

실리콘과 스피로아세탈을 포함하는 공중합체의 합성과 물성

한 성 동·소 봉 근·이 상 호·이 수 민[†]

한남대학교 화학과

(1997년 5월 26일 접수)

Synthesis and Characterization of Copolyamides Containing Silicon and Spiroacetal

Sung-Dong Han, Bong-Keun So, Sang-Ho Lee, and Soo-Min Lee[†]

Department of Chemistry, University of Hannam, 133 Ojung-Dong, Taejon 300-791, Korea

(Received May 26, 1997)

요 약: 주사슬에 실페닐렌과 고성능 고분자 재료로 이용이 기대되는 스피로아세탈 고리를 갖는 디아민 단량체 그리고 Kevlar, Nomex에서 이미 쓰인 페닐렌디아민을 삼입시킨 새로운 형태의 실리콘을 함유한 스피로아세탈 공중합체를 저온 계면 축중합 (low-temperature interfacial polycondensation) 방법으로 합성하였다. 합성한 폴리아미드는 NMP, DMF, DMAc, DMSO, pyridine, *m*-cresol 등의 유기용매에 좋은 용해도를 나타내었다. 이들의 고유점성도는 0.3~1.3 dL/g이고 수득율은 83~97%였다. 중합체를 용액 주조하여 필름을 얻어 기계적 성질을 조사한 결과 50~54 MPa으로 기존의 엔지니어링 플라스틱으로 사용되는 중합체와 유사한 기계적 성질을 나타내었으며 DSC와 TGA를 이용하여 질소 분위기하에서 측정된 각 중합체의 유리전이온도는 178~245 °C에서 나타났고, 초기 열분해온도는 350 °C 이상으로 합성된 모든 중합체는 내열성이 우수함을 보였다.

ABSTRACT: New copolyamides having silicon and spiroacetal moieties in the main chain were prepared by the low-temperature interfacial polycondensation reaction of silphenylene monomer and aromatic diamine having spiroacetal moiety. The yields of the polyamides were in the range of 83 to 97 percent. The polyamides were found to be soluble in NMP, DMF, DMAc, DMSO, pyridine, and *m*-cresol. Also the inherent viscosities were ranged between 0.30 and 1.30 dL/g. The solution-cast films of polyamides showed an ultimate tensile strength of 50-54 MPa, and had glass transition temperatures between 175 and 240 °C. The initial decomposition temperatures were higher than 350 °C. As consequences, the polyamides with good thermal stability and good mechanical property were synthesized.

Keywords: spiroacetal, aromatic copolyamides, polymers containing silicon, interfacial polycondensation.

서 론

오늘날 합성 고분자 재료는 그 용도가 확대되어 다양한 기능재료로서의 역할이 증가되고 있는 것이 지금의 추세이다. 고성능 고분자들은 고강도, 고탄성 및 내열성을 가지고 있으며 또한 경량성, 내약품성, 내마모성 등의 우수한 성능을 가지고 있다. 따라서

기초산업 재료는 물론 전기, 전자, 기계, 자동차, 선박 그리고 항공·우주분야에까지 금속의 대체용으로 응용범위의 확대가 기대되어 지고 있다. 이중 Kevlar는 Du Pont사가 개발한 고성능 고분자 중의 하나로서 타이어 코드를 비롯한 고강도, 고탄성 재료에 널리 쓰이고 있다. 그러나 이 중합체는 고용점 및 난용성의 문제로 가공이 어려워 활용상의 많은 제한

을 받고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 행하는 분자설계 방법으로 고분자 주사술에 헤테로 원자나 유연기를 도입하는 방법과^{1,2} 고분자의 주사술에 비선형 구조를 부분적으로 삽입하는 방법,^{3,4} 또한 구조가 다른 단량체와의 공중합에 의한 방법^{5,6} 등을 들 수 있다.

스피로아세탈 (Spiroacetal)기를 갖는 단량체를 이용하여 합성된 스피로아세탈계 고분자의 화학적, 물리적, 환경적 성질 등을 적절히 이용하면 가교제, 경화제, 약물전달체계 (drug delivery system)나 분해성 재료로서도 응용이 가능하다.⁷⁻⁹ 일반적으로 스피로아세탈 고리의 생성은 알데히드 또는 케톤과 디올간의 축합고리화 반응으로 얻을 수 있는데, 이에 대한 연구는 1912년 Read에¹⁰ 의해 비롯되었으며, 그후 여러 연구진에 의해 계속적인 연구가 수행되어 왔다.

본 연구에서는 Kevlar 중합체의 골격에 실리콘과 스피로아세탈 고리를 삽입시켜 고융점 및 난용성의 문제를 해결하고자 하였다. 헤테로 원자인 실리콘이 갖는 구조적 특징에 인한 물성변화를 피하였고, 스피로아세탈의 굵은 이중고리의 구조가 주사술에 도입됨으로써 결정성이 파괴되어 투명한 무정형 중합체를 얻고자 하였다. 또한 강직봉 형태의 중합체 일부에는 다른 형태를 가진 단량체와의 공중합을 행하여 본래의 중합체가 갖는 반복단위의 규칙성을 깨뜨림으로써 전체적인 결정 구조의 배열을 감소시켜 중합체의 전이온도를 낮추고자 하였으며,¹¹⁻¹⁷ 합성된 새로운 폴리이미드의 구조와 물성간의 관계를 조사하고자 하였다.

실 험

시 약. 에틸 에테르, *n*-헥산, 아세톤 (동양화학)은 나트륨과 탄산칼륨으로 건조시킨 후 증류하였고, 염화티오닐 (SOCl₂)은 동양화학계 1급 시약을 감압 증류하여 바로 사용하였다. *N*-Methylpyrrolidinone (NMP), *N,N*-dimethylacetamide (DMAc), dimethylformamide (DMF), dimethylsulfoxide (DMSO), pyridine 등은 감압 증류하여 사용하였다. *m*-Phenylenediamine (MPDA), *p*-phenylenediamine (PPDA)은 Aldrich제를 사용하였다. *p*-Nitrobenzaldehyde, *p*-hydroxybenzaldehyde, pentaerythritol, *p*-toluenesulfonic acid, *p*-fluoronitrobenzene, dichlorodimethylsilane, *p*-bromotoluene은 Aldrich계 특급시약

을 그대로 사용하였다. 탄산칼륨 (K₂CO₃)은 동양화학계 특급 시약을 300 °C에서 하루 동안 건조시켜 사용하였고, Dowex 50W-X8 양이온 교환수지 (Dow Chemical)는 30% 황산수용액으로 24시간 환류하여 건조시킨 후 사용하였다. 탄산나트륨 (Na₂CO₃)과 용매로 사용한 염화 메틸렌 (CH₂Cl₂)은 동양화학계 1급 시약을 정제하여 사용하였다.

기 기. 합성된 단량체와 중합체의 구조는 Perkin Elmer Spectrum 1000 FT-IR spectrometer와 Bruker ARX-300MHz ¹H-NMR spectrometer를 이용하여 확인하였으며, 중합체의 열적 성질은 differential scanning calorimeter (DSC, DuPont 950S)와 thermogravimetric analyzer (TGA, DuPont 951)로 측정하였다. 중합체의 고유점성도 측정은 25 ± 1 °C로 유지된 항온조 속에서 *N,N*-dimethylacetamide (DMAc)용매를 이용하여 0.5 g/dL 농도에서 Ubbelohde형 점도계로 측정하였고, 중합체의 기계적 성질인 인장강도는 Instron model 1125로 측정하였다.

단량체의 합성.

4,4'-Dinitrodibenzalpenterythritol (4NBP), 3,3'-Dinitrodibenzalpenterythritol (3NBP): Dean-Stark trap이 장치된 250 mL 용량의 플라스크에 pentaerythritol 6.8 g (0.05 mol), *p*-nitrobenzaldehyde (*m*-nitrobenzaldehyde) 15.12 g (0.1 mol), 벤젠 100 mL, *p*-toluenesulfonic acid 0.5 g을 각각 넣고 이론량의 물이 생성할 때까지 같은 온도에서 약 5시간 동안 환류시킨 후 용액을 냉각시켰다. 이때 생성된 침전물을 거른 후, 그 생성물을 뜨거운 물로 씻고 여과하여 4NBP (3NBP)을 얻었다. 이 화합물의 수득율은 72% (14.5 g) {80% (16.1 g)}, 녹는점은 239-240 (269-271) °C이었다. IR (KBr pellet, cm⁻¹): 2800-3000 (CH); 1610, 1520 (Ar C-C); 1520, 1340 (NO₂); 1470-1490 (-CH₂-) 1410 (tert. CH); 1240, 1200, 1110, 1070, 1020 (spiro C-O). ¹H-NMR (DMSO-d₆, ppm): 3.7-4.9 (m, 8H, 4-CH₂-); 5.7 (s, 2H, spiro-CH); 7.7 (m, 8H, Ar-H).

4,4'-Diaminodibenzalpenterythritol (4ABP), 3,3'-Diaminodibenzalpenterythritol (3ABP) (I): DMF 150 mL, 4NBP (3NBP) 12.07 g (0.015 mol), 그리고 Pd/C (10%) 0.27 g의 혼합물을 가압수소 반응

기에 넣고 약 80 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 여과액을 과량의 차가운 물에 부어 침전물을 얻고 에탄올로 재결정하여 정제하고 진공건조하여 4ABP (3ABP) 91% (7.3 g){88% (7.0 g)}을 얻었으며, 이 화합물의 녹는점은 165-169 (228-233) °C였다. IR (KBr pellet, cm^{-1}): 3320, 3410 (NH_2); 1470, 1490 ($-\text{CH}_2-$); 1410 (tert. CH); 1220, 1175, 1155, 1110, 1070, 1050 (spiroacetal C-O); 1610, 1520 (ph C=C). $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , ppm): 3.4-4.7 (m, 8H, $-\text{CH}_2-$); 5.2 (s, 4H, NH_2); 5.4 (s, 2H, spiro-CH-) 6.4-7.2 (m, 8H, Ar-H); Anal. Calcd for ($\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$): C, 66.6; H, 6.5; N, 8.2. Found: C, 67.6; H, 6.0; N, 9.2.

4,4'-Dihydroxydibenzalpentaearythritol (4HBP), 3,3'-Dihydroxydibenzalpentaearythritol (3HBP): Dean-Stark trap이 장치된 500 mL 용량의 플라스크에 양이온 교환수지인 Dowex 50W-X8 48 g, DMSO 133 g, 벤젠 165 g을 각각 넣고 90-92 °C의 온도에서 12시간 동안 환류시키면서 생기는 수분은 Dean-Stark trap을 이용하여 제거하였다. 충분히 탈수시킨 이 혼합물을 실온으로 식히고 여기에 pentaerythritol 25 g (0.18 mol), *p*-hydroxybenzaldehyde (*m*-hydroxybenzaldehyde) 45.8 g (0.38 mol)을 각각 첨가하고 이론량의 물이 생성될 때까지 같은 온도에서 약 24시간 동안 환류시킨 후 여과하여 Dowex 50W-X8을 제거하였다. 여과액을 200 mL의 벤젠에 천천히 부어 희석시킨 다음 냉각시켜 백색의 침전물을 얻고 벤젠으로 여러번 씻은 후 진공건조하여 4HBP (3HBP)를 얻었고 이 화합물의 수득율은 89% (56 g){92% (57.9 g)}이고, 녹는점은 245-255 (220) °C이었다. IR (KBr pellet, cm^{-1}): 3325 (OH); 1490-1470 ($-\text{CH}_2-$) 1410 (C-H); 1220, 1175, 1155, 1110, 1070, 1050 (spiroacetal C-O). $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , ppm): 9.57 (s, aromatic OH); 7.25 (d, aromatic-H); 6.8 (d, aromatic-H); 5.3 (s, spiro-CH); 3.6-4.6 (m, spiro- CH_2).

4,4'-Bis(*p*-nitrophenoxy)dibenzalpentaearythritol (4PNBP), 3,3'-Bis(*p*-nitrophenoxy)dibenzalpentaeary-

thritol(3PNBP): 100 mL의 플라스크에 4HBP (3HBP) 14.04 g (0.04 mol), *p*-fluoronitrobenzene 13.43 g (0.095 mol), anhydrous potassium carbonate 15.42 g (0.12 mol), DMF 60 mL를 넣고 이 혼합물을 12시간 동안 교반, 환류시킨 후 식힌다. 식은 반응혼합물을 물과 에탄올의 혼합용액 120 mL에 부어 침전물을 얻고 물로 여러번 씻은 후 DMF로 재결정하여 진공건조 후 4PNBP (3PNBP) 17.5 g (73%) {16.9 g (70.5%)}을 얻었고, 녹는점은 224-227 (177-179) °C이었다. IR (KBr pellet, cm^{-1}): 1510, 1340 (NO_2); 1490-1430 ($-\text{CH}_2-$); 1220, 1175, 1155, 1110, 1070, 1050 (spiroacetal C-O). $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , ppm): 8.25 (d, NO_2); 7.55 (d, spiro CH); 7.15 (m, ether *ortho*); 5.58 (s, spiro-CH); 3.75-4.6 (m, spiro- CH_2).

4,4'-Bis(*p*-aminophenoxy)dibenzalpentaearythritol (4PABP), 3,3'-Bis(*p*-aminophenoxy)dibenzalpentaearythritol(3PABP)(II): DMF 150 mL, 4PNBP (3PNBP) 9 g (0.015 mol), 그리고 Pd/C (10%) 0.27 g의 혼합물을 가압수소 반응기에 넣고 약 80 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 여과액을 과량의 차가운 물에 부어 침전물을 얻고 메탄올로 씻은 후 진공건조하여 4PABP (3PABP) 7.4 g (91%) {6.5 g (80%)}을 얻었으며, 이 화합물의 녹는점은 218-223 (204) °C였다. IR (KBr pellet, cm^{-1}): 3320, 3410 (NH_2); 2960, 2850 (aliphatic C-H); 1220, 1175, 1155, 1110, 1070, 1050 (spiroacetal C-O); 1620 (aromatic C-C). $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , ppm): 7.35 (d, spiro CH); 6.7-6.85 (d, ether); 5.45 (s, spiro-CH); 5.02 (m, aromatic NH_2); 3.6-4.55 (m, spiro- CH_2); Anal. Calcd for ($\text{C}_{31}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_6$): C, 70.7; H, 5.7; N, 5.3. Found: C, 71.1; H, 6.0; N, 5.9.

Di-*p*-tolyl(dimethyl)silane (DTMS): 500 mL 용량의 플라스크에 dichlorodimethylsilane 26.75 g (0.207 mol), 마그네슘 12.35 g, 무수에테르 96 mL를 넣고 이 혼합물을 질소 기류하에서 환류시키면서 여기에 무수에테르 41 mL와 *p*-bromotoluene 77.41 g

(0.453 mol)의 용액을 서서히 적하시켰다. 이 반응혼합물을 2시간 동안 환류시키고 에테르를 증류하여 제거한 다음 다시 온도를 서서히 올려 160 °C에서 18시간 동안 가열하였다. 이렇게 하여 남은 고체 잔류물에 찬물을 부어 분해시킨 다음 에테르로 추출하여 유기층을 물로 씻고 분리시켜 황산마그네슘으로 건조시킨 뒤 분별 증류(125-135 °C; 0.1 mmHg)하여 di-*p*-tolylidimethylsilane (DTMS) 30.7 g (70%)을 얻었다. IR (neat, cm⁻¹): 1250, 835 (Si-CH₃); 1440, 1105, 700 (Si-Ph). ¹H-NMR (DMSO-d₆, ppm): 0.5 (s, 6H, Si-CH₃); 2.2 (s, 6H, Ph-CH₃); 7.0 (d, 4H, aryl CH, *ortho* to Si); 7.4 (d, 4H, aryl CH, *meta* to Si).

Bis(*p*-carboxyphenyl)dimethylsilane (DAMS): 500 mL 용량의 플라스크에 DTMS 23.5 g (0.097 mol), 물 60.0 mL, 그리고 피리딘 127.8 mL의 용액을 물증탕에서 가열하면서 과망간산칼륨 92.7 g (0.60 mol)을 1시간 30분 동안 같은 속도로 적가한 다음, 그 혼합물을 같은 온도에서 3시간 동안 가열한 뒤 반응물 속에 남아있는 과량의 과망간산염은 메탄올을 가해 분해시켰다. 이때 생성된 이산화망간을 여과하여 제거하고 활성탄을 가한 후, 다시 여과한 다음 그 여과액을 진한 염산으로 산성화시켰다. 이때 침전으로 생성된 산을 여과하고 물로 씻은 후, 이 산을 다시 진한 염산으로 산성화시키는 조작을 3회 반복하여 정제한 후 건조시켜 bis(*p*-carboxyphenyl)dimethylsilane (DAMS) 16.5 g (71%)을 얻었다. 이 화합물의 녹는점은 280-295 °C였다. IR (KBr pellet, cm⁻¹): 1690 (C=O); 2400-3600 (OH carboxylic acid). ¹H-NMR (DMSO-d₆, ppm): 0.5 (s, 6H, silyl-CH₃); 7.6 (d, 4H, aryl CH *ortho* to Si), 7.9 (d, 4H, aryl CH *meta* to Si), 13.0 (s, 2H, COOH).

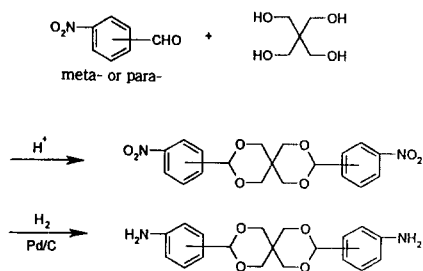
Bis(4-chlorocarboxyphenyl)dimethylsilane(DCMS, III): 질소 기류하에서 500 mL 용량의 플라스크에 DAMS 10.0 g (0.033 mol)과 염화티오닐 266 mL와 그리고 소량의 피리딘의 혼합물을 물증탕에서 1시간 동안 반응물이 맑아질 때까지 환류시킨 다음, 과량의 염화티오닐을 상온에서 감압증류시켜 제거하였다. 이때 남은 잔류물에 석유에테르 (bp. 60-80 °C)를 소량 가하여 결정을 생성시키고 분리하여 얻은 고형물을 *n*-헥산으로 재결정시켜 순수한 bis(4-

chlorocarbonylphenyl)dimethylsilane (DCMS) 8.0 g (72%)을 얻었으며, 녹는점은 81 °C였다. IR (KBr pellet, cm⁻¹): 1720 (C=O). ¹H-NMR (DMSO-d₆, ppm): 0.6 (s, 6H, silyl-CH₃); 7.6 (d, 4H, aryl CH, *ortho* to Si); 8.0 (d, 4H, aryl CH, *meta* to Si).

중합체의 합성. 모든 공중합체의 합성은 Scheme 3의 경로를 따라 저온계면 축중합법으로 합성하였다. 교반장치를 갖춘 150 mL 용량의 둥근바닥 플라스크에 diamine 2 mmol과 탄산나트륨(Na₂CO₃) 0.2 g 그리고 물 35 mL를 넣고 0 °C에서 30분 동안 mechanical stirrer로 약 5000 rpm의 회전속도로 교반하였다. 이때 생긴 현탁액에 염화메틸렌 24 mL에 DCMS 2 mmol을 용해시킨 용액을 주사기로 적가하고 같은 온도에서 이 혼합물을 1시간 동안 격렬하게 교반시킨 후 메탄올에 부어 침전시키고 여과한 뒤 물, 아세톤, 염화메틸렌으로 순차적으로 씻고, 다시 DMAc에 녹이고 메탄올로 침전을 형성시키고 여과한 후, 진공건조기로 60 °C의 온도에서 48시간 동안 건조시켰다. 합성된 공중합체의 용매에 대한 용해도를 알아보기 위해 50 mL의 시험관에 일정량의 용매 (약 10 mL)를 넣고 상온에서 소량 (1~3 mg)의 중합체를 첨가하여 용해도를 조사하였다. 또한 중합체의 반응성이나 중합도의 관계를 알아보기 위해 용액점성도를 측정하였는데 공중합체의 용액점성도(η_{inh})는 25 ± 0.1 °C로 유지된 항온조 속에서 Ubbelohde형 점도계로 측정하였으며, 용매로는 *N,N*-dimethylacetamide (DMAc)를 사용하였고 0.5 g/dL의 농도에서 측정하였다. 중합체의 열적 성질과 열 안정성은 differential scanning calorimeter (DSC, DuPont 950S)와 thermogravimetric analyzer (TGA, DuPont 951)를 이용하여 소량(5~15 mg)의 시료를 가열속도 20 °C/min로 질소 기류하에서 측정하였다. 그리고 합성된 일부 중합체는 용매주형에 의해 평균두께 약 0.2 mm의 필름을 제조한 다음 인장강도를 측정하였다.

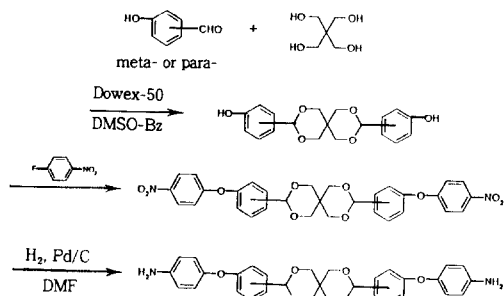
결과 및 고찰

단량체의 합성 및 구조확인. 단량체는 합성하는 단계마다 화합물의 녹는점, FT-IR 및 ¹H-NMR로 확인하였고 최종 생성물의 원소분석 결과는 오차 한계



Scheme 1. Synthetic route for spiroacetal-containing diamine (I).

범위 내에서 잘 일치하였다. 스피로아세탈을 함유하는 디아민 단량체 (I)로서 4ABP(3ABP)는 Scheme 1에서 보는 바와 같이 *p*-nitrobenzaldehyde(*m*-nitrobenzaldehyde)를 출발물질로 하여 pentaerythritol과의 산촉매 축합반응으로 니트로 화합물 4NBP(3NBP)을 합성한 다음 가압수소화 반응에 의해 환원시켜 4ABP(3ABP)를 얻었다. IR 스펙트럼으로 확인한 결과 스피로아세탈의 고리구조에 기인한 특정 흡수띠가 1240, 1200, 1110, 1070, 1020 cm^{-1} 에서 각각 나타나 축합반응에 의한 아세탈 고리의 형성을 확인할 수 있었으며, 4ABP의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼에서도 스피로아세탈 고리 내에 존재하는 $-\text{CH}-$ 의 프로톤(2H) 피크가 5.4 ppm에서 단일선으로 나타났다. 스피로아세탈을 함유하는 또 다른 방향족 디아민 단량체 (II)인 4PABP(3PABP)는 Scheme 2의 경로를 따라서 *p*-hydroxybenzaldehyde (*m*-hydroxybenzaldehyde)를 출발물질로 하여 pentaerythritol과의 산촉매 축합반응으로 4HBP(3HBP)를 만들고, 여기에 *p*-fluoronitrobenzene을 염기촉매하에서 반응시켜 양말단에 니트로기가 치환된 4PNBP(3PNBP)를 얻었고, 이를 다시 가압 수소화반응에 의해 환원하여 최종단량체 4PABP(3PABP)를 합성하였다. 실페닐렌기를 함유한 단량체의 합성은 dichlorodimethylsilane을 출발물질로 하여 *p*-bromotoluene과 Grignard 반응을 통해 di-*p*-tolylidimethylsilane을 얻고 다시 KMnO_4 로 산화시킨 다음 염화티오닐로 염소화시켜 최종 생성물인 bis(*p*-chlorocarbonylphenyl)dimethylsilane을 얻었으며 합성단계별 화합물인 DTMS, DAMS, DCMS의 IR 스펙트럼에서 모두 835, 1250 cm^{-1} 에서 Si-CH_3 의 특정 흡수띠가 공통적으로 존재하였으며, 산화반

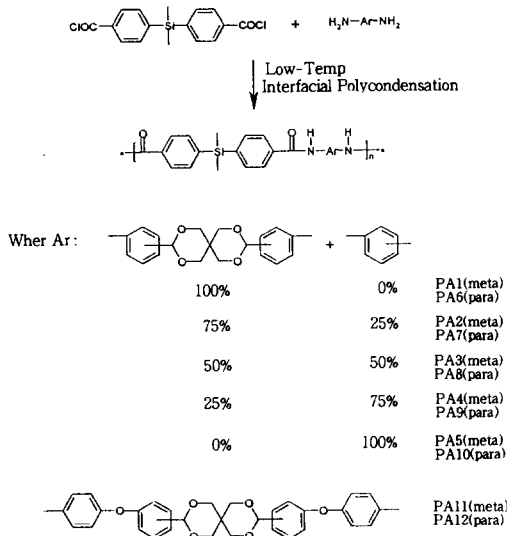


Scheme 2. Synthetic route for spiroacetal-containing diamine (II).

응에 의해 생성된 DAMS의 카르복실산 $-\text{OH}$ 흡수띠가 2400~3600 cm^{-1} 에서, 그리고 카르보닐의 C=O 흡수띠가 1690 cm^{-1} 에서 나타나 카르복실산의 합성을 확인하였다. 다시 염소화 반응에 의하여 카르복실산의 $-\text{OH}$ 특정 흡수띠가 사라짐으로써 DCMS (III)의 합성을 확인할 수 있었으며, $^1\text{H-NMR}$ 에서도 0.5~0.6 ppm에서 Si-CH_3 의 프로톤에 기인한 단일 피크가 모두 나타나는 등 구조가 일치함을 확인하였다.

중합체의 합성. 모든 공중합체의 합성은 Scheme 3의 경로를 따라 저온계면 축중합 (low-temperature interfacial polycondensation) 방법으로 이루어졌다. 공중합체의 수득율 및 용액 점성도를 Table 1에 정리하여 나타내었으며, Fig. 1에 대표적으로 PA1의 IR 스펙트럼을 보였다. 스펙트럼에서 아미드의 N-H band를 3350 cm^{-1} 에서, C=O band를 1600~1750 cm^{-1} 에서 관찰할 수 있었다. $^1\text{H-NMR}$ 의 스펙트럼 (Fig. 2)에서 0.6 ppm에서 Si-CH_3 의 프로톤이, 4.5~4.9 ppm에서 스피로아세탈 고리의 $-\text{CH}-$ 에 기인한 프로톤의 피크가 다중선으로 나타남을 확인할 수 있었다. Table 1에서 보는 바와 같이 수득율은 83~97%로 나타났다. 스피로아세탈 단량체의 농도가 증가함에 따라 수득율이 감소하는 경향을 보여주었다. 이는 반응조건이 동일하다는 전제하에서 bulky한 스피로아세탈 단위를 갖는 단량체의 반응성이 페닐렌디아민의 반응성보다 작다는 것을 의미한다.

중합체의 용액 점성도. 합성된 공중합체의 용액 점성도 (η_{inh})는 25 $^{\circ}\text{C}$ 로 유지된 항온조 속에서 Ubbelohde 점도계로 측정하였으며, 용매로는 *N,N*-dimethylacetamide (DMAc)를 사용하였고, 농도는 0.5 g/dL에서 측정하였다. 얻어진 공중합체 용액 점



Scheme 3. Synthesis of various silicon-containing copolyamides.

Table 1. Yields and Inherent Viscosities of Copolyamides

| polymers | diamine (0.002 mol) | monomer (0.002 mol) | yield (%) | viscosity (η_{inh} , dL/g) |
|----------|------------------------------|------------------------|--------------|-------------------------------------|
| PA1 | <i>m</i> -ABP | DCMS | 95 | 0.60 |
| PA2 | <i>m</i> -ABP(75%)/MPDA(25%) | DCMS | 89 | 0.40 |
| PA3 | <i>m</i> -ABP(50%)/MPDA(50%) | DCMS | 90 | 0.49 |
| PA4 | <i>m</i> -ABP(25%)/MPDA(75%) | DCMS | 92 | 0.53 |
| PA5 | MPDA | DCMS | 91 | 0.58 |
| PA6 | <i>p</i> -ABP | DCMS | 97 | 0.90 |
| PA7 | <i>p</i> -ABP(75%)/PPDA(25%) | DCMS | 85 | 0.33 |
| PA8 | <i>p</i> -ABP(50%)/PPDA(50%) | DCMS | 83 | 0.34 |
| PA9 | <i>p</i> -ABP(25%)/PPAD(75%) | DCMS | 87 | 0.46 |
| PA10 | PPDA | DCMS | 90 | 0.57 |
| PA11 | <i>m</i> -PABP | DCMS | 96 | 0.70 |
| PA12 | <i>p</i> -PABP | DCMS | 97 | 1.30 |

* η_{inh} (dL/g): Measured in a concentration of 0.5 g/dL DMAc solution at 25 °C.

*MPDA: *m*-phenylenediamine; PPDA: *p*-phenylenediamine.

성도는 0.33~1.30 dL/g였으며, 공중합체인 PA2, 3, 4, 7, 8, 9가 다른 중합체에 비해 낮은 것을 볼 수 있었으며 세부적인 것은 Table 1에 정리하여 나타내었다. 단일 중합체의 경우에서 IV 값은 *meta* (PA1; 0.60 dL/g, PA11; 0.70 dL/g)보다 *para* (PA6; 0.90 dL/g, PA12; 1.30 dL/g)가 더 높은 반면, 공중합체의 경

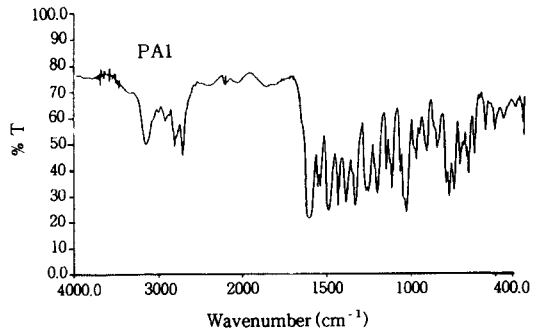


Figure 1. IR spectrum of aromatic copolyamide (PA1) (film).

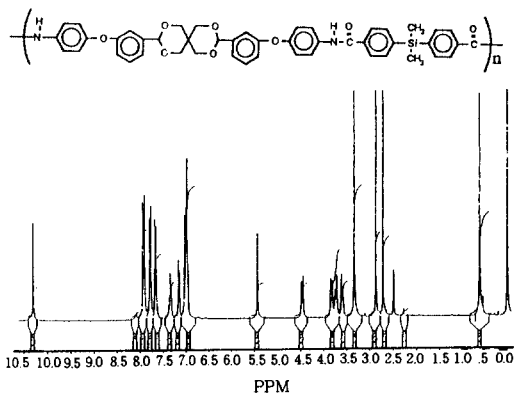


Figure 2. ¹H-NMR spectrum aromatic copolyamide (PA3) (DMSO-d₆).

우는 *meta* (PA2, 3, 4; 0.40~0.53 dL/g)가 *para* (PA7, 8, 9; 0.33~0.46 dL/g)보다 더 높게 나타났다.

중합체의 용해도. 실험에서 얻어진 공중합체들에 대한 용해도를 Table 2에 정리하여 나타내었다. 결과를 살펴보면 DMF, DMAc, DMSO, NMP, pyridine 등의 유기 용매에 좋은 용해도를 보였는데 주사슬에 Si, O가 삽입되어 결합각을 변화시켜 줌으로써 주사슬의 강성 (rigidity)을 감소시키고 유연성을 부여했기 때문이라고 여겨진다. 페닐렌디아민의 조성이 증가함에 따라 용해도가 감소해야 함에도 불구하고 모든 공중합체가 좋은 용해도를 보이는 것은 용해도를 증가시키는 요인에 있어서 실리콘이 크게 작용함을 알 수 있다.

중합체의 기계적 성질. 중합체의 구조에 따른 기계적인 성질을 비교하기 위하여 용매주형에 의해 평균 두께 약 0.2 mm의 필름을 제조한 다음 인장강도를

Table 2. Solubility of Copolyamides

| solvent | copolyamides | | | | | | | | | | | |
|----------|--------------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|-------|
| | PA 1 | PA 2 | PA 3 | PA 4 | PA 5 | PA 6 | PA 7 | PA 8 | PA 9 | PA 10 | PA 11 | PA 12 |
| DMAc | ++ | ++ | ++ | ++ | +- | ++ | ++ | ++ | ++ | +- | ++ | ++ |
| DMSO | ++ | ++ | ++ | ++ | +- | ++ | ++ | ++ | ++ | +- | ++ | ++ |
| NMP | ++ | ++ | ++ | ++ | +- | ++ | ++ | ++ | ++ | +- | ++ | ++ |
| DMF | ++ | ++ | ++ | ++ | +- | ++ | ++ | ++ | ++ | +- | ++ | ++ |
| pyridine | ++ | ++ | ++ | ++ | +- | ++ | ++ | ++ | ++ | +- | ++ | ++ |
| acetone | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- |
| MC | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- |

++ : Soluble at room temperature, +- : Soluble by heating, -- : Insoluble.

DMAc : *N,N*-dimethylacetamide, DMSO : dimethylsulfoxide, MC : methylene chloride.

NMP : *N*-methylpyrrolidinone, DMF : *N,N*-dimethylformamide.

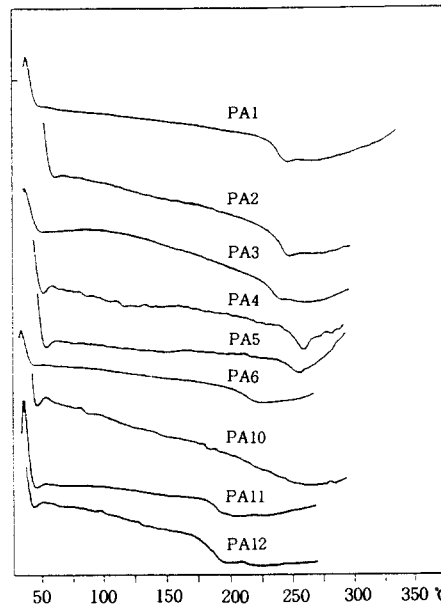
Table 3. Mechanical Properties of Copolyamides

| polymer Code | monomer | | tensile strength (MPa) |
|--------------|-----------------|----------------|------------------------|
| | diacid chloride | diamine | |
| PA 1 | DCMS | <i>m</i> -ABP | 54 |
| PA 2 | DCMS | <i>p</i> -ABP | 50 |
| PA 11 | DCMS | <i>m</i> -PABP | 53 |
| PA 12 | DCMS | <i>p</i> -PABP | 50 |
| PC | - | - | 62 |
| PET | - | - | 72 |
| PBT | - | - | 56 |

PC : Polycarbonate, PET : Poly(ethylene terephthalate).

PBT : Poly(butylene terephthalate).

측정하여 그 결과를 Table 3에 정리하였는데 기존의 상업용 중합체에 비해 분자량이 적음에도 불구하고 큰 차이가 없음을 알 수 있었으며 주목할만한 점은 *meta*-치환형 단량체가 들어간 PA1, 11의 기계적 성질이 더 높다는 것이었다. 그 이유는 주사슬에 비선형구조를 부분적으로 삽입하면 강직봉 형태의 *para*-치환형 단량체 대신에 굽은 구조의 *meta*-치환형 단량체가 도입된 중합체를 얻음으로써 고분자 전체사슬의 직선적인 배열이 파괴되고 결정영역을 감소시켜 중합체의 전이온도 강화와 용해도의 증진을 가져올 것으로 예상했지만, 본 실험에서 사용된 단량체 모두가 굽은 구조이어서 중합체가 형성되면 원형을 이루는데 이때 *meta*-치환형 중합체가 더 작은 원형을 이루고 촘촘하게 놓일 거라 여겨지며 이 결과로 tensile strength가 약간 큰 값(약 3~4 MPa)을 보여 주었다. 그리고 주사슬



DSC Thermograms of Copolyamides (20 °C/min, N₂ atmosphere)

Figure 3. DSC thermograms of aromatic copolyamides.

에 페녹시기가 도입된 경우는 그렇지 않은 것에 비해 1 MPa 정도의 인장강도의 차이를 나타내었다.

중합체의 열적 성질. 합성된 공중합체의 열적 성질과 열 안정성을 조사하기 위해 시차주사열량(DSC)과 열중량분석(TGA)방법을 이용하였고 공중합체의 DSC와 TGA 곡선을 Fig. 3과 4에 나타내었다. 그리고 이들 열분석도로부터 얻은 각 중합체의 전이온도와 분해온도 등을 Table 4에 정리하여 나타내었다. 이들 공중합체의 유리전이온도는 DSC 곡선에서 관찰되었지만 녹음전이온도는 나타나지 않았다. 이러한 특징은 전형적인 무정형 중합체의 경우에서 관측되는 것이며, 또한 제조된 필름의 투명성으로도 확인할 수 있었다. DSC 곡선으로부터 관측된 중합체의 유리전이온도(T_g)는 177~245 °C로서 공중합시켜 얻은 중합체 PA 2, 3, 4, 7, 8, 9가 다른 중합체에 비해 유리전이온도가 낮았으며, 이것은 본래의 중합체가 갖는 반복성이 깨어짐으로 인한 것으로 보인다. 그리고 *para*-치환형 중합체(177~210 °C)보다 *meta*-치환형 중합체(210~245 °C)의 유리전이온도가 높게 나타났는데 위의 기계적 성질에서 언급한 바와 동일한 경향성을 보여준 결과이다. Fig. 4에 수록된 TGA

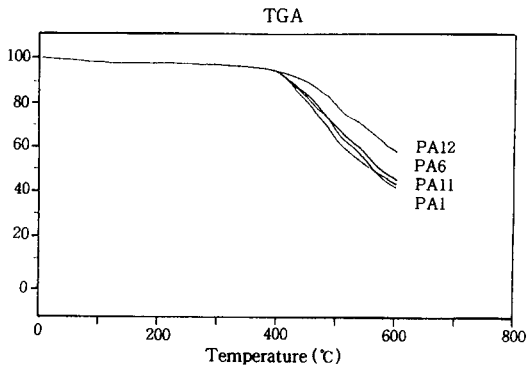


Figure 4. TGA curves of aromatic copolyamides.

Table 4. Thermal Properties of Copolyamides

| polymers ^a | T_g^a (°C) | T_{id}^b (°C) | T_{10}^c (°C) |
|-----------------------|--------------|-----------------|-----------------|
| PA1 | 240 | 355 | 410 |
| PA2 | 234 | 355 | 415 |
| PA3 | 225 | 350 | 405 |
| PA4 | 245 | 345 | 415 |
| PA5 | 245 | 355 | 420 |
| PA6 | 210 | 349 | 420 |
| PA7 | 178 | 325 | 400 |
| PA8 | 177 | 325 | 405 |
| PA9 | 177 | 330 | 410 |
| PA10 | 210 | 350 | 420 |
| PA11 | 180 | 360 | 425 |
| PA12 | 178 | 355 | 430 |

^a T_g : Glass transition temperature (The value was observed by second heating).

^b T_{id} : Initial decomposition temperature.

^c T_{10} : Temperature at 10% weight loss.

곡선에서 보면 초기 열분해는 325~360 °C에서 시작 되었으며 400~430 °C에서 10% 무게감소를 보여 주 어 양호한 열 안정성을 나타내었다.

결 론

주사슬에 실리콘과 스피로아세탈을 함유하는 폴리 아미드를 저온 계면 중합법에 의해 높은 수득율로 합 성하여 이들의 물성과 구조를 조사하였다. 얻어진 공 중합체는 DMF, DMAc, DMSO, NMP, pyridine 등 에 좋은 용해도를 보였으며, 이들 용매로부터 양질의 투명한 박막성형이 가능하였고, 용액 점성도는 0.33 ~ 1.31 dL/g으로 비교적 높게 나타났다.

중합체들의 열적 성질과 열 안정성을 조사한 결과 T_g

는 177~245 °C, 초기 분해온도와 10% 질량감소 온 도는 질소 분위기하에서 각각 345~360 °C 및 410~ 430 °C로 나타났다. 중합체의 기계적 성질로써 용매 주 형으로 얻어진 필름의 인장강도는 50~54 MPa로 측 정되었다. 이들 공중합체는 박막제도가 가능하고 무정형 으로 투명하며, 열적 성질과 기계적 성질이 우수하였다.

감사의 글: 본 연구는 1995년도 교육부 신소재분 야 1차년도 연구비에 의하여 수행되었으며 이에 감 사의 뜻을 표합니다.

참 고 문 헌

1. A. Kaito, M. Kryptani, and K. Nakayama, *Macromolecules*, **24**, 3244 (1991).
2. A. Frosini and G. Levita, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **15**, 239 (1977).
3. W. A. Jackson and J. C. Morris, U. S. Patent, 4,181,792 (1980).
4. J. I. Jin, J. H. Chang, and H. K. Shim, *Macromolecules*, **22**, 93 (1989).
5. J. I. Jin, S. H. Lee, and H. J. Park, *Polym. Bull.*, **19**, 20 (1988).
6. A. C. Griffin and S. J. Havens, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **19**, 951 (1981).
7. P. Komminoth, K. Poppenwimmer, H. Readlj, and T. Robinson, *Ger. Offen. 2*, **151**, 724 (1972).
8. A. Miyamoto and H. Matsukawa, *Ger. Offen. 2*, **343**, 800 (1974).
9. K. Krida, N. Hirakaea, T. Dobashi, and Y. Iwakura, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **17**, 175 (1988).
10. J. Read, *J. Chem. Soc.*, **101**, 2090 (1912).
11. W. Ward, *J. Membr. Sci.*, **1**, 99 (1976).
12. J. I. Jin, J. H. Lee, and H. K. Shim, *Macromolecules*, **22**, 93 (1989).
13. J. I. Jin, J. H. Lee, and H. J. Park, *Polym. Bull.*, **19**, 20 (1988).
14. J. M. Lee, K. S. Lee, and K. Y. Choi, *Polymer(Korea)*, **14**, 448 (1995).
15. K. S. Lee, J. C. Won, and J. C. Jung, *Macromol. Chem.*, **190**, 1547 (1989).
16. K. S. Lee, H. M. Kim, J. M. Rhee, and S. M. Lee, *Macromol. Chem.*, **192**, 1033 (1991).
17. J. A. Brydson, "Plastics Materials", 5th. Ed., Butterworths, London, 1989.