Appl. Chem. Eng., Vol. 27, No. 1, February 2016, 50-55
http://dx.doi.org/10.14478/ace.2015.1121

Article

2,2-Bis[4-(4-nitrobenzoyl)phenoxy]hexafluoropropane과 방향족 이무수물을 사용한 폴리이미드의 합성

박정혜 · 안병현†

부경대학교 재료공학과
(2015년 11월 13일 접수, 2015년 12월 8일 심사, 2015년 12월 21일 채택)

Synthesis of Polyimides Derived from 2,2-Bis[4-(4-aminobenzoyl)phenoxy]hexafluoropropane and Aromatic Dianhydrides

Jung Hye Park and Byung Hyun Ahn†

Department of Material Engineering, Pukyong National University, Pusan, 48547, Korea
(Received November 13, 2015; Revised December 8, 2015; Accepted December 21, 2015)

초 록

4,4'-Hexafluoroisopropylidene diphenol과 염화니트로 벤조일의 반응에 의해 hexafluoroisopropylidene 연결기와 에스테르 연결기를 갖는 방향족 디아민을 합성하였다. 이 방향족 디아민을 hexafluoroisopropylidene phthalicdianhydride (6FDA) 또는 pyromellitic dianhydride (PMDA)와 반응시켜 4종류의 폴리아미드산을 얻었다. 폴리아미드산의 점도는 0.196~0.346 dL/g이었다. 폴리아미드산을 열이미드화 방법을 사용하여 폴리이미드로 전환시켰다. 폴리이미드의 유리전이온도는 241~289 ℃에서 관찰되었고, 5% 중량 감소는 430~492 ℃에서 나타났다. 폴리이미드 필름의 인장 강도는 29.84~64.38 MPa로 측정되었다.

Abstract

Aromatic diamines containing hexafluoroisopropylidene and ester moiety were synthesized from 4,4'-hexafluoroisopropylidene diphenol and nitrobenzoyl chloride. The reaction of aromatic diamines with hexafluoroisopropylidene phthalicdianhydride (6FDA) or pyromellitic dianhydride (PMDA) gave four kinds of poly(amic acid)s. Their inherent viscosities ranged from 0.196 to 0.346 dL/g. Poly(amic acid)s were converted to polyimides by thermal imidization. The glass transition temperatures (T_g) of polyimides were between 241 and 289 ℃. The 5% weight loss temperatures were recorded in the range of 430~492 ℃. The tensile strength of polyimide films were measured as 29.84~64.38 MPa.

Keywords: *hexafluoroisopropylidene, aromatic diamine, poly(amic acid), polyimide*

1. 서 론

폴리이미드는 고성능 고분자의 일종으로써 탁월한 내열성과 뛰어난 물성을 가지고 있어서 우주・항공산업 및 전자산업 등의 첨단 분야에서 다양하게 이용되고 있다[1]. 특히 전자산업에서는 유전상수가 낮고 열적, 화학적 안정성이 좋으며 공정이 용이하여 반도체의 층간 절연막이나 보호막, 전자 packaging의 다층 필름, liguid crystal display의 배향막, optical wave guide 등으로 다양하게 사용되어 왔다[2].

그런데 폴리이미드는 유리전이온도(T_g)와 용융온도(T_m)가 매우 높고, 유기용매에 잘 용해되지 않아 가공하기가 어렵다. 그리고 폴리이미드는 연한 노란색에서부터 진한 갈색까지 특유의 색상을 띄는데, 이는 폴리이미드의 주 사슬에 존재하는 벤젠 고리의 공액 구조, 강한 전자 수용체로 작용하는 이무수산과 전자 공여체로 작용하는 디아민 사이에 형성되는 전하이동착물 등 때문으로 알려져 있다. 따라서 우수한 물성을 가지고 있으면서도 이와 같은 문제점 때문에 적용이 불가능하고, 응용이 제한되는 분야가 많았다.

이런 문제점을 개선하기 위해 유기 용매에 용해되면서, 색상을 띄지 않는 폴리이미드에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔다. 여기에는 폴리이미드의 주사슬에 유연한 연결기 또는 구부러진 연결기를 도입하거나, 주사슬의 대칭성을 와해시키거나, 커다란 극성 또는 비극성 치환체를 결합시키거나, 비평면 또는 지방족 고리 단량체를 사용하는 방법 등이 있다. 그러나 이런 방법들에 의해서 폴리이미드 주사슬의 구조가 달라지면, 용해도가 향상되고 색상이 옅어지는 반면 폴리이미드의 열 안정성과 기계적 강도는 감소하게 된다. 이에 따라 열안정성과 기계적 강도의 저하를 최소화 하면서, 가공성이 향상되고 색상을 띄지 않는 폴리이미드 들이 주목받아 왔는데 그중 하나가 hexafluoroisopropylidene (6F) 연결기를 갖는 폴리이미드이다. 6F 연결기

† Corresponding Author: Pukyong National University, Department of Material Engineering, Pusan, 48547, Korea
Tel: +82-51-629-6364 e-mail: bhahn@pknu.ac.kr

pISSN: 1225-0112 eISSN: 2288-4505 @ 2016 The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry. All rights reserved.

는 폴리이미드 주사슬의 유연성을 증가시키고, 공액 구조를 깨며, 전하이동착물이 형성을 방해하기 때문에 폴리이미드의 용해도가 증가하며 색상은 엷어지고 투명성이 증가한다고 알려져 있다. 그런데 탄소와 불소 사이의 공유 결합이 매우 강하기 때문에 열 안정성은 많이 저하되지 않는다. 주사슬에 6F 연결기의 도입에 의해 난연성, 내산화성, 접착력 등도 증가하고 결정화도, 유전상수, 흡수성 등은 감소한다[3].

6F 연결기를 갖는 폴리이미드의 합성에는 주로 6F 연결기를 갖는 방향족 이무수물과 6F 연결기를 갖는 방향족 디아민이 사용된다. 4,4'-Hexafluoroisopropylidene diphthalic anhydride (6FDA)는 6F 연결기를 갖는 방향족 이무수물의 대표적인 단량체로 그동안 널리 이용되어 왔다. McGrath 등[4]은 6FDA를 다양한 방향족 디아민과 반응시켜 폴리이미드를 합성하였다. 이 폴리이미드 들은 350 ℃의 높은 T_g를 가지면서, compression molding이나 casting에 의해 투명하며 유연한 필름으로 가공이 가능하였다. Hougham 등[5,6]은 6FDA와 벤젠 고리에 불소기가 치환된 일련의 방향족 디아민을 반응시켜 불소 함량이 높은 폴리이미드를 합성하였다. 얻어진 폴리이미드의 T_g는 358~379 ℃, 열분해 온도는 506~588 ℃이었다. 불소 함량이 높은 폴리이미드는 경우 일반 폴리이미드에 비해 20% 정도 유전상수가 낮고 따라서, 신호 전달 속도가 더 빨라질 수 있다. 불소 함량을 비교해 볼 때 낮아진 유전상수의 50%는 hydrophobicity의 증가에 따른 수분 흡수의 감소 때문이며, 나머지 50%는 자유부피의 증가(25%) 및 total polarizability (25%)의 감소 때문이라고 알려져 있다. 수분 흡수율은 기존 폴리이미드에 비해 1/3 정도이었다. 수분 흡수율의 차이는 극성공명구조가 쉽게 형성되는 정도와 관련이 있다. 6FDA와 2,2-bis(trifluoromethyl)-4,4'-diaminobiphenyl로부터 합성된 폴리이미드도 낮은 유전상수, 낮은 굴절율 및 높은 투명도를 보였다[7]. 6FDA 및 6F 연결기를 갖지 않는 이무수산의 혼합물과 방향족 디아민으로부터 얻어진 폴리이미드는 toluene, NMP, m-cresol 등에 용해되고 열분해 온도는 440 ℃ 이상이었다[8]. 6FDA와 pyromellitic dianhydride (PMDA)의 혼합물로부터 합성된 폴리이미드는 compression molding에 의해 투명한 필름을 얻을 수 있었다[9].

2,2-Bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]hexafluoropropane과 같은 6F 연결기를 갖는 방향족 디아민도 폴리이미드의 합성에 사용되었다. 이 방향족 디아민과 PMDA와의 반응에 의해 얻어진 폴리이미드는 450 ℃의 T_g를 가졌고 높은 열안정성을 보였으며, 이로부터 제조된 내열시트는 우수한 기계적 물성과 낮은 수분 흡수성을 보였다[10]. 2,2-Bis(2-amino-3-methylpenyl)hexafluoropropane과 benzophenonetetracarboxylic anhydride (BTDA)에 의해 합성된 폴리이미드는 높은 photosensitivity, 탁월한 열안정성 및 전기적 특징을 나타내었다[11]. Biphenyltetracarboxylic dianhydride (BPDA)와 hexafluoroisopropylidenedianiline 또는 2,2-bis[4-(4-aminophenoxy) phenyl]hexafluoropropane과 같은 방향족 디아민으로부터 합성된 폴리이미드는 우수한 투명성을 가졌다[12]. 6F 연결기를 갖는 방향족 이무수물과 6F 연결기를 갖는 방향족 디아민이 동시에 사용된 폴리이미드도 합성되었다. St. Clair 등[13]은 6FDA와 2-bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]hexafluoropropane으로부터 폴리이미드를 합성하였는데 낮은 유전상수와 수분흡수성을 보였다. 6FDA와 4,4-(hexafluoroisopropylidene)dianiline (6FpDA)의 반응에 의해 합성되는 6FDA-6FpDA 폴리이미드는 이산화탄소를 분리하는 기체 분리막으로의 사용되며, 이에 대한 많은 연구가 진행되어 왔다[14].

본 연구에서는 6F 연결기와 에스테르 연결기를 갖는 방향족 디아민을 합성하고, 이를 6FDA 및 PMDA와 반응시켜 4종류의 폴리이미드를 합성하였다. 합성된 폴리이미드 들은 6F 연결기의 비율과 벤젠 고리의 catenation이 다르고, 주사슬에 에스테르 연결기가 존재한다. 이와 같은 폴리이미드의 화학 구조의 차이에 따른 용해도, 색상, 열적 특성 및 기계적 특성에 대해 연구하였다.

2. 실 험

2.1. 시약

4,4'-Hexafluoroisopropylidene diphenol (Aldrich), 4-nitrobenzoyl chloride (Aldrich), 3-nitrobenzoyl chloride (Aldrich)는 구입한 대로 사용했다. 6FDA (Aldrich)는 승화시켜 사용하였다. PMDA (Aldrich)는 acetic anhydride에서 재결정한 후 승화시켜 사용하였다. 1-Methyl-2-pyrrolidinone (NMP, Aldrich), dichloromethane (Aldrich), ethyl acetate (J.T. Baker), pyridine (Aldrich), Pd/C (Aldrich)는 구입한 그대로 사용하였다.

2.2. 단량체 합성

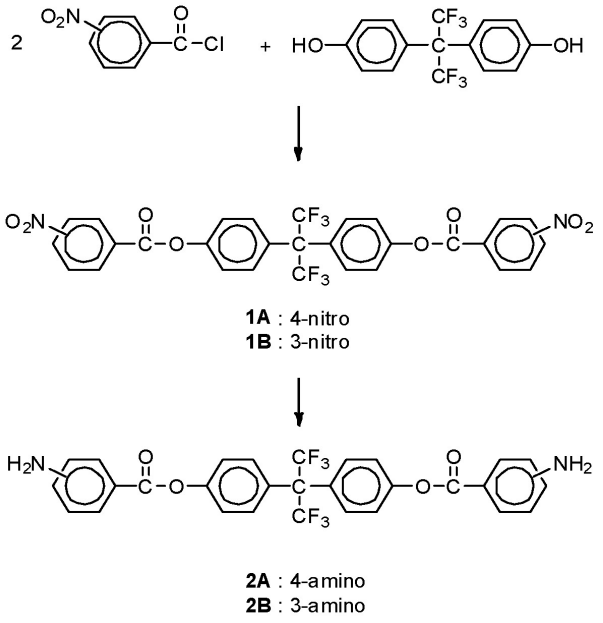
교반기와 환류냉각기가 장착된 500 mL 3구 플라스크에 4,4'-hexafluoroisopropylidene diphenol (16.81 g, 0.05 mo1), 4-nitrobenzoyl chloride (20.413 g, 0.11 mol), dichloromethane (220 mL) 및 pyridine (12 mL)를 넣고 2 h 동안 환류시켰다. 반응이 끝난 후 회전증발기를 사용하여 dichloromethane을 제거하고 잔유물을 3% HCI 수용액, 3% $KHCO_3$ 수용액 및 증류수로 세척한 후 80 ℃ 진공오븐에서 24 h 건조시켰다. 건조된 생성물을 아세톤에서 재결정하여 2,2-bis[4-(4-nitrobenzoyl)phenoxy]hexafluoropropane (**1A**)의 백색 결정체를 얻었다. 2,2-Bis[4-(3-nitrobenzoyl)phenoxy]hexafluoropropane (**1B**)도 3-nitrobenzoyl chloride를 사용하여 같은 방법으로 합성하였다.

고압반응기에 2,2-bis[4-(4-nitrobenzoyl)phenoxy]hexafluoropropane (**1A**) (10.11 g), ethyl acetate (100 mL) 및 Pd/C (10%, 0.37 g)를 넣고 5기압의 수소 분위기 하에 상온에서 4 h 반응시켰다. 반응 후 반응액을 여과하여 촉매를 제거하고, 회전증발기를 사용하여 용매를 제거하였다. 에탄올에서 재결정하여 얻어진 2,2-bis[4-(4-aminobenzoyl)phenoxy]hexafluoropropane (**2A**)은 60 ℃에서 진공 건조시켰다. 2,2-Bis[4-(3-aminobenzoyl)phenoxy]hexafluoropropane (**2B**)도 같은 방법으로 합성하였다.

2.3. 폴리이미드 합성

교반기와 질소유입구가 장치된 250 mL 3구 플라스크에 2.8700 g (0.005 mo1)의 2,2-bis[4-(4-aminobenzoyl)phenoxy]hexafluoropropane (**2A**)과 17 mL의 NMP를 넣고 질소분위기에서 디아민이 NMP에 완전히 용해될 때까지 교반하였다. 디아민이 완전히 용해된 후 2.2212 g (0.005 mo1)의 6FDA를 넣고 0 ℃에서 3 h 반응시킨 후 상온에서 24 h 교반하여 폴리아미드산 (**3A**)를 얻었다. 6FDA와 2,2-bis[4-(3-aminobenzoyl)phenoxy]hexafluoropropane (**2B**)의 반응에 의한 폴리아미드산 (**3B**), PMDA와 2,2-bis[4-(4-aminobenzoyl)phenoxy]hexafluoropropane (**2A**)의 반응에 의한 폴리아미드산(**3C**), 및 PMDA와 2,2-bis[4-(3-aminobenzoyl)phenoxy]hexafluoropropane (**2B**)의 반응에 의한 폴리아미드산(**3D**)도 같은 방법으로 합성하였다.

폴리아미드산의 이미드화는 열 이미드화 방법을 사용하였다. 세척된 유리판에 폴리아미드산을 얇게 도포한 후 진공 오븐에서 50 ℃로 24 h 건조시켜 잔존해있는 용매를 제거하였다. 그리고 100 ℃에서 1 h, 200 ℃에서 1 h 동안 가열하여 4종류의 폴리이미드(**4A~4D**) 필름을 얻었다.



Scheme 1. Synthesis of the aromatic diamine monomers.

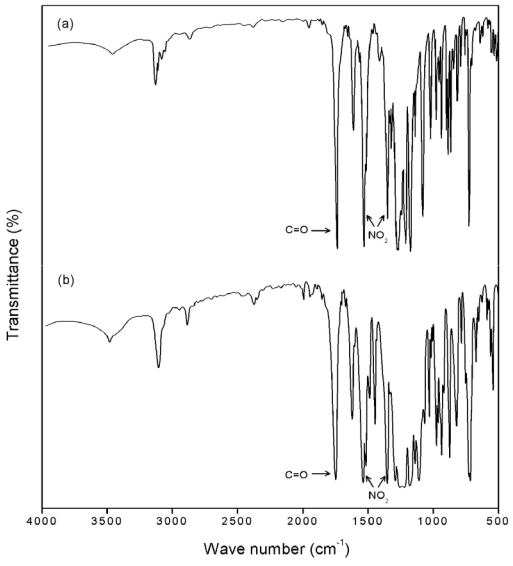


Figure 1. FT-IR spectra of 1A (a) and 1B (b).

2.4. 측정 및 분석

합성한 단량체, 폴리아미드산 및 폴리이미드의 화학 구조는 Perkin-Elmer사의 Spectrurm 2000 FT-IR을 이용하여 분석하였다. 단량체는 KBr를 사용하여 시료를 제조하였고, 폴리아미드산과 폴리이미드는 필름으로 만들어 분석하였다. 단량체의 ^{1}H-NMR 분석은 Jeol사의 EX90A 90 MHz Spectrometer를 사용하여 분석하였다. 용매는 DMSO-d_6를 사용하였다.

폴리아미드산의 inherent viscosity는 시료를 NMP에 0.5 g/dL 농도로 용해시킨 후 30 ℃의 항온조에서 Ubbelohde 점도계를 사용하여 측정하였다. 폴리이미드의 T_g는 Dupont사의 2000 DSC를 이용하여 질소 분위기에서 20 ℃/min로 400 ℃까지 1차 승온 후 급냉시킨 다음, 2차 승온 시 얻어진 thermogram으로부터 측정하였다. 폴리이미드의 열안정성을 알아보기 위하여 Shimadzu사의 TA 501 TGA를 사용하여 질소 및 공기 분위기에서의 열분해 온도를 측정하였다. 폴리이미드 필름의 인장강도는 길이 22 mm, 폭 5 mm, 두께 0.02~0.08 mm의 시편을 제작한 후, 인장시험기를 사용하여 측정하였다. 이때 cross head의 이동속도는 10 mm/min로 조절하였다.

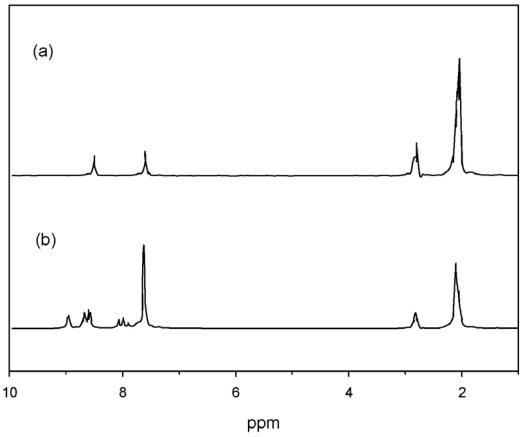


Figure 2. ^{1}H-NMR spectra of 1A (a) and 1B (b).

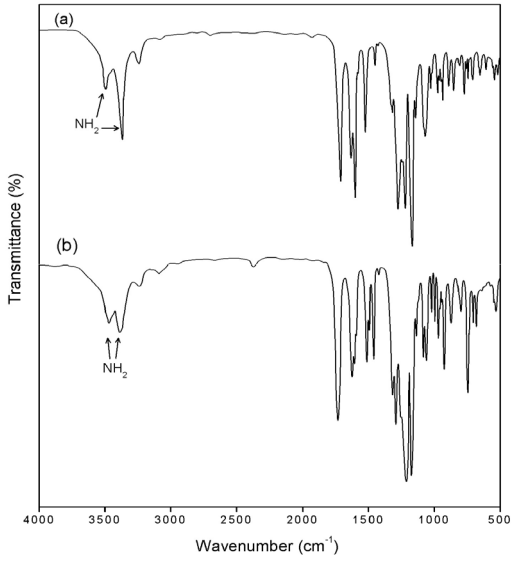


Figure 3. FT-IR spectra of 2A (a) and 2B (b).

3. 결과 및 고찰

단량체인 방향족 디아민의 합성경로는 Scheme 1과 같다. 먼저 1 mol의 4,4'-hexafluoroisopropylidene diphenol과 2 mol의 4-nitrobenzoyl chloride를 반응시켜 2,2'-bis[4-(4-nitrobenzoyl)phenoxy]hexafluoropropane (**1A**)을 합성하였다. 수율은 81%였고, 융점은 280 ℃이었다. 2,2'-Bis[4-(3-nitrobenzoyl)phenoxy]hexafluoropropane (**1B**)는 4,4'-hexafluoroisopropylidene diphenol과 3-nitrobenzoyl chloride를 사용하여 같은 방법으로 합성하였다. 수율은 79%이었고, 융점은 220 ℃이었다. Figure 1은 **1A**와 **1B**의 FT-IR 분석 결과이다. **1A**의 스펙트럼에서는 1737 cm^{-1}에서 C=O의 흡수 밴드가 관찰되었고, 1527 cm^{-1}과 1345 cm^{-1}에서 니트로기에 해당되는 흡수 밴드가 관찰되었다. **1B**의 스펙트럼에서도 1742 cm^{-1}에서 C=O의 흡수 밴드, 1531 cm^{-1}과 1345 cm^{-1}에서 니트로기의 흡

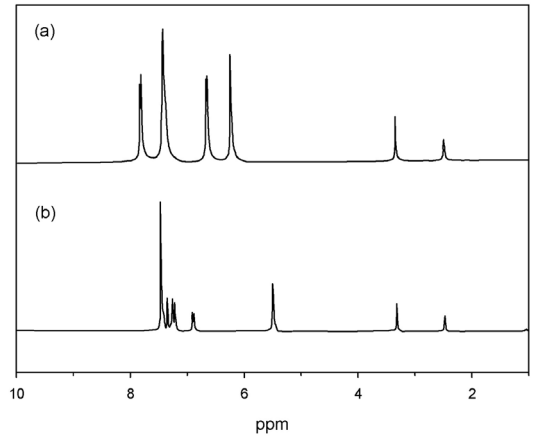
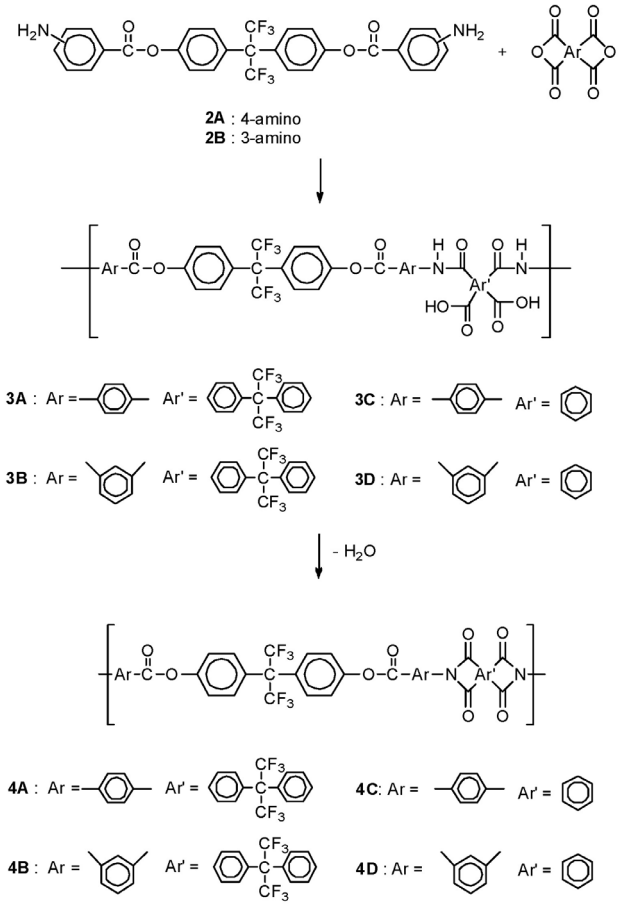


Figure 4. ^{1}H-NMR spectra of 2A (a) and 2B (b).



Scheme 2. Synthesis of the polyimides.

수 밴드가 관찰되었다. Figure 2는 ^{1}H-NMR 분석 결과로서 **1A**의 경우 9.6~7.5 ppm에서 벤젠 고리에 해당되는 peak가 관찰되었다. **1B**의 경우에는 비대칭인 구조로 인하여 더 많은 벤젠고리의 peak가 관찰되었다.

Palladium 촉매와 수소를 사용하여 **1A**와 **1B**의 니트로기를 아민기로 환원시킨 후 에탄올에서 재결정하여 2,2'-bis[4-(4-aminobenzoyl) phenoxy]hexafluoropropane (**2A**)과 2,2'-bis[4-(3-aminobenzoyl)phenoxy] hexafluoropropane (**2B**)를 얻었다. 이때 수율은 각각 80, 78%이었다. Figure 3은 **2A**와 **2B**의 FT-IR 스펙트럼이다. **2A**의 경우 3489 cm^{-1}와

Table 1. Inherent Viscosity of the Poly(amic acid)s

	Poly(amic acid)s			
	3A	**3B**	**3C**	**3D**
Inherent viscosity (dL/g)	0.196	0.346	0.244	0.215

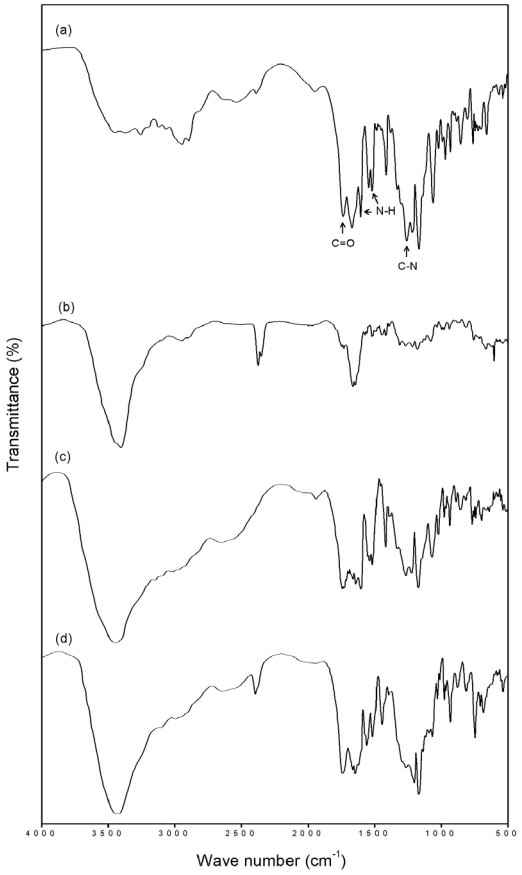


Figure 5. FT-IR spectra of poly(amic acid)s 3A (a), 3B (b), 3C (c), and 3D (d).

3347 cm^{-1}에서 아민기에 해당되는 흡수 밴드가 관찰되었고 **2B**의 스펙트럼에서도 3455 cm^{-1}와 3381 cm^{-1}에서 아민기의 흡수 밴드가 나타났다. Figure 4는 ^{1}H-NMR 분석 결과로서 **2A**의 경우 7.8~6.5 ppm에서 벤젠 고리에 해당되는 peak가 관찰되었고, 6.2 ppm 부근에서 아민기의 proton peak가 관찰되었다. **2B**의 스펙트럼에서는 7.5~6.8 ppm에서 벤젠 고리의 peak가 관찰되었고, 5.5 ppm 부근에서 아민기의 peak가 관찰되었다.

폴리이미드의 중합은 Scheme 2와 같이 2단계로 진행되었다. 첫째 단계에서 방향족 디아민(**2A**, **2B**)를 NMP에서 6FDA 또는 PMDA와 각각 반응시켜 4종류의 폴리아미드산(**3A~3D**)를 얻었다. 얻어진 폴리아미드산의 inherent viscosity를 Ubbelohde 점도계를 사용하여 30 ℃의 항온조에서 측정하였다. 합성된 폴리아미드산의 inherent viscosity는 Table 1과 같다. Figure 5는 폴리아미드산의 FT-IR 스펙트럼인데 카르복시산기의 O-H에 해당되는 흡수 밴드와 아미드기의 N-H에 해당되는 밴드의 중첩으로 인하여 3600 cm^{-1}~2500 cm^{-1}에서 완만한 peak가 관찰되었다. 1730 cm^{-1}에서 C=O, 1599 cm^{-1}에서 1차 아미드기

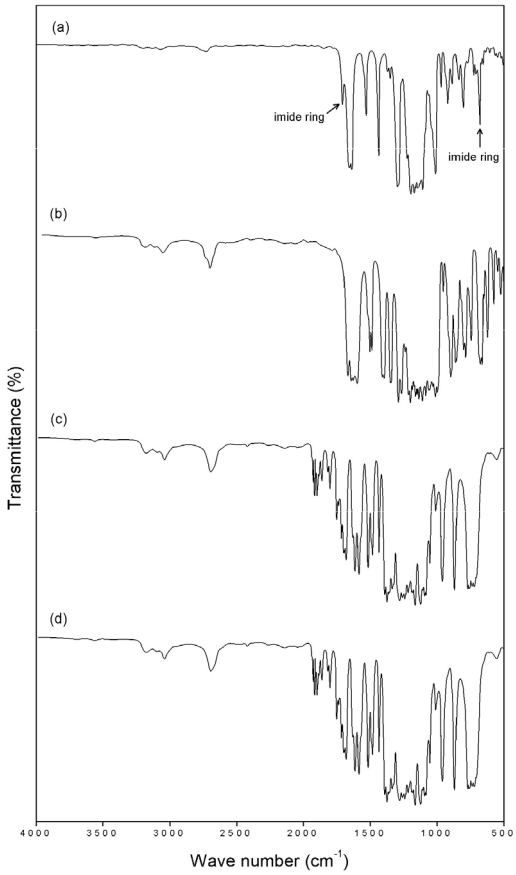


Figure 6. FT-IR spectra of polyimides 4A (a), 4B (b), 4C (c), and 4D (d).

의 N-H, 1513 cm^{-1}에서 2차 아미드기의 N-H, 그리고 1261 cm^{-1}에서 C-N의 흡수밴드가 관찰되었다.

첫 단계에서 합성된 폴리아미드산을 열 이미드화에 의해 폴리이미드로 전환시켰다. 폴리아미드산 용액을 NMP로 희석시킨 후 세척된 유리판에 얇게 도포하고, 50 ℃의 진공 오븐에서 24 h 건조시켰다. 그리고 100 ℃에서 1 h, 200 ℃에서 1 h의 가열하여 4 종류의 폴리이미드(**4A~4D**)를 얻었다. 폴리이미드 들의 FT-IR 스펙트럼은 Figure 6과 같은데 3651 cm^{-1} 및 3564 cm^{-1} 부근에서 수분과 N-H에 해당되는 peak가 감소하였고, 1780 cm^{-1}와 720 cm^{-1}에서 이미드 고리의 특성 흡수 peak가 관찰되었다.

폴리이미드 필름은 폴리이미드의 고유한 색상을 띄는데, 이는 폴리이미드의 이무수산 부분은 강한 전자 수용체로, 디아민 부분은 전자 공여체로 작용하여 전하이동착물이 형성되기 때문으로 알려져 있다. 전하이동착물의 형성은 폴리이미드 필름의 투명도와 색상은 물론 T_g에도 큰 영향을 미친다. 그런데 6F기는 강한 전자 끌게이기 때문에 주변의 전자밀도를 감소시켜 전자 친화도를 감소시키고, 방향족 고리의 π 결합에 의한 공액 구조를 파괴하여 폴리이미드의 색상을 옅게 한다. 반복 단위당 6F 연결기를 2개 갖는 **4A**와 **4B**가 반복 단위당 6F 연결기를 1개만 갖는 **4C** 및 **4D**보다 색상이 옅었고, meta catenation을 갖는 **4B**와 **4D**가 para catenation을 갖는 **4A** 및 **4C** 보다 엷은 색상을 띄었다. 합성된 폴리이미드 들을 NMP에 용해시켜 보았다. 반복 단위당 6F 연결기를 2개 갖는 폴리이미드 **4A**와 **4B**는 NMP에 용해된 반면, 반복 단위당 6F 연결기가 1개인 폴리이미드 **4C**와 **4D**는 NMP에 용해되지 않았다.

Table 2. Thermal Properties and Tensile Strength of the Polyimides

	Temperature of 5% weight loss (℃)		Tensile strength (MPa)
	in N_2	in air	
4A	440	450	63.79
4B	430	436	29.84
4C	488	492	64.38
4D	430	432	56.94

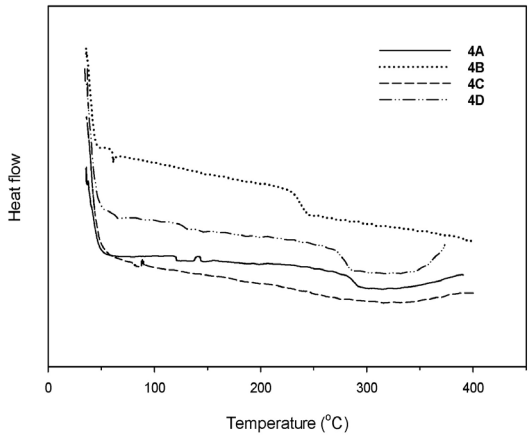


Figure 7. DSC thermograms of polyimides.

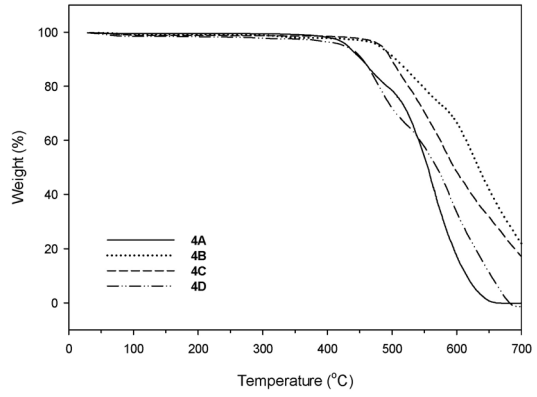


Figure 8. TGA thermograms of polyimides.

폴리이미드의 주사슬에 6F 연결기와 에스테르 연결기의 도입에 따른 T_g의 변화를 알아보기 위하여 DSC 분석을 하였는데, DSC thermogram은 Figure 7과 같다. 폴리이미드 **4A**는 289 ℃, **4B**는 241 ℃, 그리고 **4D**는 282 ℃ 부근에서 T_g에 해당되는 thermogram의 불연속을 관찰할 수 있었다. T_g가 300 ℃인 6FDA-6FpDA 폴리이미드와 비교해보면 **4A**의 T_g가 약 10 ℃ 정도 낮은데, 이는 주사슬에 존재하는 에스테르 연결기 때문으로 사료된다. 폴리이미드 **4C**는 thermogram의 불연속을 관찰할 수 없었는데, 이는 PMDA와 para catenation을 갖는 디아민으로 이루어져 주사슬이 상대적으로 강직하기 때문으로 판단된다. 6F기의 비율이 높은 폴리이미드 **4A**와 **4B**의 T_g가 상대적으로 낮았고, meta catenation을 갖는 **4B**의 T_g가 para catenation을 갖는 **4A** 보다 낮았다.

폴리이미드의 화학구조에 따른 열 안정성의 변화를 알아보기 위하여 TGA 분석을 하였다. Figure 8은 TGA 분석 결과이고, 5% 중량감소 온도는 Table 2와 같다. 질소와 공기 분위기에서 5% 중량감소 온

도를 비교해 보면 거의 차이가 없었지만, 공기 분위기에서의 5% 중량 감소 온도가 약간 더 높은 것은 산소의 접촉으로 인한 시료의 가교 때문이라 사료된다. Meta catenation을 갖는 폴리이미드 **4B** 및 **4D**가 para catenation을 갖는 폴리이미드 **4A** 및 **4C**보다 5% 중량감소 온도가 낮았고, 6F기의 비율이 높은 폴리이미드 **4A**가 폴리이미드 **4C**보다 5% 중량감소 온도가 낮았다.

합성된 폴리이미드의 기계적 특성을 알아보기 위해 인장 시험을 하였는데, 시험 결과는 Table 2와 같다. 반복 단위 당 2개의 6F 연결기를 갖는 폴리이미드 **4A**의 인장 강도는 반복 단위 당 1개의 6F 연결기를 갖는 **4C**의 안장강도와 유사하였으나, 반복 단위 당 2개의 6F 연결기와 meta catenation을 갖는 **4B**는 **4C**의 1/2 정도의 인장 강도 값을 보였다. 따라서 6F 연결기만의 도입은 기계적 강도에 큰 영향을 미치지 않으나, **4B**와 같이 meta catenation이 폴리이미드의 기계적 강도를 크게 저하시킴을 알 수 있었다.

4. 결 론

4,4'-Hexafluoroisopropylidene diphenol를 4-nitrobenzoyl chloride 및 3-nitrobenzoyl chloride와 반응시켜 6F 연결기를 갖는 방향족 디아민 2,2-bis[4-(4-aminobenzoyl)phenoxy]hexafluoropropane과 2,2-bis[4-(3-aminobenzoyl)phenoxy]hexafluoropropane을 합성하였다. 이 방향족 디아민 들을 6FDA 또는 PMDA와 반응시켜 6F 연결기와 에스테르 연결기를 갖는 폴리이미드를 얻었다. 합성된 폴리이미드의 T_g는 241~289 ℃이었고, 5% 중량감소 온도는 430~492 ℃로서 6F 및 에스테르 연결기의 도입에 의해 폴리이미드의 T_g 및 열 안정성이 약간 낮아졌다. 합성된 폴리이미드의 인장강도는 29.84~64.38 MPa로 측정되었는데, 6F 연결기의 도입은 폴리이미드의 인장 강도에 크게 영향을 미치지 않았으나 meta catenation이 기계적 강도를 저하시켰다.

감 사

이 논문은 부경대학교 자율창의학술연구비(2014년)에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

References

1. J. W. Verbicky, Jr., Polyimides. In: H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, and G. Menges (eds.). *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering Vol. 12*, 364-383, Wiley, New York (1988).
2. F. W. Harris, Synthesis of aromatic polyimides from dianhydride and diamines. In: D. Wilson, H. D. Stenzenberger, and P. M. Hergenrother (eds.). *Polyimides*, 1-37, Blackie, London (1990).
3. M. Bruma, J. W. Fitch, and P. E. Cassidy, Hexafluoroisopropylidene-containing polymers for high-performance applications, *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, **36**(1), 119-159 (1996).
4. J. E. McGrath, M. E. Rogers, C. A. Arnold, Y. J. Kim, and J. C. Hedrich, Synthesis and blend behavior of high performance homo- and segmented thermoplastic polyimides, *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia*, **51**, 103-125 (1991).
5. G. Haugham, G. Tesoro, and J. Shaw, Synthesis and properties of highly fluorinated polyimides, *Macromolcules*, **27**, 3642-3649 (1994).
6. A. K. Misra, G. Tesoro, G. Tesoro, G, Haugham, and S. M. Pendharkar, Synthesis and properties of some new fluorine-containing polyimides, *Polymer*, **33**, 1078-1082 (1992).
7. S. Nishi, T. Matsuura, S. Ando, and S. Sasaki, Properties of fluorinated polyimides, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **5**, 359-366 (1992).
8. J. W. Park, M. Lee, M. H. Lee, J. W. Liu, S. D. Kim, J. Y. Chang, and S. B. Rhee, Synthesis and characterization of coluble alternating aromatic copolyimides, *Macromolcules*, **27**, 3459-3463 (1994).
9. R. O. Waldbauer, M. E. Rogers, C. A. Arnold, G. A. York, and J. E. McGrath, Advances in solution imidization processing, *Polym. Prep. (Am. Ch*em. *Soc., Div. Polym, Chem.)*, **31**, 432-433 (1990).
10. R. J. Jones and E. M. Silverman, Thermal properties of EYMYD polyimides, *SAMPE Joumal*, **25**(2), 41-44 (1989).
11. T. Omote, K. Koseki, and T. Yamaoka, Soluble and optically transparent fluorine-containing photoreactive polyimide precursors: Spectral sensitization by organic peroxide and organic dye combination, *Polym. Eng Sci*., **29**, 945-949 (1989).
12. W. H. Mueller, R. H. Vora, and D. H. Khanna, Preparation of high-molecular weight polyimides with good properties, *Eur. Patent*, 354361 (1990).
13. A. K. St. Clair, T. L. St. Clair, and W. P. Winfree, Low dielectric polyimides for electronic applications, *Polym. Mat. Sci. and Eng.*, **59**, 28-32 (1988).
14. R. Wang, C. Caoa, and T. S. Chung, A critical review on diffusivity and the characterization of diffusivity of 6FDA-6FpDA polyimide membranes for gas separation, *J. Membrane Sci.*, **198**, 259-271 (2002).