

## 폴리아이소이미드의 합성과 용액상태에서의 열적 이미드화 반응

김지석, 김문선, 이병춘, 손금임, 김영준

성균관대학교 섬유공학과

### Synthesis of Polyisoimides and Their Thermal Imidization in Solution State

Jee Seok Kim, Moon Seon Kim, Byoung Chun Lee and  
Young Jun Kim

*Department of Textile Engineering, Sungkyunkwan University, Seoul, Korea*

#### 1. 서 론

Aromatic polyimides는 다른 고분자 재료에 비해 고온에서의 열 안정성 및 기계적 물성, 내화학적, 전기 절연성, 난연성 등이 매우 탁월하기 때문에, 최근들어서 고성능 구조재료, 전자재료(microelectronics devices, electrical insulators of semiconductor packages), 내열성 접착제, 코팅제 등 그 응용 범위가 점차 확대되고 있는 추세이다. 또한 낮은 유전상수와 우수한 치수안정성을 갖는 polyimides는 high-speed multilayer printed wiring boards를 개발하는데 필수적이고, film과 substrates사이의 stress를 최소화시킨다. 기존의 polyimides는 이러한 많은 장점에도 불구하고 polyamic acid의 이미드화 반응시 solvent의 loss와 기공생성의 원인이 되는 부산물( $H_2O$ )이 발생하여, dielectric constant를 증가시키고 tensile strength를 감소시켜 polyimide films의 전기적, 기계적 성질을 저하시킨다. 또한 circuit board substrate로써 사용되는 copper의 표면과 접촉한 polyamic acid는 경화된 polyimide films으로의 copper 미립자 물질의 migration을 증가시켜 polyimide의 dielectric constants를 증가시키고, polyimide 자체의 강직한 화학구조로 인한 유동성의 저하로 가공성이 나쁘다는 것이 그 문제점으로 남아 있어, 그 용도 및 응용 가능한 가공 공정이 제한되어 있는 실정이다. 따라서 최근에는 polyimide의 물성은 유지하면서 상기의 문제점을 극복하기 위해 polyimide의 또 다른 전구체인 polyisoimide에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. Polyisoimide는 imidization 반응시 휘발성분의 부산물을 생성하지 않고 열만 가하면 이성질화 반응에 의하여 polyimide로 전환되며(thermal imidization), 구부러진 분자 구조 특성으로 기존의 polyimide에 비해 유기용매에 대한 용해성이 우수하고 유리전이온도( $T_g$ )가 낮기 때문에 높은 유동성으로 인하여 가공 및 성형성이 향상되고, carboxylic groups이 없기 때문에 polyamic acid와 같이 copper 표면과 반응하지 않을 것으로 기대된다. 결국 이러한 특징을 갖는 polyisoimide는 기존의 polyimide와는 달리 다양한 복합재료 공정

에 응용될 수 있을 것이다. 그러나 이러한 polyisoimide의 특성에도 불구하고 polyisoimide는 화학적으로 불안정하여 높은 수율 및 전환율로 합성하는데 어려움이 있고, 경화반응의 상세한 속도론 및 메카니즘에 대한 이해가 부족하며, 가공성과 매우 밀접한 관계가 있는 경화과정 중의 유변물성(chemorheological properties)은 거의 밝혀지지 않고 있는 실정이다. 따라서 물리, 화학적으로 결함이 없어 우수한 물성을 갖는 polyimide계 복합재료의 제조를 위한 기초지식의 확보를 위해 이에 관한 연구가 절실하다. Polyisoimide가 보다 높은 전환율로 합성된다면 기존의 유기용매에 대한 용해성이 현저히 우수해져, 가공 및 성형성 등에서 훨씬 향상 될 것으로 기대된다. 이에 본 연구에서는 다양한 온도에서 polyisoimide를 합성하고, 이를 solution 상태에서 등은 imidization 반응하여 적외선 분광법의 peak area분석을 통해 반응속도(Kinetics)를 연구하고자 한다.

## 2. 실험

### 2.1 시료 및 시약

4,4'-oxydianiline (ODA) (Tokyo chemical)과 4,4'-oxydiphthalic anhydride (ODPA) (Chriskev Company) 는 120℃로 24시간 진공건조하여 사용하였다. 이때 4,4'-oxydianiline (ODA)는 진공승화하였다. 그리고 용매인 N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) (Aldrich)는  $CaH_2$ 로 건조시킨 후 감압증류하였다. Dehydrating agent dicyclohexyl carbodiimide (DCC) (Aldrich)는 정제하지 않고 사용하였으며 고분자의 침전에 이용한 isopropanol (SAMCHUN)도 모두 정제하지 않고 이용하였다. 반응에 사용한 유리기구는 모두 토치로 가열 건조시킨 후 사용하였다.

### 2.2 Polyisoimide의 합성

단량체인 4,4'-oxydianiline (ODA)와 4,4'-oxydiphthalic anhydride (ODPA)를 solvent인 N-methyl-2-pyrrolidone (NMP)와의 질량비가 10 : 90 이 되도록하여 합성한 polyamic acid를 phthalic anhydride (PA)로 end-cap 시킨 후 24시간동안 충분히 반응시켰다. 이 때 전구체 고분자의 분자량은 40,000g/mol로 조절하였다. dehydrating agent인 dicyclohexyl carbodiimide (DCC)를 투입한 후 8시간동안 반응시켜 polyisoimide로 전환시켰고, 얻어진 polyisoimide를 희석시킨 후 isopropyl alcohol에 침전하였다. 고비점 용매인 NMP를 제거하기 위해 정제한 isopropyl alcohol을 수차례 교환하며 24시간동안 isopropyl alcohol에 교반시켰다. 얻어진 polyisoimide는 25℃에서 24시간, 60℃에서 24시간, 100℃와 150℃에서 각각 한 시간씩 진공건조하여 isoimide powder를 얻었다. 위의 polyisoimide 합성실험을 온도를 달리하여 각각 -20℃, 0℃, 15℃, 30℃, 50℃에서 행하였다.

### 2.3 Polyimide의 합성

단량체인 4,4'-oxydianiline (ODA)와 4,4'-oxydiphthalic anhydride (ODPA)를 solvent인 N-methyl-2-pyrrolidone (NMP)와의 질량비가 10 : 90 이 되도록하여 합성한 polyamic acid solution을 oil bath와 temperature controller를 사용하여 180°C에서 18시간 동안 반응하여 완전히 imidization시켰다. 얻어진 polyimide는 methyl alcohol에 침전하여 교반시켰으며, 25°C에서 24시간, 60°C에서 24시간, 100°C와 150°C에서 각각 한 시간씩 진공건조하여 imide powder를 얻었다.

## 2.4 Polyisoimide의 imidization 반응

위의 실험 15°C에서 합성한 polyisoimide powder와 solvent인 NMP와의 질량비가 5 : 95 이 되도록 하여 polyisoimide solution을 만든후, oil bath와 temperature controller를 사용하여 각각 70°C, 80°C, 100°C, 120°C, 130°C에서 반응 시키면서 시간에 따라 sampling하여 methyl alcohol에 침전한 후 25°C에서 24시간 진공건조하여 isoimide-imide powder를 얻었다.

## 2.5 분석 및 측정

### 2.5.1 적외선 흡수 분광분석

polyisoimide가 제대로 중합되었는지 확인하기 위하여 Perkin Elmer사의 spectrum 2000 FT - IR Spectrophotometer를 사용하였다. 분석용 sample은 KBr pellet 상태로 제조하여 준비하였다. peak 면적을 구하기 위하여 imide 특성 peak인  $1778\text{cm}^{-1}$ , isoimide 특성 peak인  $1800\text{cm}^{-1}$  peak에서 peak deconvolution을  $\alpha$ 와 length값을 일정하게 주어 행한후 면적을 구하였다.

### 2.5.2 열중량 분석

열중량 분석은 Dupont Instrument 2950 TGA를 사용하였고, 질소기류하에서 (100ml/min) 분당 20°C의 승온속도로 상온에서 760°C까지 실험하였다.

### 2.5.3 시차주사 열량분석

등온가열환경에서 열적거동을 관찰하기 위하여 TA instrument사의 differential scanning calorimetry (DSC) 910을 이용하였고, 사용된 sample의 양은 5.5~6.0 mg 이었다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1의 스펙트럼을 보면 -20°C, 0°C, 15°C, 30°C 그리고 50°C에서 합성한 적외선 분광 분석결과 온도가 낮을수록 polyisoimide의 특성 피크인  $1800\text{cm}^{-1}$ 의 강도가 더 강해짐을 알 수 있고, 온도가 가장 낮은 -20°C에서 polyisoimide 전환율이 가장 큼을 알 수 있었다. Polyisoimide solution을 70°C, 80°C, 100°C, 120°C 그리고 130°C에서 imidization시킨 적외선 분광 분석결과 반응속도가 1차임을 알 수 있었고, 온도가 높을수록 반응속도상수(k)가 커짐을 확인할 수 있었다. 위에서 구한 반응속도상수(k) vs  $1/T$ 로 plot한 것을 Fig. 2에 나타내었는데, polyisoimide solution의 imidization 반응시 지수앞인자(A)는 약  $4.4 \times 10^7 (\text{sec}^{-1})$ , 활성화 에너지(E)는 약  $76\text{kJ/mol}$ 임을 알 수 있었다.

4. 참고문헌

- 1) C. Feger and H. Franke, in Polyimides: Fundamentals and Applications, Ed by M. K. Ghosh and K. L. Mittal, Marcel Dekker, New York. pp759-814 (1996).
- 2) D. Wilson, in Polyimides, Ed by D. Wilson, H. D. Stenzenberger and P. M. Hergenrother, Chapman and Hall, New York. pp187-226(1990).
- 3) H. Seino, O. Haba, A. Mochizuki, M. Yochioka and M. Ueda, Polymer, 9, 333 (1997)
- 5) H. Seino, O. Haba, M. Ueda and A. Mochizuki, Polymer, 40, 551 (1999)
- 8) T. M. Pyriadi and F. M. A. Alsalmi, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 35, 3125 (1997)

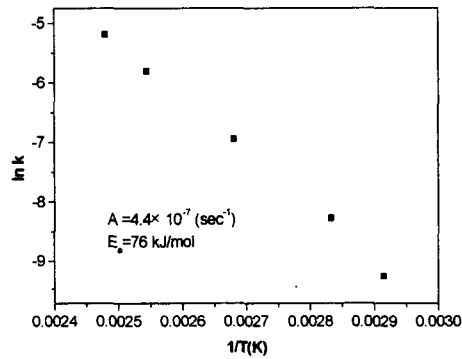
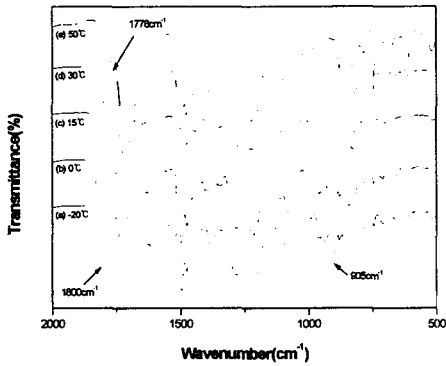


Figure 1. FT-IR spectra of the synthesis of polyisoimide with reaction temperature

Figure 2. Arrhenius plot of solution imidization of polyisoimide

Table 1. Kinetic parameters

	Temperature(°C)				
	70	80	100	120	130
k, sec <sup>-1</sup>	9.4 × 10 <sup>-5</sup>	2.5 × 10 <sup>-4</sup>	9.6 × 10 <sup>-4</sup>	3.0 × 10 <sup>-3</sup>	5.5 × 10 <sup>-3</sup>
A, sec <sup>-1</sup>	4.4 × 10 <sup>-7</sup>				
E <sub>a</sub> , kJ/mol	76				
n	1				