

다이머산계 폴리아미드의 합성 및 특성에 관한 연구

박현주 · 전호균 · 오상택[†]

한국신발피혁연구원 접착제연구실
(2016년 11월 25일 접수, 2016년 12월 15일 수정, 2016년 12월 15일 채택)

Synthesis and Characterization of Dimer Acid-Based Polyamides

Hyun Ju Park, Ho Kyun Jeon, and Sang Taek Oh[†]

Korea Institute of Footwear & Leather Technology, Busan 47154, Korea
(Received November 25, 2016; Revised December 15, 2016; Accepted December 15, 2016)

요약: 본 연구에서는 aliphatic diamine 또는 aromatic diamine을 함유하는 다이머산계 폴리아미드 수지를 축합중합법으로 합성하였으며, FT-IR로 폴리아미드가 합성되었음을 확인하였다. Diamine의 구조에 따라 합성된 폴리아미드의 기계적, 열적 특성을 확인하였다. 방향족 diamine 함유 폴리아미드(DAP)의 경우 지방족 diamine 함유 폴리아미드(DAH) 보다 인장강도와 전단접착강도가 우수하였다. DSC thermogram에서 DAP는 DAH 보다 높은 T_g 와 T_m 을 나타내었다. DAP의 연화점은 112-115°C 이고, DAH는 98-121°C이었다.

Abstract: In this study, a series of dimer acid-based polyamides with different diamines were synthesized by condensation polymerization and the polyamides were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). Effects of diamine structures on mechanical and thermal properties of polyamides were investigated. The tensile strength and lap shear adhesion strength of aromatic-based polyamide (DAP) were higher than those of aliphatic-based polyamide (DAH). In DSC thermogram, DAP has a high T_g and T_m compared with DAH. DAP's and DAH's softening point were 112-115°C and 98-121°C, respectively.

Keywords: Polyamide, Dimer acid, Hot-melt, Adhesive

1. 서론

핫멜트 접착제는 무용제형으로 작업공정 중 VOCs 발생이 없어 친환경적이다. 핫멜트 접착제로 사용되는 성분에는 주로 EVA (ethylene vinyl acetate copolymer), PE (polyethylene), polyurethane 및 polyamide 등이 있다. 폴리아미드계 수지는 diacid와 diamine의 반응에 의해 합성되며 나일론계와 다이머산계가 있다. 나일론계는 dicarboxylic acid와 diamine 또는 caprolactam과 같은 고리구조를 갖는 단량체를 사용하여 합성되고, 극성기와 비극성기의 분율을 조절함으로써 녹는점과 기타 물리적 성질 변화를 유도한다[1-3]. 다이머산계 폴리아미드 수지는 유연성이 우수하고, 특히, 접착 특성이 뛰어나 접착제와 코팅제 분야에 다양하게 사용되고 있다. 다이머산계 폴리아미드 수지는 지방산이 주 성분으로 acid group이 두 개이므로 bulky한 탄화수소

는 비극성 피착재에 대한 접착력을 유도하고, 극성인 amine과 acid group은 극성 표면에 대한 접착력을 유도하므로 광범위한 표면에 대해 접착이 가능하다. Dimer acid는 oleic acid와 linoleic acid와 같은 C₁₈-acid의 중합에 의해 제조되며 상업적으로 적용 가능한 제품으로 알려져 있다[4]. 이 dimer acid는 친환경 화학 물질이고, 가격이 저렴하며, 생분해될 뿐만 아니라, 반응성이 우수하고, hydrocarbon에 용해성이 있는 특징이 있다. 다이머산계의 경우 나일론계와 대조적으로 낮은 melting point와 낮은 평균 분자량을 가지므로 넓은 범위에서 다양하게 적용 가능하다.

폴리아미드 수지는 원료의 선택 범위가 넓고 합성 공정에 따라 다양한 물성 발현이 가능하고 그 특성에 따른 응용 분야가 광범위하므로 연구의 필요성은 여전히 존재하고 있다. 원료에 따라 폴리아미드를 합성하고 특성을 평가하는 기본적인 연구에서부터 높은 접착력, 기계적 특성 및 열적 특성 등의 물성을 개선하고자 하는 다양한 시도가 진행되고 있다[5-10].

[†]Corresponding author: Sang Taek Oh (stoh@kiflt.re.kr)

폴리아미드의 저온 유연성 개선을 위해 Xuming Chen 등은 dimer acid, sebaic acid, ethylenediamine과 piperazine으로 구성된 폴리아미드를 합성하였으며 piperazine과 sebaic acid의 함량에 따른 연화점, 인장강도, 신장률, 경도, T_g , 저온 유연성 및 충격강도를 확인하였다. Piperazine 함량이 증가하고 sebaic acid의 함량이 감소함에 따라 결정화도, 연화점, 인장강도, T-peel strength는 감소하고, 저온 유연성은 증가한다고 보고하였다[11].

또한, PVC에 대한 폴리아미드의 접착특성을 개선하기 위하여 tertiary amine과 secondary amine을 적용한 폴리아미드계 접착제를 제조하거나[12], Keiko 등은 diallyl phthalate로 개질된 다이머산계 폴리아미드 수지의 접착 특성에 관한 연구를 하였으며 polar group을 가진 diallyl phthalate 양이 증가함에 따라 접착강도가 상승한다고 보고하였다[13].

본 연구에서는 dimer acid를 기본으로 하고 aromatic diamine 또는 aliphatic diamine을 함유하는 polyamide를 축합중합법으로 합성하였으며, FT-IR로 폴리아미드의 합성 유무를 확인하였다. 합성된 폴리아미드의 acid value를 측정하여 전환율을 확인하였으며, 기계적, 열적 특성을 평가하였다. Diamine 종류에 따른 전단 접착 강도는 aluminium을 피착제로 하여 측정하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

본 연구에서는 dimer acid로 UNDIME-18 (UN-18, Arizona Chemical, dimer acid : 82%, monomer acid: 1.7%, polymer acid : 17%)을 정제 없이 사용하였다. Azelaic acid (AZ), p-phenylenediamine (PDA), hexamethylenediamine (HMDA)도 추가적인 정제 없이 사용하였다. 폴리아미드의 acid value 측정을 위해 ethanol과 ethyl ether가 1 : 1의 비율로 제조된 용매를 사용하였다.

2.2. 폴리아미드의 합성

교반기, 냉각기, 질소주입구 및 시료주입구가 장착된 분리형 5구 반응기에 원료를 모두 첨가하고 질소를 주입한 후 150°C까지 천천히 승온하였다. 합성 중 반응 정도를 확인하기 위하여 acid value를 측정하였으며 추가적으로 200°C 이상의 고온에서 2 h 이상 반응하여 전환율이 95% 이상인 경우 반응을 종료하였다. 합성 중 생성된 물은 dean stark trap으로 응축시켜 배출하였다. 합성된 폴리아미드는 DAP (p-phenylene diamine을 함유하는 dimer acid계 polyamide), DAH (hexamethylenediamine을 함유하는 dimer acid계 polyamide)이며, JASCO사의 fourier transform infrared photo spec-

trometer (FT-IR 430)를 사용하여 측정된 스펙트럼으로부터 폴리아미드가 합성되었음을 확인하였다.

2.3. 폴리아미드의 전환율

폴리아미드 수지의 acid value 측정을 통하여 전환율을 확인하였다. 폴리아미드 0.5~1 g을 ethanol과 ether가 1 : 1의 비율로 제조된 용매에 녹인 후, 페놀프탈레인 지시약 2~3방울을 가한 후 0.1 N KOH를 사용하여 적정하였다. 적정값을 이용하여 acid value를 식 (1)과 같이 계산하였으며, 이를 이용하여 전환율은 식 (2)로 계산하였다.

$$\text{Acid value (mg KOH / g)} = (56.1 \times \text{volume of alcoholic KOH} \times \text{normality of alcoholic KOH}) / (\text{weight of sample}) \quad (1)$$

$$\text{Conversion (\%)} = (\text{잔류 acid value} / \text{이론 acid value}) \times 100 \quad (2)$$

2.4. 특성 분석

폴리아미드의 열적 특성을 평가하기 위하여 differential scanning calorimeter (DSC, DSC-Q100)를 사용하였다. 측정온도 범위는 -90~250°C이고 heating rate는 10 °C/min로 하였고, 열분해 온도를 확인하기 위하여 thermal gravimetric analyzer (TGA, TA500)를 사용하였다. 측정온도 범위는 30~800°C이고 heating rate는 10 °C/min로 하였으며 질소 분위기 하에서 측정하였다.

인장강도와 신장률은 만능인장시험기(UTM, Zwick-1435, Zwick)를 사용하여 평가하였으며, press를 이용하여 150°C, 5 min, 10 MPa의 조건하에서 길이 20 mm, 폭 10 mm, 두께 1 mm로 하는 시편을 제작하였으며, cross head speed는 200 mm/min로 3개의 시편을 측정하고 평균값을 결과치로 사용하였다.

분자량 측정을 위해 GPC (Alliance e2695, Waters)를 이용하였고 칼럼은 Waters Styragel HR3, HR4, HR5E를 연결하였으며 분자량 표준물질로 polystyrene standard를 이용하여 calibration하였다. 폴리아미드를 tetrahydrofuran (THF)에 0.1 wt%로 용해시키고 마이크로 필터(0.45 μm)로 여과 후 1 ml/min의 속도로 주입하였으며 측정온도는 35°C로 하였다.

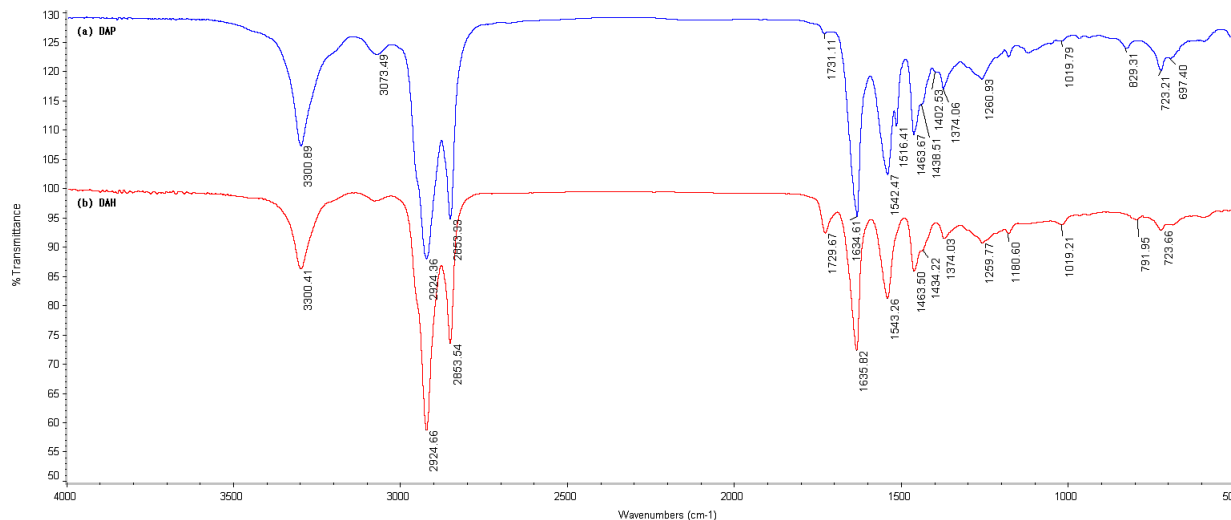
연화점은 시편위에 놓여진 강구(지름 : 9.53 mm, 질량 : 3.5 g)가 시편이 놓여진 ring 아래로 떨어지기 시작하는 지점에서 바닥에 떨어졌을 때까지의 온도를 확인하였다.

용융점도는 브룩필드 점도계(RV)를 이용하여 190°C에서 측정하였다.

용해도는 toluene, THF, chloroform 및 isopropyl alco-

Table 1. Polyamide Composition

Sample	Composition (Equivalent)			
	Dimer acid	AZ	PDA	HMDA
DAP	0.6	0.4	1.0	-
DAH	0.6	0.4	-	1.0

**Figure 1.** FT-IR spectra of polyamides; (a) DAP, (b) DAH.

hol (IPA)에 대하여 평가하였으며 샘플 1 g을 용매 10 g에 첨가하고 실온에서 24 h 교반 후 확인하였다.

전단 접착 강도는 만능인장시험기 (UTM, Zwick-1435, Zwick)를 사용하여 평가하였으며 두께 1mm 길이 100 mm, 폭 20 mm인 전처리 되지 않은 알루미늄 시편 사이에 두께 0.5 mm, 길이 20 mm, 폭 20 mm로 제작된 폴리아미드 film을 놓고 150°C, 30 s, 10 MPa의 조건으로 접착 후, 200 mm/min의 속도로 3개의 시편을 측정하고 평균값을 결과치로 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 합성된 폴리아미드의 전환율 및 FT-IR spectrum 확인

폴리아미드를 합성한 후 acid value를 측정하였으며 계산된 전환율은 DAP의 경우 95.8%, DAH의 경우 97.9%이었다. Diamine 종류에 따라 합성된 폴리아미드의 FT-IR spectra를 Figure 1에, 그 조성을 Table 1에 각각 나타내었다.

DAP (Dimer acid/PDA) 및 DAH (Dimer acid/HMDA)는 각각 3300 cm⁻¹에서 1차 아민의 NH₂인 amide I, 1730 cm⁻¹ 부근에서 C=O, 1542 cm⁻¹에서 amide II, 1463 cm⁻¹에서 N-H, 1260 cm⁻¹에서 C-N 등의 특징적인 피크가 나타나는 것으로 폴리아미드가 합성된 것을 확인하였다. DAP 및 DAH는 CONH₂에 의한 피크가

1635 cm⁻¹ 근처에서 생성되었으며, 1516 cm⁻¹ 및 1402 cm⁻¹의 흡수 피크는 DAP의 benzene ring의 C=C에 의한 것으로 보여진다. 또한 폴리아미드 분자 내 존재하는 N-H 및 CH₂ 흡수 피크는 1463 cm⁻¹에서 amide III 및 CH₂ 흡수 피크는 1374 cm⁻¹에서, C-C 흡수 피크는 1019 cm⁻¹에서, NH 및 CH₂ 흡수 피크는 723 cm⁻¹에서 확인할 수 있었다.

3.2. 합성된 폴리아미드의 열적 특성

Diamine 종류에 따른 폴리아미드의 열적 특성은 DSC로 확인하고 Figure 2에 나타내었으며, Table 2에 정리하였다. Aromatic diamine을 함유하는 DAP의 T_g는 0°C, T_m은 68.2°C이었고, aliphatic diamine을 사용한 DAH의 T_g는 -3.5°C, T_m은 66.3°C이었다. T_g는 고분자의 비결정 영역의 분자 운동에 의해 나타나는 것으로 DAP의 T_g가 높은 것은 aromatic diamine의 분자 운동이 rigid한 분자 구조에 의해 억제되기 때문으로 판단된다. DAP의 경우 ΔH (heat of fusion)가 1.4 J/g이고, DAH의 ΔH는 2.1 J/g으로 DAH가 더 큰 것으로 확인되었다. 이는 상대적으로 aliphatic 구조보다 aromatic 구조를 갖는 폴리아미드의 분자 사슬이 더 강직하고 steric hindrance가 크며, aliphatic 구조를 갖는 DAH의 분자 사슬들이 배열을 형성하는데 유리하여 분자 사슬 간 packing이 규칙적이고 세밀하게 형성되므로 결

Table 2. Thermal Properties of Polyamides

Sample	T _g (°C)	T _m (°C)	Decomposition Temperature (°C)	T _{95%} (°C)	T _{90%} (°C)
DAP	0	68.2	437	374	398
DAH	-3.5	66.3	434	367	382

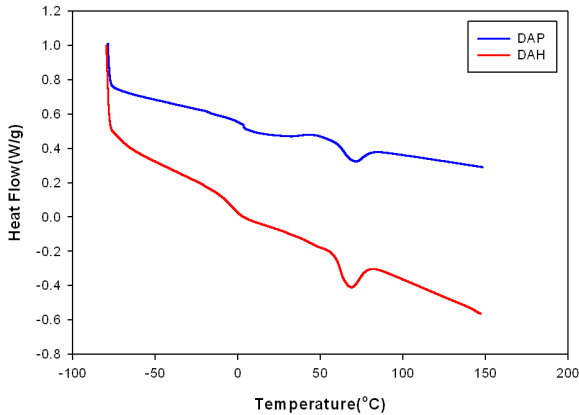


Figure 2. DSC thermograms of polyamides.

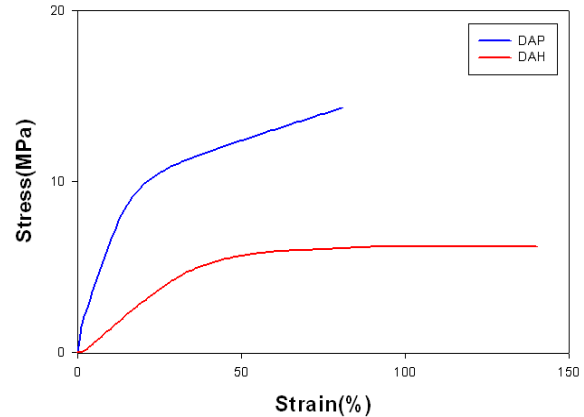


Figure 4. Stress and strain curves of polyamides.

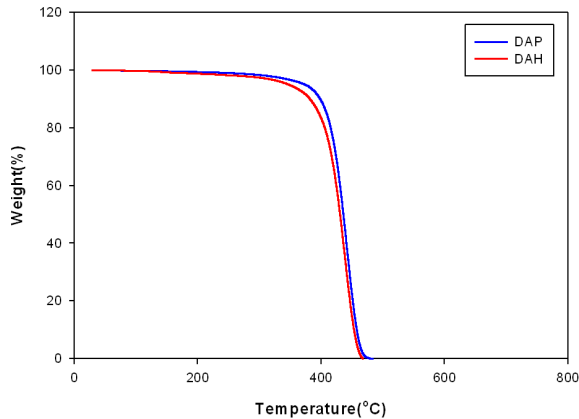


Figure 3. TGA thermograms of polyamides.

정성이 더 높은 것으로 추정된다.

합성된 폴리아미드의 열적 안정성을 확인하기 위하여 TGA로 열분해 거동을 확인하였으며 Figure 3에 나타내고, 분해 온도를 Table 2에 요약하였다. DAP와 DAH의 경우 무게 감소가 5% 발생하기 시작하는 온도 (T_{95%})가 각각 374, 367°C이고, 무게 감소가 10% 발생하기 시작하는 온도(T_{90%})가 각각 398, 382°C이며, DAP의 최대 분해 온도(decomposition temperature)가 437°C이고 DAH가 434°C로 더 높은 것으로 보아 DAP가 DAH에 비해 열적 안정성이 약간 높을 것으로 판단된다.

3.3. 합성된 폴리아미드의 기계적 특성

폴리아미드 2종의 stress-strain curve를 Figure 4에 나타내었다. DAP와 DAH의 인장강도는 각각 14.3, 6.5

MPa이고, DAP와 DAH의 평균 신장률은 각각 80, 140%이었다. 이것은 각각의 비결정영역의 유연한 aliphatic chain segment에 의한 것으로 생각된다. 반결정 고분자의 인장 특성은 일반적으로 비결정영역에 의해 발생되는데 DAH의 경우 linear chain이 차지하는 비중이 커 인장강도가 낮게 나온 것으로 확인된다. DAP가 인장강도가 높은 것은 rigid한 aromatic 구조와 관련 있으며 이러한 구조는 stress에 대한 저항력이 우수하다. DAH의 경우 유연한 segment 때문에 기계적 특성이 감소하는 것으로 보인다.

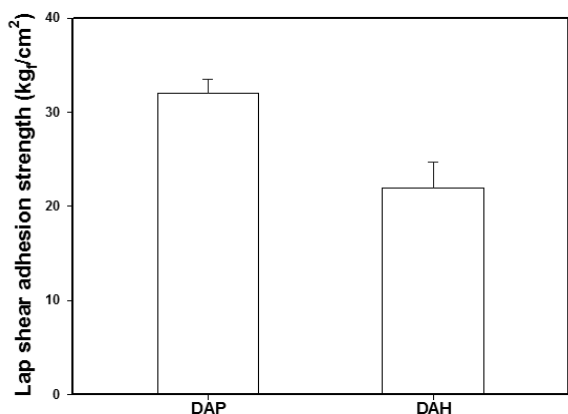
3.4. 합성된 폴리아미드의 분자량, 연화점, 용융점도 및 용해도

연화점 확인 결과 DAP의 경우 112-115°C, DAH의 경우 98-121°C이었으며, 용융점도 측정 결과 190°C에서 DAP와 DAH 각각 38,500, 48,000 cps이었다. Table 3에 폴리아미드의 4가지 용매에 대한 용해도를 나타내었다. 용융점도의 차이는 폴리아미드 합성 후 측정된 acid value에 의해 계산된 전환율이 DAP의 경우 95.8%, DAH의 경우 97.9%로 전환율 차이에 의한 것으로 볼 수 있다. GPC로 분자량을 확인한 결과 DAP의 경우 Mn 7600, DAH의 경우 Mn 9800으로 DAH의 분자량이 더 높았다. 연화점의 경우 DAH가 DAP보다 더 낮은 온도에서 유동성이 있는 것으로 보이며 이것은 aromatic 구조 보다 aliphatic 구조가 더 유연하기 때문으로 판단된다. 용해도의 경우 DAP와 DAH 모두 chloroform과 THF와 같은 극성 용매에 대해 용해성이 우수하지만 toluene과 같은 비극성 용매에 대해서는

Table 3. Solubilities of Polyamides

Sample	Toluene*	IPA	Chloroform	THF
DAP	X	△	O	O
DAH	X	O	O	O

* O: soluble, △: partially soluble, X: insoluble

**Figure 5.** Lap shear adhesion strength of polyamides.

용해성이 좋지 못하였다.

3.5. 합성된 폴리아미드의 전단 접착 강도

합성된 폴리아미드를 접착제로 사용하여 aluminium-aluminium 접착 시편을 제조하고 전단 접착 강도를 평가하였다. 폴리아미드와 알루미늄 표면과의 계면에서의 화학결합에 의한 접착은 예상할 수 없기 때문에 접착력의 차이는 계면에서의 젖음 정도의 차이도 고려될 수 있으나 폴리아미드 자체의 물성에 크게 영향을 받을 것으로 사료된다. Figure 5에서와 같이 DAP의 경우 32 kg/cm², DAH의 경우 22 kg/cm²으로써 aromatic diamine을 사용한 DAP의 경우 aliphatic diamine을 사용한 DAH 보다 약 1.4배 우수하였다. DAP가 분자 내 aromatic ring을 함유하고 있어 폴리머 자체의 강도가 더 높아서 접착력이 우수한 것으로 추정된다.

4. 결 론

본 연구에서는 diamine 종류에 따른 폴리아미드를 합성하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다. DSC thermogram에서 DAP와 DAH의 T_g는 각각 0, -3.5°C이고 T_m은 68.2, 66.3°C이었다. TGA thermogram으로 열적 안정성을 확인한 결과 무게 감소가 5% 발생하기 시작하는 온도(T_{95%}), 무게 감소가 10% 발생하기 시작하는 온도(T_{90%}) 및 DAP의 최대 분해 온도(decomposition temperature)가 DAH 보다 DAP가 약간 높은 것으로

DAP의 열적 안정성이 우수할 것으로 예상하였다.

Aromatic diamine을 함유하는 폴리아미드 수지(DAP)의 경우 인장강도가 각각 14.3, 6.5 MPa, 신장률은 각각 80, 140%로 aliphatic diamine을 함유하는 폴리아미드 수지(DAH)보다 DAP의 강도가 더 우수하였다. 연화점은 DAP의 경우 112-115°C이었고, DAH의 경우 98-121°C이었으며, 용융점도는 190°C에서 각각 38,500, 48,000 cps이었다. 폴리아미드 수지의 용해도 확인 결과 DAP와 DAH 모두 toluene에 대한 용해성이 없었고, chloroform과 THF에 대한 용해성이 우수하였으며, DAP의 경우 IPA에 대해 일부 용해되었다. DAP의 경우 전단접착강도가 DAH에 비해 약 1.4배 우수하였다.

References

1. W. Wang, X. Wang, R. Li, B. Liu, E. Wang, and Y. Zhang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **114**, 2036 (2009).
2. F. Akutsu and M. Inoki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 1366 (1999).
3. S. Mehdipour-Ataei, Y. Sarrafi, and M. Hatami, *Eur. Polym. J.*, **41**, 2887 (2005).
4. J. C. Cowan, *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **39**, 534 (1962).
5. H. S. Vedanayagam and V. Kale, *Polymer*, **33**, 3495 (1992).
6. S. Cavus and M. A. Gurkaynak, *Polym. Adv. Technol.*, **17**, 30 (2006).
7. Y. Deng and X. D. Fan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **73**, 1081 (1999).
8. W. Z. Wang, Z. F. Zhang, M. Xu, and Y. H. Zhang, *J. Wuhan Univ. Technol.*, **24**, 3 (2009).
9. J. Feng, J. L. Mao, X. Y. Yang, Y. Ma, and C. Yao, *Chinese Chem. Lett.*, **24**, 654 (2013).
10. J. M. Garcia, F. C. Garcia, F. Serna, and J. L. Pena, *Prog. Polym. Sci.*, **35**, 623 (2010).
11. X. Chen, H. Zhong, L. Jia, J. Ning, R. Tang, J. Qiao, and Z. Zhang, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **22**, 75 (2002).
12. C. R. Frihart, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **24**, 415 (2004).
13. K. Ohtsuka, H. Kimura, A. Matsumoto, M. Saito, and K. Yamano, *J. Appl. Polym. Sci.*, **126**, 218 (2012).