

p-(*p*-Aminobenzamido)Phenyl-*p*-Aminobenzoate를 모노머로 사용한 새로운 폴리아미드의 합성

서 흥 석 · 김 진 일
한양대학교 공과대학 공업화학과
(1987년 10월 6일 접수)

Synthesis of New Polyamides from *p*-(*p*-Aminobenzamido)Phenyl-*p*-Aminobenzoate Monomer

Hong Suck Suh and Jin Il Kim

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

(Received October 6, 1987)

요 약 : *N*-(*p*-아미노벤즈아미도)페닐 *p*-아미노벤조에이트와 방향족 및 지방족 이염기산 클로리드를 용액축중합하여 폴리아미드에스테르테레프탈아미드(PAET), 폴리아미드에스테르숙신아미드(PAESu), 폴리아미드에스테르아디프아미드(PAEAd), 폴리아미드에스테르수베르아미드(PAESb) 및 폴리아미드에스테르세바크아미드(PAESe)를 합성하였다. *N*-(*p*-아미노벤즈아미도)페닐 *p*-아미노벤조에이트는 *p*-아미노페놀과 4-니트로벤조일클로리드로부터 얻은 *N*-(*p*-니트로벤즈아미도)페닐 *p*-니트로벤조에이트를 환원시켜 합성하였다. PAESu, PAEAd, PAESb 및 PAESe의 경우에는 리튬클로리드를 첨가해도 중합도에 영향을 주지 않았으나, PAET의 경우에는 중합시 용매에 리튬클로리드를 첨가함으로써 중합도를 올릴 수 있었다. 열중량분석에서는 PAESu, PAEAd, PAESb 및 PAESe의 경우 400°C 정도의 초기분해온도를 나타내었으며, PAET의 경우 초기분해온도가 540°C로서 매우 우수한 열안정성을 나타내었다.

Abstract : New polyesteramide, poly(amide-ester)terephthalamide (PAET), poly(amide-ester)succinylamide(PAESu), poly(amide-ester) adipamide(PAEAd), poly(amide-ester)suberoylamide (PAESb) and poly(amide-ester) sebacoylamide(PAESe) were synthesized from aromatic (amide-ester)diamine and several dibasic chlorides by solution polycondensation. In the case of PAESu, PAEAd, PAESb and PAESe including aliphatic chains, the degree of polymerization was not affected by the addition of lithium chloride : However, in the case of PAET, the degree of polymerization was greatly affected by addition of lithium chloride. According to thermogravimetric analysis, the decomposition of PAESu, PAEAd, PAESb and PAESe was initiated in the vicinity of 400°C, but PAET showed good thermal stability with initial decomposition temperature of above 540°C.

서 론

근래들어 전방향족 폴리아미드 및 전방향족 폴리에스테르 섬유에 관한 연구가¹⁻³ 큰 관심의 대상이 되었다. 그 이유는 이들 섬유의 탁월한 물성에 기인하는 바, 고강도, 고탄성, 내마모성, 내열성 및 경량성 등의 제반 물성이 우수하기 때문이다. 특히 방향족 환이 파라위치로 연결된 직연쇄 중합체(extended chain polymer)의 경우에는 이들 중합체 분자구조의 기하학적인 이축성(anisometry)에 의해 용해 또는 용융된 액체상태에서 액정(liquid crystal, mesophase)을 형성하게 되며, 이러한 비등방성 중합체 도우프로부터 제조되는 섬유는 중합체 분자들의 섬유축 방향으로의 높은 배향성에 의해 고강도 및 고탄성을 갖는 것으로 알려져 있다.^{4,5} 그러나 이들 중합체는 가공이 어려운 단점을 지니고있어 중합체 분자쇄 중에 유연한 지방족쇄를 도입하든가 방향족 환에 치환기를 도입한 다든가 하는 구조적 변경을 통해서 가공성을 향상시키려는 연구⁶⁻⁸ 또한 활발히 진행되어 왔다.

또한 최근 보고⁹ 된 바에 의하면 HM-50이라는 상품명에 복잡한 구조를 갖는 방향족 폴리아미드 섬유가 개발되었으며, 이 섬유는 등방성 중합체 도우프로부터 직접 방사한 후 고온열연신을 통해 섬유의 물성을 개선시키는 것으로 알려져 있다. 따라서 이는 중합체의 구조적 특성이 섬유가공에 얼마나 큰 영향을 주는가를 보여준 실례라 할 수 있다.

한편 내열성 섬유 등으로 사용하기 위해 아미드결합과 에스테르결합을 중합체 분자쇄에 함께 도입시킨 방향족 폴리아미드-에스테르 중합체에 관한 연구도^{10,11} 진행된 바 있어, 파라아미노페놀과 테레프탈산클로리드를 중축합하거나 4,4-디아미노페닐테레프탈레이트와 테레프탈산 클로리드를 중축합하여 제조되는 중합체에 관한 연구 등이 진행된 바 있다.

따라서 본 연구에서는 다음 구조식($H_2N-C_6H_4-COO-C_6H_4-NHOC-C_6H_4-NH_2$)으로 표시되는 방향족 아미드-에

스테르 디아민 화합물을 중합출발물질로 사용하여, 이 디아민과 방향족 및 지방족 이염기산 클로리드를 중축합하여 새로운 전방향족 및 방향족-지방족 폴리아미드-에스테르 중합체를 제조하였고, 중합체 제조시의 최적조건 및 중합체의 열적 성질, 결정성 등의 제반 특성을 검토하였다.

실 험

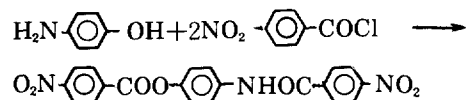
시약 및 시약의 정제

본 실험에서 사용한 원료 및 정제방법은 다음과 같다.

파라-아미노페놀(플루카화학)은 시약급을 그대로 사용하였으며, 파라-니트로벤조일클로리드는 파라-니트로벤조산(플루카화학)을 티오닐클로리드($SOCl_2$)와 반응($80^\circ C$ 에서 5시간)시켜 이를 사염화탄소로 재결정하여 사용하였다. *N,N*-디메틸아세트아미드(알드리치화학)는 칼슘히드라이드(CaH_2)로 탈수시켜 질소기류하에서 진공증류하여 사용하였다. 벤젠, 에탄올, 사염화탄소, *N,N*-디메틸포름아미드, 피리딘 및 시클로헥사논은 시약급(순정화학)을 몰레큘라시브 4A로 탈수시켜 사용하였으며, 리튬클로리드(순정화학)는 $200^\circ C$ 에서 5시간 이상 건조시켜 사용하였다. 테레프탈산클로리드는 시약급(알드리치화학)을 진공증류하여 사용하였으며, 숙시닐클로리드, 아디포일클로리드, 수베로일클로리드 및 세바코일클로리드는 각각의 지방족 이염기산을 티오닐클로리드와 반응시켜($80^\circ C$ 에서 4시간) 만들어 진공증류하여 사용하였다.

단량체의 합성

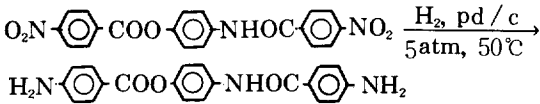
방향족 아미드-에스테르 디니트로 화합물의 합성



교반기, 온도계가 장치된 용량 1 l의 3구플라스

크에 250ml의 *N,N*-디메틸아세트아미드, 43.5ml의 피리딘 및 29.4g(0.27몰)의 파라-아미노페놀을 함께 넣고, 교반하여 용액을 만들었다. 이 용액의 온도를 30℃로 유지시키고 여기에 100g(0.54몰)의 파라-니트로벤조일클로리드를 가하여 1시간 동안 계속 교반하였다. 반응 혼합물에 300 ml의 물을 가하여 생성물을 침전시킨 후 여과하고 건조한 후 *N,N*-디메틸포름아미드로 재결정하여 104g(수율95%)의 생성물을 얻었다.

방향족 아미드-에스테르 디아민 화합물의 합성



앞절에서 얻어진 디니트로 화합물 20g(0.05몰)과 5% Pd/C를 150ml의 에틸아세테이트에 분산시켜 고압반응기에 넣고 50℃ 수소압력 5기압하에서 2시간 동안 반응시켰다. 반응이 완결된 후 여과하여 생성물과 촉매를 회수하고 건조시켰다. 이를 150ml의 *N,N*-디메틸아세트아미드에 용해시킨 후 여과하여 분산된 촉매를 제거하고 300ml의 에탄올을 가하여 생성물을 결정화시킨 후 여과하고 에테르로 세척한 후 진공건조기에서 건조시켜 연황색 결정의 생성물 16.1g(수율 94%)을 얻었다. 이 생성물은 310℃에서 용융되었으며 적

외선 분광분석에 의하면 1660cm⁻¹에서 아미드 C=O, 1725cm⁻¹에서 에스테르 C=O 및 3320cm⁻¹에서 아미드 N-H 신축진동이 나타났으며, 3400cm⁻¹에서 아민의 신축진동이 나타났다(Fig. 1).

또한 핵자기공명 스펙트럼에 의하면 9.92ppm에서 아미드기 프로톤 및 5.85ppm과 6.22ppm에서 아민기 프로톤의 화학이동이 나타났으며, 페닐렌의 프로톤의 화학이동은 6.70에서부터 7.92ppm까지 넓은 범위에서 나타났다(Fig. 2).

중합체의 합성

폴리(아미드-에스테르) 테레프탈아미드의 합성 (PAET)

교반기, 온도계 및 질소유입구가 장치된 용량 1l의 4구 구형플라스크에 250ml(2.69몰)의 *N,N*-디메틸아세트아미드, 5.5g(0.13몰)의 리튬클로리드 및 20.82g(0.06몰)의 디아민 화합물을 넣고 교반하여 균일한 용액을 만들었다. 이 용액의 온도를 40℃로 유지시키고 여기에 15ml(0.18몰)의 피리딘을 첨가한 다음 12.18g(0.06몰)의 테레프탈산클로리드를 일시에 가하여 격렬하게 교반하였다. 반응혼합물은 수분내에 겔상태로 되었으며 이를 1일간 방치하였다. 이 중합혼합물에 과량의 물을 가하여 믹서로 분쇄하고 중합체를 침전시킨 후 여과하였다. 회수된 중합체를 물과 아세톤으로 수회 세척한 후 100℃ 진공건조기에서 12시간 이상 건조시켰다. 얻어진 중합체(28.5g)는 연황색 섬유

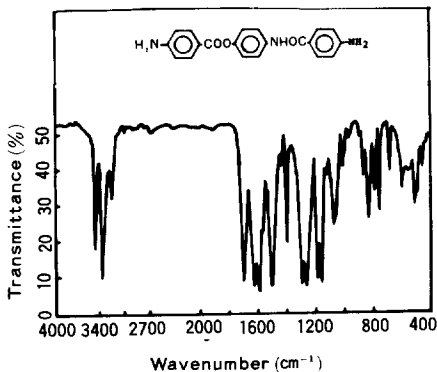


Fig. 1. IR spectra of *p*-(*p*-aminobenzamido)phenyl-*p*-aminobenzoate.

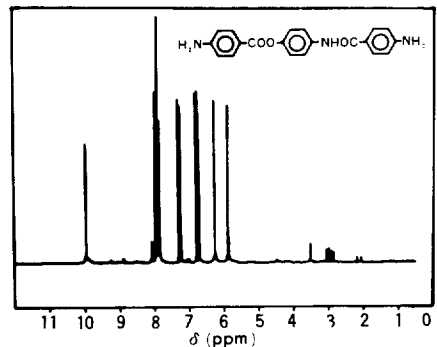


Fig. 2. ¹H NMR spectrum of *p*-(*p*-aminobenzamido)phenyl-*p*-aminobenzoate.

상의 분말이었으며 그 고유점도는 5.12이었다.

폴리(아미드-에스테르)아디프아미드의 합성(PAEAd)

앞절에서와 같은 장치에 250 ml의 *N,N*-디메틸 아세트아미드, 28.47g(0.082몰)의 디아민 화합물을 넣고 교반하여 용액을 만들었다. 이 용액의 온도를 30℃로 유지시키고 여기에 10ml(0.12몰)의 피리딘을 첨가한 다음 15.01g(0.082몰)의 아디포일 클로리드를 가하여 격렬하게 교반하였다. 반응혼합물은 서서히 고점성 용액으로 변하다가 1시간 이상 계속 교반하면 고형물로 변하였다. 이를 상온에서 1일간 방치한 후 앞에서와 같은 방법으로 회수하였다. 회수된 중합체(37.4g)는 연황색 분말이었으며 그 고유점도는 2.18이었다.

PAEAd 이외의 방향족-지방족 아미드-에스테르 중합체의 합성

디아민 단량체를 숙시닐클로리드, 수베로일클로리드 및 세바코일클로리드와 중축합시킨 각 중합체인 PAESu, PAESb 및 PAESE는 PAEAd의 중축합방법과 동일한 방법으로 합성하여 회수되었으며 Table 1에 단량체의 사용량 및 그 고유점도를 나타내었다.

구조분석

합성된 단량체 및 중합체들의 구조확인을 위하여 적외선 분광분석, ¹H-핵자기공명 분광분석 및 원소분석을 실시하였다. 이때 사용된 기기는 적외선 분광분석을 위하여 Perkin-Elmer 735B를 이용하였으며, 핵자기공명 분광분석을 위하여 브루커 AM-200(200MHz)를 이용하였고, 원소분석을 위하여는 Perkin-Elmer 240 DS를 이용하였다.

열분석

합성된 중합체의 열적 특성을 조사하기 위하여 열중량분석기(TGA), 시차열분석기(DTA) 및 시차주사열량계(DSC)를 사용하였으며, TGA는

Perkin-Elmer TGS-2를 사용하여 승온속도 15℃/min으로, DTA는 Shimadzu DT-30 B를 사용하여 승온속도 10℃/min으로, DSC는 Perkin-Elmer DSC-4를 사용하여 10℃/min의 승온속도로 각각 측정하였다.

밀도의 측정

중합체의 밀도를 측정하기 위하여 크실렌과 사염화탄소를 밀도 비율로 혼합하여 채운 밀도구배관을 사용하여 25℃에서 측정하였다.

결정성 측정

X-선 회절강도 곡선은 Rigaku D/MAX-III A X-선 회절장치를 사용하여 측정하였다. 니켈필터를 사용한 CuK α 선을 이용하여 40KV 20mA의 조건에서 2 θ =5°에서 2 θ =40°까지의 회절강도 곡선을 주사속도 2°/min으로 측정하였다.

점도 측정

제조된 중합체의 상대적인 중합도를 평가하기 위하여 대수점성도를 측정하였다. DMAc+4wt.% LiCl 용액에 중합체를 0.5 g/dl로 용해시킨 후 온도 30℃에서 상대점성도를 측정하고 이를 다음식에 의해 산출하였다.

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_{rel}}{C}$$

결과 및 고찰

중합체의 합성

통상적으로 방향족계 폴리아미드는 지방족 폴리아미드와는 달리 용융중축합에 의해 합성하지 않고 용융중축합시 사용되는 이염기산 대신 반응성이 큰 이염기산 클로리드를 사용하여 적절한 용매속에서 디아민과 반응시키는 계면중축합 또는 용액중축합법을 이용하게 된다.¹² 그러나 본 실험에 이용되는 디아민과 이염기산 클로리드와의 중축합에 있어서는 디아민 화합물에 대한 용매로서 이염기산 클로리드를 용해시킨 유기용매와 섞이지 않는 용매를 찾을 수 없었으므로 정상적인 계면중축합을 통해서 중합체를 합성할 수

Table 1. Preparation of PAESu, PAESb and PAESE

Polymers	Moles of Monomer / 1(DMAc)	Inherent Viscosity
PAESu	0.076	1.92
PAESb	0.088	2.31
PAESE	0.088	2.08

없었다. 따라서 본 연구에서는 방향족(아미드-에스테르)디아민 화합물과 여러가지 이염기산 클로리드를 용액중축합하여 중합체를 합성하였다. 이때 사용되는 용매로서는 생성중합체에 대한 용해성이 우수한 3급아미드 용매로서 *N,N*-디메틸아세트아미드, *N*-메틸피롤리돈, *N,N,N',N'*-테트라메틸우레아 및 헥사메틸포스포르아미드 등이 사용될 수 있으나 본 연구에서는 *N,N*-디메틸아세트아미드를 주로 이용하여 중축합하였다. 한편 본 연구에서 합성된 중합체들은 Table 2로 표시되는 중합체들로서 이들의 분자구조는 원소분석, 적외선 분광분석 및 핵자기공명 분광분석을 통하여 확인 하였다. 원소분석에 의한 C, H 및 N 원소들의 중량비는 Table 3에 나타난 바와 같이 계산치와 실측치가 실험오차 범위내에서 잘 일치하였다.

적외선 분광분석에 의하면 1650 cm^{-1} 에서 아미드 카보닐 $\text{C}=\text{O}$, 1725 cm^{-1} 에서 에스테르카보닐 $\text{C}=\text{O}$ 및 3310 cm^{-1} 에서 아미드 $\text{N}-\text{H}$ 의 신축진동이 모든 중합체에서 나타났으며, 지방족쇄를 포함하고 있는 PAESu, PAEAd, PAESb 및 PAESe의 경우에는 2930 cm^{-1} 및 2850 cm^{-1} 에서 메틸렌기의 $-(\text{CH}_2)-$ 의 신축진동이 나타났으며, 지방족쇄가 긴 중합체일수록 메틸렌기의 신축진동의 크기가 상대적으로 크게 나타났다(Fig. 3).

핵자기공명 분광분석(Fig.4)에 의하면 PAET의 경우 방향족환의 프로톤 16개가 7.0 ppm에서부터 8.0 ppm까지 나타났으며, PAESu의 경우 6.8 ppm에서 8.0 ppm까지 벤젠환의 프로톤 12개가 나타났

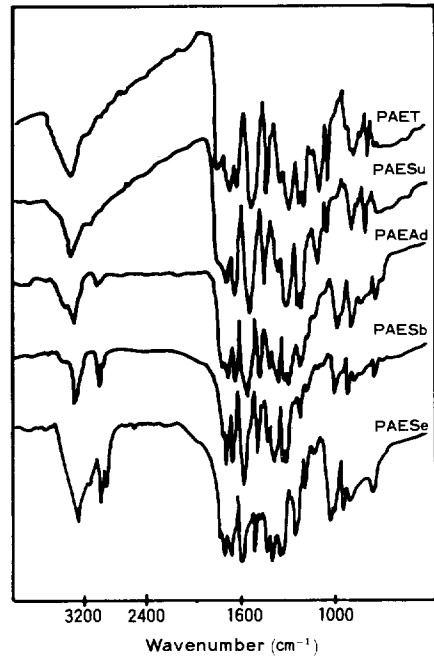


Fig. 3. IR spectra of polymers of PAET, PAESu, PAEAd, PAESb, and PAESe.

고. 2.6 ppm에서 3.0 ppm까지 메틸렌기의 프로톤 4개가 나타났다. PAEAd, PAESb 및 PAESe의 경우에는 6.0 ppm에서 8.5 ppm 사이에서 벤젠환의 프로톤 12개가 공통적으로 나타났으며, 2.9 ppm에서 3.1 ppm 사이에서 카보닐기 인접 메틸렌기의 프로톤 4개가 공통적으로 나타났고, PAEAd의 경우 2.1 ppm에서 메틸렌기의 프로톤 4개가 나타났고 PAESb의 경우 1.6 ppm에서 1.9 ppm까지 메틸렌기의 프로톤 8개가 나타났으며, PAESe의 경우 1.4 ppm에서 1.9 ppm 사이에서 메틸렌기의 프로톤

Table 2. Structure of Synthesized Various Polymers

Monomer	Diacid Chloride	Polymer
$\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$	$\text{ClOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COCl}$	$\text{-(HN-C}_6\text{H}_4\text{-COO-C}_6\text{H}_4\text{-NHOC-C}_6\text{H}_4\text{-NHOC-C}_6\text{H}_4\text{-CO)}_n\text{-}$
	$\text{ClOC-(CH}_2\text{)}_7\text{COCl}$	$\text{-(HN-C}_6\text{H}_4\text{-COO-C}_6\text{H}_4\text{-NHOC-C}_6\text{H}_4\text{-NHOC-(CH}_2\text{)}_7\text{CO)}_n\text{-}$
	$\text{ClOC-(CH}_2\text{)}_8\text{COCl}$	$\text{-(HN-C}_6\text{H}_4\text{-COO-C}_6\text{H}_4\text{-NHOC-C}_6\text{H}_4\text{-NHOC-(CH}_2\text{)}_8\text{CO)}_n\text{-}$
	$\text{ClOC-(CH}_2\text{)}_9\text{COCl}$	$\text{-(HN-C}_6\text{H}_4\text{-COO-C}_6\text{H}_4\text{-NHOC-C}_6\text{H}_4\text{-NHOC-(CH}_2\text{)}_9\text{CO)}_n\text{-}$
	$\text{ClOC-(CH}_2\text{)}_{10}\text{COCl}$	$\text{-(HN-C}_6\text{H}_4\text{-COO-C}_6\text{H}_4\text{-NHOC-C}_6\text{H}_4\text{-NHOC-(CH}_2\text{)}_{10}\text{CO)}_n\text{-}$

Table 3. Elementary Analysis of Polymers

Poly- mers	C		H		N	
	cal'd	found	cal'd	found	cal'd	found
PAET	70.44	70.39	3.98	4.22	8.81	8.80
PAESu	67.13	67.05	4.43	4.65	9.79	9.72
PAEAd	68.27	68.42	5.03	5.39	9.19	9.06
PAESb	69.28	69.13	5.57	5.93	8.66	8.54
PAESE	70.18	70.12	6.04	6.52	8.19	8.11

12개가 각각 나타났다.

중합체의 최적 중합조건

저온용액중중합에 있어서 고중합도의 중합체를 얻기 위해서는 적절한 용매의 선택은 물론이고, 용매에 대한 피반응물의 농도, 산포집제의 첨가량, 용매의 용해력 증가를 위한 첨가제의 사용여부 및 사용량, 교반속도 및 중합온도 등이 적절히 선택되어야만 한다.¹³ 따라서 중합도에 영향을 미치는 이러한 인자들을 변화시켜 최적 중합조건을 검토하였으며, 이들의 구체적 영향은 다음과 같다.

단량체의 농도 및 첨가제

전방향족 중합체인 PAET의 경우 용매에 대한 용해력 증가를 위한 첨가제인 리튬클로리드나 칼슘클로리드를 첨가하지 않은 순수한 DMAc에서는 어떠한 단량체 농도에서도 고유점도(η_{inh})가 3.0 이하로서 비교적 낮은 중합도의 중합체가 얻어졌으나 리튬클로리드의 첨가에 따라 중합도의 급격한 상승을 나타내었다. 이것은 알칼리금속염이 용매의 용해력을 증가시켜 생성중합체의 급속한 고화현상을 억제함으로써 분자쇄의 성장을 돕는 것으로 알려져 있다.¹⁴ PAET의 경우 여러 단량체 농도에서 리튬클로리드의 양을 변화시켜 가면서 생성되는 중합체의 중합도를 비교한 결과 리튬클로리드가 2wt.%일때 최고의 중합도를 나타내었으며, 리튬클로리드의 양을 그 이상 증가시켜도 중합도의 증가현상은 나타나지 않았다(Fig. 5).

또한 단량체의 농도는 9~10wt.% 이상이나 이하에서는 중합도가 감소하는 경향을 나타내었다(Fig. 6).

한편 PAESu, PAEAd, PAESb 및 PAESE의

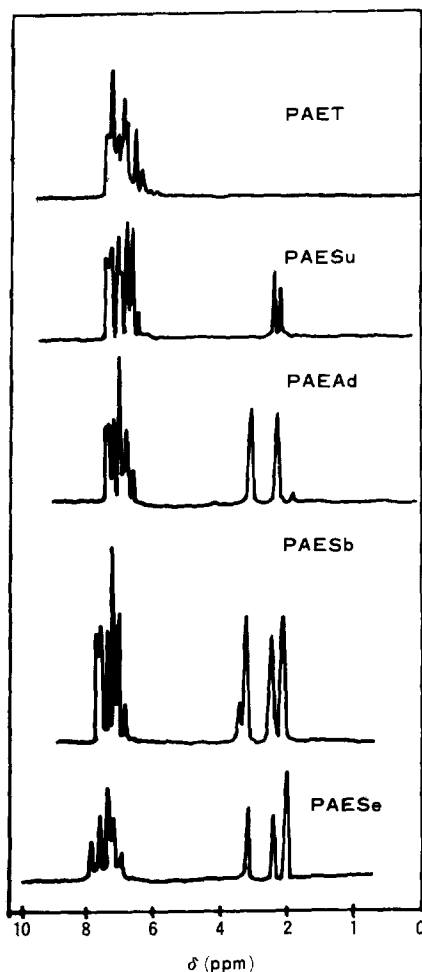


Fig. 4. H-NMR spectra of polymers.

경우에는 리튬클로리드에 의한 중합도의 변화현상이 나타나지 않았으며, 단지 단량체의 농도에 의존하는 중합도의 변화양상을 나타내었다(Fig.7).

산포집제

PAET, PAESu, PAEAd, PAESb 및 PAESE는 중합시 산포집제로서 피리딘을 사용하였다. 이때 피리딘은 부생성물인 염산을 포집하는 역할뿐 아니라 산클로리드의 반응속도를 증가시켜 주는 역할을 하는 것으로 알려져 있다. 따라서 반응계의 반응속도를 빨리 진행시키기 위해서는 피리딘의 영향이 크며, 이에 따라 중합혼합물의 응고가 빨리 일어나는 PAET의 경우 피리딘의 첨가유무

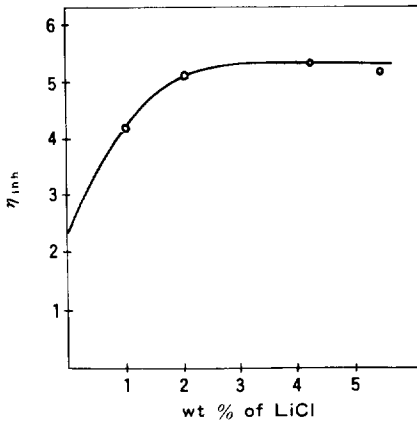


Fig. 5. Effect of LiCl on I. V. of PAET.

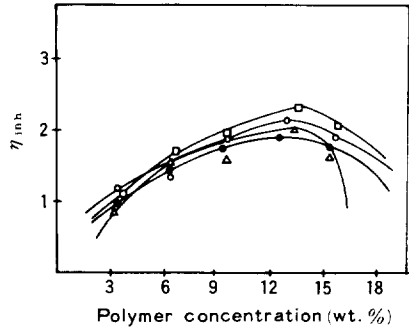


Fig. 7. Effect of polymer concentration on I. V. of PAESu, PAEAd, PAESb and PAESE. Δ : PAESu, \circ : PAEAd, \square : PAESb, \bullet : PAESE

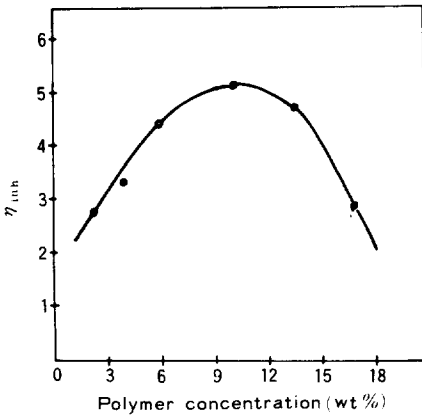


Fig. 6. Effect of polymer concentration on I. V. of PAET.

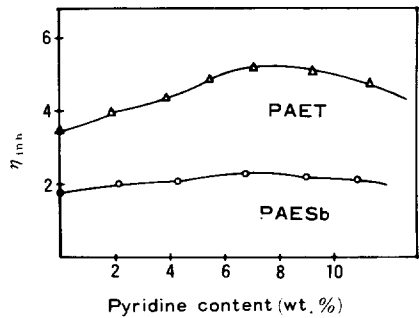


Fig. 8. Effect of acid acceptor on I. V. of polymers.

및 사용량에 따라 생성중합체의 중합도는 민감한 영향을 나타내었다.

한편 반응계의 고형화가 수십분 이상 소요되는 PAESu, PAEAd, PAESb 및 PAESE의 경우에는 피리딘의 첨가에 의한 생성중합체의 중합도에 별다른 영향을 미치지 않았다 (Fig. 8).

중합온도

폴리(파라-페닐렌테레프탈아미드)와 같은 전방향족 폴리아미드의 중합에 있어서는 디아민 단량체의 산화를 억제해 주기 위하여 되도록 낮은 온도에서 중합하는 것이 고중합도의 중합체를 얻을 수 있는 것으로 알려져 있다.¹³ 그러나 PAET, PAESu, PAEAd, PAESb 및 PAESE의 경우에는 30~50°C

사이의 온도에서 고중합도의 중합체를 얻을 수 있었으며, 이와같이 비교적 높은 온도에서 고중합도의 중합체가 얻어지는 것은 단량체 및 생성중합체의 용해성 및 디아민 단량체의 산화에 대한 안정성 등에 기인하는 것으로 판단되었다.

중합체의 밀도 및 용해성

각 중합체 분말의 밀도를 측정한 결과 Table 4와 같은 결과를 나타내었다. 한편 각 중합체를 여러가지 유기용매 및 여러농도의 황산에서의 용해성을 검토한 결과 일반적인 유기용매에는 용해되지 않았으나 DMAc+4wt.% LiCl에서는 지방족쇄를 가지고 있는 PAESu 및 PAEAd, PAESb 및 PAESE는 20wt.% 이상 용해되었으며, 전방향족 중합체인 PAET도 10wt.% 이상이 용해되어 용해성이 우수한 것을 확인하였다. 한편 황산에서의

Table 4. Density of Each Polymer Powder

I.V. and Density Polymers	Inherent Viscosity	Density(g / cm ³)
PAET	5.12	1.39
PAESu	1.92	1.36
PAEAd	2.18	1.35
PAESb	2.31	1.35
PAESE	2.08	1.34

Table 5. Solubility of Each Polymer in Various Solvents

Solvent	DWAc+ 4wt % LiCl	DMAc	THF	m-cresol	DMSO	95% H ₂ SO ₄
PAET	⊙	×	×	×	×	⊙
PAESu	⊙	△	×	△	△	⊙
PAEAd	⊙	△	×	△	△	⊙
PAESb	⊙	△	×	△	△	⊙
PAESE	⊙	△	×	△	△	⊙

⊙ : well soluble ○ : soluble △ : swollen × : insoluble

용해성을 검토한 결과 PAET의 경우 95%의 농도에서는 우수한 용해성을 나타내었으나 수시간 방치하면 점도가 급격히 감소하여 가수분해되었으며, 이러한 결과는 중합체 분자쇄의 에스테르 결합의 강산에 대한 취약성 때문으로 판단되었다. 한편 65% 이하의 황산에서는 불용 또는 팽윤만 되었으며, 65% 이상의 황산에서도 용해성이 좋지 않았다(Table 5).

중합체의 결정성

각 중합체의 X-선 회절강도 곡선에 따르면 2θ = 20.5° 및 2θ = 23°에서 주된 피크를 보였으며 이들 중합체 분말은 결정을 형성하고 있다(Fig. 9).

중합체의 열적 성질

열중량 분석에 따르면 지방족쇄를 가지고 있는 PAESu, PAEAd, PAESb 및 PAESE는 400°C 이상의 초기분해온도를 나타내었으며 전방향족 중합체인 PAET는 540°C 부근에서 처음 분해되기 시작하여 매우 우수한 열적 안정성을 나타내었다(Fig. 10).

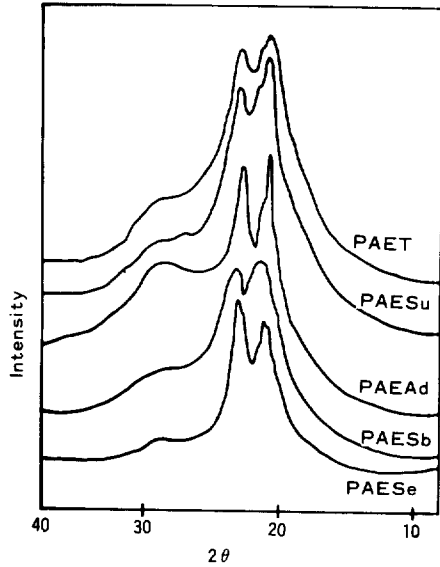


Fig. 9. X-ray diffraction for each polymer.

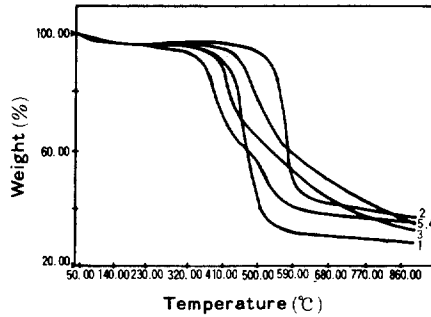


Fig. 10. TGACurve for synthesized polymer(in N₂ gas).

- 1 : PAESE 27.97 %, 2 : PAET 36.21 %, 3 : PAESb 32.55 %, 4 : PAEAd 34.76 %, 5 : PAESu 35.12 %

한편 DSC나 DTA 분석결과 모든 중합체가 1차 및 2차전이에 대한 뚜렷한 양상을 나타내지 않았다.

결 론

본 연구에서는 새로운 방향족(아미드-에스테르)디아민을 합성하고, 이를 방향족 및 여러가지 지방족 이염기산 클로리드와 중축합하여 새로운 전

방향족 및 방향족-지방족 공중합 폴리아미드-에스테르를 합성하고, 이들의 최적 중합조건 및 제반 물성을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. PAET, PAESu, PAEAd, PAESb 및 PAESE는 모두 DMAc를 용매로 사용한 용액중축합에 있어서 비교적 고중합도의 중합체를 얻을 수 있었으며, 전방향족 중합체인 PAET와 지방족쇄를 함유한 중합체들과는 중합조건이 다른 양상을 나타내었다.

2. 생성중합체는 PAESu, PAEAd, PAESb 및 PAESE 모두 400°C 이상의 초기분해온도를 나타내었으며, 전방향족 중합체인 PAET의 경우는 540°C 이상에서 분해되었다.

3. 합성된 중합체들은 모두 전방향족 폴리아미드와 유사한 결정성을 갖는 고결정성 중합체였다.

4. 합성된 중합체들은 95% 이상의 농황산에는 비교적 취약하였으나 리튬클로리드를 함유한 3급 아미드 용매에 대해서 매우 우수한 용해성을 나타내었다.

참 고 문 헌

1. R. S. Lenk, *J. Polym. Sci., Macromol. Rev.*, **13**, 355(1978).

2. S. L. Kwolek, U. S. Pat. 3,671, 542(1972).
 3. B. P. Griffin and M. K. Cox, *Brit. Polym. J.*, **12**, 147(1980).
 4. J. Preston, *Polym. Eng. Sci.*, **15**, 199(1975).
 5. S. L. Kwolek, P. W. Morgan, J. R. Schaeffgen and L. W. Gulrich, *Macromol.*, **10**, 1390(1977).
 6. J. Kyritos and J. Sacco, U. S. Pat. 4,309, 531 (1982).
 7. Y. P. Khanna, E. M. Pearce and D. A. Bini, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **19**, 2801(1981).
 8. A. C. Griffin and S. J. Havens, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.*, **49**, 239(1974).
 9. Teijin, Technical Information on HM-50.
 10. Y. Imai, S. Abe, and M. Ueda, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **19**, 3285(1981).
 11. J. Preston, *J. Polym. Sci. A-1*, **8**, 3135(1970).
 12. P. W. Morgan, *Condensation Polymers: By Interfacial and Solution Methods*, Interscience, New York, 1965.
 13. P. W. Morgan, *Aromatic Polyamids, Chemech.*, May, p.316(1979).
 14. J. R. Schaeffgen, et al., "Rigid Chain Polymers Properties of Solution and Fibers in Ultra High Modulus Fibers", Applied Science Publishers, London, 1979.