

## 1,3-Bis(*p*-carboxyphenyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane을 함유하는 새로운 폴리아미드의 합성과 성질

이 수 민<sup>†</sup> · 김 기 수 · 박 경 택

한남대학교 이과대학 화학과

(1995년 9월 16일 접수)

### Synthesis and Characterization of New Polyamides Containing 1,3-Bis(*p*-carboxyphenyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane

Soo-Min Lee<sup>†</sup>, Kie-Soo Kim, and Kyoung-Taek Park

Department of Chemistry, Han Nam University, 133 Ojung-Dong, Taejeon 300-791, Korea

(Received September 16, 1995)

**요약:** 본사슬에 실리콘을 함유하는 새로운 방향족 폴리아미드를 실페닐렌/실록산기 함유 단량체와 스피로아세탈을 비롯한 다양한 방향족 단량체와의 축합중합으로 합성하였다. 이때 사용된 실페닐렌/실록산 함유 단량체는 1,3-bis(*p*-chlorocarbonylphenyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane (DMCL)였다. 합성된 이들 중합체의 구조는 FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR 그리고 원소분석으로 하였으며 열적 성질은 DSC와 TGA로 측정하였다. 합성된 중합체들의 용액점성도는 0.21~0.69 dL/g였으며 DMF, DMAc, DMSO 그리고 NMP와 같은 극성 용매에 용해되는 성질을 가졌다. 중합체의 녹음전이온도( $T_m$ ), 초기분해온도(IDT) 그리고 10% 질량손실온도( $T_{10}$ )는 각각 196~282°C, 352~415°C 그리고 394~464°C였다. 고광각 X-ray 회절(WAXD) 실험 결과 PAS 시리즈 중합체는 반결정형의 구조를 소유하는 것으로 판명되었다.

**ABSTRACT:** New aromatic polyamides having silicon moieties in the main chain were prepared by polycondensation reaction of silphenylene/siloxane-containing monomer with spiroacetal and other aromatic monomers. The silphenylene/siloxane-containing monomer type employed was 1,3-bis(*p*-chlorocarbonylphenyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane (DMCL). The structures of these polymers were determined by FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR and elemental analyses. Their thermal properties were characterized by DSC and TGA. The polymers had inherent viscosities in the range of 0.21~0.69 dL/g. These polymers were readily soluble in various polar solvents such as DMF, DMAc, DMSO and NMP. The melting transition ( $T_m$ ), initial decomposition (IDT) and 10% weight loss temperatures ( $T_{10}$ ) of these polymers were detected over the temperature range of 196~282°C, 352~415°C and 394~464°C, respectively. The structures of PAS series as determined by WAXD indicated that they were found to be semicrystalline.

**Keywords:** polyamide, silphenylene-siloxane polymer, silicon polymer.

#### 서 론

전방향족 폴리아미드는 우수한 열안정성과 고강도,

고탄성의 기계적성질을 갖는 대표적인 고성능 엔지니어링 플라스틱으로써 그 이용이 점차 확대되고 있다. 그러나 이 계열의 중합체들은 유리전이온도( $T_g$ )와

녹음전이온도 ( $T_g$ )가 높고 특정용매에만 제한적으로 용해되기 때문에 이를 용융하거나 용해하여 원하는 형태로 가공하는 데 많은 어려움이 있다.<sup>1-3</sup>

이러한 고성능 고분자재료가 갖는 특징이자 단점인 고용점, 난용성의 문제점을 해결하기 위해 기존의 재료가 갖는 고유의 물성이나 기계적 성질을 그대로 유지하면서 용매에 대한 용해도를 높이거나 전이온도를 낮추어 가공성을 증대시키고자 하는 노력이 많이 진행되고 있다. 이러한 목적으로 행해지는 대표적인 분자설계방법의 하나로써 고분자의 주사슬에 헤테로원자나 유연기를 도입하는 방법은<sup>4,5</sup> 강직봉 형태의 경질고분자 (rigid polymer) 주사슬에 탄소대신에 헤테로원자인 Si, B, P, F, S, O 등을 치환시킴으로써 그 결과 주사슬의 강성 (rigidity)을 감소시키거나, 유연성을 부여하고, 쌍극자모멘트 유발 등의 효과를 유도하여 중합체의 용해도와 전이온도를 변화시킬 수 있다.

이들 헤테로원자 중에서 탄소원자와 가장 유사한 구조를 갖는 실리콘원자를 이용할 경우, 직선형 방향족 중합체의 구조를<sup>6</sup> 변화시키고 특히 실록산기 (-Si-O-Si-)는 중합체의 사슬 내부에서 가소제의 역할을 하여 전이온도를 낮출 수 있게 한다. 또한 결합에너지<sup>7,8</sup> 측면에서 고려해 볼 때 탄소-탄소 (C-C)의 결합보다 실리콘-탄소 (Si-C)와 실리콘-산소 (Si-O)의 결합에너지가 높기 때문에 이 결합을 갖는 중합체가 열분해 또는 열산화에 있어서 보다 더 안정함을 예측할 수 있다. 이러한 특성 이외에도 실리콘을 함유하는 중합체들은 우수한 전기절연성, 낮은 온도의 존성, 양호한 산식투과성, 유리나 실리콘 기판에 우수한 접착성 등을 가지고 있다.<sup>9-11</sup> 이처럼 실리콘원자가 중합체의 주사슬에서 헤테로원자로 쓰였을 경우 이를 포함한 고성능 고분자의 용해도를 높일 수 있을 뿐만 아니라 전이온도를 낮추어 가공성을 증대시키고, 열분해온도가 높아져 열안정성이 개선될 수 있음을 예측할 수 있다.

본 연구에서는 고성능 고분자재료의 가공성을 높이는 시도으로써 중합체 본래의 우수한 기계적 및 화학적 성질을 유지하면서 가공에 유리하도록 적당한 용점이나 용해도를 갖는 새로운 소재를 개발하고자 하였다. 이를 위해서 디페닐렌-실록산기를 갖는 단량체와 다양한 방향족 디아민과의 중합을 시도하여 새로운

형태의 방향족 폴리이미드를 합성하였다. 그리고 이들 중합체의 구조변화가 결과적으로 용해도나 전이온도 등에 어떤 영향을 미치는가를 조사하고 더욱 우수한 물성과 가공성을 지니는 새로운 소재를 개발하기 위한 기초자료를 얻고자 하였다.

## 실 험

시약 및 기기. 에테르는 수소화칼슘 ( $\text{CaH}_2$ )으로 건조시킨 후 증류하였고, 염화티오닐과 피리딘은 감압증류하여 사용하였다. 단량체의 합성에 이용한 *p*-bromotoluene, dichlorodimethylsilane, pentaerythritol, 4-nitrobenzaldehyde과 방향족 단량체로서 1,4-phenylenediamine (PPDA), 1,3-phenylenediamine (MPDA), benzidine (PBDA), oxydianiline (BODA), 1,5-naphthalenediamine (NPDA), 4-aminophenylsulfone (SODA) 등은 Aldrich제 특급 시약을 정제하지 않고 바로 사용하였다. 이외에 언급하지 않은 시약들은 각 제조사의 1급시약을 문헌에<sup>12</sup> 따라 각각 정제하여 사용하였다. 합성된 단량체와 중합체의 구조확인에는 Bio-Rad FT-IR spectrophotometer, Bruker 300 MHz  $^1\text{H-NMR}$  spectrometer 등을 이용하였고 원소분석은 Perkin-Elmer Model-240 C/H/N analyzer로 하였다. 중합체의 열적 거동과 안정성은 Du Pont 9900, 950S, 951 시리즈의 differential scanning calorimeter (DSC)와 thermogravimetric analyzer (TGA)를 이용하였다. 또 중합체의 결정구조 확인에는 Rigaku Geiger Flex D-Max X-ray diffractometer (Ni-filtered,  $\text{CuK}\alpha$ ;  $\lambda=1.540 \text{ \AA}$ )를 이용하였으며, 중합체의 분자량은 Ubbelohde형 점도계를 이용하여 용액 점성도 (inherent viscosity, IV)를 구했다. 단량체의 녹는점은 Fisher-Johns melting point apparatus를 이용하여 확인하였다.

### 단량체의 합성.

1,3-Bis(*p*-tolyl)-1,1,3,3-tetramethylsiloxane (DMDM): 500 mL 용량의 반응플라스크에 마그네슘 12.15 g (0.5 mol), 무수에테르 200 mL, 그리고 *p*-bromotoluene 85.5 g (0.5 mol)의 혼합물을 3시간 동안 교반, 환류시킨 다음 무수에테르 100 mL와 dichlorodimethylsilane 105 g (0.81 mol)의 용액을

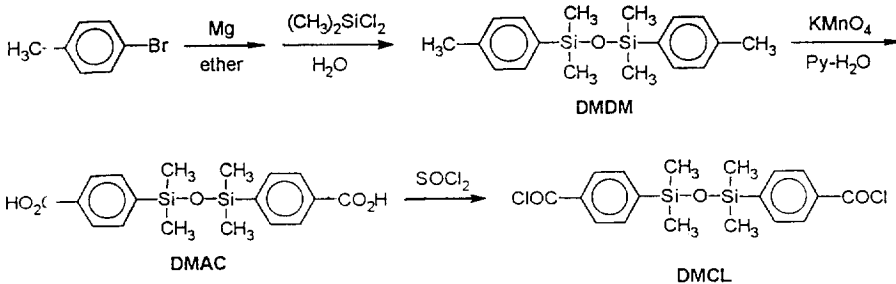
2시간 동안 적하기면서 교반하고 12시간 동안 환류하였다. 반응혼합물을 여과하고 에테르 150 mL로 염을 씻어 모액과 합쳤다. 이렇게 하여 얻은 *p*-tolyl dimethylchlorosilane의 용액에 무수에테르 100 mL를 첨가하고 용액이 중성이 될때까지 물로 씻어 이량체를 합성하고 무수황산마그네슘으로 건조시킨 다음 진공증류(140°C/0.2 mmHg)하여 1,3-bis(*p*-tolyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane (DMDM) 32 g을 얻었다. 두 단계에 걸친 반응의 전체 수득률은 64%였다. FT-IR (KBr pellet,  $\text{cm}^{-1}$ ): 705, 828, 1249 (Si-CH<sub>3</sub>); 1033 (Si-O-Si). <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>, ppm): 0.27 (s, 12H, Si-CH<sub>3</sub>); 2.20 (s, 6H, Ar-CH<sub>3</sub>); 7.10(d, 4H, Ar-H ortho to Si); 7.20 (d, 4H, Ar-H ortho to CH<sub>3</sub>). Anal. Calcd for C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>O<sub>Si<sub>2</sub></sub> (314.57): C, 68.76; H, 8.34. Found: C, 68.88; H, 8.33.

1,3-Bis(*p*-carboxyphenyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane (DMA): 1 L 용량의 반응플라스크에 DMDM 30 g (0.095 mol), 물 100 mL, 그리고 피리딘 200 mL의 혼합용액을 물중탕에서 95°C의 온도로 환류시키면서 과망간산칼륨 130.2 g을 서서히 첨가한 다음, 다시 3시간 동안 환류시켰다. 이때 반응하지 않은 과량의 과망간산칼륨을 메탄올 300 mL를 가하여 분해시키고 여과한 다음 여과물을 따뜻한 물로 씻어서 얻은 여과액을 모액과 합쳤다. 혼합물 속에 존재하는 과량의 피리딘을 활성탄으로 처리하여 제거한 후 그 여과액을 묽은 염산으로 산성화하여 침전물을 모으고 다시 탄산나트륨 수용액으로 용해시킨 다음 활성탄, 묽은 염산으로 처리하고 생성된 침전물이 중성이 될때까지 물로 씻은 후 에탄올로 재결정하

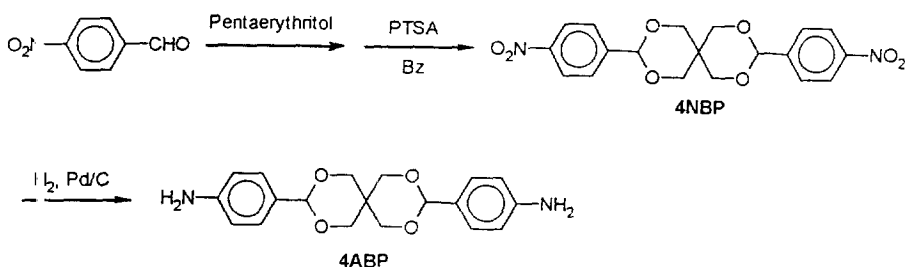
여 1,3-bis(*p*-carboxyphenyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane (DMAC) 20.1 g을 얻었다. 수득률은 67%였으며 이 화합물의 녹는점은 243~247°C였다. FT-IR (KBr pellet,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3400~2300(COOH); 1682 (C=O); 1287, 830, 791 (Si-CH<sub>3</sub>), 1076 (Si-O-Si). <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, ppm): 0.33 (s, 12H, Si-CH<sub>3</sub>); 7.62 (d, 4H, Ar-H ortho to Si); 7.95 (d, 4H ortho to COOH). Anal. Calcd for C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub>Si<sub>2</sub> (374.10): C, 57.72; H, 5.92. Found: C, 57.92; H, 5.92.

1,3-Bis(*p*-chlorocarbonylphenyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane (DMCL): 500 mL 용량의 반응플라스크에 DMAC 20 g (0.032 mol)과 염화티오닐 234 mL의 혼합물을 용액이 맑아질 때까지 8시간 동안 환류시킨 후 과량의 염화티오닐을 상온에서 감압 증류하여 제거하고 *n*-헥산으로 재결정한 후 건조시켜 순수한 1,3-bis(*p*-chlorocarbonylphenyl)-1,1,3,3-tetramethyl disiloxane (DMCL) 12 g을 얻었다. 수득률은 57%였으며 이 화합물의 녹는점은 56°C였다. FT-IR (KBr pellet,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1780, 1750 (carbonyl C=O); 1200, 880, 820 (Si-CH<sub>3</sub>), 1000 (Si-O-Si). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, PPM): 0.37 (s, 12H, Si-CH<sub>3</sub>); 7.40 (d, 4H, Ar-H ortho to Si); 7.97 (d, 4H, Ar-H ortho to COCl). Anal. Calcd for C<sub>18</sub>H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (411.43): C, 52.55; H, 4.90. Found: C, 53.10; H, 4.88.

4,4'-Dinitrodibenzalpentaearythritol (4NBP): Dean-Stark trap이 장치된 250 mL 용량의 반응플라스크에 pentaerythritol 6.8 g (0.05 mol), *p*-nitrobenzaldehyde 15.12 g (0.1 mol), 벤젠 100 mL, 그리고



Scheme 1



Scheme 2

*p*-toluenesulfonic acid 0.5 g의 혼합물을 5시간 동안 환류 시키면서, Dean-Stark trap을 통해 이론량에 가까운 물을 제거한 후 용매를 반 정도 증발시켜서 용액을 냉각시킨 후 이때 생성된 침전물을 여과하였다. 다시 생성물을 뜨거운 물로 씻고 여과하여 순수한 4,4'-dinitrodibenzalpentaaerythritol (4NBP)를 얻었다. 수득률은 72% 이었으며 이 화합물의 녹는점은 234~235 °C였다. FT-IR (KBr pellet, cm<sup>-1</sup>): 2800~3000 (CH); 1610, 1520 (Ar C-C); 1520, 1340 (NO<sub>2</sub>); 1470~1490 (-CH<sub>2</sub>-); 1410 (tert. CH); 1240, 1200, 1110, 1070, 1020 (spiro C-O). <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, ppm): 3.7~4.9 (m, 8H, 4-CH<sub>2</sub>-); 5.7 (s, 2H, spiro CH); 7.7 (m, 8H, Ar-H). Anal. Calcd for C<sub>19</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (402.36): C, 56.72; H, 4.51; N, 6.96. Found: C, 56.87; H, 4.62; N, 6.98.

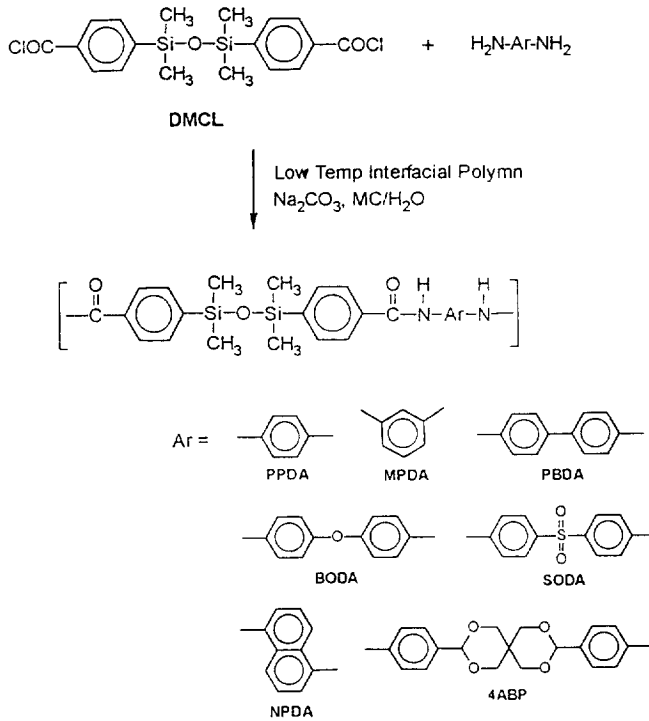
4,4'-Diaminodibenzalpentaaerythritol (4ABP):  $\gamma$ -Butyrolactone 150 mL, 4NBP 10.27 g (30 mmol), 그리고 Pd/C (10%) 0.5 g의 혼합물을 가압수소반응기에 넣고 약 10 psi의 수소압을 가하여 더 이상의 수소가 첨가되지 않을 때까지 교반하며 반응시켰다. 더 이상의 수소가 첨가되지 않아 반응이 종료되면 반응혼합물을 여과하여 Pd/C를 제거한 후 그 여과액에서 용매를 증발시켜 얻은 농축된 생성물을 뜨거운 에탄올에 부어 용해시키고 다시 여과한 후 여과액을 차가운 물에 부어 침전을 생성시켰다. 이때 생성된 침전물을 에탄올로 재결정하여 정제하고 건조시켜 4,4'-diaminodibenzalpentaaerythritol (4ABP)를 얻었다. 수득률은 71%였으며 이 화합물의 녹는점은 165~169 °C였다. FT-IR (KBr pellet, cm<sup>-1</sup>): 3320, 3410 (NH<sub>2</sub>); 1470, 1490 (-CH<sub>2</sub>-); 1410 (tert. CH); 1220, 1175, 1155, 1110, 1070, 1050

(spiroacetal C-O); 1610, 1520 (Ph C=C). <sup>1</sup>H-NMR (DMF-d<sub>7</sub>, ppm): 3.4~4.7 (m, 8H, -CH<sub>2</sub>-); 5.2 (s, 4H, NH<sub>2</sub>); 5.4 (s, 2H, spiro -CH-); 6.4~7.2 (m, 8H, Ar-H). Anal. Calcd for C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (342.39): C, 66.65; H, 6.48; N, 8.18. Found: C, 66.88; H, 6.65; N, 8.36.

중합체의 합성. 주사슬에 실페닐렌-실록산기를 함유한 중합체들은 합성된 염화이산물과 스피로아세탈을 포함하는 디아민을 비롯한 다양한 방향족 디아민과의 0°C에서 저온계면중합 (low-temperature interfacial polymerization) 방법으로 합성하였다. 이들 중합체는 Scheme (3)의 경로를 따라 합성하였으며 대표적인 저온계면촉합중합 방법은 다음과 같고 모든 중합체는 같은 조건하에서 얻었으므로 PAS07의 경우만 기술한다.

교반장치를 갖춘 500 mL 용량의 둥근바닥 플라스크에 4ABP 3.42 g (10 mmol)과 물 75 mL에 용해시킨 탄산나트륨 1.06 g (10 mmol)의 용액을 섞어 얼음조에서 0°C를 유지하면서 교반하였다. 이때 생긴 현탁액에 염화메틸렌 120 mL에 DMCL 4.11 g (10 mmol)을 용해시킨 용액을 가하고 같은 온도에서 30분간 거세게 교반시킨 후 과량의 메탄올에 부어 침전을 생성시키고 여과한 뒤에 물과 아세톤 그리고 염화메틸렌으로 순차적으로 씻었다. 이어 합성된 중합체를 DMAc에 용해시키고 그 용액을 과량의 아세톤에 부어 침전을 생성시키고 여과하여 감압하에서 건조시켜 중합체 PAS07을 얻었다. 이 중합체의 수득률은 77% (5.2 g)였다. FT-IR (film, cm<sup>-1</sup>): 3290 (N-H); 1600 (C=O); 1470~1490 (CH<sub>2</sub>); 1410 (tert. CH); 1220, 1175, 1155, 1110, 1070, 1050 (C-O); 1610, 1520 (ph. C=C). <sup>1</sup>H-NMR

1,3-Bis(*p*- arboxyphenyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane을 함유하는 새로운 폴리아미드의 합성과 성질



Scheme 3

(DMSO-*d*<sub>6</sub>, ppr.) : 0.3 (s, 12H, silyl-CH<sub>3</sub>); 3.6~4.4 (m, 8H, -(CH<sub>2</sub>-); 4.6~4.9 (m, 2H, -CH-); 7.3~8.3 (m, 16H, Ar-H). Anal. Calcd for C<sub>37</sub>H<sub>40</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub>Si<sub>2</sub> (680.90 : C, 65.27; H, 5.92; N, 4.11. Found : C, 65.4%; H, 5.88; N, 4.18.

### 결과 및 고찰

본 연구에서 합성된 단량체는 Scheme 1과 2의 경로를 따라 합성하였으며 이들의 구조는 각 합성단계마다 FT-IR 및 <sup>1</sup>H-NMR, 그리고 원소분석과 화합물의 녹는점과 끓는점 등의 측정으로 확인하였다. DMCL은 *p*-bromotoluene과 dichlorodimethylsilane의 Grignard 반응으로 염화물을 생성시킨 후, 물에 의한 가수분해반응으로 이량체인 DMDM을 합성하고 다시 산화시켜 DMAC를 얻은 다음 이를 염화티오닐로 염소화시켜<sup>13</sup> 합성하였다. 스피로아세탈을 함유하는 방향족 디아민 단량체로서 4ABP는 *p*-nitrobenzaldehyde를 출발물질로 하여 pentaerythri-

tol과 산촉매 축합반응으로 니트로 치환체를 갖는 고리화합물을 만들고, 이를 다시 금속촉매 하압수소 환원반응으로 얻었다.<sup>14</sup> 이들 단량체의 합성단계별 수득률은 57~72% 정도로 비교적 양호했으며 화합물의 녹는점과 끓는점도 문헌치와 근사했다. 또 원소분석에서도 실험값이 적정오차 범위내에서 계산값과 거의 일치하는 결과를 보여주어 목표로서는 단량체가 합성되었음을 확인하였다.

실페닐렌-실록산기를 포함하는 단량체 DMCL과 스피로아세탈을 비롯한 다양한 방향족 디아민과의 저온계면중합 방법으로 각각의 폴리아미드 PAS 시리즈를 식 3의 경로를 통해 얻었다. 이들 중합체의 합성반응 조건은 모두 0°C에서 30분 동안 기계교반기를 약 5000 rpm의 회전속도로 교반하여 계면중합하였다. 합성된 중합체의 구조는 FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼 및 원소분석 등으로 확인하였으며 이들 중합체중에서 디페닐렌 에테르와 실리칸단위를 동시에 함유하는 중합체 PAS04의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼을 보면 0.3 ppm에서 Si-CH<sub>3</sub>의 프로톤 (12H)에 기인한 피

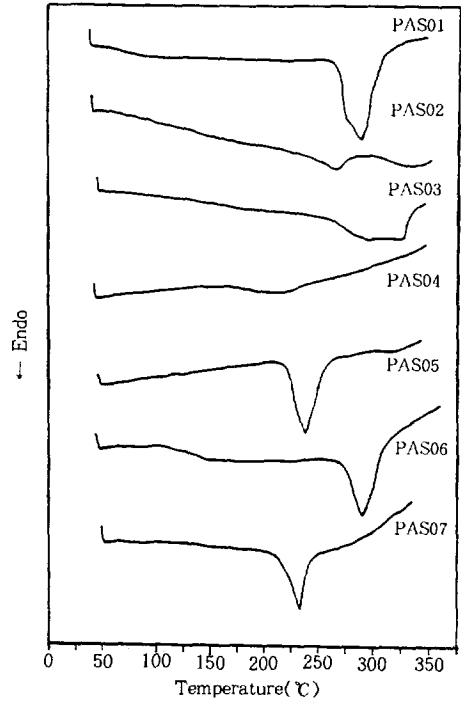
**Table 1.** Polymerization Conditions, Yields, and Inherent Viscosities of Polyamides (PAS01-07)

Polymers	Diamines	Polymerization conditions (°C/Hr)	Yield (%)	IV <sup>a</sup> (dL/g)
PAS01	PPD/	0/0.5	83	0.69 <sup>b</sup>
PAS02	MPD/	"	79	0.42
PAS03	PBD/	"	85	0.22
PAS04	BOD/	"	69	0.21
PAS05	SOD/	"	79	0.34
PAS06	MPD/	"	72	0.35
PAS07	4ABF	"	77	0.38

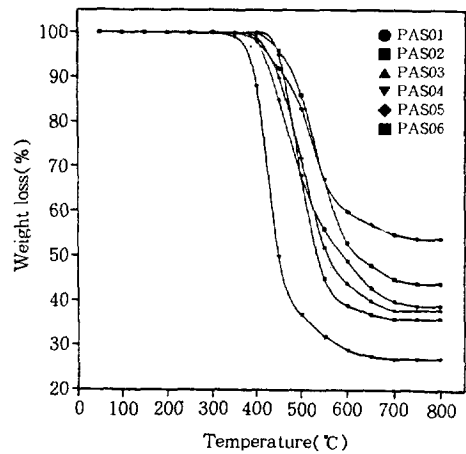
<sup>a</sup>: Measured at concentration of 0.5 g/dL in NMP at 25°C.  
<sup>b</sup>: Measured at concentration of 0.5 g/dL in DMAc at 25°C.

이크가 단일선으로, 7.2~8.2 ppm에서 방향족고리의 프로톤(16H)에 기인한 피크가 다중선으로 10 ppm에서 이차아민의 프로톤(NH, 2H)에 기인한 피크가 단일선으로 나타나고 이들 피크면적의 적분 비가 반복단위내 프로톤의 비와 일치함으로써 중합체의 구조를 확인하였다. 이들 중합체의 합성결과를 요약하여 Table 1에 나타내었는데 중합반응에서의 수득률은 69~85%로 비교적 양호했지만 용액점성도는 0.21~0.69 dL/g으로써 전반적으로 낮은 중합도를 보였다. 이러한 낮은 중합도는 중합반응의 조건을 보다 적절화 시켜 개선할 수 있을 것으로 사료된다. 합성된 중합체의 용액점성도 값을 방향족 디아민 단량체를 기준으로 비교하면 PPDA)MPDA)4ABP)NPDA 등의 순서였다.

경질중합체의 주사술에 실페닐렌-실록산을 도입한 방향족 폴리아미드들은 실리콘이 유연기으로써 작용함은 물론 분자사슬의 극성을 유발하여 유기용매에 대한 용해도가 증가하였다. 이들 중합체들은 방향족 디아민 단량체의 구조에 비교적 크게 영향을 받지 않고 N,N-dimethylacetamide (DMAc), dimethylsulfoxide (DMSO), N,N-dimethylformamide(DMF), N-methylpyrrolidone (NMP) 등의 용매에 양호한 용해도를 보여주었다. 그러나 이들 중합체 중 PAS03, 05, 06이 PAS01, 02, 07보다 비교적 높은 용해성을 보여주었다. 결과적으로 이러한 중합체의 화학구조의 변화는 기존의 전방향족 중합체들이 갖는 단점인 용매의 제한성 및 난용성의 문제를 해결할 수 있는 방법으로 여겨진다.



**Fig. 1.** DSC thermograms of polyamides (10 °C/min, N<sub>2</sub>).



**Fig. 2.** TGA curves of polyamides (20 °C/min, N<sub>2</sub>).

합성된 실리콘 함유 폴리아미드의 열적성질과 열안정성을 조사하기 위해 DSC와 TGA기기를 이용하였다. 이들 중합체의 DSC와 TGA곡선을 Fig. 1, 2에 보여

**Table 2.** Thermal Properties of Silicon-Containing Polyamides

Poly-mer	Monomers	Diamines	$T_g$	$T_m$	IDT <sup>a</sup>	$T_{10}^b$	RW <sup>c</sup> at 800°C
PAS01	DMCL	PPDA	—	280	415	450	36
PAS02	"	MPDA	—	265	404	467	44
PAS03	"	PBDA	—	270	396	445	38
PAS04	"	NPDA	—	196	366	412	27
PAS05	"	BODA	—	225	360	445	54
PAS06	"	SODA	136	282	372	410	39
PAS07	"	4-ABP	—	245	352	394	35

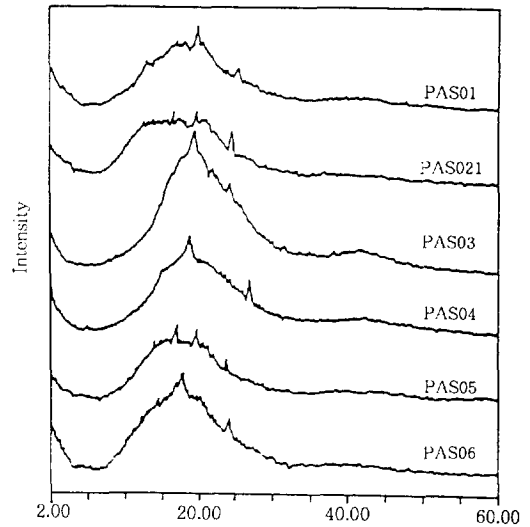
<sup>a</sup>: IDT=initial decomposition temperature.

<sup>b</sup>: 10% weight loss temperature.

<sup>c</sup>: RW=residual weight %.

주었으며 이들 데이터로부터 얻은 각 중합체의 전이온도와 분해온도를 정리하여 Table 2에 나타내었다. 이들 중합체의 DSC 곡선을 볼 때 대부분이 녹음전이 온도만을 관찰할 수 있었으며 사용된 방향족 디아민 단량체의 구조에 따라 196~282°C의 범위를 가졌다. NPDA를 단량체로 하는 PAS06의 경우는 직선성이 깨진 단량체의 구조 때문에 유리전이온도가 136°C에서 관찰되었다. 이들 중합체의 녹음전이온도를 방향족 디아민 단량체의 구조에 따라 분류하면 NPDA)PPDA)PBDA)MPDA)4ABP)SODA)BODA의 순서로써 고분자 주쇄에 강직성을 부여할 수 있는 구조일수록 높은 전이온도를 갖는 성향을 보여주었다. 전체적으로 볼때 이들 중합체의 녹음전이 온도는 고성능고분자인 방향족 폴리아미드와 비교해 볼때 상당히 낮은 값으로서 이것은 방향족 중합체의 주사슬에 삽입된 실페닐렌-실록산 단위가 유연기로서 작용하여 중합체의 전이온도를 낮춘 결과를 보여주는 것이다.

중합체의 TG 곡선을 통해 구한 IDT 값을 기준으로 하여 열안정성을 평가할 때, 이들 중합체의 IDT는 352~415°C의 범위로서 이들 중합체가 낮은 중합도를 가지고 있음에도 불구하고 높은 열안정성을 나타내었다. 각각의 IDT 값을 비교하여 얻어진 중합체의 열안정성 순서는 PAS01)PAS02)PAS03)PAS06)PAS04)PAS05)PAS07로써 반복단위 내의 상대적인 실리콘 함유율이 증가할수록 높은 값을 나타내었다. 또한 공단량체인 방향족 디아민의 구조에



**Fig. 3.** WAXD diffractograms of prepared polyamides.

따른 중합체의 열안정성을 비교할때 PPDA)MPDA)PBDA)NPDA)BODA)SODA) 4-ABP의 순서로 헤테로 원자를 포함하지 않고 방향족 고리뿐만 아니라 디아민들이 상대적으로 높은 열안정성을 보여주었다. 이미 본 연구진들은 주사슬에 실페닐렌기를 포함하는 방향족 폴리아미드를 합성하여 보고한 바 있다.<sup>14,15</sup> 이들 두 종류의 중합체를 비교해 볼 때, 실페닐렌-실록산기를 갖는 중합체는 실페닐렌기의 중합체보다 유리전이온도는 100°C 정도 낮고, IDT는 3~10°C 정도 높은 열적 성질을 지닌다. 따라서 중합체의 주사슬에 실페닐렌-실록산기의 도입은 실페닐렌기의 경우에 비해 열안정성의 커다란 저하없이 전이온도를 더욱 낮추어 주는 결과를 가져다 줄 것으로 기대된다. 이 계열의 중합체들은 X-선회절 실험의 관측결과, 회절양상이 다소 약하지만 이들이 결정구조를 지니고 있음을 확인할 수 있었으며 이들 중합체의 고풍각 X-선회절 그림을 Fig. 3에 나타내었다. 이러한 결과는 실페닐렌계 방향족 중합체가 무정형의 회절양상을 보이는 것과 대조적인데, 컴퓨터로 모델링한 실페닐렌-실록산기의 -Ph-O-Si-Ph- 구조는 전체적으로 직선형에 가까운 형태를 취하고 있다. 따라서 이러한 구조가 중합체의 결정성과 사슬간의 밀도를 더욱 증진시키는 원인으로 작용할 것이라고 생각된다.

결 론

주사슬에 실페닐렌-실록산기를 갖는 DMCL 단량체와 스피로아세탁을 포함한 다양한 방향족 디아민과의 저온계면중합이 의해 새로운 형태의 방향족 폴리아미드를 69~83%의 수득률로 합성하였다. 합성된 중합체들은 DMA, DMF, DMSO, NMP 등의 유기용매에 용해되는 특성을 보여주었으며, 이들의 용액 점성도는 0.21~0.69 dL/g였다. DSC와 TGA를 통한 이들 중합체의 열분석에 의하면 녹음전이온도는 196~232°C의 범위였으며 초기분해온도 (IDT)는 352~415°C, 80°C에서의 잔존질량은 27~54%로 열안정성이 우수하였다. 합성된 폴리아미드의 결정화도를 알아 보기 위해 X-선회절 실험을 한 결과 합성된 중합체는 약한 결정구조를 지니고 있었다. 결론적으로 고용점 및 난용성인 방향족 폴리아미드의 주사슬에 헤테로원자와 유연기의 역할을 동시에 할 수 있는 실페닐렌-실록산단위를 삽입시킴으로써 적당한 용점과 용해도 그리고 열안정성을 지닌 중합체들이 합성되었다.

감사의 글: 본 연구논문은 1993년도 한남대학교 교비연구비에 의해 수행되었으며 이에 감사를 표합니다.

참 고 문 헌

1. P. E. Cassidy, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A15**(7), 1435 (1981).
2. R. B. Seymour and G. S. Kirshenbaum, eds., "High Performance Polymers: Their Origin and Development", Elsevier, New York, 1986.
3. J. P. Critchley, G. J. Knight, and W. W. Wright, "Heat-Resistant Polymers: Technologically Useful Materials", Plenum, New York, 1984.
4. A. Kaito, M. Kyptani, and K. Nakayama, *Macromolecules*, **24**, 3244 (1991).
5. A. Frosini and G. Levita, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **15**, 239 (1977).
6. H. J. M. Bowen, "Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions", Spec. Publ. 11, Chem. Soc., London, 1958.
7. T. L. Cottrell, "The Strength of Chemical Bonds", 2nd Ed., Butterworths, London, 1958.
8. L. Pauling, "The Nature of Chemical Bond", 3rd Ed., p. 85, 189, Cornell Univ. Press, Ithaca, New York, 1960.
9. W. R. Collings, *Chem. Eng. News*, **23**, 1616 (1945).
10. J. M. Zeigler and F. W. G. Fearon, "Silicon-Based Polymer Science: A Comprehensive Resource", p. 741-752, ACS, Washington, 1990.
11. E. Pearce, *Trans. Am. Soc. Art. Int. Organs*, **14**, 220 (1968).
12. D. D. Perrin and W. L. F. Armarego, "Purification of Laboratory Chemicals", 3rd Ed., Pergamon Press, New York, 1988.
13. N. D. Ghatge and S. S. Mohite, *Polyhedron*, **6**(3), 435 (1987).
14. K. S. Kim, S. M. Lee, K. C. Ryu, and K. S. Lee, *Polym. Bull.*, **35**, 57 (1995).
15. S. M. Lee, K. S. Kim, K. S. Lee, and S. K. Lee, *Polymer (Korea)*, **13**(10), 888 (1989).