

NOTE

폴리(2-프탈이미도에틸메타크릴레이트)의 합성과 성질

김우식·홍기현\*·박남규\*·권병규\*\*

경북대학교 고분자공학과 · \*(주)코오롱 기술연구소 · \*\*경북대학교 생물학과  
(1989년 4월 17일 접수)

Synthesis and Properties of Poly(2-phthalimidoethylmethacrylate)

Woo-Sik Kim, Ki-Heon Hong,\* Nam-Kyu Park,\* and Byung-Kyu Kwon\*\*

Dept. of Polymer Science, Kyungpook National Univ., Taegu 702-701, Korea

\*R & D Center, KOLON Industries, Inc, Gumi 730-030, Korea

\*\*Dept. of Biology, Kyungpook National Univ., Taegu 702-701, Korea

(Received April 17, 1989)

서 론

주쇄에 이미드기를 가지는 폴리이미드는 내열성, 내약품성, 전기절연성등이 우수하여 이 고분자의 제조와 물성에 관한 많은 연구가 진행되고 있다.<sup>1,2</sup>

폴리이미드가 물성이 우수한 것은 rigid한 벤젠환과 극성을 가지는 이미드기를 함유하기 때문일 것이다. 그러나 이들을 가지는 비닐중합체는 제조와 성질이 거의 검토되어 있지 않은 상태이다. 다만 본 저자들이 나프탈이미드기를 가지는 비닐중합체를 합성하고 광학적 성질을 검토하고 있는 정도라 하겠다.<sup>3</sup>

본 연구에서는 프탈이미드기를 가지는 새로운 고분자를 합성하고 몇가지 성질을 조사하였다.

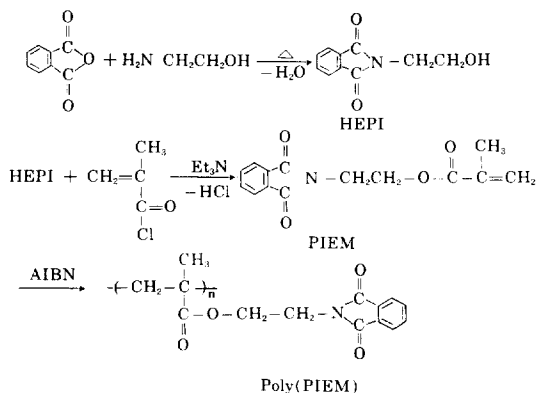
실 험

시 약

에탄올아민과 프탈산무수물은 일급시약을 정제하지 않고 사용하였다. 메타크릴산염화물(Aldrich)

은 증류하여 사용하였고 트리에틸아민, 디메틸포름아미드(DMF), 벤젠, 디옥산, 아세톤 및 테트라히드로퓨란(THF)은 1급시약을 증류하여 사용하였다. 아조비스이소부틸로니트릴(AIBN)은 메탄올로 2회 재결정하여 사용하였다.

폴리(2-프탈이미도에틸메타크릴레이트)의 합성이 고분자를 합성하는 데 이용한 반응식은 다음과 같았다.



N-2-hydroxyethylphthalimide (HEPI)<sup>4</sup>는 다음과 같이 합성하였다. 냉각기를 장치한 100ml의 플라스크에 프탈산무수물 11.97g(0.081mole)과 에탄올아민 5.8ml(0.096mole)를 넣고 210℃에서 3시간동안 교반하면서 반응시켰다. 반응된 혼합물을 증류수로 재결정하고 건조하여 생성물 10.7g(수율 69%)을 얻었다. 융점은 128~129℃였다. 문헌에서의 융점은 126~127℃였다.<sup>4</sup>

2-phthalimidoethylmethacrylate (PIEM)은 Schotten-Baumann 반응에 의해 다음과 같이 합성하였다. 냉각기를 장치한 200ml의 플라스크에 HEPI 7.5g(0.04mole), 트리에탈아민 7ml, 및 아세톤 120ml를 넣은 뒤에 5℃에서 교반하면서 20ml의 아세톤으로 희석한 메타크릴산염화물 5.2g(0.05mole)을 적하깔때기를 통하여 2시간에 걸쳐 떨어트렸다. 염화물을 떨어트린후에도 동일한 온도로 유지하면서 16시간 교반하였다. 반응시킨 혼합물중에 생성된 염을 여과하여 제거하고 여액의 용매를 증발시킨 뒤 얻어진 고체를 에탄올-아세톤(1/1 : v/v) 혼합용매로 재결정하여 흰색의 결정 6.2g(수율 61%)을 얻었으며 융점은 97~98℃였다.

Poly(PIEM)은 PIEM을 다음과 같이 라디칼중합하여 얻었다. DMF 12ml에 PIEM 1.5g( $5.8 \times 10^{-3}$ mole)과 단량체에 대해 0.4 또는 0.95mole%의 AIBN을 녹인 것을 ampoule에 넣고 30분간 질소를 치환시킨 후 중합관을 봉하고 48시간 동안 60℃에서 가열하였다. 중합을 끝낸 후 내용물을 다량의 메탄올에 천천히 떨어트려 생성된 중합체를 침전시켜 여과하고 건조하였다. 얻어진 중합체는 1.23g(수율 82%)이었다. 다른 용매를 사용한 PIEM의 중합도 마찬가지로 방법으로 하였다.

#### 측 정

수소핵자기공명 스펙트럼은 Bruker-wp-80-SY-NMR Spectrometer로 측정하였고 적외선스펙트럼은 Bio-Rad Digilab Division FTS 20/80 Spectrophotometer로 측정하였다. 형광스펙트럼은 용매로 THF를 사용하여 Shimadzu Model RF-

500 Spectrophotometer로 실온에서 측정하였다. 이 경우에 단량체와 고분자(반복단위)의 농도는  $1 \times 10^{-6}$ M였다. DSC thermogram은 Perkin Elmer DSC-2 Differential Scanning Calorimeter를 사용하여 질소기류하에서 시료 5mg을 사용하여 승온속도 10℃/min로 측정하였고 TGA thermogram은 Perkin Elmer TGA-2 Thermogravimetric Analyzer를 사용하여 공기중에서 DSC thermogram과 마찬가지로 조건에서 측정하였다. Inherent viscosity는 DMF를 용매로 사용하여 0.25g/dl의 농도에서 30℃에서 Ubbelohde 점도계로 측정하였다.

## 결과 및 고찰

### Poly(PIEM)의 합성

단량체 PIEM은  $1327\text{cm}^{-1}$ 에서 vinyl기의 C-H 면내굽힘진동과  $964\text{cm}^{-1}$ 에서 C-H면외굽힘진동<sup>5</sup>의 피이크를 나타내었으나 poly(PIEM)은 이 피이크를 나타나지 않았다. Fig. 1의 (a)는 PIEM의 핵자기공명스펙트럼을 나타낸 것이고 (b)는 poly(PIEM)의 핵자기공명스펙트럼을 나타낸 것이다. (a) 스펙트럼의 화학적이동과 피이크면적비로부터 PIEM의  $\delta 1.95(3\text{H})$ 의 피이크는 PIEM의 메틸기의 수소로,  $\delta 4.05(2\text{H})$ 와  $\delta 4.45(2\text{H})$ 의 피이크는 PIEM의 pendant기의 에틸렌기의 수소로,  $\delta 5.60(1\text{H})$ 과  $\delta 6.15(1\text{H})$ 의 피이크는 비닐기의 메틸렌기의 수소로,  $\delta 7.90(4\text{H})$ 의 피이크는 프탈이미드의 벤젠환의 수소로 각각 동정되었다. 또 (b) 스펙트럼의 화학적이동, 피이크의 면적비 및 (a)스펙트럼을 참조하여 poly(PIEM)의  $\delta 0.7$ 부근의 피이크는 메틸기의 수소로,  $\delta 1.7$ 부근의 폭넓은 피이크는 주쇄의 메틸렌기의 수소로,  $\delta 4$  부근의 pendant기에 포함된 에틸렌기의 수소로,  $\delta 7.8$ 부근의 피이크는 프탈이미드의 벤젠환의 수소로 각각 동정되었다.

Table 1은 PIEM의 용매와 개시제 AIBN의 양에 따른 중합수율과 점도를 나타낸 것이다.

Table 1에서 보는 바와 같이 AIBN의 양에 따른 중합수율은 큰 차이가 없었지만 용매에 따른 중합수율은 상당한 차이가 있었다. AIBN의 양에 따른 inherent viscosity는 약간의 차이가 있었다. Inherent viscosity는 모든 용매에서 작은 값으로 관측되었다. 따라서 앞으로 분자량이 큰 poly(PIEM)을 제조하기 위해서는 PIEM의 중합을 더 검토하여야 할 것이다.

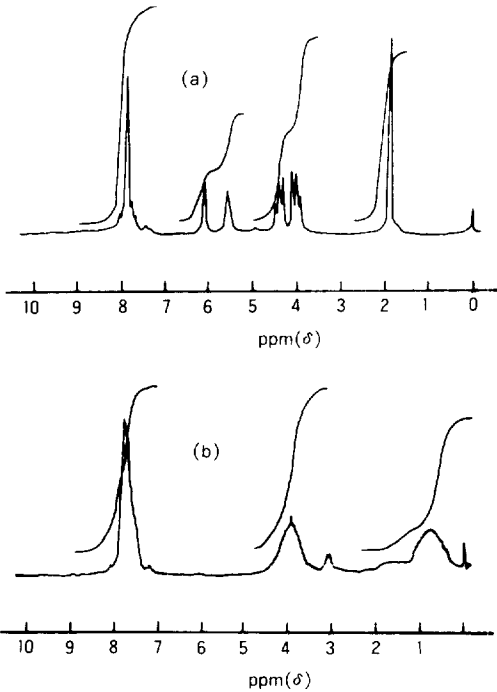


Fig. 1. NMR spectra of PIEM(a) in  $CDCl_3$  and poly(PIEM)(b) in  $CD_3SOCD_3$ .

Table 1. Polymerization of PIEM<sup>a</sup> at 60°C for 48hr

Polymerization Solvent	AIBN mole %	Yield (%)	$\eta_{inh}^b$
DMF	0.95	82	0.16
DMF	0.40	73	0.19
THF	0.40	53	0.14
Benzene	0.40	52	0.20
Dioxane	0.40	68	0.17

<sup>a</sup> 1.5g of PIEM in 12ml of each solvent was polymerized.

<sup>b</sup> 0.25g/dL in DMF at 30°C.

### Poly(PIEM)의 성질

THF를 용매로 사용하고 농도를  $1 \times 10^{-6}M$ 로 하여 측정된 PIEM의 형광스펙트럼과 poly(PIEM)의 형광스펙트럼은 여기에 나타내지는 않았지만 PIEM과 poly(PIEM)는 마찬가지로 315nm와 350nm부근에서 발광 band를 나타내었다. 일반적으로 단량체는  $1 \times 10^{-6}M$  정도의 묽은 농도에서는 excimer를 형성하지 못하는데 이 농도에서 단량체 PIEM의 형광스펙트럼과 poly(PIEM)의 형광스펙트럼이 동일하였으므로 poly(PIEM)은 excimer를 형성하지 못하는 것으로 판명되었다. 폴리스티렌이 excimer를 형성하는데<sup>6,7</sup> poly(PIEM)이 excimer를 형성하지 못하는 것은 이미드기의 두개의 카보닐기의 입체장애와<sup>8-10</sup> 카보닐기가 전자를 당기기 때문일 것이다.

Fig. 2는 poly(PIEM)의 DSC thermogram을 나타낸 것이고 Fig. 3은 poly(PIEM)의 TGA thermogram을 나타낸 것이다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 135°C 부근에서의 작은 피이크는 이 고분자의 유리전이온도라 생각할 수 있지만 확인되지 않았다. 약 240°C 부근에서 시작하여 285°C 부근에서 정점을 이루는 폭넓은 피이크는 이 고분자의 열분해온도에 해당하는 것으로 생각된다. 이 피이크를 열분해온도로 동정하는 것은 Fig. 3의 TGA thermogram에서 열 분해온도와 일치하기 때문이다. 이소탁틱폴리스티렌이 240°C의 용점

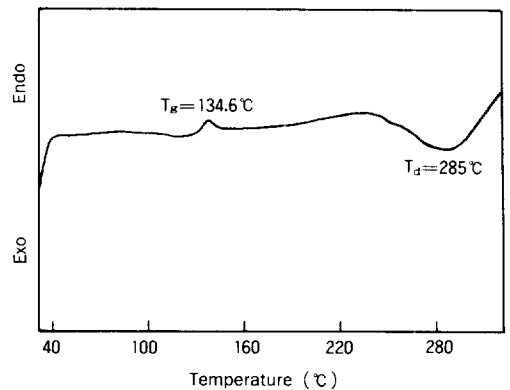


Fig. 2. DSC thermogram of poly(PIEM).

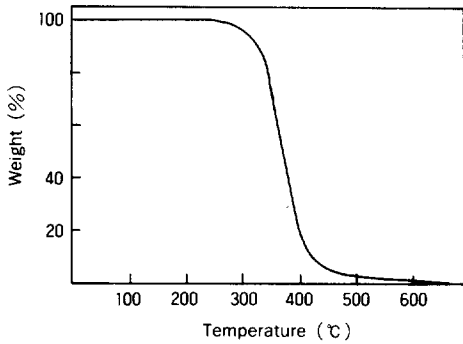


Fig. 3. TGA thermogram of poly(PIEM).

을<sup>11</sup> 가지는 것으로 보아서 poly(PIEM)을 이소타틱화 한다면 보다 높은 열분해온도를 가질 것으로 예상할 수 있다.

### 결 론

에탄올아민과 프탈산무수물로 부터 히드록시에틸프탈이미드를 69%수율로 합성하였고 이 이미드와 메타크릴산염화물을 반응시켜 2-프탈이미도메틸메타크릴레이트를 71%수율 합성하였다. 이 단량체를 라디칼중합하여 폴리(2-프탈이미도메틸메타크릴레이트)를 제조하였다. 본 연구조건에서 제조한 고분자는 inherent viscosity가 0.14~0.20 이었고 THF용매중에서 excimer를 형성하지 않았으며, 약 240°C 부근에서 초기 열분해온도를 나타내었다.

### 참 고 문 헌

1. S. E. Delos, R. K. Schellenberg, J. E. Smedley, and D. E. Kranbuehl, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 4295(1982).
2. K. L. Mittal, "Polyimides", Vol. 1 and 2, Plenum Press, New York, 1984.
3. W. S. Kim, D. H. Oh, and K. H. Seo, *Polymer Communications*, **29**, 108(1988).
4. J. H. Billmann and E. E. Parker, *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 761(1943).
5. R. B. Seymour and C. E. Carraher, Jr., "Polymer Chemistry", Marcell Dekker, New York and Basel, p131, 1981.
6. L. J. Basile, *J. Chem. Phys.*, **36**, 2204(1962).
7. R. Lumry, S. S. Yanari, and F. A. Bovey, *Nature*, **200**, 242(1963).
8. T. Nakahila, S. Ishizuka, S. Iwabuchi and K. Kojima, *Makromol. Chem. Rapid Comm.*, **1**, 437(1980).
9. J. B. Birks, "Photophysics of Aromatic Molecules", Interscience, New York, 1970, Chap. 7.
10. T. Ishii, T. Handa, and S. Matsunaga, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **17**, 811(1979).
11. F. Rodriguez, "Principles of Polymer Systems", McGraw-Hill, Singapore, p38, 1983.