

방향족 폴리아미드이미드아미드 공중합체 [Poly(amideimide-co-amide)s]의 합성 및 물성 연구

진 문 영[†] · 정 학 기* · 최 길 영 · 윤 철 민*

한국화학연구소, 화학소재연구단, *고려대학교 화학과

(1997년 1월 11일 접수)

Synthesis and Characterization of Aromatic Poly(amideimide-co-amide)s

Moon Young Jin[†], Hak-Gee Jung*, Kil-Yeong Choi, and Chul-Min Yoon*

Advanced Material Div., Korea Research Institute of Chemical Technology, P. O. Box 107, Yusong, Taejeon, Korea

*Department of Chemistry, Korea University, Chungnam 339-800, Korea

(Received January 11, 1997)

요약: 용해성, 기계적 강도, 열적 특성이 우수한 polyamideimide (PAI)에 강력한 수소결합이 가능한 아미드기를 더욱 많이 도입하기 위하여, trimellitic acid anhydride (TMA)와 diphenylmethane-4,4'-diisocyanate (MDI)와의 중축합 반응에 IPA (또는 TPA)를 공단량체로 사용하여 다양한 poly(amideimide-co-amide)를 제조하였다. 생성된 각 공중합체들의 화학구조분석과 아미드기의 조성 증가에 따른 분자량과 용액안정성 변화 그리고 열적·기계적 특성들을 조사한 결과, isophthalic acid (IPA)를 공단량체로 사용한 경우에는 40 mol%, terephthalic acid (TPA)의 경우에는 30 mol% 이상이 공중합체에 도입되면 분자량, 용해도 특성이 급격히 감소하였으나, 이보다 적은 량의 IPA (또는 TPA)가 공중합체내에 도입된 경우에는 용액의 분자량이 높고 용액보관 안정성이 우수할 뿐만 아니라 이로부터 제조된 필름의 인장강도 또한 우수하였다. 그리고 측정된 구리와의 접착 강도는 예측한 바와 같이 아미드기의 도입에 따라 증가하는 경향을 나타내었다.

ABSTRACT: In order to increase hydrogen bonding ability of polyamideimide (PAI) by incorporation of more amide moiety, poly(amideimide-co-amide)s with various compositions were prepared by copolycondensation of IPA (or TPA) and TMA as comonomers with MDI. The chemical structure analysis by spectrometer and effects of comonomer composition on molecular weight, solubility, and the thermal and mechanical properties were investigated. It was found that the molecular weight and solubilities of the copolymers were decreased drastically when the content of IPA and TPA were exceeded 40 mol% and 30 mol%, respectively. However, high inherent viscosity of copolymer and good storage stability of the solution can be achieved when the content of comonomers were less than those, and the tensile strength of the polymer films were excellent. The adhesion properties of the copolymer were increased with increasing of amide contents in the copolymers as expected.

Keywords: polyamideimide, aromatic polyamide, solubility.

서 론

Nomax[®], Kevlar[®] 등으로 상품화되어 있는 방향족 폴리아미드는, 지방족 폴리아미드 (나일론 6, 66)와는 달리, 우수한 내열성과 기계적 물성을 나타낸다. 특히 연신가공한 Kevlar[®]섬유의 경우는 강철보다도 강한 인장강도를 나타내는 우수한 물성의 특수한 고분자이다. 이들 방향족 폴리아미드는 이가산클로라이드와 방향족 디아민과의 용액중합 또는 계면중합에 의해 제조되며 고분자내의 아마이드기 사이의 강력한 수소결합과 화학구조상의 강직성 때문에 매우 강한 물성을 나타낼 뿐만 아니라 전기적 특성이나 금속과의 강한 접착력 등의 이유 때문에 여러 용도로서의 사용이 기대된다.¹

그러나 이러한 강력한 고분자사슬간의 인력은 방향족 폴리아미드의 용융가공을 불가능하게 하고 낮은 용해도의 원인이 되기도 한다. 실제로 para위치로 서로 연결된 *p*-phenylene terephthalamide (Kevlar[®])나 meta 위치로 연결된 *m*-phenylene isophthalamide (Nomax[®]) 등은 일반용매에는 전혀 용해되지 않고 단지 이들 수소결합을 방해할 수 있는 특수 용매인 LiCl/DMF, LiCl/DMAc와 같은 특수 용매에서만 용해 가능하여¹ 그 용도 및 사용범위가 한정되고 있다. 이러한 방향족 폴리아미드의 제법으로는 산클로라이드를 사용하는 방법이 주로 사용되고 있지만, 디이소시아네이트 (diisocyanate)와 방향족 디아민과의 반응에 의해서도 제조가 가능하다. Y. Imai 등에 의해 발표된 diphenyl methane diisocyanate (MDI) 또는 tolylene diisocyanate (TDI) 등과 IPA와의 반응이 좋은 예이다.²

한편 방향족 디아민과 방향족 산무수물로부터 제조되는 방향족 폴리아미드 (polyimide)는 열적, 기계적, 전기적 특성이 매우 우수하기 때문에 고성능 고분자로서 전자부품용, 내열기계부품용 등 여러가지 용도로 사용되고 있다. 폴리아미드의 이러한 특성들은 화학구조상의 경직성과 각 단위체의 상호간 인력 (interaction)에서 기인되는 것으로서,³ 이러한 경직성과 인력이 너무 클 경우에는 고분자 사슬내의 움직임이 제한되어 용융가공성이나 용해도를 낮추는 원인이 되기도 한다. 대표적인 예가 pyromellitic dianhydride (PMDA)와 oxyphenylene diamine

(ODA)와의 중합체인 Kapton[®]으로서 전구체인 poly(amic acid)는 용액상태에서 가공이 가능하지만 이미드화 (imidization) 후에는 어떠한 용매에도 전혀 녹지 않으며 용융되지 않는다. 이러한 일반적인 폴리아미드의 단점을 개량한 것이 변성폴리아미드로서 고분자 사슬내에 유연기 (flexible group)인 -O-, -NHCO-, -SO₂-, -CH₂-, -CO- 등을 도입한 것이며, 대표적인 예가 polyamideimide (PAI), polyetherimide (PEI) 등이 있다.

PAI는 Amoco사의 Torlon[®]이라는 상품명으로 개발한 사출성형용의 고내열 고분자와 GE, Alsthome, Schenectady 등에서 상품화하고 있는 PAI계 에나멜 바니쉬인 내열전선 코팅제로 크게 대별되는데, 사출성형용의 경우는 산클로라이드 (trimellitic acid chloride)와 방향족 디아민 (ODA)을 용액 반응시켜^{4,5} PAI를 제조한 후 분말 또는 pellet 상태로 판매하고 있으며, 코팅용액의 경우에는 방향족 diisocyanate (주로 MDI)와 trimellitic acid anhydride (TMA)를 NMP 용액 내에서 반응시켜^{6,7} 얻어지는 반응용액을 그대로 시판하고 있다. 최근에 한국화학연구소에서는 사출성형용 PAI의 제조법으로 NMP용액내에서 소량의 SOCl₂를 사용하는 매우 경제적인 직접중합법을 개발하여 발표한 바 있다.⁸ 일반적으로 PAI는 기계적, 전기적 특성 및 내마모성 등이 매우 우수할 뿐만 아니라 극성용매인 NMP, DMF, DMAc 등에 쉽게 용해가능하기 때문에 바니쉬용 뿐만 아니라 금속표면의 내열피막 또는 필름용 등의 사용 가능성이 검토되고 있다.

그러나 금속 또는 금속의 산화피막층에서의 PAI 피막형성시 계면에서의 접착력 문제가 종종 제기된다. 이와 같은 PAI의 접착력 문제는 PAI 분자내에 금속의 산화피막층과 보다 강력한 수소결합을 가능케 하는 극성결합인 아마이드기를 더욱 많이 도입함으로써 해결할 수 있을 것이라고 판단된다. 따라서 본 연구에서는 우수한 열적, 기계적 물성을 가진 PAI에 강력한 수소결합에 의해 접착력 향상이 기대되는 방향족 폴리아미드를 도입함으로써 얻어지는 poly (amideimide-co-amide) (PAIA)의 제조와 폴리아미드 도입에 따른 용해도 변화 그리고 일반적인 물성 변화에 대해 검토하였다.

실 험

시약. Trimellitic acid anhydride (TMA)는 공업용 (Amoco, 97.5%)을, isophthalic acid (IPA)와 terephthalic acid (TPA)는 TCI의 시약용을 재결정하지 않고 그대로 사용하였으며 diphenylmethane-4,4'-diisocyanate (MDI)는 한화 BASF의 증합용 grade인 공업용을 사용하였다. 반응용매인 NMP는 공업용 (BASF, 99.7%)을 그대로 사용하였다.

PAIA의 제조. Dropping funnel, 온도계, 질소주입장치가 장착된 4구 resin kettle을 질소로 purging 시킨 후 trimellitic acid anhydride (TMA)와 isophthalic acid (IPA) [또는 terephthalic acid (TPA)]를 0/100에서 100/0의 몰비로 혼합하여 반응기에 투입한 후 NMP 100 mL를 용매로 사용하여 서서히 교반시켰다. N₂로 충전된 또 다른 플라스크에 MDI를 NMP (180 mL)로 완전히 녹인 후 dropping funnel을 이용하여 앞의 용액에 약 1시간에 걸쳐 서서히 적가하였다. 이 반응 혼합물을 70 °C까지 2시간에 걸쳐서 (10 °C/30 min) 서서히 승온시킨 후 180 °C까지 10 °C/20 min의 속도로 승온시켰다. 이후 180 °C를 유지시키며 2시간 동안 교반하여 PAIA를 제조하였다. 반응이 끝난 용액을 질소 분위기 하에서 상온까지 서서히 냉각시켜 코팅용액을 제조하고, 일부 코팅용액을 채취하여 MeOH에서 침전, 건조시켜 분석시료로 사용하였다.

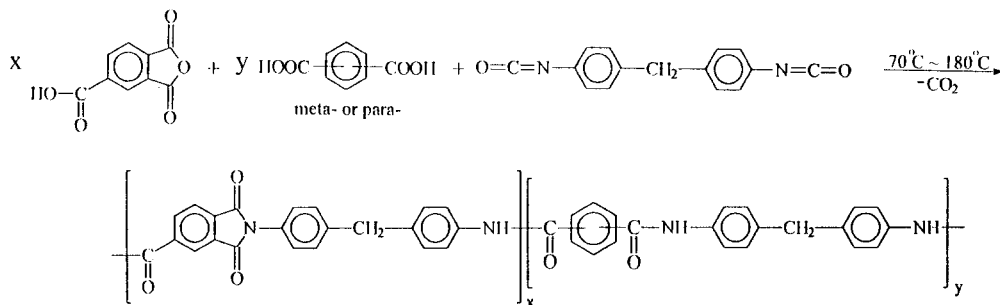
분석 및 물성평가. 본 실험에서 합성된 중합체의 구조는 ¹H-NMR (Bruker AMX 300, DMSO-d₆), FT-IR (Bio-Rad Digi Lab, FTS-165, KBr pellet)를 사용하여 확인하였으며 그리고 X-ray

(Rigaku X-ray diffractometer)를 사용하여 결정성 유무를 검토하였다. PAIA의 고유점도는 NMP에 0.5 g/dL의 농도로 용해하여 30 °C에서 Cannon-Fensk Viscometer로 측정하였으며 수지의 열적 성질은 질소 분위기하에서 DSC (DuPont, model 910, 10 °C/min.) 및 TGA (DuPont, model 915, 10 °C/min.)를 사용하여 얻어진 thermogram을 분석하여 평가하였다. 또한 PAIA 필름의 인장강도는 반응원액을 유리판 위에 도포한 뒤 250 °C까지 40분간 가열하여 필름을 제조 (평균두께 50 μm)한 후 Instron (Model 3110)을 사용하여 측정하였으며, 접착력은 표면의 유기물질을 제거한 2 mm 두께의 구리판 위에 동일한 조건에서 PAIA 피막을 형성시킨 후, Instron을 사용하여 180° 박리 접착강도 시험법 (KS M 3725)에 의해 측정하였다.

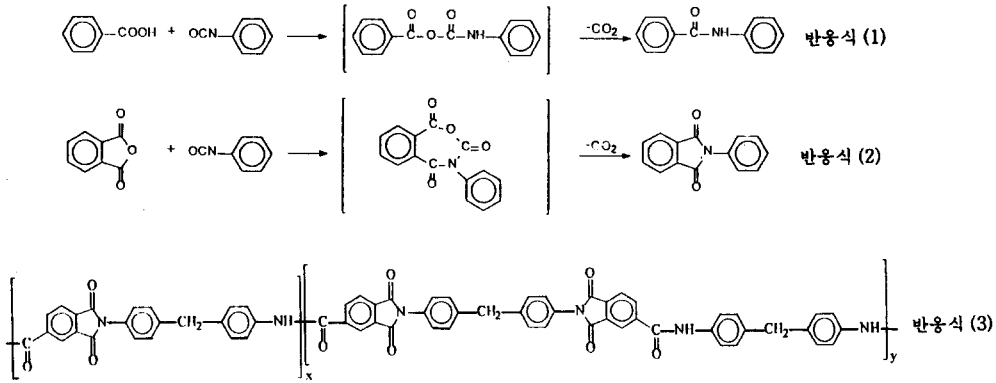
결과 및 고찰

중합 및 분자량. 공중합체인 PAIA의 구조와 합성 반응은 Scheme 1에 나타낸 바와 같이 TMA와 IPA (또는 TPA)의 몰비를 100/0에서 0/100로 조절하여 MDI와 반응시켜 제조하였다. 일반적으로 isocyanate와 acid 또는 anhydride와의 반응은 반응식 (1)과 반응식 (2)에 나타낸 바와 같이 carbamate의 중간체를 거쳐 CO₂가 발생되면서 amide 또는 imide 결합이 형성된다.

그러나 이들 acid와 anhydride의 isocyanate와의 반응성은 다소간의 차이를 나타내기 때문에, acid와 anhydride 두개의 반응 site를 갖고 있는 TMA와 MDI를 반응시켜 PAI를 제조하면 얻어진 PAI가 단



Scheme 1. Synthesis of poly(amideimide-co-amide).



일중합체임에도 불구하고 복잡한 형태의 고분자가 제조된다. 즉, 본 연구에서 제조된 단일중합체 (JG-C)의 ¹H-NMR spectrum (Fig. 1-a)을 살펴보면 10.58 ppm (s+s, ¹H) 부근에서 두개의 NH-peak를 나타내고 있으며 8.58 (s, ¹H), 8.42 (d, ¹H), 8.08 ppm (d, ¹H)에서의 peak들은 TMA의 3개의 proton을 나타내고 있다. 또한 7.35 ppm (d+d), 7.39 (d+d), 7.25 ppm (d+d)에서 여러개의 peak들이 나타나고 있는데 이는 MDI의 aromatic proton에 해당한다. 그리고 benzylic proton region인 3.8~4.2 ppm 사이에 있는 3개의 proton들은 MDI의 methylene proton에 기인되며, 이것은 MDI와 TMA의 반응시 head-to-head, head-to-tail의 구조를 갖는 PAI가 합성되기 때문이다. 따라서 PAI (JG-C)는 고분자 사슬내에 반응식 (3)과 같은 화학적 미세구조 (micro structure)를 가진다.

즉 head-to-tail (H/T) 구조와 head-to-head (H/H) 구조가 분자내에 혼재된 분자내 공중합체가 형성된다. 이것은 isocyanate와 dianhydride와의 반응성이 diacid와의 반응성과 약간 차이가 있음에 기인하고 있다.⁹

일반적으로 diacid (IPA)와 MDI와의 직접반응에 의한 polyamide의 제조에서는 분자량 증가에 따른 용해도 감소가 발생하여 NMP용액내에서 높은 분자량의 폴리amide의 제조가 곤란하기 때문에 특수용매인 sulfolane이나 촉매를 사용한 예가 발표되어 있다.² Fig. 1-c는 단독 중합체인 polyamide (JG-I-100)의 ¹H-NMR spectrum으로서 10.38 ppm (s, ¹H)에서 NH peak가 나타나고 있으며 isophthalic

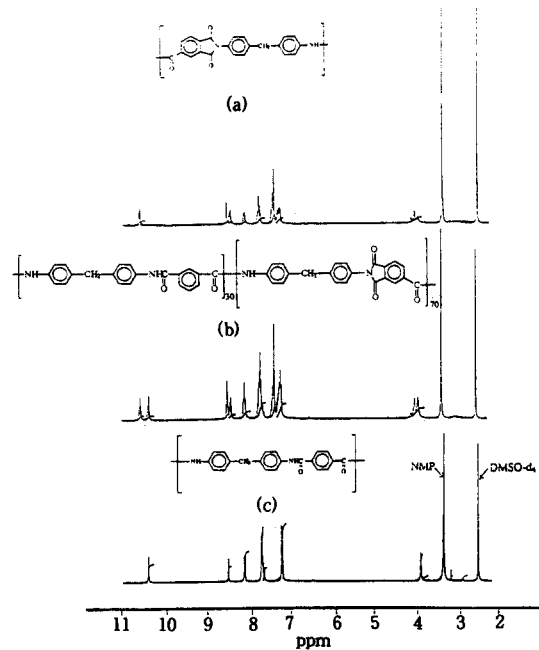


Figure 1. ¹H-NMR spectra of poly(amideimide-co-amide)s containing IPA moiety (a) 0 mol% of IPA : JG-C-0, (b) 30 mol% of IPA : JG-I-30, (c) 100 mol% of IPA : JG-I-100.

acid에서 기인된 3개의 peak들은 각각 8.50 ppm (s, ¹H), 8.12 ppm (d, 2H), 그리고 7.70 ppm (m, ¹H)에서 MDI의 proton들과 서로 겹쳐 있다. 그리고 7.70 ppm (d, 4H)와 7.23 ppm (d, 4H)에서 MDI의 방향족 proton들이 나타나 있으며 3.90 ppm에서는 MDI의 methylene peak가 나타나 있다.

Fig. 1-b에는 공중합체 (JG-I-30)의 ¹H-NMR

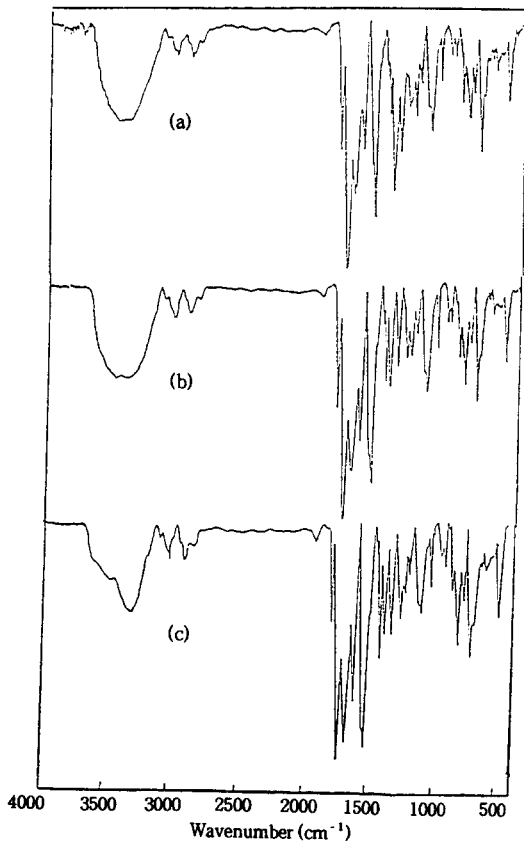


Figure 2. FT-IR spectra of poly(amideimide-co-amide)s containing IPA moiety (a) 0 mol% of IPA: JG-C-0, (b) 30 mol% of IPA: JG-I-30, (c) 60 mol% of IPA: JG-I-60.

spectrum을 나타내었는데 이미 전술한 바와 같이 H/H와 H/T의 혼합구조를 갖는 PAI 분자구조와 폴리아미드 구조가 혼재되어 있기 때문에 복잡한 NMR-spectrum을 나타내고 있다. 그리고 Fig. 2에 나타낸 PAIA (JG-I-series)의 FT-IR spectra에서 확인할 수 있는 바와 같이 3400 cm⁻¹ 부근에서 broad한 -NH- peak와 1777 cm⁻¹ 및 1720 cm⁻¹의 imide peak와 1665 cm⁻¹의 amide peak가 존재함을 알 수 있으며 ¹H-NMR spectrum에서 관찰된 것과 마찬가지로 IPA의 비가 증가하면서 상대적으로 1665 cm⁻¹의 amide peak가 커짐을 알 수 있다.

본 연구에서는 고분자 용액의 농도를 25 wt%로 유지되도록 diacid (IPA 또는 TPA)를 TMA에 대하여 100/0에서 0/100 mol%비로 NMP용액내에서

Table 1. Thermal and Mechanical Properties of Poly(amideimide-co-amide)s from IPA, TMA and MDI

code	mol% of IPA	η_{inh}^a (dL/g)	T_g^b (°C)	$T_{d 10\%}^c$ (°C)	T.S. ^d (kg/cm ²)	remark
JG-C-0	0	0.586	276.0	509.5	1200	
JG-I-10	10	1.297	274.5	514.3	-	
JG-I-20	20	0.746	-	496.0	1049	clear solution
JG-I-30	30	1.438	270.6	492.9	-	
JG-I-40	40	0.553	-	490.5	884	
JG-I-50	50	0.319	248.6	481.0	-	phase separation
JG-I-60	60	0.452	241.0	480.9	-	brittle on take
JG-I-70	70	0.238	240.2	471.0	-	place during storage
JG-I-80	80	0.356	-	470.5	-	
JG-I-90	90	0.291	229.4	469.8	-	
JG-I-100	100	0.257	229.4	462.0	-	

^a Inherent viscosities measured at a concentration of 0.5 g/dL in NMP at 30 °C.

^b Observed in DSC under N₂ with heating rate 10 °C/min.

^c 10% Decomposition temperature in TGA with heating rate 10 °C/min.

^d Tensile strength of films casted from the 25 wt% NMP solution.

MDI와 축중합 반응시킨 결과 약 100~130 °C 부근에서 격렬한 CO₂의 발생이 관찰되었으며 이후 용액 점도가 급격히 증가하였다. 그리고 Table 1, 2에 나타낸 바와 같이 IPA (또는 TPA)의 양이 일정량 이상에서부터는 분자량이 급격히 감소하는 경향을 나타내었다. 즉 IPA와의 공중합체인 JG-I series의 경우를 살펴보면 30 mol%의 IPA와 70 mol%의 TMA로부터 제조된 PAIA (JG-I-30)는 고유점도가 1.438 dL/g의 높은 공중합체가 제조된 반면 50 mol% 이상의 IPA를 도입한 JG-I-50인 경우부터는 비교적 낮은 분자량 ($\eta_{inh}=0.257\sim0.452$ dL/g)의 공중합체가 생성되었다.

용해도 특성. 공중합체내에 IPA 조성 증가에 따른 급격한 분자량 감소는 다음에서 기술될 고분자내의 amide group의 조성에 따른 용해도 변화와 무관하지 않음을 알 수 있다. 즉 낮은 분자량을 가진 공중합체 (JG-I-50~JG-I-100)의 용액들은 IPA의 당량비가 증가할수록 용액의 상안정성이 나빠지는 경향을 나타낸다. Fig. 3에서 나타낸 바와 같이 공중합체의 용액 (JG-I series)을 실온에서 방치한 경우, 40 mol%까지의 IPA가 도입된 경우는 고유점도가 0.553 dL/g

Table 2. Thermal and Mechanical Properties of Poly(amideimide-co-amide)s from TPA, TMA and MDI

code	mol% of IPA	η_{inh}^a (dL/g)	T_g^b (°C)	$T_{d 10\%}^c$ (°C)	T.S. ^d (kg/cm ²)	remark
JG-C-0	0	0.586	276.0	509.5	1200	
JG-T-10	10	0.651	280.8	488.6	1255	clear
JG-T-20	20	0.472	278.5	495.0	1037	solution
JG-T-30	30	0.563	282.0	518.1	-	
JG-T-40	40	-	-	-	-	precipitated
JG-T-50	50	-	-	-	-	brittle during
JG-T-60	60	-	-	-	-	polymeriza-
JG-T-70	70	-	-	-	-	tion

^a Inherent viscosities measured at a concentration of 0.5 g/dL in NMP at 30 °C.

^b Observed in DSC under N₂ with heating rate 10 °C/min.

^c 10% Decomposition temperature in TGA with heating rate 10 °C/min.

^d Tensile strength of films casted from the 25 wt% NMP solution.

에서 1.438 dL/g의 범위를 나타내어 분자량이 매우 높고, 용액의 저장 안정성도 우수하여 6개월 이상 상온에서 보관한 경우에도 전혀 상분리나 침전물이 발생하지 않았다. 그러나 낮은 분자량을 가진 PAIA의 용액 (JG-I-50~JG-I-100)들은 시간이 지남에 따라 상분리 또는 침전물이 형성되는 등 용액 안정성이 매우 열악함을 알 수 있었다. 즉 50 mol%의 IPA가 도입된 JG-I-50인 경우에는 용액제조 후 약 4일이 지난 후부터 turbid한 상분리가 관찰되었으며 90 mol% 이상의 IPA가 포함된 JG-I-90과 JG-I-100인 경우에는 24시간내에 상분리가 발생할 뿐만 아니라 결국에는 침전물 형태의 극심한 상분리가 일어났다. 이는 공중합체내에 amide기의 도입이 증가함에 따라 수소 결합에 의한 polymer-polymer interaction이 polymer-solvent interaction보다 커 상분리가 유도되는 것으로 사료된다.

또한 용액제조 후 30일 이상 경과하여 충분히 상분리가 일어난 용액들을 24시간 교반하면서 가열한 결과 Fig. 4에 나타난 바와 같이, 상분리되었던 JG-I-50~JG-I-100 용액들은 다시 투명한 맑은 용액으로 재용해 되었으나 재용해 온도는 각각 공중합체의 IPA의 사용 mol비에 따라 각각 달라졌다. 즉 50 mol%의 경우는 약 50 °C에서 재용해 되었으며 80 mol%의 IPA가 존재하는 JG-I-80인 경우는 75

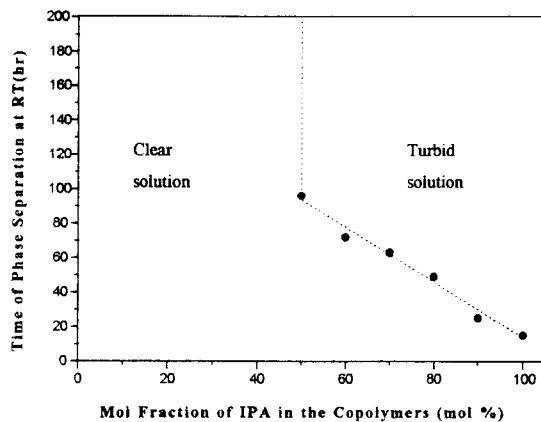


Figure 3. Solution stability of copolymer solutions with IPA content in the PAIA.

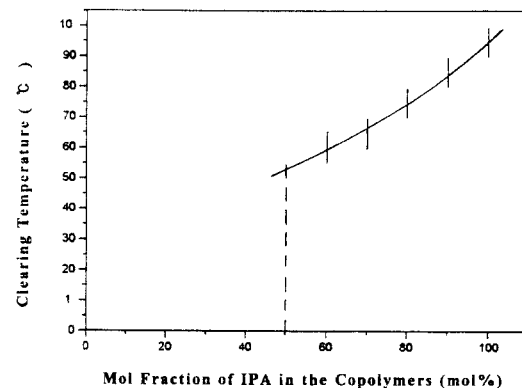


Figure 4. Phase diagram of copolymer solution (JG-I-series) from MDI and mixture of TMA and containing IPA moiety (25 wt% in NMP).

°C에서 용해가 가능하였다. 단 침전물 형태로 완전한 상분리가 발생한 JG-I-90과 JG-I-100들은 각각 85 °C와 95 °C에서 48시간 이후에야 맑은 용액으로 재용해가 가능하였다. 이들 재용해된 용액을 다시 상온에서 방치한 경우 Fig. 3에 나타난 바와 같이 시간이 지남에 따라 동일한 형태의 상분리가 관찰되었다.

반면 TPA를 공단량체로 사용한 경우에는 Table 2에 나타난 바와 같이 0~30 mol%의 TPA가 PAIA에 도입된 경우에는 0.472~0.568 dL/g의 비교적 높은 분자량의 공중합체 (JG-T series)가 제조되었으며 상안정성 또한 우수하였다. 그러나 40 mol% 이상의 TPA가 도입되면 반응중에 침전물이 형성되어 더 이상의 반응진행이 곤란하였으며, 분자량 또한

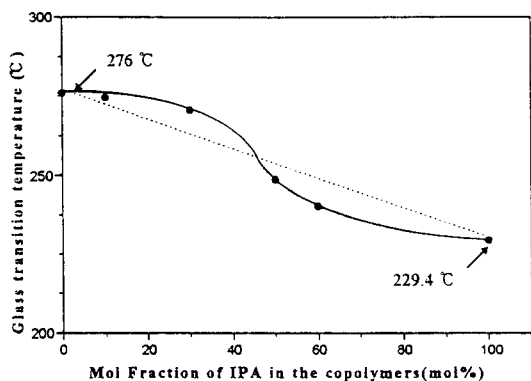


Figure 5. Glass transition temperature of poly (amideimide-co-amide)s containing IPA moiety. Anticipated T_g trend by Fox equation is indicated as broken line ($1/T_g = M_1/T_{g1} + M_2/T_{g2}$).

매우 낮았다. 이는 TPA 자체가 JG-I series의 IPA 보다도 더욱 더 경직한 선형구조를 가져 PAIA의 용해도를 낮추기 때문이라고 사료된다.

열적 특성. 제조된 IPA계 공중합체인 PAIA (JG-I)의 열적 특성을 조사하기 위하여 DSC와 TGA를 사용하여 T_g 와 10% 분해온도 ($T_{d,10\%}$)를 측정하여 Fig. 5와 6에 조성에 따른 T_g 와 $T_{d,10\%}$ 변화를 정리하여 나타내었다. Fig. 5의 IPA 조성에 따른 T_g 의 변화를 살펴보면 JG-I의 PAIA들은 PAI의 276 °C에서 polyamide의 T_g 인 229 °C 사이에서 S 자 형태의 T_g 감소 경향을 나타내고 있다. 이러한 경향은 Fox 식에서 예측되는 random 공중합체의 T_g 변화 경향과는 차이가 나는 것으로 이는 anhydride와 acid의 MDI에 대한 반응성 차이와 중합중의 polyamide 부분의 용해도 차이가 분자내 micro structure 및 segment의 sequence 분포에 영향을 미친 것이라고 추정된다. 본 연구팀에서는 이에 대한 자세한 원인 규명 및 해석을 위하여 정밀 DSC 분석과 2-D ¹H-NMR 연구 등을 계속 수행중에 있다. 10% 열분해온도를 나타낸 Fig. 6에서 살펴볼 수 있는 바와 같이 PAIA (JG-I) 고분자들의 분해온도는 PAI 단독 중합체의 509 °C와 IPA 단독 중합체의 462 °C 사이에 비교적 선형적으로 분포되어 있음을 알 수 있다.

X-Ray 분석. 결정성 여부를 확인하기 위하여 X-ray 분석을 행한 결과 Fig. 7에 나타낸 X-ray

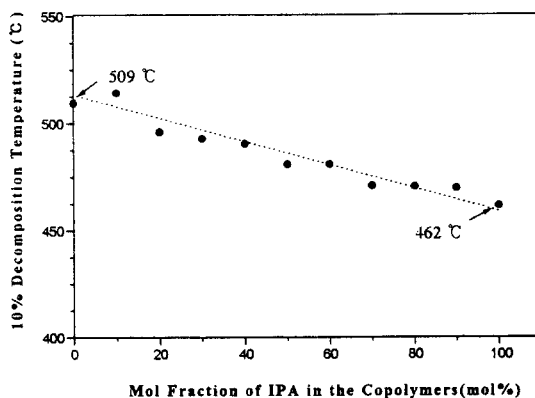


Figure 6. 10% Decomposition temperature of poly (amideimide-co-amide)s containing IPA moiety.

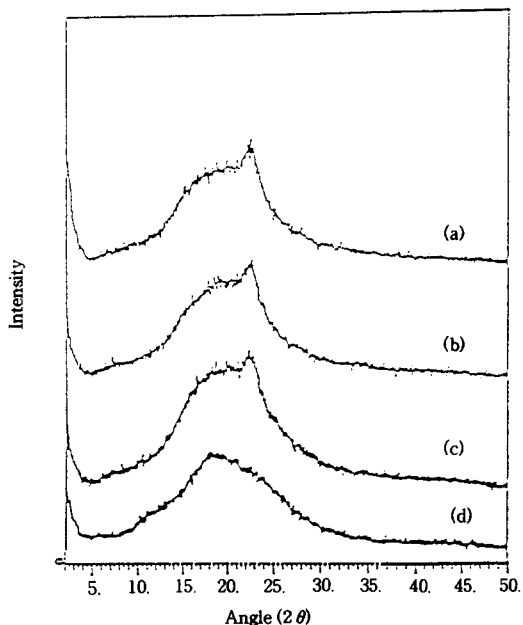


Figure 7. X-ray diffraction diagram of poly (amideimide-co-amide)s containing IPA moiety (a) 30 mol% of IPA: JG-I-30, (b) 50 mol% of IPA: JG-I-50, (c) 70 mol% of IPA: JG-I-70, (d) 100 mol% of IPA: JG-I-100.

diffractogram에서 확인할 수 있는 것같이 제조된 PAIA (JG-I)계 고분자는 무정형 고분자였으며 이는 DSC의 결과와도 일치한다.

기계적 물성. 제조된 공중합체의 기계적 물성평가를 위해 25 wt%의 반응원액을 유리판 위에 도포한

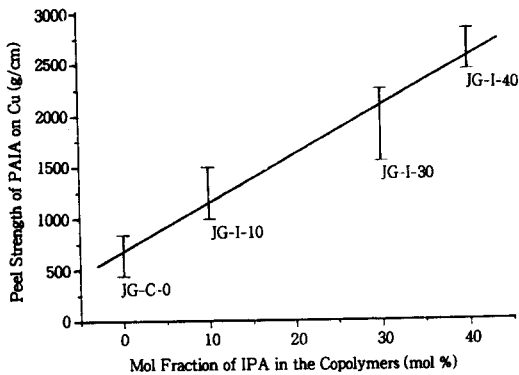


Figure 8. Adhesion strength of poly(amideimide-co-amide)s containing IPA moiety on Cu plate.

뒤 250 °C로 승온하여 필름을 제조한 후 Instron을 사용하여 인장강도를 측정하였다. Table 1, 2에 나타낸 바와 같이 PAI 단독중합체 (JG-C)인 경우는 1200 kg/cm², JG-I-20인 경우는 1049 kg/cm²의 인장강도를 나타낸 반면 안정한 용액의 최하한인 IPA가 40 mol% 포함된 JG-I-40의 경우는 884 kg/cm²로 비교적 낮은 인장강도를 나타내었으며, 이보다 많은 IPA가 포함된 경우에는 분자량이 낮아 전혀 필름 형성이 곤란하였다. 또한 TPA가 공중합체로 사용된 경우에는 JG-T-10, JG-T-20인 경우에 각각 1255 kg/cm²와 1037 kg/cm²의 인장강도를 나타내어 우수한 기계적 물성을 나타내고 있음을 알 수 있었다.

접착력에 있어서는 Fig. 8에서 확인할 수 있는 바와 같이 IPA 몰비가 증가할수록, 접착력이 향상되었다. 즉, 634 g/cm인 JG-C-0의 접착력이 PAIA내의 아미드기의 농도의 증가에 따라 향상되어, JG-I-10은 1243 g/cm, JG-I-40은 2631 g/cm을 나타냄으로부터 기대하였던 아미드 결합에 의한 접착력 향상 효과를 확인할 수 있었다.

결 론

공단량체인 TMA와 IPA (또는 TPA)의 혼합물을 MDI와 반응시켜 다양한 조성의 poly(amideimide-co-amide)를 합성하였다. 공중합체의 고유점도와 25 wt%에서의 용액특성은 공중합체내에 존재하는 polyamide계 단량체 (IPA 또는 TPA)의 조성에 크게 의존함을 알 수 있었다. IPA를 공단량체로 사용한 경우

(JG-I)에는 IPA가 40 mol% 이하일 경우에만 0.553 dL/g 이상의 큰 분자량을 갖는 공중합체의 제조가 가능하였고, 이보다 높은 IPA 조성비를 가질 경우 (50~100 mol%)에는 생성된 공중합체의 용액특성이 나빠져 상온에서 용액 보관중에 상분리 현상이 발생하였으며, 분자량 ($\eta_{inh} = 0.238 \sim 0.452$ dL/g) 또한 높지 않았다. 또한 TPA를 공단량체로 사용한 경우 (JG-T)에는 용액특성이 더욱 나빠져 30 mol% 이하의 조성에서만 공중합체의 제조가 가능하였다.

공단량체 조성에 따른 공중합체 (JG-I)들의 T_g 의 변화 경향은 일반적인 Fox 식에서 예측되는 경향과는 다소의 차이를 나타내었으며, 열분해온도 ($T_{d10\%}$)는 두 공단량체 조성에 따라 선형적인 비례관계를 나타내었다. 비교적 높은 고유점도를 가진 공중합체의 반응 원액인 25 wt%의 NMP용액에서 제조된 필름의 인장강도는 884~1255 g/cm²으로서 우수한 기계적 강도를 나타내었다. 그리고 아미드 농도증가에 따른 접착력 향상효과를 구리와 접착력 실험을 통하여 확인하였다.

참 고 문 헌

1. J. Preston, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, and G. Menges (Eds.), 2nd Ed., vol. 11, p. 381, John Wiley & Sons, Inc., N. Y., USA, 1990.
2. T. Otsuki, M. Kakimoto, and Y. Imai, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **26**, 2263 (1988).
3. D. Wilson, H. D. Stenzenberger, and P. M. Hergenrother, Ed., "Polyimides", Blackie, Glasgow UK, 1991.
4. K.-Y. Choi, M. H. Yi, and M. Y. Jid, "Polymeric Materials Encyclopedia," J. C. Salamone Ed., vol. 7, p. 5379, CRC Press, Inc., Boca Raton, FL., USA, 1996.
5. V. T. Chen, U. S. Pat., 4224214 (1980), E. I. to Standard Oil Co., CA 240763q.
6. N. Tsubokawa, M. Sakaguchi, I. Yamamoto, and Y. Sone, *KOBUNSHI RONBUNSHU*, **43**(7), 443 (1986).
7. E. C. Koerner, W. W. Wareham, and D. R. Disgue, *Fr. Demande*, 2158286 (1971).
8. Y.-T. Hong, M. Y. Jin, D. H. Suh, J.-H. Lee, and K.-Y. Choi, *Die Angewandte Macromolekulare Chemie*, **248**, 105 (1997).
9. Y. Mukoyama, H. Nishizawa, and T. Sakata, *Thermosetting Resin*, **7**(4), 181 (1986).