

폴리이미드 중합체의 합성과 그 특성에 관한 연구 II. 폴리피로멜리트이미드의 열적성질

안 영 무 · 손 태 원* · 홍 성 일**

한성대학교 의류직물학과 · *한국과학기술연구원 섬유고분자실 · **서울대학교 섬유공학과
(1989년 6월 19일 접수)

Syntheses and Properties of Aromatic Polyimides II. Thermal Properties of Polypyromellitimides

Young Moo Ahn, Tae Won Son,* and Sung Il Hong**

Department of Clothing and Textile, Hansung University, Seoul 136-792, Korea

**Fiber Science Laboratory, KIST, P.O. Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea*

***Department of Textile Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea*

(Received June 19, 1989)

요 약 : 두개의 페닐렌기 사이에 에테르기가 3,3'-, 3,4'- 및 4,4'-의 위치로 연결된 것과 에테르 연결기 없이 *m*-나 *p*-위치로 연결된 벤젠고리만을 갖는 5개의 디아민류를 준비하였고, 이들 5가지 디아민 단량체와 피로멜리트이부수산을 이단계 저온 용액중합에 의해 폴리피로멜리트이미드를 합성하였다. 그결과 합성된 5가지 종류의 중합체의 구조와 이들의 열적안정성, 열분해 활성화에너지 및 용해성등의 성질에 관하여 서로 비교하고 연구하였다.

Abstract : Aromatic polypyromellitimides were prepared in two steps. Pyromellitic dianhydride was added to the solution of an aromatic diamine in aprotic polar solvent, DMF. The reaction was conducted to obtain a viscous prepolymer, and the prepolymer was converted to insoluble polyimide by means of thermal method. Used aromatic diamines were 3,3'-diaminodiphenylether, 3,4'-diaminodiphenylether, 4,4'-diaminodiphenylether, *m*-phenylenediamine, and *p*-phenylenediamine. The 5 polypyromellitimides prepared from the above diamines were investigated for solubility and thermal stability. These polymers were found to have the activation energies of thermal degradation in the range from 38 to 67 Kcal/mol.

서 론

내열성 고분자의 열적안정성과 산화안정성은 본질적으로 고분자쇄 내에 존재하는 벤젠고리나 연결기에 의존한다.¹ 대부분의 경우 연결기는 벤젠고리보다 덜 안정하므로 고분자의 안정성은 주로 이러한 연결기에 의해 결정된다고 할 수 있다. 이미드기는 그 자체가 강직한 고리구조이고 conjugation 되므로 매우 안정하다. 방향족 폴리이미드는 이러한 뛰어난 안정성 때문에 항공분야로부터 의학분야에 이르기까지 광범위하게 용도가 증가되고 있다.²

방향족 폴리피로멜리트이미드는 DMF와 같은 극성용매에서 피로멜리트이무수산과 방향족디아민류의 직접중합에 의하여 전구체인 가용성 폴리피로멜리트아미드산을 합성하고 이를 열적인 방법에 의하여 탈수고리화시켜 얻어진다.

본 연구에서는 두개의 페닐렌기 사이에 에테르기가 3,3', 3,4' 및 4,4'-의 위치로 연결된 디아민³과 에테르 연결기가 없이 *m*-나 *p*-위치로 연결된 벤젠 고리만을 갖는 디아민등의 다섯가지 종류의 단량체를 사용하였다. 이들로부터 합성한 폴리피로멜리트이미드로부터 유연한 에테르기의 존재 혹은 *m*-나 *p*-등의 연결 위치에 관한 열적안정성과의 관계를 연구하여 새로운 폴리이미드의 분자설계에 기초가 되도록 하였다.

실 험

시 약

디메틸포름아미드(DMF) (Aldrich Chem. Co), 피리딘<관동화학> 및 벤젠(Aldrich Chem. Co)은 AR급 시약에 molecular sieve(4Å)를 넣고 수일간 방치하여 수분을 완전히 제거한 후 사용하였다.

m-니트로페놀<동경화성 GR>, *m*-브로모니트로벤젠<Fluka 순도 98% 이상> 및 *p*-클로로니트로벤젠<동경화성 GR>은 더이상의 정제없이 사용직전

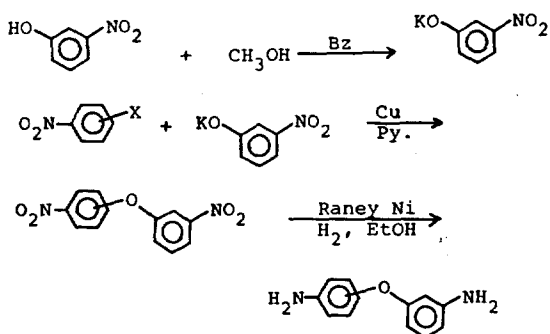
에 분말로 갈아서 사용하였다.

피로멜리트이무수산(PMDA) <동경화성 GR>은 아세트무수산으로 재결정한 후 진공승화시켜 사용하였다.

p-페닐렌디아민(PPD) <Dow Chem. Co>과 *m*-페닐렌디아민(MPD) <Dow Chem. Co>은 진공 증류하여 사용하였다.

단량체의 합성

3,3'-디아미노디페닐에테르(3,3'-APE)의 합성 : 질소주입구, Dean-Stark trap, 온도계가 장착된 500ml 3구 플라스크에 *m*-니트로페놀 0.2mol.(27.8g)과 벤젠 120ml를 넣었다. 질소기류 하에서 교반시켜 주면서 potassium methoxide 0.1mol (14.03g)을 부가하면 붉은 색깔을 띄었다. 온도를 올리면서 물과 벤젠을 공비증류 시키는데 *m*-니트로칼륨염이 폭발성이 있으므로 90℃를 넘지 않도록 주의하였다. 공비증류 시킨 후 나머지 벤젠도 완전히 날려보내서 오렌지색 분말인 *m*-니트로페놀칼륨염을 얻으면 Dean-Stark trap을 제거하고 환류냉각기만 장치하였다. 이어서 *m*-브로모니트로벤젠 0.2mol (40.4g)과 활성구리분말 0.63g을 넣고 110℃에서 15시간 반응시켰다. 냉각된 반응용액을 물에 넣으면 끈적끈적한 고체가 되는데 이를 찬 메탄올로 세척하여 미반응된 니트로벤젠 화합물을 제거하고, 이를 아세톤으로 용해하고 여과 시켜 구리분말을 제거하였다. 과량의 물로 침전을 얻은 후 에탄올로 재결정하였다.



X = 3-Br or 4-Cl

Scheme 1.

위와 같이 얻어진 니트로물을 환원시키기 위해 3,3'-디니트로디페닐에테르(3,3'-NPE) 27.11g을 고압반응기에 넣고 에탄올 110ml와 라니니켈 3g을 넣고 수소압력을 600psi가 되게 하였다.

교반을 시켜주며 온도가 70°C로 되게 하였다. 반응이 진행됨에 따라 반응기내에 수소압력이 떨어지면 계속 충전시켜 주어 수소압력이 변하지 않을때까지 반응시켰다. 이를 여과시켜서 걸정을 얻은후 진공증류하여 정제하였다.

이렇게 합성한 디니트로 및 디아민화합물을 IR 및 NMR로 확인한 결과를 Fig.1과 Fig.2에 나타내었다. Fig.1의 상부그림의 경우 1350과 1500cm⁻¹에서 니트로 피크와 1250cm⁻¹에서 에테르의 특성피크가 나타났다. 하부그림은 3200-3400cm⁻¹부근에서 일차 아민 피크가 보이며 1350 및 1500cm⁻¹의 니트로 피크가 사라졌다. Fig.2의 상부 그림의 경우 7.2~7.75ppm에서 벤젠고리의 proton들이 나타났으며 하부 그림에서는 5.95-6.95ppm에서 벤젠고리의 proton과 4.95ppm에서의 아민피크가 나타났는데 이들의 면적비가 2:1이 되어서 환원반응이 제대로 된것을 확인하였다.

3,4'-디아미노 디페닐에테르(3,4'-APE)의 합성 : 3,4'-APE의 합성 방법은 3,3'-APE의 합성 방법

과 마찬가지로 Williamson반응에 의해 *p*-클로로 니트로벤젠과 *m*-니트로페놀칼륨염을 에테르화시키고, 얻어진 3,4'-디니트로디페닐에테르(3,4'-NPE)를 라니니켈과 수소압력 하에서 환원반응시켜서 완성하였다.^{4,5}

Fig.3과 Fig.4는 3,4'-NPE와 3,4'-APE의 적외선분광 분석과 핵자기공명 분석의 결과이다. 이

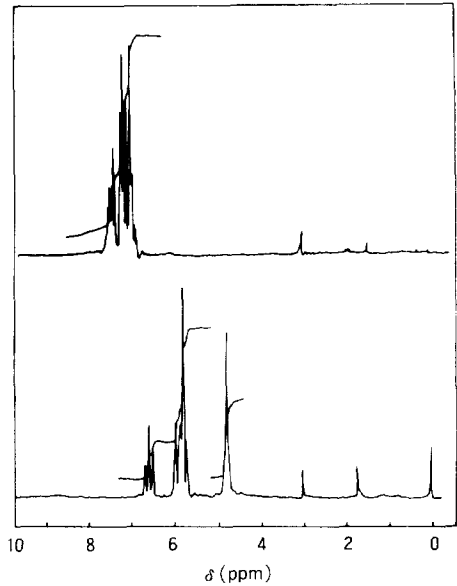


Fig. 2. NMR spectra of 3,3'-dinitrodiphenylether (upper), and 3,3'-diaminodiphenylether (bottom).

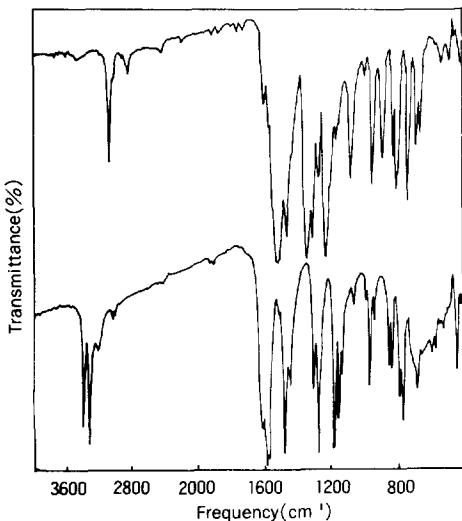


Fig. 1. Infrared spectra of 3,3'-dinitrodiphenylether (upper) and 3,3'-diaminodiphenylether (bottom)

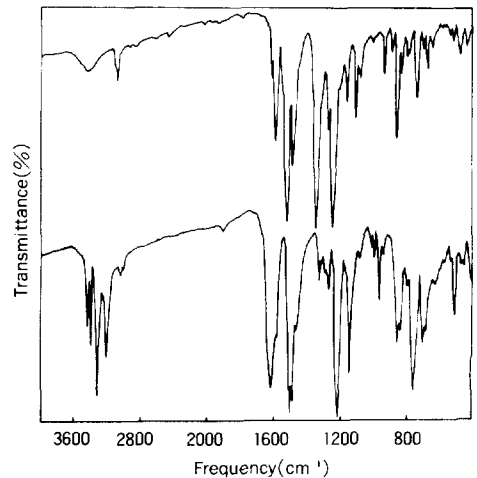


Fig. 3. Infrared spectra of 3,4'-dinitrodiphenylether (upper), and 3,4'-diaminodiphenylether (bottom).

들의 특성 피크와 면적비에 의해 제대로 합성된 것을 확인하였다.

이들 반응개요를 Scheme 1에 나타냈고 Table 1에는 중간생성물과 디아민의 융점과 원소분석 결과치를 나타내었다.

중합체의 합성

폴리피로멜리트이미드의 합성⁶⁻⁹은 DMF용매 내에서 PMDA와 방향족 아민류의 직접중합에 의하여 가용성 폴리피로멜리트아미드산을 합성하

고 이를 열적인 방법에 의해 탈수 고리화 시켜¹⁰ 불용성폴리이미드로 전환시켜 얻어졌다.¹¹

이와같은 중합개요를 Scheme 2에 나타내었으며 이중합 recipe는 Table 2에 나타내었다.

결과 및 고찰

폴리피로멜리트이미드의 열적거동

중합체의 열적안정성¹³은 열중량 분석곡선에 의하여 평가 하였으며 그 결과를 Fig.5에 나타내었다.

여기에서 보면 열에 대한 안정성이 강직한 *p*-페닐렌기를 갖는 PI(Pd)가 가장 높았다. 그다음

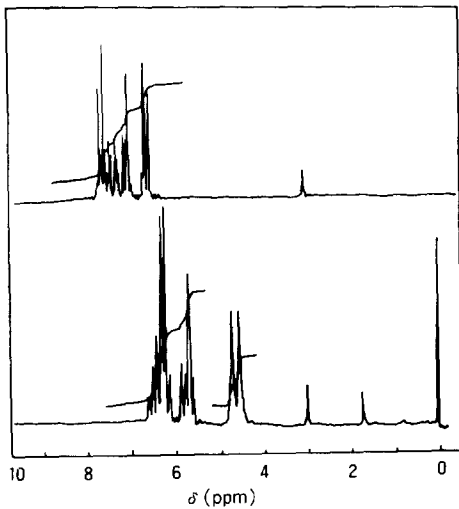


Fig. 4. NMR spectra of 3,4'-dinitrodiphenylether (upper), and 3,4'-diaminodiphenylether(bottom).

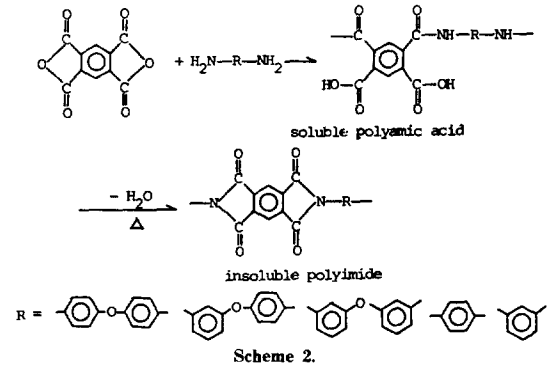


Table 1. Elemental Analyses and Melting Temperatures of Synthetic Compounds

Material	C		H		N		T _m * (°C)
	cal'd	exp'l	cal'd	exp'l	cal'd	exp'l	
3,3'-NPE	55.39	55.4	3.10	3.06	10.70	10.7	140
3,3'-APE	71.90	71.9	6.04	6.09	13.99	13.9	68
3,4'-NPE	55.39	55.4	3.10	3.13	10.70	10.6	135
3,4'-APE	71.98	71.9	6.04	6.07	13.09	14.0	95

*measured by DSC

Table 2. Preparation of Soluble Polypyromelliamic Acids

Polymer	Anhydride	Diamine	Solvent	Solid Content(%)	η _{inh} (dl/g)
PAA(PP)	PMDA	4,4'-APE	DMF	9.0	0.7
PAA(MP)	-	3,4'-APE	-	14.5	0.9
PAA(MM)	-	3,3'-APE	-	22.3	0.5
PAA(Pd)	-	PPD	-	9.0	0.8
PAA(Md)	-	MPD	-	12.0	0.8

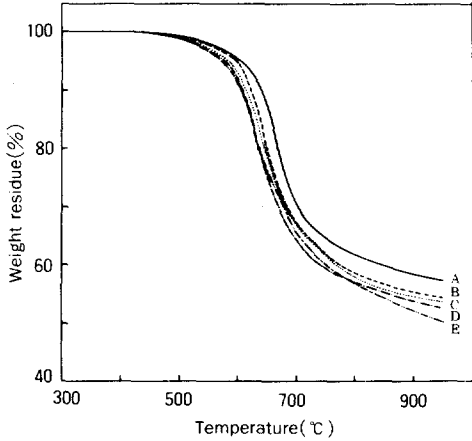


Fig. 5. Thermogravimetric analyses of the polypyromellitimides in nitrogen atmosphere(heating rate 20°C/min): A:PI(Pd), B:PI(Md), C:PI(PP), D:PI(MP), E:PI(MM)

은 분자쇄가 강직하지만 kink를 가지고 있는 PI(Md)가 열적안정성이 있었다. 두개의 벤젠고리 중에 에테르기가 존재하면 열적안정성이 떨어졌다. PI(PP)는 PI(Md)보다 열적안정성이 약간 저하되고 PI(MP)와 PI(MM)은 내열성이 많이 떨어졌다.

Fig.6은 폴리피로멜리트이미드의 열분해 활성화 에너지를 구하기 위하여 5, 10, 15, 20°C/min으로 승온속도를 각각 달리하여 미분 열중량분석 곡선을 얻고 식(1)⁴에서 $\ln(\phi/T^2)$ 과 $1/T$ 의 그래프를 플롯트한 그림이다. 이 직선의 기울기로

$$\ln(\phi/T^2) = -E_a/RT + \text{const.} \quad (1)$$

ϕ : 승온속도

T: 미분 열중량곡선 피크의 온도

R: 기체상수

부터 구한 열분해 활성화에너지를 Varma^{14,15}의 문헌치와 비교하여 Table 3에 나타내었다. 그 결과 E_a 값의 크기는 38~67Kcal/mol 사이에 있었고 그 크기의 순서는 PI(Pd), PI(PP), PI(Md), PI(MP), PI(MM)의 순으로 나타났다.

중합체의 용해성

PAA와 PI의 용해특성을 Table 4와 Table 5에

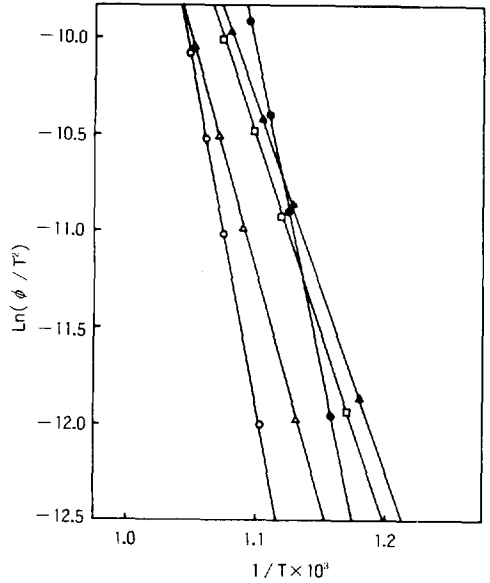


Fig. 6. $\ln(\phi/T^2)$ vs. $1/T$ plot for determining thermal degradation activation energy: ○ PI(Pd), △ PI(Md), □ PI(MP), ▲ PI(MM), ● PI(PP)

Table 3. Activation Energy of Thermal Degradation for Various Polypyromellitimides

Polymer Cord	Ea(Kcal/mol)	
	Exp'l	Varma
PI(PP)	59	-
PI(MP)	40	-
PI(MM)	38	-
PI(Pd)	67	70
PI(Md)	49	41

Table 4. Solubility of Polypyromellitimic Acids in Various Solvents at Room Temperature

Solvent	PAA(PP)	PAA(MP)	PAA(MM)	PAA(Pd)	PAA(Md)
DMAC	++	++	++	++	++
DMF	++	++	++	++	++
DMSO	++	++	++	++	++
NMP	+	+	++	±	+
Py	+	+	+	±	-
m-Cresol	-	-	-	-	-
THF	-	-	-	-	-

++: excellent soluble

+: soluble

±: partially soluble

-: insoluble

Table 5. Solubility of Polypyromel litimides in Various Solvents at Room Temperature

Solvent	PI(PP)	PI(MP)	PI(MM)	PI(Pd)	PI(Md)
H ₂ SO ₄	+	+	+	±	+
Fuming HNO ₃	+	++	++	±	+
AcAn	-	-	-	-	-
CH ₃ COOH	-	-	-	-	-
HCOOH	-	-	-	-	-
DMAC	-	-	-	-	-
DMF	-	-	-	-	-
DMSO	-	-	-	-	-
NMP	-	-	-	-	-
Py	-	-	-	-	-
m-Cresol	-	-	-	-	-

각각 나타내었다. PAA는 DMAC, DMF, DMSO, NMP, Py 등의 극성용매에 대한 용해성이 좋았다. 그러나 PI는 황산이나 fuming 질산과 같은 매우 강한 산에만 녹거나 팽윤될 뿐이며 일반 유기용매에는 용해되지 않았다.

일반적으로 PAA나 PI의 용해성은 벤젠고리 자체만 존재할 경우 보다 에테르기가 존재할 경우에 용해성이 더 낳았다.

결 론

5가지 종류의 폴리피로멜리트이미드를 2단계 저온 용액중합에 의해 합성하고 이들구조와 성질간의 관계에 대하여 연구하였다. 그 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 폴리피로멜리트이미드의 열적안정성은 열중량분석에 의해 비교하였는데 강직한 벤젠고리가 p-위치로 연결된 PI(Pd)가 열적 안정성이 가장 뛰어나고, 벤젠고리 사이의 3,4'-위치에 에테르기를 가진 PI(MP)의 열적 안정성이 가장 떨어졌다.
2. 폴리피로멜리트이미드의 열분해 활성화에너지는 38~67Kcal/mol. 정도이며, PI(Pd)가 가장 크고 PI(MM)이 가장 작은값을 가졌다.
3. 폴리아미드산의 용해성은 극성 유기용매에 좋은 용해성을 갖지만 이미드화된 폴리머는 황산

이나 fuming 질산에만 녹거나 팽윤되었다. 일반적으로 분자쇄가 강직한 것보다 유연한 에테르기가 존재하면 용해성이 향상되었다.

참 고 문 헌

1. C. Arnold, *J. Polym. Sci.:Macromol. Rev.*, **14**, 265(1979).
2. M. I. Bessonov, M. M. Koton, V. V. Kudryavtsev, and L. A. Laius, "Polyimides-Thermally Stable Polymers", ed. by W. W. Wright, 57, Plenum, New York(1987).
3. J. M. Birshein, V. A. Zubkov, I. S. Mioevskaya, V. E. Eskin, I. A. Baranovskaya, M. M. Koton, V. V. Kwdryavtzev, and V. D. Slizkova, *Eur. Polym. J.*, **13**, 375(1977).
4. D. Kumar, *J. Polym. Sci.:Polym. Chem. Ed.*, **18**, 1375(1980).
5. N. D. Ghatge, B. M. Shinde, and U. P. Mulik, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A22**, 1109(1985)
6. A. L. Endrey, U. S. Pat. 3,179,631(1965).
7. C. E. Sroog, A. L. Endrey, S. V. Abramo, C. E. Berr, W. M. Edwards, and K. L. Olivier, *J. Polym. Sci.*, **A3**, 1373(1965).
8. C. W. Tsimpris and K. G. Matham, *J. Polym. Sci.:Polym. Phys. Ed.*, **11**, 1151(1973).
9. G. N: Babu, *Eur. Polym. J.*, **17**, 421(1981).
10. J. A. Kreuz, A. L. Endrey, F. P. Gat, and C. E. Sroog, *J. Polym. Sci. A-1* 2607(1966).
11. Y. M. Ahn, S. I. Hong, C. J. Lee, and T. W. Son, *J. Kor. Soc. Tex. Chem., Eng.* **25**, 8(1988).
12. R. A. Dine-Hart, D. B. Parker, and W. W. Wright, *Br. Polym. J.*, **3**, 226(1981).
13. R. Takatsuka, K. Uno, F. Yoda, and Y. Iwakura, *J. Polym. Sci. :Polym. Chem. Ed.*, **15**, 1905(1977).
14. I. K. Varma, *J. Polym., Polym. Chem. Ed.*, **17**, 703(1979).
15. S. D. Bruck, *Polymer*, **5**, 435(1964).