

Rosin을 이용한 변성폴리이미드수지에 관한 연구 ; I Rosin-Maleic Anhydride Adduct 로 부터 Triphenylphosphite 촉매에 의한 폴리아미드이미드의 합성

김 점 식 · 최 형 기

한양대학교 공과대학 공업화학과

(1989년 7월 24일 접수)

Studies on the Modified Polyimide Resins Obtained from Rosin : I Synthesis of Polyamideimides from Rosin-Maleic Anhydride Adduct Catalyzed by Triphenylphosphite

Jum-Sik Kim and Hyeong-Ki Choi

Department of Industrial Chemistry, College of engineering,

Han Yang University, Seoul 133-791 Korea

(Received July 24, 1989)

요 약 : Rosin과 말레산부수물로부터 rosin-maleic anhydride adduct (RMA)를 합성하고 이를 방향족디아민과 반응시켜서 몇가지 폴리아미드이미드를 합성하였다. 반응에는 염화리튬이 함유된 NMP-피리딘혼합용제내에서 triphenylphosphite 를 촉매로 사용하는 직접중합법을 이용하였다. 최적중합조건을 검토하기 위하여 촉매농도, 혼합용제의 조성 및 염화리튬의 첨가량 등을 변화시켰다. 중합체는 IR, 원소분석, X-선회절분석 및 고유점성도의 측정으로 확인하였다. 중합체의 점성도는 0.16~0.51 dl/g의 범위였으며 RMA와 4,4'-diaminodiphenylmethane 으로부터 얻은 중합체의 점성도가 가장 높았다. 중합체는 부정형이거나 약간의 결정성을 갖는 구조였으며 고극성용제에만 용해하였다. 열분석결과 중합체의 초기분해온도는 366~406°C의 범위로서 내열특성이 우수하였다. RMA와 3,3'-dimethylbenzidine으로 합성한 폴리아미드이미드의 초기분해온도가 가장 높았다. DSC분석으로 중합체의 유리전이온도는 260°C 이상임을 확인하였으나 용점은 존재하지 않았다.

Abstract : Rosin-maleic anhydride adduct (RMA) was synthesized from rosin and maleic anhydride. The polyamideimides have been obtained by the direct polycondensation reaction of the adduct with various aromatic diamines. The reaction was catalyzed by triphenylphosphite in NMP-pyridine solvent mixture containing lithium chloride. We varied the catalyst concentration, compositions of solvent mixture and LiCl contents to investigate optimum reaction conditions. The polymers were characterized by infrared, elemental analysis, X-ray diffractometry and inherent viscosity measurement. The viscosity of polymers ranges from 0.16 to 0.51 dl/g: the highest viscosity was obtained from

the polymer prepared by reacting RMA with 4,4'-diaminodiphenylmethane. The polymers were either amorphous or poorly crystalline and soluble only in highly polar aprotic solvents. The results of thermal analysis showed that the polymers had good thermal stability with the initial decomposition temperature ranging from 366°C to 406°C. The polyamideimide obtained from RMA and 3,3'-dimethylbenzidine had the highest decomposition temperature. According to DSC analysis of polymers, the glass transition temperature was over 260°C and the melting point couldn't be detected.

서 론

폴리아미드수지는 초내열성과 더불어 내연소성, 전기적특성, 내약품성 및 내방사선성이 극히 우수하여 고기능성 특수엔지니어링플라스틱으로 각광을 받고 있다. 폴리아미드는 우주항공산업, 군수산업 등에서의 필요성에 의하여 개발이 시작된 이래 최근에는 전기전자산업분야에서 제품의 소형경량화, 고성능화 및 고신뢰성 등의 특성요구로 점차 사용량이 증가하고 있다.

그러나, 폴리아미드는 내열성은 우수하지만 가격이 고가이고, 내알칼리성, 용해성 및 가공성이 나쁜 결점이 있어 이러한 특성을 보완할 목적으로 변성폴리아미드수지를 개발하게 되었고,¹⁻⁴ 변성폴리아미드 중에서 특히 폴리아미드이미드는 내열특성의 손상이 가장 적으면서 내마모성등의 제반물성이 우수한 이미드계수지로 알려져 있다.⁵

폴리아미드이미드의 합성에서 아미드기의 도입에는 일반적으로 산칼로라이드를 이용하는 저온축중합법이 이용되고 있으나 최근 탈수축합제를 촉매로 사용하는 직접축중합법이 연구되고 있다. 직접축중합법에 의한 아미드화반응 중에서 주목을 받고 있는 반응은 triphenylphosphite 등의 아인산염을 촉매로 이용하는 반응으로서, 이러한 반응에 관하여는 Ogata⁶가 처음으로 연구 보고한 이래 Yamazaki,⁷ Imai 등⁸이 계속 연구를 진행하여 고분자량의 수지를 얻는데 성공하였다. Triphenyl phosphite를 촉매로 사용하는 반응에는 일반적으로 피리딘 혹은 이미다졸 등의 용제가 필요하다고 알려져 있다.⁶⁻⁹

기의 모든 폴리아미드이미드의 합성에 있어서 반응원료인 산무수물로서는 일반적으로 trimellitic anhydride (TMA)가 사용되고 있으나, 최근에는 새로운 단량체를 합성원료로 이용하는 연구도 활발하다. 특히 천연수지로서 무한의 자원인 rosin을 고분자의 합성에 이용하면 내열특성의 손상없이 가격이 저렴하고 고부착성의 수지를 제조할 수 있으며, 제품의 석유의존성을 낮출 수 있는 장점이 있어 최근 S. Maiti를 중심으로 하여 rosin을 이용한 폴리아미드이미드의 합성연구가 진행되고 있다.¹¹⁻¹⁴ 그러나, Maiti의 연구에서는 폴리아미드이미드의 중합도가 낮고 상대적으로 내열성이 높지 못하였으며, 특히 triphenylphosphine과 할로겐화합물을 촉매로 이용하여 중합체를 합성한 반응에서는 점성도가 0.1 dl/g 이하로서 아주 낮았다.¹³

본 연구에서는 천연물인 rosin을 이용하여 내열성이 높은 고중합도의 폴리아미드이미드를 합성하는 것을 목적으로 하고 있다. 우선 rosin을 말레산 무수물과 반응시켜 rosin-maleic adduct (RMA, maleopimaric acid)를 제조하고, 이 RMA를 산무수물로 이용하여 여러가지 방향족디아민과 반응시켜서 폴리아미드이미드를 합성하였다. 폴리아미드이미드의 제조법으로서 triphenylphosphite를 촉매로 사용하는 중합법을 이용하였고, 촉매의 농도, 반응온도 및 반응용제의 혼합비 등의 반응조건과 소량의 첨가로 고분자의 용해력을 증가시켜서 고중합도의 고분자를 얻게하는 것으로 알려진 염화리튬^{7,15}의 첨가농도를 변화시키면서 고분자량의 중합체를 합성하려고 시도하였다. 또한, 합성된

폴리아미드이미드의 점도, 용해성, 결정성 및 내열 특성을 비교, 검토하였다.

실 험

재료 및 시약

RMA제조에는 중국 광동성산 gum rosin (w w grade)과 말레산무수물(Junsei Chemical)을 그대로 사용하였다. 축중합반응의 용제로는 1-methyl-2-pyrrolidone (NMP, Tedia Company)과 피리딘 (Junsei Chemical)을, 반응촉매로는 triphenyl-phosphite(Kokusan Chemical)를 각각 사용하였고 반응의 촉진을 위하여 염화리튬 (Junsei Chemical)을 사용하였다.

폴리아미드이미드의 합성에 사용한 디아민으로는 4,4'-diaminodiphenylmethane (MDA, Janssen Chimica 97%), 4,4'-diaminodiphenylether (ODA DuPont), 3,3'-dimethylbenzidine (o-tolidine base, OTB, 한국협화 98.5%), 2,4-diaminotoluene (TDA, Aldrich Chemical 98%) 및 4,4'-diaminodiphenylsulfone(SDA, Aldrich Chemical 98%)을 에탄올에 재결정하여 사용하였다.

RMA의 합성

RMA는 rosin 1몰과 말레산무수물 0.9몰을 190℃에서 90분간, 질소분위기하에서 합성한 후 분말상태로 하여 초산으로 2회 재결정하여 사용하였다.

폴리아미드이미드의 합성

중합체는 RMA 0.05몰 (20g)과 디아민 0.05몰을 반응물의 농도가 17wt%가 되도록하여 NMP와 피리딘 혼합용제하에서 triphenylphosphite를 촉매로 하여 합성하였다. NMP / 피리딘의 혼합용제에 염화리튬을 용해시킨후, 이 용제를 반응기내에 넣고 디아민을 용해시킨후 RMA를 서서히 주입하여 용해시켰다. 반응물 용액을 서서히 승온하여 120℃로 유지하고 2시간 반응시킨 후 촉매를 투입하고 계속하여 3시간 반응을 진행하고, 반응을 종료하였다. 중합된 폴리아미드이미드는 아세톤에

석출시킨 후 여과, 건조하였다.

기기 및 분석

합성한 RMA와 폴리아미드이미드의 구조확인에는 적외선분광분석기 (IR, Perkin-Elmer 735B)와 원소분석기 (Perkin-Elmer 240DS)를 사용하였다.

중합체의 점성도는 Ubbelohde 점성도계를 사용한 고유점성도로 확인하였다. 고유점성도의 측정은 NMP를 용제로하여 용제100 dl 당 중합체 0.5g의 농도로 30℃에서 측정하였다.

중합체의 밀도는 톨루엔과 사염화탄소를 밀도비율로 혼합하여 채운 밀도구배관을 사용하여 32℃에서 측정하였다.

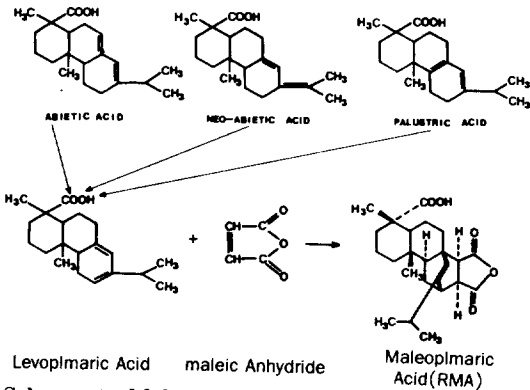
결정성의 확인은 X-선회절분석기 (Rigaku D/MAX-III A)로 니켈필터 Cu-K α 선을 사용하여 2 θ 의 값이 5°에서 40°까지 주사속도 4°/min로 측정하였다.

중합체의 열적특성을 측정하기 위하여 TGA-DTA (Rigaku 8150)를 사용하여 열중량분석 (TGA), 시차열분석 (DTA)을, 그리고 시차주사열량분석 (DSC, Du Pont 1090)을 하였고, 각 분석은 질소분위기하에서 TGA와 DTA는 승온속도 10℃/min, DSC는 5℃/min로 측정하였다.

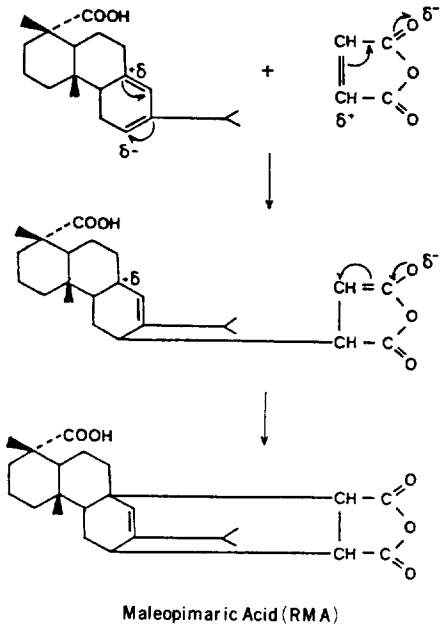
결과 및 고찰

RMA의 합성

Rosin 과 말레산무수물을 반응시키면 rosin의 성분중에서 공액이중결합을 갖고 있는 abietic acid, neo-abietic acid, palustric acid 및 levopimaric acid가 Diels-Alder 반응에 의하여 말레산무수물과 반응하여 RMA가 합성된다. 이 반응에서는 Scheme 1에 나타낸바와 같이 abietic acid, neo-abietic acid 및 palustric acid는 고온에서 levopimaric acid로 이성체화하여 말레산무수물과의 반응에 참여하는 것으로 알려져있다.¹⁶ Levopimaric acid의 말레화반응메카니즘¹⁷은 Scheme 2에 표시하였다.



Scheme 1. Maleation of abietic-type gum rosin acids.



Scheme 2. Maleation mechanism of levopimaric acid.

Table 1에서 원료인 rosin은 0.1N KOH-에탄올용액으로 적정하여 측정한 산값(AV)은 163mg KOH/g, 용점이 62~65℃ 였으나 말레산무수물과 반응시켜서 초산으로 재결정한 후의 생성물은 산값 283mg KOH/g (이론산값 281), 용점 210℃로서 RMA의 합성을 확인할 수 있었다. 또한 rosin에 함유되어 있는 불검화물도 거의 제거되었

Table 1. Properties of Rosin and RMA

Properties	Rosin	RMA
Color	yellow	brown
Molecular weight	302*	400
Melting point (°C)	62-65	210
Acid value (mg KOH / g)	163	283(281)**
Unsaponifiable matter (%)	4.1	trace
η_{inh}^{***} (dl / g)	0.01	0.03
Td**** (°C)	253	317

* Based on abietic type rosin acids

** Theoretical acid value in parenthesis

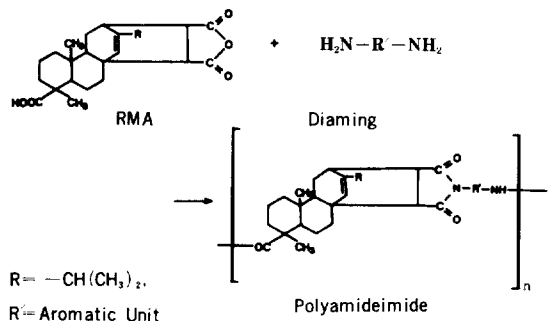
*** Measured in NMP at 30℃

**** Decomposition temperature

음을 확인하였다. IR스펙트럼에서 원료 rosin에는 1694cm⁻¹와 약 3420cm⁻¹에서 카르복시기에 귀속되는 흡수피크만이 나타났으나, 반응후의 생성물에서는 이들 피크이외에 1770cm⁻¹와 1844cm⁻¹에서 산무수물의 특성피크가 나타나는 것을 확인하였다.

폴리아미드이미드의 중합조건

3염기산1무수물인 RMA와 디아민을 반응시키면 Scheme 3과 같이 폴리아미드이미드가 합성된다. 그러나 RMA는 분자량이 400이고 구조적으로 입체장애를 받는 등의 요인때문에 폴리아미드이미드의 합성에서 일반적으로 사용하고 있는 TMA 등의 다른 반응원료보다 반응성이 낮다. 본 연구에서는 RMA의 반응성을 증가시키기 위하여 촉매를



Scheme 3. Synthesis of polyamideimide from RMA and diamine.

사용하는 축중합반응을 선택하였고, RMA 와 MDA 를 반응물로하여 축매의 농도, 염화리튬의 첨가량, 반응용제의 조성, 반응온도 및 반응시간등의 제 조건에 따른 반응성을 검토하였다.

축매농도 : 축중합반응의 축매인 triphenyl phosphite 의 농도에 따른 반응성을 검토하기 위하여 축매의 농도를 반응모노머 1몰에 대하여 0~2.4몰로 변화시켰다. 아미드화반응에서의 triphenylphosphite의 축매작용기구는 triphenylphosphite가 피리딘과 N-phosphonium염을 만든 후 아미노분해에 의하여 아미드가 생성되는 것으로 알려져 있다⁷⁻⁹. 또한, 아인산염계의 축매는 이비드화반응에서의 탈수작용도 촉진하는 것으로 알려져 있다^{10,11}.

염화리튬 5wt %가 함유된 NMP / 피리딘=8 / 2의 반응용제에서 반응시켰을 때의 점성도를 Fig. 1에 나타내었다. 축매의 농도가 0.6몰이하인 반응에서는 완만하게 중합도가 증가하나, 0.6몰이상인 경우 급격한 중합반응이 일어나 축매농도가 1.5 몰일 때 최고의 중합도를 나타내었다. 그러나 그 이상의 농도에서는 중합도의 저하가 나타났다. 이 현상은 과다한 축매가 비용제로서 작용하여 반응용제에 대한 중합체의 용해력을 저하시켜서 중합을 방해하기 때문이라고 해석할 수 있다.

염화리튬의 첨가량 : 금속염은 중합체 분자사이에서의 수소결합을 방해하여 중합체의 용해력을 향상시키고, 또한 축매작용의 부산물인 페놀과 착체를 형성하여 부반응을 억제하므로 반응성이 증가된다고 알려져 있다. 본 연구에서는 금속염 중에서 중합체의 용해효과가 가장 좋은 것으로 알려진⁷ 염화리튬을 사용하여 반응용제에 대한 첨가량에 따른 점성도를 Fig 2에 나타내었다. 염화리튬을 첨가하지 않은 반응의 경우 점성도가 0.1dl/g이하로서 낮은 중합도를 보였으나, 5wt %를 반응용제에 첨가한 반응의 경우 점성도가 0.51로서 최고값을 나타내었다. 그 이상의 첨가농도에서 중합도가 약간 저하되는 현상은 명확하지는 않으나 염화리튬이 고농도인 경우에는 반응계에서

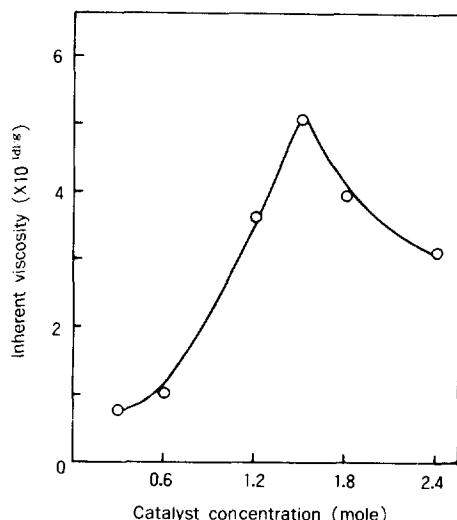


Fig. 1. Effect of catalyst concentration on the inherent viscosity of polyamideimide obtained from RMA and MDA at 120°C: solvent (NMP / py. =8 / 2), LiCl 5wt %.

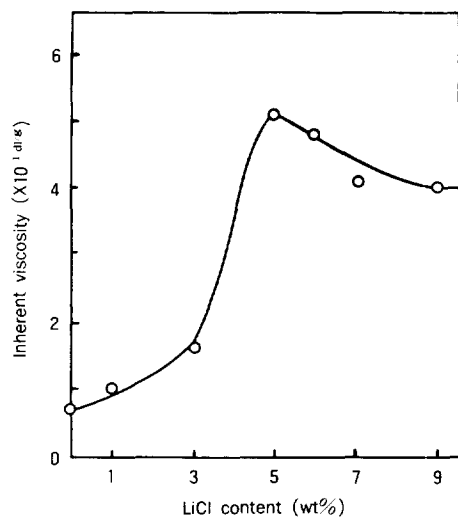


Fig. 2. Effect of LiCl content in solvents on the inherent viscosity of polyamideimide obtained from RMA and MDA at 120°C: solvent (NMP / py. =8 / 2), cat. conc. 1.5mole / mole of monomer.

지금까지 알려지지 않은 또다른 역할로 중합을 방해하지 않는가 추측된다.

반응용제의 조성 : 반응용제로는 NMP와 피리딘의 혼합용제를 사용하였고 NMP에 대한 피리딘의 혼합비율을 60wt%까지 증가시키면서 각 반응에 대한 수율과 점성도를 검토하였다. Table 2에서 피리딘을 사용하지 않은 경우 수율과 점성도가 낮았고, 피리딘의 사용량이 20wt% 이상인 반응에서 고수율과 높은 점성도의 폴리아미드이미드를 얻을 수 있었다. 그러나, 피리딘의 사용량이 40wt% 이상인 반응에서는 중합체가 석출되어 불균일한 반응이 진행되므로 최적의 반응용제의 혼합비는 NMP/피리딘=8/2인 것으로 확인하였다.

반응온도 : 축중합반응의 반응온도를 80℃에서 120℃까지 변화시키면서 RMA와 MDA의 반응성을 검토하였다.

염화리튬이 5wt% 함유된 NMP/피리딘=8/2인 반응용제에서 1.5몰의 촉매를 사용한 반응에서 온도변화에 따른 점성도를 Fig 3에 나타내었다.

중합도는 100℃ 이상의 반응온도에서 급격히 증가하여 120℃일 때 가장 높았다. RMA는 구조적으로 반응성이 작아서 고온의 조건이 필요함을 알 수 있었다. 120℃ 이상의 온도는 반응용제인 피리딘의 비점 이상의 온도로서 적절한 온도조건이 아니므로 생략하였다.

반응시간 : 본 연구의 축중합반응에서는 120℃에서 반응이 시작된 뒤 2시간 후에 촉매를 투입하였다. 그 이유는 폴리아미드이미드의 합성반응에서는 이미드-이미드, 아미드-아미드의 head-to-head (or tail-to-tail) 결합과 이미드-아미드의 head-to-tail 결합이 공존할 수 있으므로, 우선 120℃에서 촉매가 없어도 진행되는 이미드화반응을 유도한 후 촉매를 투입하여 아미드화반응을 진행시켜서 균일한 중합체를 얻고자 함이다. Fig. 4에는 지금까지 확립한 최적의 중합조건에서 2시간의 반응을 진행한 뒤 촉매투입 후의 반응시간에 따른 점성도 변화를 나타내었다. 촉매투입 후 약 30분이내에 급격한 반응을 하여 30분만에 점성도는 0.39dl/g에 이르렀고, 그 이후에는 중합도가

Table 2. Effect of Solvent Compositions on the Inherent Viscosity of Polyamideimides

Reaction Condition		Polyamideimides	
Solvent (NMP / py., Condition* wt / wt)		Yield (%)	Viscosity** (dl / g)
10 / 0	A	67	0.12
	B	75	0.28
8 / 2	A	80	0.25
	B	92	0.39
	C	95	0.51
6 / 4	A	92	0.20
	B	92	0.46
	C	88	0.42
4 / 6	A	90	0.29
	B	93	0.48

* A) reaction temp. 100℃, LiCl 4wt%, cat. conc. 1.2 mole / mole of monomer

B) reaction temp. 120℃, LiCl 5wt%, cat. conc. 1.8 mole / mole of monomer

C) reaction temp. 120℃, LiCl 5wt%, cat. conc. 1.5 mole / mole of monomer

** measured in NMP at 30℃ (C=0.5g / 100dl of solvent)

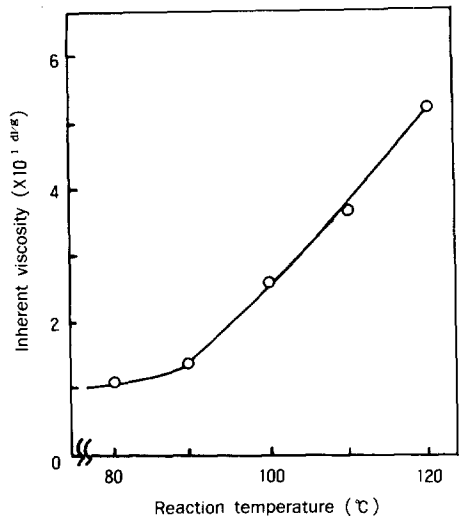


Fig. 3. Effect of reaction temperature on the inherent viscosity of polyamideimide obtained from RMA and MDA: solvent (NMP/py. =8/2), LiCl 5wt%, cat. conc. 1.5mole/mole of monomer.

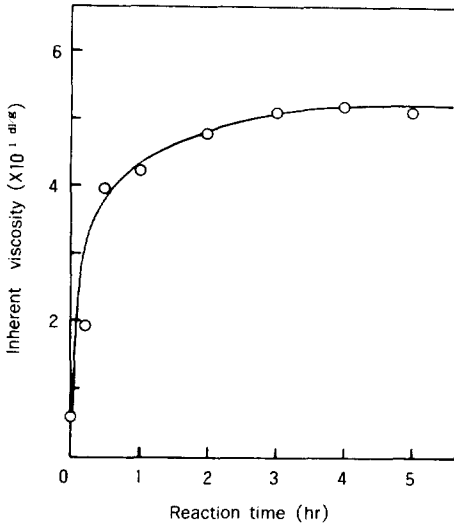


Fig. 4. Effect of reaction time after adding catalyst on the inherent viscosity of polyamideimide obtained from RMA and MDA at 120°C: solvent (NMP/py. =8/2), LiCl 5wt%, cat. conc. 1.5 mole/mole of monomer.

완전히 증가하여 3시간 후 0.51dl/g 으로서 최고의 점성도를 나타내었다. 그러나, 그 이상의 반응 시간에서는 중합반응은 더이상 진행되지 않는 것으로 확인되었다.

폴리아미드이미드의 특성

여러가지 중합조건을 검토한 결과, 모노머 1몰에 대한 촉매농도 1.5몰, 염화리튬 5wt%, 용제의 조성 NMP/피리딘=8/2, 반응물의 농도 17wt%, 반응온도 120°C 및 반응시간 5시간이 최적의 중합조건임을 확인하였으므로 이 조건하에서 5가지의 방향족디아민을 사용하여 RMA와 반응시켜서 얻은 중합체의 물성을 검토하였다. Scheme 3의 폴리아미드이미드의 구조에 있어서 사용하는 디아민에 의한 방향족 부분 R'에 따라서 각 중합체를 Table 3과 같이 명명하였다.

중합체 확인: 중합체의 구조분석은 IR분석과 원소분석으로 하였으며 IR스펙트라를 Fig 5에, 원소분석결과를 Table 4에 각각 나타내었다. IR

Table 3. Yield and Physical Properties of Polyamideimides

Polyamideimides		Yield (%)	Properties		
Abbreviation	R'		Color	Density (g/cm ³)	η_{inh}^* (dl/g)
PAI-1		95	deep brown	1.23	0.51
PAI-2		91	deep brown	1.20	0.34
PAI-3		85	light brown	1.22	0.31
PAI-4		94	light brown	1.22	0.23
PAI-5		65	yellowish brown	1.23	0.16

*measured in NMP at 30°C (C=0.5g/100dl of solvent)

Table 4. Elemental Analysis Data of Polyamideimides

Polyamideimides	% C		% H		% N		% S	
	Calc.	Found	Calc.	Found	Calc.	Found	Calc.	Found
PAI-1	78.17	76.77	7.39	7.33	4.93	4.84	-	-
PAI-2	75.52	73.94	6.99	6.90	4.90	4.90	-	-
PAI-3	78.35	76.58	7.56	7.34	4.81	4.68	-	-
PAI-4	75.61	73.40	7.72	7.60	5.69	5.80	-	-
PAI-5	69.45	67.20	6.67	6.19	4.50	4.70	5.14	4.90

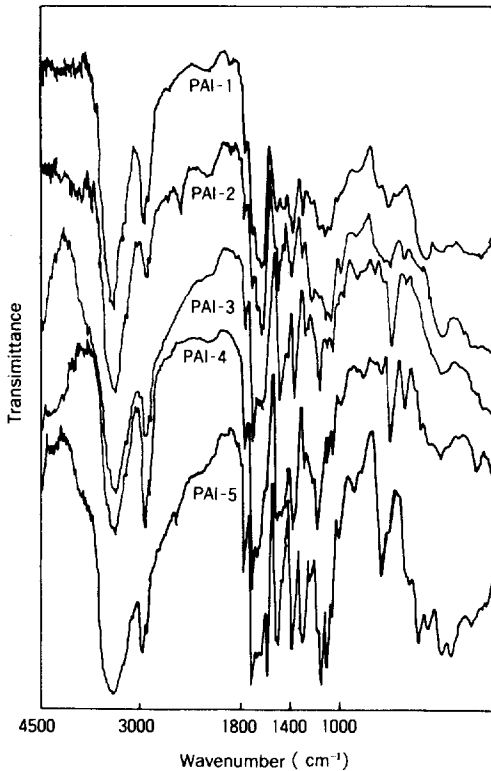


Fig. 5. IR spectra of polyamideimides.

분석에서 이미드기에 귀속되는 1775cm^{-1} , 1710cm^{-1} 에서의 특성피크, 아미드의 N-H에 기인하는 1550cm^{-1} 와 $3200\sim 3400\text{cm}^{-1}$ 및 아미드의 $\text{C}=\text{O}$ 에 귀속되는 1638cm^{-1} , 1667cm^{-1} 의 흡수피크를 확인하여 폴리아미드이미드의 중합을 알 수 있었다. 또한 Table 4의 원소분석 결과에서도 실험값이 이론값과 거의 일치하는 결과를 보였다.

수율, 밀도 및 점도 : Table 4에 중합체의 수율, 색상, 밀도 및 점성도를 표시하였다. 각 중합체의 수율은 비교적 높은 편이었으나 디아민으로서 SDA를 사용한 PAI-5만이 저수율을 보였다. 각 중합체의 점성도는 RMA의 구조적인 입체장애를 고려한다면 비교적 높은 값을 보였고 특히 디아민으로서 MDA를 사용한 PAI-1의 경우 0.51 dl/g 으로서 가장 높은 점성도를 보였으나 PAI-5는 역시 낮은 점성도를 나타내었다. 수율과 점성도로 유추하여 보면 PAI-5는 SDA가 동일 조건하에서는 RMA와의 반응성이 낮거나 혹은 부반응이 진행되고 있는 것으로 추측하였으나 정확한 원인은 규명하지 못하였다.

Table 5. Solubility Characteristics of Polyamideimides

Solvent ^a	Solubility parameter, $\delta(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$	PAI				
		PAI-1	PAI-2	PAI-3	PAI-4	PAI-5
		10.38	10.06	10.27	10.11	
Carbon tetrachloride	8.55	-	-	-	-	-
THF	9.10	±	±	±	±	±
MEK	9.45	-	-	-	-	-
Aceton	9.62	-	-	-	-	-
1,4-Dioxane	10.13	-	-	-	-	-
m-Cresol	10.20	+	+	+	+	+
DMAc	10.80	+	+	+	+	+
NMP	11.00	+	+	+	+	+
DMF	11.79	+	+	+	+	+
DMSO	13.00	±	±	-	+	+
Acetic acid	13.01	-	-	-	-	-

^a. THF : tetrahydrofuran

MEK : methylethylketon

DMAc : N,N-dimethylacetamide

NMP : N-methylpyrrolidone

DMF : N,N-dimethylformamide

DMSO : dimethylsulfoxide

*Solubility keys : + : soluble, ± : partially soluble or swelling, - : insoluble

용해성 : 용제에 대한 중합체의 용해성과 용해성 파라미터를 Table 5에 나타내었다. 용해성은 시료 0.2g과 용제 20ml를 삼각플라스크에 넣어 밀봉하고 25℃에서 2시간동안 자력교반기로 교반한 후 판단하였다. 용해성파라미터는 고분자의 구조와 밀도에 의해서 구하는 방법으로서 Small이 제안한 다음의 식으로 구하였으며,¹⁸ G상수 (molar attraction constant)는 Hoy가 증기압에 의해서 측정하여 보고한 값을 사용하였다.^{18,19}

$$\delta = \rho(\Sigma G / M)$$

δ : 용해성파라미터 ΣG : G상수의 합

ρ : 밀도 M : 중합체 기본단위의 분자량

용제에 대한 용해성은 모든 중합체가 m-cresol, DMAc, NMP 및 DMF 등의 고극성용제에는 용해되나, 그 이외의 용제에는 용해되지 않았다. 중합체의 용해성파라미터가 $10(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 전후였으므로 1,4-dioxane을 제외하면 각 중합체는 용해성 파라미터가 약간 높은 용제에서만 잘 용해됨을 보였고, 용해성파라미터는 격차가 있으나 고극성용제인 THF에는 팽윤하였으나 DMSO에서는 중합체에 따라서 다른 용해성을 나타내었다.

결정성 : 폴리아미드이미드에 대한 X-선 회절분석결과 Fig 6과 같은 X-선회절강도곡선을 얻었다. 이 그림에서 본 연구의 폴리아미드이미드는 무정형임을 확인하였으나 $2\theta = 14 \sim 15^\circ$ 근처에서 약간의 회절강도를 나타내는 현상으로 아미드기에 의한 약간의 결정성을 갖고 있는 것으로 추측하였다.

열적특성 : 중합체의 열적성질을 규명하기 위하여 TGA, DTA 및 DSC 분석을 하였다. Fig.7의 TGA-DTA 곡선에서 각 중합체의 초기분해온도는 360℃ 이상으로서 높은 내열특성을 보였으며 특히 OTB를 디아민으로 사용한 PAI-3의 경우 초기분해온도는 약 400℃, 60%의 중량 감소를 나타내는 온도가 800℃ 정도로서 가장 높은 내열성을 나타내었다.

PAI-5는 다른 폴리아미드이미드보다 내열성이

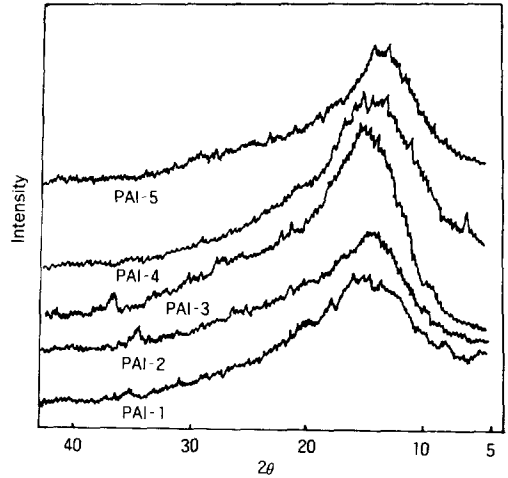


Fig. 6. X-ray diffraction diagram of polyamideimides.

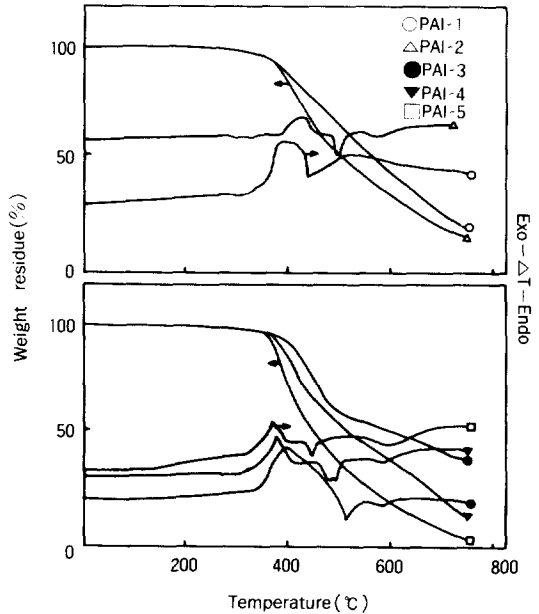


Fig. 7. TGA-DTA curves of polyamideimides in N_2 gas.

나소 낮으나 이는 상대적으로 중합도가 낮은 때문으로 해석하였다. 내열성은 PAI-3>PAI-1>PAI-4 >PAI-2 ≈ PAI-5의 순서로 우수하였다. DTA곡선에서 열분해에 의한 발열피크 후에 약간의 흡열 피크가 있는 현상은 중합체가 분해되면서 구조적으로 재배열하기 때문이라고 추측하였다.

Table 6. T_g and Decomposition Temperature of Polyamideimides

Polyamideimides	T _d * (°C)	T _g (°C)
PAI-1	387	275
PAI-2	382	285
PAI-3	406	-
PAI-4	375	260
PAI-5	366	-

*T_d : Decomposition temperature

Table 6에는 각 중합체의 분해온도 (T_d)와 유리전이온도(T_g)를 나타내었다. 분해온도는 TGA 감량곡선에서 중량감소가 10%일 때의 온도로 결정하였고 T_g는 DSC로 확인하였다. DSC 분석결과 PAI-1은 275°C, PAI-2는 285°C, PAI-4는 260°C 근처에서 T_g로 해석할 수 있는 변곡점이 나타났으나 다른 중합체의 T_g는 명확한 기준선의 이동현상이 없어 해석이 곤란하였다. 본 실험에서의 폴리아미드이미드는 용점에 도달하기 전에 열분해가 일어나는 고융점, 고내열성의 고분자임을 확인되었다.

결 론

Rosin 과 말레산무수물로부터 RMA를 합성하고 이를 방향족디아민과 반응시켜서 몇 가지 폴리아미드이미드를 합성하여 최적의 중합조건 및 중합체의 특성을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 중합체는 120°C에서 5wt%의 염화리튬을 함유한 NMP / 피리딘=8/2 비율의 반응용제내에서 모노머 1몰당 1.5몰의 촉매를 사용하여 반응시킨 경우 가장 높은 중합도를 나타내었다.
2. 중합체의 점성도는 0.16~0.51 dl/g의 범위였으며 RMA와 MDA로부터 얻은 중합체의 점성도가 가장 높았다.
3. 중합체는 무정형이거나 혹은 아주 약한 결정 구조를 갖고 있었으며 DMF, m-cresol, NMP 및 DMAc 등의 고극성용제에만 용해되었다.

4. 중합체의 초기분해온도는 366°C~406°C 범위로서 비교적 높은 내열특성을 나타내었고 RMA와 OTB로부터 얻은 중합체의 초기 분해온도가 가장 높았다.

5. 중합체는 유리전이온도가 260°C 이상이고 용점은 존재하지 않는 열안정성이 높은 내열성 고분자임을 확인하였다.

참 고 문 헌

1. W. M. Alvino and L. W. Frost, *J. Polym. Sci., Part A-1*, **9**, 2209 (1971)
2. C. E. Sroog, A. L. Endrey, S. V. Abramo, C. E. Beer, W. M. Edwards and K.L. Olivier, *ibid*, **3**, 1373 (1965)
3. G. M. Bower and L. W. Frost, *ibid*, **1**, 3135 (1963)
4. L. W. Frost and I. Kesse, *J. Appl. Polym. Sci.*, **8**, 1039 (1964)
5. R. A. Dine-Hart and W. W. Wright, *Macromol. Chem.*, **143**, 189 (1971)
6. N. Ogata and H. tanaka, *Polym. J.*, **2**, 672 (1971)
7. N. Yamazaki, M. Matsumoto, and F. Higashi, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **13**, 1373 (1975)
8. Y. Imai, M. Kajiyama, S. Ogata, and M. Kakimoto, *ibid*, **22**, 3183 (1984)
9. C. Chiriac and J. K. Stille, *Macromolecules*, **10**, 710 (1977)
10. (a) British patent 1, 383, 480 (1973), (b) JPN Patent 58-180, 532 (1983)
11. M. Maiti and S. Maiti, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **20**, 109 (1983)
12. S. S. Ray, A. K. Kundu, M. Maiti, M. Ghosh and S. Maiti, *Die Angew. Makromol. Chem.*, **122**, 153 (1984)
13. S. S. Ray, A. K. Kundu, M. Ghosh, and

- S.Maiti, *Eur. Polym. J.*, **21**, 131 (1985)
14. S. S. Ray, A. K. Kundu, and S. Maiti, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A23**, 271 (1986)
15. (a) U. S. Patent, 3, 671, 342 (1972), (b) U. S. Patent, 3, 673, 143 (1972)
16. S. C. Saksena, H. Panda, Ahisanuddin, and Rakhshinda, *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, **64**, 299 (1981)
17. S. C. Saksena, H. Panda, and Rakhshinda, *Ibid*, **65**, 317 (1982)
18. H. L. Hoy, *J. Paint Technol.*, **42**, 76 (1970)
19. H. Burrel, "Polymer Handbook", 2nd Ed., Ed. by J. Brandrup and E. H. Immergut, IV-337, Wiley-Interscience, N. Y., 1975.