

## 6H-BABPA계 폴리에테르이미드의 제조 및 성질

구승영 · 이동호<sup>†</sup> · 최홍진\* · 구광모\*\* · 전일련\*\* · 최길영\*\*\*

경북대학교 고분자공학과, \*경북대학교 공업화학과, \*\*경북산업대학교 공업화학과, \*\*\*한국화학연구소  
(1995년 10월 30일 접수)

### Synthesis and Properties of 6H-BABPA Polyetherimides

Seung-Young Koo, Dong-ho Lee<sup>†</sup>, Heung-Jin Choi\*, Kwang-Mo Koo\*\*,  
Il-Ryon Jeon\*\*, and Kil-Young Choi\*\*\*

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

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

\*\*Dept. of Industrial Chemistry, Kyungpook Sanup Univ., Kyungsan 712-701, Korea

\*\*\*Advanced Polymer Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, Taejon 305-606, Korea

(Received October 30, 1995)

요약: 2,2'-Bis(4-(3,4-dicarboxyphenoxy)phenyl)propane dianhydride (6H-BABPA)를 4-nitrophthalimide를 출발 물질로 하여 합성하였다. 합성된 6H-BABPA와 여러 종류의 디아민과의 단일 중합체를 기존의 two-step방법에 의해 중합하였다. 얻어진 폴리아미산 중합체와 이를 열 이미드화하여 얻어진 폴리에테르이미드의 고유점도 (inherent viscosity)는 0.46-2.46, 0.14-1.88 dL/g의 범위로 각각 얻어졌다. 또한 얻어진 폴리에테르이미드는 상온에서 유기 용매인 *N*-methyl-2-pyrrolidone, *N,N*-dimethylformamide, *N,N*-dimethylacetamide, methylene chloride에 녹았다. 유리전이온도의 범위는 190-251 °C 질소 분위기하에서의 초기 분해온도는 520 °C 이상이었다.

ABSTRACT: 2,2'-Bis(4-(3,4-dicarboxyphenoxy)phenyl)propane dianhydride (6H-BABPA) was synthesized by 4-nitrophthalimide as starting material. Polyetherimides were prepared by conventional two-step method from 6H-BABPA and several diamines. This procedures yielded high molecular-weight polyamic acids and polyetherimides with inherent viscosities of 0.46-2.46, 0.14-1.88 dL/g, respectively. Most of these polymers were soluble in organic solvents such as *N*-methyl-2-pyrrolidone, *N,N*-dimethylformamide, *N,N*-dimethylacetamide, methylene chloride at ambient temperature. The glass transition temperatures of these polymers were in the range of 190-251 °C and the initial decomposition temperatures were over 520 °C under nitrogen.

Keywords: polyetherimides, 6H-BABPA, 4-nitrophthalimide, soluble.

### 서론

일반적으로 폴리아미드는 주쇄에 경직된 이미드구조로 되어 있고, chain-chain 인력에 의해 뛰어난 열적 안정성과 우수한 기계적, 전기적 특성을 가지는 것으로 알려져 있다. 그러나 높은 유리전이온도( $T_g$ )와 용

매에 대한 용해성이 좋지 않아 그 응용에 제한이 있다. 그래서 폴리아미드 주쇄에 에테르 및 술폰기 등을 도입하여 전자 친화력과 이온화도를 낮춤으로서  $T_g$ 를 낮추어 가공성 향상을 기하고, 플루오르 및 페닐기 등을 도입하여 용해성 향상을 위한 연구가 지난 30년 동안 광범위하게 진행되어 왔다.<sup>1-7</sup> G.E.사는 주쇄 내에

에테르기가 도입된 isopropylidenephenoxy계의 무수물 단량체를 개발하였다.<sup>8,9</sup> 이 무수물 단량체와 1,3-phenylene diamine과의 중합에 의해 제조된 폴리에테르이미드는  $T_g$ 가 낮고 용해성이 우수한 고분자로 현재 상품명 Ultem으로 시판되고 있다. 이 Ultem의 합성법은 두 가지로 알려져 있는데 첫 번째 합성법은 *N*-(3-hydroxyphenyl)-3-nitrophthalimide의 self-condensation에 의해 합성하는 방법이 있다.<sup>10</sup> 그러나 부반응으로 인해 고분자량의 폴리에테르이미드를 얻지 못 하였다. 다른 방법으로는 쌍극성 용매 내에서 bisphenol salt와 bishaloimide 또는 bisnitroimide와의 nucleophilic nitro displacement에 의해 중합하는 방법이다.<sup>11-13</sup> 이 방법은 벤젠환 하나 당 히드록시기가 한 개만 결합되어 있는 bisphenol A와 4,4'-(dihydroxydiphenyl)ether 등에 대해서만 고분자량의 폴리에테르이미드를 얻었으나, 벤젠환 하나 당 두개의 히드록시기가 붙은 hydroquinone이나 resorcinol과는 저분자량만 얻어지고, 중합시의 여러 가지 부반응물이 생성되어 최종 제품의 물성을 떨어뜨리는 문제점이 있는 것으로 알려져 있다. 그리고 Riger,<sup>14</sup> Beck,<sup>15</sup> Snyder,<sup>16</sup> Wirth에<sup>17</sup> 의해 보고된 cyano activated nitro displacement 반응이 알려져 있다. 이 cyano기는 nucleophilic nitro displacement 반응에서 가장 강력한 활성기 중의 하나다. 특히 상온에서 3과 4-nitrophthalonitrile은 약한 친핵성 페놀계인 salicylaldehyde, 2-cyanophenol, 2-nitrophenol 등과도 반응이 잘 일어난다. 이렇게 합성된 bisphthalic ether는 가수 분해되어 tetra-acid로 된다. Tetra-acid는 탈수화제를 사용하여 bis(etheranhydride)로 전환된다. 또 다른 방법으로는 G.E.에서는 *N*-methyl 또는 *N*-phenyl-4-nitrophthalimide와 bisphenol salt의 nucleophilic nitro displacement 반응으로 쉽게 bis(etherimide)를 합성한다. 이것을 가수 분해하여 bis(tetra-acid)를 얻고 acetic anhydride내에서 탈수하여 bis(etheranhydride)를 합성한다.<sup>18</sup> 이렇게 합성된 단량체는 PMDA나 BTDA와는 달리 공기 중의 수분에 비교적 안정하다. 이러한 안정성과 용매에 잘 녹는 성질은 종래의 dianhydride와 비교해서 생산 공정에 매우 유리하여 현재는 이 방법으로 연구가 진행되는 추세에 있다. Nitro displacement 반응에 의하여 3 및 4-nitrophthalimide와 bisphenolate

류를 반응시키면 다양한 bis(etheranhydride)를 얻을 수 있다.<sup>19</sup> Bis(etheranhydride)내의 3-isomer는 4-isomer 보다  $T_g$ 가 항상 높은데 이는 3-isomer의 carbon-oxygen 주위의 회전 자유도가 ortho-carbonyl 치환체의 입체 장애에 의해 부분적으로 제한되기 때문이다.<sup>19</sup> 그러므로  $T_g$ 를 높이기 위해서는 3-isomer가 유리하나, 분해온도는 대부분 4-isomer에 비해 낮다. 폴리에테르이미드의 연속 사용온도를 높이기 위해서는 4-isomer를 사용하여  $T_g$ 를 높이는 것이 유리하다.<sup>19</sup> 그러나 시판되는 4-nitrophthalic anhydride는 4-nitrophthalimide에 비해 시약 값이 고가이며, 또한 3-nitrophthalic anhydride가 5-8% 혼합되어 있다. 따라서 본 연구에서는 코스트를 낮추면서 순수한 4-isomer의 6H-BABPA를 얻기 위하여 순도 97%인 4-nitrophthalimide를 출발 물질로 하여 4-nitrophthalic anhydride를 합성하였다. 또한 현재 성형 재료에서 다용도로 사용되고 시장성 좋은 Ultem 계열의 물성을 조사하고자 합성된 6H-BABPA를 1,3-phenylene diamine (3-PDA)을 포함한 여러 종류의 디아민들과 중합하여, 이들이 가지는 열적, 기계적 성질 및 용해성을 조사하였다.

## 실 험

시 약. 4-nitrophthalimide (Tokyo Kasei Chemical Co., Japan), 2,2'-bis(4-hydroxyphenyl)propane (bisphenol A; Aldrich Chemical Co., U.S.A), aniline (Dong-Yang Chemical Co., Korea), sodium hydroxide, acetic anhydride, dimethyl sulfoxide, acetic acid, toluene 등의 시약을 정제없이 그대로 사용하였다. Benzidine (BZ; Fluka Chemical Co., Switzerland), 1,4-phenylenediamine (4-PDA; Aldrich Chemical Co., U.S.A), 1,3-phenylenediamine (3-PDA; Aldrich Chemical Co., U.S.A), 4,4'-diaminodiphenylether (ODA; Fluka Chemical Co., Switzerland), 4,4'-methylene dianiline (MDA; Aldrich Chemical Co., U.S.A), bis(4-aminophenoxy)biphenyl (BAPB; Chriskev Company, Inc., U.S.A), 1,4-bis(4-aminophenoxy)benzene (TPE-Q; Chriskev Company, Inc., U.S.A), 4-(4-aminobenzyl)cyclohexylamine (ABCHA), sup-

plied by Air Products and Chemicals. Inc., U.S.A, 2,2'-bis(4-(4-aminophenoxy)phenyl)hexafluoropropane (BDAF; Central Glass Co., Japan), 2,2'-bis(4-(4-aminophenoxy)phenyl)propane (BAPP; Chriskev Co. Inc., U.S.A), 2,2'-bis(3-(4-aminophenyl)hexafluoropropane (3-BDAP; Hoechst, Germany), 1,3-bis(4-aminophenoxy)benzene (TPE-R; Chriskev Co., Inc., U.S.A), and 2,2'-bis(4-(4-aminophenyl)hexafluoropropane (4-BDAP; Hoechst, Germany)은 중합 전에 승화에 의해 정제 되어졌다. *N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP)은 사용하기 전에 무수 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 위에서 증류하여 사용하였다.

*N*-Phenyl-4-nitrophthalimide의 합성 및 분석. *N*-Phenyl-4-nitrophthalimide는 4-nitrophthalic anhydride부터 합성하였으며<sup>22</sup> 수율은 94%였다. 4-Nitrophthalic anhydride는<sup>21</sup> 4-nitrophthalimide로부터 제조된 4-nitrophthalic acid로<sup>20</sup> 합성하였다. IR (KBr) 3114 (Ar.), 1779 (C=O), 1718 (C=O), 1536 (Ar-NO<sub>2</sub>), 1493 (Ar-NO<sub>2</sub>), 1378, 1345, 1099 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ 8.70 (dd, *J*=8.4, 2.4 Hz, 1H), 8.61 (dd, *J*=2.4, 0.6 Hz, 1H), 8.22 (dd, *J*=8.4, 0.6 Hz, 1H), 7.60-7.40 (m, 5H); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ 165.7, 165.4, 151.7, 136.5, 133.2, 131.8, 130.0, 129.2, 128.6, 127.5, 125.1, 118.3; mp 192-194 °C.

2,2'-Bis(*N*-phenyl-4-(3,4-dicarboxyphenoxy)-phenyl)propane (6H-diimide)의 합성 및 분석. 2,2'-Bis(*N*-phenyl-4-(3,4-dicarboxyphenoxy)phenyl)propane (6H-diimide)는 DMSO 용액내에서 *N*-phenyl-4-nitrophthalimide와 2,2'-bis(4-hydroxyphenyl)propane의 disodium phenoxide salt (6H-sodium salt)를 사용하여 합성하였다.<sup>22</sup> 얻어진 반응 혼합물을 2L의 1.2 N-HCl 용액에 옮겨 붓고 여과하면 미색 침전이 얻어진다. 이를 에탄올로 재결정하여 백색의 고상 42.2 g (수율 90%)을 얻었다. Mp 211-212 °C; IR (KBr) 3065 (Ar), 2969 (Al), 1776 (C=O), 1724 (C=O), 1502, 1478, 1377, 1275, 1238, 1098 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ 7.97(d, *J*=8.1 Hz, 2H), 7.6-7.3 (m, 8H), 7.14 (d, *J*=9.0 Hz, 4H), 1.72(s, 6H); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ 166.5, 166.4, 163.0,

152.8, 147.2, 134.4, 132.1, 129.0, 128.8, 128.2, 127.5, 126.1, 125.5, 123.1, 119.8, 111.7, 41.1, 31.1.

2,2'-Bis(4-(3,4-dicarboxylic acid phenoxy)phenyl)propane (6H-tetra-acid) 합성 및 분석. 6H-Tetra-acid는 6H-diimide에 NaOH 용액을 넣고 가온하여 24시간 환류시킨다.<sup>20</sup> 이러한 상태에서 계속 환류시키면 균일한 자주색의 용액이 된다. 이 용액을 2 N-HNO<sub>3</sub> 2 L에 옮겨 부으면 미색 침전이 얻어진다. 이 침전체를 여과하고, 뜨거운 물에 녹인 다음 에테르로 추출하였다. 추출액은 무수 MgSO<sub>4</sub>위에서 말려지고 건조기에서 에테르를 제거하여 백색의 고상 31.7 g (수율 92%)을 얻었다. IR (KBr) 3460 (-OH), 3035 (Ar), 2972 (Al), 1713 (C=O), 1686 (C=O), 1593, 1504, 1418, 1239, 836 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ 7.96 (br, m, 2H), 7.4-7.2 (br, m, 6H), 7.2-7.0 (br, m, 6H), 1.67 (s, 6H); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ 168.2, 167.6, 159.2, 153.2, 146.5, 137.2, 133.2, 128.5, 127.4, 119.4, 119.2, 118.5, 42.1, 30.8; mp 198-199 °C.

2,2'-Bis(4-(3,4-dicarboxyphenoxy)phenyl)propane dianhydride (6H-BABPA) 합성 및 분석. 6H-Tetra-acid 30.6 g (0.055 mole)과 무수 초산 67.7 g (0.66 mole)의 혼합물을 1시간 동안 교반하면서 환류시킨다.<sup>21</sup> 반응 혼합물내의 무수 초산 및 생성된 초산이 건조기에서 제거되어지면 백색의 고상 25.7 g (수율 90%)이 얻어진다. Mp 186-187 °C; IR (KBr) 3100 (Ar), 2964 (Al), 1847 (C=O), 1783 (C=O), 1593, 1502, 1480, 1286, 1261, 1226, 1070, 890, 874, 740 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ 8.07 (d, *J*=8.4 Hz, 2H), 7.50 (dd, *J*=8.4, 2.4 Hz, 2H), 7.42(d, *J*=2.4 Hz, 2H), 7.40 (d, *J*=8.4 Hz, 4H), 7.14 (d, *J*=8.4 Hz, 4H), 1.71 (s, 6H); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ 164.1, 162.8, 162.6, 152.2, 147.6, 134.2, 128.9, 128.0, 124.8, 124.6, 120.1, 112.6, 42.3, 30.7. Calcd. for C<sub>31</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>: C, 71.54%; H, 3.87%. Found: C, 71.33%; H, 3.83%.

중합 및 분석. 폴리아믹산은 먼저 다이아민을 *N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP)에 녹인 다음, 이 용액에 당량의 dianhydride를 넣고 이 혼합물 내에 고

상의 농도가 15-20 wt%인 용액이 되게 하였다. 이 혼합물은 교반하면서 8-24시간 증합한 다음, 유리판 위에서 cast하여 폴리아믹산 필름을 제조하였다. 폴리아믹산 필름은 air oven에서 각각 100, 200, 300 °C에서 1시간씩 가열하여 열 이미드화하였다. 이렇게 이미드화 되어진 폴리에테르이미드 고분자 중에서 용해성이 좋은 대표적인 고분자와 폴리아믹산의 분광학적인 특성을 아래에 나타내었다.

**6H-BABPA-4-BDAP 폴리아믹산 (11j):** IR (film) 3052, 2970, 2935, 1716, 1665, 1600, 1506, 1416, 1334, 1307, 1259, 1231, 1015, 835, 786, 747, 738, 703  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz, acetone- $d_6$ )  $\delta$  9.82 (br d, 2H), 7.97 (br d, 2H), 7.8-7.9 (br m, 4H), 7.61 (br m, 2H), 7.3-7.5 (br m, 6H), 6.9-7.1 (br m, 6H), 1.7 (br s, 6H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz, acetone- $d_6$ )  $\delta$  168, 167.5, 167, 162, 159, 155, 154, 148, 147, 143, 141, 135, 134, 133.5, 131, 130.5, 129, 128, 124, 120, 119, 118, 117, 43, 31 (Two signals due to  $\alpha$  carbon and  $\beta$  carbon on  $\text{CF}_3$  groups are not observed).

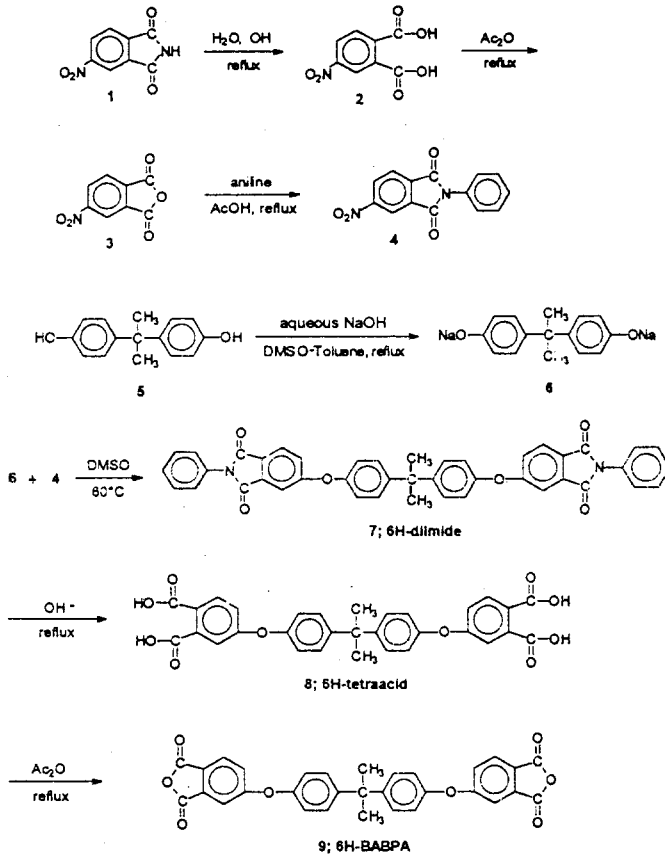
**6H-BABPA-4-BDAP 폴리에테르이미드 (12j):** IR (film) 3066, 2968, 2931, 1780, 1730, 1600, 1517, 1506, 1479, 1368, 1275, 1241, 1175, 1078, 1015, 830, 745, 718, 703  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.91 (d,  $J=8.4$  Hz, 2H), 7.56 (d,  $J=8.6$  Hz, 4H), 7.52 (d,  $J=8.6$  Hz, 4H), 7.44 (d,  $J=1.8$  Hz, 2H), 7.37 (dd,  $J=8.4, 1.8$  Hz, 2H), 7.34 (d,  $J=8.4$  Hz, 4H), 7.04 (d,  $J=8.4$  Hz, 4H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  166.4, 166.3, 164.0, 152.6, 147.6, 134.0, 132.6, 132.4, 131.0, 128.8, 125.9, 125.7, 124.8, 123.2, 120.0, 111.9, 42.6, 31.0 (Two signals due to  $\alpha$  carbon and  $\beta$  carbon on  $\text{CF}_3$  groups are not observed). Calcd. for  $\text{C}_{46}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_6\text{F}_6$ : C, 67.48%; H, 3.45%; N, 3.42%. Found: C, 67.25%; H, 3.57%; N, 3.06%.

**6H-BABPA-BDAF 폴리에테르이미드 (12k):** IR (film) 3054, 2966, 2927, 1778, 1726, 1600, 1504, 1479, 1446, 1378, 1247, 1210, 1175, 1080, 1016, 879, 831, 745, 704  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.89 (d,  $J=7.8$  Hz, 2H), 7.30-7.45 (m, 16H), 7.17 (d,  $J=8.7$  Hz, 4H), 7.04 (d,  $J=8.7$  Hz,

8H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  166.8, 166.7, 163.8, 157.5, 155.7, 152.7, 147.6, 134.2, 131.8, 128.7, 128.1, 127.4, 125.7, 125.0, 123.0, 120.0, 119.9, 118.1, 111.9, 42.5, 31.0 (These signals due to  $\alpha$  carbon and  $\beta$  carbon on  $\text{CF}_3$  groups are not observed). Calcd. for  $\text{C}_{58}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_8\text{F}_6$ : C, 69.46%; H, 3.62%; N, 2.79%. Found: C, 69.35%; H, 3.79%; N, 2.68%.

**6H-BABPA-BAPP 폴리에테르이미드 (12m):** IR (film) 3055, 3038, 2968, 2932, 2873, 1777, 1724, 1600, 1501, 1479, 1378, 1242, 1173, 1080, 1014, 952, 878, 832, 745, 700  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.88 (d,  $J=8.7$  Hz, 2H), 7.42 (d,  $J=1.8$  Hz, 2H), 7.30-7.38 (m, 10H), 7.23 (d,  $J=8.4$  Hz, 4H), 7.10 (d,  $J=9.3$  Hz, 4H); 7.03 (d,  $J=8.4$  Hz, 4H), 6.98 (d,  $J=9.6$  Hz, 4H), 1.75 (s, 6H), 1.69 (s, 6H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  166.9, 166.8, 163.8, 157.2, 154.2, 152.7, 147.5, 146.1, 134.2, 128.7, 128.2, 127.9, 126.2, 125.7, 125.0, 123.0, 120.0, 119.0, 118.7, 111.8, 42.5, 42.2, 31.0 (overlap). Calcd. for  $\text{C}_{58}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_8$ : C, 77.84%; H, 4.73%; N, 3.13%. Found: C, 77.71%; H, 4.82%; N, 2.99%.

분석기기. 합성 물질의 확인에 사용한 IR 스펙트럼은 단량체의 경우에는 KBr 펠렛을 사용하였고, 제조된 고분자의 경우에는 필름을 사용하여 Nicolet Magma-IRTM 550 Fourier transform infrared spectrophotometer로 얻었고,  $^1\text{H-NMR}$ 과  $^{13}\text{C-NMR}$  스펙트럼은 Varian Unity+300 spectrometer를 이용하여 화학적 이동을 ppm 단위로 측정하였다. 녹는점의 측정은 한쪽이 열린 모세관에 시료를 넣고 Buchi 510으로 측정하였다. 단량체 합성에 관련된 원소분석은 Leco CHNS-932 원소분석기를 사용하였고, 폴리에테르이미드 고분자 필름의 원소분석은 Fisons EA 1108을 사용하였다. 폴리아믹산과 폴리에테르이미드의 고유점도는 NMP에 녹여 Ubbelode형 점도계를 사용하여 0.5 g/dL 용액 농도로 25 °C에서 측정하였다. 열적 성질에서 흡열 곡선은 DSC (Du Pont, DSC)를 사용하여 시료를 알루미늄 용기에 가압 밀봉하고, 질소가스 기류하에서 20 °C/min 속도로 승온시켜 측정하였다. 열 감량 곡선은 TGA (Du Pont



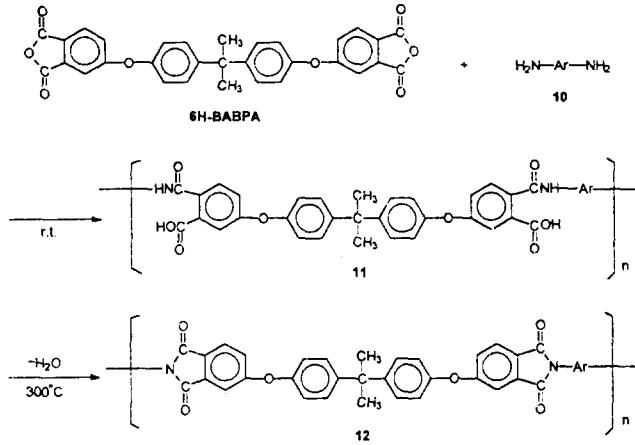
Scheme 1

TA 2000 system)를 사용하여 질소 기류하에서 20 °C/min 속도로 승온시켜 측정하였다. AGS-500A (Shimadzu)를 사용하여 상온에서 10 mm/min의 속도로 신장하면서 얻어진 용력-변형곡선에서 인장강도, 신장율, 인장탄성률을 구하였다. 사용된 시편은 두께 약 60  $\mu\text{m}$ , 폭 1.0 cm, 길이 3 cm였다.

### 결과 및 고찰

**단량체 합성.** 2,2'-Bis(4-(3,4-dicarboxyphenoxy)phenyl)propane dianhydride (6H-BABPA 9)는 Scheme 1에 보여진 것과 같이 7단계의 반응을 거쳐 제조하였다. 4-Nitrophthalic acid 2는 NaOH 용액 내에서 4-nitrophthalimide 1의 가수 분해에 의해 제조하였고, 4-nitrophthalic anhydride 3은 제조된

4-nitrophthalic acid 2를 무수 초산하에서 고리화 탈수 반응시킴으로써 제조하였다. 시판되는 4-nitrophthalic anhydride 3을 사용하여 *N*-phenyl-4-nitrophthalimide 4를 합성할 수도 있으나, 시판되는 4-nitrophthalic anhydride 3은 4-nitrophthalimide 보다 값이 비싸며, 또한 5-8%의 3-nitrophthalic anhydride로 오염되어 있다. 이런 이유로 *N*-phenyl-4-nitrophthalimide 4를 제조하기 위하여 자체에서 4-nitrophthalic anhydride 3을 합성하였다. *N*-Phenyl-4-nitrophthalimide 4는 4-nitrophthalic anhydride 3과 아닐린을 반응시켜 합성하였다.<sup>22</sup> 2,2'-Bis(4-hydroxyphenyl)propaneisodium phenoxide salt (6H-sodium salt 6)는 DMSO-toluene(1:1)용액 내에서 2,2'-bis(4-hydroxyphenyl)propane 5와 50% NaOH를 반응시켜 제조하였다.<sup>22</sup>



Scheme 2

6H-Sodium salt 6의 합성에 있어서 염기로서 sodium methoxide를 사용하는 방법도 있으나, 상업적인 생산에서 NaOH 수용액을 사용하는 방법이 더욱 유리하리라 생각되어 NaOH 수용액을 사용하는 방법을 택했다. 일반적으로, 4-nitrophthalimide내의 니트로 그룹에 대한 phenoxide의 치환반응은 상응하는 fluorine에 대한 phenoxide의 치환반응보다 약 6-9 배정도 빠르고, 또한 phthalimide내의 chloro치환체는 상응하는 fluoro치환체보다 4배정도 치환반응 속도가 느린 것으로 보고되어 있다.<sup>22</sup> 그래서 다른 종류의 치환체보다 반응속도가 빠른 것으로 보고된 *N*-phenyl-4-nitrophthalimide 4를 합성하여 6H-sodium salt 6과 반응시켜 2,2'-bis(*N*-phenyl-4-(3,4-dicarboxyphenoxy)phenyl)propane (6H-diimide 7)을 합성하였다. 6H-Sodium salt 6과 치환된 *N*-phenyl-4-nitrophthalimide 4사이의 반응은 DMF나 DMSO용매 중에서 정량적으로 진행된다. 2,2'-Bis(4-(3,4-dicarboxylic acid phenoxy)phenyl)propane (6H-tetra-acid·8)은 NaOH 수용액 내에서 6H-diimide 7의 가수 분해에 의해 제조되어졌다. 6H-Tetra-acid 8는 pH 1 이하로 산성화시킴으로써 반응 혼합물로부터 분리되어졌다. 고분자를 형성하는 6H-BABPA 9 단량체는 최종적으로 6H-tetra-acid 8을 무수 초산 내에서 고리화 탈수 반응시킴으로써 제조되어졌다. 무수물 단량체인 6H-BABPA 9의 IR 스펙트럼에서 무수물의 C=O 특성 흡수 피이크

로 1853과 1778 cm<sup>-1</sup>이 나타났다. <sup>1</sup>H-NMR에서 6H-BABPA의 모든 방향족 양성자들은 7.0-8.2 ppm 영역에서 잘 분리는 되어지지 않았지만, 8.07 ppm에서 하나의 doublet (*J* = 8.4 Hz)이 관측되었고, 이것은 phthalic anhydride 골격의 C=O 기능기에 인접한 양성자에 의한 것 같다. 무수물기에 있는 두 종류의 C=O 그룹에 대해 <sup>13</sup>C-NMR의 화학적 이동은 162.6과 162.5 ppm에서 명백히 관측되어졌다. 반면에 상응하는 tetra-acid 8의 carboxylic acid 그룹에 대한 <sup>13</sup>C-NMR의 화학적 이동은 167.0과 167.5 ppm에서 관측되어졌다.

**중합.** 합성한 방향족 dianhydride인 6H-BABPA 9와 여러 종류의 방향족 대칭성 디아민으로부터 제조된 폴리에테르이미드의 중합 과정은 Scheme 2에 나타내었다. 폴리에테르이미드의 중합에 사용되어진 방향족 디아민 단량체의 화학구조 및 symbol name을 Fig. 1에 나타내었다.

일반적으로 제조된 폴리에테르이미드의 물리적, 화학적인 물성은 폴리에테르이미드의 주쇄를 이루는 단량체의 화학적 구조에 상당히 의존한다.<sup>6</sup> Ultem의 무수물 단량체 6H-BABPA와 기능기 및 구조가 상이하거나, 연관성이 있는 여러 종류의 디아민 10과의 중합에 의해 얻어진 폴리에테르이미드의 특성을 살펴보았다. 합성에 이용된 대칭성 방향족 디아민들 중에는 크게 다음과 같은 기능기들, 즉 (1) para-phenylene과 meta-phenylene, (2) 6H-propylene (-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-)과 6F-

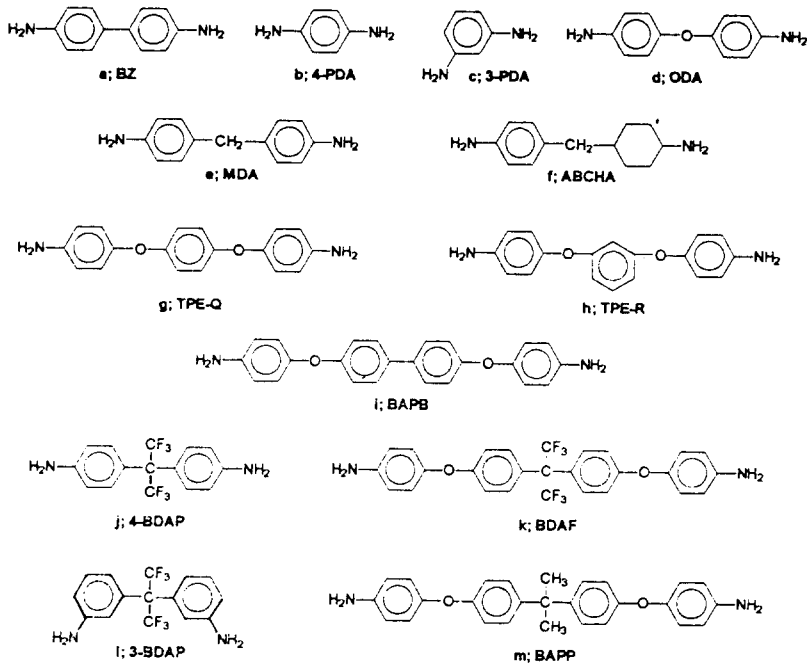


Figure 1. Structures and common symbols of aromatic diamine monomers.

propylene ( $-C(CF_3)_2-$ ), (3) phenyl과 cyclohexyl, (4) ether와 methylene linkage들이 여러 벤젠핵을 연결하여 대칭적인 화학구조적 특성을 가지고 있다.

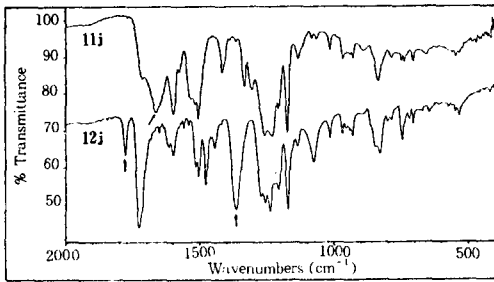
제조된 폴리아미산 **11a-11m**과 폴리에테르이미드 **12a-12m**의 고유점도를 Table 1에 나타내었다. 상온에서 용매로 NMP를 사용하여 6H-BABPA와 디아민과의 중합에 의해 얻어진 폴리아미산의 고유점도는 0.46-2.46 dL/g로 고분자량의 중합체가 얻어졌음을 나타낸다. 폴리아미산의 폴리에테르이미드로의 전환은 공기 중에서 100, 200 그리고 300 °C에서 연속적으로 각각 1시간씩 가열하여 열 이미드화하였다. 이렇게 만들어진 폴리에테르이미드의 고유점도는 0.21-1.88 dL/g였다. 제조된 고분자 가운데 4-BDAP (**j**)와 3-BDAP (**l**) 디아민과 중합된 **12j** 및 **12l** 폴리에테르이미드의 점도는 각각 0.48, 0.21 dL/g 으로 낮은 점도를 나타내었다. 그리고 고분자 **12a**, **12b**, **12c**, **12f**는 사용된 용매에 녹지않아 점도측정을 하지 못하였다. 메틸렌기( $-CH_2-$ )를 가진 디아민인 MDA (**e**)는 고분자량의 폴리아미산을 얻었으나, 공

Table 1. Inherent Viscosities of Polyamic Acids and Polyetherimides

diamine	inherent viscosity <sup>a</sup> (dL/g)	
	polyamic acid	polyetherimides
a	1.64	—
b	1.36	—
c	0.98	—
d	1.93	1.37
e	0.87	0.14
f	0.47	—
g	2.24	1.88
h	2.46	1.17
i	1.54	0.67
j	0.69	0.48
k	1.69	0.92
l	0.46	0.21
m	1.96	1.37

<sup>a</sup> Measured at 25 °C on a concentration of 0.5 g/dL, in NMP.

기중에서 열 이미드화하는 동안 점도가 0.14 dL/g으로 급격히 낮아졌다. 4-BDAP (**j**)와 3-BDAP (**l**) 디아민들은 6H-BABPA dianhydride 단량체에 대한 화학적 반응성이 구별되어졌다. 이러한 방향족



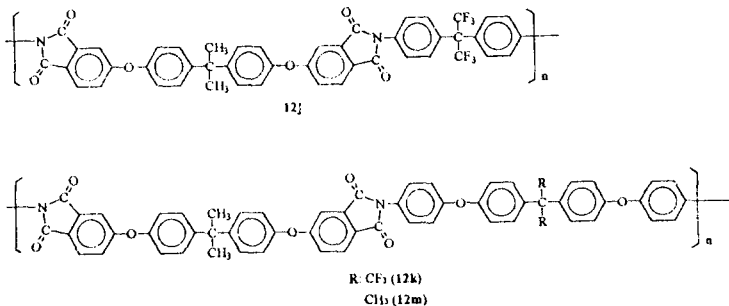
**Figure 2.** Infrared spectrum of 6H-BABPA-4-BDAP polyamic acid (**11j**) and polyetherimide (**12j**).

아민에 연결된 hexafluoroisopropylidene 들은 강하게 전자를 끌어당기는 그룹으로 이러한 아민들은 아마 다른 방향족 아민에 비해 비교적 낮은 친핵성을 가지기 때문인 것으로 생각된다.

**중합체 분석.** 폴리아미드에서 폴리에테르이미드로의 형성은 Fig. 2의 IR 스펙트럼에서 확인되어졌다. **12j** 스펙트럼에서 **11j**의 아마이드의 특성피이크 1660 cm<sup>-1</sup>이 사라지고, 이미드의 특성피이크인 1780, 1370 cm<sup>-1</sup>를 확인하였고, 폴리아미드의 탈수 반응은 분자내 오각 고리화반응으로 고온에서 대체로 반응이 잘 일어남을 알 수 있었다. 기존의 알려진 IR 스펙트럼 특성치와 아주 잘 일치하였다.<sup>23,24</sup> 열 이미드화에 의한 폴리에테르이미드의 미반응 아마이드의 존재는 거의 없다고 볼 수 있고, <sup>1</sup>H-NMR과 <sup>13</sup>C-NMR 스펙트럼의 분석으로부터 아주 높은 중합도를 가졌음을 확인할 수 있었다. <sup>1</sup>H-NMR과 <sup>13</sup>C-NMR의 분광학적 특성을 비교하기 위하여 화학구조적으로 단순한 대칭성을 갖는 4-BDAP 디아민과 6H-BABPA의 폴리아미드(**11j**)의 분광특성을 조사했다. <sup>1</sup>H-NMR에서 7가지의 방향족 수소에 대하여 모

두가 잘 구별되지 않고 broad한 피이크로 나타났고, 유일한 지방족 수소들을 갖는 6H-propylene (-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-)의 CH<sub>3</sub>기는 날카로운 단일 피이크로 나타내지 않고 broad한 피이크로 관측됐다. <sup>13</sup>C-NMR에서는 폴리아미드가 대칭적 구조를 갖는다고 가정할 때, 두가지의 C=O 탄소(카르복실산과 아마이드의 탄소) 그리고 14가지의 방향족과 4가지의 지방족 탄소가 예측되나, 두가지의 카르복실산과 아마이드기에서 야기되는 비대칭성에 의해 165-169 ppm사이에서 잘 구별되지 않는 여러개의 broad한 피이크가 관측됐고, 115-163 ppm사이에서 25개 이상의 broad한 피이크와 그 외에 잘 구별되지 않는 여러개의 피이크가 관측되었고, 43과 31 ppm에서 broad한 두 개만의 지방족 탄소에 의한 피이크가 관측됐다. 이와 같이 NMR 스펙트럼에서 관측된 결과는 폴리아미드가 두가지의 카르복실산과 아마이드의 기능기에 기인하여 생성될 수 있는 비대칭적 화학구조 때문인 것으로 생각된다.

CDCl<sub>3</sub>용매에 용해성이 좋은 플루오르를 함유하는 6H-BABPA-4-BDAP (**12j**)와 6H-BABPA-BDAF (**12k**) 그리고 유사한 구조를 갖는 6H-BABPA-BAPP (**12m**) 폴리에테르이미드의 <sup>1</sup>H-NMR과 <sup>13</sup>C-NMR 스펙트럼은 아주 높은 중합도를 갖는 고분자에서 예상되는 대칭성의 스펙트럼을 보여주어서 쉽게 스펙트럼을 해석할 수 있었다. 즉, 6H-BABPA-4-BDAP의 기본 골격에서 예상하듯이 프탈이미드 골격에서 세가지 다른 수소들 간의 coupling형이 관측되었고, 6H-propylene (-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-)기에 연결된 대칭성의 벤젠핵에 기인한 8개의 수소원자는 AA'BB' 형태의 스펙트럼을 나타내고, 디아민 골격의 6F-propylene(-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-)기에 연결된 8개의 수소





원자도 AA'BB' 형태의 스펙트럼을 나타내어 중합된 폴리에테르이미드의 중합도가 아주 커서 대칭성의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼이 나타났음을 알 수 있고, 또한 이러한 고분자의 <sup>13</sup>C-NMR도 역시 아주 대칭성이 커서 단위 골격에서 예상되는 탄소원자들의 개개의 signal들이 날카롭게 나타났고, 저중합도의 고분자쇄에서는 대칭성이 적어 broad한 피이크가 나타날 것으로 기대된다. 관측된 <sup>13</sup>C-NMR 스펙트럼에서 유사한 두 개의 카보닐 탄소의 피이크와 예상되는 14개의 방향족 탄소의 피이크는 모두 나타났으며, 4가지의 지방족 탄소중 두 개인 propylene기의 CH<sub>3</sub> 탄소와 4차 탄소는 관측되었으나, 6F-propylene기의 CF<sub>3</sub> 탄소와 4차 탄소는 불소와의 coupling에 의한 splitting에 의해, 즉 낮은 signal-to-noise로 인해 관측이 불가능했다. 마찬가지로 6H-BABPA-BDAF (12k) 및 6H-BABPA-BAPP (12m)의 <sup>1</sup>H-NMR과 <sup>13</sup>C-NMR 스펙트럼도 고중합도 고분자에서 예상되는 고대칭성의 스펙트럼이 관측되어 본 연구에서 중합한 폴리에테르이미드의 중합도는 아주 크며, 아미산이 아주 효과적으로 이미드화하여 고중합도의 고대칭성 내열성 고분자가 형성되었음을 알 수 있다.

**열적 성질.** DSC와 TGA를 이용하여 조사한 결과를 Table 2에 나타내었고, 그 중에서 12a, 12d, 12h, 12i 및 12k 폴리에테르이미드의 DSC curve를 Fig. 3에 나타내었다.

조사된 모든 폴리에테르이미드 중에서 12e와 12f를 제외한 고분자들의 분해온도는 질소 기류하에서 540 °C 이상으로 나타났다. 일반적으로 주쇄에 메틸렌기를 포함한 폴리이미드의 열적 안정성은 상대적으로 낮은 것으로 알려져 있다.<sup>6</sup> 12e와 12f 고분자는 주쇄에 유연한 메틸렌기와 cyclohexyl기를 가지고 있어 열 안정성이 가장 열등하게 나타났다. 제조된 폴리에테르이미드의 T<sub>g</sub> 범위는 190-251 °C로 나타났다. G.E.에서는 5-8%의 3-isomer를 가진 nitrophthalic anhydride를 출발 물질로 6H-BABPA를 제조하였다. 12c는 이렇게 제조된 6H-BABPA와 1,3-phenylene diamine의 중합에 의해 얻어진 G.E.의 Ultem과 비슷한 조성이지만, 출발 물질내의 3-isomer의 영향으로 Ultem보다 높은 T<sub>g</sub>를 예상했지만 측정된 12c의 T<sub>g</sub>는 220 °C로 나타났다. 이는 여러 문헌에 알려진 Ultem의 T<sub>g</sub>값과 같은 결과를 보였다. 이로

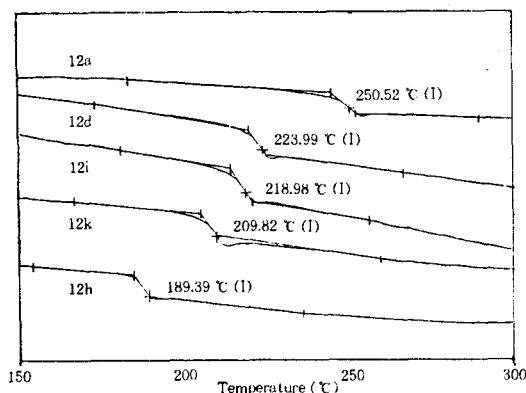
**Table 2. Thermal Properties of Polyetherimides Using 6H-BABPA with Various Diamines**

polymer	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>di</sub> <sup>a</sup> (°C)	T <sub>dm</sub> <sup>b</sup> (°C)	residue <sup>c</sup> (wt%)
12a	251	557	581	55.5
12b	239	551	580	49.8
12c	220	549	577	56.0
12d	223	554	581	48.4
12e	213	520	565	65.6
12f	199	524	548	18.9
12g	194	544	573	48.5
12h	190	566	588	56.7
12i	219	534	583	48.8
12j	237	546	577	54.2
12k	210	555	578	58.1
12l	204	556	583	58.7
12m	190	562	584	48.3

<sup>a</sup> Initial decomposition temperature at a heating rate of 20 °C/min under nitrogen.

<sup>b</sup> Maximum decomposition temperature at a heating rate of 20 °C/min under nitrogen.

<sup>c</sup> At 900 °C in nitrogen.



**Figure 3.** DSC curves for polyetherimides of 12a, 12d, 12h, 12i, and 12k at heating rate 20 °C/min in nitrogen.

미루어 보아 G.E.의 6H-BABPA는 출발 물질인 nitrophthalic anhydride내의 3-isomer는 여러 단계의 합성과정을 거치면서 3-isomer의 회석 및 중합도의 차이에 의해 12c와 같은 T<sub>g</sub>를 나타내는 것으로 생각된다.

T<sub>g</sub>와 아민의 화학적인 구조와의 관계는 다음과 같이 나타났다. a) 주쇄에 biphenyl을 가진 12a 및 12i

는 상응하는 페닐렌을 가진 **12b** 및 **12g** 고분자보다  $T_g$ 가 높았다. b) 주쇄의 페닐렌연결 구조가 para인 **12b**, **12g** 및 **12j**가 meta연결 구조인 **12c**, **12h** 및 **12i** 고분자보다 각각 높은  $T_g$ 를 보였다. c) 에테르기를 두 개 이상 가진 디아민 단량체와 중합된 고분자 **12g**, **12i** 및 **12k**는 에테르기를 하나 혹은 전혀 가지지 않은 상응하는 디아민 단량체와 중합된 고분자 **12d**, **12a** 및 **12j**와 비교하여 상대적으로 낮은  $T_g$ 를 나타내었다. d) 주쇄내에 cyclohexyl기를 가진 고분자 **12f**는 페닐기를 가진 상응하는 고분자 **12e**보다 낮은 열적 안정성을 보였다. e) 극성기인  $-C(CF_3)_2-$ 기를 가진 고분자 **12k**는 상응하는  $-C(CH_3)_2-$ 기를 가진 고분자 **12m**보다 다소 높은  $T_g$ 를 나타내었다.

**용해성.** 제조된 폴리에테르이미드에 대한 정성적인 용해성 조사를 상온에서 행한 결과를 Table 3에 나타내었다. 6H-BABPA 단량체로부터 제조된 대부분의 폴리에테르이미드는 NMP, DMF 및 DMAc 등의 비양성자성 극성용매와 pyridine, m-cresol 및 methylene chloride 등의 덜 극성인 용매에 용해성을 나타내었다. **12a**, **12b**, **12c** 고분자는 사용한 용매에 전혀 용해성을 나타내지 않았다. **12d**, **12e**, **12f** 고분자는 다소 제한된 용해성을 나타내었다. 그러나, 두 개의 에테르기를 가진 디아민과 제조된 **12g**, **12h**, **12i**, **12m** 고분자들과 플루오르기를 가진 디아민과 제조된 **12j**, **12k**, **12l** 고분자들은 사용된 용매에 뛰어난 용해성을 보였다. 이것은 유연한 에테르 결합과 극성 그룹인 플루오르의 효과로 생각된다. 제조된 고분자의 뛰어난 용해특성은 사용한 디아민을 이루는 기능기에 따라 용해성이 결정되었으며, 구조적인 결합 형태에 따른 영향은 극히 미미한 것으로 나타났다. 그러므로 이러한 뛰어난 용해성은 6H-BABPA 단량체내의 두 개의 에테르 결합에 의한 효과에 기인된 것으로 생각된다.

**기계적 성질.** 필름의 인장강도는 Table 4에 나타내었다. 필름의 인장강도는 69-89 MPa, 파단까지의 신장률은 8-81%, 그리고 인장탄성률은 1.1-2.0 GPa 이었다.

Table 4에 나타낸 고분자들은 우수한 인장강도를 가진 ductile한 거동을 나타내었다. 그러나, **12j** 및 **12l**은 폴리아미드의 분자량이 낮아 필름형성이 어려웠고, **12a**, **12e**, **12m** 등은 공기 중에서 열 이미드화

**Table 3. Solubility of Polyetherimide Using 6H-BABP with Various Solvents at Room Temperature**

	NMP	DMF	DMAc	pyridine	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	m-Cresol
12a	-	-	-	-	-	-
12b	-	-	-	-	-	-
12c	-	-	-	-	-	-
12d	-	+	-	-	++	++
12e	++	-	++	++	-	-
12f	-	-	+	++	+	+
12g	++	+	++	++	++	-
12h	++	+	++	++	++	++
12i	++	+	++	++	++	-
12j	++	++	++	++	++	++
12k	++	++	++	++	++	++
12l	++	++	++	++	++	++
12m	++	++	++	++	++	++

++ : Soluble, - : Insoluble, + : Partially soluble.

**Table 4. Tensile Properties of Polyetherimide Films**

polymer	tensile strength (MPa)	elongation at break (%)	tensile modulus (GPa)
12b	89	30	1.9
12c	83	8	1.7
12d	75	21	1.3
12f	85	10	2.0
12g	79	16	1.3
12h	82	81	1.4
12i	83	11	1.8
12k	69	19	1.1

시 필름이 brittle해져 측정하지 못 하였다.

## 참 고 문 헌

1. N. A. Adrova, M. I. Bessonov, L. A. Laius, and A. P. Rudakov, "Polyimides-A New Class of Thermally Stable Polymers", USSR, Technomics-USA, 1970.
2. P. E. Cassidy, "Thermally Stable Polymers", Marcel Dekker, 1980.
3. J. P. Critchley, G. J. Knightm, and W. W. Wright, "Heat-Resistant Polymers", Plenum, 1983.
4. M. I. Bessonov and M. M. Koton, "Polyimide: Thermally Stable Polymers", p. 1, Consultants Bureau, New York, 1987.

5. Y. Oishi, M. Kakimoto and Y. Imai, "Polyimide: Materials, Chemistry, and Characterization", p. 139, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, 1989.
6. D. Wilson, H. P. Stenzenberger, and P. M. Hergenrother, Eds., "Polyimides", Chapman and Hall, 1990.
7. J. P. Mercier, "Polyimide and other High-Temperature Polymers", eds. by J. Marc and M. Abadi, p. 151, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1991.
8. D. R. Heath and J. G. Wirth, U. S. Pat. 3,956,320 (1976).
9. D. E. Keely, U. S. Pat. 4,237,259 (1980).
10. F. J. Williams and H. M. Relles, U. S. Pat. 4,297,474 (1981).
11. D. R. Heath and J. G. Wirth, U. S. Pat. 3,787,475 (1974).
12. T. Takekoshi, J. G. Wirth, D. R. Heath, J. E. Kochanowski, J. S. Manello, and M. J. Webber, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **18**, 3069 (1980).
13. M. E. Rogers, H. Grubbs, D. Rodrigues, G. L. Wilkes, A. Brennan, T. Lin, H. Marand, and J. E. McGrath, *37th International SAMPE Symp.*, 717 (1992).
14. W. Reinders and W. E. Ringer, *Rec. Trav. Chem.*, **18**, 326 (1974).
15. J. R. Beck, *J. Org. Chem.*, **38**, 4086 (1973).
16. R. D. Knudsen and H. R. Snyder, *J. Org. Chem.*, **39**, 3343 (1974).
17. F. J. Williams, U. S. Pat. 3,847,869 (1974).
18. T. Takekoshi, J. E. Kochanowski, J. S. Manello, and M. J. Webber, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **19**, 1635 (1985).
19. T. Takekoshi, J. E. Kochanowski, J. S. Manello, and M. J. Webber, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **74**, 93 (1986).
20. E. H. Hunteress, E. L. Shloss, Jr., and P. Ehrlich, "Organic Synthesis", vol. 2, p. 457-458, John Wiley Inc., New York, 1950.
21. B. H. Nicolet and J. A. Bender, "Organic Synthesis", vol. 1, p. 410-411, John Wiley, New York, 1950.
22. F. J. Williams and P. E. Doahue, *J. Org. Chem.*, **42**, 3425 (1977).
23. Y. Kawashima, T. Ikeda, and H. Kitagawa, "Polyimide: Materials, Chemistry, and Characterization", p. 123, Elsevier, Amsterdam, 1989.
24. M. Navarre, "Polyimides: Synthesis, Characterization, and Application", ed. by K. L. Mittal, vol. 1, p. 429, Plenum press, New York and London, 1984.