

주사슬에 실페닐렌-실록산기를 갖는 새로운 방향족 폴리이미드의 합성과 물성

이 수 민[†] · 김 기 수 · 류 미 선

한남대학교 화학과

(1995년 11월 13일 접수)

Synthesis and Characterizations of New Aromatic Polyimides Containing Silphenylene-Siloxane Moieties in the Main Chain

Soo-Min Lee[†], Ki-Soo Kim, and Mi-Sun Ryu

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

(Received November 13, 1995)

요약: 주사슬에 실리콘을 함유하는 새로운 방향족 폴리이미드(PIM, PIP시리즈)를 실페닐렌-실록산기를 갖는 단량체인 1,3-bis(*m*-aminophenyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane(DMDA) 또는 1,3-bis(*p*-isocyanatophenyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane(DMIS)과 스피로아세탈 및 다양한 방향족 단량체와의 축합중합에 의하여 합성하였다. 이들 중합체들의 구조는 FT-IR, ¹H-NMR, 원소분석 그리고 WAXD로 확인하였으며 열적성질 및 열안정성은 DSC와 TGA로 측정하였다. PIM 및 PIP시리즈의 중합체들은 용액점성도가 0.25-0.41 dL/g의 범위였으며, DMF, DMAc, DMSO, NMP같은 유기용매에 쉽게 용해되는 성질을 보여주었으며 제조된 중합체의 T_g 와 T_m 은 각각 100-170 °C 및 245-315 °C였다. 또 TGA에 의해 확인된 중합체의 IDT와 T_{10} 은 질소 분위기하에서 각 290-400 °C 및 312-415 °C였다. 이들 두 시리즈는 X-선 분석 결과 모두 반결정형의 구조를 갖는 것으로 판명되었다.

ABSTRACT: New aromatic polyimides (PIM and PIP series) having silicone moieties in the main chain were prepared by the polycondensation reaction of meta- and para-oriented silphenylene/siloxane containing monomers with spiroacetal and other aromatic monomers. The monomers employed were 1,3-bis(*m*-aminophenyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane (DMDA) and 1,3-bis(*p*-isocyanatophenyl)-1,1,3,3-tetra-methyldisiloxane (DMIS). The structures and thermal properties of these polymers were determined by FT-IR, ¹H-NMR, elemental analysis, WAXD, DSC, and TGA. PIM and PIP series of polymers had inherent viscosities in the range of 0.25-0.41 dL/g. They were readily soluble in various organic polar solvents such DMF, DMAc, and NMP. The T_g and T_m of these polymers were detected over the temperature range of 100-170 °C and 245-315 °C, respectively, according to their DSC traces. The thermal stabilities of these polymers were also evaluated by TGA, which showed that their IDT and T_{10} were in the range of 290-400 °C and 312-415 °C, respectively, under the nitrogen atmosphere. WAXD patterns of PIM and PIP series showed that their structures were semicrystalline.

Keywords: polyimide, silphenylene-siloxane polymer, silicon polymer.

서 론

방향족 폴리이미드는 지금까지 개발된 고분자 재료 가운데 내열성, 경량성, 강도, 내부식성 등의 고성능 엔지니어링 플라스틱 (high performance engineering plastics)이 갖추어야 할 조건들을 고루 가진 우수한 소재이다. 이러한 제반 특성은 본질적으로 이미 드기만이 가질 수 있는 강한 화학결합, 재배열이 불 가능한 구조, 풍명 안정화, 정상결합각의 고리 구조와 많은 다중결합 등에 기인한다.¹⁻³ 이러한 특징을 지니는 경질 고분자들은 고성능 소재로서 초고강도 및 초고탄성이 요구되는 분야에서 기존의 금속의 역할을 대체할 수 있는 주요 재료로의 이용이 가능하기 때문에 최근 들어 이에 대한 관심이 점점 높아 가고 있다.

그러나 이들 폴리이미드들의 새로운 분야에서의 응용을 더욱 확대시키는 데 나타나는 가장 큰 장애 요소는 이들의 고온성형성, 유동성 저하 그리고 제한된 용매에만 용해되는 성질 등의 이유로서 가공성이 떨어진다는 점이다. 이러한 문제점을 해결하기 위해, 먼저 중합체들이 갖는 우수한 물성의 손실을 최소화하고 중합체의 η -해도를 높이거나 전이온도를 낮추는 방향으로의 연구가 우선적이다. 이러한 목적으로 행해지는 시도로서 첫째, 강직봉 형태의 고분자 주사슬에 유연기나 헤테로원자를 도입하는 것,^{4,5} 둘째, 비대칭 치환기를 방향족고리에 붙이는 것,⁶ 셋째, 다른 형태의 방향족 단량체와의 공중합을 시도하여 새로운 작용기를 도입하는 방법^{7,8} 등을 들 수 있다.

상기의 방법 중에서 헤테로원자인 실리콘을 고성능 중합체의 주사슬에 삽입하여 중합체의 내열성과 가공성을 높이려는 시도가 본 연구진을 비롯한 몇몇 연구진에 의해 시도되었다.⁹⁻¹² 이러한 결과로 얻어진 중합체들은 용해도의 증가 및 열안정성의 향상 등의 결과를 가져다 주었는데 이것은 헤�테로원자로써 실리콘이 유기기로써 작용할 뿐만 아니라 중합체 사슬의 극성을 누비고, 그들이 갖는 강인한 화학결합 때문이라고 여겨진다.^{13,14}

본 연구에서는 기존의 폴리이미드가 갖는 낮은 가공성의 문제점을 해결하고 유리나 금속에 대한 접착성을 증대시켜 약호한 물성의 새로운 소재를 개발하고자 주사슬에 실페닐렌-실록산기를 갖는 meta- 또

는 para-치환형 단량체를 합성하고 다양한 방향족 dianhydride와의 축중합에 의해 가공이 용이한 폴리이미드를 합성하고 합성된 이들 폴리이미드의 구조와 물성에 관한 상관관계를 밝혀 보고자 하였다.

실험

시약 및 기기. 에테르는 동양화학사 1급 시약을 나트륨과 수소화칼슘 (CaH_2)을 이용하여 건조시킨 후 바로 사용하였고, 피리딘과 벤젠도 동양화학사 1급 시약을 감압증류하고 molecular sieve에 넣어서 보관하여 사용하였다. *p*-bromotoluene, triethylamine, sodium azide, pyromellitic dianhydride (PMDA), 3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride (BTDA) 등은 Aldrich사, ethylchloroformate, dichlorodimethylsilane은 Lancaster사 특급 시약을 그대로 사용하였다. 중합과 용해도 조사시 사용한 N-methylpyrrolidinone (NMP, Aldrich)과 N,N-dimethylacetamide (DMAc, Aldrich) 등은 CaH_2 로 drying하고 증류하여 사용하였다. 이상에서 언급하지 않은 시약들은 문헌을¹⁵ 참고하여 반응전에 순화하여 사용하였다.

합성된 단량체와 중합체의 구조확인에는 Bio-Rad FTS-7 FT-IR spectrophotometer, Bruker 300 MHz ¹H-NMR spectrometer 등을 이용하였고 원소분석은 Perkin-Elmer Model-240 C/H/N Analyzer로 하였다. 중합체의 열적 거동과 안정성은 Du Pont 9900, 950S, 951 시리즈의 differential scanning calorimeter (DSC)와 thermogravimetric analyzer (TGA)를 이용하였다. 또 중합체의 결정구조 확인에는 Rigaku Geiger Flex D-Max X-ray diffractometer (Ni-filtered, $\text{CuK}\alpha; \lambda=1.540\text{\AA}$)를 이용하였으며, 중합체의 분자량은 Ubbelohde형 점도계를 이용하여 용액점성도 (inherent viscosity, IV)를 구했다. 단량체의 녹는점은 Fisher-Johns Melting Point Apparatus를 이용하였다.

단량체의 합성¹⁶⁻¹⁸

1,3-Bis-(*p*-tolyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane (DMDM): 500 mL 용량의 반응 플라스크에 마그네슘 12.15 g(0.5 mol), 무수 에테르 200 mL, 그리고 *p*-bromotoluene 85.5 g(0.5 mol)의 혼합물을 3시간

동안 교반, 환류시킨 다음 무수 에테르 100 mL와 dichlorodimethylsilane 105 g(0.81 mol)의 용액을 2시간 동안 적하시기면서 교반하고 12시간 동안 환류하였다. 반응 혼합물을 여과하고 에테르 150 mL로 염을 씻어 모액과 합쳤다. 이렇게 하여 얻은 *p*-tolyldimethylchlorosilane의 용액에 무수 에테르 100 mL를 첨가하고 용액이 중성이 될 때까지 물로 씻어 이량체를 합성하고 무수 황산 마그네슘으로 건조시킨 다음 진공증류(140 °C/0.2 mmHg)하여 DMDM 64%(3.1 g)의 수득율로 얻었다. FT-IR(KBr pellet, cm^{-1}) : 705, 828, 1249(Si-CH₃); 1033(Si-O-Si). ¹H-NMR(CCl₄, δ : ppm) : 0.27(s, 12H, Si-CH₃); 2.20(s, 6H, Ar-CH₃); 7.10(d, 4H, Ar-H ortho to Si); 7.20(d, 4H, Ar-H ortho to CH₃). Anal. Calcd for C₁₈H₂₆OSi₂(314.57) : C, 68.76; H, 8.34. Found : C, 68.88; H, 8.33.

1,3-Bis(*p*-carboxyphenyl)-1,1,3,3-tetramethyl-disiloxane (DMAC) : 1 L 용량의 반응 플라스크에 DMDM 30 g(0.05 mol), 물 100 mL, 그리고 파리딘 200 mL의 혼합 용액을 물증탕에서 95 °C의 온도로 환류시키면서 과망간산칼륨 130.2 g을 서서히 첨가한 다음, 다시 3시간 동안 환류시켰다. 이때 반응하지 않은 파량의 과망간산칼륨을 메탄을 300 mL를 가하여 분해시키고. 여과한 다음 여과물을 따뜻한 물로 씻어서 얻은 ◎과액을 모액과 합쳤다. 혼합물속에 존재하는 파량의 파리딘을 활성탄으로 처리하여 제거한 후 그 여과액을 묽은 염산으로 산성화하여 침전물을 모으고 다시 푸산나트륨 수용액으로 용해시킨 다음 활성탄, 묽은 염산으로 처리하여 생성된 침전물을 중성이 나타날 때까지 물로 씻은 후 에탄올로 재결정하여 DMAC 67%(20.1 g)의 수득율로 얻었다. 이 화합물의 녹는 점은 243-247 °C였다. FT-IR(KBr pellet, cm^{-1}) : 1400-2300(COOH); 1682(C=O); 1287, 830, 791(Si-CH₃), 1076(Si-O-Si). ¹H-NMR(DMSO-d₆, δ : ppm) : 0.33(s, 12H, Si-CH₃); 7.62(d, 4H, Ar-H ortho to Si); 7.95(d, 4H, Ar-H ortho to COOH). Anal. Calcd for C₁₈H₂₂O₅Si₂(374.10) : C, 57.72; H, 5.92. Found : C, 57.92; H, 5.95.

1,3-Bis(*p*-chlorocarbonylphenyl)-1,1,3,3-tetramethyl-disiloxane (DMCL) : 500 mL 용량의 반응 플라스크에 DMAC 20 g(0.032 mol)과 염화티오닐

234 mL의 혼합물을 용액이 맑아질 때까지 8시간 동안 환류시킨 후 염화티오닐을 상온에서 감압증류하여 제거하고 n-헥산으로 재결정한 후 건조시켜 순수한 DMCL 57%(12 g)의 수득율로 얻었다. 이 화합물의 녹는점은 56 °C였다. FT-IR(KBr pellet, cm^{-1}) : 1780, 1750(carbonyl C=O); 1200, 880, 820(Si-CH₃), 1000(Si-O-Si). ¹H-NMR(CDCl₃, δ : ppm) : 0.37(s, 12H, Si-CH₃); 7.40(d, 4H, Ar-H ortho to Si); 7.97(d, 4H, Ar-H ortho to COCl). Anal. Calcd for C₁₈H₂₀O₃Si₂Cl₂(411.43) : C, 52.55; H, 4.90. Found : C, 53.10; H, 4.88.

1,3-Bis(*p*-azidocarbonylphenyl)-1,1,3,3-tetramethyl-disiloxane (DMAZ) : 250 mL 용량의 반응 플라스크에 NaN₃ 13 g(0.2 mol)과 물 75 mL의 혼합용액을 5 °C로 냉각시키고 교반하면서 여기에 DMCL 20.56 g(0.05 mol)과 염화메틸렌 75 mL의 용액을 적가하였다. 이 반응 혼합물을 30분간 교반하고 물총을 제거한 다음 염화메틸렌으로 추출하고 무수 황산나트륨으로 건조시킨 후 염화메틸렌을 감압하에 증발시키고 DMAZ 15.9 g(75%)을 얻은 후 정제하지 않고 그대로 다음 반응에 이용하였다. FT-IR(neat, cm^{-1}) : 2138(N₃, asymmetric); 1700(carbonyl C=O); 1260, 840, 800(Si-CH₃); 1070(Si-O-Si). ¹H-NMR(CDCl₃, δ : ppm) : 0.33(s, 12H, Si-CH₃); 7.33(d, 4H, Ar-H ortho to Si); 7.73(d, 4H, Ar-H ortho to CON₃). Anal. Calcd for C₁₈H₂₀O₃Si₂N₆(424.11) : C, 50.93; H, 4.75; N, 19.81. Found : C, 51.11; H, 4.49; N, 20.02.

1,3-Bis(*p*-isocyanatophenyl)-1,1,3,3-tetramethyl-disiloxane (DMIS) : DMAZ 2.12 g(0.005 mol)과 벤젠 35 mL의 용액을 12시간 동안 교반, 환류시킨 후 진공증류(155-165 °C / 0.1 mmHg)하여 DMIS 1.62 g(88%)을 얻었다. FT-IR(neat, cm^{-1}) : 2283(NCO); 1260, 840, 800(Si-CH₃); 1070(Si-O-Si). ¹H-NMR(CDCl₃, δ : ppm) : 0.33(s, 12H, Si-CH₃); 6.78(d, 4H, Ar-H ortho to Si); 7.23(d, 4H, Ar-H ortho to NCO). Anal. Calcd for C₁₈H₂₀O₃Si₂N₂(368.54) : C, 58.68; H, 5.48; N, 7.61. Found : C, 58.54; H, 5.65; N, 7.86.

1,3-Bis(*m*-nitrophenyl)-1,1,3,3-tetramethyl-disiloxane (DMDN) : 500 mL 용량의 반응 플라스크에 아세

트산 무수물 53 g과 발연 질산 50 g의 혼합 용액을 -20 °C에서 제조하고 같은 온도에서 여기에 1,3-di-phenyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane 40 g(0.14 mol)과 염화메틸렌 200 mL의 용액을 적하시키고 1시간 동안 교반시킨 후 과량의 물을 가해 반응물을 분해시켰다. 다시 염화메틸렌으로 생성물을 추출하고 무수 염화칼슘으로 건조시킨 후 용매를 제거하여 옅은 갈색의 액체인 DMDN 32.6 g(62%)을 얻었다. FT-IR(neat, cm^{-1}) : 1360-1310(NO_3); 1262, 855, 800(Si-CH₃); 1090-1030(Si-O-Si). ¹H-NMR(CDCl₃, δ : ppm) : 0.41(s, 12H, Si-CH₃); 6.96(m, 4H, Ar-H ortho to Si); 7.58(m, 4H, Ar-H ortho or meta to NO₂). Anal. Calcd for C₁₆H₂₀N₂O₅Si₂(376.09) : C, 51.05; H, 5.36; N, 7.45. Found : C, 51.32; H, 5.44; N, 7.44.

1,3-Bis(*m*-aminophenyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane(DMDA) : 1 L 용량의 반응 플라스크에 DMDN 40 g(0.101 mol), 에탄올 200 mL, 물 200 mL의 혼합물을 교반하면서 철가루 80 g을 가한 다음 반응기의 온도를 80 °C로 유지시키고 다시 염산 1 mL를 가하고 4시간 동안 교반, 환류한 다음 생성된 산화철을 여과하여 제거시키고 여과액에서 생성물을 염화메틸렌으로 추출하였다. 무수 황산나트륨으로 건조시킨 후 175-180 °C(0.1 mmHg)에서 진공증류하여 순수한 DMDA 22.8 g(68%)을 얻었다. FT-IR(neat, cm^{-1}) : 3400, 3350(NH₂); 1260, 855, 800(Si-CH₃); 1090-1030(Si-O-Si). ¹H-NMR(CDCl₃, δ : ppm) : 0.30(s, 12H, Si-CH₃); 6.65(m, 4H, Ar-H ortho to Si); 7.10(m, 4H, Ar-H ortho or meta to NH₂). Anal. Calcd for C₁₆H₂₄OSi₂(316.55) : C, 60.73; H, 7.65; N, 8.86. Found : C, 60.99; H, 7.51; N, 8.88.

2,2'-Bis(*p*-trimellitoxyphenyl)propane dianhydride(BSDA) : 250 mL 용량의 반응플라스크에 trimellitic acid chloride 42.1 g(0.2 mol)를 피리딘 25 mL와 벤젠 135 mL의 혼합 용매에 용해시킨 후 bisphenol-A 2.8 g(0.1 mol)을 30분에 걸쳐 부가하였다. 이를 1시간 동안 환류 교반후 여과하여 pyridine hydrochloride를 제거하고 여과액에 n-헥сан을 가하여 침전을 생성시키고 여과, 건조하여 BSDA 50.7 g(88%)을 얻었다. 이 화합물의 녹는점은 165-170 °C였다. FT-IR(KBr pellet, cm^{-1}) : 1850,

1785(anhydride C=O); 1720(ester C=O). ¹H-NMR(DMSO-d₆, δ : ppm) : 1.7(s, 6H, methyl-H); 7.0-8.5(m, 14H, Ar-H). Anal. Calcd for C₃₃H₂₀O₁₀(576.11) : C, 68.75; H, 3.50. Found : C, 68.77; H, 3.46.

1,2,3,4-Butanetetracarboxylic dianhydride(BTDA) : 100 mL 용량의 반응 플라스크에 butanetetracarboxylic acid 7.2 g과 아세트산 무수물 56 g을 섞은 후 2시간 동안 환류, 교반한 다음 냉각시키고 여과하여 환색 결정인 BTDA 5.41 g(91%)을 얻었다. 이 화합물의 녹는점은 249 °C였다. FT-IR(KBr pellet, cm^{-1}) : 1830, 1760(anhydride C=O) Anal. Calcd for C₈H₆O₃₆(198.13) : C, 48.50; H, 3.05. Found : C, 48.84.; H, 3.11.

중합체의 합성. 중합반응시 생성되는 축합물은 실리콘 함유 단량체 말단의 작용기가 아민이나 이소시아네이트에 따라 각각 물과 이산화탄소였으며 두 가지 방법에 의한 중합 과정을 몇몇 대표적인 중합체만으로 설명하면 다음과 같다.

디아민법에 의한 폴리이미드의 합성(PIM01) : 100 mL 용량의 등근바닥 플라스크에 DMDA 3.17 g(10 mmol)을 실온에서 30 mL의 DMAc에 용해시키고 여기에 PMDA 2.18 g(10 mmol)을 질소기류 하에서 한번에 넣어 준 다음 실온에서 24시간 동안 교반시켰다. 여기서 얻은 폴리아믹에시드 용액을 유리판위에 용액주조를 하여 필름을 얻었다. 이를 200 °C까지 가열하여 탈수고리화반응을 진행시켜 최종 폴리이미드를 합성하여 PIM01 4.54 g(91%)를 얻었다.

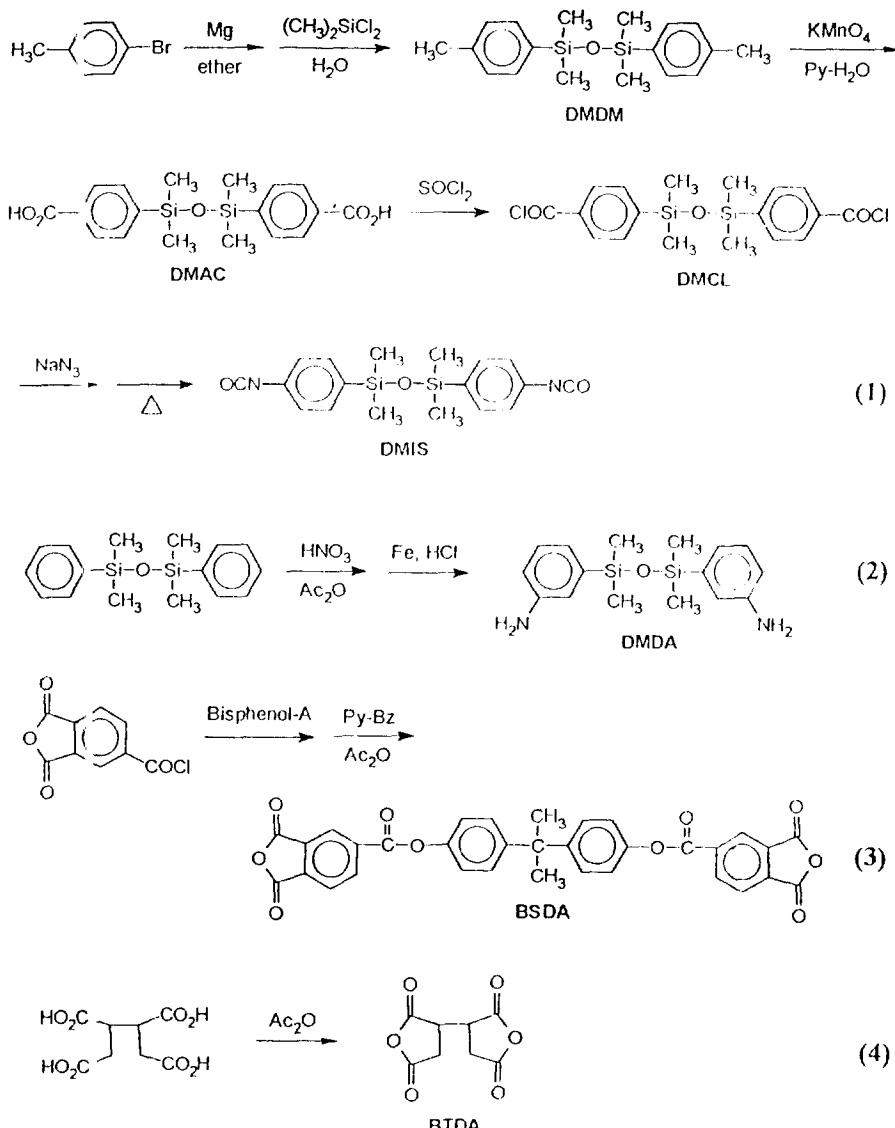
디이소시아네이트법에 의한 폴리이미드의 합성(PIP01) : 교반장치, 온도계, 수산화칼슘 수용액 트랩을 갖춘 100 mL 용량의 등근바닥 플라스크에 DMIS 1.13 g(3.1 mmol)과 DMAc 10 mL를 넣고 질소기류하에서 교반시켰다. 반응 혼합물의 온도를 0 °C로 낮춘 다음 여기에 공단량체인 PMDA 0.68 g(3.1 mmol)을 15-20분 동안 적가한 후 반응 혼합물을 같은 온도에서 30분 동안 더 교반시켰다. 다시 반응 온도를 90 °C까지 서서히 올렸다. 이 온도에서 이산화탄소가 발생하기 시작하였으며, 그 후 반응 온도를 130 °C로 올리고 질소 기류하에서 24시간 동안 교반시켰다. 반응 종결 후 반응 혼합물을 물에 부어 침전

을 형성시켜 여과한 다음 메탄올로 여러번 씻고 진공 건조하여 중합체 gIP01 3.74 g(75%)을 얻었다.

결과 및 고찰

실패닐렌-실록산기를 갖는 단량체로서 meta-치환 형인 DMDA는 1,3-diphenyl-1,1,3,3-tetramethyl-disiloxane을 직접 니트로화 반응으로 DMDN을 합성한 후 이를 다시 환원시켜 얻었다. DMCL은 p -

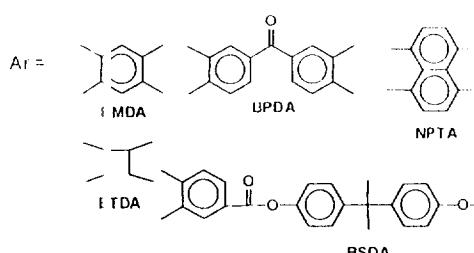
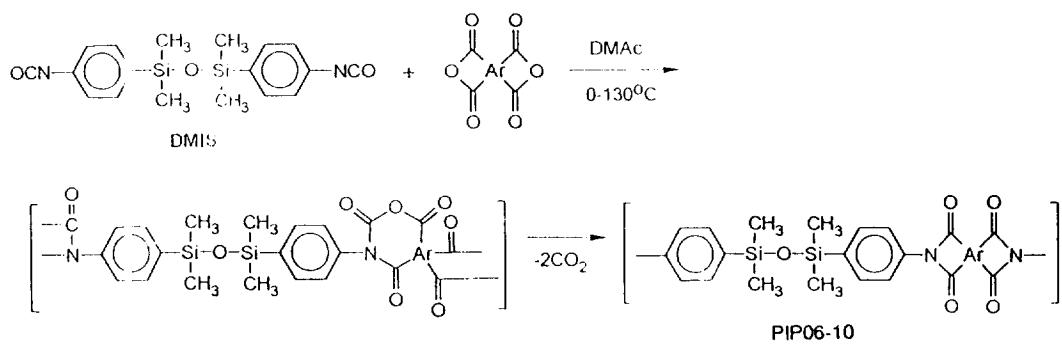
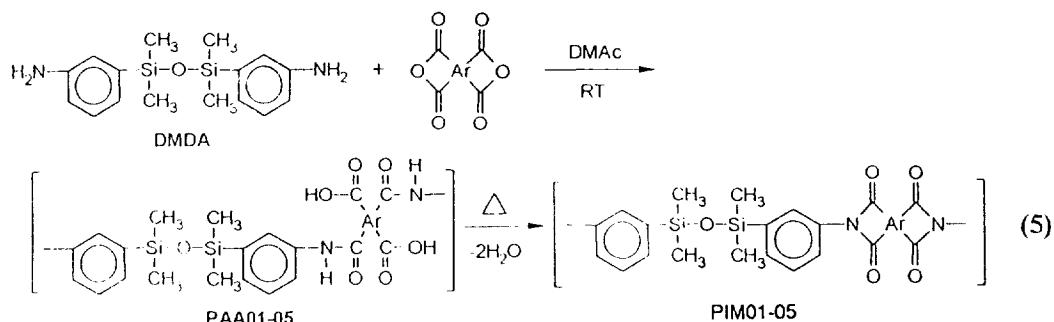
bromotoluene과 dichlorodimethylsilane의 Grignard 반응으로 염화물을 생성시킨 후, 물에 의한 가수분해 반응으로 DMMD를 합성하고 다시 산화시켜 DMAC를 얻은 다음 이를 염소화시켜 DMCL을 합성하였다. 다시 DMCL을 아지드화나트륨(NaN_3)으로 아지드화시키고 가열하여 분자내 재배열반응을 유도하는 방법으로 DMIS를 합성하였다. 또 공단량체로써 지방족 사슬을 갖는 BTDA와 에스테르기를 갖는 BSDA를 합성하였다(식 1, 2, 3, 4). 이들 단량



체의 합성 단계! 수득율은 57-91% 정도로 비교적 양호했으며 구조는 FT-IR 및 ¹H-NMR, 그리고 원소분석과 화합물의 녹는점과 끓는점 측정 등의 방법으로 확인하였다 단계별로 얻어진 각 화합물의 원소 분석 결과도 적극 오차범위내에서 계산값과 거의 일치하는 결과를 보여주어 원하는 단량체가 각 과정에서 얻어졌음을 확인하였다.

중합체의 주시슬에 실페닐렌-실록산기를 함유하는 방향족 폴리이미드를 합성하기 위해 meta- 치환형의 디아민인 DMDA 와 para- 치환형의 디이소시아네이트인 DMIS를 합성하여 두가지 방법으로 각각의 폴리이미드를 합성하였다(식 5, 6). DMDA를 단량체

로한 PIM시리즈의 경우(아민법), 첫번째 단계에서 전구 중합체(precursor polymer)인 polyamic acid (PAA)를 만들고 다시 가열 처리에 의해 탈수고리화 반응을 진행하여 최종의 폴리이미드를 합성하는 방법으로 중합체를 얻었다. 이 PIM시리즈의 중합 과정을 FT-IR 스펙트럼으로 모니터하였는데 최종의 폴리이미드인 PIM05와 전구 중합체 PAA05의 스펙트럼을 비교하여 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 보면 PAA05 카르복실기의 -OH에 기인한 특성흡수띠가 3400-2400cm⁻¹에서 나타났지만 PIM05가 되면서 사라지는 것으로 이미드고리화 반응이 진행되었음을 확인하였고 또한 이미드의 특성띠가 1780,



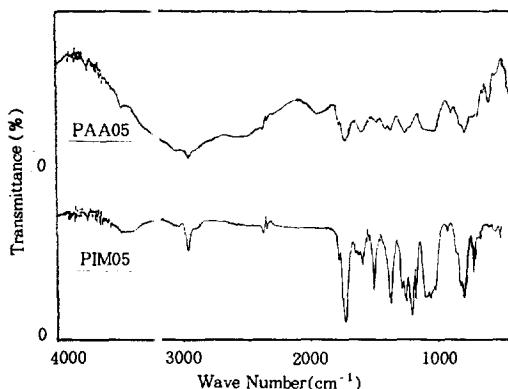


Fig. 1. FT-IR spectra of silicon-containing polyimides (PAA05 and PIM05, film).

1730, 1380 cm^{-1} 에서 나타난 것을 확인할 수 있었다. DMIS를 단체로 한 PIP시리즈의 경우(이소시아네이트법), 첫 번째 단계에서 전구 중합체인 7-membered 고리의 중간체를 형성하고 다시 가열에 의해 이산화탄소가 축합되어 발생하면서 이미드고리화 반응을 진행하여 최종의 폴리이미드를 합성하는 방법으로 중합체를 얻었다. 이때 발생하는 이산화탄소는 반응기에 시회수 트랩을 장치하여 탄산칼슘의 침전이 생성되는 것으로 확인하였다. 이와 같은 방법으로 합성된 폴리이미드 시리즈의 중합 조건, 수득률 그리고 용액점성도를 정리하여 Table 1에 나타내었다.

중합 반응에서 이들 중합체의 수득률은 75-92%로 대체로 양호하였지만 이들의 용액점성도는 0.25-0.41 dL/g으로 중합도가 비교적 낮았다. Para-치환의 DMIS로부터 얻은 중합체가 meta-치환의 DMAc로부터 얻은 폴리이미드보다 높은 용액점성도를 가졌으며 방향족 이산무수물의 구조에 따른 반응성을 고려할 때 합성된 중합체의 용액점성도는 BPDA>PMDA>BSDA>BTDA>NPTA의 순서로 증가했으며 입체적 장애를 덜 받을 것으로 예측되는 단량체가 보다 높은 중합도의 중합체를 얻는 것으로 확인되었다. 또한 합성된 폴리이미드 PIM, PIP시리즈의 구조는 FT-IR 및 ¹H-NMR 스펙트럼과 원소분석으로 확인하였다.

본 연구에서 합성된 대부분의 폴리이미드들의 용해도를 Table 2에 나타내었다. 대부분의 폴리이미드들은 DMAc, DMSO, NMP 등의 유기용매에 용해되

Table 1. Polymerization Conditions, Yields and Inherent Viscosities of Polyimides

Polymers	Monomers	Dianhydrides	Polymerization conditions (°C/Hr)	Yield (%)	IV _a (dL/g)
PIM01	DMDA	PMDA	RT-200/48	91	0.30
PIM02	"	BPDA	"	88	0.31
PIM03	"	NPTA	"	78	0.25
PIM04	"	BTDA	"	92	0.26
PIM05	"	BSDA	"	75	0.28
PIP01	DMIS	PMDA	0-130/24	87	— ^b
PIP02	"	BPDA	"	86	0.41
PIP03	"	NPTA	"	75	0.29
PIP04	"	BTDA	"	84	0.36
PIP05	"	BSDA	"	90	0.40

^a Measured at concentration of 0.5 g/dL in NMP at 25 °C.

^b Insoluble.

Table 2. Solubilities of prepared Silicon-Containing Aromatic Polyimides

Polymers	DMAc	DMSO	NMP	DMF	Benzene	Toluene
PIM01	++	++	++	++	--	--
PIM02	++	++	++	++	--	--
PIM03	++	++	++	++	--	--
PIM04	++	++	++	++	--	--
PIM05	++	++	++	++	--	--
PIP01	++	++	++	++	--	--
PIP02	++	++	++	++	--	--
PIP03	++	++	++	++	--	--
PIP04	++	++	++	++	--	--
PIP05	++	++	++	++	--	--

++ : Soluble, +- : Slightly soluble on heating, -- : Insoluble.

는 성질을 보여 기존의 고성능 중합체들이 갖는 제한적인 용해도가 고분자의 주사슬에 실리콘 단위를 삽입한 결과 향상되었음을 확인하였다. 이러한 결과는 고분자의 주사슬에 삽입된 실리콘 단위가 분자사슬의 극성을 유발하거나 유연기로써의 작용하기 때문이라고 생각된다.

실리콘을 포함하는 방향족 폴리이미드 PIM, PIP 시리즈의 열적 성질과 열안정성을 알아 보기 위해 DSC와 TGA분석을 행하였는데 이들 중 대표적인 중합체의 DSC 및 TGA 곡선을 Fig. 2, 3에 각각 보여 주었고 이를 데이터를 종합하여 Table 3에 정리하였다. PIM시리즈의 경우 유리전이온도는 100-140 °C, 녹음전이온도는 249-290 °C의 범위로 비교

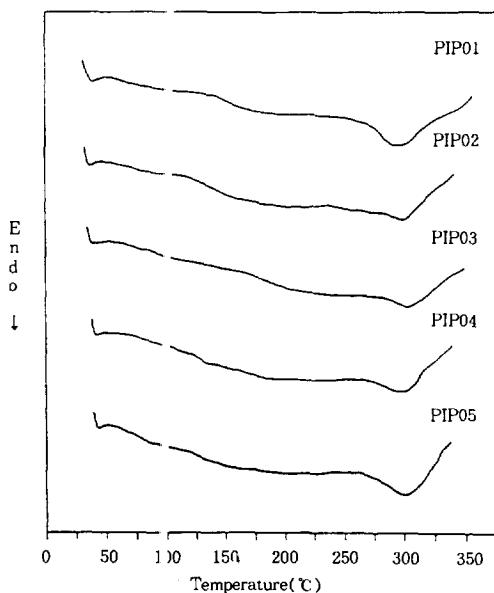


Fig. 2. DSC thermograms of silicon-containing polyimides ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, N_2).

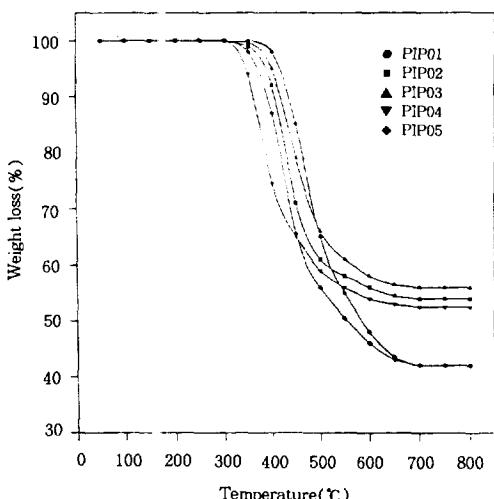


Fig. 3. TGA curves of silicon-containing polyimides ($20^{\circ}\text{C}/\text{min}$, N_2).

적 낮았으며 합성에 사용한 방향족 이산무수물 단량체의 구조에 따라 일정한 경향을 보였다. 이를 중합체의 유리전이온도는 $\text{NPTA} > \text{PMDA} > \text{BPDA} > \text{BTDA} > \text{BSDA}$ 순으로 강직한 형태의 구조를 갖는 NPTA 나 PMDA 로부터 얻은 중합체의 그 값이 가

Table 3. Thermal Properties of Silicon-Containing Aromatic Polyimides

Poly- mers	Mono- mers	Dianhydrides	T_g	T_m	IDT ^a	T_{10}^b	RW ^c at 800°C
PIM01	DMDA	PMDA	132	290	360	382	38
PIM02	"	BPDA	126	262	315	346	44
PIM03	"	NPTA	140	—	353	382	48
PIM04	"	BTDA	101	245	290	312	45
PIM05	"	BSDA	100	250	311	330	43
PIP01	DMIS	PMDA	161	315	400	415	40
PIP02	"	BPDA	143	295	340	382	50
PIP03	"	NPTA	170	296	365	388	56
PIP04	"	BTDA	135	280	310	350	49
PIP05	"	BSDA	122	289	333	362	40

^a IDT = initial decomposition temperature.

^b 10% weight loss temperature.

^c RW = residual weight.

장 높았으며 유연기를 포함하는 BTDA와 BSDA로부터 얻은 중합체의 전이온도가 더욱 낮았다. PIP시리즈의 경우 유리전이온도는 $122\text{-}170^{\circ}\text{C}$, 녹음전이온도는 $280\text{-}315^{\circ}\text{C}$ 의 범위로써 PIM시리즈보다 약간 높은 값을 가졌다. 물론 이것은 meta-치환형의 중합체(PIM시리즈)보다는 para-치환형의 중합체(PIP시리즈)가 보다 높은 전이온도를 갖고 있다는 일반적인 특성과 일치하는 것이다. 또한 합성에 사용한 방향족 이산무수물 단량체의 구조에 따른 이들의 전이온도가 PIM시리즈 중합체의 경우와 일치하는 경향을 보여 주었다. 이와 같은 결과는 중합체의 주사슬에 도입된 실페닐렌-실록산기의 영향이라고 여겨진다. TGA 분석에 의한 이들 중합체의 초기분해온도(IDT)는 $290\text{-}400^{\circ}\text{C}$, 10% 질량손실온도(T_{10})는 $415\text{-}425^{\circ}\text{C}$ 이며, 800°C 에서의 잔존질량은 38~56%로써 잔존질량을 제외한 나머지 열적 성질은 상용되는 폴리이미드보다 매우 낮은 특성을 나타내었다. 이러한 열안정성의 저하는 열분해가 용이한 이산무수물 단량체의 구조적 특징과 중합체의 중합도가 매우 낮기 때문이라고 생각된다.

합성된 PIM시리즈와 PIP시리즈의 DSC곡선에서 볼 수 있는 것처럼 이들 중합체들은 유리전이온도와 녹음전이온도를 갖고 있어 반결정형의 구조를 소유할 것으로 기대된다. 이것은 실페닐렌-실록산 단량체에 포함된 유연기 구조가 이미드의 강직봉형 영역의 결정화를 돋기 때문이다. 이러한 현상은 고

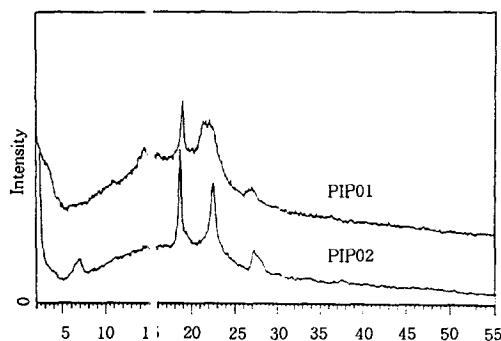


Fig. 4. WAXD diffractograms of polyimides (PIP01 and PIP02).

광각 X-선회절 실험을 통해서도 확인되었는데 Fig. 4에서 볼 수 있듯 것처럼 18° 와 $23^\circ(2\theta)$ 부근에서 강하고 예리한 괴이크를 보여 주어 이들 중합체가 반결정형의 구조를 소유하고 있음을 확인할 수 있었다.

결 론

방향족 중합체의 주사슬에 헤테로원자인 실리콘을 실페닐렌-실록산 형태로 첨가하여 새로운 방향족 폴리이미드를 75-91%의 수득율로 합성하였다. 얻어진 중합체의 대부분은 DMF, DMAc, DMSO, NMP 등 의 유기용매에 용해되는 성질을 보여 주었으며 용액 점성도는 중합방법과 단량체의 반응성에 따라 0.26-0.41 dL/g의 범위를 가졌다. 이들 중합체의 열적 성질과 열안정성을 조사한 결과 유리전이온도와 IDT는 각각 100-170 °C, 290-400 °C로서 유사한 구조의 실페닐렌기 함유 폴리아미드나 에스테르보다 전이온 도는 낮고 열분해 온도는 높은 특성을 보여주었다. 또한 중합체의 열안정성은 실리콘의 반복 단위당 함유비율이 증가함에 따라 높아지는 것을 확인하였다. 중합체의 결정 구조를 X-선 분석으로 확인한 결과 실페닐렌-실록산 중합체는 결정성향이 매우 컸다. 이상과 같은 실험의 결과로부터 본 연구에서 합성된 각종의 중합체는 열안정성이 있으면서 용매에 쉽게 용해되는 특성을 지닌 가공성 고분자 재료로의 활용을 기대할 수 있었다.

이 논문은 1994년도 한국학술진흥재단의 공모 과제 연구비에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

1. J. A. Brydson, "Plastic Materials", 5th Ed., Butterworths, London, 1989.
2. P. E. Cassidy, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A15**, 1435 (1981).
3. R. B. Seymour and G. S. Kirshenbaum, Eds., "High Performance Polymers : Their Origin and Development", Elservier, New York, 1986.
4. A. Kaito, M. Kyptani, and K. Nakayama, *Macromolecules*, **24**, 3244 (1991).
5. A. Frosini and G. Levita, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **15**, 239 (1977).
6. W. R. Krigbaum, H. Hakami, and R. Kotek, *Makromolecules*, **18**, 965 (1985).
7. J. I. Jin, S. H. Lee, and H. J. Park, *Polym. Bull.*, **19**, 20 (1988).
8. S. M. Lee, K. S. Kim, and J. Y. Kim, *J. Sci. Res. Inst. Han Nam Univ.*, **25**, 129 (1995).
9. S. M. Lee, K. S. Kim, K. S. Lee, and S. K. Lee, *Polymer(Korea)*, **13**, 888 (1989).
10. S. M. Lee, J. H. Cheong, K. S. Kim, and K. S. Lee, *Polymer(Korea)*, **17**, 463 (1993).
11. K. S. Kim, S. M. Lee, K. C. Ryu, and K. S. Lee, *Polym. Bull.*, **35**, 57 (1995).
12. N. D. Ghatge and J. Y. Jadhav, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **21**, 3055 (1983).
13. S. F. Thames and K. G. Melone, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **31**, 521 (1993).
14. L. Pauling, "The Nature of Chemical Bond", 3rd Ed., p. 85, 189, Cornell Univ. Press, Ithaca, New York, 1960.
15. D. D. Perrin and W. L. F. Armarego, "Purification of Laboratory Chemicals", 3rd Ed., Pergamon Press, New York, 1988.
16. N. D. Ghatge and S. S. Mohite, *Polyhedron*, **6**, 435 (1987).
17. J. C. Bonnet and E. Marechal, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **9**, 3561 (1972).
18. R. Herz, *Chem. Ber.*, **23**, 2538 (1980).