

N-Phenylphthalimide를 포함하는 디아민과 디카르복시산으로 제조된 폴리아라미드-이미드 I. 제조와 열적 성질

길 덕 수* · 배 장 순* · 최 승 재* · 공 명 선†

*단국대학교 공업화학과, 단국대학교 화학과
(1998년 8월 31일 접수, 1998년 9월 30일 채택)

Polyaramide-Imide from N-Phenylphthalimide-Containing Diamine and Dicarboxylic Acid I. Synthesis and Thermal Properties

Deog-Soo Kil*, Jang-Soon Bae*, Sung-Jae Choi*, and Myoung-Seon Gong†

*Department of Industrial Chemistry, Dankook University, Chungnam 330-714, Korea
Department of Chemistry, Dankook University, Chungnam 330-714, Korea
(Received August 31, 1998; accepted September 30, 1998)

요 약: Imide 단위를 포함하는 diamine과 dicarboxylic acid 단량체들, N-(4-aminophenyl)-4-aminophthalimide(APAP), N-(4-carboxyphenyl)-4-carboxyphthalimide(CPCP), N,N'-oxydiphenylenebis(4-aminophthalimide)(ODPAP), 그리고 N,N'-oxydiphenylenebis(4-carboxyphthalimide)(ODPCP)를 합성하였다. 상기 디아민을 포함한 단량체들과 디카르복시산을 포함한 단량체들을 서로 축합반응하여 imide 단위가 교대로 치환된 poly(imide-amide)s를 합성하였다. 또한 imide단위를 포함하는 diamine 단량체들과 terephthaloyl chloride, 그리고 isophthaloyl chloride를 축합하여 poly(imide-amide)s들도 합성하였다. 이렇게 합성된 중합체들은 NMP/LiCl 용액에 매우 잘 용해하였으나 그밖에 극성 비양자성 극성 용매인 DMF, DMSO, 그리고 DMAc 등에는 80 °C에서도 작은 용해도를 보여주었다. 그밖에 고유점도는 0.18~0.67 dL/g를 보여주었으며 NMP/LiCl 용액으로부터 단단하고 부서지기 쉬운 막이 형성되었다. 중합체들은 500 °C 이하에서 유리 전이 온도 및 용점은 관찰되지 않았으며 열 중량 분석에서 10% 중량 감량은 500 °C 부근에서 나타나 우수한 열적 성질을 보여주었다.

Abstract: Imide-containing diamine and dicarboxylic acid monomers, N-(4-aminophenyl)-4-aminophthalimide(APAP), N-(4-carboxyphenyl)-4-carboxyphthalimide(CPCP), N,N'-oxydiphenylenebis(4-aminophthalimide)(ODPAP) and N,N'-oxydiphenylenebis(4-carboxyphthalimide)(ODPCP) were prepared. Poly(amide-imide)s were prepared by condensation reaction of the diamine and the dicarboxylic acid monomers. Poly(amide-imide)s were also prepared from the diamine monomers and aromatic acid chlorides such as terephthaloyl chloride and isophthaloyl chloride. The polymers possess inherent viscosity of 0.18~0.67 dL/g and brittle films were cast from NMP/LiCl solution. The poly(amide-imide)s are easily soluble in NMP/LiCl and also partially soluble in polar aprotic solvents such as DMF, DMSO, NMP and DMAc even at 80 °C. DSC traces of polymers showed no glass transition temperature and melting temperature, and TGA traces showed a 10% weight loss at 500 °C.

Key words: Polyaramide-imide, Diamine

1. 서 론

내열성 고분자들의 대부분은 방향족 또는 헤테로 원자를 포함한 헤테로 방향족 구조를 가지고 있으며, 이러한 경직된 구조로 인하여 용융 온도가 높아 가공성이 저하되며 이러한 것이 실용화에 커다란 난점이 되고 있다. 내열성 고분자의 화학적 구조를 변환하여 가공성 향상을 이룰 수 있으며 내열성 고분자 재료의 종류 및 성질에 따라서 결정된다. 용매에 가용성이거나 용점이 낮은 저분자량 또는 전구체를 사용하여 성형후 가열 경화시키는 방법, 고분자 주쇄에 유연성 기 도입, 주쇄의 굽힘, 크랭크-샤프트, 카도(cardo) 중합체 형성 그리고 폴리아미드와 같이 전구체를 사용하여 중합체를 형성시키는 방법이 사용되고 있다[1,2].

폴리아미드는 우수한 열 안정성, 그리고 전기적 성질 등을 보여 주어 최근 전기 및 전자 산업에 폭넓게 응용되고 있는 고분자 소재로서 가공성 많은 난점을 안고 있다[3-7]. 특히 폴리아미드는 용매에 대한 불용성으로 인하여 전구체인 polyamic acid로 부터 가공하여야 하기 때문에 이를 개선하려는 연구가 진행되었으며[8-12] 최근 이미드 단위를 포함하는 여러 가지 단량체를 이용하여 화학 구조를 변화시킨 poly(imide-ester)[8,9], poly(imide-arylate)[3-7, 10], 그리고 poly(imide-amide)[11-13]에 대한 연구가 많이 시도되었다. 여러 가지 형태의 이미드 결합을 포함하는 디카르복시산이나 디아민들은 쉽게 합성될 수 있으며 이들 단량체들을 축합하여 poly(imide-amide)를 합성하면 이미드의 강직한 방향족 성질과 상대적으로 아미드의 유연한 성질을 부여할 수 있을 것이다. 이러한 화학 구조 변환에 의하여 용매에 대한 용해도의 변화는 여러 가지 가공에 난점인 여러 가지 성질을 개선할 수 있을 것이다.

본 논문에서는 몇 가지 이미드화 반응을 통하여 이미드를 포함

† 주 저자 (c-mail: msgong@ansco.dankook.ac.kr)

하는 디아민과 디카복시산 단량체들을 합성하고 이들을 서로 축합하여 여러 가지 형태의 poly(imide-amide)s를 합성하여 그들의 여러 가지 물성을 조사하였다.

2. 실험

4-Nitrophthalic anhydride, 4-carboxyphthalic anhydride, *p*-nitroaniline, *p*-aminobenzoic acid, 4,4'-oxydianiline(ODA), *N*-methylpyrrolidone(NMP), 피리딘, thionyl chloride, dimethylacetamide(DMAc), *N,N*-dimethylformamide(DMF), Pd/C(Aldrich Chem. Co.) 등은 시약용 제품을 정제없이 사용하였다. Terephthaloyl chloride(TC), 그리고 isophthaloyl chloride(IC)는 진공하에서 승화법으로 정제하여 사용하였으며 *N*-methylpyrrolidone(NMP)은 벤젠을 넣고 환류하여 아조트로프로 물을 제거한 후 진공 증류하여 사용하였다.

적외선 스펙트럼은 Midac Model M-1200 적외선 분광기를 사용하여 얻었으며 ¹H NMR 스펙트럼은 Varian Gemini-2000 spectrometer로 얻었다. 고유 점도는 NMP-LiCl을 용매로하여 1 g/dL의 용액을 Cannon-Ubbelohde 점도계를 사용하여 25 °C에서 측정하였다. 시차 열분석은 Dupont 2100 열 분석기, 열 중량 분석은 Perkin-Elmer 7 TGA-열분석 장치를 사용하여 분석하였다.

2.1. *N*-(4-Aminophenyl)-4-aminophthalimide (APAP)의 합성

3구 플라스크에 4-nitrophthalic anhydride (9.65 g, 50 mmol), 4-nitroaniline (6.95 g, 50 mmol), 건조한 DMF (100 mL), 그리고 톨루엔 (50 mL)을 넣고 Dean-Stark 장치를 설치하고 120 °C에서 24시간 환류하여 연속적으로 수분을 제거하였다. 반응이 완료된 후 반응 혼합물을 얼음-물에 부어 침전물을 여과하였다. 고체 생성물을 다시 DMF에 용해하고 메탄올에 침전시켜 노란색의 결정을 얻었다. *N*-(4-nitrophenyl)-4-nitrophthalimide (9.42 g, 30 mmol)를 DMAc (30 mL)에 녹이고 10% Pd/C (0.2 g)를 넣어 3기압의 수소 압력에서 수소화하여 최종 APAP를 합성하였다. 얻어진 분말상의 생성물을 최종 DMAc/에틸아세테이트 (50/50)용액에서 재결정하여 얻었다.

APAP : Yield 70%. IR (KBr): 3350 (*N-H*), 3040 (*C-H*), 1730, 1680 (*C=O*), 1210-1100 (*C-N*) cm^{-1} . ¹H NMR (DMSO-*d*₆): δ 7.8-7.2 (m, 3 H, *NH*₂-*Ph*-), 7.2-6.8 (m, 4 H, -*O-Ph-NH*₂), 4.8-4.3 (br, 4 H, 2 -*NH*₂)

2.2. *N*-(4-carboxyphenyl)-4-carboxyphthalimide(CPCP)의 합성

4-Carboxyphthalic anhydride (9.60 g, 50 mmol), 4-aminobenzoic acid (6.85 g, 50 mmol)을 건조한 DMF (100 mL), 그리고 톨루엔 (50 mL)을 넣고 Dean-Stark 장치를 설치한 후 120 °C에서 24시간 환류하여 수분을 제거하였다. 반응이 끝난 후 반응 혼합물을 얼음-물에 부어 침전시키고 생성된 결정을 여과하였다. 생성물을 다시 DMF에 용해하고 메탄올에 침전시켜 노란색의 결정을 얻었으며 에틸아세테이트에서 재결정하였다.

CPCP : Yield 78%, mp 377 °C. IR (KBr): 3450 (aromatic *C-H*), 1780, 1735 (*C=O*), 1210-1120 (*C-O and C-N*) cm^{-1} . ¹H NMR (DMSO-*d*₆): δ 9.8 (2 s, 2 H, 2 -*COOH*), 7.8-7.0 (m, 8 H, *CO-Ph-* and *N-Ph-COOH*)

2.3. *N,N'*-xydiphenylenebis(4-aminophthalimide) (ODPAP)의 합성

4-Nitrophthalic anhydride (9.65 g, 50 mmol), ODA (5.00 g, 25 mmol)을 건조한 DMF (100 mL), 그리고 톨루엔 (50 mL)을 넣은 후 Dean-Stark 장치를 설치하고 120 °C에서 24 시간 환류하여 수분을 연속적으로 제거하였다. 반응이 끝난 후 반응 혼합물을 얼음-물에 침전시키고 생성된 고체 결정을 여과하였다. 생성물을 다시 DMF에 용해하고 메탄올에 침전시켜 노란색의 결정을 얻었다. 생성된 *N,N'*-oxydiphenylenebis(4-nitrominophthalimide) (10.71 g, 30 mmol)를 DMAc (30 mL)에 녹이고 10% Pd/C (0.2 g)를 넣어 3기압의 수소 압력에서 수소화하여 최종 디아민 유도체를 합성하였다. 얻어진 아민 유도체는 DMAc에서 재결정하여 얻었다.

ODPAP : Yield 74%. IR (KBr): 3350, 3060 (*C-H*), 1760, 1742 (*C=O*), 1190, 1012 (*C-O and C-N*) cm^{-1} . ¹H NMR (DMSO-*d*₆): δ 7.9-7.1 (m, 6 H, 2 -*Ph-NH*₂-), 7.7-7.0 (2 d, 8 H, *N-Ph-O-Ph-N*)

2.4. *N,N'*-oxydiphenylenebis(4-carboxyphthalimide) (ODPCP)의 합성

4-Carboxyphthalic anhydride (9.60 g, 50 mmol), ODA (5.00 g, 25 mmol)을 건조한 DMF (100 mL), 그리고 톨루엔 (50 mL)을 넣고 Dean-Stark 장치를 설치하고 120 °C에서 24시간 환류하여 수분을 제거하였다. 반응이 끝난 후 반응 혼합물을 얼음-물에 부어 침전시키고 생성된 결정을 여과하였다. 생성물을 다시 DMF에 용해하고 이를 다시 메탄올에 침전시켜 노란색의 결정을 얻었다.

ODPCP : Yield 82%. IR (KBr): 3500, 3087 (*C-H*), 1780, 1742 (*C=O*), 1310-1014 (*C-O and C-N*) cm^{-1} . ¹H NMR (DMSO-*d*₆): δ 9.7 (s, 2 H, 2 -*COOH*), 7.8 (m, 6 H, aromatic H's), 7.2-6.8 (2 d, 8 H, -*N-Ph-O-Ph-N*-).

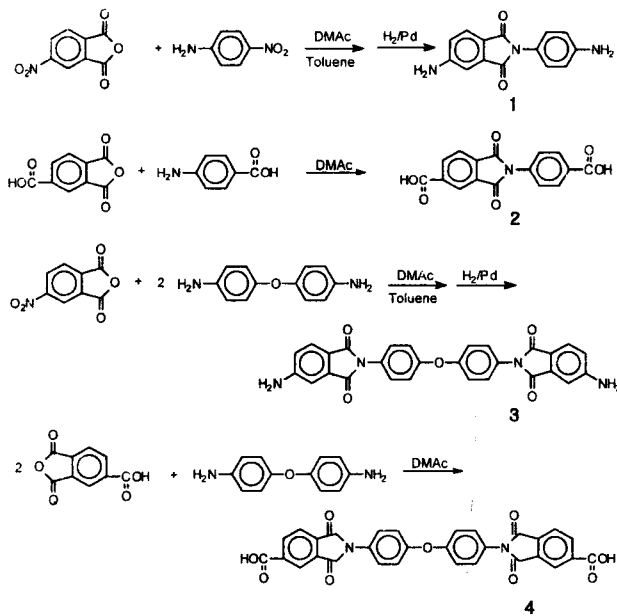
2-5. 축합중합에 의한 poly(amide-imide)들의 합성

질소 주입 장치, 콘텐서, 그리고 dropping funnel을 장치한 3구 플라스크에 디아민 단량체 APAP(5.02 g, 20 mmol), 피리딘 (4.0 g), 그리고 NMP (15 mL)을 넣어 잘 용해시킨다. 또 다른 플라스크에 디카복시산 단량체 CPCP(6.19 g, 20 mmol)과 20 mL의 thionyl chloride를 넣고 열을 가하여 환류하여 diacid chloride로 만들고 과량의 thionyl chloride를 증류하여 완전 제거한 뒤 이를 15 mL의 NMP에 용해하여 적하 깔때기에 넣어 30분에 걸쳐 적하하였다. 그 후 반응 혼합물의 온도를 80 °C로 상승시키고 10시간 더 반응을 지속하였다. 반응이 종료된 후 반응 혼합물을 얼음-물에 부어 침전시키고 생성된 분말을 여과하였다. 여러번 물로 세척한 후 다시 메탄올로 세척하였으며 올리고며 생성물을 제거하기 위하여 1,4-dioxane이나 THF에서 환류시킨 뒤 여과하여 최종 poly(amide-imide)을 얻었다.

다른 구조의 poly(amide-imide)들도 같은 방법에 의하여 제조하였으며 한편 이미드 단위를 포함하는 디아민 유도체들 APAP와 ODPAP, 그리고 terephthaloyl chloride 및 isophthaloyl chloride와 직접 반응하여 중합체를 제조하였다.

3. 결과 및 고찰

디아민 유도체로서 4-nitrophthalic anhydride를 nitroaniline, 그리고 ODA를 사용하여 이미드화 반응을 진행하여 이미드를 포함하는 디니트로 화합물들을 합성한 후 이들을 10% Pd/C 존재하에서 수소화 반응을 진행하여 최종 디아민 단량체들 *N*-(4-aminophenyl)-4-aminophthalimide(APAP), *N,N'*-oxydiphenylenebis



Scheme 1.

(4-aminophthalimide)(ODPAP)를 Scheme 1과 같이 합성하였다. 또한 이미드를 포함하는 디카복시산 단량체들 *N*-(4-카복시-phenyl)-4-카복시phthalimide(CPCP) *N,N'*-oxydiphenylenebis(4-카복시phthal imide)(ODPCP)은 4-카복시phthalic anhydride를 ODA 및 4-aminobenzoic acid와 반응하여 합성하였다.

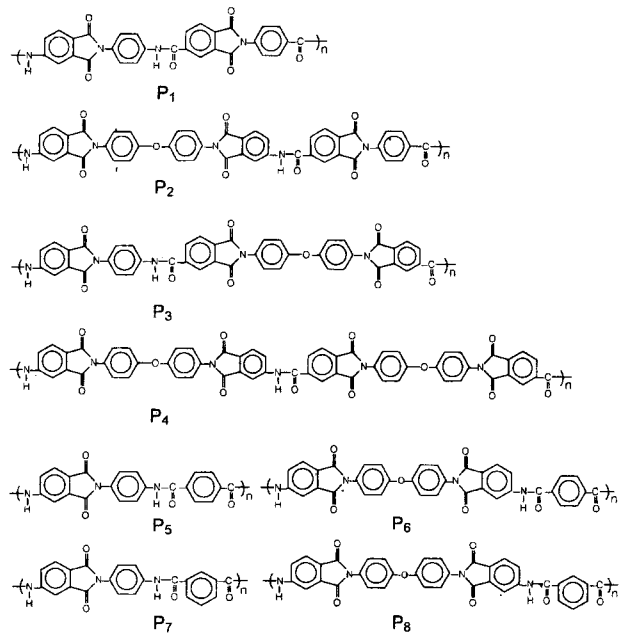
얻어진 단량체들은 모두 노랑색을 띤 분말상의 결정으로 DMSO, NMP 및 DMAc 등에 잘 녹았으며 이들의 THF, 그리고 에틸아세테이트 혼합 용액에도 잘 용해하였다.

이들 단량체들을 사용하여 이미드를 포함하는 폴리아마이드의 합성은 각각의 디아민 단량체들 APAP와 ODPAP, 그리고 디카복시산 단량체들 CPCP와 ODPCP를 각각 교차로 반응하여 합성하였다. 먼저 디카복시산 단량체들을 thionyl chloride와 반응하여 얻어진 이미드를 포함하는 diacid chloride로 전환하여 NMP 용매중에서 산 수용제로서 피리딘을 사용하여 poly(APAP-CPCP), poly(APAP-ODPCP), poly(ODPAP-CPCP), 그리고 poly(ODPAP-ODPCP)들을 축합 중합에 Scheme 2에서와 같이 합성하였다.

한편 이미드를 포함하는 디아민 유도체들을 직접 terephthaloyl chloride와 isophthaloyl chloride를 반응하여 이미드를 포함하는 폴리이미드들도 합성하였다. 일부 terephthaloyl chloride와 isophthaloyl chloride의 반응은 중합 반응이 진행할 시 용해도를 고려하여 LiCl을 첨가하여 반응을 진행하였다.

이와 같이 합성된 poly(imide-amide)s의 화학적 구조는 FT-IR 그리고 원소분석으로 확인하였다. 생성된 중합체들은 주쇄에 방향족 단위를 연속적으로 가지고 있으므로 용매에 대한 용해성이 좋지않아 중합시 올리고머의 생성 경우를 감안하여 얻어진 중합체들을 끓는 THF나 1,4-dioxane에서 24 시간 동안 속실렛 추출기를 사용하여 정제하여 분석에 사용하였다. 이는 저분자량의 poly(imide-amide)는 상기 용매에 잘 용해하기 때문에 이를 제거하기 위하여 사용하였다.

중합체들의 화학 구조는 적외선 스펙트럼에서 특성 밴드들이 3250, 1775, 1680, 그리고 1250-1020 cm^{-1} 부근에서 나타나고 있으며 이는 각각 N-H, 이미드 C=O, 아마이드 C=O, 그리고 그리고 C-O 및 C-N의 흡수에 의한 것이다. 이는 비슷한 구조를 가진 모든 다른 중합체들에서도 공통적으로 나타나고 있다. 대표적으로 디



Scheme 2.

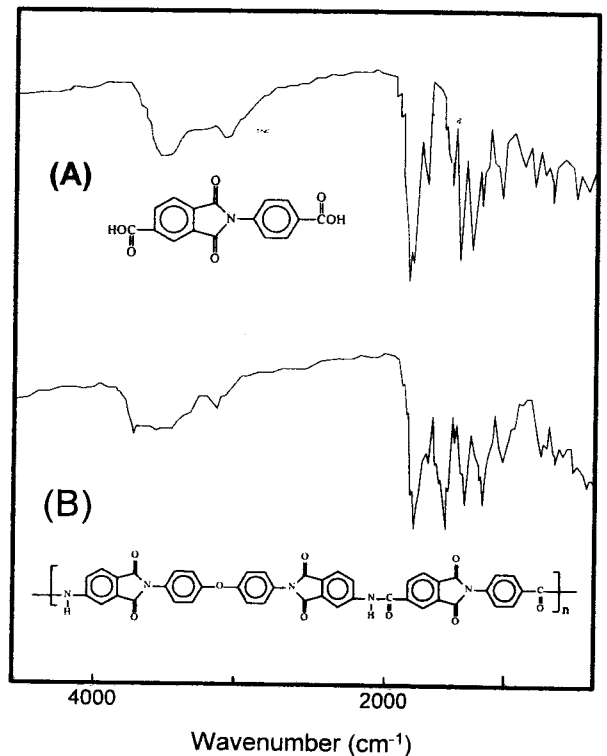


Figure 1. Superimposed IR spectra of (A) dicarboxylic monomer 2 and (B) poly(imide-amide) P₂ obtained from 2 and 3.

카복시산 단량체 CPCP와 이 단량체를 디아민 단량체 ODPAP과 축합하여 얻어진 중합체 P₂의 적외선 스펙트럼이 Figure 1에 나타나 있다.

이 스펙트럼에서 얻어진 결과는 합성된 중합체의 구조와 잘 일치하고 있다. 합성된 중합체들의 NMR 스펙트럼은 DMSO 용매에

Table 1. Results of Condensation Polymerization of Diamine and Dicarboxylic Acid Monomers and Acid Chlorides^a

Polymer	Monomer	Yield(%)	η_{inh}
P ₁	APAP, CPCP	87	0.67
P ₁ ^b	APAP, CPCP	91	0.54
P ₂	ODPAP, CPCP	92	0.30
P ₃	APAP, ODPCP	89	0.26
P ₄	ODPAP, ODPCP	90	0.20
P ₅	APAP, TC	86	0.23
P ₆	ODPAP, TC	89	0.31
P ₇	APAP, IC	92	0.18
P ₈	CPCP, IC	94	0.34

a : Polymerization was performed in NMP-LiCl at 60 °C.
 b : Polymerization was performed in NMP at 80 °C.

용해도가 매우 작아 정확한 스펙트럼은 얻지 못하였다.

용매에 대한 용해성은 대부분의 poly(imide-amide)들은 여러 가지 일반 용매 즉 THF, 1,4-dioxane, 알코올 그리고 클로로포름 등에 대한 용해성은 거의 없었으며 극성 반양자성 용매인 DMF, DMSO, 그리고 NMP등에 80 °C 이상에서는 잘 용해하였다. 특히 NMP-LiCl 용매에는 매우 잘 용해하였으며, 중합체들의 점도는 NMP-LiCl에 완전히 용해된 부분만 여과하여 점도를 측정하였다. 중합체 고유점도는 Table 1에 나타낸 바와 같이 0.15~0.51 dL/g 사이에서 값을 보여주었으며 이들을 평가하여 볼 때 분자량은 크지 않은 것으로 추정되었다.

중합체 P₇와 P₈은 isophthaloyl chloride를 사용하여 얻은 폴리(아미드)로서 terephthaloyl chloride를 사용한 중합체들에 비해 주쇄가 곁쳐져 있어서 순수한 NMP 용매에 대한 용해도는 더 양호한 것으로 나타났으나 높은 분자량으로의 성장에는 큰 효과를 보여주지 못하였다. 이는 중합시에 단량체들은 NMP 용매에 균일한 용액을 형성하지만 중합이 진행됨에 따라서 분자량이 증가하면서 용해도가 감소하여 침전의 생성이 분자량 성장의 제한이 되고 있기 때문이다. 같은 단량체들을 사용했을 때 NMP-LiCl용액속에서 얻어진 중합체의 점도가 훨씬 큰 것으로 나타났다. 대부분의 중합체들은 NMP-LiCl용액으로 유리판위에서 필름을 형성시켰을 때 노랑색의 단단하고 부서지기 쉬운 고체상의 필름이 형성되었다.

열적성질의 확인을 위하여 주사 열 시차 분석 (DSC)을 실시하여 중합체의 유리전이 온도, 용점, 결정화 온도 및 분해 온도 등의 측정을 시도하였다. 대부분의 중합체들은 300~350 °C 부근에서 서서히 발열이 진행되어 450~500 °C에서 발열 피크가 크게 증가함을 DSC 열분석 그래프로부터 알 수 있었다. 이는 이 온도 영역에서 중합체의 열분해가 서서히 진행되는 것으로 보여진다.

발열이 시작되기 이전에 중합체들의 유리전이 온도 및 용점은 관찰되지 않았으며 이를 재차 확인하기 위하여 발열 피크 이전의 온도인 350 °C까지 가열 후 다시 냉각한 다음 2차 주사를 하였으나 나타나지 않았다. 이는 중합체들이 모두 이미드 결합과 방향족 구조를 가진 경직된 주쇄를 가지고 있기 때문에 유리 전이온도와 용융점이 매우 높게 나타나기 때문이다.

열 중량 분석을 시도하여 400 °C, 500 °C, 그리고 800 °C에서 잔사량을 측정하여 열 안정성 및 10%의 잔사를 남기는 온도 등을 TGA 곡선에 의하여 비교하였다. 또한 400 °C의 온도하에서 시간의 경과에 따른 등온 열 안정성 (isothermal aging)도 측정하였다.

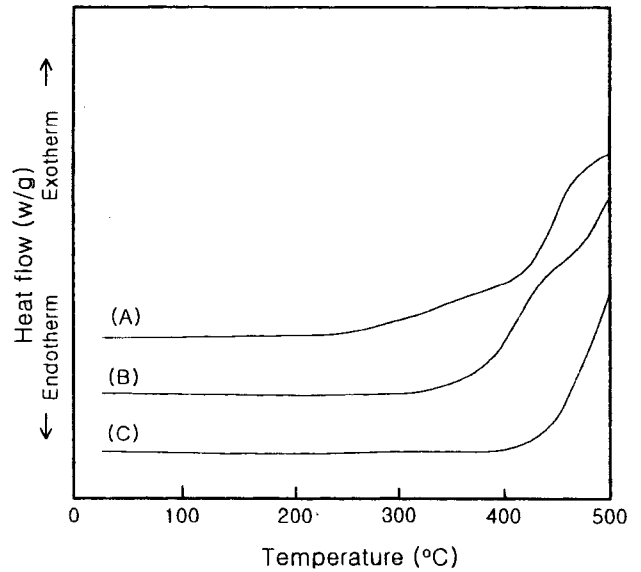


Figure 2. DSC thermograms of polymers A) P₂, B) P₁ and C) P₇ obtained with a heating rate of 10 °C/min under nitrogen.

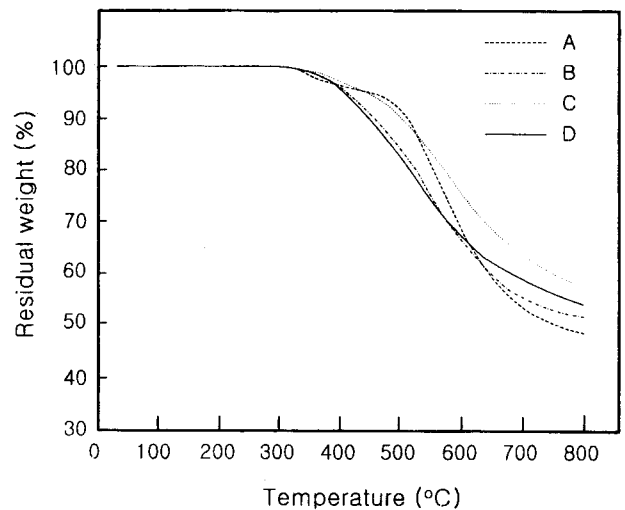


Figure 3. TGA trace thermogram of polymers (A) P₁, (B) P₃, (C) P₅ and (D) P₇.

대부분의 중합체의 열분해가 시작되는 온도 (initial decomposition temperature)는 대략 350~400 °C에서 나타났으며 이 온도 영역에서 매우 작은 중량 감량을 보여주었으며 450~500 °C에서 분해가 가속화 됨을 보여주고 있다.

모든 공중합체들은 분자량이 그리 크지는 않았음에도 비슷한 구조를 가지는 N-[p-carboxyphenyl]trimellitimide와 방향족 디아민으로부터 얻어진 중합체와 비교하여[11,12] 좋은 열 안정성을 보여주며 이러한 열중량 분석 결과가 Table 2에 나타나 있다.

Poly(imide-amide)는 이미드 결합을 가진 방향족 고리의 반복된 구조로 인하여 좋은 열 안정성을 보여주는 것으로 보여진다. 이미드를 포함하는 단량체들끼리의 축합에 의하여 얻어진 poly(imide-amide)들은 중합체의 화학구조의 변화에 대하여 열적 성질의 뚜렷한 변화는 나타나지 않았으나 이중에서 단량체 APAP과

Table 2. Thermal Properties of Poly(imide-amide) Obtained from Imide-Containing Diamine and Dicarboxylic Acid Monomers

Polymer	Residual Weight (%)			
	10% wt Loss °C	400°C	500°C	800°C
P ₁	520.7	97.2	92.3	48.9
P ₂	513.2	98.3	91.5	53.9
P ₃	460.6	95.6	84.6	51.7
P ₄	490.3	97.5	88.0	50.1
P ₅	508.2	97.6	91.0	57.9
P ₆	526.0	98.9	93.6	58.4
P ₇	461.0	96.7	82.3	54.2
P ₈	488.3	98.7	89.7	60.0

ODPCP의 중합에 의한 중합체 P₃의 경우 잔사량은 400 °C에서 95.6%, 500 °C에서 84.6%로서 다른 중합체들보다 열 안정도가 낮았으며 10% 중량 감량을 보여주는 온도도 460 °C로서 상대적으로 낮은 온도를 보여주고 있다. 이는 생성된 중합체의 화학구조와는 무관한 것으로 볼 수 있으며 분자량과 관련있는 것으로 보여진다. 실제로 다른 중합체들 보다 비교적 낮은 고유점도를 보이고 있는데 이것이 450 °C이상에서 분해를 가속시키는 것으로 보인다.

이미드를 포함하는 APAP과 ODPAP의 디아민 단량체와 terephthaloyl chloride, 그리고 isophthaloyl chloride로부터 얻어진 poly(imide-amide)들도 상기 중합체들과 비슷한 열적 성질을 보여주었다. 원래 폴리아라미드는 용매에 대한 용해성이 낮고 자체가 높은 용점을 가지고 있는데 이는 반복되는 수소결합이 부분적으로 관여하고 있다. 본 연구에서 이미드 단위를 포함하는 폴리아라미드는 이러한 화학구조의 변화에도 불구하고 용점 및 유리 전이온도의 변화는 확인할 수 없었다. 이러한 P₅~P₈의 중합체들 중에서 역시 열안정성 변화는 화학구조 변화에 대하여 크게 나타나지 않았으나 중합체 P₇은 열 안정성이 다른 중합체들보다 낮아짐을 알 수 있다. 이 역시 고유점도가 제일 낮은 0.18 dL/g을 보여주고 있어 낮은 분자량에 의한 열 분해의 용이함에 기인한다고 볼 수 있다. 중합체들의 400 °C에서 등은 열 안정성은 중합체 P₁의 경우 12시간 후에 15%의 중량 감량을 보여 주었으며 Kapton 필름에 비하여 열안정성은 작지만 매우 좋은 열 안정성을 보여주었다.

4. 결 론

용매에 용해성을 가지는 폴리(이미드-아마이드)의 합성을 위하여 이미드 단위를 포함하는 디아민과 디카르복시산 유도체들을 합성하였다. 상기 단량체들을 서로 축합하여 이미드 단위가 교대된 poly(imide-amide)를 합성하였으며 디아민 단량체들은 terephthaloyl

chloride, 그리고 isophthaloyl chloride와 축합하여 poly(imide-amide)를 합성하였다. 합성된 중합체들은 NMP/LiCl 용액에 매우 잘 용해하였으며 그밖에 극성 비양자성 용매인 DMF, DMSO, DMAc 등에는 작은 용해도를 보여주었다. 중합체들의 고유 점도는 0.15-0.51 dL/g이었으며 NMP/LiCl 용액으로 부터 취성이 큰 고체막이 형성되는데 중합 도중 침전에 의하여 분자량이 크게 성장하지 않은 것으로 보인다. 중합체들의 유리 전이 온도 및 용점은 관찰되지 않았으며 400 °C 부근에서 서서히 분해가 일어났다. 열 중량 분석에서 중합체들은 500 °C에서 82~93%의 잔사량을 보여 주었다. 이미드 단위를 포함하는 폴리아라미드들의 용해성은 약간 개선되었으며 열적 성질은 이미드 단위의 존재로 인하여 매우 우수한 것으로 나타났다.

감 사

이 연구는 1998~1999년도 단국대학교 대학연구비의 지원으로 연구되었음.

참 고 문 헌

1. B. L. Dickenson, *Modern Plastic Encyclopedia*, McGraw Hill, New York (1982).
2. G. Allen and J. C. Bevington, *Comprehensive Polymer Science*, Vol. 5, Pergamon Press, London (1989).
3. P. Honore, G. Deleens, and E. Marechal, *Eur. Polym. J.* **16**, 909(1980).
4. K. Friedrich and J. Rieser, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **15**, 261(1976).
5. H. R. Kricheldorf and R. Hunter, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **11**, 211(1990).
6. K. Kurita and S. Matsuda, *Makromol. Chem.* **184**, 1223(1983).
7. H. R. Kricheldorf, G. Schwarz, J. De la Abazo, and J. De Campa, *Makromol. Chem.*, **191**, 537(1990).
8. H. R. Kricheldorf, V. Doring, and V. Eckhardt, *Makromol. Chem.*, **189**, 1425(1988).
9. H. R. Kricheldorf, W. Nowatzky, and G. Schwarz, *Polymer*, **30**, 936(1989).
10. H. R. Kricheldorf, A. Domschke, and G. Schwarz, *Macromolecules*, **24**, 1011(1991).
11. S.-H. Hsiao and C.-P. Yang, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **28**, 1149(1990).
12. S.-H. Hsiao and C.-P. Yang, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **28**, 2169(1990).
13. K. Kurita, H. Itoh, and Y. Iwakura, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **16**, 779(1978).