

폴리에스터카보네이트의 합성과 열적 성질

이 상 수·민 성 식·안 태 완·조 재 영†

서울대학교 공업화학과
(1997년 2월 21일 접수)

Synthesis and Thermal Properties of Polyestercarbonates

Sang S. Lee, Sung S. Min, Tae O. Ahn, and Jae Y. Jho†

Department of Chemical Technology, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

(Received February 21, 1997)

요 약: 폴리카보네이트(PC)의 내열성 및 열안정성을 향상시킬 목적으로 PC의 구조에 폴리아릴레이트(PAr)의 구조단위인 방향족 에스터기를 도입하여 폴리에스터카보네이트(PEC)를 카보네이트 함량에 따라 6 종류 합성하였다. 조성의 조절을 위하여 triphosgene을 두 번에 걸쳐 주입하는 저온 용액중합 방법을 사용하였다. 합성된 고분자량 PEC들의 구조와 조성을 NMR과 IR로 확인하였다. PEC의 유리전이온도는 두 성분 고분자의 혼합률로 예상한 것보다 높은 것으로 측정되었으며, 특히 작은 카보네이트 함량에서 PAr보다 높은 유리전이온도를 나타내었다. 이는 공중합에 의한 집적밀도의 증가에 의한 것으로 해석되었다. PEC의 열안정성은 아릴레이트 함량에 따라 증가하였으며, 열분해는 카보네이트 구조로부터 시작하는 것으로 판단되었다.

ABSTRACT: On purpose to enhance the heat resistance of polycarbonate(PC), aromatic esters, which are the structural units of polyarylate(PAr), were incorporated. Six polyestercarbonates(PEC) over a full composition range were prepared through two-step low-temperature solution polycondensation reactions with controlled feeding of triphosgene. PEC prepared were characterized to be random copolymers with high molecular weights. The glass transition temperatures of PEC showed positive deviations from the rule of mixture. For PEC with low carbonate contents the glass transition temperatures were even higher than that of PAr, which was thought to be due to higher chain packing density of the copolymers. Thermal stability of PEC appeared to be enhanced from PC with increasing content of arylate units, while thermal degradation started at carbonate units.

Keywords: polyestercarbonate, synthesis, thermal properties, thermal stability.

서 론

폴리카보네이트(bisphenol A polycarbonate, PC)는 충격강도, 투명성 등이 매우 우수하지만 유리전이온도가 150 °C 정도로 비교적 낮아 특수 엔지니어링 플라스틱들에 비해 떨어지는 내열성이 단점으로 지적된다. PC는 일반적으로는 용융점이 존재하지 않으며 용융점도가 높아 비교적 높은 가공온도를 필요로 한다.¹ PC는 수분 흡수율이 특별히 높은 고분자는 아니

지만 PC 내에 일부 잔존하는 수분에 의해서도 고온에서는 가수분해 반응이 진행된다.² 실제 공정에서는 낮은 온도에서 가공하거나 분자량을 낮추는 방법이 적용되고 있는데, 이런 가공 상의 조건과 제한된 분자량은 내열성과 더불어 PC의 응용범위를 제한하고 PC의 우수한 물성을 충분히 구현할 수 없게 하는 문제점으로 지적되어 왔다. 이에 PC의 기계적 성질과 투명성을 유지하면서 내열성을 향상시키려는 연구들이 진행되어 왔다.

내열성 향상이란 고분자의 변형이 일어나는 온도를 증가시키는 것을 말하며, 일반적으로 고분자 사슬에 입체 장애가 큰 구조나 강한 인력을 제공하는 작용기를 도입하는 방법이 적용된다. 이는 고분자의 열분해가 일어나는 온도를 증가시키는 열안정성 향상과도 같은 방향이다. PC의 구조 중 bisphenol A (BPA)의 phenylene ring에 알킬기를 치환하여 내열성을 향상시키는 방법이 시도되었다. 예를 들어 4개의 메틸기를 도입시킨 tetramethyl PC는 PC에 비해 유리전이온도가 50 °C 정도 높으나 PC에 비해 강인성이 현저히 떨어진다.³ BPA의 isopropylidene기 대신 cycloalkylidene기를 도입하여 사슬의 유연성을 제한함으로써 내열성을 향상시키려는 시도도 있었는데 이 변성 PC는 유리전이온도가 약 240 °C에 이르지만 역시 낮은 충격강도를 보였다.⁴

BPA와 terephthalate 혹은 isophthalate기를 결합시킨 방향족 폴리에스터인 폴리아릴레이트 (polyarylate, PAr)는 높은 방향족 성분에 의해 190 °C 정도의 유리전이온도를 가지며 내가수분해성도 PC에 비해 우수한 특수 엔지니어링 플라스틱이다. 이를 PC와 블렌드한 결과 내열성은 향상되었으나 상용성이 없어 투명성을 잃어버림이 관찰되었다.⁵ 이에 사슬 중에 PC와 PAr의 구조를 동시에 갖는 공중합체인 폴리에스터카보네이트 (polyestercarbonate, PEC)가 등장하였다.

초기의 PEC 연구는 주로 PC에 terephthalate 단위가 도입된 공중합체에 대한 것이었으나 이 경우 결정화가 일어나 투명성이 저하됨이 관찰되었으며, isophthalate 단위를 같이 도입하면 열적, 기계적 성질이 달라짐을 발견한 후 isophthalate와 terephthalate를 동시에 함유한 PEC에 관한 연구가 수행되기 시작하였다. Goldberg 등은 bisphenol과 dicarboxylic acid를 pyridine에 녹인 상태에서 phosgene을 도입하는, 간단한 상온 증축합 방법으로 고분자량의 PEC를 얻을 수 있다고 보고하였다.⁶ 이와 함께 PEC 내 카보네이트기와 에스터기의 비율은 bisphenol과 diacid의 비율을 조절함으로써 제어할 수 있으며, 반응물의 투입 순서에 변화를 줌으로써 불규칙 혹은 블록 등으로의 고분자 구조제어가 가능하다고 발표하였다. 그러나 diacid가 반응 중에 phosgene과 공존함으로써 발생하는 anhydride 중간체의 형성과 diacid

의 낮은 반응성 등이 문제점으로 지적되었다. Prevorsek 등은 acid 대신 acid chloride를 사용하고 에스터기의 형성반응과 카보네이트기의 형성반응이 보이는 경쟁적 반응양상을 피할 수 있는 2단계의 증합방식을 제안하였다.⁷ 그러나 이 경우 촉매로 사용한 pyridine의 낮은 활성은 여전히 문제로 지적된다. Baker 등은 carboxylic acid를 acid chloride로 전환한 후 BPA, phosgene과 반응시켜 PEC를 합성하였으며,⁸ Markezich 등은 pH변화를 이용한 계면중합을 통해 PEC를 합성하였는데⁹ 계면중합 방법은 반응시간이 짧고 단량체의 정제가 요구되지 않으므로 효율적이고 경제적이라는 장점이 있다.

Swart 등은 phosgenation을 BPA와 isophthaloyl chloride를 충분히 반응시키고 난 후 실시하는 2단계 반응을 사용하였다. 이런 방법으로 합성된 alternating PEC는 불규칙 PEC에 비해 우수한 열안정성, 충격강도, 투명성을 갖는 것으로 보고하였다.¹¹ Bales는 Swart 등의 합성방법을 바탕으로 일정 블록길이를 갖는 에스터 oligomer를 합성한 후 이를 phosgenation시켜 블록 PEC를 합성하였다.¹⁰ 특히 Swart와는 달리 isophthaloyl chloride와 terephthaloyl chloride를 함께 투입한 PEC를 합성하였는데 에스터의 함량이 증가함에 따라 열안정성이 향상됨과 isophthaloyl chloride와 terephthaloyl chloride를 함께 투입할 때 충격강도와 가공성이 열안정성과 함께 향상됨을 관찰하였다. Miller 등은 PEC의 조성에 있어 terephthaloyl chloride의 함량을 적절히 조절하면 PC보다 향상된 열적 성질을 갖고 stress cracking 성질도 향상된다는 결과를 보고하였다.¹² 그러나 이들 연구에서는 terephthalate와 isophthalate를 동시에 가지면서 카보네이트 함량이 0%에서 100%에 이르는 넓은 조성의 PEC에 대한 체계적인 조사를 하지 않았다. 또한 지금까지 언급한 연구들에 있어 phosgene의 취급상 난점은 여전히 해결해야 할 문제점으로 남아 있다.

본 연구에서는 공중합체 중 terephthalate와 isophthalate의 분포가 불규칙하며 그 조성이 조절된 PEC를 합성하기 위하여 위의 방법들 가운데 에스터기와 카보네이트기의 형성시 발생하는 경쟁반응을 피할 수 있는 2단계 합성법을 기초로 하여 넓은 조성 범위에서 적용가능한 PEC 합성방법을 제시하고 합

성된 PEC의 열적 성질과 열안정성의 변화를 조성에 따라 고찰하고자 하였다.

실 험

시약 및 재료. BPA (Aldrich), bis(trichloromethyl) carbonate (triphosgene, Aldrich), 4-(dimethylamino)pyridine (DMAP, Tokyo Kasei), methylene chloride (MC, Aldrich)는 정제없이 사용하였다. Terephthaloyl chloride (TPC, Aldrich)는 *n*-hexane으로 추출하여 정제하였고, isophthaloyl chloride (IPC, Aldrich), triethylamine (TEA, Tokyo Kasei), tetrahydrofuran (THF, Aldrich), 메탄올은 증류하여 사용하였다. 상업용 PC는 Idemitsu의 FN-2500을 PAr은 Unitika의 U-100을 사용하였다.

합 성. PEC 합성방법은 PC와 PAr의 조성비가 1:1인 경우에 대해 기술하였다. 기계식 교반기와 dry ice/acetone condenser를 장착한 flask에 BPA 22.828 g (0.025 mol), TPC 5.076 g (0.025 mol), IPC 5.076 g (0.025 mol)과 THF 100 mL를 넣고 얼음물 bath를 설치한 후 THF 40 mL에 용해시킨 DMAP 1.344 g (0.011 mol, hydroxy기의 5.5%)을 천천히 적가하였다. 염의 형성이 완결되면 같은 방법으로 TEA 30.5 mL (0.22 mol, hydroxy기 총량의 10% 과량)를 THF 100 mL에 희석시켜 투입하였다. TEA 투입이 완료되면 $\text{DMAP}^+ \text{Cl}^-$ 염의 덩어리 형태가 풀리면서 용액 전체가 상아색의 불투명한 형상으로 변화하였다. 여기에 약간 과량의 triphosgene을 THF에 녹인 용액을 2시간에 걸쳐 천천히 적가하였다. Triphosgene 용액이 반응계 내로 도입되면, phosgene이 hydroxy기를 만나 일으키는 chloroformylation 반응보다는 TEA에 의해 활성화된 chloroformate와 hydroxy기간의 결합반응이 더 잘 진행되므로 과량의 triphosgene 사용에 의한 저분자량 형성의 문제점을 발견할 수는 없었다. 이 단계의 반응 중에는 용액의 색깔이나 상태의 변화는 거의 없이 점도의 증가만을 관찰할 수 있었다. Triphosgene의 투입이 끝난 5시간 후 condenser를 제거하고 미반응의 phosgene을 감압으로 제거하였다. 염을 걸러내어 노란색의 맑은 용액을 얻고 이를 과량의 메탄올

에 천천히 적가하여 고분자 침전물을 얻었다. 생성물을 물과 메탄올이 1/1 (v/v)로 섞인 비움매 속에서 3회 환류시켜 정제한 후 100 °C 진공 오븐 속에서 72시간 동안 건조시켰다.

분석 및 시험. 고유점도는 MC·용액으로 25.0 ± 0.2 °C에서 Ubbelohde 점도계로 측정하였다. 적외선 분광 분석은 Perkin-Elmer 750X FT-IR 기기를 사용하여 MC에 녹여 KBr 디스크 위에 박막형태로 만들어 실험하였다. 핵자기공명 분석은 Bruker WM-360 FT-NMR 기기를 사용하여 CD_2Cl_2 용액으로 시행하였다. PEC의 밀도는 Sartorius 밀도 측정기를 이용하여 측정하였다. 측정온도는 25.0 ± 0.1 °C이었으며 측정오차는 0.0001 g/cm^3 이었다. 밀도 측정용 시편은 내부의 공극을 완전히 제거하기 위하여 250~280 °C에서 $5 \text{ cm} \times 1 \text{ cm} \times 0.5 \text{ cm}$ 의 직각기둥 형태로 압축성형하여 제작하였다.

유리전이온도는 Perkin-Elmer의 DSC-7을 사용하여 20 °C/min의 승온속도에서 측정하였다. 열분해 거동은 Perkin-Elmer TGA-7을 사용하여 분말상의 시료를 질소 기류 하에서 10 °C/min의 속도로 가열하면서 50~700 °C의 온도범위 중에 일어나는 중량 감소를 측정하였다.

결과 및 고찰

합성방법. PEC를 합성하는데에는 기존의 3가지 중축합반응인 에스터 교환반응, 계면중합 그리고 용액중합 모두가 적용가능하지만, 방향족 카보네이트와 carboxylate가 지닌 반응성 및 제반 물성의 차이 때문에 균일한 조성과 분자량 분포를 얻기 위해서는 단량체를 용액 중에 고르게 분산하여 반응시키는 용액 중합법이 가장 간단하고 만족할만한 결과를 얻을 것으로 생각되어 이 방법을 택하였다. 이전의 연구자들에 의해 사용된 phosgene은 취급상 많은 문제를 가지고 있으며 앞으로 사용이 제약될 것으로 생각되어, 본 실험에서는 phosgene 대신 bis(trichloromethyl) carbonate (triphosgene)를 사용하였다.¹³ Triphosgene 1몰로부터는 활성화된 phosgene 3몰이 얻어지는데 비교적 안정한 결정성 고체인 triphosgene (녹는점 80 °C)은 운반과 저장이 쉽고 정확한 정량 작업을 수행할 수 있다는 장점이 있다. Triphosgene의 용용

가능성은 매우 넓어 chloroformylation, carbonylation, chlorination, dehydration 등의 반응에 적용할 수 있으며 triethylamine (TEA) 존재 하에서 75%의 수율로 PC 합성이 가능함이 발표된 바 있다.¹⁴

또한 분자량 분포를 좁게 하며, 정확한 조성 조절을 기하기 위해서 acyl chloride기와 phosgene에서 유도된 chloroformate기의 급격한 반응성을 제어할 목적으로 저온에서 중합반응을 진행시켰다. 저온에 의한 반응시간의 연장 및 낮은 중합도를 막기 위해 효율이 낮은 pyridine 대신 중합촉매로서 super acylating agent로 불리는 TEA/DMAP계를 사용하였다.¹⁵

분자량. 분자량은 합성된 모든 PEC에 대해서는 측정하지 않았다. 다만 고유점도를 측정하여 이를 분자량을 GPC로 측정한 한 종류의 PEC, 상업용 PC 및 PAr의 점도와 비교하여 분자량을 추정하였다. 점도 측정 결과를 조성분석 결과와 함께 Table 1에 정리하였다. PEC 다음의 숫자는 공급 중 카보네이트의 양을 나타내었다. Table 1을 보면 우선 비슷한 중량 평균분자량을 가지는 PAr과 PC 사이에 점도 차이가 큰 것을 알 수 있다. 이는 방향족 성분이 많은 PAr이 PC에 비해 낮은 유동성을 보이는 결과로 해석된다. 한편 PEC7과 PAr을 비교해 보면 비슷한 점도임에도 2배 가량의 분자량 차이를 발견할 수 있는데, 이 또한 PC와 PAr의 경우와 동일한 원인으로부터 기인하는 것으로 판단되었다. 이로부터 같은 분자량 범위라면 카보네이트 함량의 증가에 따라 점도의 감소가 예상되며 이러한 경향을 감안하면 PEC2와 PEC5를 제외한 PEC들은 50000 이상의 중량평균 분자량을 지니고 있음을 추정할 수 있었다.

구조. PEC의 구조는 NMR과 IR을 이용하여 확인하였다. Fig. 1의 NMR에서 보듯이 isopropylidene기의 methyl 수소는 공중합에 의해 서로 겹쳐 나타나므로 이에 의한 정량적인 분석은 곤란하였다. PC에서 BPA 방향족 수소는 7.1~7.4 ppm의 구간에서 대칭형 doublet (*e*, 4 H)의 변형된 형태로 나타난다. PAr에서는 PC와 같은 구간에서 보이는 BPA 방향족 수소 외에 terephthalate에 의한 8.32 ppm의 singlet (*d*, 4H)과 isophthalate에 의한 8.95 ppm의 singlet (*a*, 1H), 8.45 ppm의 doublet (*b*, 2H), 7.69 ppm의 triplet (*c*, 1H)이 있다. Terephthalate peak

Table 1. Intrinsic Viscosities and Compositions of PEC

polymer	[η] (dL/g)	M_w	carbonate content (wt%)	
			NMR	IR
PAr	0.691	29000	0.0	0.0
PEC1	0.966	—	12.3	9.8
PEC2	0.457	—	16.9	13.8
PEC3	0.704	—	29.1	30.2
PEC5	0.327	—	48.3	52.9
PEC7	0.641	51600	64.9	69.5
PEC9	0.763	—	90.0	95.1
PC	0.468	25000	100.0	100.0

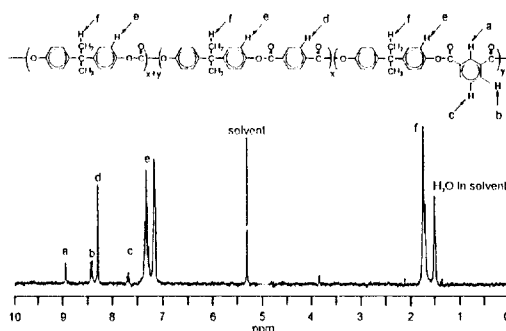
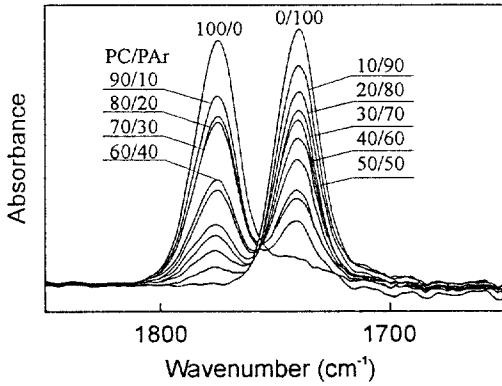


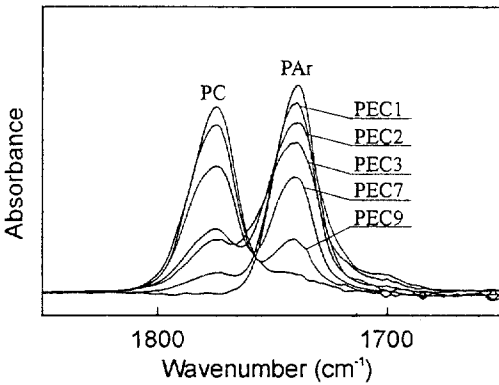
Figure 1. NMR spectrum of PEC3.

와 isophthalate peak의 면적비는 1:1에 매우 근사한 결과를 얻었으며 이로부터 PAr성분 중 terephthalate 구조와 isophthalate 구조가 의도대로 같은 비율로 존재함을 알 수 있었다. PEC 중 카보네이트의 함량을 이 peak들의 정량으로부터 구하였다. BPA 수소 peak (*e*)의 면적을 *E*, terephthalate와 isophthalate 수소 peak 면적의 합 (*a*+*b*+*c*+*d*)을 *P*라 하면 카보네이트 단위의 몰분율은 (*E*-2*P*)/*E*로 계산될 수 있었다. 이 결과를 wt%로 환산하여 Table 1에 보였다.

조성분석을 IR로도 수행하였다. Fig. 2(a)에 PC/PAr 블렌드의, 2(b)에 PEC의 스펙트럼을 보였다. PEC의 carbonyl band가 둘로 분리되어 나타나고 있고 band가 전반적으로 넓어짐을 통하여 공중합에 따른 장거리 vibrational coupling의 존재를 확인할 수 있었지만, 구조분석에서는 coupling을 일으키는 부분과 그렇지 않은 부분 모두 공중합체 내의 구성요소이므로 coupling 유무는 고려하지 않고 카보네이



(a)



(b)

Figure 2. IR spectra in the carbonyl stretching region of; (a) PC/PAr blends and (b) PEC.

트와 아릴레이트 각각의 carbonyl 신축 band로부터 PEC의 조성을 구하였다. PC, PAr 모두 BPA의 반복단위를 가지므로 1505 cm^{-1} 에서 나타나는 방향족 C-C 신축 band를 내부 표준으로 삼아 블렌드의 조성과 Gauss 함수를 가정한 카보네이트 carbonyl band 면적으로부터 보정곡선을 얻었다. 구한 직선식은 0.98의 상관계수가 있었으며, 이 식을 이용하여 PEC 중 카보네이트 carbonyl band의 면적으로부터 각 PEC의 조성을 구하였다. 그 결과를 Table 1에 보였는데 IR 분석결과와 NMR 분석결과는 $\pm 10\%$ 정도의 오차를 보이고 있었다. 전체적으로 조성은 공급 조성으로부터 크게 벗어나지 않아 실험조건을 변화시키는 PEC의 조성 변화가 예상대로 이루어졌음을 확인하였다.

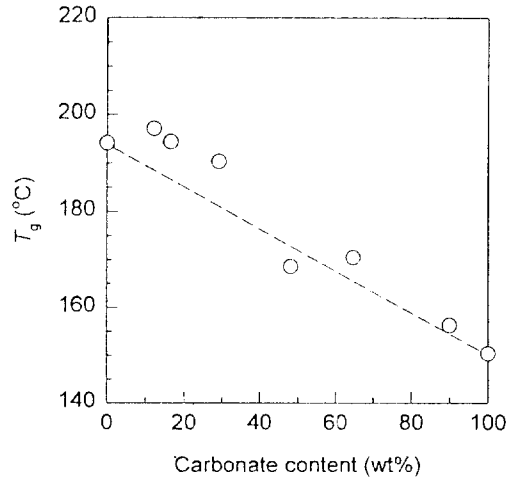


Figure 3. Glass transition temperatures of PEC.

유리전이 거동. Fig. 3에 합성된 PEC들의 유리전이온도 (T_g)를 보였다. 우선 한 개의 T_g 를 보이는 것에서 PC 혹은 PAr의 긴 블록이 존재하는 블록공중합체가 아님을 확인하였다. 불규칙 공중합체에서 관찰되는 T_g 는 두 성분 고분자의 유리전이온도 사이에서 나타나며, 두 성분간에 상호작용이 없는 한 그 조성에서의 혼합률에 의한 것보다 낮은 온도에서 나타나는 것이 보통이다.¹⁶ PEC에서도 이와 같은 경향을 예상하였으나 Fig. 3에서 볼 수 있듯이 뚜렷한 positive deviation 현상이 발견되었으며 카보네이트의 함량이 적은 쪽에서는 PAr보다 더 높은 T_g 를 관찰하였다. 이는 PEC의 사슬의 운동성이 PC나 PAr에 비해 낮다는 것을 의미하며, 이런 현상은 두 성분간의 상호작용이 있거나 자유공간의 감소로 인한 입체장애가 증가하는 경우 발생한다. 카보네이트 구조와 아릴레이트 구조간에는 상용성이 전혀 존재하지 않는 경우이므로¹⁷ PEC의 유리전이온도 증가는 사슬 집적밀도의 증가에 의한 결과로 추정되었으며 이를 검증하기 위하여 PC, PEC 그리고 PAr의 밀도를 측정하였다. Fig. 4에서 보듯이 유리전이 거동과 마찬가지로 카보네이트 함량이 적은 조성에서 최대값을 갖는 positive deviation 현상이 발견되었으며 이로부터 PC, PAr 성분을 동시에 갖는 경우 사슬들이 더 치밀하게 공간 상에 밀집됨을 알 수 있었다.

수소결합과 같은 강한 상호작용에 의해 고분자 사슬의 집적밀도가 증가하는 경우는 있지만, 비상용계

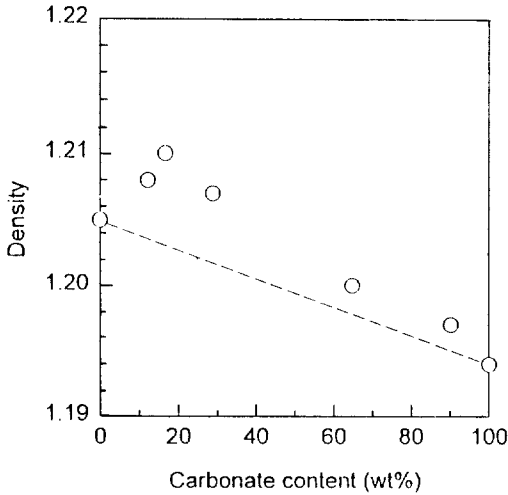


Figure 4. Densities of PEC.

로 구성된 경우는 본 실험의 아릴레이트 대신 terephthalate나 isophthalate 중 어느 한 쪽 성분만으로 된 BPA-ester oligomer를 카보네이트기로 결합시킨 copolycarbonate에 대한 연구에서 본 실험과 유사한 결과를 보고한 바가 있으나 그 원인에 관해서는 명확한 해석을 제시하지 못하였다.¹⁸ 고분자 사슬이 공간 상에서 갖는 최적의 conformation과 T_g 를 같은 자유부피를 갖는 온도로 보는 관점에서 정성적으로 다음과 같이 그 원인을 추정해 볼 수 있었다. PAr 사슬에 카보네이트가 도입되면 상대적으로 유연한 PC 구조에 의해 PEC 사슬끼리의 접근이 PAr 사슬에 비해 용이하게 되고 이는 자유부피를 줄여 PAr보다 높은 T_g 를 가질 수 있다. 또한 PAr의 반복단위의 길이 혹은 persistence length가 PC보다 길어¹⁹ 그 부조화에 의해 PEC 사슬끼리의 접근을 용이하게 할 수도 있는 것으로 생각되었다.

열분해 거동. PEC의 열안정성을 열중량분석을 통하여 살펴보았다. Fig. 5에 PEC1의 열분해 곡선을 PC, PAr과 비교하여 보였다. PEC에서도 PC, PAr과 같이 단일한 열분해기구를 따라서 분해가 일어나고 있음을 알 수 있다. 이는 PEC가 불규칙 공중합체이며 공중합체 합성시 야기될 수도 있는 저분자량의 단일 중합체의 생성이 이루어지지 않았음을 간접적으로 증명해 준다. 각 PEC의 열안정성을 비교하기 위하여 열분해 곡선의 미분곡선에서의 onset 지점을 열

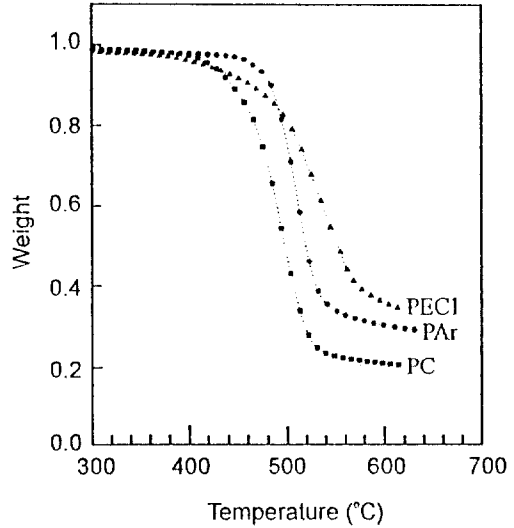


Figure 5. TGA thermograms of PC, PAr, and PEC1.

Table 2. TGA Results of PC, PAr and PEC

polymer	T_{init} (°C)	T_{max} (°C)	$W_{residue}$
PAr	450.0	516.8	0.2899
PEC1	394.3	560.9	0.3439
PEC2	417.1	533.6	0.2858
PEC3	425.3	520.8	0.2919
PEC5	387.5	479.0	0.2815
PEC7	391.8	491.9	0.2584
PEC9	396.5	494.0	0.2336
PC	399.5	488.5	0.2023

분해가 시작되는 온도 (T_{init})로, 미분곡선의 정점을 최대 열분해온도 (T_{max})로, 그리고 더 이상의 중량 감소가 관찰되지 않는 700 °C에서의 무게의 초기 무게에 대한 비를 분해잔류량 ($W_{residue}$)으로 하여 Table 2에 정리하였다. 전반적인 열안정성은 T_{max} , $W_{residue}$ 로 볼 때 공중합체 내의 아릴레이트 함량이 증가함에 따라 서서히 증가하고 있음을 살펴볼 수가 있다. 이는 방향족 성분의 증가가 열안정성 향상에 직접적 원인이 된다는 기존의 연구 보고들과 일치하는 결과이다. 다만 PEC들의 T_{init} 는 아릴레이트 함량에 따라 증가하지 않으며 PC의 T_{init} 로부터 크게 증가하지 않았는데, 이는 카보네이트 단위로부터 열분해가 시작되는 것을 시사한다. 방향족 성분의 증가가 카보네이트 구조의 분해반응을 억제시키는 작용은

하지 못하며, 아릴레이트 함량증가에 따라 향상된 열 안정성은 방향족 성분 자체의 고온 안정성이 반영된 결과로 판단되었다.

결 론

Bisphenol A와 terephthaloyl chloride, isophthaloyl chloride를 triphosgene으로 연결하여 PEC를 합성하였다. 반응온도를 낮추고 반응성이 큰 acylating agent를 씌으로써 PEC의 조성을 조절하고 분자량을 높일 수 있었다. 합성한 PEC의 유리전이온도는 PC, PAr 두 성분의 혼합물에서 예상한 것보다 높았으며, 특히 카보네이트 함량이 작은 쪽에서는 PAr보다 더 높은 유리전이온도가 관찰되었다. 이는 공중합체 사슬의 집적밀도 향상에 의한 것으로 생각되었다. PEC의 열안정성은 아릴레이트 함량에 따라 증가하였으나, 열분해의 시작온도는 PC로부터 크게 증가하지 않아 열분해는 카보네이트 구조로부터 시작됨을 관찰하였다.

감사의 글: 본 연구는 1995년도 교육부 신소재분야 학술연구조성비로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. A. Brydson, "Plastics Materials", 5th Ed., p. 530. Butterworths, London, 1989.
2. W. Hechelhammer and G. Delistocker, *Kunststoffe*, **49**, 3 (1959).
3. L. Morbitzer and U. Grigo, *Angew. Makromol. Chem.*, **162**, 87 (1988).
4. D. Freitag and U. Westeppe, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **12**, 95 (1991).
5. I. Mondragon, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 6191 (1986).
6. E. P. Goldberg, S. F. Strause, and H. E. Munro, *Polym. Prepr.*, **5**, 233 (1964).
7. D. C. Prevorsek, B. T. Debona, and Y. Kestern, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **18**, 75 (1980).
8. J. T. Baker, R. S. Cooke, and S. Sifniades, U.S. Pat. 4, 194, 038 (1980); J. T. Baker, R. S. Cooke, and S. Sifniades, U.S. Pat. 4, 219, 635 (1980).
9. R. L. Markezich and C. B. Quinn, U.S. Pat. 4, 238, 597 (1980).
10. D. J. Swart and J. S. Kleyman, U. S. Pat. 4, 278, 787 (1981).
11. S. E. Bales, U. S. Pat. 4 330 662 (1982); S. E. Bales, U. S. Pat. 4, 388, 455 (1983).
12. K. F. Miller and W. Hilakos, U. S. Pat. 4, 465, 820 (1984).
13. H. Eckert and B. Forster, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **26**, 894 (1987).
14. W. H. Daly and D. Poche, *Tetrahedron Lett.*, **29**, 5859 (1988).
15. E. F. Scriven, *Chem. Soc. Rev.*, **12**, 129 (1983).
16. T. Kwei, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **22**, 307 (1984).
17. I. Mondragon and J. Nazabal, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 6191 (1986).
18. C. P. Bosnyak, I. W. Parsons, J. N. Hay, and R. N. Haward, *Polymer*, **21**, 1448 (1980); C. P. Bosnyak, I. W. Parsons, J. N. Hay, and R. N. Haward, *Polymer*, **23**, 609 (1982).
19. J. Bicerano and H. A. Clark, *Macromolecules*, **21**, 585 (1988); J. Bicerano and H. A. Clark, *Macromolecules*, **21**, 597 (1988).