

6FDA-BAPP 폴리이미드 열축합 반응에서의 잔류용매에 따른 이미드화거동 연구

이은영 · 황태선 · 남재도[†]

성균관대학교 고분자공학과

(2011년 12월 20일 접수, 2012년 1월 26일 수정, 2012년 2월 20일 채택)

Analysis of Thermal Imidization Kinetics of 6FDA-BAPP Polyimide in Relation with Solvent Evaporation

Eun-young Lee, Taeseon Hwang, and Jae-Do Nam[†]

Department of Polymer Science and Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

(Received December 20, 2011; Revised January 26, 2012; Accepted February 20, 2012)

초록: 폴리아미산(poly(amic acid), PAA)은 불소치환 단량체인 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride (6FDA)와 2,2-bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]hexafluoropropane(BAPP)의 조성으로 *N,N'*-dimethylacetamide(DMAc) 용매에서 반응을 하여 얻어졌으며, 폴리이미드(polyimide, PI) 필름은 PAA를 각각 다른 온도에서 열처리하여 얻었다. 제조된 필름을 얻기 위해 80-230 °C까지 열처리를 하였으며, 용제 증발에 따른 이미드화도 변화를 알아보기 위해서 폴리아미산 용액을 얻은 후 열중량 분석기(thermogravimetric analysis, TGA)를 통하여 시간과 온도에 따른 용제 증발 정도를 측정하였다. 이에 따른 이미드화 지수는 적외선 분광분석기(fourier transform infrared spectroscopy, FTIR) 스펙트럼을 통해 확인하였다. 시간과 온도에 따른 이미드화도를 통해 용매가 빠르게 증발하지만 용매가 잔류하고 있는 반응의 초기에 이미드화가 빠르게 일어나는 것을 확인하였고, 시간이 흘러 용매의 증발 정도가 줄어들고, 잔류용매가 사라지는 시점에서의 이미드화 지수는 일정하게 나타나는 것을 확인하였다. 이미드화는 온도가 증가함에 따라 진행되나 반응 온도가 200 °C 이상으로 과도하게 높은 경우에는 용매가 남아 있지 않아 반응시간을 증가시켜도 이미드화 지수가 오히려 감소하는 현상을 보였다.

Abstract: A poly(amic acid) (PAA) was prepared by reaction of 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride (6FDA) and 2,2-bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]hexafluoropropane (BAPP) in *N,N'*-dimethylacetamide (DMAc). The cast films of the synthesized PAA were thermally treated at different temperatures to create polyimide (PI) films. The heat treatment temperature varied between 80 and 230 °C to investigate the imidization index in relation with the solvent evaporation rates. The progress of PAA imidization was examined using a thermogravimetric analyzer (TGA) and a Fourier transform infrared spectroscope (FTIR) at various time and temperature. The experimental results showed that the imidization index was fast at the initial stage in the presence of solvent, DMAc, reaching the final imidization. When the imidization temperature is high over 200 °C, the imidization index decreased because the solvent was evaporated too fast.

Keywords: polyimide, thermal imidization, solvent evaporation, imidization index.

서 론

폴리이미드(polyimide, PI)는 방향족 디아민과 방향족 2무수물로 합성된 고분자로 우수한 절연특성, 내열성, 내후성을 갖는 비결정 고분자로 금속보다 훨씬 가벼우면서도 강한 기계적 특성과 낮은 열팽창성을 갖는 고내열성 엔지니어링 플라스틱의 대표적인 물질이다.¹⁻⁵ 이러한 특성으로 현재 항공

우주분야, 자동차, 접착 및 코팅, 전자재료로 광범위한 산업분야에서 사용되고 있으며,^{6,7} 최근에는 기존 질은 갈색을 띠는 기존 폴리이미드의 광학적 특성의 문제를 해결하기 위해서 투명 폴리이미드가 개발되어 플렉서블 디스플레이 분야로의 적용가능성도 열게 되었다.⁸⁻¹⁰

PI 필름은 이미드화 반응이 진행된 후에는 불용·불용하기 때문에¹¹ 전구체인 폴리아미산(poly(amic acid), PAA) 상태에서 가공을 하게 된다. PI의 가공방법으로는 크게 PAA로부터 피리딘과 같은 수화물 형성에 도움을 주는 용매를 사용해 이미드화시키는 화학적 이미드화 방법,¹² 열처리를 통해 이미드

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jdnam@skku.edu

화시키는 열적 이미드화 방법이 있는데, 주로 간단한 열적 이미드화 방법이 널리 사용된다.^{13,14}

하지만 열적 이미드화 반응은 기본적인 반응을 포함하는 전체적인 과정이기 때문에 간단한 메커니즘으로 표현하는 데에는 종종 어려움이 있으며 환산율, 사슬의 운동성, 용매의 산도와 같은 환경에 의해서도 폴리이미드의 특성이 크게 변화하기 때문에 메커니즘을 명확하게 규명하기가 힘들다. 또한 PAA 제조에 끓는점이 높은 용매를 사용하게 됨으로써, 높은 온도에서 이미드화 과정을 수행해야 하기 때문에 다루기가 까다롭다는 단점이 있고, 실제 공정으로 적용하여 이미드화도를 제어하는데 어려움이 있다. 그렇기 때문에 이를 규명하여 문제점을 극복하려는 노력으로 온도와 시간에 따른 이미드화에 관한 연구들이 오래 전부터 진행되어 왔고¹⁵, 이미드화 과정 내에서 잔류용매에 대한 연구 또한 이어져 왔다.¹⁶

기술한 바와 같이 PI의 열적 경화과정에서 잔류용매의 역할은 매우 중요하다. PI의 이미드화 경화과정에서 PAA에 함유된 용매는 가소제 역할을 함으로써 관능기에 유연성을 부여하여 구조 내의 움직임이 쉽게 만들어 줄 뿐 아니라 PAA의 이미드결합이 이미드고리를 만드는 것을 더 쉽게 해 주기 때문에 경화과정에 직접적인 영향을 끼친다.¹⁷⁻¹⁹ 특히 초기 단계에서의 잔류 용매의 역할은 사슬의 움직임이 크게 줄어드는 마지막 단계에서보다 중요하다고 할 수 있는데, 본 연구에서는 이에 대한 연구를 수행하였다.

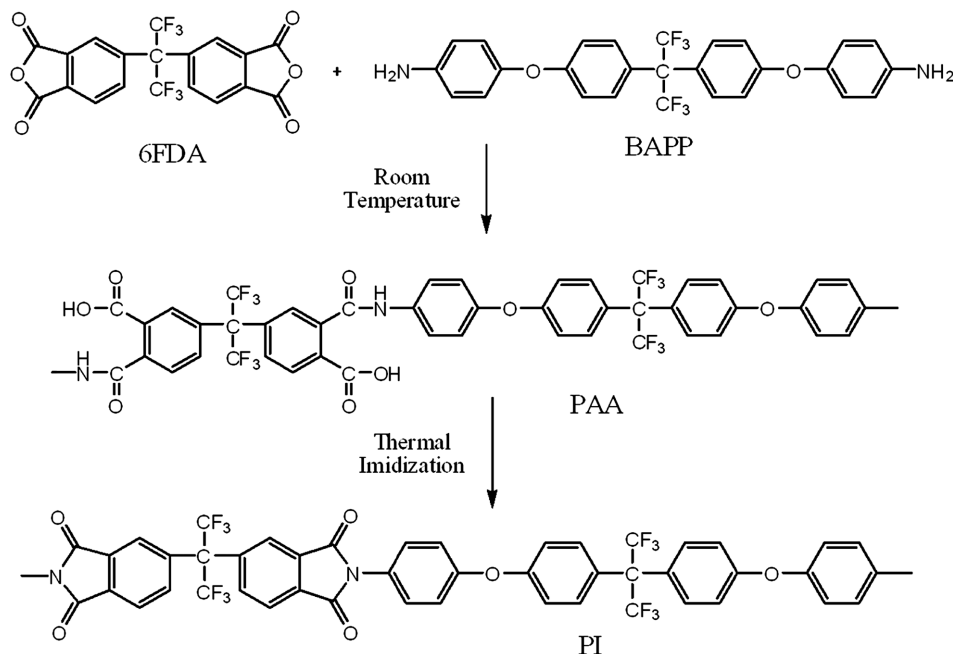
본 연구에서는 이미드의 사슬 내에 전기음성도가 큰 트리플루오로메틸기(-CF₃)를 포함하는 불소 치환계 단량체를 도

입하여 CTC(charge transfer complex)라는 전하전이 복합체가 형성되는 것을 방지하여, 무색 투명한 PI 필름을 제조하였으며,²⁰⁻²⁶ 이 과정에서 열적 이미드화 과정에서 용매증발거동과 이미드화 지수의 관계를 규명함으로써 이미드화 거동에 대해서 분석을 하였다.

실 험

시약. 본 연구에서 사용된 재료로 불소 치환된 무수물계 6-FDA(4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride)를 TCI사에서 구입하여 사용하였고, 아민계 BAPP(2,2-bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]hexafluoropropane 역시 TCI사로부터 구입하여 사용하였으며, 용매로는 DMAc(*N,N*-dimethylacetamide) anhydrous를 Aldrich사로부터 구입하여 정제 없이 사용하였다.

PAA의 합성 및 PI 필름 제조. 본 연구에서 합성한 PI의 전구체인 PAA와 열적 이미드화 과정을 거친 후의 PI의 구조는 Scheme 1에 나타내었다. PI의 전구체인 PAA의 합성 방법은 다음과 같다. 6-FDA 8.22 g(1.85×10^{-2} mole)을 DMAc 30 mL가 들어 있는 임펠러가 장착된 500 mL 플라스크에 넣고 질소 분위기 하에서 0 °C를 유지해 주며, 한 시간 가량 교반시킨다. 그 후에 BAPP 9.59 g(1.85×10^{-2} mole)을 DMAc에 녹인 용액을 500 mL 플라스크에 천천히 떨어뜨린다. 플라스크에 담긴 이 두 용액을 질소분위기 하에서 0 °C로 두 시간 가량 교반 후 상온으로 올려주고 15시간 동안 다시 교반시켜



Scheme 1. Synthetic process of colorless PI film.

PI 전구체인 PAA 용액을 얻는다. 얻어진 PAA 용액 내의 미반응 단량체를 제거하기 위해서 증류수:메탄올 = 3 : 1을 사용하여 침전을 잡고, 이를 다시 DAMc에 녹여 용매에 대한 PAA의 고형분을 15 wt%로 고정하였다.

최종적으로 얻어진 PAA 용액을 아르곤 가스 플라즈마 처리한 유리판에 바코터를 사용하여 40~45 μm 두께로 고르게 도포하였다. 질소조건의 오븐에서 1시간 동안 50 $^{\circ}\text{C}$ 에서 안정화를 시켜주고 이후 80, 120, 150, 170, 200, 230 $^{\circ}\text{C}$ 에서 각 30분 동안 유지를 시켜 이미드화 반응이 일어날 때 생성되는 물과 함께 DAMc를 천천히 제거하며 최종 PI 필름을 생성하였다.

특성조사. 각 온도와 시간에 따른 이미드화 정도를 측정하기 위해서 푸리에 변환 적외선 분광기(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR, Bruker IFS-66/S)를 이용하여 PI의 특성화 피크를 확인하였고, 각 온도 증가에 따른 용매 증발을 확인하기 위해 시차 열중량 분석기(thermogravimetric analysis, TG-DTA, SEICO)를 이용하였다.

이미드화도 결정. 본 연구에서는 이미드화도 결정을 위해서 FTIR의 흡광도 피크의 값을 이용하였다. 스펙트라의 흡광도는 흡수하는 물질의 농도에 비례한다는 Lambert-beer Law에²⁷ 따라서 몇 개의 특성화된 PI와 PAA의 흡수 피크를 사용하여 이미드화 정도를 평가하였다. 그 기준으로 열적 이미드화 과정 동안에 피크의 변화가 없는 파라 치환체를 갖는 벤젠의 C-C stretching 피크인 1500 cm^{-1} 의 흡수피크를 사용하였다.²⁸ 따라서 이미드화도는 기준이 되는 1500 cm^{-1} 에서의 흡광도에 대한 1390, 1720, 1604 cm^{-1} 에서의 흡광도의 비로써 간접적으로 얻을 수 있다.

결과 및 토론

이미드 반응 및 이미드화 지수. FTIR 스펙트라를 통해 다양한 온도에서의 열적 이미드화 과정에 따른 반응을 Figure 1에 나타내었다. 이는 합성된 PAA를 각 온도에서 동일한 시간 동안(30분) 반응시킨 후 측정된 결과이다. 이미드 반응의 결과를 해석하는 데에는 이미드와 아미산을 나타내는 특성화 피크를 사용하였고, 피크에 대해서는 Table 1에 나타내었다. FTIR을 분석한 결과 아민계 단량체인 BAPP의 분자 내에만 존재하는 -O- 에테르기를 나타내는 1160 cm^{-1} 부근의 피크들은 온도의 변화에 상관없이 일정함을 보였고, 1490 cm^{-1} 에서 강하게 나타나는 방향족 벤젠고리의 C=C 피크 역시 온도와 상관없이 일정한 모습을 관찰하였다.

Figure 1에서 살펴보면 온도가 상승함에 따라서, PAA 내에 있는 -CONH의 1604 cm^{-1} 의 피크가 점차 감소하는 것을 확인할 수 있었고, 아미드 그룹이 사라지며 이와 상응하게 형성되는 C-N-C 그룹의 피크는 증가하는 것을 1390 cm^{-1} 에서 확인할 수 있었다. 또한 이미드화가 진행되는 동안에 이미드 구

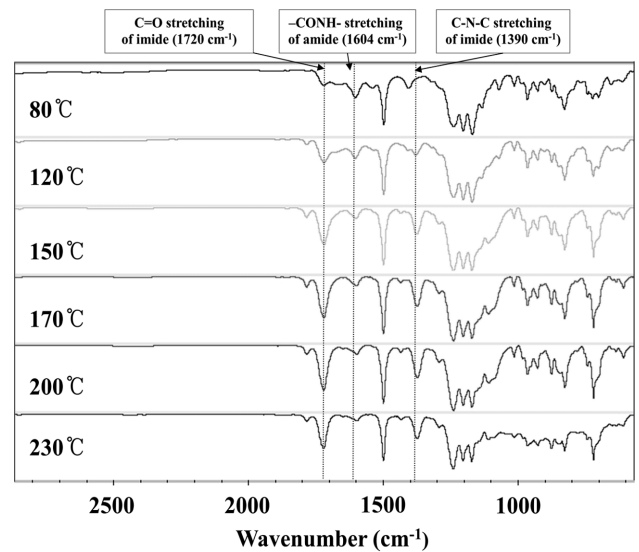


Figure 1. FTIR spectra of PAA imidization at various heat temperatures after 30 min.

Table 1. FTIR Characteristic Peaks of PAA and PI

Wavenumber(cm^{-1})	Assignment
1160	C-O-C between two aromatic rings
1390	C-N-C stretching of imide ring
1490	C=C stretching of benzene
1604	C=O stretching of amide
1720	Symmetric C=O stretching of imide

조 내에 존재하는 카르보닐 구조에서 대칭운동을 나타내는 C=O 기의 피크를 1720 cm^{-1} 에서 확인하였고, 이 역시 온도가 상승함에 따라 피크의 크기가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 피크의 증가는 200 $^{\circ}\text{C}$ 를 기준으로 이미드의 특성화 피크의 크기가 200 $^{\circ}\text{C}$ 에 비하여 오히려 조금 감소하는 것도 확인할 수 있었다. 이는 용매의 증발이 빠르고, 초기보다 용매의 잔류량이 얼마 있지 않기 때문에 이미드화가 오히려 감소하는 결과라고 할 수 있다.

마찬가지로 각 일정한 온도에서 시간에 따른 열적 이미드화 과정의 결과를 Figure 2에 나타내었다. 온도 별 시간에 따른 이미드화를 측정된 결과(Figure 2(a-c))에서 확인할 수 있는 바와 같이 200 $^{\circ}\text{C}$ 전의 온도에서는 시간의 흐름에 따라 PAA의 이미드 결합의 특성을 나타내는 -CONH 피크는 시간이 흐름에 따라 점차 감소하고, 이미드의 생성을 나타내는 C-N-C와 C=O 피크는 시간이 흐름에 따라 점차 증가하는 경향을 보였다. 반면에 Figure 2(d)에서는 피크의 변화도가 줄어드는 경향을 확인할 수 있는데, 200 $^{\circ}\text{C}$ 용매가 매우 빠른 속도로 증발하여 거의 남아있지 않기 때문에 200 $^{\circ}\text{C}$ 이후로는

이미드의 고리화 반응이 오히려 감소하기 때문이다. 특히 Figure 2(e)의 230 °C에서는 이미드화 감소 정도가 크게 나타나는 것을 볼 수 있는데, 이는 잔류 용매의 양을 적절히 조절

하지 않으면 원하는 이미드화 결과를 얻을 수 없다는 것을 보여준다.

좀 더 명확하게 이미드화 과정에 따른 피크 변화를 알아

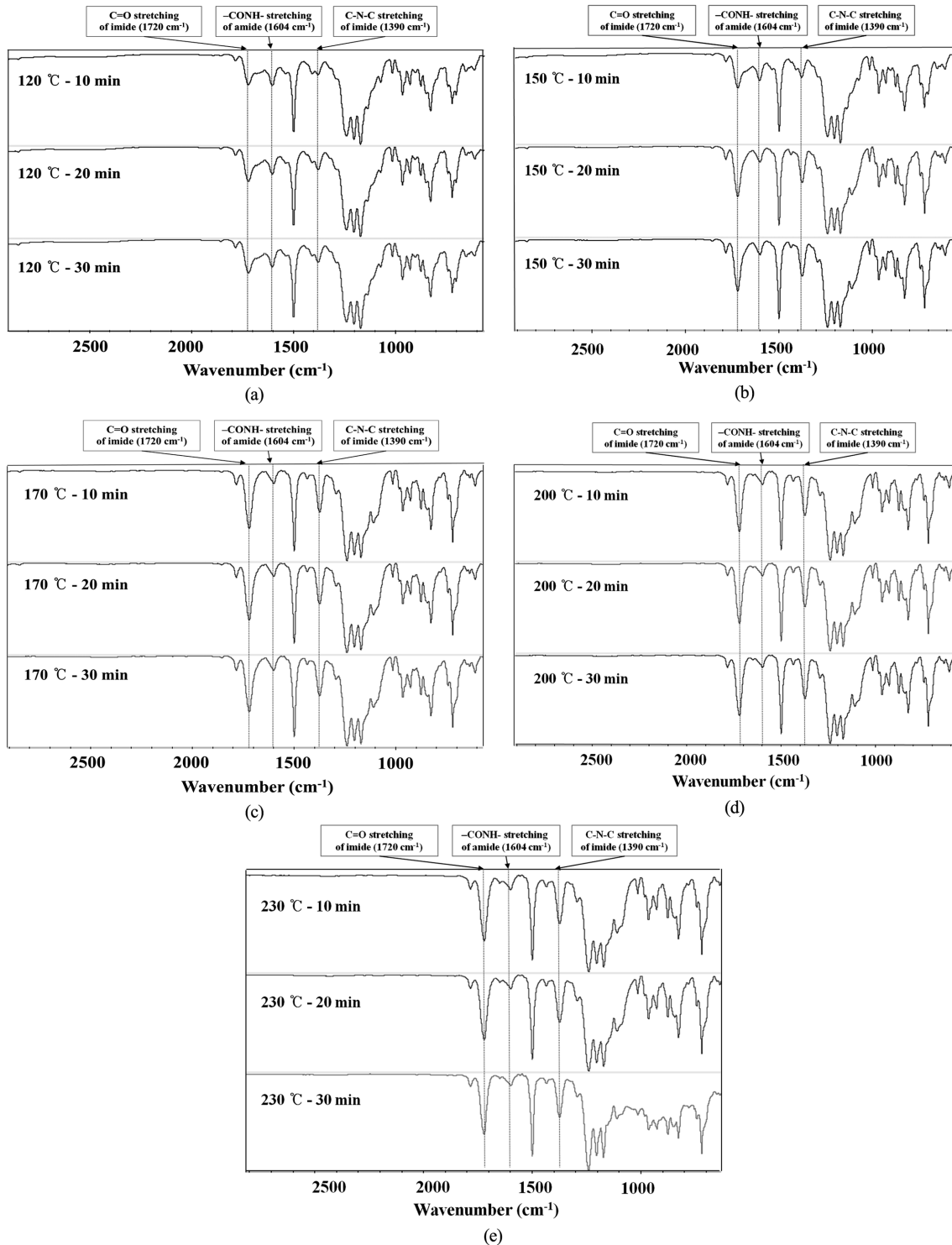


Figure 2. FTIR spectra of PAA imidization at different imidization times (10, 20, 30 min) and temperatures: (a) 120 °C; (b) 150 °C; (c) 170 °C; (d) 200 °C; (e) 230 °C.

보기 위해 변화되지 않는 피크 중에서도 벤젠고리의 피크의 세기를 기준으로 하여, 이미드 반응에 따른 피크의 변화를 살펴보고 각 특성화 피크의 세기를 통해 이미드화 지수를 계산하였다. 따라서 흡광도의 비로써 이미드화 지수를 계산하였고, 이미드화가 진행됨에 따라 증가하는 특정 피크에 대한 이미드화 지수(imidization index)는 다음과 같이 정의할 수 있다.

$$I_{C=O} = \frac{\text{Peak of C=O (Symmetric)}}{\text{Peak of C=C (Aromatic)}} \quad (1)$$

$$I_{C-N-C} = \frac{\text{Peak of C-N-C}}{\text{Peak of C=C (Aromatic)}} \quad (2)$$

동시에 아미산 그룹 내에 있는 -CONH의 C=O 피크는 이미드화 반응이 일어 남에 따라 아미산의 고리가 닫히며 이미드의 -C-N-C- 로 변화하기 때문에 감소하게 되는데 이 역시 다음과 같이 이미드화 지수로 표현할 수 있다.

$$I_{C=O} = \frac{\text{Peak of C=O (PAA)}}{\text{Peak of C=C (Aromatic)}} \quad (3)$$

그 결과를 용매 증발 거동과 비교하기 위하여 함께 Figure 3에 나타내었다. TGA를 통해 온도와 시간에 따른 PAA 용액 내의 용매의 증발 거동 확인하여, 그에 따른 용매의 잔류량을 Figure 3(a-b) 내에 용매 증발 그래프에 나타내었다. PAA 용액을 이미드화 과정과 동일하게 하여 TGA를 통해 용매 증발 거동을 측정된 결과, 초기 온도 증가에 따라서 급격하게 용매의 증발이 일어나는 것을 확인할 수 있으며, 온도가 높아질수록, 시간이 흐름에 따라 용매의 증발이 서서히 일어나는 것을 잔류량의 차이로 확인할 수 있었다. 그리고 이에 따른 이미드화 경향은 이미드화 지수를 계산한 결과에서 두드러지게 확인할 수 있었다. Figure 3(a-b)에서는 이미드화가 진행됨에 따라 생성되는 C-N-C와 C=O 피크의 이미드화 지수를 계산한 결과로 200 °C 전 · 후로 값이 증가하다가 감소하는 것을 확인하였고, 이미드화가 진행됨에 따라 감소하는 -CONH의 피크에 대해서는 Figure 3(c)에서 보는 바와 같이 온도에 증가에 따라 감소하는 것을 확인하였다. 이를 다시 용매 증발 거동과 관련하여 살펴보면, 용매가 빠르게 증발하는 초기 온도에서 이미드화가 급격하게 일어남을 볼 수 있고 잔류 용매의 양이 감소할수록 이미드화 정도가 줄어드는 것을 확인할 수 있다.

Figure 4에서는 각 온도별 시간에 따른 이미드화도를 나타내었다. Figure 4(a-b)의 그래프 결과에서는 이미드화에 따라 생성되는 특성화 피크의 값은 시간의 흐름에 따라 증가하다가 일정한 모습을 보였으며, Figure 4(c)의 그래프에서 보여지듯이 이미드화가 진행됨에 따라 감소하는 피크는 시간의 흐름의 따라 줄어드는 결과를 나타내었다.

Figure 3뿐만 아니라 Figure 4에서 확인할 수 있듯이 이미드화도는 마지막 단계에서 보다 초기단계에서 빠르게 일어나는 것을 확인할 수 있다. 아미산 용액 내 용매는 아미산 그룹의 고리화에 도움이 되고 가소제 역할을 함으로써 관능기의

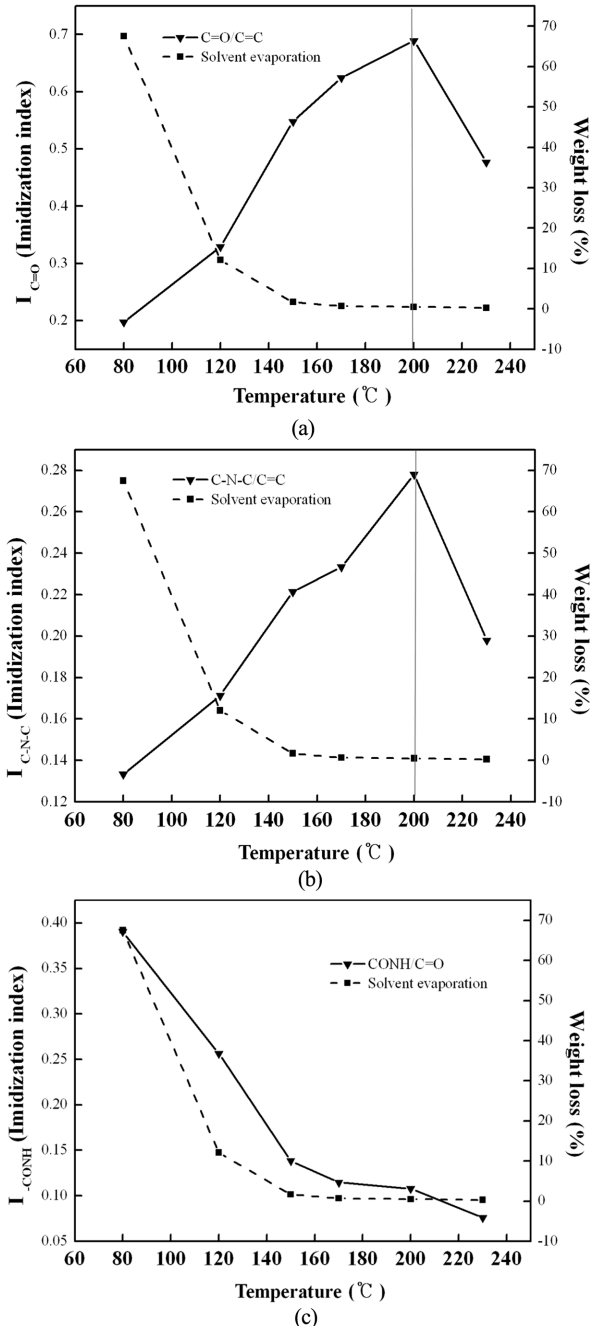


Figure 3. Degree of imidization as a function of reaction temperature represented by different characteristic peaks of FTIR compared with weight loss of specimens: (a) C=O stretching of imide (1720 cm⁻¹); (b) C-N-C stretching of imide (1390 cm⁻¹); (c) -CONH- stretching of amide (1604 cm⁻¹).

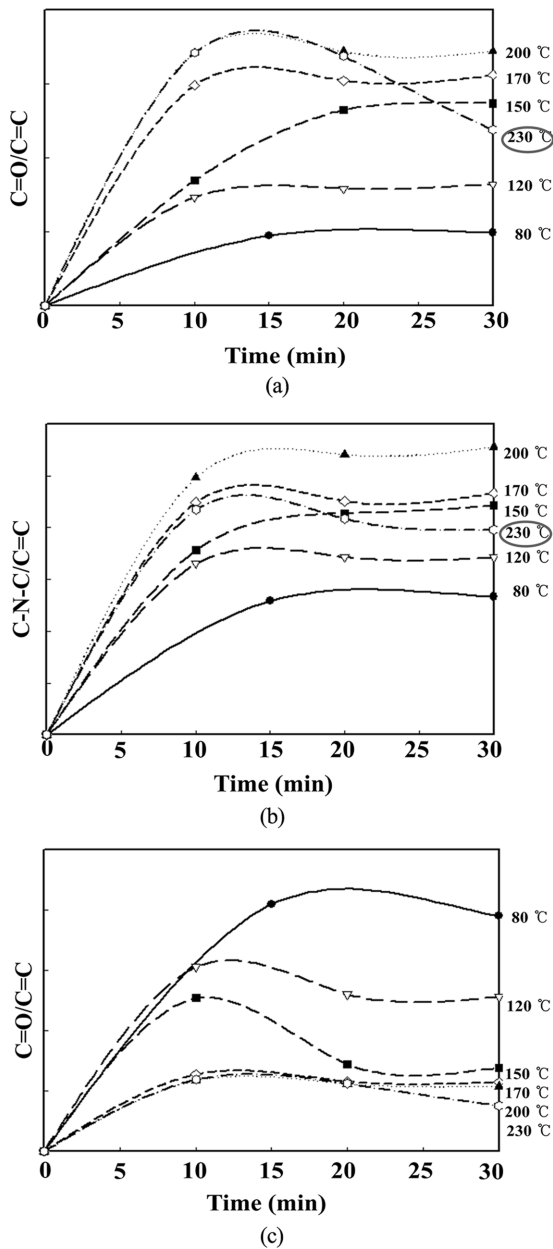


Figure 4. Degree of imidization represented by the characteristic peaks plotted as a function of reaction time at different temperatures: (a) C=O stretching of imide (1720 cm^{-1}); (b) C-N-C stretching of imide (1390 cm^{-1}); (c) -CONH- stretching of amide (1604 cm^{-1}).

움직임을 좋게 해주어 운동성을 좋게 해주며 아마이드계 용매의 염기적 특성은 양성자를 받아들여 고리화 반응이 빠르게 일어날 수 있게 도와준다. 그렇기 때문에 용매 잔류량이 많고 증발이 빠르게 일어나는 초기에서 이미드화가 빨리 일어난다고 할 수 있으며, 용매 잔류량이 줄어들고 증발도가 줄어드는 단계에서는 사슬에 유연성이 떨어지게 되어 이미드화가 거의 일어나지 않는 것을 확인할 수 있었다.

결론

PAA 용액이 이미드화 과정을 거치는 동안 용매증발에 따른 이미드화도를 알아보기 위해서 이미드화 조건과 동일하게 하여 PAA 용액의 용매 증발도를 TGA를 통해 확인하였다. 그 결과 초기 온도상승에서 용매가 가장 많이 증발을 하였고, 온도상승과 시간의 흐름에 따라서 잔류용매의 양은 크게 줄어들게 되며, 증발하는 양의 비율도 줄어드는 것을 확인하였다. 이와 동시에 이미드화도를 계산하여 분석한 결과 PAA 용액 내에 용매 함량이 많은 초기에 이미드화가 빠르게 일어나는 경향을 확인하였으며, 온도상승과 시간이 흐름에 따라 용매함량이 점차 줄어들게 되어 이미드화도는 거의 일정하게 일어나는 것을 확인하였다. 이는 가소제 역할을 함으로써 관능기에 유연성을 부여하여 구조 내의 움직임을 쉽게 해주는 용매가 증발함에 따라서 PAA의 아마이드결합이 이미드고리를 만드는 경화거동 정도가 줄어들기 때문이라고 볼 수 있다.

감사의 글: 본 연구는 교육과학기술부의 한국연구재단을 통한 세계수준의 연구중심대학(World Class University) 육성사업(R31-2008-10029)과 연구지원금(2010-0028939)을 통한 연구 지원을 받았으며, 또한 성균관대학교 내 경기도지역협력연구센터(GRRC)를 통한 연구 및 장비 지원을 받았습니다. 이에 감사 드립니다.

참고 문헌

1. C.-L. Chung and S.-H. Hsiao, *Polymer*, **49**, 2476 (2008).
2. G. P. Wang, T. C. Chang, Y. S. Hong, and Y. S. Chiu, *Polymer*, **43**, 2191 (2002).
3. J.-H. Chang, K. M. Park, S.-M. Lee, and J. B. Oh, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **38**, 2537 (2000).
4. K. S. Yang, D. D. Edie, D. Y. Lim, Y. M. Kim, and Y. O. Choi, *Carbon*, **41**, 2039 (2003).
5. H.-W. Wang, R.-X. Dong, H.-C. Chu, K.-C. Chang, and W.-C. Lee, *Mater. Chem. Phys.*, **94**, 42 (2005).
6. W. B. Jang, D. Y. Shin, S. H. Choi, S. G. Park, and H. S. Han, *Polymer*, **48**, 2130 (2007).
7. J. He, K. Horie, R. Yokota, and F. He, *Polymer*, **42**, 4063 (2001).
8. I. H. Choi and J. H. Chang, *Polym. Adv. Technol.*, **20**, 1 (2009).
9. Y. H. So and J. P. Heeschen, *J. Org. Chem.*, **62**, 3552 (1997).
10. J. H. Chang, C.-H. Ju, and J.-C. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **106**, 4192 (2007).
11. Z. Ge, L. Fan, and S. Yang, *Eur. Polym. J.*, **44**, 1252 (2008).
12. H. G. Boston, A. K. S. Clair, and J. R. Pratt, *J. Appl. Polym. Sci.*, **46**, 243 (1992).
13. H.-S. Jin and J.-H. Chang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **107**, 109 (2008).
14. M.-H. Park, S.-J. Yang, W. B. Jang, and H. S. Han, *Korean Chem. Eng. Res.*, **42**, 305 (2005).

15. L. A. Laius, M. I. Bessonov, Ye. V. Kallistova, N. A. Adrova, and F. S. Florinskii, *Vysokomol. Soyed.*, **10**, 2185 (1967).
16. M. Marek, Jr., P. Schmidt, and B. Schneider, *Makromol. Chem.*, **191**, 2631 (1990).
17. M.-J. Brekner and C. Feger, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **25**, 2005 (1987).
18. P. D. Frayer, "Synthesis, Characterization, and Applications", in *Polyimides*, K. L. Mittal, Editor, Mittal, Plenum Press, New York, Vol 1, p 273 (1984).
19. V. Ratta, Ph.D. Thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University (1999).
20. W. B. Jang, D. Y. Shin, S. G. Choi, S. G. Park, and H. S. Han, *Polymer*, **48**, 2130 (2007).
21. T. Matsumoto and T. Kurosaki, *Macromolecules*, **30**, 993 (1997).
22. C.-P. Yang and Y. Y. Su, *Polymer*, **46**, 5797 (2005).
23. T. Matsumoto, *Macromolecules*, **32**, 4933 (1999).
24. I. H. Choi and J. H. Chang, *Polymer(Korea)*, **34**, 480 (2010).
25. I. H. Choi and J. H. Chang, *Polymer(Korea)*, **34**, 391 (2010).
26. I. H. Choi and J. H. Chang, *Polym. Adv. Technol.*, **20**, 1 (2009).
27. X. Y. Jing, S. D. Chen, and E. Y. Yao, *A Practical Guide to Infrared System*, Tianjin Science and Technology Press, p 26 (1992).
28. M. B. Saeed and M.-S. Zhan, *Eur. Polym. J.*, **42**, 1844 (2006).