Polymer(Korea) Vol. 18, No. 4, pp 552-558 (1994)

방향족 및 지방족계 Copolyamide의 합성과 접착력 연구

이 광 복 · 김 양 국†
금성전선 연구소 고분자 연구실
(1994년 6월 2일 접수)

Synthesis and Adhesive Characteristics of Aromatic-Aliphatic Copolyamides

Kwang Bok Lee and Yang Kook Kim†
Polymer Laboratory, Gold Star Cable Research Institute Anyang 430-080, Korea
(Received June 2, 1994)

요 약: 지방족 및 방향족계 단량체로 부터 접착력을 지닌 copolyamides를 용액중합에 의해 합성하였다. 각기 다른 isocyanate/carboxylic acid 몰비를 가진 단량체 혼합물로부터 반응조건에 따른 polyamides의 중합 행태를 비교 분석 하였다. 중합체의 T_g를 비롯한 물리적 성질을 조사하기 위해 지방족과 방향족계 단량체의 혼합몰비를 달리하여 공중합을 행하였으며 아울러 접착력과 분자량과의 상관관계를 나타내었다. 분자사슬의 entanglement에 의한 물리적 효과와 열처리 단계에서 화학반응에 의한 가교결합이 융착형 polyamides의 접착력에 미치는 영향이 논의 되었다.

Abstract: Aromatic-aliphatic random copolyamides were synthesized by using solution polymerization for the adhesive application. Various mole ratios of diisocyanates versus carboxylic acids were employed to investigate the stoichiometric effect on polymerization behaviour such as molecular weight distribution, viscosity changes. Glass transition temperatures of copolyamides from combinations of aromatic and aliphatic compoundes were in the range of 118℃-167℃ and relationship between T_g and adhesive strength was described. Adhesive effect of physical force and cross-linking resulted from molecular entanglement and chemical reaction, respectively, on hot-melt polyamides were discussed.

서 론

융착용 수지는 접착력을 지닌 thermoplastic polymer로서 polyamide계와 polyester계 수지가 응용되고 있다. Polyamide계 수지는 주로 electronic device, electric coil, TV diffraction yoke 등에 넓게 사용되고 있으며 특히 magnet wire를 성형하고 유지시키는 기능을 하는 enamel varnish의 base resin으로서 그 용도가 증가 추세이다. Enamel用 융착형 수지는 종래의 함침(impregnating) varnish 보다 사용이 간편하고 내열성이 우수하여 일정형태를 갖춘 전선 가공체에 통전을 시키거나 열풍처리하여 짧은 시간에 wire 피막간의 접착력을 부여하게 된다.

Polyamide계 수지는 self-bonding용 수지로 먼저 개발되었던 epoxy 또는 polyvinyl butyral (PVB) 수지보다 고온 접착력이 우수한 것으로 알려져 있다.[1,2]

열가소성 type인 polyamide계 또는 PVB계 수지는 열경화성 type의 epoxy계 수지에 비해서 재연화(resoftening) 온도가 낮은 반면에 열처리조건이 까다롭지 않으며 비교적 낮은 온도에서 융착이 가능하다.

자기융착 수지로서 polyamide의 합성 과정은 우

선 지방족과 방향족 단량체의 비율을 조절하여 중합수지의 물리적 성질을 조절하게 되며 그밖에 분자량, 유리전이온도, 말단기 성질 및 첨가제 선택 등이 최종 접착력을 최적화 하기위한 열처리조건에 적합하게 설계된다.

본연구에서는 자기융착 수지로서 갖출 적절한 물성과 화학적 성질을 탐색하기 위하여 단량체 조성비의 변화에 따른 중합속도와 중합도를 점도 측정을 사용하여 살펴 보았으며 아울러 지방족, 지환족 및 방향족 단량체의 조성비를 달리하여 중합된 수지의 유리전이온도와 접착력 과의 상관관계를 조사하였다.

단량체 조성비에 따른 중합수지의 말단기 성질이 화학적 안정성에 미치는 영향과 chain extender 또는 가교제 증감에 따르는 접착력의 변화를 살펴봄으로써 접착력 형성과정을 비교 분석 하였다.

실 험

시 약. 중합 단량체로 사용한 terephthalic acid (TPA), sebacic acid(SBA), toluene diisocyanate(TDI)는 일본 Junsei 社의 1급 시약이며 diphenylmethane-4,-4′-diisocyanate(MDI)와 Isophorone diisocyanate(IPDI)는 각각 동경화성, Hüls 社의 1급 시약을 정제 없이 사용 하였다. 촉매로 쓰인 2-methylimidazole(99%)은 Aldrich社제 시약이며 용매와 희석제로 쓰인 N-methyl-2-pyrrolidone(NMP)과 m-cresol은 일본 Junsei社의 1급 시약 이었다. 가교첨가제로 쓰인 phenol blocked isocyanate는 강남화성社의 TK-8를 사용 하였다.

Isocyanate 단량체들은 사용하기전 ASTM D-1638에 의거 하여 NCO 함량을 측정 하였으며 그외 시약들은 별도의 정제없이 사용 하였다.

가교첨가제로 사용된 TK-8은 2-ethyl-2-(hydroxymethyl)-1,3-propanediol 1mol과 TDI 3mol 및 phenol 3mol을 각각 반응시켜 만든 isocyanate adduct이다.[3] 이는 isocyanate 작용기을 일차적으로 보호 하고 필요에 따라 재생 시켜 반응에 이용 하는 목적으로 만들어 졌으며, isocyanate generator 또는 masked isocyanate 라고한다.

중 합. 1 ℓ의 4구 플라스크에 101g(0.494몰)의 SBA, 41.5g(0.247몰)의 TPA, 44.95g (0.252몰)의 TDI, 66.05 g (0.252 몰)의 MDI, 57.38g (0.252몰)의 IPDI를 500ml의 NMP에 함께 혼합하여 반응 혼합물의 NCO/COOH 값이 1.02가 되게 하였다.

혼합물을 교반기로 저어주면서 80℃까지 승온시켜서 투명한 액상 혼합물을 얻는다.

다시 반응조를 가열하여 시간당 10℃씩 올려서 내부온도가 180℃에 이르게 하여 3시간동안 유지시킨후 반응을 종결하였다. 갈색의 투명한 혼합물을 메탄올에서 2회 반복하여 침전시킨뒤 정제 하였다. 항온수조에서 측정된 고유점도는 30℃에서 0.82[dl/g]이었다.

이상과 같은 방법으로 반응 혼합물의 NCO/COOH 값을 변화시키면서 중합한 수지의 단량체 조성과 고유점도 값을 Table 1에 나타내었다.

특성 분석. 적외선 흡수 분광기는 Bruker 社의 IFS 120 HR를 사용하였고 시료는 DMF에 녹여 필름 상으로 만들어 분석하였다. NMR 분광분석은 용매로서 DMF-d_6를 사용 하였으며 기기는 미국 Jeol社의 모델 EX-90으로 분석 하였다.

점도값은 침전으로 정제시킨 중합시료의 농도를 0.5 [g/dl]로 만든다음 30℃ 항온 수조에서·우벨로우드 점성도계를 사용하여 측정 하였다.

평균 분자량 및 분자량 분포는 Water社의 GPC (gel permeation chromatography) 150-C ALC를 이용하여 측정 하였으며 용매는 tetrahydrofuran(THF)를 사용 하였다.

열적 특성을 조사하기 위해서 DSO(differential scanning calorimetry)는 DuPont 910 system을 사용 하였으며 승온속도 10℃/min로 하였고 분위기는 질소 기류 속에서 측정 하였다. TGA(thermal gravimetric analysis)는 DuPont 951 system을 사용 하였으며 승온속도는 10℃/min로 하였고 분위기는 질소기류 속에서 측정 하였다.

Table 1. Polymerization Condition

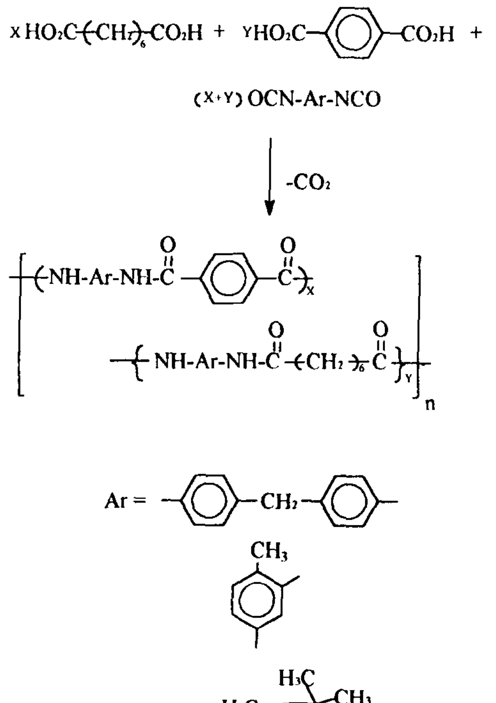
Polymerization code	Reaction materials					Reaction condition		Mole ratio %		η(dl/g)
	SBA (gmol)	TPA (gmol)	TDI (gmol)	MDI (gmol)	IPDI (gmol)	Temp.(℃)	Time(hr)	NCO/COOH	Catalyst (gmol)	
Ⅰ	101.00 (0.494)	41.50 (0.247)	43.10 (0.242)	61.90 (0.236)	55.00 (0.242)	180	14.5	0.97	6.10(0.074)	0.3515
Ⅱ	101.00 (0.494)	41.50 (0.247)	43.03 (0.247)	64.72 (0.247)	56.23 (0.247)	180	15.5	1.00	6.09(0.074)	0.5746
Ⅲ	101.00 (0.494)	41.51 (0.247)	44.94 (0.252)	66.05 (0.252)	57.38 (0.252)	180	14.0	1.02	6.42(0.078)	0.8245
Ⅳ	101.02 (0.494)	41.50 (0.247)	46.35 (0.260)	68.13 (0.260)	59.20 (0.260)	180	13.5	1.05	6.41(0.078)	1.1497

접착력 측정방법은 다음과 같다. 상기의 과정을 통해 준비된 고분자 용액을 0.9mm의 Cu wire에 일정두께로 도포한 다음 120℃ oven에서 2분 동안 처리한후 GSC Spec.에 따라 맨들경이 8mm인 봉에 10회 감은 다음 주어진 조건에서 열처리 시킨다. 그후 UTM(Instron 6022)로 상온에서 cross head speed 500mm/min로 당겨 wire가 2/3 풀렸을때 평균값을 측정 하였다.

결과 및 고찰

중 합. Scheme I.에서 나타낸 바와 같이 고온하에서 aromatic isocyanate, alicyclic isocyanate, aliphatic acid 및 aromatic acid의 축합반응으로부터 생성되는 polyamides는 중합조건에 따라 다양한 물리적 성질을 보인다.[4,5]

Table 1은 isocyanate 단량체와 carboxylic acid 단량체의 몰비 및 반응 조건에 따른 중합체의 물성을 나타내었다. 일반적으로 축합 중합반응물의 두 작용기 몰비가 1:1일 때 가장높은 중합도를 나타내지만 isocyanate기를 포함하는 반응 혼합물은 isocyanate 몰비가 다소 큰 값을 가질때 점도가 높은 반응 생성물을 얻는다. 반응 말기에 추가적인 분자량 증가는 isocyanate기의 높은 반응성으로 인한 중축합 반응외에 고온에서의 dimerization 또는 acyl urea 형성등의 부반응에 기인하는 것으로 생각된다.[6,7] Isocyanate 몰비가 1.05 보다 과량으로 사용된 반응 혼합물 에서의 중합은 반응말기에 gelation이 관찰 되었다.



Scheme I. Synthesis of copolyamide from TPA, SBA, TDI, MDI and IPDI.

Fig. 1에서 보는 바와 같이 isocyanate 단량체의 사용 몰수가 acid 단량체의 몰수 보다 클수록 생성 중합체의 점도 값은 일정수준에 도달한후 중

합온도 상승과 함께 급격히 증가함을 볼수 있다. 반면 acid계 단량체의 몰비가 상대적으로 큰 반응물에서는 일정수준의 점도 값에 도달한 이후에는 중합온도의 상승에 따른 점도의 현저한 변화를 볼 수 없다. 몰비가 1:1인 경우에는 중합온도에 따라 점도 값이 완만하게 증가하다가 일정값에 접근 하였다.

Characterization. 합성된 수지의 FT-IR spectrum을 Fig. 2에 나타내었다. 3300cm^{-1} 부근에서의 강한 N-H stretching peak가 보이며 2926 cm^{-1}, 2855cm^{-1}에서는 지방족 C-H stretching band 및 3100cm^{-1} 부근에 방향족 C-H stretching band가 각각 관찰되었다. 1650cm^{-1}의 강한 흡수띠는 amide의 carbonyl stretching peak로 보이며 아울러 1601cm^{-1}의 amide Ⅱ 흡수띠와 1530 cm^{-1}의 방향족 C=C 신축진동 peak로서 aliphatic-aromatic copolyamide의 주요한 작용기를 확인 할수 있었다.

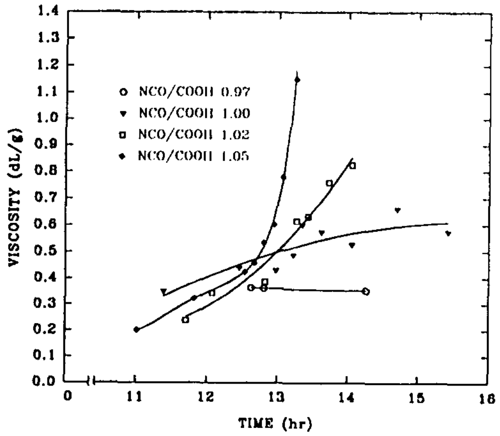
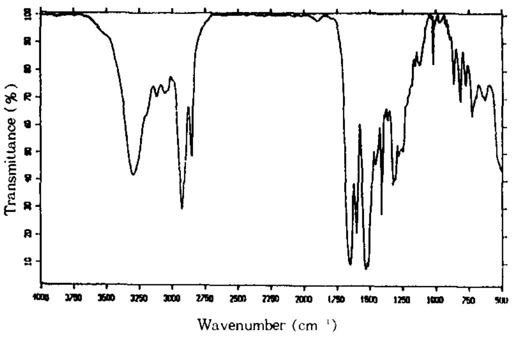


Fig. 1. Inherent viscosity vs. reaction time by polymerization at 180℃.



Fib. 2. FT-IR spectrum of copolyamide.

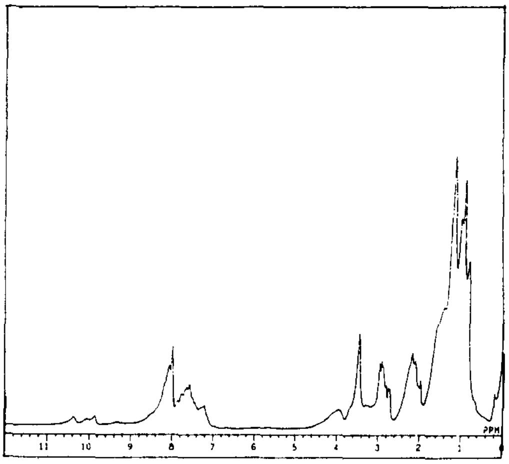


Fig. 3. ^{1}H NMR spectrum of copolyamide.

Fig. 3에서 ^{1}H NMR spectrum을 나타 내었다. 사용된 화합물의 몰수로 부터 지방족 수소와 방향족 수소수의 비를 계산한 값은 3.4이었다. NMR 상에서 δ값이 0.5~4ppm 사이에 나타난 지방족계 수소의 integration과 δ값이 7~8.5ppm의 사이에 보이는 방향족계 수소의 integration과의 비는 3.5로서 사용된 화합물의 몰수로 부터 계산한 이론적 수소비 값과 근사하게 나타나고 있다. δ값이 9~10 ppm 부근의 peak는 amide 수소 및 미반응 말단기로 부터 기인하는 것으로 믿어진다.

중합수지는 DMAc, DMF, NMP 등 amide solvent에 높은 용해도를 나타내었으며 m-cresol과 xylenol 혼합물에도 용해도를 보였다.

그러나 방향족계 조성이 증가 할 수록 전반적인 용해도가 감소하였으며 방향족 조성몰비가 70% 이상에서는 고온하의 NMP용매 중에서도 거의 녹지 않았다.

중합된 copolyamide의 분자량과 분자량분포를 GPC로 조사하였다.

Fig. 4와 Table 2는 단량체들의 NCO/COOH 몰비값을 달리하여 중합 했을때 수지 분자량의 크기와 분자량분포를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 사용된 isocyanate계 단량체의 몰비가 작을수록 중합 수지의 분자량이 낮은 값을 보였으나 분자량의 분포는 좁게 나타났다.

NCO/COOH 몰비가 1보다 큰 단량체 혼합물에서는 전체 평균 분자량의 크기가 증가 했을 뿐만아니라 고분자 영역이 shoulder 형태로 분리되어 나타났다.

Fig. 1에서도 나타난 것과 같이 이는 과량의 isocyanate로 인한 고온에서의 추가적인 부반응에 기인한 것으로 추측된다.

중합체의 성질. 중합된 수지의 유리전이온도(T_g)를 열분석기를 이용하여 측정 하였다.

중합수지의 T_g는 수지자체의 기계적 성질은 물론 접착력과 관련하여 중요한 의미를 갖는다.[7] Fig. 5는 방향족 단량체 함량과 가교제량을 변화시키면서 그에 따른 T_g 값의 변화를 조사한 것이다. 즉 중합코드Ⅲ에서, NCO/COOH 몰비 값을 동일하게 유지하면서 방향족계 단량체인 TDI, MDI 및 TPA 사용량을 일정비율로 동일하게 감소 시켜 합성한 수지 50g에 대하여 가교제를 혼입 하였다. Copol-yamide의 T_g는 방향족 성분이 증가 할수록 그값이 상승하는것으로 알려져 있다.[4] 본연구 에서도 방향족계 단량체 함량이 증가 하면서 T_g의 증가를 볼 수 있다. 융착 수지의 접착력을 높이기 위하여 종종 가교제를 혼입하는데 이때 열처리후 수지의 T_g가 증가함을 볼수 있으며 특히 지방족 함유량이 큰 경우의 수지에서 가교제에 의한 T_g 증가 효과가 현저하게 나타 난것을 볼수 있다.

사용된 가교제는 TDI에 active hydrogen comp-

Table 2. Molecular Weight Averages and Molecular Weight Distributions of Copolyamides

mole ratio% 중합 code	NCO/ COOH	$\overline{M}w$	$\overline{M}n$	Dispersity ($\overline{M}n/\overline{M}w$)
Ⅰ	0.95	18069	14416	1.25
Ⅱ	1.0	24784	18996	1.30
Ⅲ	1.02	36937	14809	2.49
Ⅳ	0.05	41277	15814	2.60

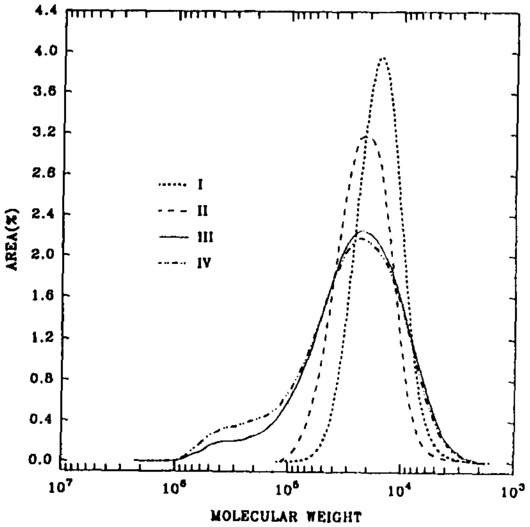


Fig. 4. GPC diagrams of copolyamides.

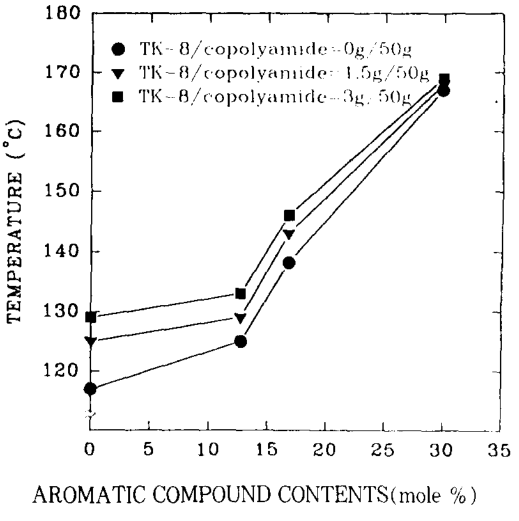


Fig. 5. Plot of glass transition temperature against aromatic compound contents in copolyamides polymerized on the condition Ⅲ.

ound(phenol)로 blocking 시킨 것이다. 고온(150 ℃~200℃)에서 dissociation 하여 isocyanate기가 재활성화되며 수지 혼합물에서 가교제 또는 cha-in extender로서 역할을 하게된다.[8]

Fig. 6은 각기 다른 NCO/COOH 몰비를 가진단량체 혼합물로 부터 중합된 수지의 TGA curve를 나타낸 것이다. 5% 중량감소를 기준으로 할때 중합 code I의 수지는 365℃에서 그리고 II, III의 수지는 대략 380℃에서 같은 정도의 중량감소를 보였으나 중합 code IV의 수지는 393℃에서 5% 중량 감소를 나타냄으로써 NCO/COOH의 몰비가 1보다 클수록 다소 높은 내열성을 가진것을 보여주고 있다. 이는 미반응의 작용기가 추가적 부반응을 통해 사슬간 network 구조를 이루어 일시적인 열안정성을 보인 것으로 생각된다.

수지의 접착력. 중합 code III의 조건으로 부터 각기 다른 점도를 가진 중합수지를 취하여 접착력을 측정 하였다. Fig. 7은 융착수지의 접착력이 사용수지의 분자량에 비례하는 것을 보여주고 있다. 즉 접착표면에서 분자사슬간의 entanglement 효과가 융착수지간의 물리적 결합력에 기여하는 것으로 판단된다. 이러한 물리적 결합력에 의한 접착력은 열처리 조건에 영향을 받을 뿐 아니라 재연화(resoftening) 온도가 열처리 온도와 차이가 크지 않다. 재연화 온도는 실제 작업시 용융온도와 관련하여 접착 내열성의 척도가 되므로 열처리 온도 보다 높은 수준의 값이 요구된다.[9]

순수한 물리적 entanglement 이외의 화학적 반응으로 부터 결과하는 화학결합을 유도하기 위해 종종 가교제 또는 chain extender 일정량을 수지와 함께 쓰기도 한다.[10] 이 경우에는 사용된 가교제가 수지의 coating이나 diluting 등의 가공과정에서 수지의 접착력을 부여하기 위한 열처리 공정 전에 미리 반응할 가능성이 있으므로 가공상의 주의가 요구 된다. 미리 반응해 버린 수지 조성물은 T_g의 추가 상승을 유발하므로 열처리 조건을 재수정 해야하며 접착력의 저하를 가져오기 때문이다.

Fig. 8은 중합코드 III에 의해 합성된 수지 50g

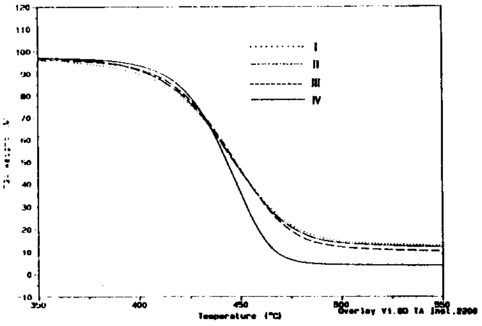


Fig. 6. Thermogravimetric analysis curves of copolyamides.

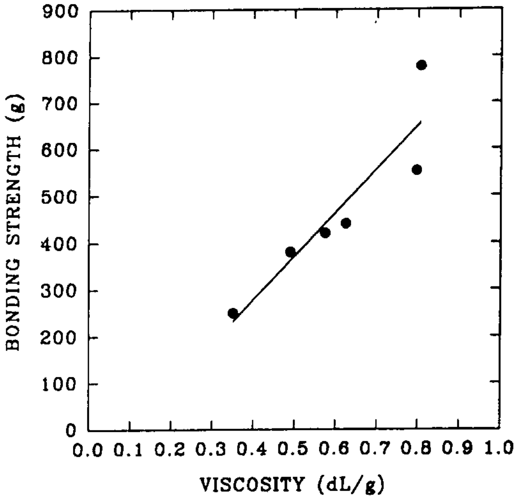


Fig. 7. Plot of adhesive strength vs. molecular weight.

에 대하여 열처리 온도와 가교제 사용량에 따른 접착력의 변화를 도식화한 것이다. 대체적으로 고온 열처리 조건에서 높은 접착력 수준을 보였으며 가교제가 일정수준 이상 혼입되면 오히려 접착력이 감소하는 경향을 보여준다. 이는 과량의 가교제가 미반응의 저분자 형태로 잔류하여 일종의 이형제 역할을 한것으로 추측된다.

Blocked isocyanate 계열의 가교제는 masking에 사용되는 활성수소 화합물과 모제인 isocya-nate에 따라 넓은 해리온도 영역을 나타내므로

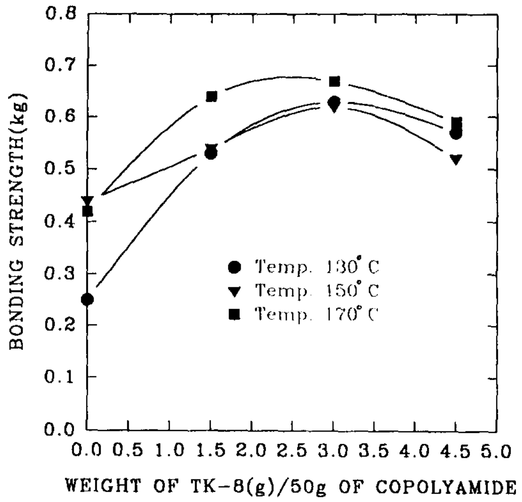


Fig. 8. Adhesive effect of cross-linking agent at various temperatures.

가교제의 다양한 선택에 의한 접착력 변화에 대한 연구가 진행중이다.

결 론

Diisocyanate와 diacid로 부터 합성되는 polyamide의 중합은 NCO/COOH 몰비가 1 보다 작은 경우에 중합속도가 완만하게 증가 하면서 일정수준의 분자량값에 접근 하는 반면 NCO/COOH 몰비가 1 보다 커짐에 따라 현저한 속도 증가와 분자량의 성장을 가져 왔다. 혼합몰비가 1.05 보다 큰 경우의 중합에서는 반응물의 gel화가 일어 나므로 적절한 중합속도와 함께 혼합몰비의 조정이 요구 되었다. 일정수준의 기계적 강도와 접착력이 요구되는 polyamide계 융착용 수지는 방향족계 단량체의 혼합비의 증가와 함께 T_g 값이 증가했으나 용해력이 크게 감소 할뿐 아니라 높은 열처리 온도가 요구 되었다.

대체로 분자량의 증가에 따라 접착력수준은 증가하였으나 blocked isocyanate계 가교제를 사용한 경우에는 일정량 이상 혼입되면 접착력은 감소 하므로 용융온도와 적합한 가교제의 선택과 함께 최적량의 혼입이 요구 되었다.

참 고 문 헌

1. M. Seki and M. Sato, U. S. Patent, 4,129,678 (1978).
2. K. Suzuki, Y. Hayash, and S. Nagamine, U. S. Patent, 4,031, 287 (1977).
3. O. Bayer, *Angew. Chem.*, **59**, 257 (1947).
4. P. W. Morgan, "Condensation Polymers by Interfacial and Solution Method", Wiley, New York, 1965.
5. T. Otsuki, M. A. Kakimoto, and Y. Imai, *J. Polym. Sci., Polym. Chem, Ed.*, **26**, 2263 (1988).
6. A. T. Bur and L. J. Fetters, *Chem. Rev.*, **76**, 727 (1976).
7. V. V. Korshak, V. A. Pankratov, A. A. Ladovskaya, and S. V. vinogradova, *J. Polym. Sci., Polym. Ed.*, **16**, 1967 (1978).
8. Y. K. Kim and H. J. Son, *Gold Star Cable Co. Technical Report*, Vol. 3 (1987).
9. D. A. Bolon, U. S. Patent, 4,388,371 (1983).
10. P. Hoessel, H. Schupp, K. Lienert, and H. Lehmann, U. S. Patent, 5,059,660 (1991).