

로진-말레산부가물과 디이소시아네이트로부터 폴리아미드이미드의 합성시 용제의 효과

김 점 식 · 최 병 오* · 최 형 기

한양대학교 공과대학 공업화학과

*송실대학교 공과대학 화학공학과

(1990년 8월 31일 접수)

The Effect of Solvents on the Synthesis of Polyamideimides from Rosin-Maleic Anhydride Adduct and Diisocyanate

Jum-Sik Kim, Byung-Oh Choi* and Hyeong-Ki Choi

Department of Industrial Chemistry, College of Engineering, Hanyang University.

*Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Soongsil University.

(Received August 31, 1990)

요 약

로진과 말레산무수물로부터 rosin-maleic anhydride adduct (RMA)를 합성하고 이를 방향족디이소시아네이트와 반응시켜서 폴리아미드이미드를 합성하였다. 반응촉매로는 Sodium methoxide (CH_3ONa)를 사용하였고 반응용제로는 N-메틸-2-피롤리돈 (이하 NMP)을 사용하였다. NMP는 방향족디이소시아네이트와 부반응을 하기 때문에 중합체의 수율과 점성도가 낮았다. 부반응을 줄이기 위하여 NMP에 방향족용제인 크실렌, 아세토펜, 벤조니트릴 및 니트로벤젠을 공용체로 혼합, 사용하였다. 극성이 비교적 작은 공용체의 혼합시 공용체 혼합비율이 60%인 경우 약 70%정도, 극성이 비교적 큰 공용체의 혼합계에서는 혼합비율이 40%인 경우 90% 이상의 수율로서 높은 수율을 얻을 수 있었다. 중합체는 무정형이거나 약간의 결정성을 갖는 구조였으며 고극성용제에서만 용해하였다. 중합체의 점성도는 0.12-0.26dl/g의 범위였다. 열분석 결과 중합체의 초기분해온도는 330°C 이상으로서 양호한 열안정성을 나타내었다.

Abstract : Rosin-maleic anhydride adduct (RMA) was synthesized from rosin and maleic anhydride. The polyamideimides were obtained by reacting the adduct with two aromatic diisocyanates using sodium methoxide as catalyst. The yield and the inherent viscosity of polymers obtained by the reaction in NMP solvent were low because of the possible reaction of NMP solvent with diisocyanate monomer. The polymers were synthesized in solvent mixture of NMP and cosolvents such as xylene, acetophenone, benzonitrile, and nitrobenzene in order to minimize the side reaction of NMP with diisocyanates. The yield of polymer obtained by the reaction in NMP-nonpolar cosolvent mixtures was about 70% and that obtained by the reaction in NMP-polar cosolvent mixtures was over 90%, respectively. The polymers were either amorphous or poorly crystalline, and soluble only in highly

polar solvents. The inherent viscosity of polymers ranges from 0.12–0.26dl/g. The results of thermal analysis showed that the polymer had good thermal stability with initial decomposition temperature over 330°C.

1. 서 론

변성폴리이미드의 일종인 폴리이미드이미드수지는 내열성, 기계적특성 및 전기적특성 등이 폴리이미드수지에 비급가면서도 내약품성, 가공성 및 경제성은 오히려 폴리이미드수지보다 우수하여 최근 고내열성공업재료로 각광을 받고 있다[1–3].

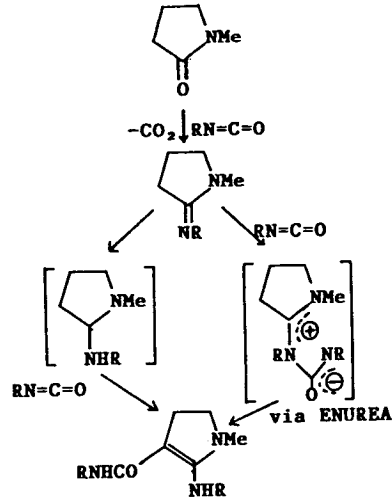
거의 모든 폴리이미드이미드의 합성에 있어서 반응원료인 산무수물로서는 일반적으로 trimellitic anhydride (TMA)가 사용되고 있으나, 최근에는 새로운 단량체를 합성원료로 이용하는 연구도 활발하다. 특히 천연수지인 로진을 고분자의 합성에 이용하면 내열특성이 크게 손상되지 않고도 가격이 저렴하고 고부착성의 수지를 제조할 수 있으며, 제품의 석유의존성을 낮출 수 있는 장점이 있어 최근 S. Maiti를 중심으로 하여 로진을 이용한 폴리이미드이미드의 합성연구가 진행되고 있다[4–7].

폴리이미드이미드의 합성법으로는 산무수물 (혹은 산클로리드)과 방향족디아민을 반응원료로 사용하는 방법이 일반적이나, 방향족디아민 대신에 방향족다이소시아네이트를 사용하는 반응에 대해서도 최근에 많은 연구가 진행되고 있다.

방향족다이소시아네이트법은 방향족디아민법에 비해서 반응원료가 저렴하고, 반응부생물로서 물 대신 이산화탄소가 발생되기 때문에 반응조작이 간단하고, 중합체의 가공시 부생되는 물에 의한 부작용을 막을 수 있어 편출 등이 없는 우수한 제품을 제조할 수 있는 장점이 있다.

폴리이미드이미드의 합성에 이용하는 반응용제로는 보통 NMP, 디메틸아세트아미드 (DMAc) 및 디메틸포름아미드 (DMF) 등을 사용하고 있다. 그러나, 이들 이미드계 용제내에서 방향족다이소시아네이트를 원료로 반응시키면 용제와 다이소시아네이트의 부반응[8–12] 때문에 중합반응이 방해되어 중합체의 수율 및 점성도가 낮은 것으로 알려져 있다.

본 연구에서 반응용제로 사용한 NMP는 방향족다이소시아네이트와 반응하면 Scheme 1과 같이 아



Scheme 1. Side Reaction of Aryl Isocyanates with NMP

미딘 (amidine)이 생성되고, 더욱 반응이 진행하면 에나민 (enamine) 혹은 엔유리아 (enurea) 중간체를 경유하여 1-methyl-2-phenylamino-2-pyrrolino-3-carboxyanilide를 형성한다고 알려져 있고, 반응조건에 따라서는 ketene 혹은 ketenimine 등도 생성된다고 보고되고 있다 [8–10].

폴리이미드이미드의 중합반응에서 반응용제와 반응원료의 이러한 부반응을 억제하기 위한 새로운 반응용제 및 반응조건을 검토하는 연구도 최근 활발히 이루어지고 있다.

본 연구에서는 로진과 말레산무수물을 Diels-Alder 반응시켜 rosin-maleic anhydride adduct (RMA, maleopimaric acid)를 제조하고, 이 RMA를 산무수물로서 하여 방향족다이소시아네이트와 반응시켜서 폴리이미드이미드를 합성하였다.

반응용제로는 NMP를 기본으로 하고, NMP와 방향족다이소시아네이트와의 부반응을 감소시켜 중합체의 수율 및 상대중합도를 향상시킬 목적으로 방향족계용제로서 다이소시아네이트와는 비활성인

크실렌, 아세트페논, 벤조니트릴 및 니트로벤젠을 선택하여 NMP에 이들 용제를 공용체로 혼합사용하였으며, 용제의 혼합비율과 공용체로 사용한 방향족계용제의 극성에 따른 중합체의 수율 및 중합도를 검토하였다. 또한 얻어진 중합체의 용해성, 결정성 및 내열성을 검토하였다.

2. 실험

2. 1. 재료 및 시약

RMA 제조에는 중국 광동성산 gum rosin (WW grade)과 말레산무수물 (Junsei Chemical Co.)을 그대로 사용하였다. 폴리아미드이미드합성에 사용하는 디이소시아네이트는 4,4-디페닐메탄디이소시아네이트 (MDI, Mobay Chemical Co.), 2,4-톨루엔디이소시아네이트 (2,4-TDI 100, Mobay Chemical Co.)를 사용하였고, 촉매로는 sodium methoxide (Junsei Chemical Co.)를 사용하였다. 중합반응용제로는 N-메틸-2-피롤리돈 (NMP, Tedia Co.), 크실렌 (Junsei Chemical Co.), 아세트페논 (Kwangdong Chemical Co.), 벤조니트릴 (Junsei Chemical Co.) 및 니트로벤젠 (Junsei Chemical Co.)을 사용하였다.

2. 2. RMA의 합성

RMA는 로진 1몰과 말레산무수물 0.9몰을 180°C에서 90분간 질소기류하에서 합성한 후 분말상태로 하여 아세트산으로 2회 재결정하여 사용하였다.

2. 3. 폴리아미드이미드의 합성

반응기에 0.05 몰의 RMA와 같은 몰수의 방향족 디이소시아네이트를 반응물의 농도가 25 wt%가 되도록 하여 규정의 반응용제내에 넣고 상온에서 교반하여 반응물을 용해시킨 후 3시간에 걸쳐 140°C로 승온시켰다. 단량체에 대해 5 wt%의 sodium methoxide 촉매를 140°C 승온 직후 서서히 적하시켰다. 이후 10 시간동안 교반한 후 반응을 종결시켰다.

반응종료 후 과량의 아세톤을 첨가하여 중합체를 침전시킨 후 여과해서 여러번 아세톤으로 세척하고 120°C에서 진공건조하였다.

2. 4. 기기 및 분석

합성한 RMA와 폴리아미드이미드의 구조확인에는

적외선광분석기 (Perkin-Elmer 735B)와 원소분석기 (Perkin-Elmer 240DS)를 사용하였다. 중합체의 상대중합도는 Ubbelohde 점성도계를 사용한 고유점성도로 확인하였다.

고유점성도의 측정은 NMP를 용제로 하여 용제 100ml 당 중합체 0.5g의 농도로 30°C에서 측정하였다.

중합체의 밀도는 톨루엔과 사염화탄소를 일정비율로 혼합하여 채운 밀도구배관을 사용하여 32°C에서 측정하였다.

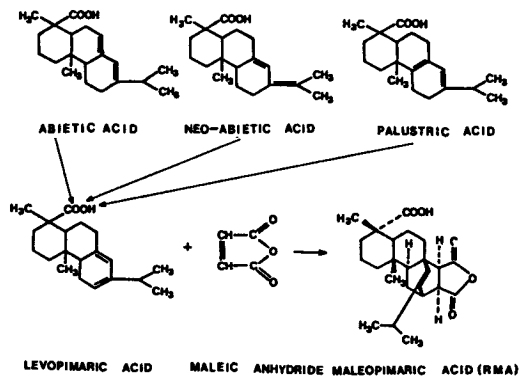
결정성의 확인은 X-선회절분석기 (Rigaku D/MAX-III A)로 니켈필터 Cu-K α 선을 사용하여 2 θ 의 값이 5°에서 40°까지 주사속도 4°/min로 측정하였다.

중합체의 내열성을 측정하기 위하여 열분석기 (Rigaku 8150)를 사용하여 열중량분석을 하였고, 분석은 질소분위기하에서 승온속도 10°C/min으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. RMA의 합성

로진과 말레산무수물을 반응시키면 로진의 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 Scheme 2에 나타낸

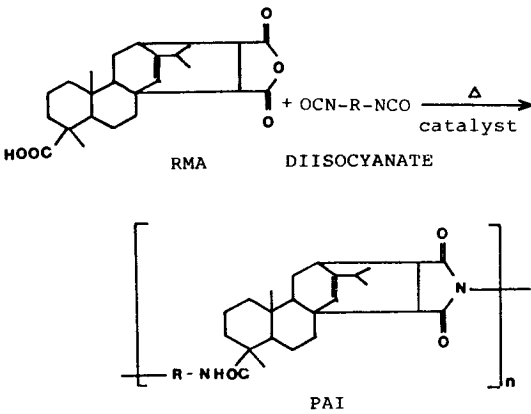


Scheme 2. Maleation of Abietic Type Gum Rosin Acids

바와같이 abietic acid, neo-abietic acid 및 palustric acid는 고온에서 이성체화하여 levopimaric acid로 전환된 후 말레산무수물과의 반응에 참여하는 것으로 알려져있다[13,14]. 정제된 RMA의 순도는 녹는점, 산값 및 불검화물값으로 확인하였으며, 이 반응의 상세한 반응기구, 분석결과 및 물성값 등은 전보[15]와 같다.

3. 2. NMP 용제하의 폴리아미드이미드의 합성

3염기산 1부수물인 RMA와 방향족다이소시아네이트를 용액축중합하면 Scheme 3과 같이 폴리아미



Scheme 3. Synthesis of Polyamideimide from RMA and Diisocyanate

드이미드가 합성된다. 그러나, 반응원료인 다이소시아네이트는 반응용제인 NMP와 반응하여 부반응물을 생성하므로 중합이 방해된다.

NMP를 반응용제로 중합하는 경우의 반응결과와 최적조건을 검토하기 위하여 중합반응의 여러가지 조건을 변화시키면서 수율 및 점성도를 검토하였다. Fig.1은 NMP를 반응용제로 하여 RMA와 다이소시아네이트를 반응하는 경우 반응산성분과 다이소시아네이트의 몰비를 변화시켰을 때의 중합체의 수율이다. PAI-I은 다이소시아네이트로서 MDI를, PAI-II는 2,4-TDI(100)을 사용한 중합체이다. 산성분보다 다이소시아네이트가 약간 과량일 때 중합체의 수율은 증가하므로 부반응에 소요되는 다이소

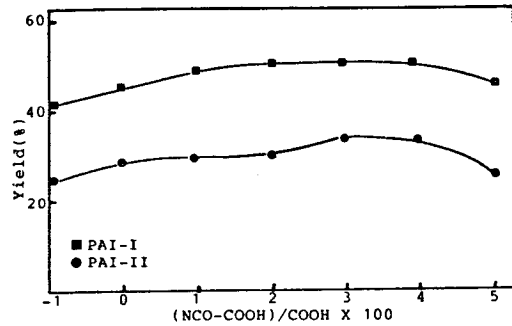


Fig. 1. PAI yield according to the mole ratio of NCO /COOH.

시아네이트만큼 과량이 필요하다고 판단되나 어느 경우도 수율은 매우 낮음을 알 수 있었다.

축매의 농도변화에 따른 수율 및 고유점성도의 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 이 그림에서는 축매농

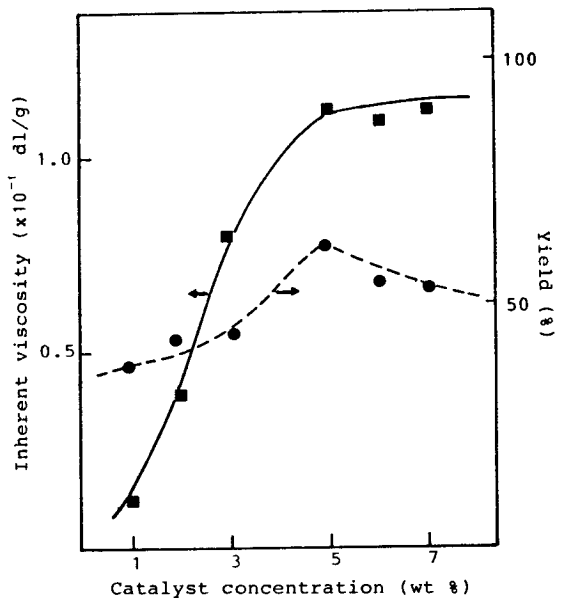


Fig. 2. Effect of catalyst concentration on the yield and the inherent viscosity of PAI obtained from RMA and MDI.

도가 5 wt%인 경우 가장 높은 수율과 점성도를 나타내었으나 이 때의 수율은 60% 정도였다.

Fig. 3은 반응온도별 고유점성도와 수율을 나타낸 그림으로 140°C가 최적온도임을 나타내었으나 140

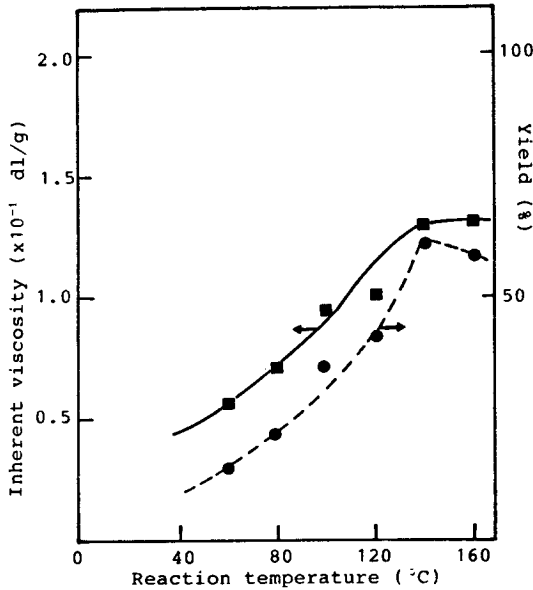


Fig. 3. Effect of reaction temperature on the yield and the inherent viscosity of PAI obtained from RMA and MDI.

°C 이상의 고온에서도 더 이상의 중합도 증가가 없음을 알 수 있었다. 이 결과도 고온에서는 부반응이 크기 때문이라고 해석할 수 있다.

반응시간에 대한 고유점성도와 수율을 나타낸 Fig. 4에서는 4시간 이하에서는 거의 반응이 일어나지 않았고 13시간 이상에서도 더 이상의 중합도 증가가 없음을 알 수 있었다. Fig. 5에서와 같이 단량체 농도를 변화시켜도 수율 및 점성도는 개선되지 않았으며 30% 이상의 농도에서는 점성도와 수율의 증가는 거의 없거나 오히려 저하되는 현상을 보였다.

이상과 같이 RMA와 MDI의 중합반응에서 각 반응조건을 변화시키더라도 약 60% 정도의 수율과 0.12 dl/g의 점성도의 중합체만을 얻을 수 있었다. 또한

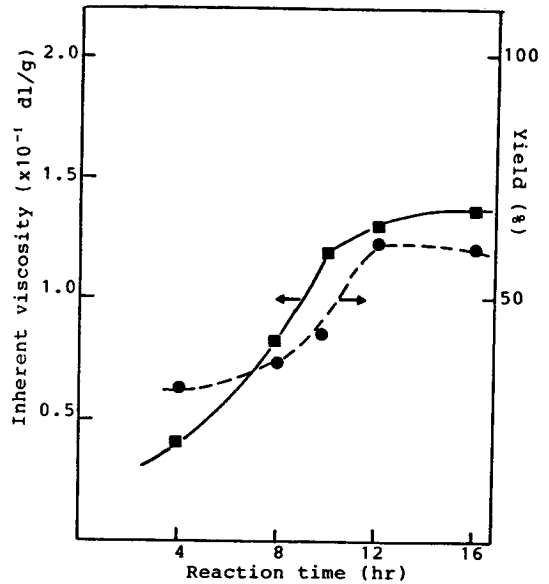


Fig. 4. Effect of reaction time on the yield and the inherent viscosity of PAI obtained from RMA and MDI.

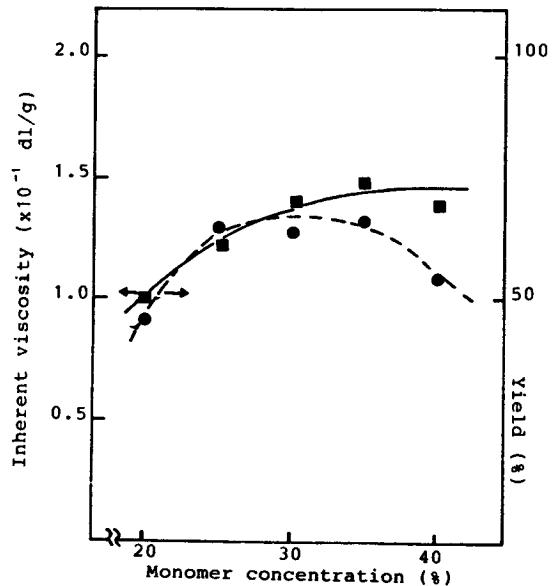


Fig. 5. Effect of monomer concentration on the yield and the inherent viscosity of PAI obtained from RMA and MDI.

Table 1에 나타낸 바와 같이 디이소시아네이트의 종류를 바꾸어도 수율과 점성도는 낮음을 확인하여 NMP 용제에서의 중합반응은 부반응이 많은 것으로 판단하였다.

Table 1. Yield and Inherent Viscosity of PAI Synthesized in NMP Solvent

PAI	Diisocyanate	Reaction Condition		Yield (%)	η_{inh} (dl/g)
		Temp(°C)	Time(hr)		
PAI-I	MDI	140	13	61	0.12
PAI-II	2-4 TDI(100)	140	13	41.3	0.09

이상과 같이 중합반응에 미치는 여러가지 반응조건을 변화시켜도 NMP와 디이소시아네이트의 부반응은 감소시킬 수 없었으므로 디이소시아네이트와 반응하지 않는 방향족계용제 중에서 유전상수로 나타낸 극성이 각각 다른 4종류의 용제를 공용제로 하여 NMP에 혼합사용하여 수율과 중합도를 향상시키려 시도하였다.

3. 3. 혼합용제하 폴리아미드이미드의 합성

NMP에 혼합사용한 용제는 크실렌, 아세트페논, 벤조니트릴 및 니트로벤젠이고 각각의 유전상수가 2.4, 17.3, 25.2 및 34.8로서 비극성에서 극성까지의 용제를 선택하여 중합체의 수율 및 점성도에 미치는 영향을 검토하였다.

Table 2는 크실렌을 공용제로 사용한 결과로 크

Table 2. Effect of Solvent Compositions(NMP-Xylene) on the Yield and the Inherent Viscosity of PAI

Solvent (NMP/X*,wt/wt)	Yield (%)	η_{inh} (dl/g)
10/0	61	0.12
8/2	70	0.10
6/4	68	0.12
4/6	76	0.16
2/8	48.5	0.18
0/10	52	0.09

* X : Xylene

실렌 혼합비율이 60%일 때의 수율이 76%로서 가장 높았고, 80%일 때 비교적 높은 중합도를 나타내었다.

Table 3의 아세트페논의 경우에도 60% 혼합시

Table 3. Effect of Solvent Compositions(NMP-Acetophenone) on the Yield and the Inherent Viscosity of PAI

Solvent (NMP/AP*,wt/wt)	Yield (%)	η_{inh} (dl/g)
10/0	61	0.12
8/2	59	0.12
6/4	52	0.26
4/6	72	0.21
2/8	58	0.26
0/10	38	0.25

* AP : Acetophenone

가장 큰 수율을 얻었고, 80% 혼합시 고유점성도가 0.26 dl/g으로서 최고의 중합도를 보였다.

그러나, Table 4와 Table 5에 나타낸 바와 같이 크실렌이나 아세트페논보다는 약간 극성이 강한 벤조니트릴이나 니트로벤젠을 NMP에 대한 혼합용제로 사용한 경우에는 공용제의 혼합비율이 40%일 때 80%이상의 높은 수율을 나타내었다. 이들 혼합용제계에서도 가장 큰 중합도의 폴리아미드이미드는 공용제의 혼합비율이 80%일 때 얻을 수 있었다.

전반적으로 NMP에 혼합사용하는 공용제가 비극

Table 4. Effect of Solvent Compositions(NMP-Acetophenone) on the Yield and the Inherent Viscosity of PAI

Solvent (NMP/BN*,wt/wt)	Yield (%)	η_{inh} (dl/g)
10/0	61	0.12
8/2	80	0.13
6/4	91	0.13
4/6	62	0.16
2/8	53.5	0.22
0/10	31	0.18

* BN : Benzotrile

Table 5. Effect of Solvent Compositions(NMP-Nitrobenzene) on the Yield and the Inherent Viscosity of PAI

Solvent (NMP/NB*,wt/wt)	Yield (%)	η_{inh} (dl/g)
10/0	61	0.12
8/2	80	0.12
6/4	94	0.14
4/6	43	0.14
2/8	54	0.21
0/10	32	0.12

* NB : Nitrobenzene

성에 가까울수록 수율의 증가효과는 별로 크지 않아 크실렌의 경우 76%, 아세토페논의 경우 72% 정도로서 NMP 단독용제일 경우에 비해서 10-15%의 증가효과만 얻을 수 있었다. 그러나 공용제가 극성에 가까울수록 수율의 개선효과는 커서 벤조니트릴일 경우 91%, 니트로벤젠의 경우 94%로서 상당히 큰 수율을 보였다. 이는 용제 자신이 갖는 방향족고리와 디이소시아네이트의 방향족고리간의 친화력에 기인하는 효과와, 용제의 극성이 어떤 형태로든지 말단 작용기의 활성화를 가져오기 때문이라고 고찰하였다.

모든 반응용제계에서 최고의 중합도는 공용제의 혼합비율이 80%정도일 경우 얻을 수 있어 용제 중 NMP의 혼합비율이 가장 작을 때로서 고수율과 고점성도가 동일한 반응계에서 얻어지지 않음을 알 수 있었다.

Table 6에는 RMA와 MDI를 중합반응시켰을 경우에서 최고의 수율과 점성도를 얻을 수 있었던 용제 조성에서 2,4-TDI (100)을 사용하여 중합했을 때의 결과를 나타내었다. 디이소시아네이트로서 MDI를 사용했을 때보다는 수율 및 점성도의 개선효과가 작았으나 NMP 단독용제 내에서 합성했을 때의 수율 (41.3%), 점성도 (0.09 dl/g)와 비교하면 어느정도 개선효과가 있음을 알 수 있었다.

3. 4. 폴리아미드이미드의 특성

3. 4. 1. 중합체 확인

Table 6. Effect of Solvent Compositions on the Yield and the Inherent Viscosity of PAI Obtained from RMA and 2, 4-TDI(100)

Solvent (wt/wt)	Yield (%)	η_{inh} (dl/g)
NMP/X* 4/6	58	0.12
2/8	44	0.14
NMP/AP* 4/6	56	0.11
2/8	42	0.15
NMP/BN* 6/4	62	0.08
2/8	50	0.12
NMP/NB* 6/4	68	0.10
2/8	52	0.12

* X: Xylene, AP; Acetophenone, BN; Benzonitrile, NB; Nitrobenzene

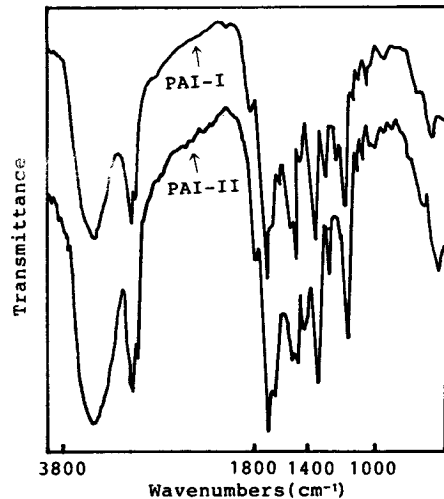


Fig. 6. IR spectra of PAI.

중합체의 구조분석은 IR 분석과 원소분석으로 하였으며 IR 스펙트라를 Fig. 6에, 원소 분석결과를 IR 분석에서 Table 7에 각각 나타내었다.

이미드기에 귀속되는 1775cm^{-1} , 1705cm^{-1} 에서의 특성 피크, 아미드기의 N-H에 기인하는 1550cm^{-1} 와 3350cm^{-1} , 카르보닐기에 귀속되는 1640cm^{-1} 의 흡수

Table 7. Elemental Analysis Data of PAI

	C(%)		H(%)		N(%)	
	cal'd	found	cal'd	found	cal'd	found
PAI-I	79.00	78.62	7.47	7.68	4.98	4.72
PAI-II	76.54	76.32	7.82	7.92	5.76	5.67

* PAI-I : RMA + MDI

PAI-II : RMA + 2,4-TDI(100)

Table 8. Solubility Characteristics of Polyamideimide

*Solvents	Solubility Parameter $\delta(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$	PAI	
		PAI-I	PAI-II
		10.34	10.27
Carbon tetrachloride	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	13.01	-	-

* THF : tetrahydrofuran

MEK : methylethylketone

DMAc : N,N-dimethylacetamide

NMP : N-methyl-2-pyrrolidone

DMF : N,N-dimethylformamide

DMSO : Dimethylsulfoxide

** Solubility Key ; + : soluble, - : insoluble

피이크를 확인하여 폴리아미드이미드의 중합을 알 수 있었다. 또한 Table 7의 원소분석결과도 실험값이 이론값과 거의 일치하였다.

3. 4. 2. 밀도 및 용해성

용제에 대한 중합체의 용해성과 용해성파라미터를 Table 8에 나타내었다. 용해성과 파라미터는 고분자의 구조와 밀도에 의해서 구하는 방법으로서 Small이 제안한 다음의 식으로 구하였으며[16], G 상수(molar attraction constant)는 Hoy가 증기압에 의해서 측정하여 보고한 값을 사용하였다[17].

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

δ : 용해성파라미터 ΣG ; G 상수의 합

ρ : 밀도 M ; 중합체 기본단위의 분자량

밀도구배관으로 측정된 PAI-I의 밀도는 $1.23 \text{ g}/\text{cm}^3$, PAI-II의 밀도는 $1.22 \text{ g}/\text{cm}^3$ 이었고, PAI-I의 용해성파라미터는 $10.34(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$, PAI-II는 $10.27(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 이었다.

용제에 대한 용해성은 모든 중합체가 m-cresol, DMAc, NMP, DMF 및 DMSO 등의 고극성용제에만 용해되었는데, 중합체의 용해성파라미터가 $10.3(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 전후였으므로 각 중합체는 용해성파라미터가 같거나 약간 높은 용제에서만 용해됨을 알 수 있었다.

3. 4. 3. 결정성

폴리아미드이미드에 대한 X-선회절분석 결과 Fig. 7과 같은 X-선회절강도곡선을 얻었다. 이 그림에서

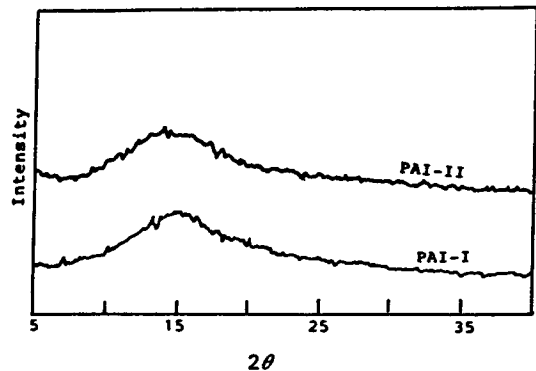


Fig. 7. X-ray diffraction diagram of PAI.

본 연구의 폴리아미드이미드는 무정형임을 확인하였으나 $2\theta=14-15^\circ$ 근처에서 약간의 회절강도를 나타내는 현상으로 아미드기에 의한 약간의 결정성을 갖고 있는 것으로 추측하였다.

3. 4. 4. 점성도 안정성

폴리아미드이미드는 용도에 따라서는 합성한 용액

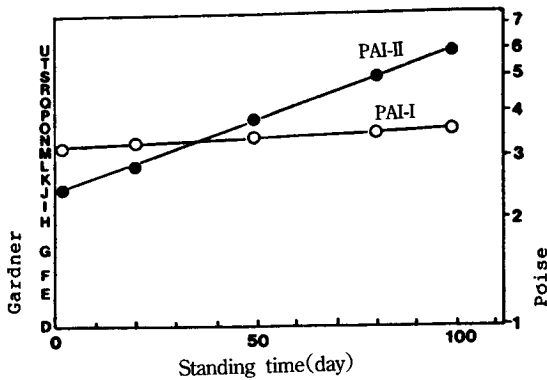


Fig. 8. Viscosity stability of PAI solutions.

상태로 저장하는 경우가 많다. Fig. 8에는 중합체를 합성한 용액상태 그대로 30°C의 항온실에 보관했을 때의 점성도 안정성을 나타내었다. MDI를 반응원료로 사용한 PAI-I은 거의 점성도의 변화가 없었으나, TDI를 사용한 PAI-II는 점성도가 시간이 경과함에 따라서 계속 증가함을 보였다. 이 현상은 말단의 미반응작용기가 상온에서도 서서히 반응하거나 혹은 Terney[9] 등의 보고에서와 같이 아미드기의 수소 결합 때문이라고 추측할 수 있다.

3. 4. 5. 내열성

합성한 폴리아미드이미드의 내열성을 측정하기 위하여 열중량분석(TGA)을 하였다. Fig. 9의 TGA 곡선에서 중합체의 초기분해 온도는 330°C 이상으로서 양호한 내열성을 나타내고 있고 PAI-I 중합체가 PAI-II보다 약 20°C 정도 높은 초기내열성을 보였다.

4. 결 론

천연물인 로진에 말레산무수물을 반응시켜 RMA를 합성하고 이 RMA와 방향족디이소시아네이트로

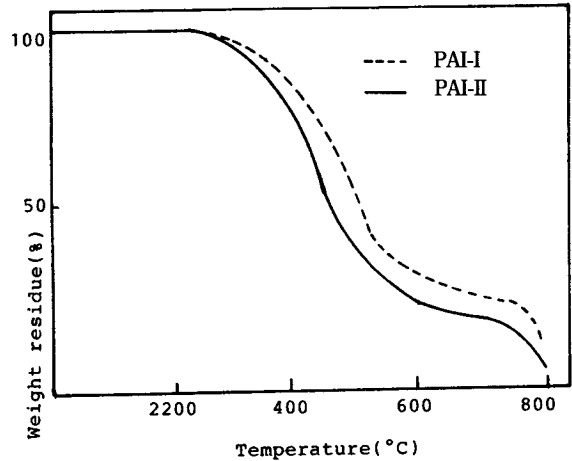


Fig. 9. TGA curves of PAI.

부터 폴리아미드이미드를 합성하여 이들의 용해성, 결정성 및 내열성 등을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. NMP를 반응용제로 사용한 경우, NMP와 방향족디이소시아네이트와의 부반응으로 인해 수율과 점성도가 저하되었다.
2. NMP 용제에 방향족계용제를 혼합사용하면 수율 및 점성도를 높일 수 있었고, 특히 극성이 비교적 큰 공용제의 혼합시 공용제의 혼합비율이 40%인 경우 90%이상의 수율을 얻을 수 있었다.
3. 합성된 폴리아미드이미드는 모두 무정형이거나 약간의 결정성을 갖는 고분자임을 알 수 있었다.
4. 합성된 중합체들의 초기분해온도는 330°C 이상으로서 비교적 열안정성이 양호하였다.

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. R. A. Dine-Hart and W. W. Wright, *Macromol. Chem.*, 143, 189 (1971).

4. M. Maiti and S. Maiti, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **20**, 109 (1983).
5. S. S. Ray, A. K. Kundu, M. Maiti, M. Ghosh, and S. Maiti, *Die Angew. Makromol. Chem.*, **122**, 153 (1984).
6. S. S. Ray, A. K. Kundu, M. Ghosh, and S. Maiti, *Eur. Polym. J.*, **21**, 131 (1985).
7. S. S. Ray, A. K. Kundu, and S. Maiti, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A23**, 271 (1986).
8. H. Ulrich, *J. Polym. Sci., Macromol. Rev.*, **11**, 93 (1976).
9. S. Terney, J. Keating, L. Zielinski, J. Hakala, and H. Sheffer, *J. Polym. Sci., A1*, **8**, 683 (1970).
10. R. Richter and H. Ulrich, *J. Org. Chem.*, **38**, 2614 (1973).
11. H. Ulrich, B. Tucker, F. A. Stuber, and A. A. R. Sayigh, *J. Org. Chem.*, **33**, 3928 (1968).
12. W. J. Farrissey Jr., J. S. Rose, and P. S. Carleton, *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, 1093 (1970).
13. S. C. Saksena, H. Panda, Ahisanuddin, and Rakhshinda, *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, **64**, 299 (1981).
14. S. C. Saksena, H. Panda, and Rakhshinda, *ibid*, **65**, 317 (1982).
15. J. S. Kim and H. K. Choi, *Polymer (Korea)*, **13**, 692 (1989).
16. H. L. Hoy, *J. Paint Technol.*, **42**, 76 (1970).
17. H. Burrel, "Polymer Handbook", 2nd Ed., Ed. by J. Brandrup and E.H. Immergut, IV-337, Wiley-Interscience, N. Y., 1975.