

Bis(p-carbonylphenyl)diphenylsilane 단위를 함유한 폴리아미드-이미드의 합성과 용해도 및 열적성질에 관한 연구

金恩植 · 成瑞吉* · 尹龜植**†

부산대학교 자연과학대학 화학과

*동국대학교 이과대학 화학과

**울산대학교 자연과학대학 화학과

(1987. 8. 6. 접수)

Syntheses, Solubilities and Thermal Properties of Polyamide-imides containing Bis(p-carbonylphenyl)diphenylsilane units

Un Sik Kim, Young Kiel Sung*, and Koo Sik Yoon**†

Department of Chemistry, Busan National University, Busan 607, Korea

*Department of Chemistry, Dongguk University, Seoul 100, Korea

**Department of Chemistry, University of Ulsan, Ulsan 690, Korea

(Received August. 6, 1986)

요 약. Bis(p-chlorocarbonylphenyl)diphenylsilane(BCCDPS)과 pyromellitic dianhydride(PMDA) 및 몇 가지의 디아민으로부터 실리콘을 함유하고 있는 폴리아미드-이미드를 합성하였다. 열중량분석기를 이용하여 합성한 중합체의 열적성질을 조사하였으며 Friedman 방법으로 중합체 열분해 반응의 활성화에너지를 구하였다. 중합체 분자내의 bis(p-carbonylphenyl)diphenylsilane(BCDPS) 단위의 함량이 증가할수록 열안정성과 열분해 반응의 활성화에너지값은 감소하였으나 용매에 대한 용해성은 증가하였다.

ABSTRACT. Silicone-containing polyamide-imides were prepared from bis(p-chlorocarbonylphenyl)diphenylsilane (BCCDPS), pyromellitic dianhydride(PMDA) and diamines. The thermal characteristics of the above polymers had been carefully studied using a thermogravimetric analyzer. The thermal stability of polymer was decreased with increasing contents of bis(p-carbonylphenyl)diphenylsilane units(BCDPS). The effect of diamine on thermal stability of polymer led benzidine > m-phenylenediamine > 4,4'-diaminodiphenyl ether > 4,4'-diaminodiphenyl sulfone. The activation energy of degradation of polymer obtained by Friedman method increased as the contents of BCDPS in the polymer decreased. The degradation temperature of polymers generally increased as the activation energy increased. The solubility of polymer increased as the content of BCDPS increased except polymers prepared with benzidine.

서 론

테트라오리류 중합체중 폴리아미드는 열적성

질이 아주 우수하지만 대부분의 유기용매에 녹지않기 때문에 가공성이 좋지 않다고 알려져 있다. 그래서 중합체의 열적성질은 크게 감소시키

지 않으면서 가공성을 높이기 위한 연구가 많이 이루어져 왔다.^{1~10} 폴리이미드의 용해성은 중합체의 분자사슬에 굴곡성단위가 함유되어 있거나 비대칭원자나 원자단 및 큰 치환체가 함유되어 있을때, 또한 세가지 이상의 단량체 단위를 가진 공중합체가 형성되어 중합체분자의 규칙적인 반복성이 감소할때 증가한다.¹¹ 이러한 조건을 만들어 폴리이미드의 용해성을 높이기 위하여 본 연구에서는 bis(p-carboxylphenyl)diphenylsilane 을 이용하여 방향성이 적은(nondirectional) 실리콘결합을 분자 사슬에 넣어 유연성을 높였으며, 이미드결합, 실리콘결합 및 아미드결합을 함유하게 하여 분자사슬의 규칙성을 감소시켰다. 또한 열중량분석기를 이용하여 합성한 중합체의 열안정성을 조사하였으며 Friedman 방법¹²으로 중합체의 열분해 반응의 활성화에너지값을 구하여 중합체의 열안정성 및 중합체내의 결합 해리에너지와의 관계를 논의하였다.

실 험

재 료

Pyromellitic dianhydride(PMDA)는 일본 Tokyo Kasei 제 1 급 시약을 무수 아세트산에 녹여 10시간동안 환류시킨 후 재결정 한것을 사용하였다. 또한 4,4'-diaminodiphenyl ether(DADE) 및 4,4'-diaminodiphenyl sulfone(DADS)은 스위스 Fluka 제 purum 급을 디에틸에테르에서 재결정하여 사용하였으며 benzidine(BZID)은 일본 Showa 화학제 1 급시약을 물속에서 재결정한 것을 사용하였다. Bis(p-chlorocarbonylphenyl)diphenylsilane(BCCDPS)은 전번에 보고한 방법으로 합성하였으며¹³ 사용한 용제인 N,N-dimethylformamide(DMF), N-methylpyrrolidone(NMP) 및 피리딘은 수산화칼슘을 넣고 환류시켜 수분을 제거한 다음 증류하여 사용하였다.

기 기

적외선 분광분석기는 일본 Simadzu 제 IR-440 형을, 열중량분석기는 일본 Shimadzu 제 DT-30 형의 열분석기를 이용하였다.

중 합

중합체의 합성에 사용한 단량체들의 몰수와

수득률 및 중합체내의 BCDPS 의 몰분율을 Table. 1에 나타내었다.

(1) PMDA 와 디아민으로부터 polyamic acid 의 합성. 디아민을 50ml 등근바닥플라스크에 넣고 10ml의 건조한 DMF로 녹인 다음 자석것개로 저으면서 PMDA를 가하여 상온에서 다섯시간동안 반응시켰다. 반응물을 디클로로메탄에 부어 중합체를 침전시킨후 무수 에탄올로 몇번 세척한 다음 60°C에서 건조시켰다. 합성한 중합체의 환원점성도를 Table. 1에 나타내었다.

(2) 디아민의 BCCDPS 및 PMDA 와의 공중합에 의한 polyamide-amic acid 의 합성 및 폴리이미드와 폴리이미드-이미드의 합성. 디아민을 50ml 등근바닥 플라스크에 넣고 10ml의 건조한 DMF로 녹인 다음 여기에 PMDA를 가하여 상온에서 두시간동안 반응시킨 후 다시 BCCDPS와 건조한 피리딘 1ml를 넣고 다시 22시간동안 반응시켰다. 반응물을 무수에탄올에 부어 중합체를 침전시킨 다음 분리하여 에탄올과 아세톤으로 몇번 세척한 후 60°C에서 건조시켰다. 합성한 중합체의 환원점성도를 Table. 1에 나타내었다.

합성한 polyamic acid와 polyamide-amic acid를 각각 진공건조기에 넣고 진공펌프로 감압하면서 200°C에서 24시간동안 가열하여 이미드화하였다.

(3) BCCDPS와 디아민의 중합. m-phenylene-diamine 과 BCCDPS의 중합은 전번에 보고한 방법으로 중합하였다.¹³ 또한 benzidine, 4,4'-diaminodiphenyl ether 및 4,4'-diaminodiphenyl-sulfone 과 BCCDPS의 중합은 각각 용액중합을 하였다. 디아민을 각각 50ml 등근 플라스크에 넣고 건조한 DMF 10ml로 녹인 다음 여기에 BCCDPS와 건조한 피리딘 1ml를 넣은 후 자석것개로 24시간 저어주면서 반응시켰다. 반응물을 에탄올에 부어 중합체를 침전시켜 여과하고 에탄올과 아세톤으로 몇번 세척한 후 건조시켰다. 합성한 중합체의 환원점성도를 Table 1에 나타내었다.

점성도의 측정

Table 1에 나타낸 환원점성도는 잘 건조된 중

Table 1. Moles of monomer, yields, mole fraction of monomer in polymer, and reduced viscosity of polymer containing PMDI units.

Polymer	Diamine	Moles of monomer ($\times 10^4$)			Yield (%)	Mole fraction of BCDPS in polymer	Reduced viscosity (dl/g)
		Diamine	PMDA	BCCDPS			
MPDA I	MPDA	27.70	27.70	0.00	97.2	0.00	—
MPDA II		13.87	10.40	3.47	64.1	0.18	0.18
MPDA III		13.88	6.94	6.94	47.1	0.39	0.24
MPDA IV		13.87	3.47	10.40	40.0	0.59	0.23
MPDA V		10.80	0.00	10.80	79.1	1.00	0.34
BZID I	BZID	16.30	16.30	0.00	99.6	0.00	0.38
BZID II		9.23	6.92	2.31	81.0	0.17	0.23
BZID III		9.22	4.61	4.61	59.3	0.45	0.18
BZID IV		9.23	2.31	6.92	42.7	0.58	0.20
BZID V		8.67	0.00	8.67	58.0	1.00	0.85
DADE I	DADE	15.00	15.00	0.00	98.7	0.00	0.38
DADE II		8.67	6.50	2.17	76.4	0.083	0.19
DADE III		8.68	4.34	4.34	49.7	0.26	0.19
DADE IV		8.66	2.16	6.50	32.9	0.75	0.11
DADE V		8.67	0.00	8.67	67.6	1.00	0.32
DADS I	DADS	18.30	18.30	0.00	96.5	0.00	0.16
DADS II		8.67	6.50	2.17	77.5	0.23	0.20
DADS III		8.68	4.34	4.34	38.3	0.46	0.17
DADS IV		8.23	2.31	6.92	21.2	0.61	0.21
DADS V		8.67	0.00	8.67	36.2	1.00	0.39

합체 0.07g을 정확하게 무게를 측정하여 7 ml의 NMP에 각각 녹인후 $30.00 \pm 0.01^\circ\text{C}$ 에서 Cannon-Fenske 점성도계로 측정하였다.

중합체의 용매에 대한 용해성 측정

DMP, NMP, N,N-dimethylacetamide (DACA), dimethylsulfoxide(DMSO) 및 피리딘에 중합체를 소량 넣고 가열한 후 전체가 투명하게 되면 용해되는 것으로 하였으며 침전으로 남아 있거나 혼탁하게 되어 있으면 녹지 않는 것으로 하여 겔보기 용해성을 측정하였다.

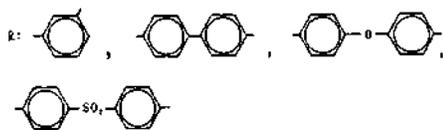
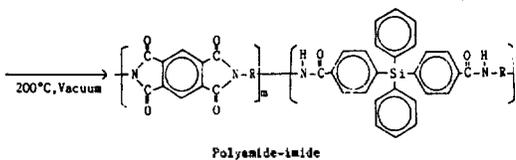
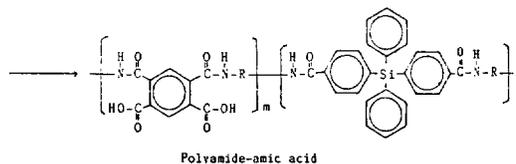
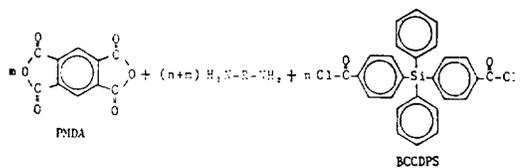
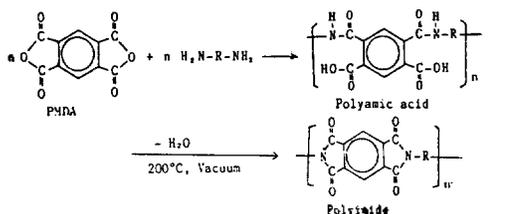
중합체의 열중량분석

중합체를 진공 건조기에 넣고 200°C 에서 진공감압하여 5시간 건조시켰다. 75 μ 의 체로 친 건조한 시료 1.5mg 정도를 직경 5mm의 백금 접시에 담아 가열속도를 2.5, 10, 15, 20, 30 및 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 한 다음 질소 기류(50ml/min) 및 산소 기류(50ml/min)하에서 측정하였다.

결과 및 고찰

중합체의 합성

폴리아미드 및 bis(p-carbonylphenyl)diphenylsilane 단위(BCDPS)를 함유한 폴리아미드-이미드 합성의 반응식을 Scheme에 나타내었다. 반응 생성물들의 IR스펙트라에는 1860 과 1765cm^{-1} 에서 무수카르복실산의 카르보닐과 1773 과 1735cm^{-1} 에서 열화아실의 카르보닐이 없어진 반면 1660cm^{-1} 의 아미드(I)의 카르보닐 신축진동수가 나타났으며 1530cm^{-1} 에는 2차 아미드의 카르보닐도 나타나 있다. 이와같은 사실로 amic acid의 아미드결합 및 디아민과 BCDPS와의 아미드결합이 형성되었다는 것을 확인할 수 있었다. 한편 amic acid의 일부분이 이미드화 되었다는 것을 1780 과 1720cm^{-1} 에 나타난 이미드의 카르보닐 신축진동수로 알수 있었다. 또한



Scheme

1430cm⁻¹에는 -Si 결합의 신축진동띠가 BCDPS의 함량증가에 따라 점점 크게 나타났다. BZID, DADE 및 DADS를 함유한 polyamic acid 및 polyamide-amic acid의 IR스펙트라에서도 아미드기와 -Si의 결합띠는 MPDA를 함유한 중합체와 같은 결과가 나타났다. 한

편 DADE를 함유한 중합체는 1220cm⁻¹에 아릴 에테르의 띠틈가 나타났고 DADS의 경우는 1150cm⁻¹에 sulfone기의 띠틈가 나타났다. 이렇게 하여 중합체가 합성되었다는 것을 확인할 수 있었다.

또한 폴리아미드와 폴리아미드-이미드는 polyamic acid와 polyamide-amic acid를 각각 가열함으로써 얻어졌는데 amic acid기를 가열하면 카르복시기의 -OH와 아미드기의 -H가 물이 되어 떨어져 나간다. MPDA를 함유한 폴리아미드 및 폴리아미드-이미드의 IR스펙트라에서는 1780과 1720cm⁻¹부근에서 이미드(I)과 1380cm⁻¹의 이미드(II)의 카르보닐기의 특성띠가 나타났다. 1660cm⁻¹에서의 아미드의 카르보닐띠는 BCDPS의 함량이 감소함에 따라 띠틈의 크기가 점점 작아졌는데 이것은 amic acid의 아미드기가 모두 이미드화되었고 BCDPS와 디아민 사이의 아미드기만 남아있게 되었기 때문이라고 생각된다. 1430cm⁻¹의 -Si 결합띠는 가열후

에도 변화가 거의 일어나지 않았으며 BCDPS의 함량이 증가할수록 띠틈의 크기가 커지는 것을 알 수 있었다. 또한 BZID, DADE 및 DADS를 함유한 폴리아미드 및 폴리아미드-이미드의 IR스펙트라에서도 MPDA를 함유한 중합체와 같은 결과를 나타내었다.

용매에 대한 중합체의 용해성

합성한 중합체의 용해성을 Table 2에 나타내었다. BCDPS의 함량이 증가하면 용해성이 커지는 것을 볼 수 있는데 그것은 중합체 사슬내에 방향성이 적은 실리콘의 결합과 아미드결합의 함량이 증가하기 때문이라고 생각된다. 그러나 디아민의 종류에 따라 큰 차이를 나타내는데 그것은 디아민의 종류에 따라 분자 사슬의 형태가 달라지기 때문이라고 생각된다. BZID 단위를 함유하고 있는 폴리아미드-이미드는 용해성이 거의 없다는 것을 알 수 있는데 이러한 사실은 BZID의 단위가 이미드화 되었을때 이들은 아래의 구조와 같이 분자의 굴곡성이 없는 곧은 평면형태가 되기 때문에 용해성이 없는 것으로 생각된다.

그러나 다른 종류의 다아민은 굽어 있는 형태의 구조를 갖고 있으며, 또한 굴곡성이 큰 BCDPS가 함유되어 있기 때문에 분자의 세그먼트 운동이 가능하게 되어 용매분자의 침투가 쉬워서 용해가 가능하다고 생각된다.

중합체의 열분해

Fig. 1에 중합체 MPDA IV의 질소 기류하에

Table 2. Solubility of polymer containing PMDI units

Polymer	Solvent				
	NMP	DMAc	DMF	DMSO	Pyridine
MPDA I	×	×	×	×	×
MPDA II	×	×	×	×	×
MPDA III	×	×	×	×	×
MPDA IV	○	○	○	○	○
MPDA V	○	○	○	○	○
BZID I	×	×	×	×	×
BZID II	×	×	×	×	×
BZID III	×	×	×	×	×
BZID IV	×	×	×	×	×
BZID V	○	○	○	○	○
DADE I	×	×	×	×	×
DADE II	×	×	×	×	×
DADE III	×	×	×	×	×
DADE IV	○	○	○	○	○
DADE V	○	○	○	○	○
DADS I	×	×	×	×	×
DADS II	×	×	×	×	×
DADS III	○	○	○	○	○
DADS IV	○	○	○	○	○
DADS V	○	○	○	○	○

○ : Soluble × : Insoluble.

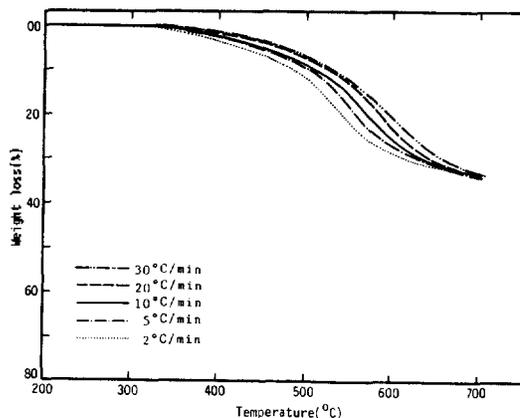


Fig. 1. TG curves of polymer MPDA IV at various heating rate under N_2 gas(50ml/min).

서 여러 가열속도에서 얻은 TG 곡선을 나타내었다. Duval 등¹⁴이 보고한 것과 같이 가열속도가 증가할수록 분해율이 감소하는 것을 알 수 있다. 이 분해곡선들을 이용하여 합성한 중합체들의 10%, 15% 및 20% 분해할때의 분해온도와 분해속도를 얻었으며 그중 MPDA IV의 값을 Table 3에 나타내었다.

Table 3에 나타낸 중합체 MPDA IV의 분해속도와 분해온도의 절대온도의 역수값을 Fig. 2에 도시하였다. 이러한 그림들로부터 각 직선의 기울기를 최소자승법을 이용하여 구하였으며 이 기울기들로부터 각 중합체의 활성화에너지값을 구하여 Table. 4에 나타내었다. Bruck¹⁵은 중합체 DADE I과 같은 중합체를 합성하여 공기 및 진공중에서 등온법으로 활성화에너지값을 구한 결과 각각 138KJ/mol과 310KJ/mol을 값의 얻

Table 3. Rate of degradation at various stages of polymer MPDA IV

Heating Rate (°C/min)	10% Degradation		15% Degradation		20% Degradation	
	Temp. (°C)	$\ln \left[-\left(\frac{100}{w_0} \right) \left(\frac{dw}{dt} \right) \right]$	Temp. (°C)	$\ln \left[-\left(\frac{100}{w_0} \right) \left(\frac{dw}{dt} \right) \right]$	Temp. (°C)	$\ln \left[-\left(\frac{100}{w_0} \right) \left(\frac{dw}{dt} \right) \right]$
2	488	-1.393	518	-0.833	540	-0.844
5	506	-0.525	536	0.020	558	0.105
10	514	-0.010	547	0.673	570	0.787
20	525	0.713	561	1.366	582	1.481
30	532	1.040	569	1.696	592	1.864

Table 4. Activation energy of degradation of polymers containing PMDI units at various stages of degradation

Polymer	Activation Energy(KJ/mol)		
	10%	15%	20%
MPDA I	300	280	320
MPDA II	320	380	390
MPDA III	310	320	420
MPDA IV	290	280	310
MPDA V	290	430	450 ^a 746 ^b
BZID I	330	360	370
BZID II	370	380	410
BZID III	300	320	330
BZID IV	280	340	440
BZID V	190	260	410
DADE I	330	320	340
DADE II	340	340	370
DADE III	320	370	410
DADE IV	260	300	330
DADE V	180 ^a 290 ^b	220 ^a 400 ^b	190 ^a 590 ^b
DADS I	350	330	320
DADS II	360	340	380
DADS III	290	310	320
DADS IV	260	290	300
DADS V	270	270	290

^a; Heating rate is below 10°C/min. ^b; Heating rate is above 20°C/min.

였다. 실험한 조건은 다르지만 본 실험에서 질소기류하에서 DADE I을 열분해 하였을때 Friedman 방법으로 계산한 활성화에너지값(330KJ/mol)과 Bruck 이 진공중에서 구한값(31KJ/mol)과 큰 차이가 없다. 따라서 본 연구에서 동적 열중량법으로 얻은 활성화에너지값이 상당히 신뢰성이 있다고 할수 있다. 10% 분해 했을때의 활성화에너지값과 분해온도 사이의 관계를 Fig. 3에 도시하였다. 많은 중합체는 활성화에너지값이 증가하면 분해온도가 높아지는 경향을 나타내는데 이와같은 사실은 Kinjo 등¹⁶이 보고한 결과와 일치하는 것을 알 수 있다. 즉 활성화에너지값이 크면 중합체의 열분해가 어려워진다는 것을 보여주는데 이와같은 사실은 활성화에너지값이

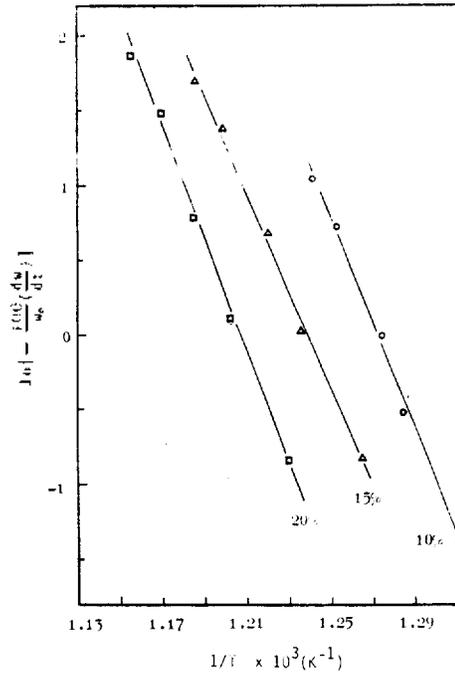


Fig. 2. Arrhenius type plots of polymer MPDA IV at 10%, 15% and 20% degradation.

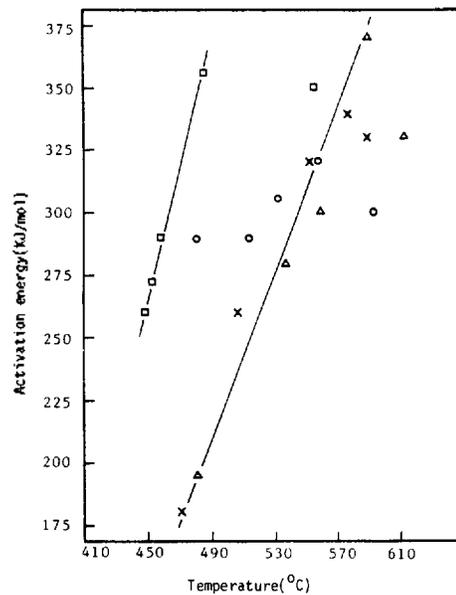


Fig. 3. Relation between activation energy and temperature at 10% degradation (○ : MPDA, △ : BZID, × : DADE, □ : DADS).

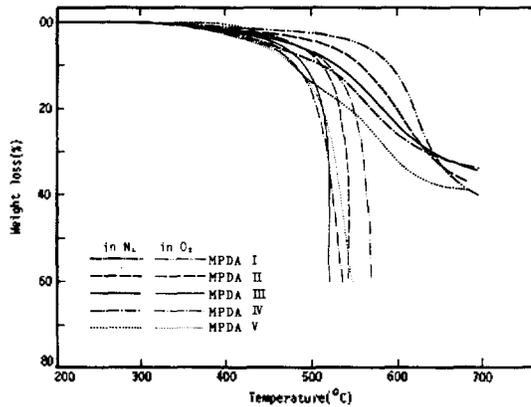


Fig. 4. TG curves of polymer MPDA I, MPDA II, MPDA III, MPDA IV, and MPDA V (heating rate 10°C/min).

Table 5. Percent weight losses of polymer containing PMDI units at various temperatures under N₂ gas (heating rate 10°C/min)

Polymer	Temp. (°C)			
	450	500	550	600
MPDA I	1.5	2.4	4.4	12.3
MPDA II	2.3	4.0	8.5	20.0
MPDA III	3.8	6.8	12.5	23.6
MPDA IV	5.0	8.9	15.6	26.0
MPDA V	3.8	13.0	20.8	32.0
BZID I	0.0	0.5	2.0	6.5
BZID II	1.3	2.3	5.0	11.7
BZID III	2.3	4.1	8.6	18.0
BZID IV	3.3	6.0	12.3	20.3
BZID V	3.5	15.1	27.0	36.0
DADE I	0.0	0.1	1.8	15.0
DADE II	1.7	3.0	6.1	16.5
DADE III	2.4	4.8	9.2	20.8
DADE IV	4.6	9.5	16.0	26.4
DADE V	7.0	13.5	20.0	28.2
DADS I	1.0	2.7	8.5	27.5
DADS II	7.6	11.0	18.6	36.0
DADS III	7.5	21.0	31.5	40.4
DADS IV	10.2	27.5	37.4	43.3
DADS V	9.8	8.7	38.9	43.1

중합체 열 분해의 용이성의 척도로 사용될수 있다는 것을 보여준다. 또한 대부분의 합성환 중합체의 분해율이 커질수록 활성화에너지값이

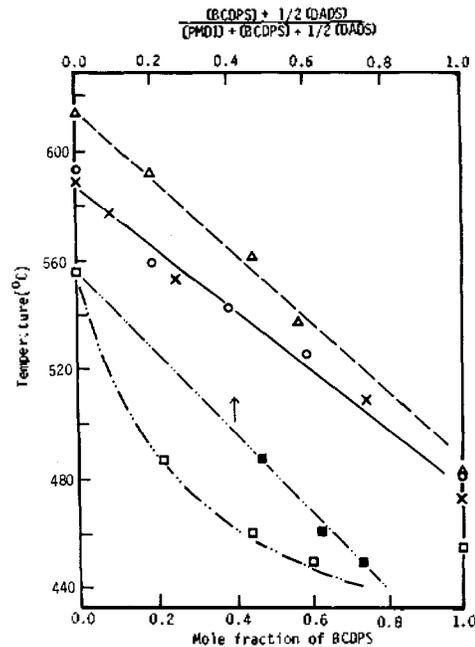


Fig. 5. Relation between mole fraction of BCDPS and temperature at 10% degradation (○: MPDA, △: BZID, ×: DADE, □: DADS, ■: mole fraction $\frac{[\text{BCDPS}] + 1/2[\text{DADS}]}{[\text{PMDI}] + [\text{BCDPS}] + 1/2[\text{DADS}]}$).

증가하며, 규칙성도 감소하는데 이와같은 사실은 Korshak¹⁷ 과 Ehlers¹⁸ 가 보고한 것처럼 폴리이미드는 분해하는 초기에 CO₂ 및 CO가 떨어져 나가고 분해도가 클수록 탄소화된 중합체로 변하기 때문이라고 생각된다. 즉 분해율이 커질수록 분해하기가 어려워지는 탄소 중합체의 비율이 증가하기 때문에 활성화에너지값이 커지며 또한 이미드와 아미드의 공중합체가 아주 복잡하게 분해되기 때문에 활성화에너지값의 규칙성이 감소한다고 보여진다.

중합체 MPDA, BZID, DADE 및 DADS의 질소 및 산소 분위기하에서의 TG 곡선중 중합체 MPDA의 것을 Fig. 4에 나타내었으며 또한 450°C 이상에서의 무게 감량 백분율을 Table 5에 나타내었는데 각 중합체 모두 BCDPS의 함유량이 증가할수록 열분해속도가 커진다는 것을 알 수 있다. 또한 중합체 안에 함유되어 있는

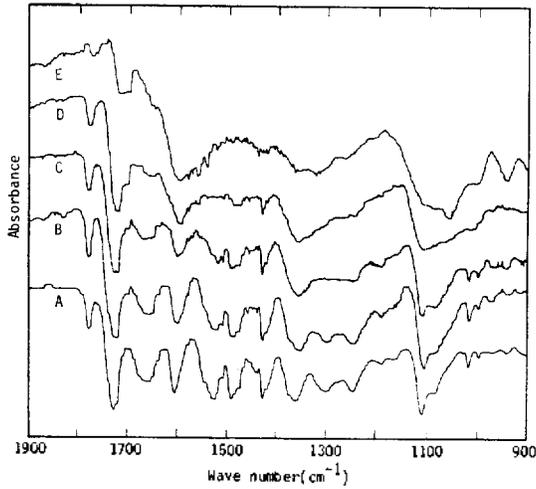


Fig. 6. IR spectra of polymer MPDA IV(A), after 6 % (B), 10% (C), 21% (D), and 29% (E) degradation (KBr pellet).

BCDPS의 물분율과 10% 분해할 때 온도와의 관계를 Fig. 5에 도시하였다. BCDPS의 물분율이 커질수록 폴리아미드-이미드의 분해온도가 거의 직선적으로 낮아지는 것을 보여주는데 이와같은 사실은 BCDPS의 함량이 증가하면 중합체의 열안정성이 떨어진다는 것을 나타낸다. 적외선분광분석을 이용하여 분자 사슬내에 있는 결합의 어느 부분이 열안정성에 영향을 가장 많이 주는가를 조사하였다. 중합체 MPDA IV를 여러단계에서 열분해한 후의 IR 스펙트라를 Fig. 6에 나타내었다. IR 스펙트라를 보면 중합체가 20% 정도까지 분해되었을 때 1780과 1730cm⁻¹에서의 이미드결합의 카르보닐띠의 크기는 분해되기 전에 비해 큰 변화가 없지만 1660과 1520cm⁻¹에서의 아미드의 카르보닐띠는 열분해정도가 커질수록 점점 감소하여 20% 정도가 되면 띠의 크기는 다른 띠의 크기에 비해 많이 작아졌다는 것을 알 수 있다. 한편 1430cm⁻¹에서의 c1ccc(cc1)-Si 결합띠의 크기도 감소하였지만 아미드결합띠보다는 감소하는 경향이 작은 것을 알 수 있다. 다른 중합체들도 같은 결과를 나타내었는데 이와같은 사실로 미루어 중합체의 열안정성에 많은 영향을 주는 결합은 BCDPS와

디아민사이의 아미드결합이라는 것을 알 수 있다. 그러므로 BCDPS의 함량이 증가하면 열적안정성이 적은 아미드결합의 함량이 증가하기 때문에 열안정성이 낮아진다고 생각된다. 한편 중합체 DADS의 열분해후의 IR 스펙트라에서는 1152cm⁻¹에서의 C-SO₂ 결합 띠의 크기가 다른 띠의 크기에 비해 많이 감소하였으며 1520cm⁻¹에서의 아미드결합의 카르보닐띠와 비슷한 변화를 나타내었다. 이러한 사실은 C-SO₂ 결합도 중합체 DADS의 열안정성에 아미드결합과 같은 정도로 영향을 준다는 것을 알 수 있다. 이러한 경향은 Fig. 5에도 잘 나타나 있는데 다른 폴리아미드-이미드의 경우 BCDPS의 함량이 증가하면 열분해온도가 직선적으로 감소하는데 비해 중합체 DADS의 경우는 곡선으로 나타났다. 그러나 BCDPS의 함량에 C-SO₂ 결합 함량의 반을 포함시켜 물분율을 구하면 다른 중합체와 같이 직선적으로 감소한다. 또한 BCDPS의 함량과 활성화에너지의 관계를 도시한 Fig. 7을 보면 폴리아미드-이미드내의 BCDPS의 함량이 증

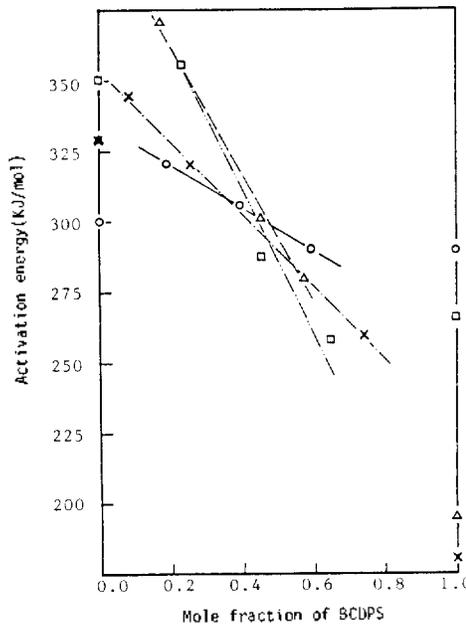


Fig. 7. Relation between mole fraction of BCDPS and activation energy at 10% degradation (○: MPDA, △: BZID, ×: DADE, □: DADS).

가할수록 활성화에너지값이 감소하는 경향을 나타내고 있는데 이와같은 경향은 가장 약한 결합인 아미드결합의 함량이 증가하기 때문이라고 생각되며 Numata 등¹⁹이 보고한 결합해리에너지가 작을수록 활성화에너지값이 작아진다는 보고와 비슷한 경향을 보여주고 있다. 한편 산소기류하에서 중합체의 열안정성도 질소기류하에서와 같이 BCDPS의 함량이 증가하면 감소하는 것으로 나타났으며 10%정도 분해가 일어났을때 대부분의 중합체가 연소되어 갑자기 중량이 감소하는 것을 보여 주었다.

한편 중합체속의 디아민의 종류에 따른 열안

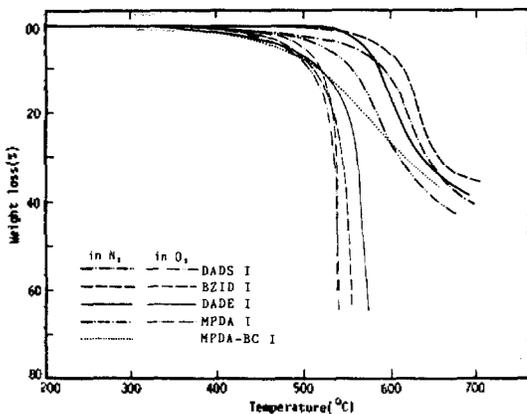


Fig. 8. TG curves of polymer MPDA I, BZID I, DADE I, DADS I, and MPDA-BC I (heating rate 10°C/min).

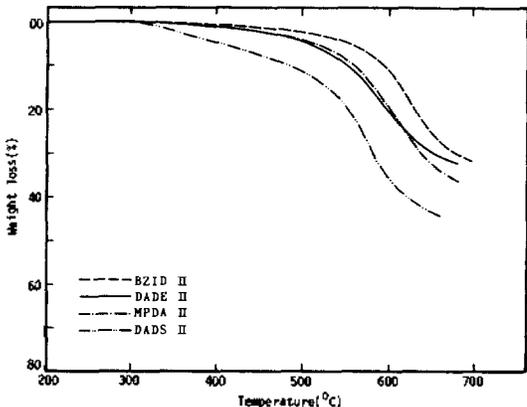
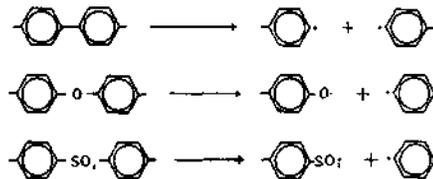
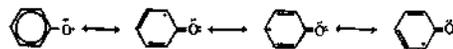


Fig. 9. TG curves of polymer MPDA II, BZID II, DADE II, and DADS III under N₂ gas (50ml/min) (heating rate 10°C/min).

정성을 비교하기 위하여 Fig. 8에 중합체 MPDA I, BZID I, DADE I 및 DADS I의 질소 및 산소 분위기하에서의 TG 곡선을 나타내었으며 Fig. 9에는 BCDPS의 함량이 비슷한 MPDA II, BZID II, DADE II 및 DADS III의 TG 곡선을 나타내었다. 이들 그림에 의하면 중합체의 열안정성은 BZID > MPDA > DADE > DADS 순으로 감소하는 것을 알 수 있다. BCDPS의 함량이 같거나 거의 비슷하면 중합체의 열안정성은 중합체내에 있는 디아민의 열안정성에 많은 영향을 받게 될 것이다. 중합체의 열안정성은 중합체를 구성하고 있는 결합의 해리에너지와 관계가 있다는 것이 보고되어 있다.²⁰ 이들 중합체에 함유되어 있는 디아민의 종류에 따른 열안정성과 Table. 6의 결합 해리에너지는 상당히 상관관계가 있다는 것을 알 수 있다. 열분해반응은 라디칼 반응이기 때문에 BZID, DADE, DADS 들은 열분해하여 각각 다음과 같은 라디칼을 형성하게 된다.

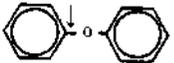
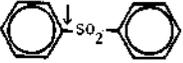
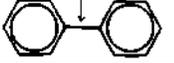


BZID로 부터 생성된 페닐라디칼은 공명을 할 수 없기 때문에 불안정한 라디칼이 생성되었으나 DADE로 부터 생성된 phenoxy 라디칼은 다음과 같이 공명하기 때문에 안정화 될 것이다.

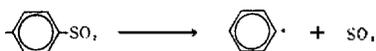


그러한 이유로 DADE 보다는 BZID의 결합해리에너지값이 크고 중합체 BZID가 DADE보다 더 큰 열안정성을 갖게 된다고 생각된다. 한편 Table 6에 나타낸 DADS의 결합에너지가 다른 결합에 비하여 상당히 낮은 것을 알 수 있는데, 이것은 열분해되어 생성된 c1ccc(cc1)S(=O)(=O)C가

Table 6. Bond dissociation energy (KJ/mol)

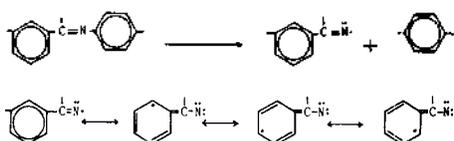
Bond	DH
	619 ²⁰
	360 ²⁰
	272 ²⁰
	432 ²⁰

라디칼이 다음 반응과 같이 안정한 SO₂ 분자를 생성할 수있기 때문이라고 생각되어진다.



이와같은 사실은 Hale²⁰이 에테르와 sulfone 기를 함유한 중합체를 형성하여 에테르와 sulfone 기의 함량에 따른 열안정성을 조사한 결과 sulfone 기의 함량이 많으면 중합체가 더 잘 분해된다고 보고한것과 일치한다.

한편 중합체 BZID 보다 MPDA 가 열안정성이 낮은 것은 MPDA 의 구조식량이 BZID 의 것보다 적어서 중합체 MPDA 가 BZID 보다 이미드기의 함량이 많기 때문이라고 생각된다. 이미드기의 열안정성은 BZID 의 디페닐기의 탄소와 탄소사이의 결합 해리에너지보다 낮다. 왜냐하면 디페닐기는 열분해하여 안정성이 낮은 페닐라디칼이 생성되지만 이미드결합은 Korshak 등이 보고한 것처럼 이소이미드결합을 형성한 다음 이산화탄소를 발생시킨후 이민결합을 형성한다. 이 이민결합은 다음과 같이 분해하여 공명 안정성이 있는 이민라디칼을 형성하기 때문이라고 생각된다.



따라서 중합체의 열안정성은 BZID > MPDA > DADE > DADS 의 순서로 감소한다고 생각된다.

결 과

내열성 고분자인 폴리이미드의 가공성을 높이기 위하여 bis(p-chlorocarbonylphenyl)diphenylsilane(BCCDPS)을 합성하여 pyromellitic dianhydride(PMDA)와 공중합하여 실리콘을 함유한 폴리이미드-이미드를 얻었다. 합성한 중합체를 열분석기로 열적성질을 조사하였으며 용매에 대한 용해도도 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 중합체의 열안정성은 이미드기의 함량에 많은 영향을 받았으며 bis(p-carbonylphenyl)diphenylsilane(BCDPS)의 함량의 증가하면 열안정성은 감소하였다.
2. 중합체의 디아민의 종류에 따른 열안정성은 benzidine > m-phenylenediamine > 4,4'-diaminodiphenyl ether > 4,4'-diaminodiphenyl sulfone 순으로 열안정성이 감소하였다.
3. 중합체의 열분해반응의 활성화에너지를 Friedman 방법으로 계산한 결과 대체로 BCDPS의 함량이 증가할수록 활성화에너지값이 감소하였으며 그리고 활성화에너지값이 클수록 열분해 온도는 높았다.
4. 용매에 대한 용해성은 본 실험에서 사용한 디아민중 benzidine 을 함유한 폴리이미드-이미드는 용해성이 아주 나빴으며 다른 디아민을 함유한 중합체는 BCDPS의 함량이 증가할수록 증가하였다.

인 증 문 헌

1. L.F. Charbonneau, *J. Polym. Sci. : Polym. Chem. Ed.*, **6**, 197(1978).
2. J.P. Critchley, P.A. Gratten and J.S. Pippet, *J. Polym. Sci. A-1*, **10**, 1789(1972).
3. M.L. Wallach, *Am. Chem. Soc., Polymer Preprints*, **8**(2), 1170(1967).
4. A. Stoenciu, O. Fedotova and V.V. Korshak, *Chem. Abstr.* **82**, 43766q (1975).
5. S.I. Nishizaki and A. Fukami, *Kyoyo Kagaku Zasshi*, **68**, 387(1965).
6. N.J. Johnston and R.A. Jewell, *ACS Org. Coat. Plast. Chem.*, **33**, 169(1973).

7. N. D. Ghatge and J. Y. Jadhav, *J. Polym. Sci. : Polym. Chem. Ed.* **21**, 3055(1983).
8. G. M. Bower and L. W. Forst, *J. Polym. Sci., A-1*, 3155(1963).
9. C. P. Yang, *J. Polym. Sci. : Polym. Chem. Ed.*, **17**, 3255(1979).
10. D. F. Loncrini, W. L. Walton and R. B. Hughes, *J. Polym. Sci., A-1*, **4**(2), 440(1966).
11. F. W. Harris and L. H. Lanier, "Structure-Solubility Relationship in Polymers", p. 183, F. W. Harris and R. B. Seymour, Ed., Academic Press, Inc., London, 1977.
12. H. L. Friedman, *J. Polym. Sci., Part C*, **6**, 183(1965).
13. K. S. Yoon, Y. K. Sung and U. S. Kim, *Polymer (Korea)*, **9**, 446(1985).
14. C. Duval, *Anal. Chem. Acta.*, **31**, 301(1964).
15. S. D. Bruck, *Polymer, London*, **5**, 435(1964).
16. 金成德幸, 沼田俊一, 横山隆, *高分子加工*, **33**, 598(1984).
17. V. V. Korshak, Yu. ye. Doroshenko, V. A. Khomutov and L. M. Mochalvoa, *Polym. Sci. USSR*, **A16**, 2515(1974).
18. G. F. Ehlers, K. R. Fisch and W. R. Powell, *J. Polym. Sci., Part A-1*, **8**, 3511(1970).
19. S. Numata and N. Kinjo, *Polymer Preprints, Japan*, **33**, 810(1984).
20. W. F. Hale, A. G. Farnham, R. N. Johnson and R. A. Clendinning, *J. Polym. Sci., Part A-1*, **5**, 2399(1967).
21. D. W. van Krevelen, *Properties of Polymers*, p. 455, Elsevier, Netherlands, 1976.