

고차가지구조 방향족 폴리아미드의 합성 및 물성

옥창을 · 김장엽 · 허원수 · 이상원[†]

송실대학교 환경화학공학과

(2005년 8월 19일 접수, 2005년 11월 1일 채택)

Synthesis and Physical Properties of Hyperbranched Aromatic Polyamide

Chang-Yul Ok, Jang-Yup Kim, Wansoo Huh, and Sang-Won Lee[†]

Department of Chemical & Environmental Engineering,

Soongsil University, Seoul 156-743, Korea

(Received August 19, 2005; accepted November 1, 2005)

초록 : AB₂형 단량체인 5-aminoisophthalic acid로부터 TPP를 촉매를 이용한 축중합 반응을 통하여 고차가지구조 방향족 폴리아미드를 합성하였다. 합성된 고차가지구조 고분자의 카복시 말단을 에탄올, 헥산올, 도데칸올로 에스테르화하여 그 특성을 연구하였다. 카복시 말단의 고차가지구조 고분자에 비해 알킬기가 치환된 고차가지구조 고분자의 용해도가 증가하였다. 또한 말단의 알킬기의 길이가 길어짐에 따라 10 wt% 무게 감소 온도가 감소하였다.

Abstract: The aromatic hyperbranched polyamide was synthesized from 5-aminoisophthalic acid by direct polycondensation with triphenylphosphite (TPP) catalyst as a condensing agent. The modification of end-groups in the resulting hyperbranched polymer (HBP) with various alkyl alcohols were conducted. The modification of end-groups of HBP by alkyl groups resulted in an improved solubility in the THF comparing to that of the carboxylic acid-terminated aromatic HBP. Also, 10 wt% weight loss temperature decreased by increasing the length of alkyl group.

Keywords: hyperbranched polyamide, 5-aminoisophthalic acid, thermal property, solubility.

1. 서론

과거 선형고분자에 집중되어있던 많은 관심이 다양한 분야로 분산되기 시작한 것은 Flory가 상대적으로 새로운 종류의 가지구조의 거대분자(dendritic macromolecule)를 소개하면서 부터이다.¹ 1952년 Flory는 서로 반응할 수 있는 두 개의 다른 작용기를 가지고 있는 AB_x(x>2) 형태의 단량체를 중합할 경우 겔을 형성하지 않고 높은 분자량이면서 많은 가지구조의 고분자를 형성하는 것이 가능하다고 보고하였다.¹

이러한 가지구조 고분자들은 주사슬이 선형구조가 아니라 가지구조라는 구조적인 요인으로 인하여 고분자 사슬간(intermolecular)의 상호작용이 크지 않아 가지구조 고분자의 기계적 물성이 선형 고분자와 비교하여 좋지 못하여 당시에는 주목을 받지 못하였다. 1978년 이후에 Vögte, Kricheldorf, Kim, Tomalia, Newkome 등과 같은 연구자들에 의해서 덴드리틱 고분자(dendritic polymer)에 관한 연구가 많이 보고되었다.²⁻⁶

덴드리틱 고분자는 덴드론과 덴드리머 그리고 고차가지구조 고분자(hyperbranched polymer)로 나눌 수 있다. 덴드론과 덴드리머는 잘 조절된 크기와 모양을 가지고 있는데 반하여 일반적으로 여러 단계의 반응을 통해서 합성되어지기 때문에 분리 및 정제에 많은 노력을 필요로 한다. 반면에 고차가지구조 고분자는 AB_x 형태의 단량체로부터 한 번의 중합을 통해서 합성이 이루어질 수가 있다.⁷

덴드리틱 고분자는 선형고분자에 비해 아주 많은 말단을 가지

고 있다.⁸ 덴드리머는 완벽한 가지구조를 이루고 있으며 고차가지구조 고분자는 불규칙적인 구조를 이루고 있다. 많은 가지구조를 가지고 있는 덴드리틱 고분자들은 구형 구조를 이루고 있으며, 그 표면에 많은 작용기를 가지고 있어 선형고분자와는 다른 성질을 나타낸다. 독특한 성질로는 높은 분자량에도 상대적으로 낮은 점도를 나타내는 것과,⁹ 입자들이나 다른 분자들을 싸는 독특한 형상, 분자량과 점도의 관계가 선형고분자와 다르게 독특한 중 형태를 나타내는 것들이 있다.¹⁰ 고차가지구조 고분자의 경우 한번의 중합으로 합성이 가능하다는 장점 때문에 대량생산이 용이하고 따라서 덴드리머와 비교하여 산업적인 응용에 있어서 실질적으로 유력한 후보 물질이다. 정밀하게 디자인된 고차가지구조 고분자는 가교제 및 비선형광학 물질 그리고 high-spin 유기고분자와 같은 새로운 기능성 고분자로서 많은 연구가 이루어지고 있다. 고차가지구조 고분자는 낮은 점도, 좋은 용해도, 열적 성질 등에서 덴드리머와 유사한 성질을 가지고 있다.⁷

본 실험에서는 AB₂ 형태의 단량체인 5-aminoisophthalic acid를 축중합 반응을 통하여 고차가지구조 방향족 폴리아미드를 합성하였다. 그리고 에스테르화 반응(esterification)을 통해 말단을 길이가 다른 알킬기로 각각 치환하여 말단구조에 대한 물성변화를 조사하였다.

2. 실험

2.1 시약 및 재료

AB₂ 형태의 단량체는 5-aminoisophthalic acid(5-AIPA, Tokyo Kasei Kogyo Co.)를 사용하였다. 피리딘, 트리페닐포스파이트(triphenylphos-

[†]To whom correspondence should be addressed. E-mail: lswon@ssu.ac.kr

phite, TPP), *N*-methylpyrrolidone(NMP) 등은 Aldrich사의 제품을 사용하였다.

말단을 알킬기로 치환하기 위해 사용한 에탄올, 헥산올, 도데칸올은 삼전화학과 Junsei chemical 사에서 구입하였으며, 촉매로는 H_2SO_4 를 사용하였다. 모든 시약은 정제과정 없이 그대로 사용하였다.

2.2 고차가지구조 방향족 폴리아미드의 합성

상온에서 3구 반응기에 AB_2 단량체인 5-AIPA(27.17 g, 0.15 mole), 피리딘(13.035 g, 0.166 mole), TPP(50.335 g, 0.165 mole)를 넣고 NMP 150 mL와 함께 단량체가 녹을 때까지 자석 교반기로 교반하였다. 100 °C로 유지된 기름 증탕에서 5시간 동안 축중합을 하였다. 반응용액을 상온으로 냉각한 후에 비용매인 과량의 5 wt% 염산수용액에 부어 카복시 말단 고차가지구조 방향족 폴리아미드(carboxylic acid terminated hyperbranched polyamide, CAT-HBP)를 침전, 진공여과 후 회수하였다. 회수된 CAT-HBP는 상온에서 진공, 건조하였다.

2.3 고차가지구조 방향족 폴리아미드의 말단 치환(Alkyl-terminated HBPs)

CAT-HBP의 말단을 알킬 말단으로 치환시키기 위해 1구 반응기에 1.0 g의 CAT-HBP와 과량의 에탄올(23.035 g, 0.5 mole)을 산 촉매인 H_2SO_4 (2.0 g, 31.25 mmole)과 함께 넣고 100 °C로 유지된 기름 증탕에서 12시간 동안 에스테르화 반응을 하였다. 모든 반응용액은 상온으로 냉각시킨 후 비용매인 과량의 5 wt% 염산용액 또는 메탄올에 부어 침전, 진공여과 후에 회수하였다. 헥산올(51.09 g, 0.5 mole), 도데칸올(93.17 g, 0.5 mole)을 이용한 말단 치환 반응도 에탄올을 이용한 방법과 동일하게 수행하였다.

2.4 분석

고차가지구조 고분자의 합성 여부 및 말단기의 치환을 확인하기 위해서 FTIR과 1H -NMR 스펙트럼 분석을 하였다. FTIR 스펙트럼은 BIO-RAD사의 FTS-3000 spectrometer 사용하여 resolution은 8 cm^{-1} , 스캔 회수는 60회로 고정하였다. 1H -NMR 분석은 용매로 Aldrich사의 dimethyl sulfoxide($DMSO-d_6$, 99.9%)을 사용하였으며, Bruker DPX 400 MHz 1H -NMR spectrometer를 사용하여 분석하였다. 합성된 고차가지구조 고분자의 분자량을 알기위해 용리액(eluent)으로는 THF, 컬럼은 Waters사의 Styragel column(7.8 mm I.d.×300 mm, 5 μm particle diameter)을 이용하여 열링기기 GPC로 측정하였다. 컬럼 오븐 온도는 50 °C, 유량은 1.0 mL/min 이었고 검출기는 Waters 2410 Refractive Index (RI) detector(RI750F)를 사용하였으며, 분자량 분포가 좁은 10종의 표준 폴리스티렌 시료로 제작한 검량선을 이용하여 분자량을 측정하였다.

3. 결과 및 토론

5-AIPA를 이용하여 카복시 말단 고차가지구조 방향족 폴리아미드(CAT-HBP)를 합성하였다. 진공여과 후 회수된 CAT-HBP는 주사슬의 아마이드 결합에 의한 강한 극성 때문에 미반응 단량체와 같은 불순물을 함유하고 있다. 이를 제거하기 위해 soxhlet extractor를 사용하였으며, 증류수와 메탄올을 통해 각각 3일씩 환류, 정제하였다.

5-AIPA로부터 합성된 CAT-HBP의 FT-IR 스펙트럼을 Figure 1에 나타내었다. 1655 cm^{-1} 에서 아마이드 결합에 의한 카보닐($C=O$) 특성 피크를 확인하였으며, 1710 cm^{-1} 에서 카복시 말단($-COOH$)에 의한 특성

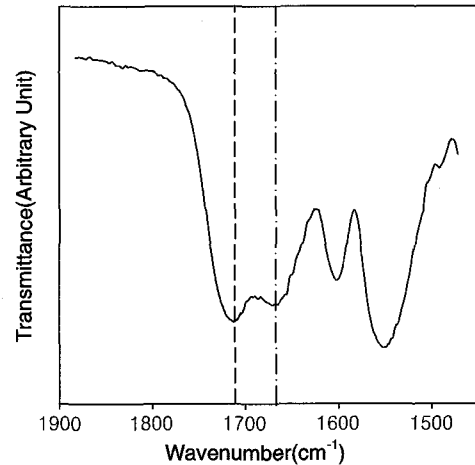


Figure 1. FTIR spectrum of synthesized CAT-HBP.

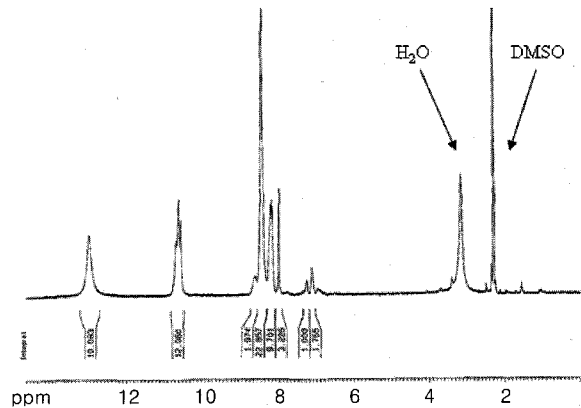


Figure 2. 1H -NMR spectrum of CAT-HBP.

피크를 확인하였다.

Figure 2에 CAT-HBP의 1H -NMR 스펙트럼을 도시하였다. CAT-HBP의 주사슬에 위치한 아마이드 결합에서 발현되는 피크가 11.0 ppm에서 확인되었으며 카복시 말단에 의한 피크가 13.5 ppm에서 넓게 나타났다. 또한 7.3~8.9 ppm에서 방향족 프로톤에 의한 피크들이 확인되었다. FTIR과 1H -NMR 스펙트럼 결과로부터 CAT-HBP가 합성되었음을 확인하였다.

합성된 HBP의 말단을 다른 관능기로 치환하여 여러 용도의 재료로 전환시키려는 노력들이 진행되어져 오고 있다. 본 실험에서는 에스테르화 반응을 통해 고차가지구조 방향족 폴리아미드의 말단을 각각 길이가 다른 알킬기로 변형하고자 하였으며, 그 반응을 Figure 3에 나타내었다.

Figure 4에 에스테르화 반응을 통해 알킬 말단을 가지는 ET-HBP, HEX-HBP, DODE-HBP의 FTIR 스펙트럼을 나타내었다.

알킬기에 의한 C-H 신축진동 피크를 $2850\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 에서 확인하였으며, 말단의 알킬기가 길어짐에 따라 그 특성 피크의 강도가 증가하는 것을 확인하였다.

1H -NMR을 통해 ET-HBP, HEX-HBP와 DODE-HBP의 말단 알킬 그룹의 지방족 사슬의 특성 피크를 확인하였으며, HEX-HBP의 1H -NMR 스펙트럼을 Figure 5에 나타내었다. HEX-HBP에서는 알킬 말단에 의

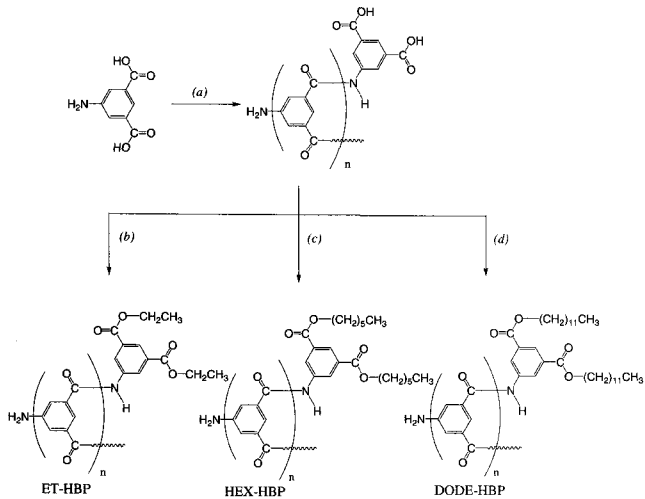


Figure 3. Alkyl modification of CAT-HBP ; (a) TPP, pyridine, NMP, (b) ethanol, H₂SO₄, (c) hexanol, H₂SO₄, and (d) dodecanol, H₂SO₄.

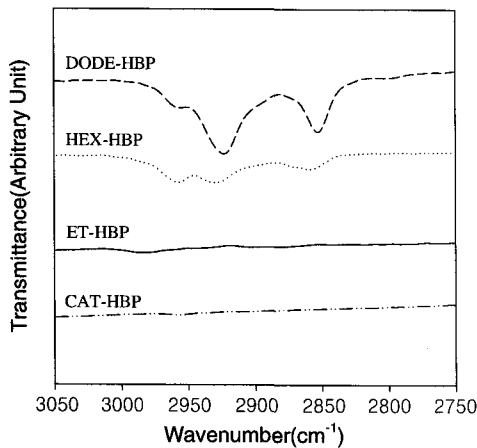


Figure 4. FTIR spectra of synthesized HBPs with various alkyl end groups and CAT-HBP.

한 피크들을 $\delta=4.3, 1.7, 1.4\sim 1.3, 0.84$ ppm에서 각각 확인하였다. 또한 ET-HBP에서는 알킬 말단에 의한 피크들을 $\delta=4.35, 1.35$ ppm에서 확인하였으며, DODE-HBP에서는 알킬 말단에 의한 프로톤 피크들이 $\delta=4.3, 0.15\sim 1.45$ ppm에서 각각 확인되었다. 알킬기로 치환되어진 ET-HBP와 HEX-HBP의 경우, 카복시 말단에 의한 $\delta=13.5$ ppm에서의 프로톤 피크가 전부 사라지는 것을 확인하였으며, 이는 모든 카복시 말단이 알킬기로 치환되어진 것을 의미한다. 하지만 DODE-HBP의 경우, $\delta=13.5$ ppm에서의 카복시 말단에 의한 프로톤 피크가 남아있는 것으로 보아 모든 카복시 말단이 알킬기로 변하지 않은 것을 알 수 있었다. 이러한 현상은 알킬기가 길어짐에 따라, 외부의 카복시 말단에 비해 내부에 있는 카복시 말단의 충돌빈도수가 적어지게 되어, 내부 카복시기의 치환 반응이 어렵기 때문으로 판단된다.

GPC를 이용하여 합성된 고차가지구조 방향족 폴리아미드의 분자량 분석을 하였다. GPC 분석결과를 Table 1에 나타내었다. GPC 분석을 하기 위하여 분자량 분포가 좁은 선형의 폴리스티렌을 표준물질로 사용하였다. Hawker 등은 고차가지구조 고분자는 구조적 특징인 구

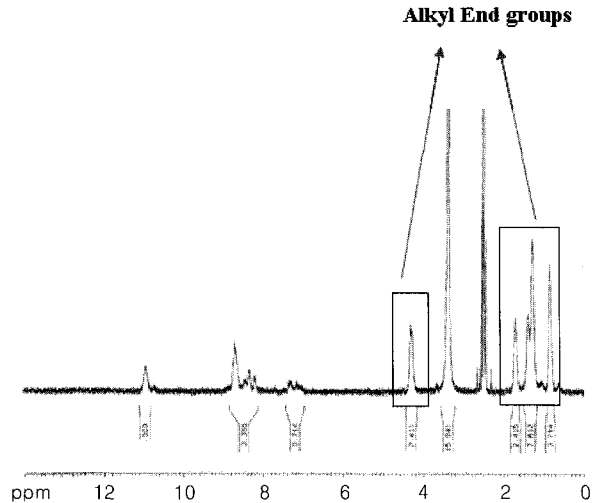


Figure 5. ¹H-NMR spectrum of HEX-HBP.

Table 1. Molecular Weights of Synthesized Aromatic HBPs

HBP	M_n	M_w	MWD
ET-HBP	6300	8100	1.29
HEX-HBP	6600	8500	1.29
DODE-HBP	7900	9400	1.19

형의 조밀한 구조 때문에 발생하는 유체 역학적 부피(hydrodynamic volume) 차이에 의해서 선형고분자와 동일한 분자량이라도 GPC 컬럼을 통과하는 보유시간(retention time)이 길게 나타난다고 보고하였다. 따라서 덴드리틱 고분자는 GPC 분석에 의하면 실제분자량보다 분자량이 작게 나타난다.^{11,12} 또한 선형고분자와 달리 수많은 말단 작용기에 의한 영향이 GPC를 통한 분자량 분석에 영향을 미치게 되는데, 말단의 극성이 클수록 컬럼을 통과하는 시간이 길어지게 되며, 극성이 아주 클 경우에는 GPC 컬럼을 통과 못하는 경우도 발생하게 된다.¹³ CAT-HBP의 경우 카복시 말단의 극성이 크며 GPC 용매로 사용되어진 THF에 녹지 않아 분자량을 측정할 수 없었다. 그러나 CAT-HBP의 말단이 알킬기로 치환되어질 경우 THF에 용해되어 GPC 측정이 가능하였다. GPC 분석 결과 ET-HBP의 경우 수평균분자량이 6300 g/mol, HEX-HBP의 경우 수평균분자량이 6600 g/mol, DODE-HBP의 경우 수평균분자량이 7900 g/mol로 확인되었으며, 알킬 말단이 길어짐에 따라 분자량이 점차적으로 증가되는 것을 확인하였다.

고차가지구조 고분자는 말단에 많은 수의 반응하지 않은 B 작용기를 가지고 있다. 따라서 B 작용기를 적절히 변화시킴으로 인하여 용해도와 같은 고차가지구조 고분자의 물성을 미세하게 조절하는 것 또한 가능하다.⁷ 덴드리틱 구조의 도입은 유기 용매에 대한 용해도를 상당히 증가시킨다. 고차가지구조 폴리페닐렌과 고차가지구조 방향족 폴리아미드는 유사한 선형 구조의 고분자가 주사슬의 강직성으로 인하여 녹지 않는 것과 달리 유기 용매에 대해 높은 용해도를 나타낸다.⁷ Table 2에는 고차가지구조 방향족 폴리아미드와 말단이 알킬로 치환된 고차가지구조 방향족 폴리아미드의 용해도를 나타내었다. Shu와 TANG 등은 고차가지구조 poly(ether ketones)와 고차가지구조 poly(ester amine)s의 말단을 길이가 다른 알킬기로 변환했을 때 그 용해도가 알킬기의 길이에 따라 변화한다고 보고하였다.^{14,15} CAT-HBP의 경우 DMSO, DMF 등의 용매에 잘 용해되었으나, THF에는 용해되지

Table 2. Solubility of Synthesized Aromatic HBPs. at Room Temperature

	THF	DMSO	NMP	DMAc	DMF	Acetone
CAT-HBP	×	○	○	△	○	△
ET-HBP	○	○	○	○	○	○
HEX-HBP	○	○	○	○	○	○
DODE-HBP	○	×	○	○	×	×

○, soluble; △, partially soluble; ×, insoluble.

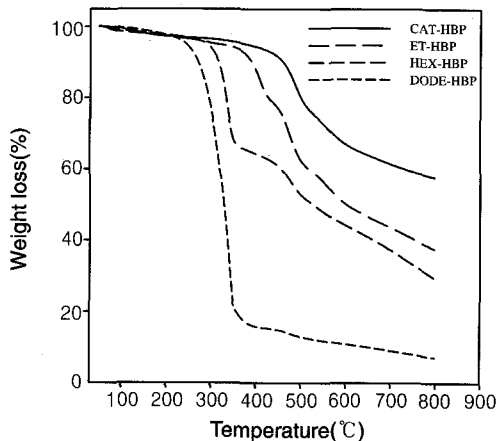


Figure 6. TGA thermograms of synthesized aromatic HBPs.

않았으며, 알킬기로 치환된 고차가지구조 방향족 폴리아미드는 THF에 잘 용해되었다.

고차가지구조 고분자의 열적 안정성은 선형고분자와 마찬가지로 화학적 구조에 큰 영향을 받는다. 선형고분자에서는 고분자의 말단그룹이 고분자의 물리적 성질에 미치는 영향은 아주 미미하다. 그러나 고차가지 고분자의 경우 많은 말단을 가지게 되고 이러한 말단의 성질이 고차가지구조 고분자의 열적 물리적 성질에 크게 영향을 미치게 된다.¹⁶

TGA 분석을 통하여 고차가지구조 방향족 폴리아미드의 열안정성을 확인하였다. 합성된 방향족 고차가지구조 폴리아미드의 TGA thermogram을 Figure 5에 나타내었다. CAT-HBP의 10 wt% 무게손실은 460 °C에서 확인되었고, ET-HBP는 386 °C, HEX-HBP는 317 °C, DODE-HBP는 271 °C로 알킬기의 길이가 길어짐에 따라 열안정성이 감소하는 것을 확인하였다. 고차가지구조 방향족 폴리아미드의 800 °C 잔류 함량 또한 CAT-HBP는 57%, ET-HBP는 37.7%, HEX-HBP는 29.3% 그리고 DODE-HBP는 7.7%로 낮아졌다. 그 이유는 고차가지구조 방향족 폴리아미드의 카복시 그룹이 알킬기로 치환됨에 따라 카복시 그룹에 비해 열적으로 약해 먼저 분해가 일어날 뿐만 아니라, 알킬 그룹이 고분자 내부에서 함께 분해가 일어나면서 분해를 촉진시키기 때문으로 판단된다.

4. 결론

AB₂ 형태의 단량체인 5-AIPA로부터 TPP를 촉매로 이용한 축중합 반응을 통하여 고차가지구조 방향족 폴리아미드를 합성하였으며, 말단을 알킬기로 치환시켜 그 구조 및 물성을 분석하였다. DODE-HBP의 경우 입체장애 효과에 의해 말단의 카복시 그룹이 남아있음을 ¹H-NMR 스펙트럼을 통해 확인하였다. 말단의 알킬기가 길어짐에 따라 고차가지구조 방향족 폴리아미드의 분자량은 증가하였다. TGA 분석결과 알킬기의 길이가 길어짐에 따라 카복시 그룹에 비해 열적으로 약한 알킬기의 분해가 먼저 일어나게 되어, 고차가지구조 방향족 폴리아미드의 10 wt% 무게감소 온도가 감소하였다. 고차가지구조 방향족 폴리아미드(CAT-HBP)는 DMSO, DMF 등의 용매에 잘 용해되었으며, 말단이 알킬기로 바뀔 때 따라 THF 등의 용매에 잘 용해되었다. 선형고분자와는 달리 고차가지구조 고분자는 말단에 의해 물성과 상태가 변하게 된다. 따라서 이러한 변화를 적절히 이용하면 다양한 분야에 응용될 것으로 사료된다.

감사의 글 : 본 연구는 숭실대학교 교내연구비 지원으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. P. J. Floy, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 2718 (1952).
2. E. Buhleier, W. Wehner, and F. Vögtle, *Synthesis*, 155 (1978).
3. H. R. Kricheldorf, Q. Z. Zang, and G. Schwarz, *Polymer*, **23**, 1821 (1982).
4. Y. H. Kim and O. W. Webster, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 4592 (1990).
5. D. A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, and P. Smith, *Polym. J.*, **17**, 117 (1985).
6. G. R. Newkome, Z. Yao, G. R. Baker, and V. K. Gupta, *J. Org., Chem.*, **50**, 2003 (1985).
7. D. A. Tomalia, A. M. Naylor, and W. A. Goldard III, *Angew Chem. Int. Ed. Engl.*, **29**, 138 (1990).
8. A. Hult, M. Johansson, and E. Malmström, *Adv. Polym. Sci.*, **143**, 1 (1999).
9. S. R. Turner, B. I. Voit, and T. H. Mourey, *Macromolecules*, **26**, 4617 (1993).
10. J. M. J. Fréchet, *Science*, **263**, 1710 (1994).
11. C. J. Hawker and J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 7638 (1990).
12. C. -F. Shu and C. -M. Leu, *Macromolecules*, **32**, 100 (1999).
13. H. R. Kricheldorf, R. Hobzova, G. Schwarz, and C. -L. Schultz, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **42**, 3751 (2004).
14. C. -F. Shu, C. -M. Leu, and F. -Y. Huang, *Polymer*, **40**, 6591 (1999).
15. L. Tang, Y. Fnag, and X. Tang, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **43**, 2921 (2005).
16. Y. H. Kim and O. W. Webster, *Macromolecules*, **25**, 5561 (1992).