

일반강연 I-4

가용성 이온화 polyimide 합성 및 특성

김인철, 탁태문
서울대학교 생물자원공학부

Synthesis and Characterization of Soluble Ionic Polyimides

Kim, In-Cheol; Tak, Tae-Moon

Division of Biological Resources and Materials Engineering, College of
Agriculture and Life Sciences, Seoul National University

1. 서론

Polyimide (PI)는 열적 안정성, 뛰어난 물리적 특성, 용매 저항성이 우수하여 가혹한 조건 하에서 조업이 가능하여 전기 전자재료, 항공재료, 접착제, 막소재로서 널리 사용이 되고 있다. 이러한 우수한 특성에도 불구하고 melting되기 전에 고분자의 분해가 일어나고 녹지가 없어서 가공성이 매우 떨어지는 단점이 있다. 비수계용 시스템 하에서의 분리를 위한 막소재의 개발을 위해서 본 연구에서는 열적 안정성과 용매 저항성이 우수하면서 극성 용매에 녹을 수 있는 polyimide를 합성하고 개질을 위해서 용해 가능한 공중합 조건을 찾아보았다. 또한 상전환법을 이용하여 막을 제조한 후 투과 특성을 살펴보았다.

2. 실험

중합에 사용된 diamine으로서는 bis[4-(3-aminophenoxy)phenyl]sulfone (BAPS-m), 3,5-diaminobenzoic acid (DABA) 그리고 1,3-diaminopyridine (DAP)를 에탄올에 녹인 후 재결정하여 사용하였다.

Dianhydride로는 pyromellitic dianhydride (PMDA), 4,4'-oxyphthalic

anhydride (ODPA) 그리고 3,3',4,4'-diphenylsulfone tetracarboxylic dianhydride (DSDA)를 acetic anhydride 하에서 재결정하여 정제하고 140°C에서 4시간 동안 진공건조하였다. 중합에 사용된 용매로는 N-methyl-2-pyrrolidone (NMP)를 calcium hydride하에서 수분을 제거한 후 사용하였다. 먼저 poly(amic acid)를 합성한 후 음이온 교환 PI를 제조하기 위한 기본 고분자로서 two-step thermal method를 이용하여 180, 230, 270°C에서 1시간 씩 건조하여 이미드화했다.

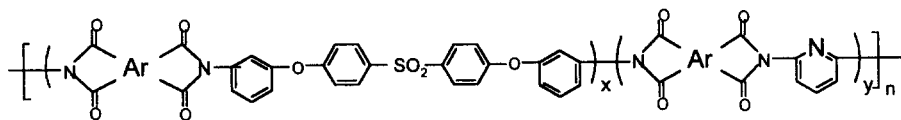
음이온 교환 PI를 제조하기 위해서 DAP와 BAPS-m을 적당한 몰비로 조절하여 dianhydride를 바꿔가면서 two-step thermal method를 이용하여 극성용매에 녹는 PI를 합성하였다. Epichlorohydrin을 이용하여 음이온 교환 PI를 제조하였다.

양이온 교환 PI를 제조하기 위해서 DABA와 BAPS-m의 몰비를 조절하여 two-step chemical method를 이용하여 acetic anhydride/pyridine (2/1 부피비)하에서 130°C에서 2시간 동안 이미드화했다.

제조된 고분자의 특성화를 위해서 FT-IR, 1H-NMR, DSC, TGA등을 사용하였다.

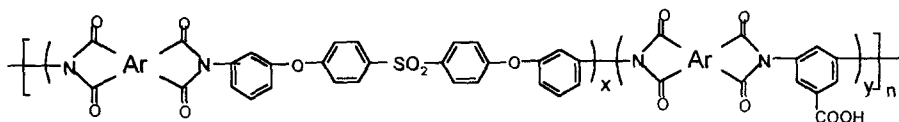
3. 결과 및 토론

Table Molecular structures and molar ratios of soluble random copolyimides



Code	Ar	x	y
PI-1-a	DSDA	0.75	0.25
PI-1-b	ODPA	0.83	0.17
PI-1-c	PMDA	0.88	0.12

Table Molecular structures and molar ratios of soluble random copolyimides



Code	Ar	x	y
PI-3-a	DSDA	0.64	0.36
PI-3-b	ODPA	0.75	0.25
PI-3-c	PMDA	0.81	0.19

Table Ion exchange capacity of soluble ion exchange copolyimides

Code	IEC(meq/g) ^a	IEC(meq/g) ^b	DS ^c	DS ^d
PI-2-a ^e	0.33	0.365	0.226	0.25
PI-2-b	0.24	0.258	0.160	0.17
PI-2-c	0.18	0.207	0.107	0.12
PI-3-a	0.54	0.551	0.36	0.36
PI-3-b	0.34	0.362	0.25	0.25
PI-3-c	0.33	0.339	0.19	0.19

- ^a measured by Fisher and Kunin method.
- ^b predicted values when the all of the possible groups are substituted.
- 1) PI-2-a; $IEC = 1000 \cdot DS / (754 - 278 \cdot DS)$
 - 2) PI-2-b; $IEC = 1000 \cdot DS / (706 - 278 \cdot DS)$
 - 3) PI-2-c; $IEC = 1000 \cdot DS / (614 - 278 \cdot DS)$
 - 4) PI-3-a; $IEC = 1000 \cdot DS / (754 - 280 \cdot DS)$
 - 5) PI-3-b; $IEC = 1000 \cdot DS / (706 - 280 \cdot DS)$
 - 6) PI-3-c; $IEC = 1000 \cdot DS / (614 - 280 \cdot DS)$
- ^c the following equation could be used for predicting DS with IEC values.
- 1) PI-2-a; $DS = (0.75 \cdot 754 + 0.25 \cdot 431) \cdot IEC / (1000 - 45 \cdot IEC)$
 - 2) PI-2-b; $DS = (0.83 \cdot 706 + 0.17 \cdot 431) \cdot IEC / (1000 - 45 \cdot IEC)$
 - 3) PI-2-c; $DS = (0.88 \cdot 614 + 0.12 \cdot 431) \cdot IEC / (1000 - 45 \cdot IEC)$
- ^d DS values of the unmodified copolyimides.
- ^c PI-2 series are modified anion exchange PIs with epichlorohydrin.

4. References

- (1) C. Feger, M. M. Khojasteh, J. E. McGrath, Eds. *Polyimides: Materials, Chemistry and Characterization*, Elsevier, Amsterdam (1989).
- (2) K. L. Mittal, *Polyimides: Synthesis, Characterization, and Applications*, Plenum, New York (1984).
- (3) J. de Abajo, In *The Handbook of Polymer Synthesis*, H. R. Kricheldorf, Ed., Marcel Dekker, New York, pp 941 - 990 (1990).
- (4) H. J. Jeong, M. Kakimoto, Y. Imai, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 29, 1691 (1991).
- (5) Y. Oishi, M. Ishida, M. Kakimoto, Y. Imai, T. Kurosaki, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 30, 1027 (1992).
- (6) J. Y. Jeon, T. M. Tak, *J. Appl. Polym. Sci.* 61, 371 (1996).
- (7) J. Y. Jeon, T. M. Tak, *J. Appl. Polym. Sci.* 60, 1921 (1996).
- (8) J. Y. Jeon, T. M. Tak, *J. Appl. Polym. Sci.* 61, 529 (1996).
- (9) I. C. Kim, T. M. Tak, *J. Appl. Polym. Sci.*, in press.
- (10) I. C. Kim, T. M. Tak, *J. Appl. Polym. Sci.*, in press.