

〈研究論文(學術)〉

방향족 폴리(에테르-아미드-아미드산) 중합체의 화학적 탈수 고리화 반응

안 영 무

한성대학교 의류직물학과
(1995년 9월 19일 접수)

A Study on Chemical Cyclodehydration of Aromatic Poly(ether-amide-amic acid)s

Young Moo Ahn

Dept. of Clothing and Textiles, Hansung Univ., Seoul, Korea
(Received September 19, 1995)

Abstract—A study has been made about some correlations in the chemical cyclization of precursors, poly(ether-amide-amic acid)s by treating in solution a mixture of acetic anhydride and pyridine in the presence of 4,4-dimethyl formamide, with the poly(ether-amic acid)s being respectively reacted between trimellitic anhydride chloride and 3 kinds of diamines, i.e., 4,4'-bis(m-aminophenoxy) benzophenone, 2,2'-bis[4-(m-aminophenoxy) phenyl] propane and 4,4'-bis(m-aminophenoxy) diphenyl sulfone. The cyclization of imide ring in the poly(ether-amide-amic acid)s may be regarded as an intramolecular acylation of amide group by o-carboxyl group. As a result of this research, the effects on the conversion to poly(ether-amide-imide)s have been found by changing the ratio of cosolvents in the cyclization mixture.

1. 서 론

많은 고분자 재료들은 그 대부분의 중합체가 유기물이기 때문에 열에 쉽게 분해되어 물리적 성질도 변하게 된다. 이러한 단점을 보완하기 위하여 많은 종류의 내열성 고분자가 개발되고 있다.

내열성 고분자의 열안정성과 산화안정성은 본질적으로 고분자쇄내에 존재하는 벤젠고리나 연결기에 의존한다. 대부분의 경우 연결기는 벤젠고리보다 덜 안정하므로 고분자의 열안정성은 주로 이러한 연결기에 의해 결정된다고 할 수 있다.

방향족 폴리이미드는 중합체 주쇄내에 벤젠고리가 많이 있으므로 분자쇄가 강직해져서 분자쇄의 유동성과 회전성에 방해를 받아 가교와 같은 안정화 효과를 가지며, 또한 중합체 내에 있는 이중결합

에 의한 conjugation, 분자간의 극성결합력에 의한 상호작용, 중합체의 step ladder구조 등의 때문에 열안정성이 우수하다¹⁾. Fig. 1에서 보여주고 있는 것처럼 폴리이미드는 step ladder구조로 되어 있어서 중합체의 일부가 절단되어도 완전히 절단분해되기 어렵다.

방향족 폴리이미드는 이무수산과 디아민을 저온 중축합시켜 전구체를 합성한 후, 온도를 400°C까지 올려서 열처리하는 열적방법이나 무수산과 3차 아민의 혼합용매를 이용한 화학적인 방법에 의해 탈수 고리화 시켜 합성된다. 특히 열적방법에 의하여 얻어진 중합체는 뛰어난 열적안정성을 가질지라도 휘발성 물질이 고리화 과정에서 발산되며, 방향족 폴리이미드는 분자가 서로 강하게 충전되어 있어 용해성이 좋지않고 융점이 매우 높거나 분해온도

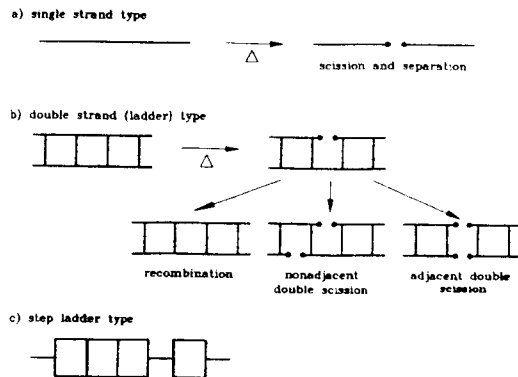


Fig. 1. Model structure of polymers and schematic thermal degradation mechanism.

이상에서 존재하기 때문에 가공이 어렵다. 이러한 단점을 개선하기 위해 보통 방법보다 좀 높은 온도에서 가공 될 수 있는 열가소성 폴리이미드에 대한 연구가 많이 진행되고 있다²⁻⁹⁾. 방향족 고리 사이에 에테르기와 같은 헤테로 원자나 다른 bulky한 원자단이 존재하거나, 혹은 이들의 결합위치가 달라지면 분자쇄간의 conjugation을 깨고 고분자 상호간의 interaction을 방해하므로 용매에 대한 용해성이 향상되고 용융점이나 유리 전이온도가 낮아져서 가공성을 향상시킬 수 있다.

본 논문에서는 열가소성 폴리이미드의 유도체인 폴리(에테르-아미드-이미드)[PEAI]를 합성하였다. 이 중합체에서 이미드 단위는 우수한 기계적 성능과 내열특성을 부여하고, 유연한 에테르 단위는 양호한 용융흐름 특성을 허용하여 성형가공을 용이하게 한다. 즉 이 PEA이 적당한 온도에서 열가소성을 갖는 우수한 역학적 성질과 화학적 저항성과 안정한 전기적 특성을 갖는다. 그러나 이 PEA이에 대한 화학적 이미드화 반응이 거의 연구되어 있지 않다. 왜냐하면 그 반응이 heterogenous 조건에서 수행되기 때문에 실험결과의 재현성을 얻기 어렵기 때문이다. 그러나 본 연구에서 사용된 PEA이 몇가지 극성 유기용매에 녹기 때문에 용액상태에서 폴리(에테르-아미드-아미드산)[PEAAA]의 화학적 고리화 반응에 있어서 TMAC와 3가지 종류의 디아민류와의 상관 관계를 연구할 수 있었다. 고온을 이용한 열적 고리화반응을 이용하는 보통 방향족

폴리이미드산인 경우에는 가교 부반응이 발생될 우려가 있기때문에 본 실험에 쓰인 PEA이 부반응을 최대한 줄이면서 탈수고리화를 시킬 수 있도록 화학적 반응을 이용하였다. 본 실험에서는 전구체에 대해 가해주는 탈수고리화 시약의 정량적인 실험을 하였다.

2. 실험

2.1 시약, 단량체, 중합물

4,4-디메틸포름아미드[DMF], 피리딘, 아세트부수산등은 시약에 molecular sieve(4Å 1/16inch)를 넣고 수일간 방치하여 수분을 완전히 제거한 후 사용하였다.

4,4'-bis(m-aminophenoxy) benzophenone, 2,2'-bis[4-(m-aminophenoxy) phenyl] propane and 4,4'-bis(m-aminophenoxy) diphenyl sulfone 등의 단량체들의 합성방법과 PEAAA들의 중합방법은 전에 발표된 논문에서 나타내었다¹⁻³⁾. Fig. 2는 본 논문에서 사용된 PEAAA들의 화학 구조를 나타내었다.

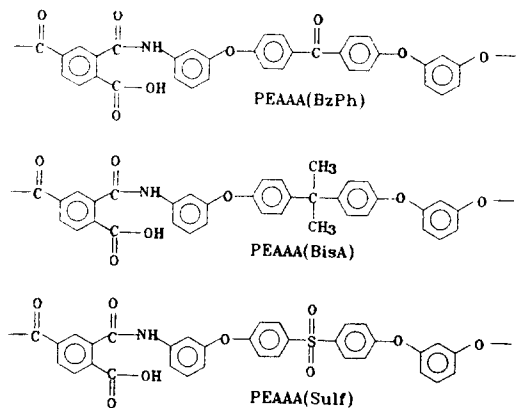


Fig. 2. Chemical structures of PEAAA.

2.2 PEAAA의 PEA이로 화학적 탈수 고리화반응

전구체인 PEAAA를 실온에서 고형분비가 30%가 되도록 DMF에 용해시킨후 아세트부수산과 피리딘을 적당한 비율로 혼합한 공용매를 이 반응용액에

부가하고 5시간 정도 계속 교반시켜 주어서 탈수 고리화 반응을 완성시켰다⁴⁻⁹⁾.

이때 가교나 부반응이 생길 우려가 있으므로 탈수고리화 공용매를 서서히 가해 주었다. 이미드화됨에 따라 반응용액이 점조해지고 탁한 상태가 되었다. 여기에 물을 가하여 침전시키고 물과 아세톤으로 세척하고 진공건조시켜 PEAI를 얻었다. Fig. 3에 PEAAA가 PEAI로 이미드화 반응이 일어나는 과정을 나타내었다.

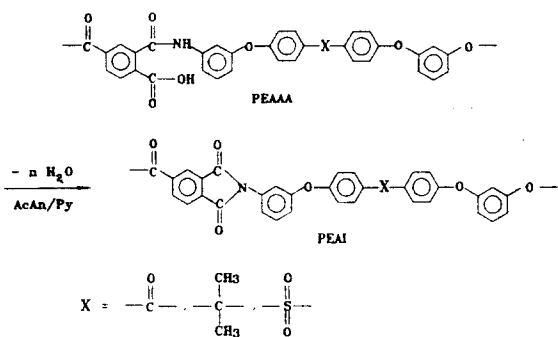


Fig. 3. CONVERSION reaction PEAAA to PEAI.

2. 3 적외선 분광분석

Mattson Instrument사의 Alpha Centauri FTIR spectrometer에 의해 측정하였다. 주사횟수는 8회, 분해능은 4cm-1의 조건으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

TMAC를 anhydride단위로 사용한 폴리이미드는 pyromellitic dianhydride를 사용한 폴리이미드 보다 분자 구조적으로 유연하므로 Fig. 4와 같이 가교나 다른 부반응이 일어나기 쉽다¹⁰⁾. 또한 TMAC분자는 벤젠고리 사이에 있는 카르보닐기가 벤젠고리로부터 전자를 당기므로 C3=C4의 위치에서 이중결합성이 감소되어 결과적으로 N1-C2-C3=C4-C5로 연결되는 구조가 동일 평면상에 있을 확률이 줄어들게 된다. 즉 고분자 내에서 TMAC 분자단위가 유연해지게 되면 가교나 다른 부반응이 쉽게 일어난다.

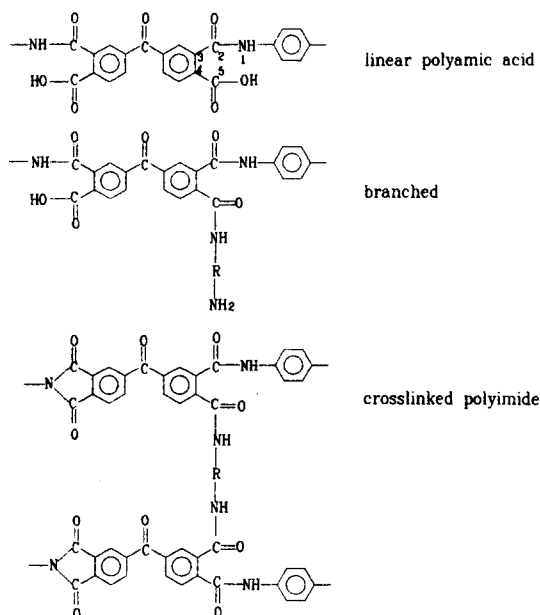


Fig. 4. Crosslinking potential in PEAAA during thermal imidation.

PEAAA를 열적인 방법에 의하여 이미드화시키면 branching이나 가교반응이 일어날 확률이 높아지므로 열적인 방법을 사용하지 않고 화학적 방법에 의하여 이미드화 반응을 시켰다. 이미드화 시약으로는 아세트무수산과 피리딘을 사용하였는데 이 혼합시약을 부가해 주면 o-카르복실기에 의하여 PEAAA에 있는 아미드기의 분자내 아실화 반응이 촉진된다. 그 과정은 Fig. 5에 나타내었다. 첫단계로는 혼합된 무수물의 형성이다. 이것은 산보다도 더 강한 아실화 시약으로 된다. 여기에서 피리딘은 아세트 무수산과의 착체를 형성하여 반응을 촉진시킨다. 두번째 단계로는 CH₃COO-이온이나 카르복실 음이온과 피리딘이 결합된 염기 B의 영향을 받아서 아미드기의 친전자성 반응이 향상된다. 세번째 단계로는 고리화 반응의 결과로 발생된 물을 아세트 무수산이 반응하여 제거한다.

이들의 양과 이 혼합용액의 적정 혼합비를 알아보기 위하여 다음과 같은 실험을 하였다. 이미드화 반응조건은 전구체인 PEAAA를 함성한 후에 실온에서 이미드화 시약을 가하고 5시간 반응시켰다. 이미드화 정도를 알기 위하여 FTIR을 이용하여

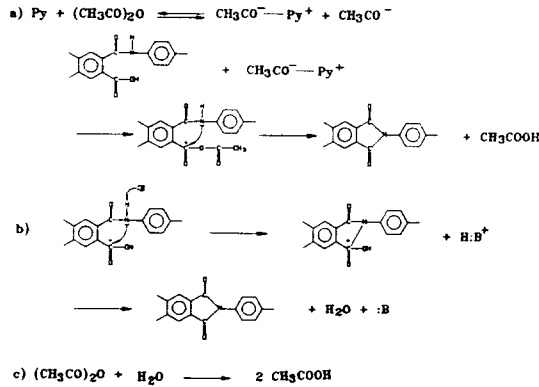


Fig. 5. Intramolecular acylation of the amide group of a PEAAA by o-carboxyl group in the presence of cosolvent of acetic anhydride and pyridine.

식(2)에 의해 conversion을 구했다.

흡광도는 식(1)과 같은 Lambert-Beer법칙을 이용하여 구할수 있고, absorbance ratio는 기준흡수대와 특정흡수대의 흡광도의 비를 이용한 식(2)에 의하여 구할 수 있다. 이때 동일한 스펙트럼에서 기준흡수대와 특정흡수대를 취했으므로 농도와 시료 두께에 대한 영향을 거의 배제할 수 있었다.

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (1)$$

A : 흡광도

I_0 : reference cell을 통과한 적외선 강도

I : 시료를 통과한 적외선의 강도

Fig. 6. 7. 8.은 PEAAA(BzPh), PEAAA(BisA)와 PEAAA(Sulf)의 FTIR인데 Lambert-Beer법칙을 이용하여 I_0 와 I를 구하기 위해 baseline을 작도하는 방법을 나타낸 그림이다¹¹⁾. 이 적외선 흡수 스펙트럼에서 보면 1490 cm^{-1} 흡수대가 벤젠 고리의 C=C 결합의 흡수대이므로 이미드화 되기 전이나 후에도 변하지 않는 흡수대이므로 이 흡수대를 기준흡수대로 삼았고, 1790 cm^{-1} 흡수대는 이미드 고리의 C=O 흡수대 이므로 이미드화 됨에 따라 이 흡수대의 상대적인 강도가 커지므로 이들 흡수대의 비에 의해 absorbance ratio를 구하였다.

$$\text{Absorbance ratio}(\%) = \frac{\left(\frac{A_1}{A_2}\right)_t}{\left(\frac{A_1}{A_2}\right)_c} \times 100 \quad (2)$$

A_1 : 1780 cm^{-1} 에서의 흡광도

A_2 : 1490 cm^{-1} 에서의 흡광도

$\left(\frac{A_1}{A_2}\right)_t$: 시간 t에서의 absorbance ratio

$\left(\frac{A_1}{A_2}\right)_c$: 완전히 이미드화시킨 시료의 absorbance ratio

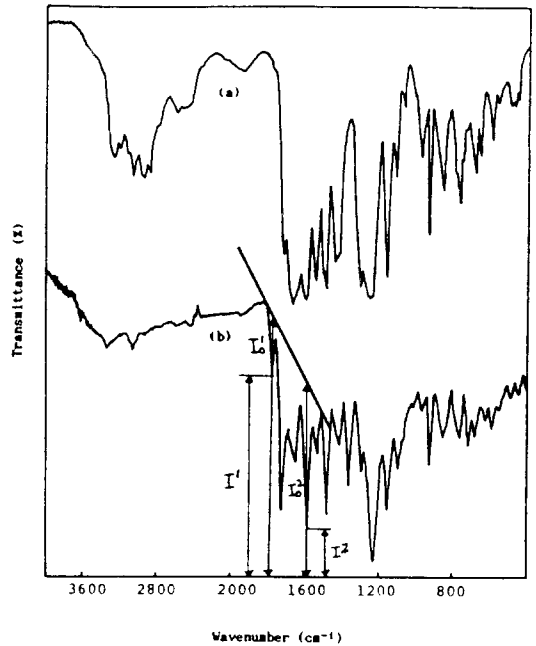


Fig. 6. Infrared spectra of PEAAA(BzPh) (a) and PEAI(BzPh) (b), and the method for the construction of baseline.

전구체인 PEAAA를 이미드화 시키기 위하여 탈수 고리화 시약으로 무수아세트산과 피리딘의 혼합용매를 사용하였는데 이들의 양과 혼합비등에 대한 적절한 점을 알아보기 위하여 다음과 같은 조사를 하였다.

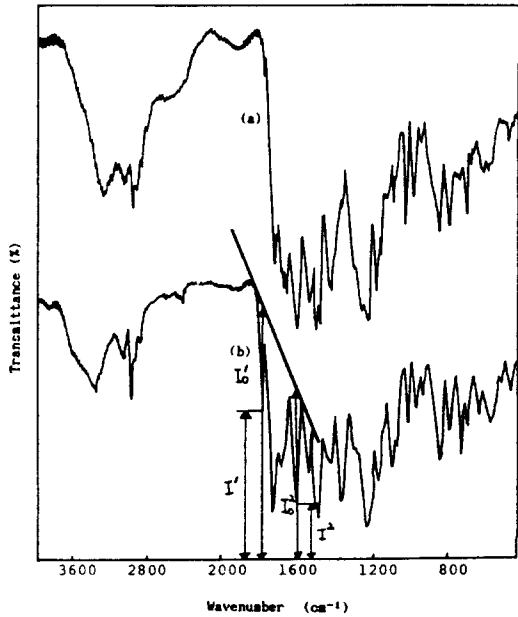


Fig. 7. Infrared spectra of PEAAA(BisA) (a) and PEAI(BisA) (b), Method fand the method for the construction of baseline.

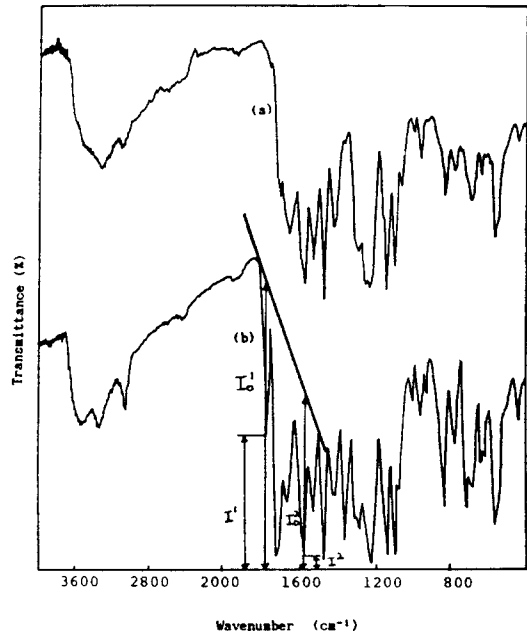


Fig. 8. Infrared spectra of PEAAA(Sulf) (a) and PEAI(Sulf) (b), Method fand the method for the construction of baseline.

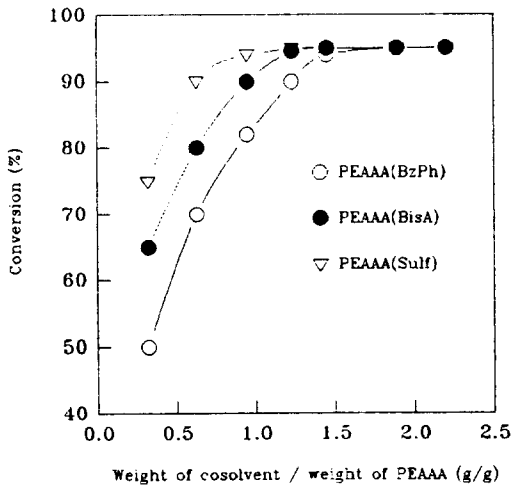


Fig. 9. Conversions of 3 PEAAAs on the quality of cosolvent with equimolar of acetic anhydride and pyridine.

Fig. 9는 아세트무수산과 피리딘을 동일한 몰비로 혼합한 공용매를 PEAAA(BzPh), PEAAA(BisA)와

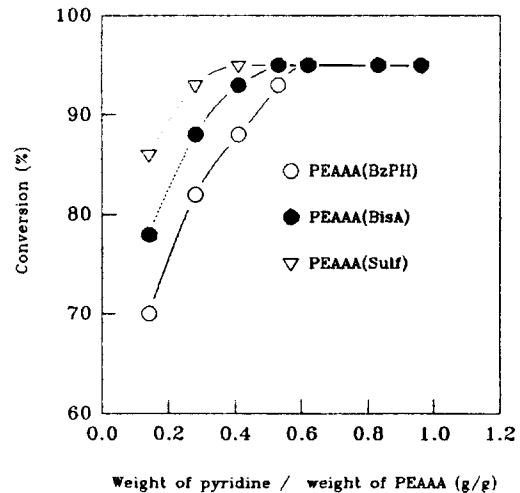


Fig. 10. The conversion of PEAAAs on the quality pyridine with a constant of acetic anhydride.

PEAAA(Sulf)에 대한 공용매의 무게농도가 0.32, 0.63, 0.95, 1.23, 1.45, 1.89, 2.20 g/g이 되도록 가해

Table 1. Optimum ratios with PEAAA and cosolvent

weighth ratio of cosolvent/PEAAA	weight ratio of pyridine/PEAAA (contained acetic anhydride 0.53 g/g)	
PEAAA(BzPh)	1.45 g/g	0.62 g/g
PEAAA(BisA)	1.23 g/g	0.53 g/g
PEAAA(Sulf)	1.95 g/g	0.41 g/g

주었을때 각각의 conversion 의존성을 본 것이다.

Fig. 10은 공용매에 있어서 아세트무수산과 피리딘의 적절한 혼합비를 알아보기 위한 실험 결과인데, PEAAA에 대하여 아세트무수산을 0.53g/g의 농도로 가해준 용액에 피리딘을 0.14, 0.28, 0.41, 0.53, 0.62, 0.83, 0.96 g/g의 농도로 각각 가해 주었을때 PEAAA의 conversion을 알아본 실험이다. Fig. 9와 10을 종합한 결과 Table 1과 같은 공용매 부가의 최적조건을 알 수 있었다.

그 결과 PEAAA(BzPh)은 중합체 1g당 공용매가 1.45g, PEAAA(BisA)는 1.23g, PEAAA(Sulf)는 0.95g을 부가하였을때 충분한 이미드화 반응이 일어났다. 또한 이미드화 혼합용매에 있어서 아세트무수산을 0.53g/g의 농도로 가해준 용액에 피리딘을 PEAAA(BzPh)은 0.62g, PEAAA(BisA)는 0.53g, PEAAA(Sulf)는 0.41g을 부가해 주었을때 완전한 이미드화 반응이 일어난다는 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 성형가공을 용이하게 하는 내열성 폴리이미드를 합성하기 위해 TMAC와 4,4'-bis (m-aminophenoxy) benzophenone, 2,2'-bis [4-(m-a4 minophenoxy) phenyl] propane, 4,4'- bis (m-aminophenoxy) diphenyl sulfone 등을 각각 이용하여 합성한 3가지 종류의 PEAAA(BzPh), PEAAA(BisA)와 PEAAA(Sulf)를 아세트 무수산과 피리딘을 혼합용매로 사용하여 화학적 탈수고리화 반응을 시켰다. 이때 적합한 cnversion조건을 얻기 위하여 PEAAA에 대한 공용매의 최적 부가율과 공용매에 있어서 피리딘과 아세트무수산의 혼합비에 대해서 실험을 하였다. 그 결과 PEAAA(BzPh)은 중합체 1g당 공용매가 1.45g, PEAAA(BisA)는 1.23 g, PEAAA(Sulf)는 0.95g을 부가하였을때 충분한

이미드화 반응이 일어났다. 또한 이미드화 혼합용매에 있어서 아세트무수산을 0.53g/g의 농도로 가해준 용액에 피리딘을 PEAAA(BzPh)은 0.62g, PEAAA(BisA)는 0.53g, PEAAA(Sulf)는 0.41g을 부가해 주었을때 완전한 이미드화 반응이 일어난다는 것을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. 안영무, 홍성일, 이철주, 손태원, 한국섬유공학회지, 25, 8(1988).
2. 안영무, 손태원, 홍성일, 한국섬유공학회지, 26, 602(1989).
3. 안영무, 손태원, 홍성일, 한국섬유공학회지, 27, 29(1990).
4. 안영무, 손태원, 홍성일, 한국섬유공학회지, 31, 559(1994).
5. G. L. Brode, J. H. Kawakami, G. T. Kwiatkowski and A. W. Bedwin, *J. Polym. Sci.*, 12, 575(1974).
6. V. L. Bell, *J. Appl. Polym. Sci.*, 26, 3805(1981).
7. B. A. Reinhardt and F. E. Arnold, *J. Appl. Polym. Sci.*, 26, 2679(1981).
8. M. Biswas and S. K. Das, *Eur. Polm. J.*, 18, 945(1982).
9. P. M. Hergenrother, B. J. Jensen and S. J. Havens, *Polymer*, 29, 358(1988).
10. M. Kochi and I. Mita and R. Yokota, *Polym. Eng. & Sci.*, 24, 1021(1984).
11. J. F. Rabek, "Experimental Methods in Polymer Chemistry", John Wiley & Sons, p.241(1980).
12. R. Takatsuka, K. Uno, F. Toda and Y. Iwakura, *J. Polym. Sci.*, 15, 1905(1977).