylenediamine. The solubility of the polyimide -amide containing silicones has been also examined in the solvents such as N,N'-dimethylformamide (DMF), N-methylpyrrolidone (NVP), dimethylsulfoxide (DMSO), and N,N'-dimethylacetamide (DMAC).

1. 서 론

방향족 폴리이미드(polyimide)류는 열적 성질이 매우 우수하고 내용제성이 좋지만 가공성이 좋지 않다는 것은 잘 알려진 사실이며, 가공성을 개선하기 위하여 많은 연구가 행하여졌다. Pratt¹, Johnston², 그의 몇 사람들이^{3,4,5} 가공성을 부여하기 위하여 실리콘을 함유한 폴리이미드를 합성하였다. 한편, Yang⁶은 폴리이미드의 가공성을 부여하기 위하여 베틸기를 함유한 N,N'-(pyromellitoyl)-diglycine을 합성하여 여러가지 디아민과 중합하여 열적인 성질을 보고하였다.

본 연구에서는 N,N'-bis(carboxyphenyl)-3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic diimide와 bis(4-carboxyphenyl)diphenylsilane을 합성하여 케닐렌디아민과 단독 및 공중합을 하여 아래와 같은 여러가지 중합체를 얻었다.

또 합성한 중합체의 열안정성 및 가공성에 대한 중요한 자료를 얻기 위하여 열중량분석과 용매에 대한 용해성을 조사하였다.

2. 실험

2-1. 재 료

3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic di-

anhydride : 일본 東京化成의 1급시약을 정제하지 않고 사용하였다.

4-아미노 벤조산, dichlorodiphenylsilane: 스위스의 Fluka 제의 puruis급을 정제하지 않고 사용하였다.

4-클로로 톨루엔, 리튬염속: 스위스의 Fluka 제의 prum급을 사용하였다.

1,2-phenylene diamine, 1,3-phenylene diamines, 1,4-phenylene diamine: 스위스의 Fluka 제의 puriss급 시약을 메틸알코올에서 재결정화 하여서 사용하였다.

Thionyl chloride: 일본의 純正化學의 1급시약을 사용하였다.

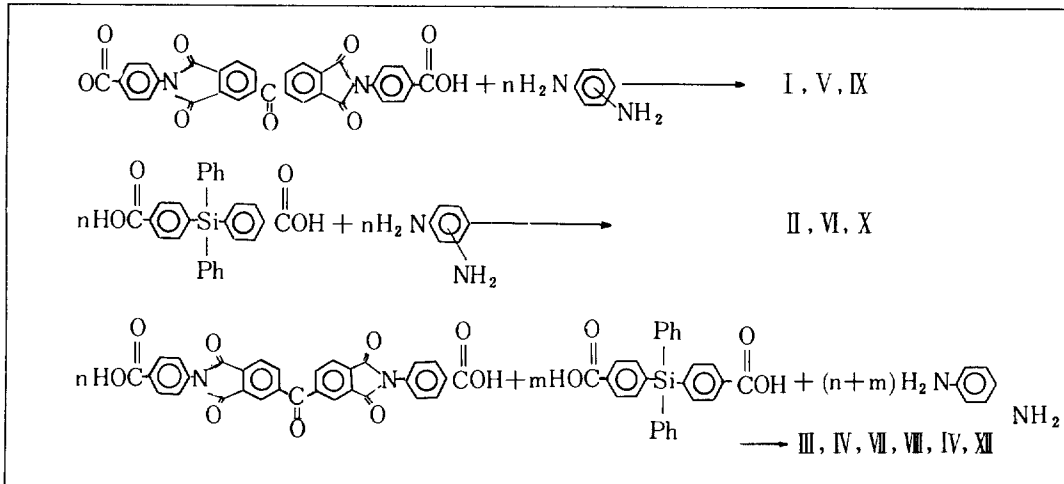
용제로서 사용한 N,N-dimethylformamide (DMF), N-methylpyrrolidone (NMP) 및 디에틸 에테르는 수소화칼슘(calcium hydride)을 사용하여 건조시켜 사용하였다.

2-2. 단량체의 합성

2-2-1. Di(p-tolyl) diphenylsilane의 합성
Maienthal 등의 방법⁷으로 합성하였고, 녹는 점은 119~120°C 이었다. (문헌값⁷: 119~120°C).

2-2-2. Bis(4-carboxyphenyl) diphenylsilane (BCDPS)의 합성

Pratt¹들이 bis(3,4-dicarboxyphenyl)dimethylsilane을 합성하는 방법⁸을 이용하여 합성하였다. 적외선 스펙트럼에는 카르복실산의 카르보



닐흡수띠가 $1,690\text{cm}^{-1}$ 에 나타났고, 녹는점은 266°C 이었다(문헌값⁹: $266\sim 268^\circ\text{C}$).

2-2-3. Bis(p-chlorocarbonyl phenyl) diphenylsilane (BCCDPS)의 합성

앞에서 합성한 BCDPS 12g과 thionyl chloride 50ml를 100ml 밀봉근 플라스크에 넣고 12시간 환류시킨후 감압하에서 thionyl chloride를 제거시켜서 흰색의 고체를 얻었다. 적외선스펙트라에는 $1,772\text{cm}^{-1}$ 와 $1,735\text{cm}^{-1}$ 에서 염화아실의 카르보닐띠가 나타났고, 녹는점은 $183\sim 184^\circ\text{C}$ 이었다(문헌값⁹: $183\sim 185^\circ\text{C}$).

2-2-4. N, N'-Bis(carboxyphenyl) 3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic diimide (BCBTD)의 합성

100ml의 밀봉근 플라스크에 3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride 10.06g (0.0312mol)과 4-아미노벤조산 8.57g (0.0626mol)을 넣고 건조한 DMF 50ml를 가한후 12시간 환류시켰다. 반응물을 냉각시킨후 여과하여 노랑색의 결정을 얻었다. 이 결정을 에틸알코올, 물, 아세톤의 순서로 세척한 후 진공건조기에서 120°C 로 5시간 감압건조하여 14.23g (수율 81.4%)의 BCBTD를 얻었다. BCBTD의 적외선 스펙트럼을 Fig. 1의 A에 나타내었다. $1,780\text{cm}^{-1}$ 와 $1,720\text{cm}^{-1}$ 에 이미드 I, $1,380\text{cm}^{-1}$ 에 이미드 II의 띠, 그리고 $1,690\text{cm}^{-1}$ 에 카르복실산의 카르보닐띠가 확인되었다. 열적 성질은 질소 기류하에서 DTA에 의해서 측정한 결과 426°C 에서 분해하였다.

2-2-5. N, N'-Bis(p-chlorocarbonyl phenyl)-3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic diimide (BCCBTD)의 합성

100ml 밀봉근 플라스크에 BCBTD 10.0g (0.0179mol)을 넣고 thionyl chloride를 60ml가하고 100시간 환류시킨 후 감압하에 thionyl chloride를 제거시켜 흰색의 고체 10.51g(수율 98.6%)을 얻었다. BCCBTD의 적외선스펙트럼을 Fig.1의 B에 나타내었다. $1,780\text{cm}^{-1}$ 과 $1,720\text{cm}^{-1}$ 에 이미드

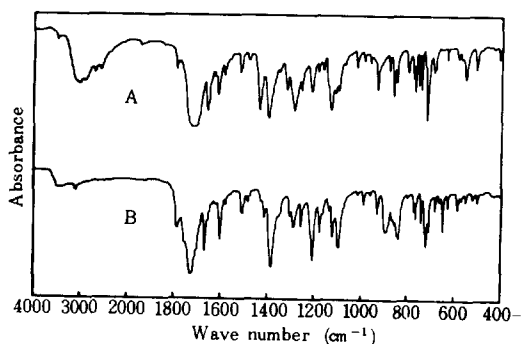


Fig. 1. IR spectra of BCBTD (A) and BCCBTD (B).

I, $1,380\text{cm}^{-1}$ 에 이미드 II의 띠가 나타났으며 $1,690\text{cm}^{-1}$ 의 카르복실산의 카르보닐띠가 사라지고 $1,750\text{cm}^{-1}$ 에 염화아실의 카르보닐띠가 나타났다. DTA에 의한 열적성질을 측정한 결과 428°C 에서 분해하기 시작하였다.

2-3. 중합체의 합성

2-3-1. BCCDPS와 페닐렌디아민의 중합

BCCDPS 0.60g (0.00130mol)을 250ml 삼각 플라스크에 넣은 후 클로로포름 30ml로 녹였다. 또 비이커에 페닐렌디아민 0.14g (0.00130mol)과 NaOH 0.11g (0.00275mol)을 물 50ml로 녹인후 BCCDPS가 녹아있는 삼각플라스크에 붓고 2시간 동안 자석교반기로 저어주었다. 중합체를 여과하고 물과 아세톤으로 여러번 씻은 후 건조하였다. 수율과 극한점도를 Table 1에 나타내었다.

2-3-2. BCCBTD와 페닐렌디아민의 중합

BCCBTD 0.6000g (0.0010mol)과 페닐렌디아민 0.1085g (0.0010mol)을 100ml 밀봉근 플라스크에 넣고 건조한 NMP 20ml와 피리딘 2ml를 넣은후 가열하여 단량체를 녹인후 100°C 에서 24시간 가열하였다. 중합체를 에틸알코올로 결정화 시킨후 물과 아세톤으로 여러번 세척한 다음 건조시켰다. 각 중합체의 수율과 극한 점도를 Table 1에 나타내었다.

2-3-3. 페닐렌디아민과 BCCBTD 및 BCCDPS의 공중합체 합성

중합에 사용한 BCCBTD와 BCCDPS의 물

수를 Table 1에 나타내었다. 밀둥근 플라스크에 페닐렌디아민을 넣은후 NMP 20ml와 피리딘 2ml를 가하여 녹였다. 여기서 Table 1에 나타낸 BCCBTD와 BCCDPS 중 적은 몰수의 것을 넣고 10분간 가열하여 반응시켰다. 여기에 몰수가 큰것을 넣고 100°C에서 24시간 반응시켰다. 반응생성물을 에틸알코올로 침전 여과한 다음 물과 아세톤으로 여러번 세척한후 건조시켰다. 각 중합체의 수율과 극한점도 및 중합체 속의 BCDPS와 BCBTD의 몰비를 Table 1에 나타내었다.

2-4. 용매에 대한 용해성 측정

용매 2ml에 중합체를 소량 넣고 가열한후 전체가 투명하게 되면 용해되는 것으로 하고, 혼탁하게 되어 있으면 불용으로 하여 절보기 용해성을 측정조사하였다.

2-5. 적외선 분광분석

Shimadzu IR-440형 적외선 분광분석기를 사용하여 KBr pellet 법으로 적외선흡수 스펙트럼을 측정 분석하였다.

2-6. 극한점도의 측정

잘 건조된 중합체 0.05g을 정확하게 측정한 후 10ml, 15ml, 20ml, 25ml의 NMP에 녹인 후 30°C에서 Cannon-Fenske 점도계로 점도를

측정하였다.

2-7. 열중량 분석

Shimadzu 제 DT-30형 열분석기를 이용하여 측정하였다. 중합체를 분쇄한 후 진공건조기에 넣고 180°C에서 진공감압하여 5시간 건조시켰다. 1~2mg 정도의 건조시킨 중합체를 백금접시에 넣고 승온속도를 2°C/min로 한다음 질소기류(50 ml/min) 및 공기중에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 중합체의 합성

중합체의 합성에 사용한 단량체의 양, 중합체 내의 단량체의 몰비(mole ratio), 극한점도를 Table 1에 나타내었다. 중합체의 적외선 스펙트럼을 보면 1,690cm⁻¹에 나타나는 카르복실산의 카르보닐띠가 사라지고 1,650cm⁻¹에 아미드의 카르보닐띠가 나타났다. 이것으로 중합반응이 일어났다는 것을 확인할 수 있다.

3-2. 용해성 측정

중합체는 대부분의 비극성인 용매에는 불용이며 NMF, DMF, DMSO 등과 같이 극성인 용매 몇 종류에만 녹았다(Table 2 참조). p-페닐렌디아민을 함유한 중합체는 어떠한 용매에

Table 1. Moles of Monomer, Yield, Mole Ratios of Monomer in Polymer, and Intrinsic Viscosity

Polymer	Diamine	Moles of Monomer ($\times 10^4$)		Yield (%)	Mole Ratios of Monomer in Polymer	Intrinsic Viscosity (dl/g)
		BCCBTD	BCCDPS			
I	p-Phenylene-diamine	10.0	0	88.6		
II		0	13.0	29.5		
III		11.6	5.78	94.2	9.73	
IV		5.78	11.6	53.1	4.04	
V	m-Phenylene-diamine	10.0	0	91.8		0.71
VI		0	13.0	79.1		0.51
VII		8.68	8.68	83.8	2.21	0.46
VIII		5.78	11.6	82.9	0.98	0.57
IX	o-Phenylene-diamine	10.0	0	90.2		
X		0	13.0	17.1		0.56
XI		8.68	8.68	49.0	5.65	0.26
XII		5.78	11.6	26.6	0.74	0.27

도 녹지 않았다. 이것은 중합체가 직선상의 분자구조를 갖기 때문이라고 생각된다. Yang⁶이 합성한 N,N'-(pyromellitoyl)diglycine과 페닐렌디아민과의 중합체는 본 실험에서 사용한 어느 용매에도 녹지 않는다고 보고하였다.

Table 2. Solubility of Polymers

Polymer	Solvent			
	NMP	DMAc	DMF	DMSO
I	×	×	×	×
II	○	○	○	○
III	×	×	×	×
IV	×	×	×	×
V	○	○	○	○
VI	○	○	○	○
VII	○	○	○	○
VIII	○	○	○	○
IX	×	×	×	×
X	○	○	○	○
XI	○	×	×	×
XII	○	○	○	○

○ : soluble, × : insoluble

Abbreviation; DMAc: N,N -dimethylacetamide

DMSO: dimethylsulfoxide

Table 3. Percent Weight Losses of Polymer

Polymer	Temp. (°C)		Temp. (°C)		
	400	500	400	500	600
	in Air		in N ₂ Gas(50ml/min)		
I	7.0	24.6	4.0	14.0	32.1
II	4.0	31.0	3.0	17.0	34.0
III	7.6	27.5	2.4	12.7	29.6
IV	8.5	38.2	3.0	13.0	29.2
V	3.2	17.2	3.0	10.2	29.0
VI	4.7	20.3	1.5	16.7	34.5
VII	5.0	25.7	3.6	14.3	31.7
VIII	4.7	26.8	2.7	14.0	31.0
IX	9.8	21.4	5.3	16.7	33.8
X	26.7	51.4	24.3	38.4	45.7
XI	19.4	29.3	15.0	39.0	49.2
XII	26.0	36.4	17.1	35.0	46.5

3-3. 열중량 분석

합성한 중합체의 TGA 곡선을 Fig. 2, Fig. 3, Fig. 5에 나타내었다. 또한 400°C 이상에서의 무게감량 백분율을 Table 3에 나타내었다.

3-3-1. 1,4-페닐렌디아민을 함유한 중합체

Fig. 2의 TGA 곡선을 보면 질소기류하의 I, III, IV는 비슷한 비율로 분해하는데 비해 II만 BCBTD를 함유한 중합체보다 좀더 낮은 온도에서 분해한다. 이 사실은 질소기류하에서는 BCBTD를 함유한 중합체는 BCDPS의 함량이 열분해 속도에 큰 영향을 주지 않는다는 것을 보여준다. 그러나 공기중에서는 BCDPS와 BCBTD의 공중합체의 경우 BCDPS의 함량이 많을수록 분해속도가 빨라진다. 그 이유는 BCBTD와 p-페닐렌디아민 중합체는 직선상의 분자형태를 갖고 있는데 비해 BCDPS의 C-Si-C의 굽은 분자형태가 분자연쇄에 포함되어 불규칙성이 증가하여 분해가 빨라진다고 생각된다. 그리고 I과 II의 분해속도는 공중합체보다 늦다. 이 사실도 공중합체분자의 불규칙성이 커지기 때문이라고 생각된다. I과 II의 분해속도를 비교해 보면, 질소기류하에서는 BCBTD를 함유한 것이 그렇지 않은 II보다 무게감소율이 낮는데 비해 공기중에서는 16%까지는 I의 감소율이 크다. 이것은 공기에 의한 산화가 I

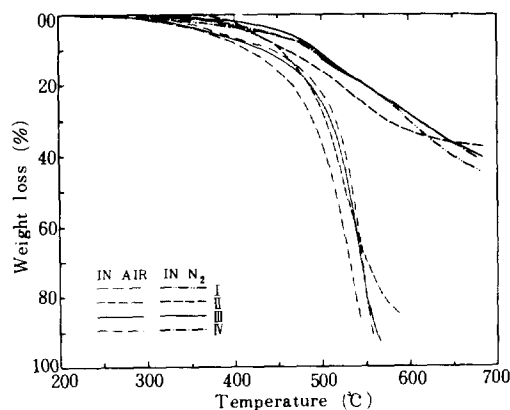


Fig. 2. TGA curve of polymer I, II, III, and IV.

이 더 빠르기 때문이라고 생각된다.

3-3-2. 1,3-페닐렌디아민을 함유한 중합체

Fig. 3에 나타낸 TGA곡선에 의하면 질소기류하의 열안정성은 $V > VII \sim VIII > VI$ 의 순서로 감소한다. 1,4-페닐렌디아민을 함유하는 중합체와는 다르게 BCDPS가 함유되면 분해 속도가 커진다. 그러나 공기중에서는 공중합체의 분해 속도가 커진다. 이것도 앞에 설명한 것처럼 분자구조의 불규칙성에 기인한다고 생각된다. 한편, 1,4-페닐렌디아민을 함유하고 있는 중합체는 무게감소를 20%까지는 II보다 I의 분해속

도가 빠른데 비해 1,3-페닐렌디아민을 함유하고 있는 중합체는 무게감소를 30%까지는 BCBTD를 함유하고 있는 중합체 VI보다 열안정성이 크다. 이와같은 결과는 II와 VI은 초기의 분해 속도가 비슷하지만(Fig. 8)의 분해속도는 V보다 크기(Fig. 7) 때문이라고 생각된다. Fig. 4에는 VIII의 분해하기전 10%분해 후, 25% 분해 후의 적외선 스펙트럼을 나타내었다. 여기서 보면 분해가 될수록 $1,650\text{cm}^{-1}$ 부근의 케톤 및 아미드의 카르보닐기는 없어지는데 $1,780\text{cm}^{-1}$ 과 $1,720\text{cm}^{-1}$ 의 아미드I의 띠는 큰 변화를 보여주지 않는다. 이러한 사실은 분해가 어느 정도 진행되어도 아미드나 케톤결합이 끊어지지만 아미드 결합은 분해가 잘 되지 않는다는 것을 알 수 있다.

3-3-3. 1,2-페닐렌디아민을 함유하는 중합체

1,2-페닐렌디아민을 함유한 중합체에서는 BCDPS의 함량에 따라 분해속도에 많은 차이를 나타낸다(Fig. 5). 질소기류하에서는 IX의 분해속도가 X, XI, XII보다 많이 느리다. 이것은 BCDPS가 중합체의 열분해속도에 많은 영향을 주는데 1,2-위치에 치환되어 있는 중합체 연쇄의 입체장애가 BCDPS가 BCBTD보다 더 크기 때문이라고 생각된다. 공기중에서의 TGA 곡선은 기울기가 큰 곳이 두군데 있다.

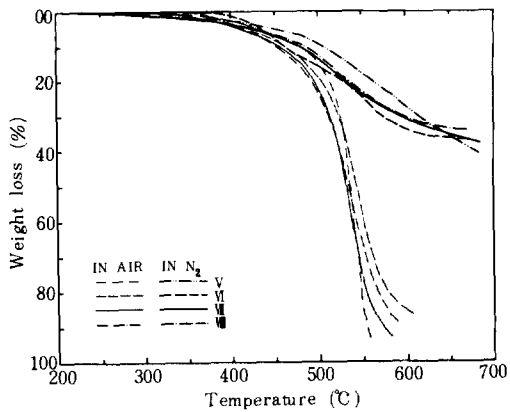


Fig. 3. TGA curve of polymer V, VI, VII, and VIII.

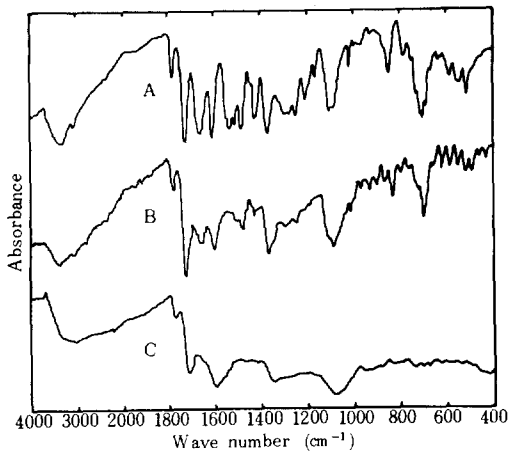


Fig. 4. IR spectra of polymer III (A), and after 10% (B) and 25% (C) degradation.

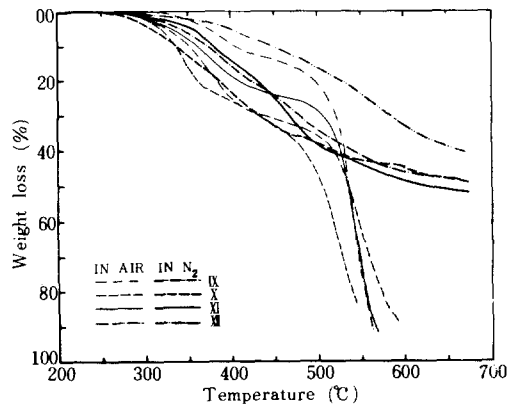


Fig. 5. TGA curve of polymer IX, X, XI, and XII.

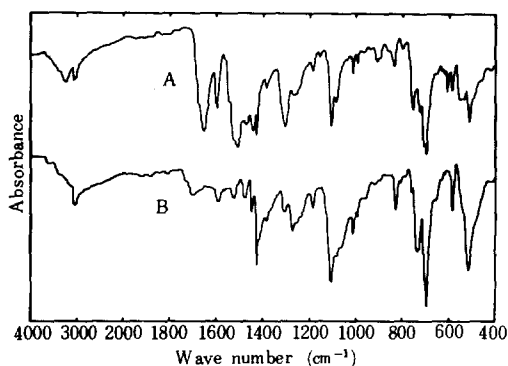


Fig. 6. IR spectra of polymer X (A) and after 20% degradation (B).

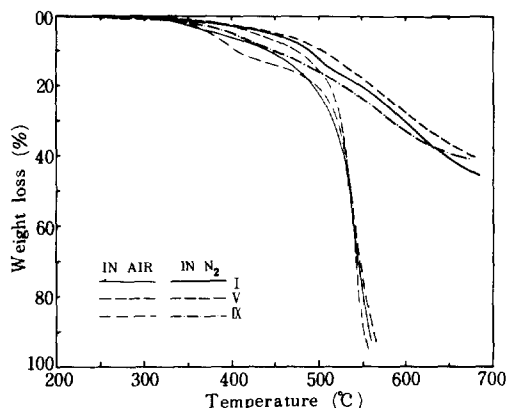


Fig. 7. TGA curve of polymer I, V, and IV.

첫번째의 분해속도가 큰것은 1,2-페닐렌디아민이 쉽게 분해하기 때문이라고 생각되는데 이것은 Fig. 6에 나타낸 적외선 스펙트럼에도 나타나 있다. X의 열분해 전과 20% 열분해 후를 보면 $1,650\text{cm}^{-1}$ 의 아미드의 카르보닐띠가 사라지고 $1,700\text{cm}^{-1}$ 의 카르복실산의 카르보닐 띠가 나타나기 시작하였다.

3-3-4. 페닐렌디아민의 치환위치에 따른 중합체의 TGA의 비교

Fig. 7에 BCBTD와 페닐렌디아민의 중합체의 TGA 곡선을 나타내었다. 여기서 보면 공기 중 및 질소기류하에서 m- > p- > o- 순으로 열안정성이 감소하는데 이것은 Delman 등¹⁰의 실리콘을 함유한 폴리아미드의 TGA 결과와 일치한다. Fig. 8

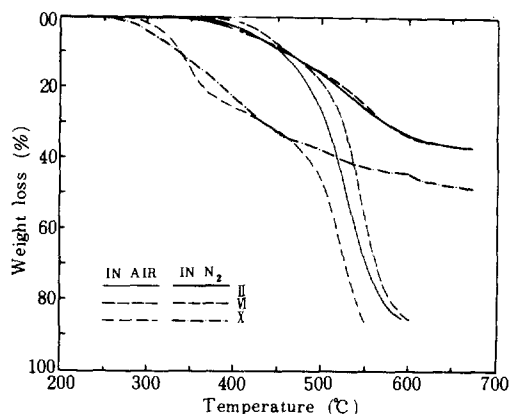


Fig. 8. TGA curve of polymer II, VI, and X.

에 o-, m-, p- 페닐렌디아민 중합체의 TGA 곡선을 나타내었다. 여기서 보면 BCBTD를 함유한 중합체의 결과와 같이 m- > p- > o- 순으로 열안정성이 감소한다. 특히 o-페닐렌디아민을 함유한 중합체는 m-와 p-페닐렌디아민보다 열안정성이 대단히 낮다. 이것은 앞에 설명한 것처럼 중합체 연쇄의 입체장애가 o-페닐렌디아민의 경우에 대단히 크기 때문이라고 생각된다.

4. 결 론

BCDPS 및 BCBTD를 페닐렌디아민과 중합하여 열분해 및 용해성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 공기중 및 질소기류하에서의 내열성은 공중 중합체보다는 단독 중합체가 우수하였다.
2. 페닐렌디아민의 치환위치에 따른 내열성은 m- > p- > o- 순으로 감소하였으며 특히 BCDPS를 함유하는 중합체에서는 o- 위치에 치환된 것이 p-나 m- 위치에 치환된 것보다 훨씬 내열성이 떨어졌다.
3. p- 및 o- 치환 페닐렌디아민의 중합체는 대부분의 용매에는 용해하지 않으나 DMF, NMP, DMSO, DMAc와 같은 용매에 잘 녹았다.

REFERENCES

1. J. R. Pratt and N. J. Johnston, *Polym. Eng. Sci.*, **16**, 309 (1976).
2. N. J. Johnston and R. A. Jewell, *Am. Chem. Soc. Div. Org. Coat. Plast. Chem. Pap.*, **33**, 169 (1973).
3. Von H. Kuckertz, *Die Makromolekulare Chemie*, **98**, 101 (1966).
4. Von G. Greber, *J. Praktische Chem., Band 313*, S461 (1971).
5. N. D. Ghatge and J. Y. Jadhav, *J. Polym. Sci.; Polym. Chem. Ed.*, **21**, 3055 (1983).
6. C. P. Yang, *J. Polym. Sci.; Polym. Chem. Ed.*, **17**, 3255 (1979).
7. M. Maienthal, M. Hellmann, C. P. Haber, L. A. Hymo, S. Carpenter and A. J. Carr, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 6392 (1954).
8. J. R. Pratt and S. F. Thames, *J. Org. Chem.*, **38**, 4271 (1973).
9. H. N. Kovacs, A. D. Delman and B. B. Simms, *J. Polym. Sci.; Part A-1*, **6**, 2103 (1968).
10. A. D. Delman, H. N. Kovacs and B. B. Simms, *J. Polym. Sci.; Part A-1*, **6**, 2117 (1968).