

## 아미드기가 도입된 방향족 폴리술폰의 합성과 그 열적성질

박 홍 수

명지대학교 공과대학 화학공학과

### Syntheses and Thermal Properties of Aromatic Polysulfones Containing Amide Groups

Park, Hong-Soo

*Dept. of Chemical Engineering, Myong Ji University, Yongin, Korea*

(Received Aug., 14, 1995)

#### ABSTRACT

Two aromatic polysulfones, poly(PhC-co-SDA)-2 and poly(TPhC-co-SDA)-2, were synthesized by interfacial polycondensation of phthaoyl chloride(PhC) and terephthaloyl chloride(TPhC) with p, p'-sulfonyldianiline(SDA), respectively. The properties of the aromatic polysulfones synthesized were as follows: inherent viscosity, 0.32~0.35dL/g; glass transition temperature, 220~240°C; tensile strength, 308~336kg/cm<sup>2</sup>; and 5% weight loss temperature by TGA thermogram in the air, 500~530°C. As the result, thermal properties of the synthesized copolymers proved to be excellent.

#### I. 서 론

고분자 재료는 무기, 금속재료가 갖지 못한 우수한 물성을 용이하게 제공할 수 있기 때문에 타재료에 비해 다양한 활용성을 보여주는 것은 사실이지만, 대부분의 고분자가 화학구조적으로 유기화합물의 특성을 갖고 있어서 내열성이라는 점에 있어서는 근본적인 약점을 지니고 있다.

그러나 우주항공의 특수상황, 반도체 산업의 고정밀성 및 군사적 목적의 우수한 재료 확보 등의 차원에서 근자에 이르러 내열성 고분자 즉, 폴리카보네이트, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리에테르술폰, 폴리이미드 및 폴리아미드 등의 소위 엔지니어링 플라스틱<sup>1~9)</sup>이 개발되

었다.

그 중에서도 특히 폴리이미드<sup>10)</sup>와 폴리술폰계<sup>11)</sup>가 가장 우수한 내열성을 가졌다고 평가받고 있는데, 폴리이미드계는 높은 내열성으로 인하여 우주항공산업, 전기·전자산업, 자동차산업 및 의약 분야에 이르기까지 그 용도가 광범위하게 증가<sup>12)</sup>되고 있으며, 폴리술폰계는 폴리머 사슬에 술폰기를 포함한 열가소성의 엔지니어링 플라스틱으로서 내열성과 내충격성이 뛰어나고 특히 우수한 위생성과 내열수성은 식품계에 최적의 재료로서 평가받고 있다.

폴리술폰계 엔지니어링 플라스틱에는 폴리술폰을 비롯하여 폴리에테르술폰 등이<sup>11)</sup> 알려져 있으며 ICI 및 AMOCO사에서 Udel, Victrex, Radel R 등의 상품명으로 상품화가 시도되었으나 여전히 중합조건의

까다로움 등으로 인하여 개발된 종류가 그다지 많지 않고, 또한 이 부류의 인장강도 반감기가 보통 200°C에서 4~5년간이라는 놀라운 열적성질을 보유하고 있음을 감안해 볼 때, 앞으로 개발의 여지가 많은 분야인 것이다.

본 연구에서는 아미드기가 도입된 방향족 폴리술폰아미드를 합성할 목적으로 phthalic acid 및 terephthalic acid와 phosphorus pentachloride로서 직접 합성한 2관능성 모노머인 phthaloyl chloride 및 terephthaloyl chloride와 술폰기 함유 2관능성 모노머인 p, p'-sulfonyldianiline을 계면중축합하였다. 동합성에 있어서 위의 모노머들을 각각 택한 것은 벤젠 고리와 술폰기의 결합으로 높은 내열성과 강인한 기계적 특성을 기대하고, 또한 폴리아미드의 장점인 내마모성, 내약품성, 내유성 및 내충격성 등을 감안하여 폴리아미드와 폴리술폰기가 결합된 구조의 폴리머를 얻기 위함이다.

합성된 방향족 폴리술폰아미드의 분자량 크기는 대수점성도를 측정하여, 구조확인용 IR 스펙트럼으로서 분석하였고, 열적성질을 조사하기 위하여 열분석은 DSC로서, 열안정성은 TGA를 각각 사용하였으며, 별도로 인장강도와 파단신율을 측정하여 물성강도 세기를 알아보았다.

## II. 실험

### 1. 시 약

Phthalic acid(PhOH), terephthalic acid(TPhOH) 및 p, p'-sulfonyldianiline(SDA)은 Tokyo Kasei Ind. 사제를, phosphorus pentachloride(PPC)는 Hayashi Pure Chemical 사제를, sodium lauryl sulfate(SLS)는 일본 Lion Fat & Oil 사제 정제품인 Sunmol LDF-110을 각각 그대로 사용하였으며, 기타 유기용매는 국산 1급 시약을 상압증류하여 사용하였다.

### 2. Phthaloyl chloride(PhC)의 합성

교반기, 환류냉각기, 온도계 및 염화칼슘관을 장치한 300mL의 4구 플라스크에 PPC 114.4g(0.55mol)과 PhOH 83.0g(0.50mol)을 각각 가한 다음 3°C/5 min 정도로 온도를 서서히 150°C까지 올린 후 동 온도

에서 15시간 축합반응을 시켰다. 얻어진 흑갈색의 내용물을 온도 250°C까지 올려 내용물 속에 포함된 phosphorus oxychloride와 물을 증류시켜 제거한 다음, 계속 온도를 상승시켜 270~275°C에서 분별증류하고 냉각하여 백색침상 결정체인 PhC 90.3g(수율: 89%, 녹는 점: 40.8°C)을 얻었다.

### 3. TerePhthaloyl chloride(TPhC)의 합성

300mL의 4구 플라스크에 PPC 114.4g(0.55mol)과 TPhOH 83.0g(0.50mol)을 넣고 II. 2와 같은 반응조작과 방법으로 140°C에서 13시간 반응시키고, 이어서 분별증류하여 264~270°C의 유분을 취하고 냉각시켜 백색침상 결정체인 PhC 87.3g(수율: 86%, 녹는 점: 83.1°C)을 얻었다.

### 4. Poly(PhC-co-SDA)의 합성

먼저 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 2.1g(SDA에 대하여 1당량)을 증류수 100mL에 녹인 후 유화분산제인 SLS 0.2g을 가하여 유화분산시켜 acid acceptor 용액을 제조한 다음, 이 용액에 SDA 5.0g(0.02mol)을 에탄올 180mL에 넣고 가열 용해시킨 용액을 가하여 두용액을 완전히 혼합하여 상온까지 냉각시켜 보관하였다.

다음 앞의 II. 2에서 합성한 PhC 4.1g(0.02mol)을 벤젠 200mL에 녹인 후 5°C로 냉각하였다. 이 용액을 맹렬히 교반하에 앞에서 제조한 혼합용액을 가하여 C에서 40분간 계면중축합을 시켰다.

반응이 끝난 다음 1시간 이상 방치하여 중합물을 여과하였으며 이때 뜨거운 증류수 및 아세톤으로 3~4회 세척하여 벤젠, 에탄올 및 부생성물인 염을 완전히 제거하였다.

이렇게 하여 얻어진 폴리머를 50°C, 5mmHg하에서 48시간 감압건조 및 분쇄하여 황색분말의 공중합체인 poly(PhC-co-SDA)를 얻었다.

### 5. Poly(TPhC-co-SDA)의 합성

TPhC 4.1g(0.02mol)을 취한 것 이외의 시약 함량과 모든 반응조작을 II. 4와 같은 방법으로 하여 황색분말의 공중합체인 poly(TPhC-co-SDA)를 얻었다.

### 6. 황산 중 대수점성도 측정

Ostwald 점도계에서 97% 황산의 낙류시간을 측정하여  $t_0$ 라 하고, 합성된 폴리머인 방향족 폴리술폰아미드 0.5g을 97% 황산에 녹인 용액의 낙류시간을  $t_1$ 이라 하여  $\eta_{rel} = t_1/t_0$ 의 식으로부터 상대점도를 구하고,  $\eta_{inh} = \ln \eta_{rel}/C$  ( $C$ : 용액의 농도)의 식으로부터  $\eta_{inh}$ (inherent viscosity)를 구하였다.

7. 기기 및 분석

합성된 폴리머의 적외선분광분석(IR)은 Perkin-Elmer사제(model 137)로서 KBr phase, 농도 2%로 하여 측정하였고, 폴리머의 열적성질을 조사하기 위하여 열분석은 시차주사열량기(DSC)인 Perkin-Elmer DSC-2를 사용하여 질소기류하에 승온속도 20°C/min으로 측정하였으며, 열안정성은 열중량분석기(TGA)인 Perkin-Elmer TGS-2를 이용하여 승온속도 20°C/min으로 공기기류하에서 각각 측정하였다.

8. 인장강도 측정

인장강도와 파단신율은 Instron tensile tester(model 4204)를 사용 측정하였으며, load cell은 1~1000kg짜리를 사용하였다. 인장 시편은 ASTM D 638-84에 따라 제조하였고 crosshead speed는 5mm/min으로 하여 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. PhC 및 TPhC의 합성확인

방향족 폴리아미드의 주원료로서 많이 쓰이는 PhC와 TPhC의 합성법은 이미 널리 알려져<sup>13)</sup> 있기 때문에 합성확인은 녹는 점 측정과 IR 분광분석에 의한 그 구조를 확인하는 선에서 종결되었다(Fig. 1).

Fig. 2(a)는 PhC의 IR 스펙트럼<sup>14)</sup>인데, 1750cm<sup>-1</sup>에 산염화물의 C=O 신축진동, 1470cm<sup>-1</sup>에 방향족기의 C=C 변각진동, 850cm<sup>-1</sup> 부근에 역시 방향족기의 C-H 변각진동 및 680cm<sup>-1</sup>에 C-Cl의 신축진동 흡수피크 등으로 PhC의 구조를 확인할 수가 있었다.

2. Poly(PhC-co-SDA) 및 Poly(TPhC-co-SDA)의 합성확인

아미드기를 함유한 방향족 폴리술폰아미드의 합성

아미드기가 도입된 방향족 폴리술폰의 합성과 그 열적성질 3

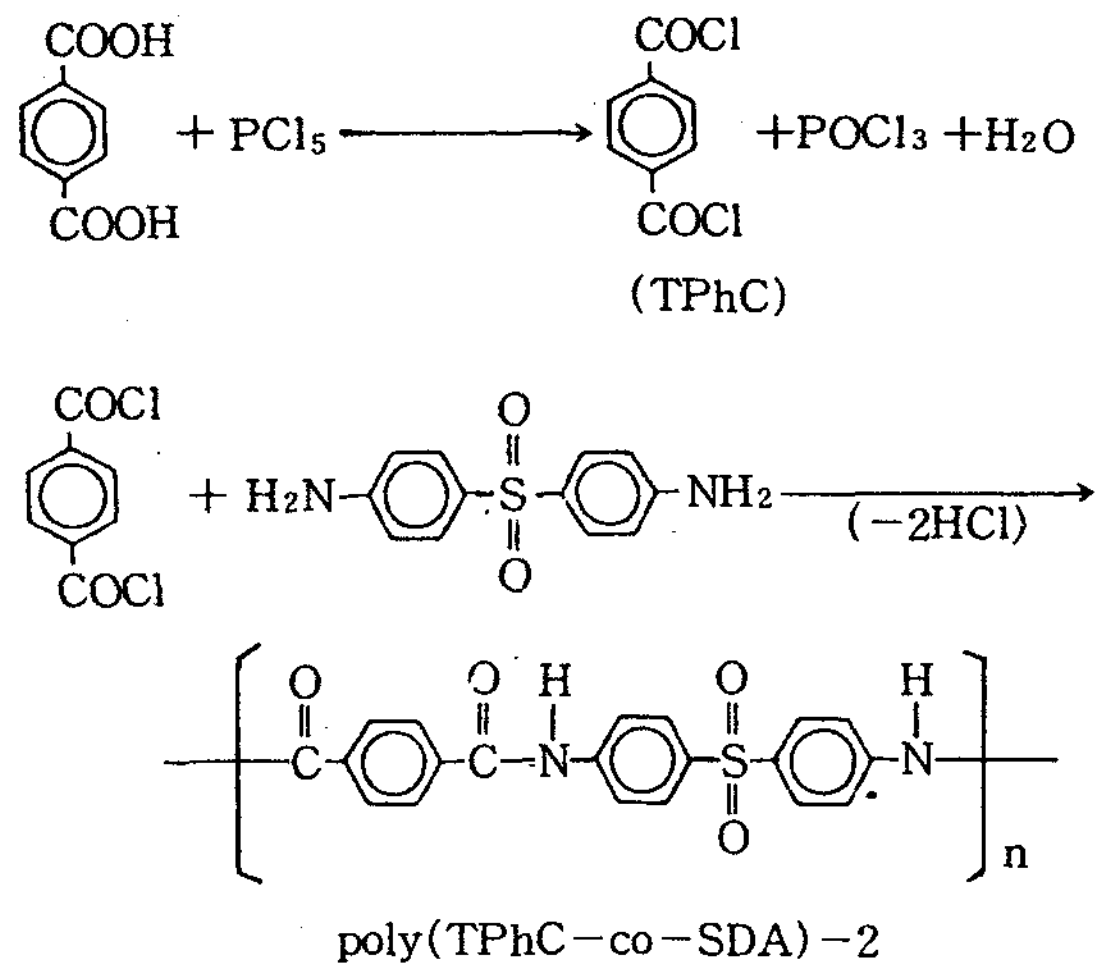


Fig. 1. Syntheses of TPhC and poly(TPhC-co-SDA)-2.

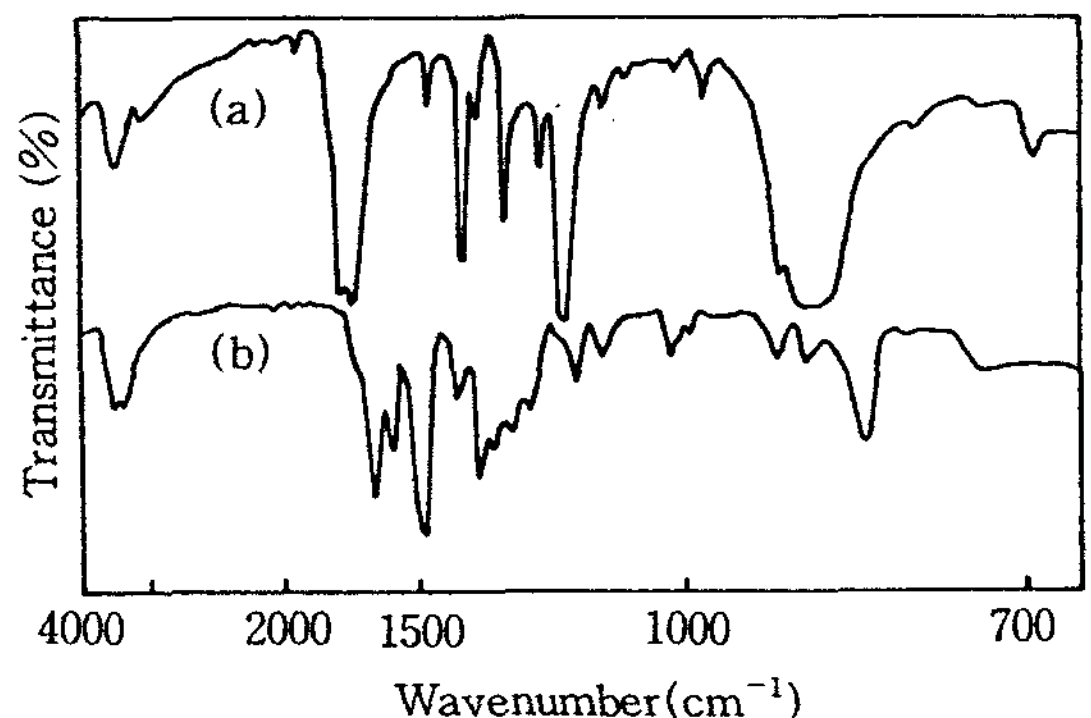


Fig. 2. IR spectra of (a) TPhC and (b) poly(TPhC-co-SDA)-2.

에 관해서는 1943년 Berchet<sup>15)</sup>가 방향족 disulfonyl chloride와 디아민에서 폴리술폰아미드를 제조한 이래로, Loguna 등<sup>16)</sup>은 4,4'-biphenylsulfonyl chloride와 1,4-벤젠디아민을 THF-H<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 에멀전계 속에서, Argyropoulos 등<sup>17)</sup>은 imidobis(sulfonyl chloride)와 1,4-벤젠디아민으로서 각각 축중합을 시켰으며, Yi 등<sup>18)</sup>은 티오펜 결합을 가진 폴리술폰아미드를 합성한 바 있다.

한편 계면축중합에 의한 폴리아미드 합성예를 살펴보면, 1965년 Morgan<sup>19)</sup>이 최초로 계면축중합에 의한 폴리머 합성결과를 발표한 이후, Deitz 등<sup>20)</sup>의 acid acceptor 선정하에 계면축중합에 의해 폴리아미드를

Table 1. Interfacial polycondensation conditions and physical properties of polysulfones

Products	Materials				Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> g(mol)	Conversion (%)	$\eta_{inh}$
	PhC <sup>a)</sup> g(mol)	TPhC <sup>b)</sup> g(mol)	SDA <sup>c)</sup> g(mol)	SLS <sup>d)</sup> g			
Poly(PhC-co-SDA)-1	4.1(0.02)	—	5.0(0.02)	0.2	—	80	0.25
-2	4.1(0.02)	—	5.0(0.02)	0.2	2.1(0.02)	92	0.32
-3	4.1(0.02)	—	5.0(0.02)	0.2	4.2(0.04)	82	0.28
-4	4.1(0.02)	—	5.0(0.02)	0.2	8.4(0.08)	81	0.32
Poly(TPhC-co-SDA)-1	—	4.1(0.02)	5.0(0.02)	0.2	—	81	0.20
-2	—	4.1(0.02)	5.0(0.02)	0.2	2.1(0.02)	94	0.35
-3	—	4.1(0.02)	5.0(0.02)	0.2	4.2(0.04)	84	0.31
-4	—	4.1(0.02)	5.0(0.02)	0.2	8.4(0.08)	82	0.29

a) PhC : phthaloyl chloride

c) SDA : p, p'-sulfonyldianiline

b) TPhC : terephthaloyl chloride

d) SLS : sodium lauryl sulfate

합성한 예를 필두로 하여 그외 다수의 보고가 있다.<sup>21, 22)</sup>

본 연구에서는 내열성을 지닌 방향족 폴리술폰아미드를 합성할 목적으로 앞에서 제조한 PhC와 TPhC를 acid acceptor 존재하에 SDA와 계면축중합 법에 의한 공중합체 제조를 시도하였다(Fig. 1).

Table 1은 반응조건에 따른 전환율과 대수점성도 값을 각각 나타낸 것인데, Table 1의 각 수치는 acid acceptor인 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 SDA에 대하여 1, 2, 4 당량씩 각각 변화시키면서 중합시킨 결과로서, acid acceptor를 전혀 가하지 않은 poly(PhC-co-SDA)-1과 poly(TPhC-co-SDA)-1의 전환율과 대수점성도 값이 가장 저하되었고, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 당량수를 높일수록 전환율과 대수점성도 값이 떨어짐을 알았다. 따라서 acid acceptor의 적정 사용량은 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1당량시가 가장 적절함을 알 수 있었다. 여기서 SLS를 사용한 것은 acid acceptor 용액의 유화분산성을 증진시키기 위함이었다.

Fig. 2(b)는 poly(TPhC-co-SDA)-2의 IR스펙트럼<sup>14)</sup>인데, 3400cm<sup>-1</sup>와 1640cm<sup>-1</sup>에 제2급 아미드의 N-H 신축진동과 C=O 신축진동이 각각 나타나 아미드 구조를 확인하였고, 1330cm<sup>-1</sup>와 1150cm<sup>-1</sup>에 -SO<sub>2</sub>-의 신축진동이 각각 나타나 술폰기가 존재함을 알았으며, 기타 1490cm<sup>-1</sup>에 방향족기의 C=C 변각진동 및 Fig. 2(a)의 680cm<sup>-1</sup>에 C-Cl의 신축진동 흡수피크가 Fig. 2(b)에서는 소멸된 점 등으로 미루

어 poly(TPhC-co-SDA)-2의 중합이 잘 이루어졌음을 알았다.

한편 poly(PhC-co-SDA)-2의 IR 스펙트럼 피크도 함께 분석하였으나 poly(TPhC-co-SDA)-2의 피크와 거의 동일하게 나타나 피크 해석을 생략하였다.

### 3. 열적성질

합성된 방향족 폴리술폰아미드들의 T<sub>g</sub>를 DSC에 의해 조사하였는데 그 결과는 Fig. 3과 같다. Fig. 3에서와 같이 poly(PhC-co-SDA)-2와 poly(TPhC-

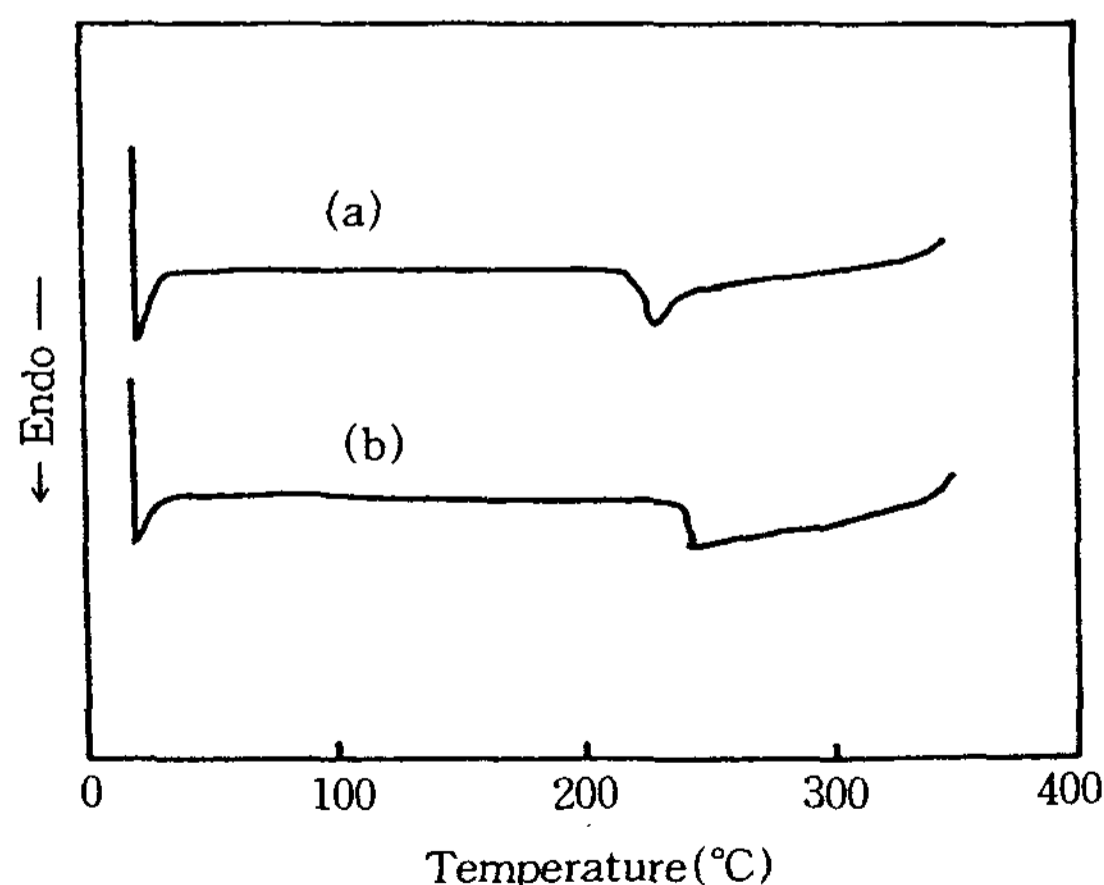


Fig. 3. DSC thermograms of (a) poly(PhC-co-SDA)-2 and (b) poly(TPhC-co-SDA)-2.

Table 2. Tensile properties of synthesized aromatic polysulfones

Products	Tensile strength(kg/cm <sup>2</sup> )	Elongation at break(%)
Poly(PhC-co-SDA)-2	308	3.1
Poly(TPhC-co-SDA)-2	336	2.2

co-SDA)-2의 Tg가 220°C와 240°C 부근에서 각각 관찰되었는데, 이를 미루어 PhC보다 TPhC 즉, 주사슬 방향족 고리인 PhC의 para- 위치에서 연결된 폴리머가 ortho- 위치에 붙는 것보다 Tg가 증가함을 알 수 있었다.

또한 합성된 폴리머들의 열안정성을 보기 위하여 공기 중에서 TGA 분석을 행하였는데 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

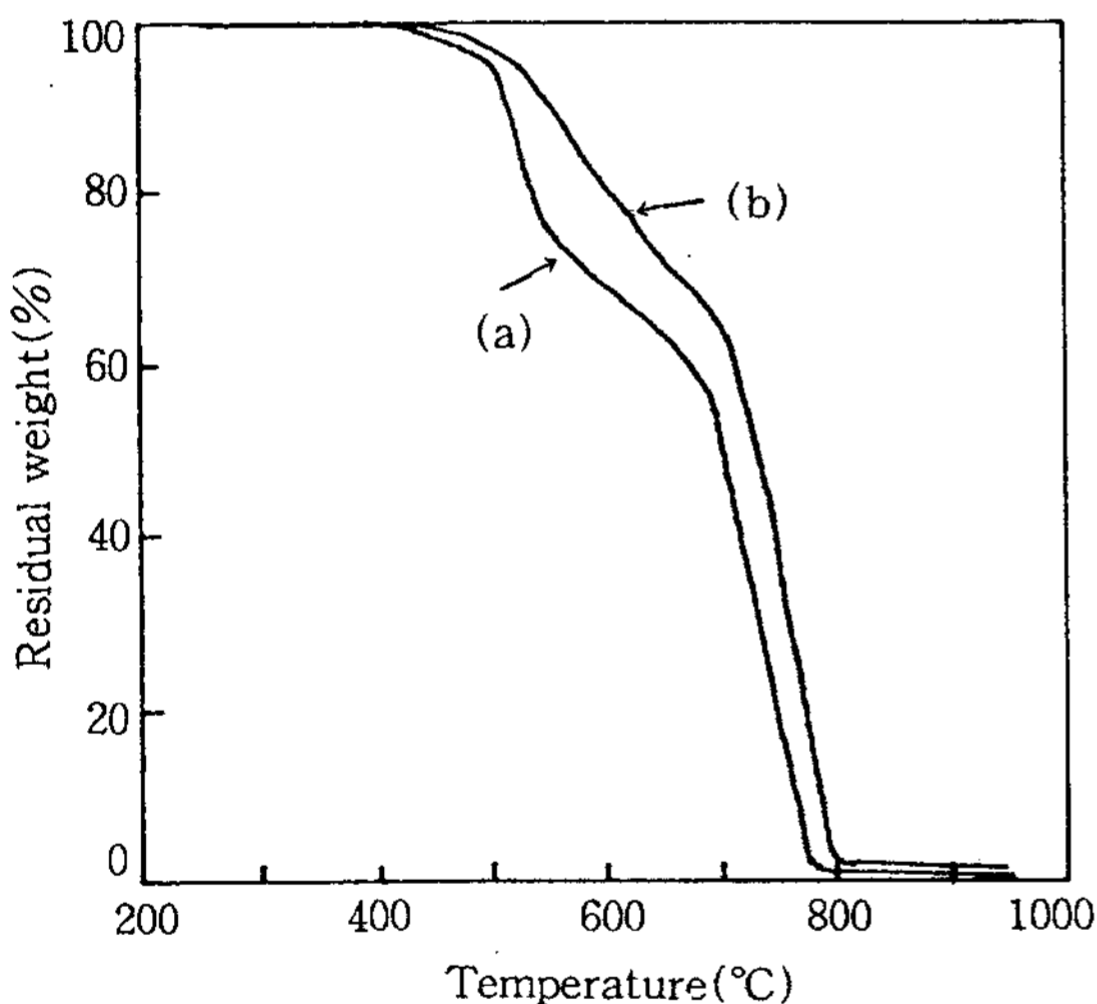


Fig. 4. TGA thermograms of (a) poly(sPhC-co-SDA)-2 and (b) poly(TPhC-co-SDA)-2 with the heating rate of 20°C/min in air.

방향족 폴리술폰아미드의 무게가 5% 감소하는 온도(Td)는 poly(PhC-co-SDA)-2와 poly(TPhC-co-SDA)-2가 각각 500°C와 530°C로 나타나 상당한 내열성을 지니고 있음을 알았고 530°C 이후에서 열안정성이 급격히 감소하여 750~800°C 부근에서 잔유물의 양이 0%가 되었다.

#### 4. 인장강도

방향족 폴리술폰아미드의 인장강도와 파단신율을

Table 2에 나타내었다.

Table 2에서 알 수 있는 것처럼 poly(PhC-co-SDA)-2보다 poly(TPhC-co-SDA)-2쪽의 인장강도가 조금 더 높게 나타났고, 파단신율 즉, 인장강도의 변화를 비교하면 역시 poly(PhC-co-SDA)-2쪽이 poly(TPhC-co-SDA)-2보다 변화가 적음을 알 수 있었다.

## IV. 결 론

1. Phthaloyl chloride(PhC) 2개의 이성체와 p, p'-sulfonyldianiline(SDA)을 계면중축합 하여 방향족 폴리술폰아미드인 poly(PhC-co-SDA)-2와 poly(TPhC-co-SDA)-2를 각각 합성하였다.

2. 방향족 폴리술폰아미드의 Tg는 220~240°C이었으며, 주사슬 방향족 고리인 PhC의 para- 위치에서 연결된 폴리머가 ortho-위치에 붙는 것보다 Tg가 증가함을 알 수 있었다.

3. 방향족 폴리술폰아미드의 5% 분해온도는 공기 중에서 500~530°C이었고, 인장강도도 308~336kg/cm<sup>2</sup>로 나타나, 제조된 공중합체의 열적성질 등의 물성이 매우 좋은 것으로 판명되었다.

감사의 글: 이 논문은 1993년 교육부 신소재분야 학술연구비 지원과 관련된 연구의 일부로서 이에 감사드립니다.

## 문 헌

1. Loncrini, D. F. : *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 18, 1711(1980).
2. Neuse, E : *Macromolecules*, 16, 128(1983).
3. Ghatge, N. D. and Jadhav, J. Y. : *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 21, 3055(1983).
4. Mittal, K. L. : "Polyimides", Vol. 1, p. 429, Plenum Press, New York(1984).

5. Ghatge, N. D. : Jadhav J. Y. and Chaven, N. N. : *Eur. Polym. J.*, **20**, 1009(1984).
6. Jadhav, J. Y. : *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **6**, 457(1985).
7. Wright, W. W. : "Degradation and Stabilization of Polymer", pp. 43~75, Applied Publishers, London(1975).
8. Ghatge, N. D., Jadhav, J. Y. and Misra, B. M. : *J. Polym. Sci.*, **24**, 103(1986).
9. Park, J. Y., Son, H. H., Lee, S. W., Seo, B. D., and Park, D. J. : *Polymer(Korea)*, **17**, 720 (1993).
10. Kroschwitz, J. I. : "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Vol. 12, p. 364, John Wiley & Son, New York(1988).
11. Wijmans, J. G., Baaij, J. P. B. and Smolders, C. A. : *J. Membr. Sci.*, **14**, 263(1983).
12. Fujisawa, M. *Plastics*, **36**, 34(1985).
13. Mark, H. F., Bikales, N. M., Overberger, C. G., Menges, G. and Kroschwitz, J. I. : "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2nd Ed., p. 382, John Wiley & Sons, Inc., New York(1988).
14. Bellamy, L. J. : "The Infra-red Spectra of Complex Molecules", 4th Ed., Methuen & Co. Ltd., London(1966).
15. Berchet, G. J. : U. S. Patent, 2,321,890(1943).
16. Loguna V. I. and Sokolov, L. B. : *Vysokomol. Soedin. Ser. A22*, 321(1980).
17. Argyropoulos D. and Lenk, R. S. : *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 3073(1981).
18. Yi, M. H. Choi, S. G. and Jung, J. C. : *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **26**, 1507(1988).
19. Morgan, P. W. : "Condensation Polymers", Vol. 10, Interscience, New York(1965).
20. Deitz, W., Grossman, D, and Vogl, O. : *J. Macromol. Sci. Chem., Part A15*, 1027(1981).
21. Daniewska, I. : "Interfacial Synthesis", Vol. 1, pp. 125~156, Marcel Dekker, New York (1977).
22. Korshak V. V. and Vasnev, V. A. : "Comprehensive Polymer Science : The Synthesis, Characterization, Reactions and Applications of Polymers", pp. 167~196, Pergamon Press, Oxford(1989).