

Polyimide 류의 합성과 그 내열성에 관한 연구

沈載厚 · 李喜明

동국대학교 공과대학 화학공학과

(1980년 5월 12일 접수)

Studies on Preparation and Thermostability of Polyimides

Jae-Hu Shim and Hi-Meoung Lee

Department of Chemical Engineering, Dongguk University, Seoul 100, Korea

(Received May 12, 1980)

요 약 : Mellitic trianhydride 와 diamine 류로부터 2 단계 반응으로써 방사형 polymellitimide 류를 합성하였다. 제 1 단계인 가용성 polyamic acid 의 생성에서 극성용매인 dimethylformamide 및 dimethylacetamide 와 비극성 용매인 tetrahydrofuran 을 사용한 균일용액 중합반응을 비교 검토하였다. 합성상의 용이성과 생성 polyamic acid 에 용매분자의 회합 개입을 배제하는 방법으로서 tetrahydrofuran 법이 특히 유용하였다. Polyamic acid 를 감압하에 가열 이 미드화하여 불용 내열성인 polymellitimide 를 얻었다. 생성 polymellitimide 류의 내열성을 DTA 및 TGA 법에 의해 질소 기류중 및 공기중에서 측정하여 diamine 잔기 성분 에 따르는 차이점을 비교 검토한 결과 polymellitimide 의 imide 환의 열 안정성은 매우 높았으며, 방향족 diamine 으로부터 유도된 polyimide 류는 지방족 diamine 으로부터의 것보다 내열성이 우수하였고, 주사슬에 methylene 기를 함유하거나 hexamethylene 기를 지니는 polyimide 는 산화분해에서 그 열 안정성이 저하되었으며, 방향족핵만으로 연결된 것이거나 방향족핵 간을 ether 결합으로 이루어진 polyimide 는 열분해 및 산화분해에 대해 안정성이 대단히 큼을 알았다.

Abstract : Radial polymellitimides were prepared in two steps from mellitic trianhydride and diamines. In the first step of forming a soluble polyamic acid, homogeneous solution polymerization was carried out in a high polar solvent, such as dimethylformamide or dimethylacetamide, as well as in a nonpolar solvent of tetrahydrofuran. By the tetrahydrofuran process, it was possible to give simultaneous formation and precipitation of polyamic acid free from the usual tightly bound solvents. The insoluble, thermally stable polymellitimides were formed from the polyamic acids by imidation reaction under heat and vacuum. The comparison of thermal and oxidative stability of polymellitimides was also made by DTA and TGA in air and nitrogen atmosphere. The results of these thermal analyses revealed that polymellitic imide ring was highly stable to thermal and oxidative decomposition, while the thermal stability was greatly affected by the structure of diamine components. Polyimides derived from aromatic diamines were proved to have higher thermal decomposition temperature than that of polyimide from aliphatic diamine. Polyimides with methylene or hexamethylene group in the main chain showed decreased thermal oxidative stability in air, while fully aromatic polyimides or polyimide with ether linkage between aromatic rings showed excellent resistance to thermal and oxidative decomposition.

*본 논문은 1979년도 문교부 학술 연구 조성비에 의하여 연구된 것임.

1. 서 론

방향족 polyimide 또는 polyamide-imide 류는 열 안정성과 내 용제성을 비롯하여 전기적 및 기계적 특성이 아주 우수하다는 것이 이미 잘 알려져 있다. 그러나 이들 중합체는 주로 benzene tri- 및 tetra-carboxylic acid의 무수물인 pyromellitic dianhydride 내지는 trimellitic anhydride와 방향족 diamine 류로부터 유도한 linear형 중합체들이다^{1~6}. 본 연구실에서는 benzene hexacarboxylic acid의 무수물인 mellitic trianhydride에 방향족 diamine을 작용시켜 branched형 내지는 radial형 중합체를 얻고 이의 내열성 및 film casting에 대해 이미 보고한바 있다^{7~8}. 화학 구조상으로 볼때 주사슬의 반복 단위중의 diamine 잔기성분이 polymellitimide의 내열성에 큰 영향을 미칠 것으로 추론되며, diamine내에 공기산화물 받기쉬운 methylene 결합을 포함하거나, 지방족 diamine 성분은 방향족 diamine 성분에 비해 열 안정성이 저하될 것으로 예상된다.

본 보고에서는 지방족 diamine으로서 hexamethylene diamine을 택하고, methylene기를 함유한 것으로서 4,4'-diaminodiphenylmethane을, 또한 ether 결합의 것으로는 4,4'-diaminodiphenylether를, 그리고 이들과 비교하기 위해 대칭성이 좋은 benzidine 및 p-phenylenediamine의 5종을 택하여 이들의 polymellitimide (I~V)를 각각 합성하고, 그 열 안정성을 비교하였다. 용액중합에 의한 초기 중합체 polymellitic acid 생성에서의 용매에 따르는 합성상의 차이점과 단량체의 혼합방법에 관해 검토하고 이들의 내열성에 대해서는 시차 열분석법(DTA)과 열 중량분석법(TGA)에 의해 공기중 및 질

소 기류 중에서의 분해과정을 추적하여 그 열안정성과 화학구조를 비교 검토하였으며 pyromellitimide와의 비교도 곁하였다.

2. 실 험

2.1. 재 료

원료 monomer의 합성 또는 정제

Hexamethylenediamine: Wako pure chemicals의 1급품을 감압증류하여 얻은 백색 결정의 것을 사용하였다(봉관 내에서의 m. p 42°C).

4,4'-Diaminodiphenylmethane: Yoneyama chemicals의 시약특급을 ethanol로부터 재 결정하였다(m. p 93°C).

4,4'-Diaminodiphenylether: p-Chloronitrobenzene과 p-nitrophenol로부터 Ulmann 반응으로 4,4'-dinitrodiphenylether를 합성하고 ethanol 용액내에서 SnCl₂과 염산으로써 환원한 다음 ethanol로 재 결정 (m. p 186~187°C,) 문헌치⁹ 187°C).

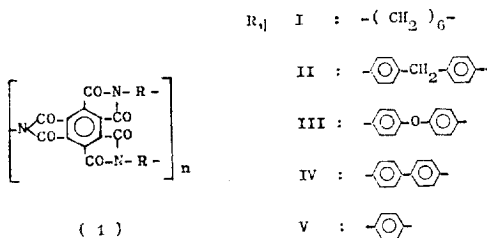
Benzidine: Katayama chemicals의 1급품을 ethanol을 사용하여 2회 재 결정하였다(m. p 127°C).

p-Phenylenediamine. Yoneyama chemicals의 1급품을 ethanol을 사용하여 2회 재 결정하였다(m. p 141~142°C).

Mellitic trianhydride (MTA): Mellitic acid (Aldrich chemicals의 1급품)과 acetic anhydride (Merk 특급시약)로부터 전보⁸에 따라 제조하였으며, KOH titration에 의한 neutralization equivalent 값의 측정 결과는 48.05이었고, KBr-tablet법에 의한 IR-spectrum로부터 1800cm⁻¹에서 강한 anhydride carbonyl기의 흡수를 확인할 수 있었다.

Pyromellitic dianhydride(PMDA): Yoneyama chemicals의 시약 특급을 그대로 사용하였다.

기타 용매: Dimethylformamide(DMF) 및 dimethylacetamide(DMAc)는 Hayashi chemicals의 1급 시약을 P₂O₅ 처리후 감압 분류하여 사용하였고, tetrahydrofuran(THF)는 Wako chemicals의 1급품을 탈수처리 후 재증류하였으며,



ether, benzene 등 기타 유기용매는 시약 1급품을 상법에 따라 정제하여 각각 사용하였다.

2.2. 중 합

DMF, DMAc 및 THF 세가지 용매를 사용하여 용액중합법에 의해 MTA와 diamine류로부터 중합 중간체인 polymellitic acid 류를 유도하였다. 단량체의 혼합방법에 있어 균일계 중합법과 불균일계 중합법을 겸하여 비교 검토하였으나 MTA의 위 용매들에 대한 용해도의 제한성 때문에 불균일계 중합법은 여의치 못하였다. 이들 각 중합방법에 있어 생성물의 점도측정결과와 IR-spectrum에 의한 anhydride carbonyl기 흡수띠의 소실 정도 여부로부터 그 방법의 양부를 가름할 수 있었다. 그 대표적인 방법으로서 4,4'-diaminodiphenylmethane(DDM)의 경우를 예로 하면 다음과 같다.

DMF-용액중합. DDM 2.97g(0.015mole)을 DMF 25ml에 용해시킨 용액을 3구 flask에 넣고 질소가스의 기포로써 강하게 교반하면서 MTA 3.02g(0.0105 mole)의 40ml DMF 용액을 적하 깔때기를 통해 상온에서 서서히 가하였다. 수분후 발열하면서 점도가 증가함을 장치한 온도계에 의한 반응물의 온도상승과 질소가스 기포의 거동으로서 확인할 수 있었다. 발열이 끝난후 oil bath 상에서 bath 온도 60°C로 1.5시간 교반하에 반응시켰다. 갈색 투명한 용액을 실온까지 방냉한 후 여기에 benzene을 가하여 연한 황색결정을 얻었다. DMF와 benzene을 사용하여 2회 재결정하여 정제하였다. 그 환원점도(η_{sp}/c)는 DMAc 0.5%용액 25°C에서 측정할 결과 0.43이었다.

THF-용액중합. DDM 2.97g의 THF(80ml) 용액을 0°C로 냉각시킨 후 mechanical stirrer로 강하게 교반하면서 MTA 3.02g의 THF(70ml) 용액을 서서히 적하하였다. MTA 용액의 혼입과 동시에 백색결정이 생겼으며, 전량 적하한 후 10분간 0~3°C에서 반응을 지속시키고, 다량의 차가운 ether에 반응물을 일시에 가하여 반응을 중지시킨 다음 신속히 감압 여과하고 ether로써 3회 씻은 후 실온에서 감압(5mmHg)

하에 건조시켰다. 생성물의 η_{sp}/c 값은 0.31이었다.

DMAc-용액중합. 위 DMF법에 준해 중합하였으며 생성 중합체의 η_{sp}/c 값은 0.46이었다.

위 세가지 균일용액 중합법에 의해 얻어진 polymellitic acid 류는 사용한 diamine 종류에 관계없이 전부 유기 극성용매인 DMAc, DMF와 N/10 KOH에 잘 용해되었으며, IR-특수 흡수띠로서 MTA-DDM 중합체의 경우 ν_{NH} 3300 cm^{-1} , carboxyl기 $\nu_{C=O}$ 1750 cm^{-1} , ν_{OH} 2900 cm^{-1} 등을, 또한 1620 cm^{-1} , 1525 cm^{-1} , 1305 cm^{-1} 부근에 amide I, II, III band를 각각 확인할 수 있었다.

2.3. 축합 이미드화

위에서 얻은 중합 중간체 polymellitic acid 류를 감압하에 180~200°C에서 3.5~4시간 가열하여 탈수 이미드화하였으며, 이미드화의 완결 여부는 IR-spectra를 측정하여 그 end point를 확정하였다.

2.4. 점도 및 IR-spectra 측정

잘 건조된 polymellitic acid 0.05g을 DMAc 10ml에 용해시켜 25°C의 항온조에서 Ubbelöhde-type viscometer로 점도를 측정하였다. IR-spectra는 고상에서 KBr-tablet법에 의해 Shimadzu IR-400을 사용하여 측정하였다.

2.5. 시차 열분석 (DTA)

Shimadzu 시차 열분석 장치(DT-20B에 MDH 20 및 R202를 연결)를 사용하고, 시료는 곱게 분쇄하여 분말상으로 하여 백금 cell에 3~10mg를 취하였으며, 표준 시료로서는 같은 량의 α -alumina를 사용하였다. Detector는 dumbell type 열전대(Pt-Pt Rh10%)를 사용하고 증폭감도는 $\pm 100\mu V$, 온도기록 range는 15mV, chart speed 2.5mm/min, 승온속도 10°C/min로 실온 부근에서부터 650~850°C까지를 질소기류(30~40ml/min) 및 공기중(open system)에서 측정하였다. 질소기류중의 경우에는 미리 빠른 유속의 질소를 약 10분간 통과시켜 내부의 공기를 충분히 치환시킨 후 측정하였다. 가열료 내의 온도

갑지부의 시료측과 표준물측의 선택은 benzoic acid 와 Zn-metal 를 사용하여 그 용해곡선으로 확인하였으며, 전자의 경우 Clampitt 의 곡선과 동일한 것이었다¹⁰.

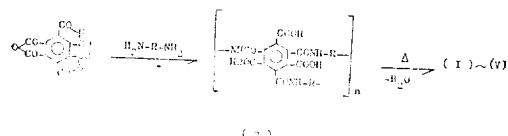
2.6. 열 중량분석(TGA)

Shimazu 열 중량분석장치(DT20B-TG20에 T GC-20 및 R202연결)을 사용하고 chromel-alumel 열전대를 이용하였으며, 가열 승온속도는 10°C/min 로서 실온부근에서 700~900°C 까지의 중량 변화를 기록하였다. 시료는 백금 cell 에 정확히 10mg 을 달아 질소기류(30~35ml/min) 및 공기 중에서 측정하였다. 전자의 경우에는 미리 계를 충분히 질소로 치환시켰다.

3. 결과 및 고찰

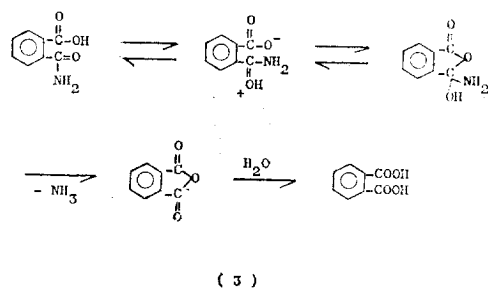
3.1. Polymellitimide 류의 합성

Polymellitimide 류는 2 단계 반응에 의해 합성하였으며(2식), 제 1 단계는 MTA 와 diamine 류를 사용하여 용액중합 반응에 의해 해당하는 polymellitic acid 류를 유도하였다. 용매로서는 유기극성용매인 DMF, DMAc 와 비 극성 용매인 THF 의 세 종류를 사용하여 균일 용액중합



법을 적용하였으며 생성물의 용해도와 IR-흡수 특성등은 전보⁸ 의 것과 그의 동일한 것이었다. Bower² 및 Dinehart³ 등은 pyromellitic dianhydride(PMDA)와 diamine 류로 부터의 polyamic acid 생성과정에서 반응물의 molar ratio 와 두 단량체의 혼합방법이 생성물의 점도에 큰 영향을 미친다는 것을 보고하고 있다. 즉 PMDA 와 diamine 의 몰비에서 PMDA 의 량을 당량보다 과잉량 사용하고, 혼합방법도 불균일 중합법으로서 가장 점도가 큰 polyamic acid 를 얻고 있다. MTA 는 PMDA 에 비해 상기 용매들에 대한 용해도가 낮아 본 실험에서는 불균일 중합법을 적용할 수 없었으나 MTA 와 diamine 의 몰

비에서 MTA 를 5% 과잉량 사용하고 두 단량체의 혼합방법도 diamine 용액에 MTA 용액을 적하함으로써 비교적 점도가 큰 polyamic acid 를 얻을 수 있었다. 즉 실험에서 보는 바와 같이 4,4'-diaminodiphenylmethane 으로부터 얻은 polyamic acid 의 경우 0.5% DMAc 용액, 25°C 에서 측정된 환원점도 η_{sp}/c 값은 각각 0.46(DMAc 법), 0.43(DMF 법), 0.31(THF 법)등으로서 전보에서 얻은 것보다 큰 값을 나타내었다. 한편 polyamic acid 류는 극성 용매인 DMAc 와는 강한 solvation 에 의해 complex 를 형성하는 한편, polyamic acid 의 DMAc 용액의 점도는 시일이 경과함에 따라 점차로 감소한다는 사실이 알려져 있다^{11,12}. 이러한 극성 용매분자의 solvation 에 의한 polyamic acid 류의 점도 저하는 Bender¹³ 등이 지적하는 분자내 산촉매 작용에 의한 주사슬 amide 결합의 가수분해반응을 촉진시키는 결과라 생각된다(3식).



DMF, DMAc 및 THF 세 가지 용액중합법 중 THF 법이 실험에서 보는바와 같이 합성상 가장 용이하다는 점과, 위에서 지적한 회합용매 분자의 영향을 배제한다는 점에서 가장 바람직한 방법이라 하겠다. DTA 및 TGA 등 열 분석에서의 시료들은 이 THF 법 polyimide 분말을 사용하였다.

Polymellitimide 합성의 제 2 단계는 polyamic acid 의 탈수회화, 즉 이미드화 과정으로서 이는 일반적으로 분말상태의 polyamic acid 를 단순히 가열하거나, 극성 용매 사용하에 용액상태로서 가열하는 방법과, 용액상태 또는 현탁액상태에서 탈수제 내지는 3차 amine 존재하에서의 탈수법 등이 알려져 있으나^{3,11,14,15}, 본 실험에서는 전술한 극성용매 분자의 혼입을 막기 위해 분말상

태의 polyamic acid 를 감압하에서 180~200°C 로 3.5~4시간 가열하여 목적물을 얻었으며, 생성물의 IR-흡수 특성을 위시한 용해도 특성등은 전보⁸의 것과 동일하였다. THF-법에 의한 polyimide(II), (III), (V)의 고상에서 측정된 IR-spectra 를 Fig. 1에 나타내었다. Imide기에 의한 흡수띠를 1770cm⁻¹(ν_{imide C=O}), 1720cm⁻¹(ν_{imide C=O}), 1360cm⁻¹(ν_{imide C-N}) 및 720cm⁻¹(n-imide 의 특수흡수띠)¹¹ 부근에서 각각 확인할 수 있다.

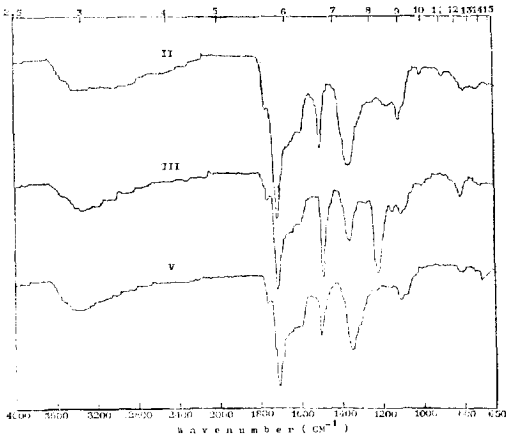
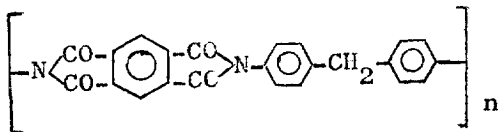


Figure 1. IR spectra of polyimide(II), (III) and (V).

3. 2. 시차 열분석

위 2.2의 THF-균일 용액중합법과 2.3의 축합 이미드화로 합성한 polymellitimide (I)~(V)에 대해 시차 열분석을 질소기류중 및 공기중에서 측정하여 Fig. 2~3과 같은 결과를 얻었으며, 이와 비교하기 위해 동일한 합성법으로 PMDA 와 4,4'-diaminodiphenylmethane 으로부터 얻은 polypyromellitimide(V)에 대한 측정결과도 아울러 Fig. 2에 나타내었다.



(VI)

시료의 무게를 제외한 모든 측정조건은 2.5에

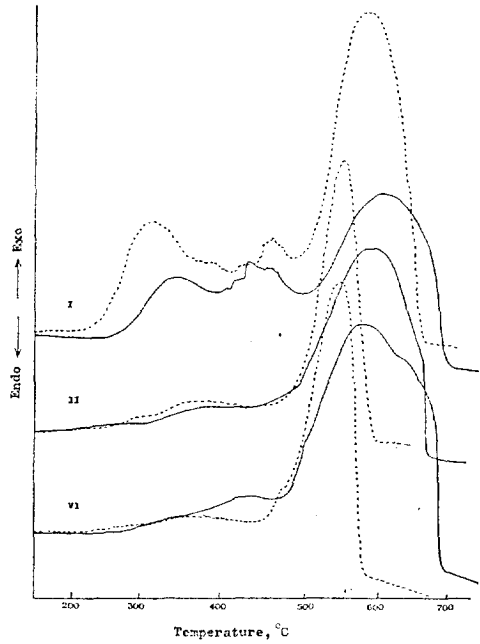


Figure 2. DTA curves of polyimide (I), (II) and (V). Heating rate 10°C/min., —in N₂, ---- in Air.

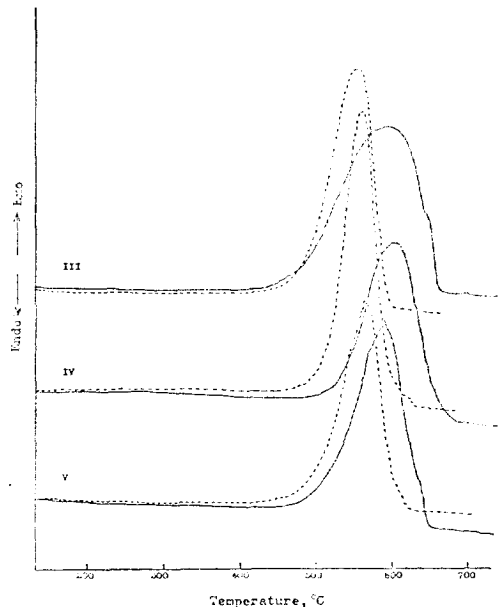


Figure 3. DTA curves of polyimide (III), (IV) and (V). Heating rate 10°C/min., —in N₂, ---- in Air.

서 밝힌바와 같이 동일하게 하였다. Fig. 에서 세로축은 온도차를 μV 로서, 가로축은 시료의 온도를 나타낸다. 시료의 무게는 3~10mg 범위의 것을 사용하였으며 이는 scale-out 현상을 감안하여 조절한 것이다. 질소기류(실선)에서의 경우 Fig. 에서 보는바와 같이 모든 polyimide는 다같이 일률적으로 발열현상이 나타나고 옹해되지 않음을 알 수 있다. Hexamethylenediamine 으로부터의 polyimide(I)의 경우 3개의 발열 peak 현상을 볼 수 있으며 4,4'-diaminodiphenylmethane 으로부터의 polyimide(II) 및 (VI)의 경우는 2개의 발열 현상을 볼 수 있다. 이들의 발열개시 온도와 발열 peak 온도를 Clampitt 법¹⁰에 따라 구한 값을 Table I에 나타내었다. Polyimide(I)의 350°C의 발열 peak는 $>C=O$ 기와 $>CH_2$ 기 사이의 분자내 또는 분자간 탈수반응에 의한 가교결합의 생성결과라 생각되며, 이와같은 현상은 neoprene 에서도 탈 HCl 가교결합을 DTA 측정에서 확인하고 있다¹⁶. Polyimide(II) 및 (VI)의 경우 398°C와 420°C에서의 발열은 활성 methylene 기의 열분해에 기인한다고 생각된다. Polyimide(I)의 425°C에서의 발열 peak는 후술하는 TGA 결과와 아울러 고찰할 때 hexamethylene 기의 열분해에 기인한 것이라 추측된다. 일반적으로 고분자물질의 열분해 반응은 흡열현상을 나타내는 경우와 neoprene¹⁶과 같이 발열현상을 나타내는 두가지 경우가 알려져 있으나, 본 polyimide 류는 후자에 속한다는 것을 DTA 결과로 부터 확인할 수 있다. 이들 polyimide 류의 주 열분해 peak 온도는 570°C

에서부터 605°C 사이(Table I)로서 이들이 열에 대해 대단히 안정함을 알 수 있다. DTA 곡선에 나타난 peak의 모양과 peak 온도로부터 고찰할 때 polyimide의 diamine 잔기성분이 benzene 환만으로 구성된 것이거나(IV 및 V), benzene 환 사이에 ether 결합($-O-$)으로 연결된 것(III)은 적최 methylene 기를 지니는 polyimide(I) 또는 benzene 환 사이를 methylene 기로 연결된 polyimide 보다 열 안정성이 우수함을 알 수 있다. Linear 형 polyimide인 (VI)과 본 polymellitimide(II)를 비교하여 보면 같은 diamine 잔기 성분을 지녔어도 (II)가 (VI)보다 대체적으로 약간 내열성이 우수함을 알 수 있다(Fig. 2 및 Table I).

한편 이들 polyimide의 구조와 열 산화분해와의 관계를 검토하기 위해 공기 중에서 DTA를 측정하여 Fig. 2~3(점선) 및 Table II와 같은 결과를 얻었다. Fig. 에서 보는 바와 같이 대체적으로 공기 중에서의 DTA 곡선은 질소기류중에서의 결과와 유사하나 peak 온도는 일률적으로 낮아지고 있다. Polyimide(I)의 320°C의 peak는 전술한 carbonyl기와 methylene 기 사이의 분자내 또는 분자간 가교결합에 기인한 것으로 추론되며 465°C의 peak는 hexamethylene 기의 산화분해결과로, 또한 polyimide(II) 및 (VI)의 380°C 및 385°C의 발열은 diphenylmethane의 methylene 기의 산화분해에 의한 것이라 사료된다. 주 산화분해 반응의 발열 peak 온도(Table II)는 562°C에서 590°C 사이로서 역시 내열성이 좋음을 말해주고 있다. 질소기류중

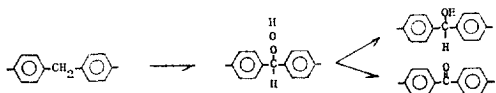
Table I. Differential Thermal Analyses of Polyimides (Heating rate 10°C/min, in N₂)

Polyimide	Exothermic	
	Starting temperature (°C)	Peak temperature (°C)
I	275, 403, 515	350, 425, 605
II	330, 490	398, 593
III	475	595
IV	537	605
V	512	595
VI	240, 480	420, 570

Table II. Differential Thermal Analyses of Polyimides (Heating rate 10°C/min, in Air)

Polyimide	Exothermic	
	Starting temperature (°C)	Peak temperature (°C)
I	250, 440, 512	320, 465, 590
II	260, 505	380, 562
III	490	565
IV	522	570
V	505	570
VI	255, 505	385, 562

또는 공기중에서의 DTA 결과에서 polyimide(II) 및 (V)의 열 안정성이 ether 결합(III) 또는 benzene 환만을 지니는 polyimide(IV) 및 (V)보다 낮아지는 것은 활성 methylene 기에 기인하리라 생각된다. 일반적으로 diphenylmethane 과 같이 인접 탄소원자가 이중 결합을 지니는 C-H 결합은 탈수소 반응을 위시하여 산화반응 등을 일으키기 쉽다는 사실과 일치하는 것이다. 이는 주로 생성한 free radical($-\text{C}_6\text{H}_4-\dot{\text{C}}-$)의 공명 안정화의 결과임이 분명하다. Lady 등¹⁷은 polybenzyl 의 가열산화에서 methylene 기는 hydroperoxide 를 거쳐 ketone 또는 acid 로 전환되고 다시 carboxyl 기는 신속히 산 무수물 또는 ester 로 까지 변화하면서 주사슬의 개열과 재결합 등



(4)

이 이루어진다고 하였다. Polyimide(II) 및 (V)에서는 이와 유사한 반응(4식)이 산화분해 과정에서 일어나리라 추론된다.

3.3. 열 중량분석

Polyimide (I)~(V)에 대해 상기 2.6의 방법에 의하여 승온속도를 일정하게 하고 (10°C/min), 질소기류중 또는 공기 중에서 TGA 를 측정하여 Fig. 4(질소기류중) 및 Fig. 5(공기중)와 같은 결과를 얻었다. Fig. 4에서 polyimide 류는 100°C 전후에서 대략 2~4%의 중량감소를 나타내고 있으며 이는 약간의 용매분자 또는 수분이 혼입되었음을 시사하는 것이며, 본 polyimide 의 중심 benzene 핵은 carbonyl 기를 6개 지니고 있어 극도로 전자 부족 상태이어서 쉽사리 THF 분자 또는 물 분자의 산소원자와 어떠한 부가물을 형성하기 쉬운 것으로 추측된다. Fig. 4의 TGA 곡선으로부터 polyimide 류의 500°C 이상에서의 무게 감량 백분율을 구한 결과는 Table III과 같다. Table 에서 보는바와 같이 질소기류중에서 500°C까지의 감량을 보면 polyimide (I)은 45.5%, (II)는 17.5%인데 비해 poly-

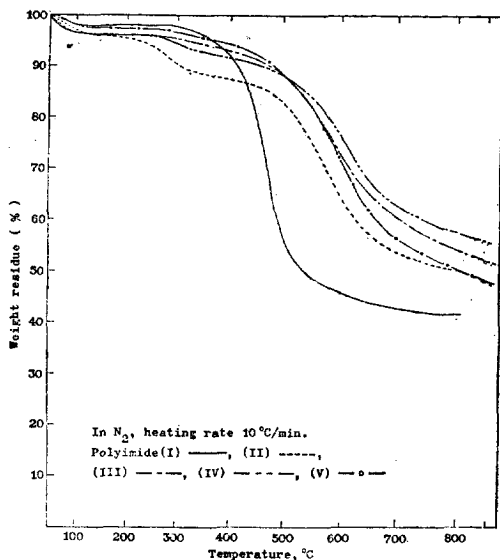


Figure 4. TGA curves of polyimides.

Table III. Percent Weight Losses of Polymellitimide (in N₂)

Temp. °C	500	600	700
Polyimide			(%)
I	45.5	54.5	56.3
II	17.5	35.5	46.5
III	11.5	26.7	39.7
IV	11.5	24.3	37.5
V	11.5	28.2	43.5

imide(III), (IV) 및 (V)는 다같이 불과 11.5%의 감량만을 나타내고 있다. 700°C까지의 열분해 감량에서의 열안정성은 결국 (IV) > (III) > (V) > (II) > (I)의 순위이고, 50%이상의 감량을 나타내는 것은 polyimide(I)뿐임을 알 수 있다.

한편 공기중에서의 중량 감소 경향을 Fig. 5 및 Table IV에서 보면 질소기류 때 보다 400°C 이상에서 감량이 크고 700°C 전후에서 모든 polyimide는 거의 산화분해되며, 그 내열성은 (IV) > (V), (III) > (II), (I)의 순위임을 알 수 있다. 300°C까지와 600°C 이상에서 polyimide (II)의 감량이 (I)보다 큰 이유는 3.2에서 지

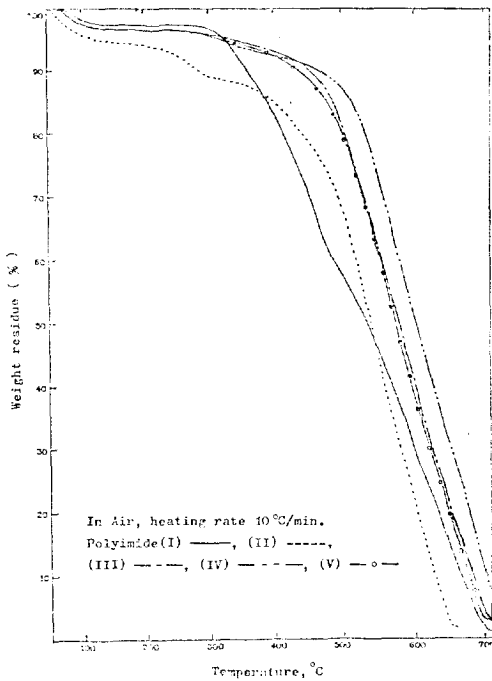


Figure 5. TGA curves of polyimides.

Table. IV. Percent Weight Losses of Polymellitimides (in Air)

Temp. °C	400	500	600	650
Polyimide				(%)
I	21.5	47.0	75.0	91.5
II	15.2	30.0	77.5	94.5
III	7.5	21.0	61.7	82.5
IV	8.0	13.5	51.2	71.0
V	8.2	20.5	61.7	81.5

적한 바와 같이 활성 methylene 기가 산화분해를 쉽게 일으키는 이유때문인 것으로 생각된다.

본 TGA 결과로부터 Jones¹ 등의 방법에 따라 중량 감소속도를 온도에 대해 plot 하여 Fig. 6 ~8과 같은 결과를 얻었다, Fig. 6의 polyimide (I) 및 (III)의 질소기류중(실선)에서의 감량속도는 100°C 이하의 것은 앞에서 언급한 잔존용매 또는 수분에 의한 것이며, polyimide(I)의 분해는 280°C 부근에서 서서히 시작하여 400~550°C 사이에서 감량속도가 빨라지고 있고 465°C에서 5.75%/min 즉 0.575mg/min의 최대감량

속도를 나타내고 있다. Polyimide(III)의 열분해는 (I)보다 높은 온도인 500~700°C 사이에서 비교적 감량속도가 빠르고, 최대속도는 600°C에서 0.185mg/min를 나타내고 있다. Diamine 잔기성분으로서 diphenylmethane 기를 지니는 polyimide(II) 및 (V)의 경우(Fig. 7), (II)는 250~350°C 사이에서 감량이 약간 빨라졌다가 다

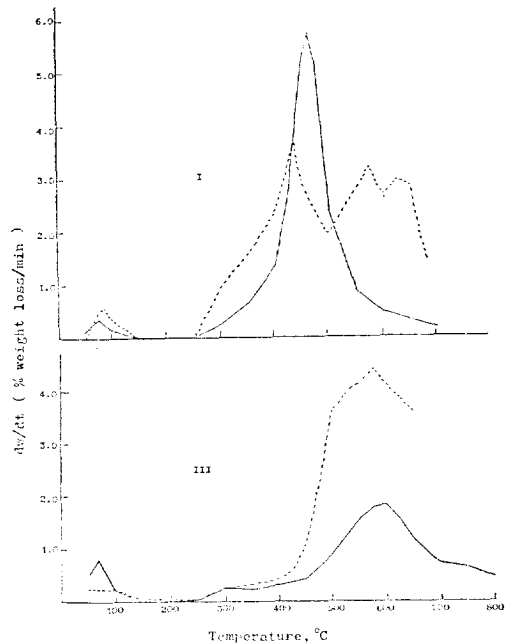


Figure 6. Plots of weight loss rate vs. temperature for polyimide(I) and (III). Heating rate 10°C/min — in N₂, --- in Air.

시 500~650°C 사이에서 빠른 감량속도를 나타내고 있고 최대감량속도는 590°C에서의 0.214 mg/min이다. Polyimide(V)도 역시 500~650°C 사이에서 감량이 빠르고 570°C에서 0.412mg/min의 최대치를 나타내고 있다.

Polyimide(IV) 및 (V)의 경우는(Fig. 8) 다 같이 500~700°C 사이에서 빠른 감량속도를 나타내며 최대 감량속도는 (IV)의 경우 610°C에서 0.207mg/min를 또한(V)는 612°C에서 0.227 mg/min의 값을 나타내고 있다. 이들 polyimide류의 공기중에서의 감량속도는 Fig. 6~8에서

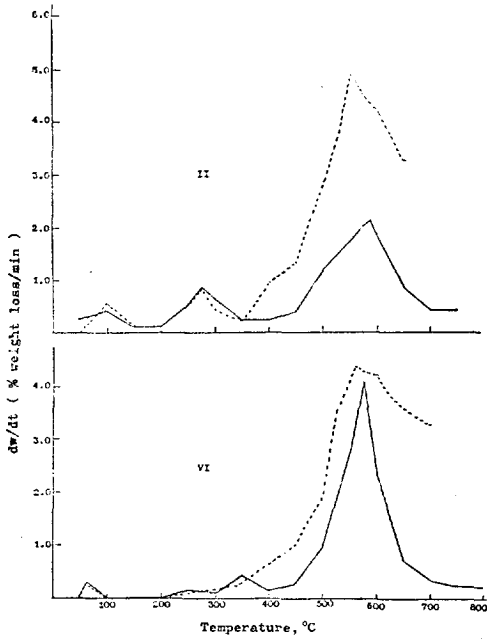


Figure 7. Plots of weight loss rate vs. temperature for polyimide (II) and (VI). Heating rate 10°C/min. — in N₂, --- in Air.

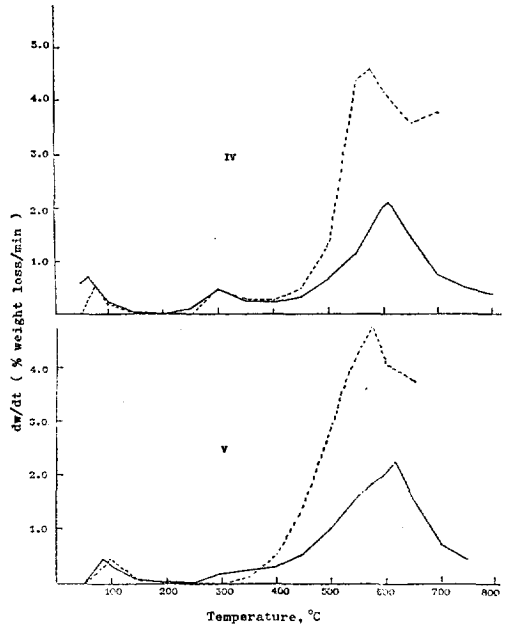


Figure 8. Plots of weight loss rate vs. temperature for polyimide(IV) and (V). Heating rate 10°C/min. — in N₂, --- in Air.

점선으로 나타내었으며, 질소기류중에서 보다 약간 다양한 곡선임을 알 수 있다. 최대 감량속도의 온도는 대체적으로 질소기류 때보다 약간 낮은 온도이며, Fig. 6에서 polyimide (I): 439°C (0.372mg/min), 575°C (0.325mg/min), (III): 570°C (0.447mg/min)를 또한 Fig. 7에서 (II): 550°C (0.486mg/min), (VI): 560°C (0.440mg/min)를 그리고 Fig. 8에서 (IV): 570°C (0.455mg/min), (V): 570°C (0.476mg/min)의 최대치를 각각 나타내고 있다. 감량속도의 결과는 3.2의 시차 열분석결과와도 거의 일치함을 알 수 있다.

4. 결 론

내열성 polymellitimide 류의 유용한 합성법을 검토하고, diamine 잔기 성분에 따른 열 안정성의 차이점을 비교 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Mellitic trianhydride(MTA)와 지방족 및 방향족 diamine 으로부터 용액중합과 탈수 이미드화의 2 단계 반응으로써 polymellitimide 류를 합성할 수 있었으며, 용매로서는 유기 극성용매인 DMF 및 DMAc 뿐만 아니라 비 극성용매인 THF 도 사용 가능하였다.

2. 합성 제 1 단계인 초기 중합체 polymellitic acid 생성과정에서 중합방법의 난이성문제와 아울러 용매분자가 중합체의 점도에 미치는 영향 등을 고려할 때 THF-용액중합법이 가장 유용한 방법으로 간주되었다.

3. 용액 중합에서 MTA의 상기 용매들에 대한 용해도의 제한성때문에 두 단량체의 혼합방법중 불균일 용액중합법은 적용할 수 없었으나 diamine 용액에 5% 과잉량의 MTA 용액을 적하하는 균일계 중합법으로써 생성 polymellitic acid의 점도를 향상시킬 수 있었다.

4. DTA 및 TGA 열분석 결과 본 polyimide

류는 열분해와 산화분해에서 diamine 성분의 화학구조와 깊은 관계가 있으며, polymellitimide의 imide 환의 열 안정성은 대단히 큼을 알 수 있었다.

5. Polyimide의 내열성과 diamine 잔기 성분 간에는 다음과 같은 관계가 있다.

1) 방향족 diamine의 polyimide류는 지방족 diamine으로부터 유도된 것보다 내열성이 우수하다.

2) Polyimide 주 사슬내의 methylene기는 공기중에서 열 산화를 받기 쉽다.

3) Ether결합은 열 산화에 대해 안정성이 크다.

4) 방향족 핵만으로 이루어진 polyimide류는 열 분해는 물론 산화분해에 대해서도 대단히 안정성이 크다.

인 용 문 헌

1. J. Idris Jones, F. W. Ochynski and F. A. Backley, *Chem. Ind.* (London), **1962**, 1686.
2. G. M. Bower and L. W. Frost, *J. Polymer Sci.*, A, **1**, 3135(1964).
3. R. A. Dinehart and W. W. Wright, *J. Appl. Polymer Sci.*, **11**, 609(1967).
4. G. L. Brode and J. H. Kawakami, *U. S. Pat.*, 3,897,497 (1975).
5. D. F. Cilibert and L. C. Scala, *U. S. Pat.*, 3,969,452 (1976).
6. B. K. Onder, *U. S. Pat.*, 4,017,459(1977).
7. J. H. Shim, Presented at the 10th Anniversary International Conference, Korean Institute of Chemical Engineers, Seoul, Oct. 1972 (Abstracts p.17).
8. J. H. Shim, I. Y. Yu and T. Y. Kim, *J. KICHE*, **11**, 251 (1973).
9. C. H. Hacusserman and H. Teichmann, *Ber.*, **29**, 1449(1896).
10. B. H. Clampitt, *Anal. Chem.*, **35**, 577 (1963).
11. J. A. Kreuz, A. L. Endrey, F. P. Gay and C. E. Sroog, *J. Polymer Sci.*, A, **4**, 2607 (1966).
12. L. W. Frost and I. Kesse, *J. Appl. Polymer Sci.*, **8**, 1039(1964).
13. M. L. Bender, Y. L. Chow and F. Chloupek, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 5380, (1958).
14. C. E. Sroog, A. L. Endrey, S. V. Abramo, C. E. Berr, W. M. Edwards and K. L. Olivier, *J. Polymer Sci.*, A, **3**, 1373(1965).
15. W. M. Edwards, *U. S. Pat.*, 3,1373(1965).
16. F. Noel and L. W. Corbett, *J. Inst. Petroleum*, **56**, 261 (1970).
17. J. H. Lady and R. E. Adams, *J. Appl. Polymer Sci.*, **3**, 71 (1960).