

폴리아이소이미드의 형성 및 열적 이미드화 거동에 관한 연구

손금임, 김지석, 김문선, 이병춘, 김영준
성균관대학교 섬유공학과

Studies of The Formation of Polyisoimides and Their Thermal Imidization Behaviors

Geum Im Son, Ji Suk Kim, Moon Sun Kim, Byoung Choon Lee and Young Jun Kim

Department of Textile Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon, Korea

1. 서론

방향족 polyimide는 기계적 성질, 고온에서의 열 안전성, 전기 절연성, 난연성, 내화학 약품성 등이 우수하다.¹⁾ 이러한 polyimide는 강직한 화학구조로 인한 유동성의 저하로 solubility가 떨어져 가공성이 나쁜 단점이 있으므로²⁾ 일반적으로 가공성이 우수한 polyamic acid 전구체를 폴리이미드의 가공에 이용하고 있다. 그러나 polyamic acid에서 polyimide로 전환될 때에는 주로 H₂O 와 같은 부산물이 발생하여 성형품 혹은 접착제로 이용될 때 발생하는 H₂O에 의해 void 혹은 기공이 생성되어 최종 제품의 물성저하를 초래하게된다.

Polyimide의 또 다른 전구체인 polyisoimide는 polyimide와는 이성질체로서 열만 가하면 물과 같은 부산물의 형성 없이 바로 polyimide로 전환되어서 가공 및 성형성, 유기용매에 대한 용해성을 향상시킬 수 있으며, 기공(pinhole)의 생성을 최소화 할 수 있는 장점이 있다.³⁾⁻⁴⁾ 하지만, 이러한 polyisoimide는 합성하는 과정에서는 많은 어려움이 있다. 예컨대, isoimide group의 가수분해와 같이 친핵성 물질과 쉽게 반응한다는 점과 dehydration step에서의 gelation 등을 들 수 있다.⁴⁾

이러한 polyisoimide의 반응과정을 시간과 온도의 함수로 나타내는 kinetics는 복합 재료의 제조와 응용에 대한 구조, 물성, 가공의 상관관계를 이해하는데 필수적이며, 공정변수에 대한 이해를 위해서도 이에 대한 연구가 요구되어진다.⁵⁾⁻⁷⁾

본 논문에서는 polyamic acid가 polyisoimide로 전환되는 과정을 시간 및 온도의 함수로 FT-IR, 용액점도 측정을 통해 체계적으로 연구하고자 한다. 또한, DSC에 의해 기록된 heat evolution은 반응도에 비례한다는 가정하에 polyisoimide의 imidization 거동을 연구하였으며 이러한 연구 결과를 보고하고자 한다.

2. 실험

2.1 Poly amic acid / Polyisoimide의 중합

① 질소기류하에서 4구 flask에 단량체인 ODA(4,4'-oxydianiline)와 ODPA(4,4'-oxydiphthalic anhydride)를 solvent NMP(N-methyl-2-pyrrolidone)와의 질량비 10 : 90 이 되도록하여 합성한 polyamic acid에 dehydrating agent인 DCC(dicyclohexyl carbodiimide)를 투입한 후 계속 반응을 시키면서 일정 간격으로 시료를 채취하여 IR을 측정하였다.

② 질소기류하에서 4구 flask에 단량체인 ODA(4,4'-oxydianiline)와 ODPA(4,4'-oxydiphthalic anhydride)를 solvent NMP(N-methyl-2-pyrrolidone)와의 질량비 10 : 90 이 되도록하여 합성한 polyamic acid를 PA(phthalic anhydride)로 end-cap 시킨 후 dehydrating agent인 DCC(dicyclohexyl carbodiimide)를 투입한 후 10시간동안 반응시켜 polyisoimide로 전환시켰고, 얻어진 polyisoimide는 isopropylalcohol에 침전한 후 60℃에서 24시간, 100℃, 150℃에서 각각 한 시간씩 진공건조하여 powder를 얻었다. 이 때 고비점 용매인 NMP를 제거하기위해 정제한 isopropylalcohol에 하루동안 교반시켰다.

2.2 DSC 측정

등온, 등속도 가열환경에서 경화반응을 관찰하기위하여 TA instrument사의 differential scanning calorimetry (DSC) 910을 이용하였고, 사용된 sample의 양은 5.5~6.0 mg 이었다. 등속도 가열실험의 경우, 10℃/min 으로 50℃에서 390℃ 까지 승온실험을 하여 5번 반복하여 평균경화열 (total heat)을 계산하였다.

등온가열실험은 질소환경 아래에서 (100ml/min) 시료를 DSC cell 안에 넣은 상태에서 50℃부터 Target Temperature까지 50℃/min으로 승온시켰다. 이 때 실험온도는 275℃, 280℃, 285℃, 290℃, 295℃, 300℃, 305℃ 를 사용하였으며 각 온도에서 경화는 열용량이 거의 변하지 않을 때까지 진행하였고 여유있게 약 130분까지 실시하였다. 등온가열실험은 열적거동에 대한 속도매개변수 (kinetic parameter)를 측정하기 위함이다.

등속도 가열실험은 50℃에서 370℃까지 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30℃/min의 승온 조건으로 질소환경 아래에서 (100ml/min) 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1의 (a)를 보면 polyamic acid의 amide 특성피크가 1650, 1540 cm^{-1} 에서 나타나는 것으로 보아 polyamic acid가 제대로 합성되었음을 확인할 수 있었다. (b)는 polyamic acid를 250℃로 30분간 가열한 후 imide화 된 스펙트럼이다. 1778 cm^{-1} 에서 imide carbonyl 특성피크가 나타났고, 1724 cm^{-1} 에서 피크가 더욱 강해짐을 볼 수 있었다.

Fig. 2는 polyisoimide의 합성을 확인하기 위해 시행한 적외선 분광분석이다. Fig. 2의 (a)를 보면 1801 cm^{-1} 에서 강한 isoimide carbonyl 특성피크가 나타남으로 보아 polyisoimide가 형성되었음을 확인할 수 있었다.

각각의 등온 경화 실험에 대하여 시간에 따른 conversion(α)의 곡선으로 나타낸 것이 Fig. 3이다. 각 경화온도에서의 경화도를 확인할 수 있었으며, 실험온도가 높아질수록 초기에 높은 conversion을 나타내며 반응이 더 급속히 이루어짐을 알 수 있었다.

각 경화온도에 대한 한계경화도를 표현한 것이 Fig. 4이다. 여기서 α_m 과 T는 간단한 직선의존형태를 나타낸다.

Isoimide의 반응속도를 확실히 알아보기 위해 Fig. 5와 Fig. 6을 비교해 보았다. 많은 kinetic 연구가 다음의 the first-order kinetic equation을 사용하여 분석되어져왔다.

$$-\ln(1-p) = kt \quad (1)$$

여기서 p는 이미드화도(the degree of imidization), k는 속도상수(rate constant), t는 반응시간(reaction time)이다. 이 때, 식(1)은 다음의 식(2)을 1차속도라는 가정하에 적분하여 표현된 식이다.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)(1-\alpha)^n \quad (2)$$

$-\ln(1-p)$ 를 polyisoimide의 반응시간의 함수로 도시한 first-order kinetic plot이 Fig. 5이다. Fig. 5의 kinetic plot은 imidization의 kinetics가 상대적으로 높은 conversions까지 the first-order kinetic에 의해 표현될 수 있다는 것을 나타낸다. 그러나, Fig. 6에서의 kinetic plot은 높은 conversions에서는 data가 second-order kinetics로부터 벗어남을 보여준다. 즉, 직선형을 따르지 않는다.

4. 결론

Isoimide의 kinetic parameters를 구하고, dynamic heating과 isothermal experiment에서의 활성화 에너지를 비교해보았다. 또한 conversion 의존함수 개념을 도입한 모델식을 제안하였고, Isoimide가 1차 반응속도함수임을 제시하였다.

5. 참고문헌

- 1) A. Mochizuki, T. Teranish and M. Ueda, *Polymer*, 36, 2153 (1995)
- 2) J. S. Wallace, L. S. Tan and F. E. Arnold, *Polymer*, 31, 2411 (1990)
- 3) A. Mochizuki, T. Teranishi and M. Ueda, *Polymer*, 35, 4022 (1994)
- 4) Y. J. Kim and H. P. Park, *Polymer International*, 49, 8 (2000)
- 5) R. B. Prime, in "Thermal characterization of Polymeric Materials", ed. by E. A. Turi, *Academic Press, New York* (1983)
- 6) J. M. Kenny and A. Trivisano, *Polym. Eng. Sci.*, 31, 1426 (1991)
- 7) J.-D. Nam and J. C. Seferis, *J. Polym. Sci : Polym. Phys.*, 29, 601(1991)

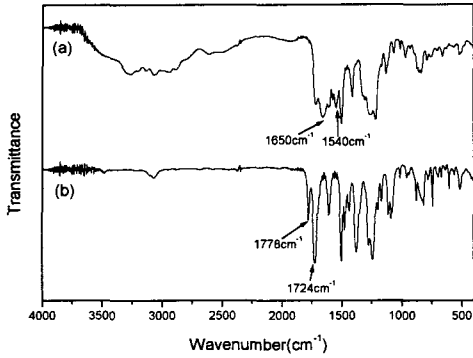


Fig. 1 FT-IR spectra of the (a) polyamic acid ; (b) polyimide

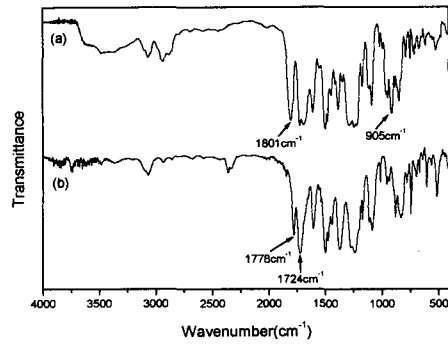


Fig. 2 FT-IR spectra of the (a) polyisoimide ; (b) polyimide

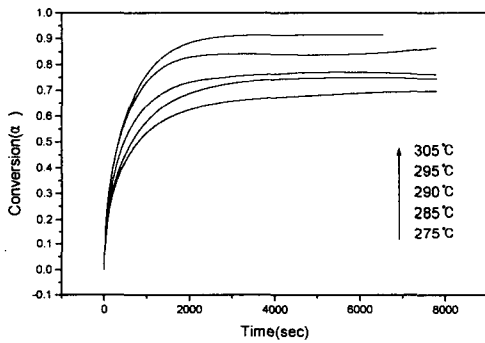


Fig. 3 Isothermal conversion as a function of time

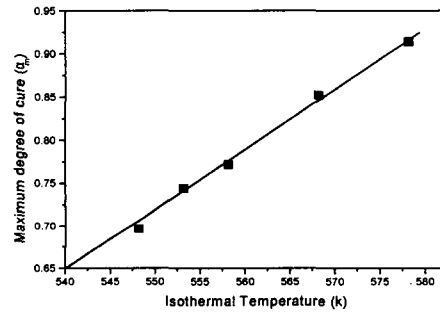


Fig. 4 Maximum degree of cure plotted as a function of isothermal temperature

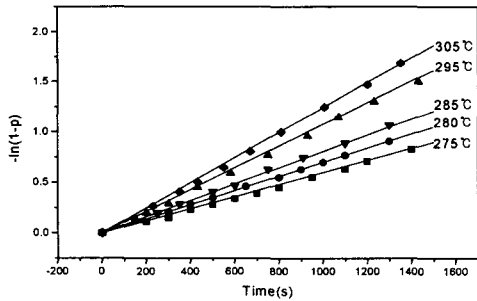


Fig. 5 First-order kinetic plot of $-\ln(1-p)$ vs reaction time for polyisoimide

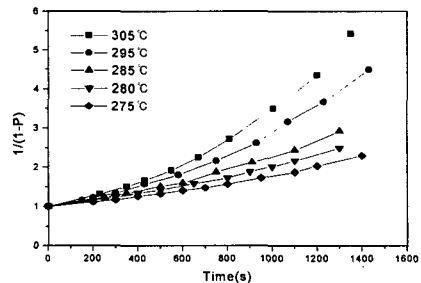


Fig. 6 Second-order kinetic plot of $1/(1-p)$ vs reaction time for polyisoimide