

## 실리카 나노입자를 이용한 아미드 – 이미드 공중합체의 합성과 성질

민준호 · 박찬영 · 민성기<sup>†</sup>

부경대학교 고분자공학과

(2016년 5월 10일 접수, 2016년 7월 8일 수정, 2016년 7월 19일 채택)

### Synthesis and Properties of Copoly(amide-imide) Based on Silica Nanoparticles

Jun Ho Min, Chan Young Park, and Seong Kee Min<sup>†</sup>

Department of Polymer Engineering, Pukyong National University, Busan 48547, Korea

(Received May 10, 2016; Revised July 8, 2016; Accepted July 19, 2016)

**초록:** 아미드기가 포함된 개질화된 silica nanoparticle에 폴리이미드 유도체를 3차 아민계 화합물인 1,4-diazabicyclo [2.2.2]octane를 이용하여 공중합하여 합성한 폴리(아미드-이미드)의 열적 성질 및 물리적 특성을 검토하였다. 단위체 합성(MP, AMP, PA, PAB)과 DABCO를 이용한 중합체의 합성(PAAMP1, PABAMP1)을 EA, FTIR, TGA, XPS, XRD, SEM 등을 통하여 이미드화의 공중합체를 확인하였다. XPS data에서 PAB의 Br(3d)가 68.63 eV에 중합된 것이 확인되었으나 PABAMP1에서는 거의 나타나지 않았고 용매에 대한 용해도 조사에서 공중합체의 강한 이미드기와 말단 부분의 실록산 세그먼트가 용해도에 영향을 끼쳤으며 극성 용매인 NMP에서 용매화 현상으로 접촉각이 85~88°에서 63~65°로 감소하여 파라-파라 위치의 이미드 공중합체에서도 강한 흡습성을 보이고 있다.

**Abstract:** Polyamide-imide was prepared through copolymerization polyimide derivative and tertiary amine compound (1,4-diazabicyclo [2.2.2] octane) on modified silica nanoparticles with amide group and thermal and physical characteristics were investigated. Polymer compounds (PAAMP1, PABAMP1) were polymerized with monomer compounds (MP, AMP, PA, PAB) and DABCO and the imidization of polymer was confirmed through EA, FTIR, TGA, XPS, XRD and SEM. The Br(3d) of PAB was polymerized at 68.63 eV but one of PABAMP1 was not, which was found in XPS analysis. Since a tough imide group and siloxane segments of end-group of copolymers had influence on the solubility of solvents and the contact angle of NMP which is a polar solvent decreased from 85-88° to 63-65° owing to solvation. Strong hygroscopicity was found in the imide copolymer of para-para position.

**Keywords:** polyamide-imide, imide group, siloxane segment.

## 서 론

폴리이미드 및 그 유도체들은 aromatic ring과 heterocyclic imide ring이 결합된 강한 화학 결합, 공명안정화 정상결합각의 화학적 구조로 인하여 우수한 열안정성과 산화안정성, 우수한 기계적 물성, 전기적 특성 및 치수안정성을 나타내기 때문에 항공 우주 산업, 케이블 피복, 절연막 또는 복합재료 등과 같이 포장산업 분야에 신소재로 많이 사용되고 있고, 비행기의 내장재, 컴퓨터나 반도체, 전자 산업용 소재로도 각광을 받고 있으며<sup>1,2</sup> 공업적으로 다양한 분야에 사용되고 있다.<sup>3</sup> 그러나 폴리이미드는 유리전이온도가 매우 높고, 적당한 용매가 없어 성형공이 어렵고 중합 시에 전구체인 폴리(아미드

산)이 수분, 열 등에 쉽게 반응하므로 보존이 어렵고 이미드화 시 고온이 요구되는 단점이 있어 최근에는 변성 폴리이미드인 폴리(아미드-이미드), 폴리에스테르-이미드 등에 관한 연구도<sup>4,5</sup> 많이 진행되어 왔으며, 이 중 폴리이미드 주사슬에 아미드기를 포함하는 폴리(아미드-이미드)는 폴리(아미드)와 폴리(이미드)의 시너지 효과로 인해 높은 열안정성과 기계적 특성을 가지고 있으며 폴리(아미드)와 비교 시 폴리(아미드-이미드)는 아미드 사슬간 수소결합에 의해 더 높은 열적 특성을 가지고 있고 아미드계의 극성 용매에 좋은 용해도를 갖고<sup>6</sup> 있어 이런 장점을 이용한 재료의 사용 분야가 다양하다.

한편, 나노입자의 표면 변화가 있는 기능성 실란은 ultra-fine particle의 표면 특징을 바꿀 수 있고, 응집작용으로부터 입자를 보호해주기 때문에 산업에 이용되는 가장 중요한 방법 중의 하나이다. 게다가, 실리카 나노입자의 표면을 reacting site 같이 행동할 수 있게 할 수도 있다. 그래서 다른 표면 화

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: minsk@pknu.ac.kr

©2016 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

학적, 물리적 성능을 가지는 실리카 나노입자를 쉽게 얻을 수 있고, 그들은 윤활유의 첨가제와 유-무기 복합물질같은 재료 산업에서 중요한 역할을 한다.

폴리이미드의 유도체를 합성하는 과정에서 실록산기를 가지는 폴리이미드 공중합체는 용매 내에서 자기 조립(self assembly)에 의해 블록 공중합체로 얻어지며 개질화된 실리카 나노입자도 용매 내에서 자기조립에 의해 블록 공중합체를 형성한다.<sup>7</sup> 아미드로 개질된 silica ultra-fine particle의 유기변형물이 물 또는 용매의 응집작용을 효과적으로 막아줄 수가 있으나 폴리아미드의 높은 흡습성은 전자재료의 절연체로 사용 시 패키징 크랙, 층간 박리 등의 문제를 일으킬 수가 있다.<sup>8</sup> 그리고 폴리이미드의 고온 열적 특성을 활용하고 실리카의 응집성도 개선된 복합체의 필요성도 대두되었다.

본 연구는 주사슬에 아미드기의 도입보다는 말단에 아미드기를 도입하였으며, 아미드기가 포함된 개질화된 실리카 나노입자인  $\gamma$ -mercaptopropyl modified silica nanoparticles (MPSN=MP)에 acrylamide monomer를 공중합시켜 MPSN+polyacrylamide(AMP)를 합성하였고 폴리이미드 유도체를 3차 아민계 화합물인 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane를<sup>9</sup> 이용하여 공중합시켜 합성된 폴리이미드-이미드의 열적 성질 및 물리적 특성을 검토하였다.

## 실 험

**재료 및 시약.** 실리카 나노입자는 Nanotech ceramics사에서 제조한 것을 제공받았으며 Table 1은 Nanotech ceramics 사로부터 공급받은 실리카 나노 입자의 자료이다. 이 실리카를 110 °C에서 48시간 이상 진공건조시킨 후에 실험에 사용하였으며, 단량체로 acrylamide(WAKO), silane은 2관능성을 가진 (3-mercaptopropyl) trimethoxysilane(MPTMS)를 미국의 Aldrich사 시약(purity≥95%)을, 개시제로  $\alpha, \alpha'$ -azobisisobutyronitrile(AIBN) (Junsei), benzoylperoxide(BPO) (Aldrich), 촉매로 2,6-lutidine(Junsei), 중합 억제제로 hydroquinone(Kanto), 용매 및 반응 추출용액으로 toluene(Junsei), methanol(SK), dimethyl formamide(DMF) (Aldrich), triethylamine(TEA)

**Table 1. Properties of Silica Nanoparticles**

Properties	Unit	Typical value
SiO <sub>2</sub> content (based on ignited material)	wt%	≥99.8
Specific surface area (BET)	m <sup>2</sup> /g	300±30
Average primary particle size	nm	18
Moisture (2 h at 105 °C)	wt%	≤3
Ignition loss (2 h at 950 °C)	wt%	≤2
pH (5 wt% in water)		3.7~4.7

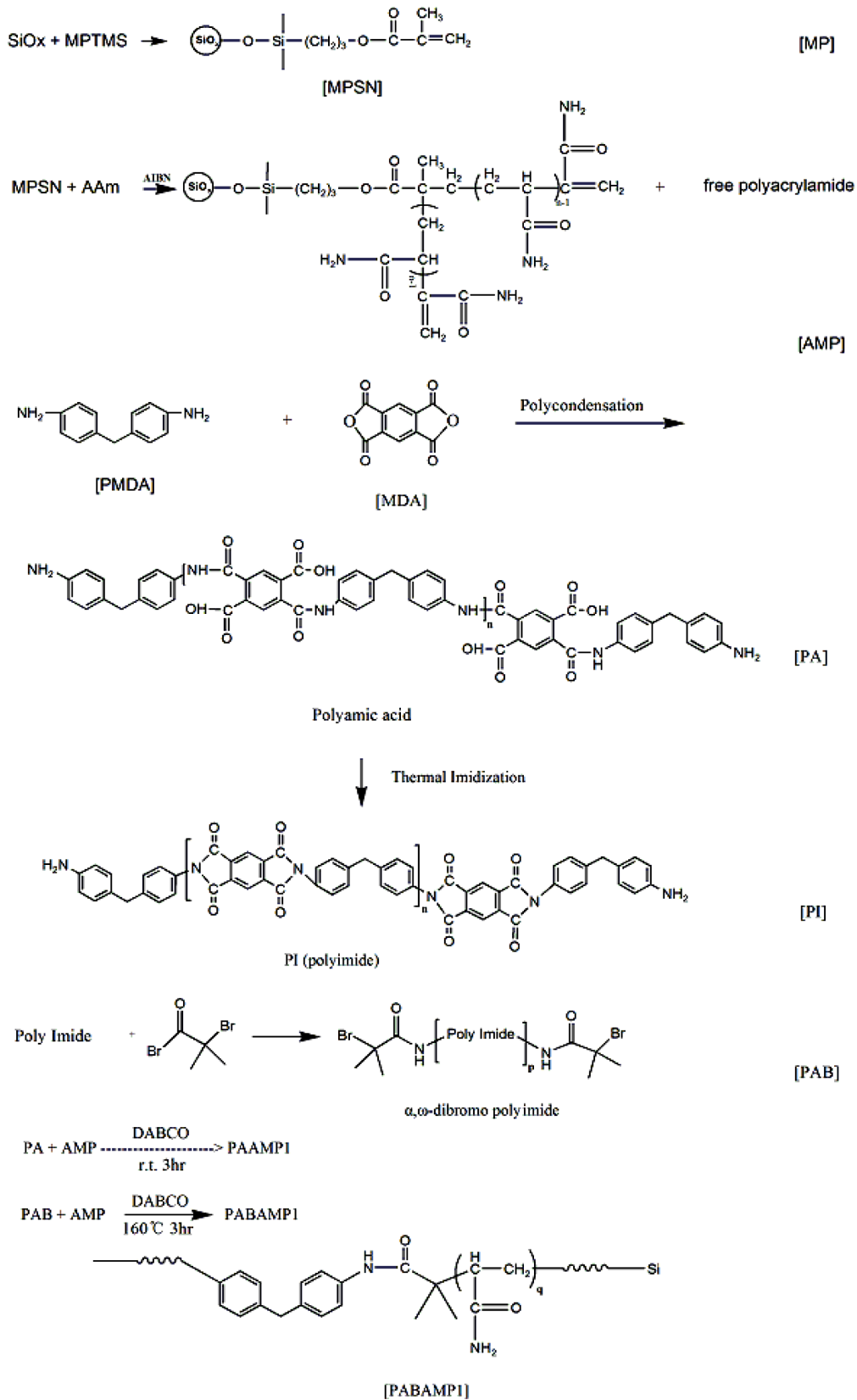
(Aldrich), acetone(SK), 그리고 ethanol(SK)을 사용하였고, 아미산 제조 및 치환제로 pyromellitic dianhydride(PMDA) (Aldrich), methylene diphenyl diamine(MDA) (Aldrich)을, 기타 시약으로 1,4-diazabicyclo[2.2.2] octane(DABCO) (Aldrich),  $\alpha$ -bromo isobutyryl bromide(Aldrich)를 정제 없이 사용하였다.

**방법. 단위체 합성(MP, AMP, PA, PAB):** 본 연구에서 사용한 단위체인  $\gamma$ -mercaptopropyl modified silica nanoparticles (MPSN=MP) (yield 93%)은 Min 등의<sup>10</sup> 합성 방법을 사용하였고, AMP 제조는 MPSN 2.0 g에 acrylamide monomer 7.0 g과 ethanol 100 mL를 가하고 중합 개시제 AIBN 용액 (0.03 g/30 mL ethanol)을 주사기로 60 °C까지 천천히 가하면서 60 °C에서 200 rpm의 속도로 14시간 중합시켰다. 중합이 끝나면 ethanol 100 mL를 가한 후 10000 rpm에서 30분 동안 원심분리하여 미반응물을 제거하였으며 이 과정을 3회 반복하여 최종 생성물인 MPSN+acrylamide(AMP) (yield 89%) 공중합체를 실온에서 50시간 진공 건조시켰다.

폴리아미드의 제조는 PMDA 5.453 g(0.025 mole), MDA 4.9565 g(0.025 mole)을 각각 DMF 15 mL에 녹인다. 이것을 상온에서 질소 가스 하에 8시간 동안 자석 교반기로 교반하면서 폴리아미산을 제조하였다. 그리고 폴리아미산에 acetone 300 mL를 넣고 초음파로 30분간 처리 후 10000 rpm으로 30분간 원심분리를 하는 과정을 3회 반복하고 얻은 담황색의 폴리아미산(PA) (yield 91.3%)을 얻었다.

브롬 유도체 아미산(PAB)의 제조는 폴리아미산(PA) 2.1512 g(5.4 mmole)을 15 mL DMF에 녹이고 TEA 0.544 mL를 가한 후 질소 가스 기류 하에서  $\alpha$ -bromo isobutyryl bromide 1.24 g(5.39 mmole)을 천천히 떨어뜨리면서 상온에서 4시간 동안 자석 교반기로 반응시켰다. 이것을 methanol로 150 mL, 10000 rpm으로 30분씩 3회 정제하였으며 60 °C에서 16시간 건조시킨 후 진공건조기에서 24시간 건조시켜 담황색의 브롬 유도체 아미산(PAB) (yield 89.6%)을 얻었다.<sup>7</sup>

**중합체의 합성(PAAMP1, PABAMP1):** PA(3.3926 g) (8.2 mmol)을 DMF 15 mL에 녹이고 그 후 AMP(1.2483 g) (8.2 mmol)을 녹인 후 BPO(0.25 wt%), DABCO(0.5 wt%)를 투입 후 질소 가스기류 하에서 상온에서 3시간 반응시킨다. 이를 냉각시킨 후 methanol로 150 mL, 10000 rpm에서 30분간 3회 정제하였으며 건조는 65 °C에서 실시하여 담황색의 분말 PAAMP(yield 83.5%)을 얻을 수 있다. 같은 방법으로 160 °C에서 PAB(3.5415 g) (8.2 mmol)를 AMP(1.3 g) (8.2 mmol)와 반응시켜 담황색 분말의 PABAMP1(yield 81%)를 얻었다. PAB 중간체의 합성은 브롬유도체의 도입으로 원자 이동 라다칼 중합(ATRP)이 일어나고 DMF 등의 용매 하에서 자기 조립으로 dendrimer를 만든다고 알려져 있지만<sup>7</sup> 본 실험에서는 PABAMP1의 block 중합의 단계로 진행하였다. Scheme 1에 준비 과정을 개략적으로 요약했다.



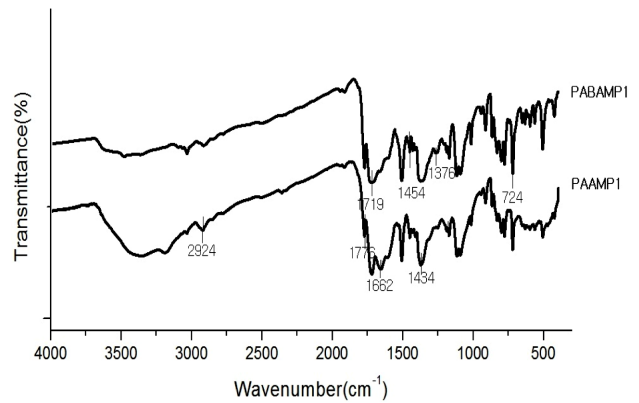
Scheme 1. Preparation procedure for PABAMP1.

**특성 분석:** X-ray photoelectron spectrometer(XPS)는 29.35 eV와 Mg K $\alpha$  line excitation source의 다기능 Thermo VG Scientific Multi Lab 2000 X-ray photoelectron spectrometer을 사용하였다. C1s의 binding 에너지(285.03 eV)를 기준으로 monochromator를 사용한 binding 에너지에 대한 분석의 해석은 대략 0.3 eV이다. Fourier transform infrared spectroscopy(FTIR)는 Perkin Elmer spectrum X FTIR spectrometer을 사용했다. 모폴로지적 관찰은 field emission scanning electron microscope(FE-SEM)인 Jeol, JEM-2100F를 사용해서 측정하였다. Acrylamide와 imide 등의 원소 분석은 macro and micro elemental analyzer(EA)인 elemental vario EL instrument로 측정하였으며, 원소 분석 결과를 계산하였다. 열분석과 열중량분석은 differential scanning calorimeter(DSC)인 Perkin-Elmer Pyris. 1, Diamond와 thermo gravimetric analyzer(TGA)인 Perkin-Elmer TGA-7 Pyris 1 system으로 측정했으며 질소 기류 하에서 승온 속도 10 °C/min로 상온에서 900 °C까지 조사하였다. 그리고 XRD는 Philips, X Pert-MPD system 등을 사용하여 시료를 분석하였다.

**결과 및 토론**

**Elemental Analysis.** 본 연구에서 bare SiO<sub>x</sub> nanoparticles, MP, AMP, PA, PAB, PAAMP1 그리고 PABAMP1의 원소 분석 결과는 Table 2에 나타내었다. 원소 분석의 결과는 Scheme 1에서 보여 주는 것처럼 PA+AMP와 PAB+AMP의 중합물인 PAAMP1와 PABAMP1의 반응 메커니즘과 일치하고 각 단위 반응에서의 수율과 실리카의 함량을 이용한 계산의 결과 중합체 PAAMP1와 PABAMP1의 아크릴아미드의 전환율은 각각 38%와 23%였다.

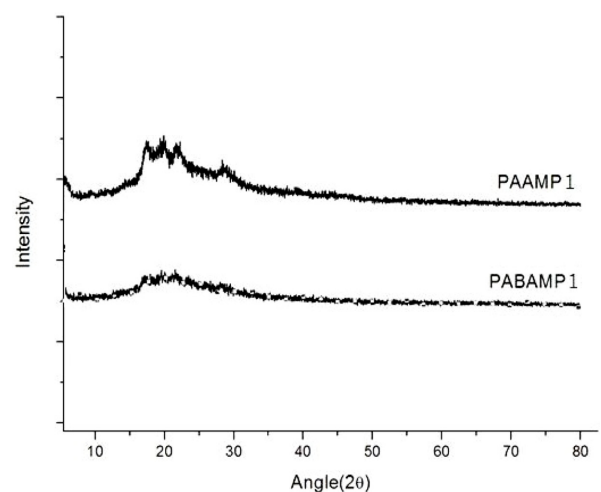
**FTIR Analysis.** Infrared spectroscopy는 MP와 AMP는 선행 연구의<sup>10</sup> 결과와 잘 일치하고 있다는 것을 보여주며 PAAMP1와 PABAMP1의 결과는 Figure 1에 나타내었다. Figure 1에서 Si-O-Si는 1079 cm<sup>-1</sup>, 말단 Si-OH 변형과  $\delta$  Si-O는 959와 464 cm<sup>-1</sup>에서, (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> 그룹, C=C 그룹은 1454,



**Figure 1.** FTIR spectra of the PAAMP1 and PABAMP1.

1627 cm<sup>-1</sup>에서 관찰되었다. 그리고 1719 cm<sup>-1</sup>에서 C-O stretching이 1376 cm<sup>-1</sup>에서 C-N stretching, 724 cm<sup>-1</sup>에서 imide ring deformation이, 1776 cm<sup>-1</sup>에서 imide의 symmetric C=O stretching, amide group은 3354 cm<sup>-1</sup>에서 N-H stretching 이, 그리고 1662 cm<sup>-1</sup>(C=O amide), 1725 cm<sup>-1</sup>에서는 imide symmetric C=O 등이 관찰되었다. 그리고 C=O 그룹과 C-O-C 그룹의 stretching 피크가 각각 1710 및 1122 cm<sup>-1</sup> 등에서 나타났으며<sup>11</sup> C-CH<sub>3</sub> 그룹의 C-H bond 피크가 1434와 1384 cm<sup>-1</sup>에서 동시에 나타났다. 이로부터 폴리아크릴아미드가 성공적으로 그래프트됨을 확인할 수 있었다. Methyl 또는 methylene 그룹의 C-H stretching 피크는 2924 cm<sup>-1</sup>에서, -N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 그룹의 C-H stretching 피크는 2855 cm<sup>-1</sup> 등에서 확인되었다. 그리고 3354 cm<sup>-1</sup> 부근의 넓은 범위에 걸쳐 OH stretching 피크가 나타났다.<sup>12</sup>

**XRD Analysis.** Figure 2에 PAAMP1와 PABAMP1의 XRD pattern을 나타내었다. 일반적으로 복합체의 결정성이나 뭉침, 층간 거리를 확인하기 위해서 X-선 회절도가 주로 많



**Figure 2.** X-ray diffraction pattern of PAAMP1 and PABAMP1.

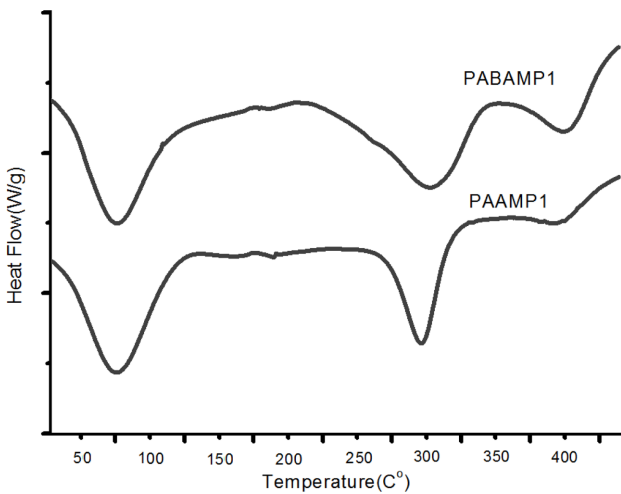
**Table 2. Elemental Analysis**

Comp./Code	C(%)	H(%)	N(%)
Bare Silica	-	1.80	-
MP	48.37	4.47	17.91
AMP	30.87	4.11	12.12
PA	58.82	3.04	7.50
PAB	56.54	2.98	7.89
PAAMP1	55.93	2.40	11.25
PABAMP1	53.00	3.64	10.23

이 이용되고 있으나 기준 물질 중 실리카 나노입자를 이용하였으므로 X선 회절도는 이의 영향을 받아  $2\theta=30^\circ$  정도까지의 특성 피크를 고려할 때 전형적인 무정형 고분자 중합체였으며 이는 DSC 결과와도 일치한다.

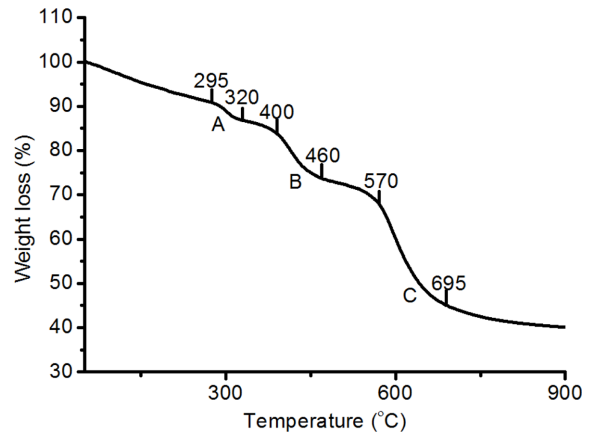
**Thermal Analysis.** DSC와 TGA를 사용하여 제조된 PAAMP1, PABAMP1의 열적 특성을 분석한 결과를 Figure 3, 4, 5, 6에 나타내었고 Table 3에 요약하였다. DSC diagram (Figure 3)에서 PAAMP1와 PABAMP1의  $T_g$  값은 1차 가열에서 3개의 값이 나타났는데  $75^\circ\text{C}$  이하의 저온부분에서 나타난 불분명한 피크를 고려해 제외하면  $275, 250^\circ\text{C}$ 의 값과  $372, 375^\circ\text{C}$ 의 높은 값을 나타냈다. 이것은 블럭 공중합체에서 조성비에 따라 가끔씩 나타나는 현상으로  $75^\circ\text{C}$  이하에서의  $T_g$ 는 실리카 입자와 MPTMS의 반응에서 실록산기를 도입하는 과정에서의 6개의 methyl기가 존재하고 있는 영향으로 생각되며  $250^\circ\text{C}$  이상의 온도에서 나타난  $T_g$ 는 아미드와 이미드의 블럭 공중합체에서 나타나는 현상으로 상대적인 유연한 구조와 강인한 구조로 인해 분자 사슬의 유연성과 자유 회전 (free rotation)의 감소로 2개의  $T_g$ 가 존재하고 있다<sup>13,14</sup>

열중량 감소 분석은 질소 기류 하에서 승온 속도를  $10^\circ\text{C}/$

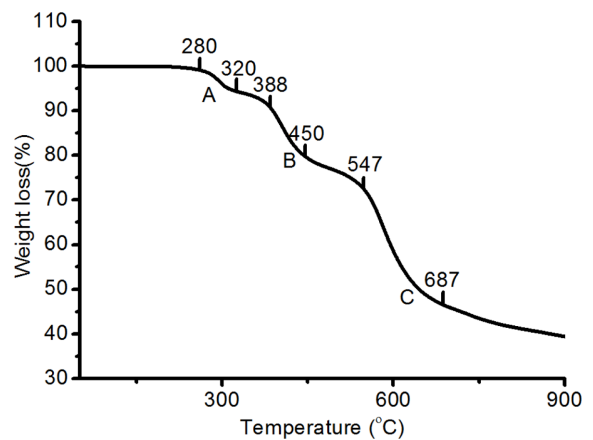


**Figure 3.** DSC thermograms of PAAMP1 and PABAMP1 with a heating rate of  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  under a nitrogen atmosphere.

min로 상온에서  $900^\circ\text{C}$ 까지 조사하였다. PAAMP1은 상온 합성에 의해 만들어진 중합물의 열중량 감소 곡선이고 PAAMP2는  $250^\circ\text{C}$ 로 열이미드화한 경우의 중량 감소 곡선이다. 그리고 PABAMP1은  $160^\circ\text{C}$ 에서 중합시켰고 이것을  $250^\circ\text{C}$ 로 열이미드화 한 중합물이 PABAMP2이다. Figure 4의 PAAMP1과 Figure 5의 PAAMP2는 온도가 상승함에 따라 3단계의 주



**Figure 4.** TGA curve of PAAMP1 with a heating rate of  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  under a nitrogen atmosphere.

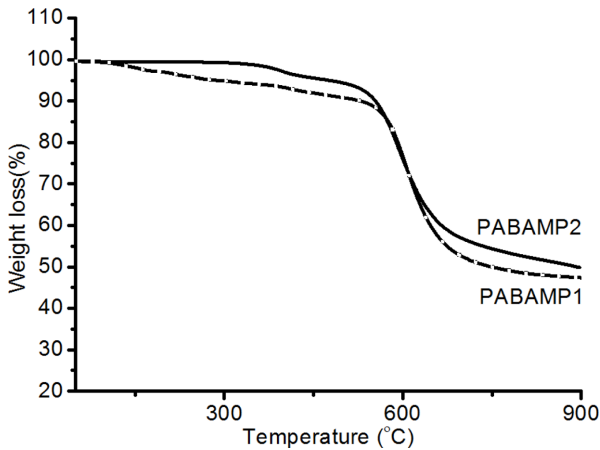


**Figure 5.** TGA curve of PAAMP2 with a heating rate of  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  under a nitrogen atmosphere.

**Table 3. Viscosities and Thermal Properties of PAAMPs and PABAMPs**

Code	$\eta_{inh}^a$	$T_g^b$	$Td_5^c$	$Td_{10}^d$	$cy_{750}^e$	$cy_{900}^f$
PAAMP1	0.515	76	154	286	42.3	39.9
PAAMP2	1.02	82	312	389	43.5	39.4
PABAMP1	0.489	78	327	540	50.5	48
PABAMP2	0.97	91	490	555	54.7	50.2

<sup>a</sup>Inherent viscosities measured at a concentration of 0.5 g/dL in NMP at  $30^\circ\text{C}$ . <sup>b</sup>Observed in DSC under  $\text{N}_2$  with heating rate  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . <sup>c</sup>5% Decomposition temperature in TGA with heating rate  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . <sup>d</sup>10% Decomposition temperature in TGA with heating rate  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . <sup>e</sup>Weight percent of the material left undecomposed after TGA at  $750^\circ\text{C}$  in  $\text{N}_2$  gas. <sup>f</sup>Weight percent of the material left undecomposed after TGA at  $900^\circ\text{C}$  in  $\text{N}_2$  gas.



**Figure 6.** TGA curves of PABAMP1 and PABAMP2 with a heating rate of 10 °C/min under a nitrogen atmosphere.

분해단계가 나타났는데 첫 번째 단계는 thermal desolubilization 단계이고 두 번째는 탈아민(thermal deamination) 그리고 마지막 단계는 열 산화(thermo-oxidation)로<sup>15</sup> 일어난 열 분해단계이다.

첫 단계 이전에 잔존한 수분 등이나 용매류 등의 감소로 이어지다 280~320 °C 정도에서의 저분자들의 이탈이 일어나고, 두 번째 단계는 388~460 °C 정도에서 탈아민(deamination)으로 아민기의 감소가<sup>16</sup> 일어난다. 세 번째 단계는 547~695 °C 사이에서 고분자물의 분해로 550 °C 이상의 PI가 분해하는 과정에서 imide화된 공중합의 주사슬이 분해하는 과정이다. 첫째 단계는 잔여 수분이나 수화물 등의 물 분자의 감소 또는 저분자 용매와의 회합성과 관계가 있으며 대부분의 이러한 물 분자 또는 용매는 자유분자 운동 상태보다 기저상태에 존재한다고 보여지며 저분자들은 고분자 사슬이나 -NH<sub>2</sub>기 즉 수소결합에 직접적으로 작용한 것으로 보인다. 두 번째 중량감소 영역은 탈아민화에 의한 아민그룹의 감소이고 이것은 이미드 곡선의 388~400 °C 정도에서 일어난다. 결합 에너지는 C-H, C-N은 414, 305 kJ/mol로 알려져 있다. 그래서 탈아미드화 온도는 아미드-이미드 중합체가 원래 이미드 중합체

보다 더 낮은 온도에서 나타난다. 3차(547 °C 이상) 영역은 547 °C < T < 695 °C에서 열분해가 일어난다. 여기서는 아미드-이미드의 주사슬이 분해하는 것으로 파라-파라 위치의 이미드 분해는 500 °C 정도이다.<sup>17</sup>

Figure 6에 PABAMP1과 PABAMP2의 TGA 곡선을 나타내었다. PABAMP2는 PAAMP1이 이미드화로 전환이 일어난 후의 곡선으로 190 °C까지 용매의 감소 후 365~430 °C와 535~690 °C의 범위에서 다음과 같은 반응이 일어난다. PABAMP1이 열이미드화 함에 의해 PABAMP2로 나타난 곡선이 535~690 °C 범위에서 단순한 분해 단계만 보여주고 있는 것이다. 이것은 이미드의 phenyl 그룹이 amide의 aliphatic 그룹보다 열에 더 안정한 것을 보여주고 있는 것이다. PABAMP2의 아미드기는 365~430 °C 범위에서 분해가 일어나고 535~690 °C 범위에서 이미드기의 주사슬의 분해가 일어나며 750 °C에서도 원래 중량의 54.7%까지 남아있는 것으로 나타났고 900 °C까지 잔존량이 50.2%로 4.5% 정도의 감소가 나타났으나, PABAMP1은 이 온도 범위에서 1.5% 정도의 중량 감소뿐이었다. 750 °C에서의 잔존량은 Table 3에 나타내었다. 10% 무게 감소시의 Td<sub>10</sub>은 PABAMP2가 555 °C로 탁월한 열안정성을 보이고 있다.

Table 3에서 PAAMP1과 PABAMP1을 300 °C에서 열처리한 PAAMP2과 PABAMP2을 비교해보면 Td<sub>5</sub>와 Td<sub>10</sub>에서 열이미드화에 의해 열안정성이 확실히 나타났음을 잘 보여주고 있다.

X-선은 고 에너지 전자의 감속에 의해서 또는 원자 내부 궤도함수 전자가 전자전이할 때 발생하는 짧은 파장의 전자기 복사선이다. 개개 피크의 binding 에너지에서 XPS spectrum 변화는 특이한 화학물의 종류를 나타낼 수 있다.

본 연구에서 기본 합성 물질인 PA, AMP, PAB에서 PAAMP1, PABAMP1으로 그래프트 중합시킨 결과를 Figure 7에 나타내었으며 PA, AMP, PAB spectra를 각각 원소별로 보면 AMP는 104.10 eV에서 Si(2p)가, 531.62 eV에서 O(1s)가, 285.03 eV에서 C(1s)가, PA는 각각 105.1, 532.37, 285.15 eV, PAB는 105.61, 532.46, 285.20 eV에서 Si(2p), O(1s), C(1s)가 나타났다. 그리고 AMP에서 N(1s)가 399.66 eV

**Table 4.** Surface Compositional Data from XPS

Samples	XPS analysis (at%)				
	O1s	C1s	Si2p	N1s	Br3d
Bare Silica	44.70(532.45 eV)	20.77(284.75 eV)	30.91(103.37 eV)	-	-
MP	50.08(534.14)	25.16(284.21)	24.62(105.05)	-	-
PA	19.65(532.37)	72.81(285.15)	1.01(105.10)	6.46(400.46)	-
PAB	19.04(532.46)	72.58(285.20)	1.06(105.61)	6.54(400.54)	0.78(68.63)
PAAMP	18.01(532.05)	69.21(285.05)	1.91(104.69)	10.81(400.37)	-
PABAMP	19.13(531.98)	69.69(284.80)	2.85(104.58)	8.23(400.13)	-

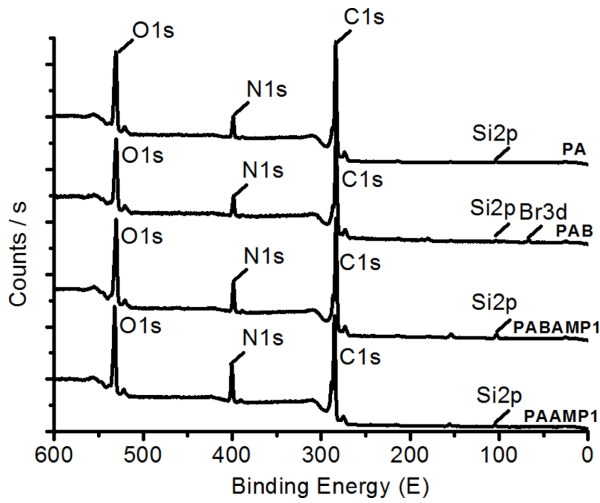


Figure 7. XPS Spectra of the block copolymers compared to PA-series.

에서 나타났고 C와 N의 표면 원소 함유량은 54.41와 16.86%로 증가되어 AA 단량체가 그래프트 중합됨을 확인시켜 주고 있다. 또한 Figure 8은 PAB의 표면 원소 함유량에서 Br(3d)가 68.63 eV에서 0.78% 검출된 것은 브롬유도체가 PAB에서 말단기에 중합된 것을 확인할 수 있었고 PABAMP1에서도 약하게 존재함이 확인되었다.

브롬유도체는 원자이동라디칼중합(atomic transfer radical polymerization: ATRP)의 개시제로 폴리아미드 말단에 반응하여 폴리아미드와의 그래프트 중합을 XPS 데이터에서 확인하였다.

PAMP, PAAMP1, PABAMP1는 각각 PA+MPSN, PA+AMP, PAB+AMP의 블록 공중합체로 N(1s)가 PA에서의 6.46%, PAB에서 6.54%가, MP 도입으로는 3%, 1.22%로 각각 감소하였으나 AMP 도입으로는 10.81, 8.23%로 증가하여 amide기의 공중합이 확인되었으며 이러한 데이터는 <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C-NMR에서도 확인되었고 IR spectra에서도 확인되었다. 그리고 이러한 공중합과정에서 PABAMP에 Br(3d)가 아주 약하게 나타난 것은 고리화 촉매인 3차 아민계 화합물인 DABCO를 사용했을 때 Br 유도체가 일부 저분자화하여 해리된 것으로 IR spectra에서도 거의 나타나지 않았다. 기본적인 사항은 Table 4에 나타내었다.

**Solubility.** 본 실험에서 PA계(PA, PAB, PAAMP1, PABAMP1)의 용매에 대한 용해도를 조사하였으며 그 결과를 Table 5에 나타내었다. 일반적으로 폴리아미드-아미드산이나 폴리아미드산은 DMF, DMAc, NMP, THF 등의 극성 용매에는 잘 녹는 편이다. 그러나 이미드화 후에는 아주 강한 극성 용매에만 녹을 수 있다. PA와 PAB 등의 용해도는 일반적인 폴리아미드-이미드와 유사하게 나타났으나, 이미드화 후에는 황산과 같은 아주 강한 극성 용매만 선택적으로 녹아 사용에

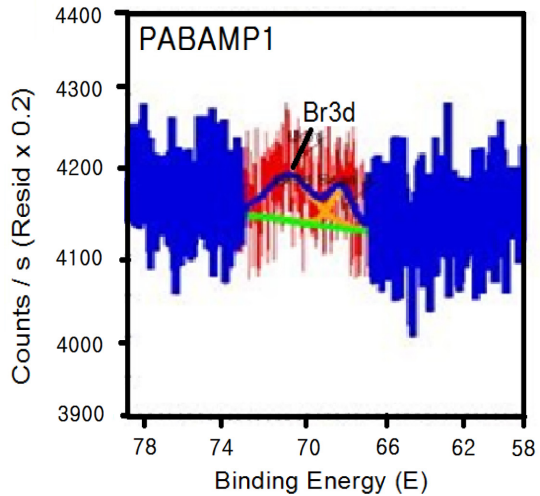
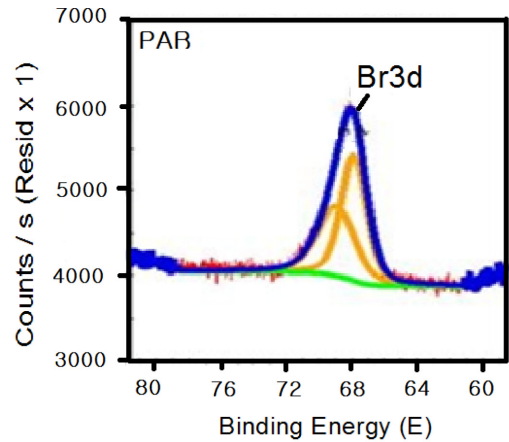


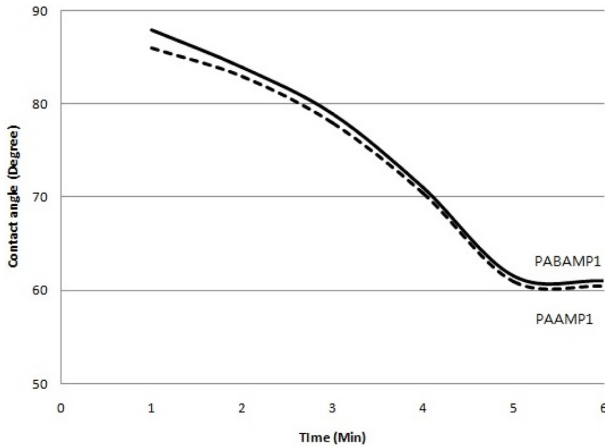
Figure 8. XPS Br3d spectra of PAB and PABAMP1.

Table 5. Solubility of Polymers in Various Organic Solvents

Solvent	PA	PAB	PAAMP1	PABAMP1
DMF	S	S	I	I
DMAc	S	S	I	I
DMSO	S	S	I	I
THF	S	S	I	I
NMP	S	S	PS	PS
Toluene	I	I	I	I
n-Hexane	I	I	I	I

S: Soluble, PS: Partially soluble or swelling, I: Insoluble.

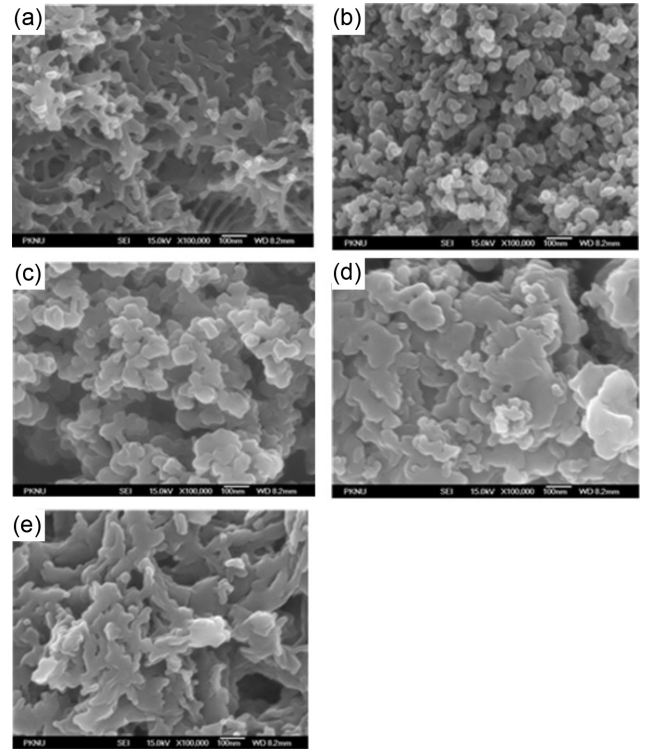
제한을 받는다. 그러나 본 연구에서 행한 경우 PAAMP1나 PABAMP1 둘 다 이러한 용매에는 일부 녹는 현상을 보였다. 이는 폴리아미드산의 합성시 산 무수물과 디아민 둘 다 파라 위치에 있는 PMDA와 MDA를 사용하여 일어난 현상으로 산 무수물과 디아민 둘 다 파라 위치에 놓인 경우 T<sub>g</sub>와 용점도



**Figure 9.** Transient contact angle measurements for the PAAMP1 and PABAMP1.

폴리이미드 계열에서 가장 높은 값을 나타내는 것과 같은 이유이다. 그리고 폴리아미드 부분의 용해도 차이가 분자 내 microstructure 및 segment의 sequence 분포에 영향을 미친 것이라고 추정된다.<sup>18</sup> 본 연구에서도 DMF, NMP 등에 따라 녹거나 팽윤하는 현상을 관찰할 수 있었다. 또한 접촉각<sup>19</sup> 실험으로 DMF에 녹인 PAAMP1, PABAMP1 필름에 물방울의 접촉각을 시간별로 측정한 실험의 결과를 Figure 9에 나타내었다. 처음 85~88°의 접촉각이 5분 정도까지는 63~65°로 감소하는 현상이 관찰되었으며 그 후 일정하게 유지되었다. 이는 용매에 녹는 과정에서 일부 용매가 PAAMP1 등과 용매화가 이루어지고 이미드의 강한 흡습성과 연관성을 보이고 있다고 생각되고 공중합체의 말단부분에 실록산기가 용해도에 영향을 끼쳤다고 생각되며 10% 열중량 감소에서도 그 영향이 나타난다고 보여진다.

**SEM Analysis.** 모폴로지적 관찰은 전자현미경을 통하여 살펴보았다(Figure 10). AMP는 실리카 나노입자에 실록산기를 도입하고(MPSN) 아크릴아미드를 블럭 공중합시킨 중합체로서 입자의 크기가 50 nm 이하로 나타났으며, 실리카 나노입자의 응집을 억제하고 잘 분산된 상태에서 공중합이 일어난 것이 확인되었으며 여기에 폴리아미드(PA)과 말단에 브롬기로 치환된 폴리아미드산(PAB)과의 공중합체 PAMP, PAAMP1, 그리고 PABAMP1 등은 각각 서로 상이한 패턴을 보이고 있다. 폴리아미드산과의 블럭 공중합은 폴리아미드산과는 달리 분산성을 보이면서 블럭 공중합된 양상을 보이고 있다. PAAMP1은 층층이 쌓여있는 판상구조로 공중합된 모양이고 PABAMP1은 길쭉한 모양을 나타내면서 층층이 쌓여있는 판상 구조를 보이고 있다. 이것은 PABAMP1이 말단에 브롬기를 도입하고 ATRP 반응에 의하여 AMP를 공중합시킨 결과로 보이며 Scheme 1에서 보여주는 바와 같이 잘 일치하고 있다.



**Figure 10.** SEM images of (a) PA; (b) AMP; (c) PAMP; (d) PAAMP1; (e) PABAMP1.

## 결론

본 연구에서는 주 사슬에 아미드기의 도입보다는 말단에 아미드기를 도입하였으며, 아미드기가 포함된 개질화된 실리카 나노입자인  $\gamma$ -mercaptopropyl modified silica nanoparticles (MPSN=MP)에 acrylamide 단량체를 공중합시켜 MPSN+polyacrylamide(AMP)를 합성하였고 폴리아미드 유도체를 3차 아민계 화합물인 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane를 이용하여 공중합시켜 합성된 폴리아미드-이미드의 열적 성질 및 물리적인 특성을 검토하였다.

표면 분석 결과인 XPS를 통하여 N1s가 PA에서 6.46%, PAB에서 6.54%가, MP 도입으로는 3, 1.22%로 각각 감소하였으나 AMP 도입으로는 10.81, 8.23%로 증가하여 amide기의 공중합이 확인되었으며 단위체 합성(MP, AMP, PA, PAB, yield 89~93%)과 DABCO를 이용한 중합체의 합성(PAAMP1, PABAMP1, yield 83.5%, 81%)을 EA, FTIR, TGA, XPS, XRD, SEM 등을 통하여 이미드화의 공중합체를 확인하였다. XPS 데이터에서 PAB의 Br(3d)가 68.63 eV에 중합된 것이 확인되었고 PABAMP1에서도 약하게 존재함이 확인되었다. 용매에 대한 용해도 조사에서 공중합체의 강인한 이미드기와 말단 부분의 실록산 세그먼트가 용해도에 영향을 끼쳤으며 극성 용매인 NMP에서 용매화 현상으로 접촉각이 85~88°에



서 63~65°로 감소하여 파라-파라 위치의 이미드 공중합체에 서도 강한 흡습성을 보이고 있음을 확인하였고 이로 인해 공업적으로 많은 분야에 적용할 수 있음을 보여주고 있다.

## 참 고 문 헌

1. E. Y. Lee, T. S. Hwang, and J. D. Nam, *Polym. Korea*, **36**, 448 (2012).
2. J.-G. Liu, X.-J. Zhao, H.-S. Li. Fan, and S.-Y. Yang, *High Perform. Polym.*, **18**, 851 (2006).
3. M. P. Stevens, *Polymer Chemistry an Introduction*, 3rd Ed., Oxford University Press Inc., New York, p 106 (1999).
4. J. M. Margolis, *Engineering Thermoplastics*, J. M. Margolis, Editor, Marcel Dekker Inc., New York, Editor, p 315 (1985).
5. R. Yokota, S. Yamamoto, S. Yano, T. Sawaguchi, M. Hasegawa, and R. Sato, *High Perform. Polym.*, **13**, S61 (2001).
6. J. E. Han, B. K. Jeon, B. J. Goo, S. H. Cho, S. H. Kim, K. S. Lee, Y. H. Park, and J. Y. Lee, *Polym. Korea*, **33**, 91 (2009).
7. A. Halim, P. A. Gurr, A. Blencowe, G. Bryant, S. E. Kentish, and G. G. Qiao, *Polymer*, **54**, 520 (2013).
8. M. Ghosh and K. L. Mittal, Editors, *Polyimides: Fundamentals and Applications*, Marcel Dekker, NewYork, 1996.
9. Cheil Industries Inc., Korea Patent, WO2013085153A1 (2013).
10. J. H. Min and S. K. Min, *Appl. Chem. Eng.*, **21**, 34 (2010).
11. Y. Yang and Y. Dan, *Colloid Polym. Sci.*, **281**, 794 (2003).
12. S. Park, S. Chae, J. Rhee, and S. J. Kang, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **31**, 2279 (2010).
13. M. Niwa, S. Nagaoka, and H. Kawakami, *J. Appl. Polym. Sci.*, **100**, 2436 (2006).
14. T. P. Bender and Z. Y. Wang, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **38**, 3991 (2000).
15. I. Honma, O. Nishikawa, T. Sugimoto, S. Nomura, and H. Nakajima, *Fuel Cells*, **2**, 52 (2002).
16. J. A. Dean, *Lange's Handbook of Chemistry*, McGraw-Hill Professional, USA, 1999.
17. S. Y. Ha, B. K. Oh, and Y. M. Lee, *Polymer*, **36**, 3549 (1995).
18. M. Y. Jin, H. G. Jung, K. Y. Choi, and C. H. Yoon, *Polym. Korea*, **21**, 973 (1997).
19. Y. Kano and S. Akiyama, *Polymer*, **34**, 376 (1993).