

Rosin을 이용한 변성폴리이미드수지에 관한 연구 2. 비스아미드 함유 사염기산이무수물 단량체를 경유하는 폴리아미드이미드의 합성과 물성

김 점 식 · 최 형 기
한양대학교 공과대학 공업화학과
(1990년 2월 28일 접수)

Studies on the Modified Polyimide Resins Obtained from Rosin 2. Synthesis and Properties of Polyamideimides via Tetracarboxylic Dianhydride Monomer Containing Preformed Bisamide

Jum-Sik Kim and Hyeong-Ki Choi

Department of Industrial Chemistry, College of engineering, Han Yang University, Seoul 133-791 Korea

(Received February 28, 1990)

요 약 : Rosin과 말레산무수물로부터 RMA를 합성하고 이를 두종류의 디아민과 반응시켜서 비스아미드 함유 사염기산이무수물단량체 (비스아미드)를 제조하였다. 비스아미드단량체와 몇가지 디아민을 NMP용제 내에서 triphenylphosphite를 촉매로 사용하여 축중합하였고, 디아민의 공중합효과를 검토하였다. 중합체는 IR, 원소분석, X-선회절분석 및 고유점성도의 측정으로 확인하였다. 중합체의 점성도는 0.23~0.55dl/g의 범위였으며, 디아민이 각각 4,4'-diaminodiphenylether 또는 4,4'-diaminodiphenylmethane만으로 된 단일중합체의 점성도가 각각 0.55dl/g, 0.53dl/g으로서 공중합체보다 높았다. 열분석결과 중합체의 초기분해온도는 335~355°C의 범위로서 내열특성이 우수하였으며, 공기중에서의 등온내열성시험에서 200°C (72hr)이하에서는 각 중합체의 중량감소가 거의 없었다.

Abstract : Tetracarboxylic dianhydride monomers containing preformed bisamide (bisamide) were synthesized from two diamines and rosin-maleic anhydride adduct (RMA) made from rosin and maleic anhydride. The polyamideimides have been obtained by the polycondensation reaction of the bisamide with various aromatic diamines catalyzed by triphenylphosphite in NMP solvent. The effect of copolymerization by means of varying two diamines in polymer unit on their characteristics was examined. The polymers were characterized by infrared, elemental analysis, x-ray diffractometry and inherent viscosity measurement. The viscosity of polymers ranges from 0.23 to 0.55dl/g; higher viscosity was obtained from the homopolymers prepared by using only one kind of diamine such as 4,4'-diaminodiphenylether (η_{inh} of polymer, 0.55 dl/g) or 4,4'-diaminodiphenylmethane (η_{inh} of polymer, 0.53dl/g). The results of thermal analysis showed that the polymers had good thermal stability with the initial decomposition temperature ranging from 335 to 355°C. Isothermal ageing data also indicated that the polyamideimides were stable at 200°C since no weight loss occurs even after 72hr heating in air.

서 론

변성폴리아미드의 일종인 폴리아미드이미드수지는 내열성, 기계적특성 및 전기적특성 등이 폴리아미드수지와 비슷하고 내약품성, 가공성 및 경제성은 오히려 폴리아미드수지보다 우수하여 최근 고내열성 공업재료로 각광을 받고있다.^{1~3}

폴리아미드이미드의 합성반응에서는 아미드화반응과 이미드화반응의 상이한 두반응을 효율적으로 진행시킬 필요가 있다. 그러기 위해서는 어느 한 반응에 의한 단량체를 일차로 제조하고 난 후, 다른 한 종류의 중합반응을 진행하는 방법, 즉 아미드반응완료로 제조된 비스아미드 함유 사염기산이무수물 단량체 (이하 비스아미드), 또는 이미드화반응이 진행 완료된 비스이미드 함유 이염기산 단량체 (이하 비스이미드)를 제조한 후 중합반응을 진행하는 방법이 가장 효율적일 것으로 사료된다. 이러한 이단계 반응에서는 head-to-head형 (혹은 tail-to-tail형)의 중합체가 얻어지므로 물성의 균일성을 기할수 있고 반응성이 서로 다른 디아민의 공중합 효과를 효율적으로 검토할 수 있다.

천연물인 rosin을 이용한 고분자의 합성 연구에서도 이러한 단량체를 이용하는 연구가 보고되고 있다. R. V. Lawrence는 비스아미드 단량체 제조 후 폴리아미드이미드를 합성하였고,^{4,5} S. Maiti는 비스이미드 단량체를 제조하여 폴리에스테르이미드를 합성하였으며,⁶ 특히 Maiti의 연구중 폴리아미드이미드의 합성에는 한개의 이미드기를 함유하는 단량체를 경유하는 방법을^{7~9} 주로 연구 검토하였으나 이들 반응으로 합성한 중합체는 대체로 중합도가 낮고 상대적으로 내열성이 높지 않았으며 특히 triphenylphosphine을 촉매로 이용한 반응에서는 점성도가 0.1 dl/g이하로서 아주 낮았다.⁸

폴리아미드이미드의 합성에서 아미드기의 도입에는 일반적으로 산클로라이드를 이용하는 저온축중합법과, 탈수축합제인 triphenylphosphite를 촉매로 사용하는 직접축중합법이 연구되고 있고,^{10~15} 또한 이미드화 반응에서도 triphenylphosphite를 촉매로

이용한 연구가 보고되고 있으며,^{16~18} 이들 두 축합반응을 기초로하여 폴리아미드이미드의 합성에서도 이러한 종류의 탈수축합 촉매를 이용하는 연구가 진행중에 있다.^{19,20} 그러나, 단량체의 합성에서는 탈수축합촉매를 이용하면 아미드화반응과 이미드화반응의 두 반응이 모두 진행되므로 이용하기가 곤란하다.

본 연구에서는 rosin을 말레산무수물과 반응시켜 rosin-maleic anhydride adduct (RMA, maleopimaric acid)를 제조하고, 이 RMA를 산무수물로하여 비스아미드단량체를 합성하여 폴리아미드이미드를 제조하였다.

이 반응에서 단량체 제조시의 디아민과 중합반응에 이용한 디아민을 다르게 사용하여 두가지의 디아민에 의한 공중합효과를 검토하였다. 비스아미드단량체의 제조에는 저온축중합법을 이용하였고 중합에서는 triphenylphosphite를 촉매로 사용하는 직접축중합법을 이용하였으며, 합성된 중합체의 점성도, 용해성, 결정성 및 내열특성을 검토하였다.

실 험

재료 및 시약

RMA제조에는 중국 광동성산 gum rosin (WW grade)과 말레산무수물(Junsei Chemical)을 그대로 사용하였다. 비스아미드 제조시 RMA의 염소화에는 티오닐클로라이드(Janssen Chemical)를 사용하였다. 축중합반응의 용제로는 1-methyl-2-pyrrolidone (NMP, Tedia Company)을, 반응촉매로는 triphenylphosphite (Kokusen Chemical)를 각각 사용하였다.

폴리아미드이미드의 합성에 사용한 디아민으로는 4,4'-diaminodiphenylmethane (MDA, Janssen Chemical 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°C에서 90분간, 질소분위기하에서 합성한후 분말상태로 하여 초산으로 2회 재결정하여 사용하였다.

RMA의 일염기산클로라이드의 합성

환류냉각기가 장치된 반응기에 티오닐클로라이드 360ml를 넣고 교반하면서 RMA 200g(0.5몰)을 소량씩 첨가하였다. RMA첨가 후 75~80°C에서 3.5시간 반응시킨 후 미반응 티오닐클로라이드를 감압으로 제거하였다. 생성물을 분말로 한 후 클로로포름으로 재결정하고 여과, 건조하였다. 얻어진 아실화 RMA (RMA-Cl)는 170g (수율 85%)이었다.

비스아미드 단량체의 합성

제습장치가 부착된 반응기에 피리딘 475ml를 투입한 후 디아민 0.1몰을 넣어 용해시켰다. 온도를 -5°C로 유지시킨 후 RMA-Cl 83.7g(0.2몰)을 서서히 넣고 30분간 교반시킨 후 물에 석출시켜 수회 세척하고 톨루엔으로 2회 세척하여 여과, 건조하였다. 디아민으로 MDA를 사용한 비스아미드 (BA-I)는 90.05g (수율 87%)이었고 ODA를 사용한 비스아미드 (BA-II)는 87.57g (수율 83%)이었다.

폴리아미드이미드의 합성

중합체는 비스아미드단량체 0.05몰 (BA-I 48.1g, or BA-II 48.2g)과 디아민 0.05몰을 반응물의 농도가 30 wt%가 되도록 하여 NMP용제하에서 Triphenylphosphite를 촉매로 하여 합성하였다. 반응기에 NMP를 투입하고 디아민을 넣어 용해시킨 후 비스아미드단량체와 촉매를 넣어 용해시켰다. 40°C에서 2시간 반응한 후 서서히 승온하여 120°C로 유지하고 2시간 동안 반응을 진행하고, 반응을 종료하였다. 중합생성물은 아세톤에 석출시키고 수 회 세척한 후 여과, 진공건조하였다.

기기 및 분석

합성한 RMA와 폴리아미드이미드의 구조확인에는 적외선분광분석기 (IR, Perkin-Elmer 753B)와 원소분석기 (Perkin-Elmer 240DS)를 사용하였다.

중합체의 점성도는 Ubbelohde 점성도계를 사용한

고유점성도로 확인하였다. 고유점성도의 측정은 NMP를 용제로하여 용제100ml당 중합체 0.5g의 농도로 30°C에서 측정하였다.

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

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

공기중의 등온내열특성은 전기로를 이용하여 250°C와, 300°C에서의 실험은 72시간 동안, 350°C에서의 실험은 36시간 동안 실시하였다.

결과 및 고찰

RMA의 합성

Rosin과 말레산무수물을 반응시키면 rosin의 성분 중에서 짝지은 이중결합을 갖고 있는 abietic acid, neo-abietic acid, palustric acid 및 levopimaric acid가 Diels-Alder 반응에 의하여 말레산무수물과 반응하여 RMA가 합성된다. 이 반응에서는 abietic acid, neo-abietic acid 및 palustric acid는 고온에서 levopimaric acid로 이성체화하여 말레산무수물과의 반응에 참여하는 것으로 알려져있다. 정제된 RMA의 순도는 녹는점, 산값 및 불검화물값으로 확인하였으며, 이 반응의 상세한 반응기구, 분석결과 및 물성값 등은 전보²¹와 같다.

RMA-Cl의 합성

RMA와 티오닐클로라이드의 아실화반응에서의 최적합성조건을 검토한 결과, 티오닐클로라이드의 몰수가 RMA사용몰수의 10배인 경우 최고의 전환율(약 90%)을 나타내었고, 최적반응시간은 3.5시간이었다. 그 이하의 반응몰비에서는 충분한 반응이 이루어지지않음을 확인하였는데 이는 RMA가 분자

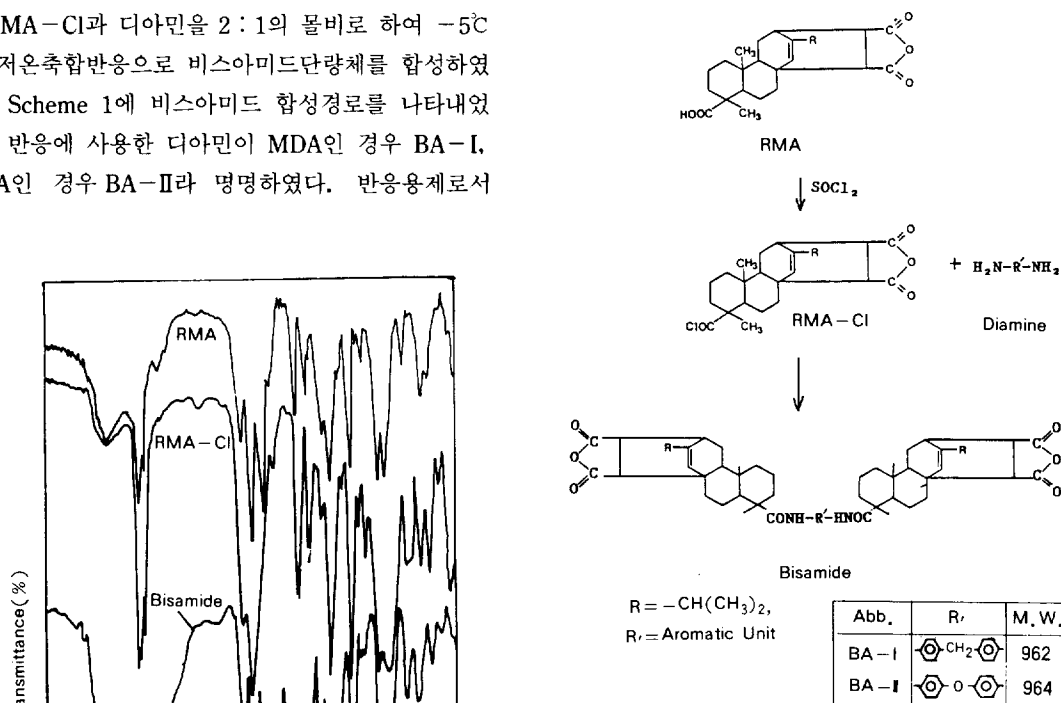
량이 크고 구조적으로 반응성이 작기때문에 해석하였다. RMA-Cl의 확인은 산값과 IR분석 및 원소분석으로 하였다. RMA의 산값은 283mg KOH/g (이론산값 281)이었으나 반응 후의 정제 RMA-Cl의 산값은 137mg KOH/g (이론산값 134)이었다. Fig. 1의 IR분석에서 RMA에서는 1694cm⁻¹에서 카르복시기에 기인하는 피이크가 나타났으나, RMA-Cl에서는 전혀 나타나지 않았다. 또한 RMA-Cl의 경우 명확한 피이크의 분할은 확인하지 못하였으나 1800cm⁻¹근처의 피이크가 -COCl에 기인하여 증폭됨을 알 수 있었다.

비스아미드단량체의 합성

RMA-Cl과 디아민을 2:1의 몰비로 하여 -5℃의 저온축합반응으로 비스아미드단량체를 합성하였다. Scheme 1에 비스아미드 합성경로를 나타내었고, 반응에 사용한 디아민이 MDA인 경우 BA-I, ODA인 경우 BA-II라 명명하였다. 반응용제로서

1,4-디옥산, 피리딘, DMAc 및 NMP를 사용한 결과 Table 1에서와 같이 피리딘을 사용한 경우 가장 좋은 수율을 나타내어 최적의 반응용제로 선택하였다.

비스아미드단량체도 역시 산값, IR분석 및 원소분석으로 확인하였다. BA-I, BA-II의 측정산값은 모두 117±0.3mg KOH/g (이론산값 116.7)이었다. Fig. 1의 IR스펙트럼에서도 1550cm⁻¹와 3200~3400cm⁻¹에서 아미드의 >N-H에 기인하는 피이크가, 1667cm⁻¹에서 아미드의 >C=O에 기인하는 특성피이크가 각각 나타났으며, 1775cm⁻¹와 1844cm⁻¹에서 산무수물 특성피이크가 명확히 나타난 것으로 단량체의 합성을 확인하였다.



Scheme 1. Synthesis of bisamide via RMA-Cl.

Table 1. Yield of Bisamide I According to Reaction Solvents

Solvent	Yield(%)
Dioxane	65
Pyridine	82
DMAc	69
NMP	73

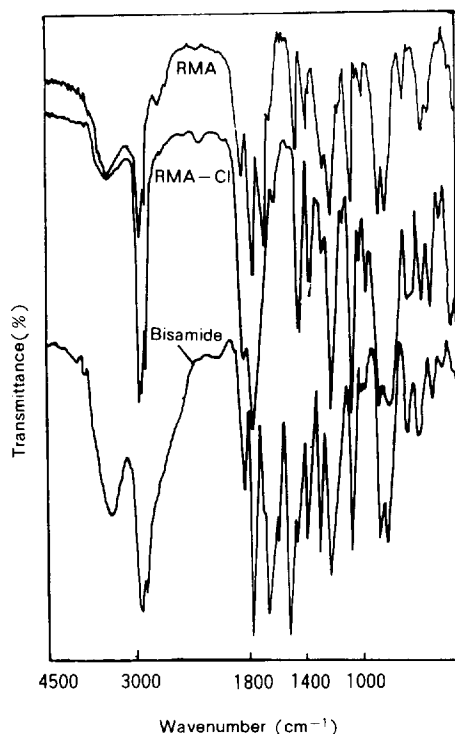
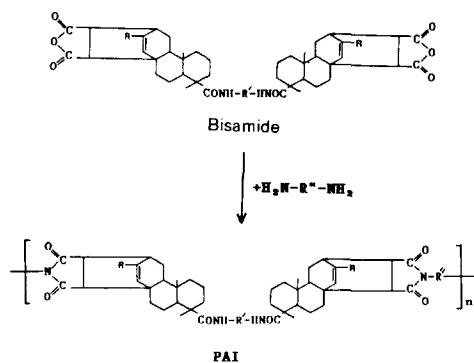


Fig. 1. IR spectra of RMA, RMA-Cl and bisamide I.

폴리아미드이미드의 합성

사염기산이무수물인 비스아미드단량체와 디아민을 반응시키면 Scheme 2와 같이 head-to-head형의 폴리아미드이미드가 합성된다. 그러나 비스아미드단량체는 분자량이 960 이상이고 분자구조가 입체장애를 받는 등의 요인으로 반응성이 작아서 일반적인 이미드화반응방법으로는 고중합도의 고분자를 얻을 수 없었다. 본 연구에서는 반응성을 증가시키기 위하여 triphenylphosphite를 탈수축합촉매로 사용하였고, 촉매의 사용량이 중합체의 점성도와 수율에 미치는 영향을 검토하였다. Fig. 2는 BA-I과 MDA를 사용하여 중합체를 합성한 결과로서, 촉매



Scheme 2. Synthesis of polyamideimide from bisamide and diamine.

의 농도는 반응물 1몰에 대하여 1.5몰일때 최고의 중합도 (0.53dl/g)를 나타내었고, 대체로 1.0몰 이상인 경우 80%이상의 수율을 얻을 수 있었다. 촉매의 농도가 1.5몰 이상인 경우 점성도와 수율의 증가가 거의 없거나 오히려 저하되었다.

폴리아미드이미드의 특성

이상의 반응경로를 경유하고 이미드화중합반응에서의 촉매농도를 1.5몰로 하여 합성한 중합체의 특

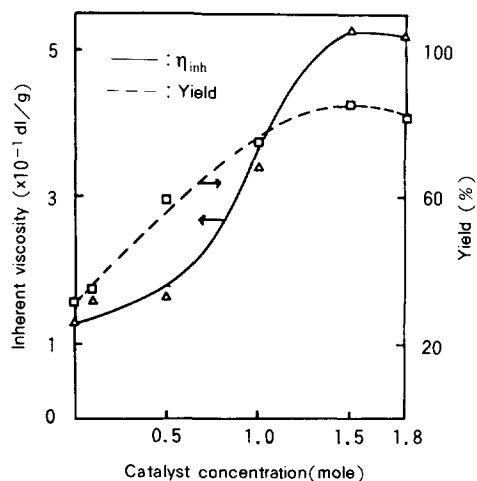


Fig. 2. Effect of catalyst concentration on the yield and the inherent viscosity of polyamideimides obtained from bisamide I and MDA.

Table 2. Yield and Physical Properties of Polyamideimides Obtained from Bisamide I and Diamines

Polyamideimides		Yield (%)	Properties		
Abbreviation	R''		Color	Density (g/cm ³)	η_{inh}^* (dl/g)
PAI-1		86	brown	1.20	0.53
PAI-2		78	brown	1.21	0.43
PAI-3		78	brown	1.24	0.40
PAI-4		75	brown	1.20	0.28
PAI-5		88	brown	1.24	0.24

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

성을 검토하였다. 특히 비스아미드 제조에 사용한 디아민과 축중합반응에 사용한 디아민의 종류를 달리하여 공중합물성을 비교, 검토하였다. Scheme 2의 폴리아미드이미드의 구조에 있어서 R'와 R''에 따라서 각 중합체를 Table 2와 Table 3과 같이 명명하였다.

중합체 확인: 중합체의 구조분석은 IR분석과 원소분석으로 하였으며 IR스펙트럼을 Fig. 3과 Fig. 4에, 원소분석결과를 Table 4에 나타내었다. IR스펙트럼에서 1550cm^{-1} 근처와 $3200\sim 3400\text{cm}^{-1}$ 에서 아미드의 >N-H 에 기인하는 피크가, 약 1665cm^{-1} 에서 아미드의 >C=O 에 기인하는 피크가 나타났다. 원소분석 결과에서도 이론값과 실험값이 거의 일치함을 볼 때 폴리아미드이미드가 합성되었음을 확인할 수 있었다.

수율, 밀도 및 점성도: 중합체의 수율, 색상, 밀도 및 점성도를 Table 2와 Table 3에 나타내었다. 수율은 $75\sim 88\%$ 의 범위로서 대체로 높은 값을 보였으나, BA-II와 SDA로 부터 얻어진 PAI-10만이 매우 낮았다. 각 중합체의 점성도는 비스아미드단량체의 구조적인 결합을 고려한다면 대체로 높은 값을 보였다. 특히 비스아미드내의 디아민과 중합시의 디아민이 같은 중합체, 즉 BA-I과 MDA로 부터 합성된 PAI-1과, BA-II와 ODA로 부터 얻어진 PAI-7

이 각각 0.53 dl/g 과 0.55 dl/g 으로서 아주 높은 값을 보였다. 디아민이 다른 공중합체의 경우도 대체로

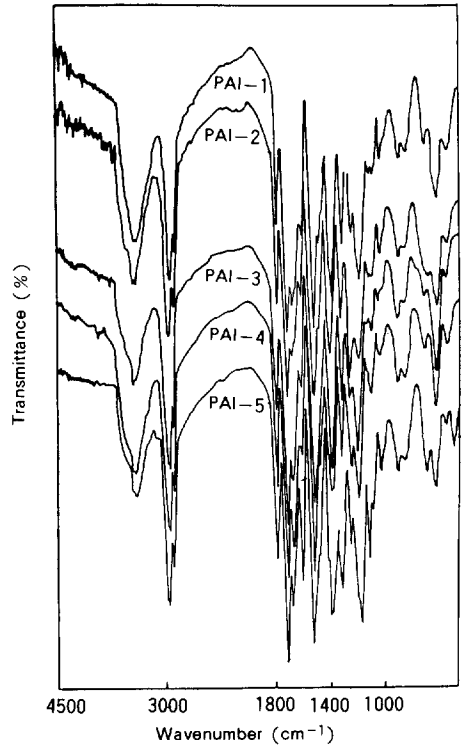


Fig. 3. IR spectra of polyamideimides obtained from bisamide I and diamines.

Table 3. Yield and Physical Properties of Polyamideimides Obtained from Bisamide II and Diamines

Polyamideimides		Yield (%)	Properties		
Abbreviation	R''		Color	Density (g/cm ³)	η_{inh}^* (dl/g)
PAI-6		87	brown	1.21	0.44
PAI-7		76	brown	1.23	0.55
PAI-8		75	brown	1.24	0.42
PAI-9		85	brown	1.21	0.37
PAI-10		48	brown	1.24	0.23

*measured in NMP at 30°C ($C=0.5\text{ g}/100\text{ ml}$ of solvent)

중합반응시의 디아민이 MDA, ODA 및 OTB인 경우에는 0.40 dl/g 이상으로서 비교적 고중합도를 보였으나 TDA와 SDA를 사용한 중합체의 점성도는 대

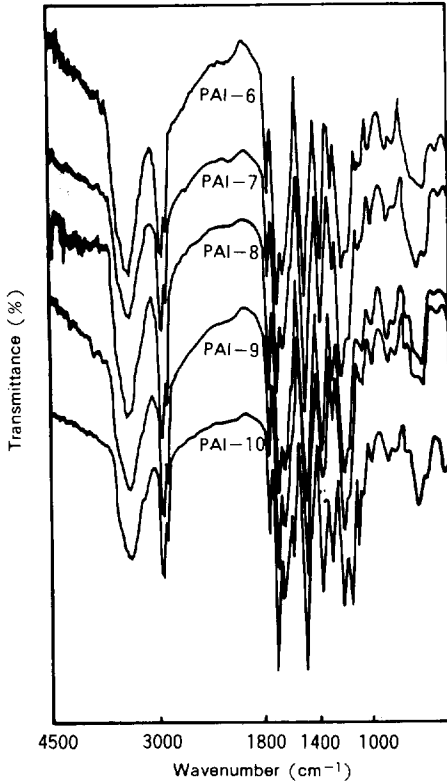


Fig. 4. IR spectra of polyamideimides obtained from bisamide II and diamines.

체로 낮았다. TDA의 경우 디아민의 구조 중 유연성을 부여하는 부분 (hinge point)이 없어서 중합반응이 진행되면서 분자쇄가 강직해지므로 중합도가 낮은 것으로 해석할 수 있다. SDA를 사용한 중합체의 경우에는 동일조건하에서는 SDA가 비스아미드와의 반응성이 낮거나 혹은 부반응이 진행되고 있는 것으로 추측하였으나 명확한 원인은 규명하지 못하였다.

용해성 : 용제에 대한 중합체의 용해성과 용해성파라미터를 Table 5에 나타내었다. 용해성파라미터는 전보²¹에서와 같이 고분자의 구조와 밀도에 의하여 구하는 방법을 이용하였다. 모든 중합체는 m-cresol, DMAc, NMP 및 DMF 등의 고극성용제에는 잘 용해하였으나 그 이외의 용제에는 용해되지 않았다. 대체로 용제의 용해성파라미터가 중합체의 용해성파라미터보다 약간 높은 용제에서만 잘 용해됨을 보였고, 용해성파라미터는 격차가 있으나 고극성용제인 THF와 DMSO에서는 거의 모든 중합체가 팽윤하였으나, 중합반응시의 디아민이 TDA인 PAI-4와 PAI-9중합체는 THF에서는 용해하지 않았다.

결정성 : Fig. 5에 중합체의 결정성을 확인하기 위한 X-선회절분석 결과를 나타내었다. 분석결과 본 연구의 폴리아미드이미드는 무정형임을 확인하였으나, $2\theta=15^\circ$ 근처에서 약간의 회절강도를 나타내는 현상으로 볼 때, 아미드기에 의한 약간의 결정성을 갖고 있는 것으로 추측하였다.

열적 특성 : 중합체의 열적성질을 규명하기 위하여

Table 4. Elemental Analysis Data of Polyamideimides

Polyamideimides	% C		% H		% N		% S	
	Calc.	Found	Calc.	Found	Calc.	Found	Calc.	Found
PAI-1	79.00	78.11	7.47	6.82	4.98	4.67	—	—
PAI-2	77.80	75.55	7.28	7.04	4.97	5.12	—	—
PAI-3	77.09	76.10	7.56	7.42	4.92	4.95	—	—
PAI-4	77.61	75.12	7.72	7.24	5.41	5.10	—	—
PAI-5	76.62	73.81	6.98	6.48	4.77	4.97	2.73	2.69
PAI-6	77.80	73.83	7.28	6.74	4.97	4.49	—	—
PAI-7	76.60	73.89	7.09	6.87	4.96	4.52	—	—
PAI-8	77.89	74.97	7.37	7.25	4.91	4.55	—	—
PAI-9	76.57	74.25	7.43	7.32	5.33	5.18	—	—
PAI-10	75.39	72.68	6.98	6.85	4.89	4.92	2.80	2.78

Table 5. Solubility Characteristics of Polyamideimides

Solvent	Solubility parameter, $\delta(\text{cal/cm}^3)^{1/2}$	PAI									
		PAI-1	PAI-2	PAI-3	PAI-4	PAI-5	PAI-6	PAI-7	PAI-8	PAI-9	PAI-10
		10.09	10.14	10.41	10.00	—	10.14	10.27	10.49	10.05	—
Carbon tetra-chloride	8.55	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
THF	9.10	±	±	±	—	±	±	±	±	—	±
MEK	9.45	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Acetone	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 ^d	13.01	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

^aTHF : tetrahydrofuran

NMP : *N*-methylpyrrolidone

MEK : methylethylketone

DMF : *N,N*-dimethylformamide

DMAc : *N,N*-dimethylacetamide

DMSO : dimethylsulfoxide

*Solubility keys: +, soluble; ±, partially soluble or swelling; —, insoluble.

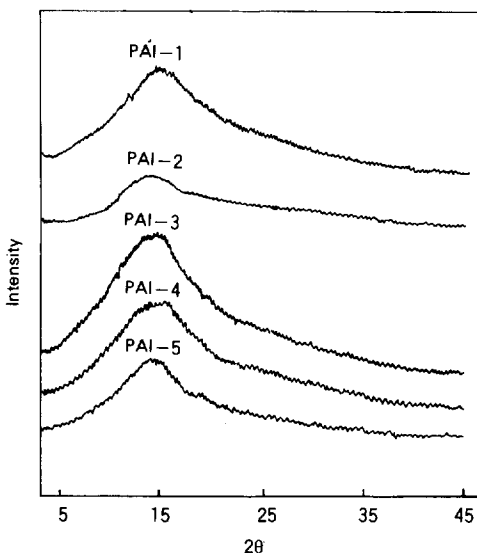


Fig. 5. X-ray diffraction diagram of polyamideimides.

TGA, DTA 및 DSC분석을 하였다. Fig. 6에는 BA-I과 디아민으로 부터 얻어진 중합체, Fig. 7에는

BA-II와 디아민으로 부터 합성한 중합체의 TGA-DTA곡선을 나타내었다. 또한 TGA분석결과를 명확히 비교하기 위하여 Table 6에 각 중합체의 중량감소량에 따른 온도분포를 표시하였고 10%의 중량감소온도를 분해온도로 선택하였다. Table 7에는 DTA분석에서의 1차 분해온도와 2차 분해온도를 표시하였다.

각 중합체의 질소분위기 (약 20ml/min)하에서의 초기분해온도는 대체로 340°C 이상으로서 비교적 높은 내열특성을 보였으며, 중합반응시 사용한 디아민이 MDA, ODA 및 OTB인 경우가 TDA, SDA인 경우보다 내열특성이 좋았다. 특히 OTB를 사용한 경우 800°C 이상에서도 분해되지 않는 부분이 약 20% 정도였다. DTA분석에서의 1차 분해온도와 2차 분해온도는 각각 TGA분석에 의한 10% 중량감소온도, 60% 중량감소온도와 대체로 일치함을 알 수 있었다. DSC분석결과 Tg와 Tm은 명확하게 확인할 수 없었다.

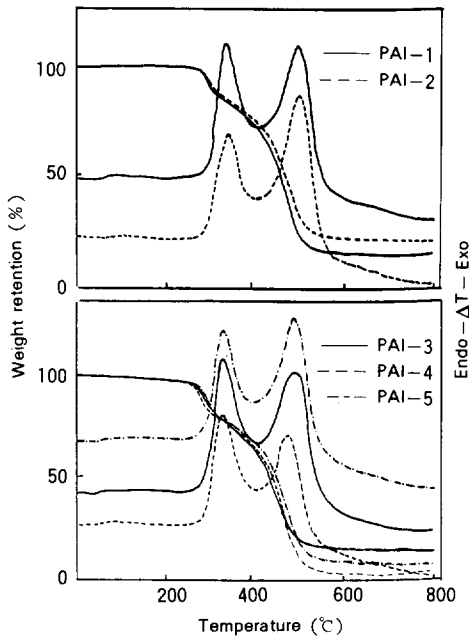


Fig. 6. TGA-DTA curves of polyamideimides obtained from bisamide I and diamines in N_2 gas.

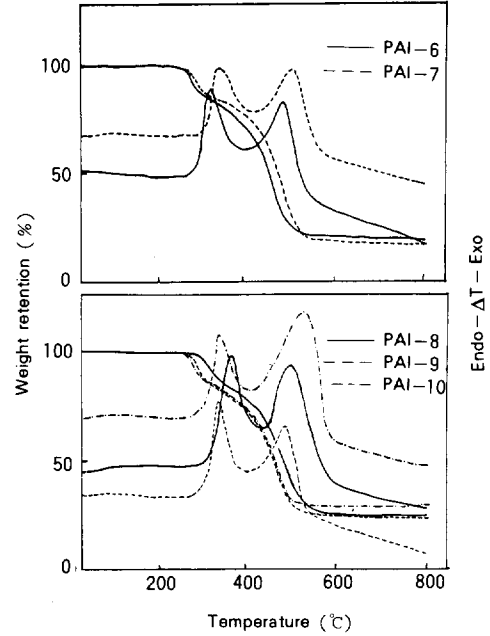


Fig. 7. TGA-DTA curves of polyamideimides obtained from bisamide II and diamines in N_2 gas.

Table 6. Weight Loss Temperature of Polyamideimides Observed by TGA Curves

Weight loss (%)	Polyamideimides									
	PAI-1	PAI-2	PAI-3	PAI-4	PAI-5	PAI-6	PAI-7	PAI-8	PAI-9	PAI-10
10*	354	355	352	342	344	344	346	351	335	351
20	407	407	394	381	388	398	406	406	364	393
30	457	458	441	431	445	450	458	453	430	446
40	488	488	476	469	480	479	488	479	453	480
50	501	508	497	490	497	499	503	496	480	505
60	515	519	511	503	511	508	516	513	494	516
70	525	531	524	517	523	521	527	530	518	531
80	538	544	638	531	541	538	542	684	524	546
90	600	632	—**	567	573	656	644	—	552	575
100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

*Decomposition temperature. **over 800°C

Table 7. Maximum Exothermic Temperature of Polyamideimides Observed by DTA Curves

Maximum Exothermic Temperature(°C)	Polyamideimides									
	PAI-1	PAI-2	PAI-3	PAI-4	PAI-5	PAI-6	PAI-7	PAI-8	PAI-9	PAI-10
1st	352	357	360	358	360	334	354	371	346	346
2nd	512	514	518	499	511	509	519	510	501	530

Table 8. Isothermal Weight Retention in Air of Polyamideimides Obtained from Bisamide I and Diamines

PAI	Temp.(°C)	% Weight Retention after						
		2	6	12	24	36	48	72(Hr)
PAI-1	250	98	96	95	93	88	87	82
	300	86	83	75	74	72	69	63
	350	56	43	33	25	17	—	—
PAI-2	250	97	95	93	90	85	82	77
	300	89	84	77	75	74	71	66
	350	57	48	35	29	21	—	—
PAI-3	250	99	97	94	91	86	85	81
	300	88	82	80	78	74	70	64
	350	55	44	32	24	19	—	—
PAI-4	250	96	95	92	89	86	83	78
	300	87	84	76	69	68	65	59
	350	59	45	39	27	19	—	—
PAI-5	250	96	88	86	81	80	78	71
	300	81	77	68	67	66	64	58
	350	51	31	27	21	14	—	—

Table 9. Isothermal Weight Retention in Air of Polyamideimides Obtained from Bisamide II and Diamines

PAI	Temp.(°C)	% Weight Retention after						
		2	6	12	24	36	48	72(Hr)
PAI-6	250	96	94	92	88	81	80	74
	300	87	83	73	69	67	65	60
	350	55	43	31	26	19	—	—
PAI-7	250	98	93	90	88	82	79	72
	300	91	86	74	71	67	63	60
	350	66	51	37	29	19	—	—
PAI-8	250	99	94	92	87	85	84	79
	300	92	87	79	74	69	67	62
	350	67	54	34	27	20	—	—
PAI-9	250	97	94	90	87	84	79	70
	300	92	89	74	69	68	62	59
	350	66	56	37	31	22	—	—
PAI-10	250	94	81	77	73	65	64	62
	300	71	68	59	58	54	50	46
	350	47	38	29	19	13	—	—

전기료에서의 공기중 등온열분해결과를 Table 8과 Table 9에 나타내었다. 각 중합체별 내열경향은 기 분석결과와 대체로 일치하고 비스아미드 I에서 얻어진 중합체가 비스아미드 II에서 얻어진 중합체보다 약간 나은 결과를 보였다. 각 중합체는 공기중 250℃에서 72시간 실험 후에도 약 20~30%의 중량 감소만을 보였고, 특히 200℃의 실험에서는 거의 중량감소를 보이지 않았다. 이 결과로 본 연구의 폴리아미드이미드가 내열성능 N종 (200℃) 정도의 좋은 내열성 공업재료로 이용될 수 있음을 확인하였다.

결 론

로진과 말레산무수물로부터 RMA를 합성하고, RMA와 디아민으로부터 단량체인 비스아미드를 합성한 후 이를 방향족디아민과 축중합시켜 여러가지 폴리아미드이미드를 합성하여 그 성질을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 중합반응시 반응모노머 1몰당 1.5몰의 촉매를

사용하여 얻은 중합체의 중합도가 가장 높았다.

2. 중합체의 점성도는 0.23~0.55dl/g의 범위였으며, 디아민으로서 MDA 혹은 ODA만을 사용한 단일 중합체의 점성도가 각각 0.53 dl/g, 0.55 dl/g으로서 공중합체보다 높았다.

3. 중합체는 무정형이거나 혹은 아주 약한 결정구조를 갖고 있었으며 DMF, m-cresol, NMP 및 DMAc등의 고극성용제에만 용해되었다.

4. 중합체의 초기분해온도는 질소분위기에서 335~355℃의 범위로서 비교적 높은 내열특성을 나타내었다.

5. 공기중에서의 등온내열실험결과 200℃ (72Hr)에서는 거의 중량감소가 없었으며 250℃ (72Hr)에서 약 20~30% 정도의 중량감소가 나타났다.

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. Endney, S. V. Abramo, C. E. Beer, W. M. Edwards, and K. L. Olivier, *ibid*, **3**, 1373 (1965).
3. R. A. Dine-Hart and W. W. Wright, *Makro. Chem.*, **143**, 189 (1971).
4. W. H. Schuller and R. V. Lawrence, *J. Polym. Sci., Part A-1*, **5**, 2204 (1967).
5. a) U. S. Patent, 3,522,211(1970), b) U. S. Patent, 3,503,988 (1970).
6. S. Maiti and S. Das, *Polym. Preprints*, **21**, 190 (1980).
7. S. S. Ray, A. K. Kundu, M. Maiti, M. Ghosh, and S. Maiti, *Die Angew. Makrom. Chem.*, **122**, 153 (1984).
8. S. S. Ray, A. K. Kundu, M. Ghosh, and S. Maiti, *Eur. Polym. J.*, **21**, 131 (1985).
9. S. S. Ray, A. K. Kundu, and S. Maiti, *J. Macromol. Sci-Chem.*, **A23**, 271 (1986).
10. N. Ogata and H. Tanaka, *Polym. J.*, **2**, 672 (1971).
11. N. Yamazaki, F. Higashi, and J. Kawabata, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **12**, 2149 (1974).
12. N. Yamazaki, M. Matsumoto, and F. Higashi, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **13**, 1373 (1975).
13. Y. Imai, M. Kajiyama, S. Ogata, and M. Kakimoto, *ibid*, **22**, 3183 (1984).
14. C. Chiriac and J. K. Stille, *Macromolecules*, **10**, 710 (1977).
15. J. Preston and W. L. Hofferbert JR, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **65**, 13 (1978).
16. M. Maiti and S. Maiti, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **20**, 109 (1983).
17. a) British Patent, 1,383,480 (1973) b) JPN Patent 47-15,451 (1972).
18. Nosova, G. I., *Vysokomol. Soedin., Ser. A26(5)*, 998 (1984).
19. *ibid*, Ser. **B29(12)**, 889 (1987).
20. a) JPN Patent 58-180,532 (1983) b) JPN Patent 62-297,329 (1987).
21. J. S. Kim and H. K. Choi, *Polymer(Korea)*, **13**, 692 (1989).