

폴리이미드의 제조 및 성질에 관한 연구 : II. PMDA계 폴리이미드 제조시 용매의 영향

이 동 호 · 손 인 현 · 박 이 순 · 구 승 영*
경북대학교 공과대학 고분자공학과 · *한국비료(주) 연구소
(1988년 11월 30일 접수)

Studies on the Synthesis and Properties of Polyimides ; II. Effects of Solvents on PMDA-Polyimides

Dong-Ho Lee, In-Hun Son, Lee-Soon Park, and Seung-Young Koo*

*Department of Polymer Science, Engineering College, Kyungpook National
University, Taegu 702-701, Korea.*

** R & D Center, Korea Fertilizer Co., Ulsan, Korea*

(Received November 30, 1988)

요 약 : Pyromellitic dianhydride (PMDA)와 4,4'-diaminodiphenylether (ODA) 혹은 benzidine (BZI)을 N-methyl-2-pyrrolidone(NMP) 또는 N,N-dimethylacetamide(DMAc)와 같은 극성용매에서 축합 중합시켜 얻은 polyamic acid (PAA)용액으로 필름을 제조하였으며 이 필름을 전기로속에서 열이미드화 시킬때 필름속에 남아있는 용매의 함량, 용매의 종류, 공용매의 종류 등에 따른 이미드화도의 변화를 조사하였다. 그 결과 DMAc용매를 사용하여 얻은 필름이 NMP용매를 사용한 경우보다 이미드화도가 크게 나타났으며 이런 현상은 공기존재나 질소기류하에서 같은 경향을 나타내었다. 또 diamine의 구조가 바뀌더라도 같은 경향을 보였다. 필름속에 남아있는 NMP의 잔류량이 변화되어도 진공하에서의 이미드화도는 비슷한 값을 나타내었으며 DMAc가 남아 있을 경우에도 유사한 결과를 볼 수 있었다. 공용매로 메탄올, 에탄올 및 톨루엔을 첨가하여 얻은 필름을 진공하에서 이미드화시킬 때 공용매의 종류에 따라 이미드화도가 변화되었으며 적당한 공용매를 첨가하므로써 이미드화도를 증가시킬 수 있었다. 또 PAA 용액에 10%의 에탄올 또는 테트라히드로푸란을 첨가하여 시간에 따른 점도의 변화를 조사한 결과 이들 공용매가 PAA 용액의 안정제로 작용함을 알 수 있었다.

Abstract : Polyamic acid(PAA) solution was prepared by the condensation polymerization of pyromellitic dianhydride (PMDA) and 4,4'-diaminodiphenylether (ODA) or benzidine (BZI) in a highly polar solvent such as N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) or N,N-dimethylacetamide (DMAc). The polyimide (PI) film was then obtained by the thermal imidization of casted PAA film. For thermal imidization of PAA film obtained from PMDA and ODA, the effects of solvent i.e, the contents of solvent, the sorts of solvent and of cosolvents on the degree of imidization were investigated. It was found that the degree of imidization

of which PAA film polymerized in DMAC was higher than that in NMP for the both conditions of under atmosphere and nitrogen flow. For the PAA film obtained from PMDA and BZI, the similar result was obtained. The degree of imidization was not much affected by the contents of NMP or DMAc in PAA film, however it was slightly changed by the addition of cosolvent such as methanol, ethanol or toluene. The addition of cosolvent such as ethanol or tetrahydrofuran was found to be used as a stabilizer of PAA solution from the observation of viscosity change with storage time.

서 론

1960년대에 미국에서 우주개발을 포함한 군사적 용도로 내열성이 우수한 중합체가 개발되었으며 1970년대에 접어들면서 급속한 기술혁신으로 기기의 소형화, 경량화, 고밀도화, 다기능화, 안정성 등이 요구되게 되었다. 따라서 종래의 플라스틱이나 금속재료 대신에 내열성이 우수한 고분자 물질의 개발이 촉진되었으며 그 중에서도 내열성, 전기절연성, 내화학성 등이 뛰어난 폴리이미드(PI)에 관한 연구가 활발하게 진행되어 왔으며 우주·항공산업, 전기·전자산업, 자동차산업 등의 발달로 신소재로서의 중요성이 증대되고 있다.¹

이때 일반적으로 사용되는 열경화성 PI는 가공상의 이유로 polyamic acid(PAA)용액 상태로 보관 및 운반되는데 이때 수분 등에 의해 분자량이 감소된다는 보고가 있다.²

앞서 발표한 보문³에서는 PMDA계 열경화성 PI의 제조시에 열이미드화도에 미치는 이미드화 조건 등의 영향에 관하여 조사하였다.

본 연구에서는 pyromellitic dianhydride(PMDA)와 4,4'-diaminodiphenylether(ODA) 혹은 benzidine (BZI)을 N-methyl-2-pyrrolidone(NMP)이나 N,N-dimethylacetamide (DMAc) 용매에서 축합중합시켜 대표적인 열경화성 PI를 제조할때⁴ 용매효과, 즉 용매의 종류, 용매의 잔류량, 공용매의 종류 등에 따른 이미드화도의 변화를 조사하였으며 PAA 용액의 안정제에 관하여도 조사하였다.

실 험

시 약

본 실험에 사용된 PMDA(Aldrich Chemical Co.), ODA(Aldrich Chemical Co.) 및 BZI(Fluka Chemical Co.)는 1급 시약을 그대로 사용하였으며 용매인 NMP(Aldrich Chemical Co.) 및 DMAc(Aldrich Chemical Co.)는 5Å 분자체(Wako Chemical Co.)로 수분을 제거하여⁵ 사용하였다.

또 공용매로 사용된 에탄올(Merck Chemical Co.), 메탄올(Merck Chemical Co.) 및 톨루엔(Fluka Chemical Co.)은 정제하여 사용하였으며 안정제로 사용된 테트라히드로푸란(THF, Junsei Chemical Co.)도 5Å 분자체에 침적시켜 수분을 제거하여 사용하였다.

PAA 합성 및 필름제조

앞서 발표한 방법으로 PAA용액을 제조하였으며³ 이때 고체함량을 15wt% 정도로 조절하였다. 또 20wt% 정도의 PAA용액에 공용매를 첨가하여 15wt%의 PAA 용액을 제조한 다음 필름으로 casting 하였다.

PAA 필름의 이미드화

PAA 필름의 이미드화 반응은 전기로속에서 행하였으며 이미드화 환경을 공기존재, 질소기류 및 진공등으로 변화시키면서 이미드화도를 FT IR로 조사하였다.³

PAA 용액의 점도측정

PAA 용액의 점도는 Ubbelohde 점도계를 사용하여 25°C, NMP 용매에서 구하였다.

결과 및 고찰

PAA용액의 안정성

PMDA와 ODA를 NMP용매에서 중합하여 얻은 PAA용액의 안정성을 관찰하기 위하여 시간에 따른 점도의 변화를 관찰하여 Fig. 1에 도시하였다. 이때 PAA의 농도는 0.5g/dl로 하였으며 10%의 에탄올이나 10%의 THF를 첨가하였을때와 첨가하지 않은 경우의 점도 변화를 조사하였다.

Fig. 1에서 보는바와 같이 PAA용액에 THF나 에탄올이 첨가된 경우와 첨가되지 않은 경우를 비교해보면 THF나 에탄올이 PAA의 안정제로 작용하여 점도 즉 분자량의 감소를 줄이게됨을 알 수 있었다. 이러한 안정제의 역할은 PAA의 농도가 짙을수록 더욱 뚜렷하게 나타나는 것으로 보고되어 있다.⁶ 따라서 안정제를 적당량 첨가함으로써 보관이나 운반중에 PAA용액의 분자량 감소를 줄일 수 있음을 알 수 있었으며 THF가 보다 큰 효과를 가지고 있었다.

또 25℃의 NMP용매에서 제조한 직후의 PAA용액의 고유점도를 측정하였더니 $[\eta]=1.28$ 이었

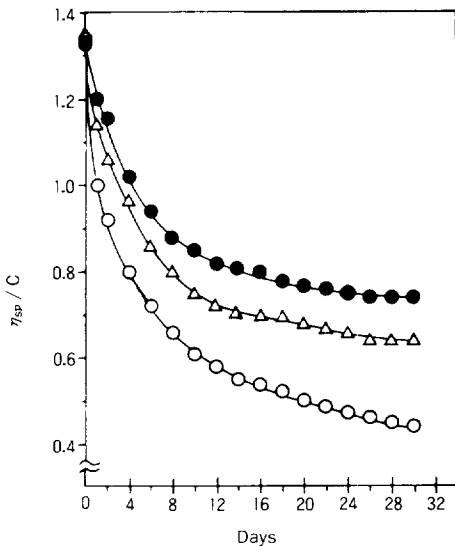


Fig. 1. Viscosity changes of PAA(PMDA+ODA) solution in NMP with 10 vol% of THF(●) or ethanol (△) or without stabilizer(○) at 25°C (0.5g/dl).

으며 계산한⁷ 중량평균 분자량은 약 33,000이었다.

용매 종류의 영향

PMDA와 ODA를 NMP 또는 DMAc용매에서 중합하여 얻은 PAA 필름을 150℃에서 공기 존재 하에서 이미드화시킬때 시간에 따른 이미드화도의 변화를 Fig. 2에 나타내었으며 같은 PAA 필름을 질소기류하에서 이미드화시킬때의 경우를 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 2와 3에서 보는 바와 같이 공기 존재하에서나 질소기류에서의 이미드화도는 용매로 NMP를 사용한 것보다 DMAc를 사용한 경우에 더 큰 값을 나타내었다. 이러한 현상은 용매의 끓는점이 낮은 DMAc(b.p. : 164℃)가 NMP(b.p. : 202℃)보다 쉽게 증발하게 되므로 형성물인 물의 제거가 용이하기 때문에 생기는 것으로 추측되었다.

또 ODA대신 BZI를 사용하여 중합하여 얻은 PAA 필름을 150℃의 공기 존재하에서 이미드화시킬때 용매의 종류에 따른 이미드화도의 변화를 시간에 따라 도시하여 Fig. 4에 주었다.

여기에서 알 수 있듯이 BZI를 사용한 경우에도 DMAc용매가 더 큰 이미드화도를 보였으며 Fig. 2와 4를 비교해보면 중합체의 구조가 달라 지더라도 공기 존재하에서의 이미드화도는 DMAc

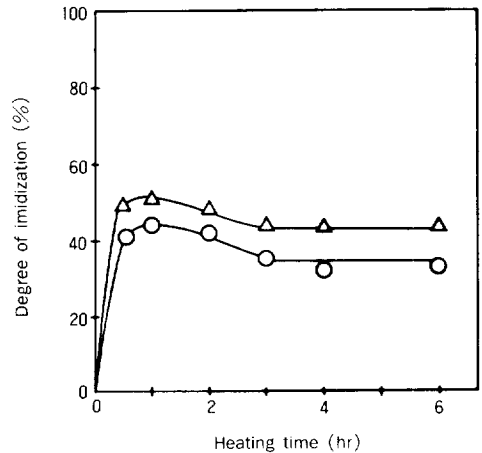


Fig. 2. Degree of imidization of PAA (PMDA+ODA) film obtained in DMAc(△) or NMP(○) versus heating time at 150°C in air.

용매가 NMP용매에서 보다 더 큰 값을 갖게됨을 알 수 있었다.

DMAc용매에서 중합된 PMDA-ODA 중합체의 PAA 필름을 150°C의 공기하에서 이미드화시킬때 진공도에 따른 이미드화도의 변화를 Fig. 5에 나타내었다.

그림에서 보는 바와 같이 진공하에서의 이미드화도가 공기중에서의 값보다 조금 크게 나타났지

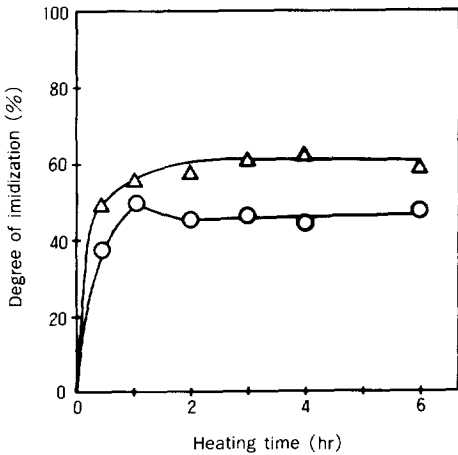


Fig. 3. Degree of imidization of PAA (PMDA+ODA) film obtained in DMAc(Δ) or NMP(○) versus heating time at 150°C in nitrogen.

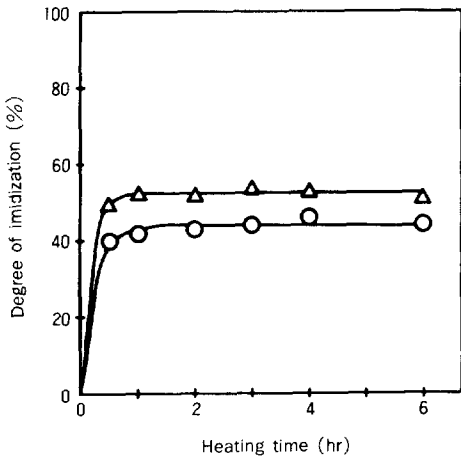


Fig. 4. Degree of imidization of PAA (PMDA+BZI) film obtained in DMAc(Δ) or NMP(○) versus heating time at 150°C in air.

만 측정된 진공도의 변화(0.6torr~14torr) 범위에서는 이미드화도의 변화가 거의 없었다. 이러한 결과는 NMP용매인 경우³와 비슷한 경향이였다. NMP의 경우와 DMAc의 경우를 비교해보면 PAA 필름을 진공하에서 이미드화 시킬때 용매의 종류에 무관하게 이미드화도는 비슷하였다. 이러한 현상은 공기 존재하에서나 질소기류에서 DMAc가 NMP보다 더 큰 이미드화도를 나타낸 것과는 달리 진공하에서는 용매의 끓는점의 차이에 기인한 용매의 증발 효과가 감소되었기 때문이라 생각되었다.

용매 잔류량의 영향

PAA 필름에 잔류하는 용매의 잔류량을 TGA로 구한뒤 용매의 잔류량과 이미드화도와의 관계를 시간에 따라 도시하여 Fig. 6과 7에 주었다.

Fig. 6은 PAA 필름속에 용매인 NMP가 46%, 41%, 그리고 37%남아 있을 경우의 변화로 150°C, 0.6torr의 진공하에서 이미드화 시킬때 측정된 범위의 용매 잔류량에서는 용매의 함량에 따른 이미드화도의 차이가 거의 없다는 것을 알 수 있었다. 또 Fig. 7에서는 PAA 필름 속에 용매인 DMAc가 40%, 35% 그리고 33% 잔류할 경우에도 같은 조건에서의 이미드화도는 비슷한 값을 나타낸다는 것을 알 수 있었다. Fig. 6과 7을 비교해보면 0.6torr의 진공하에서 이미드화 시킬때 측정된 범위내에서 PAA 필름속의 잔류 용매량이나 용매

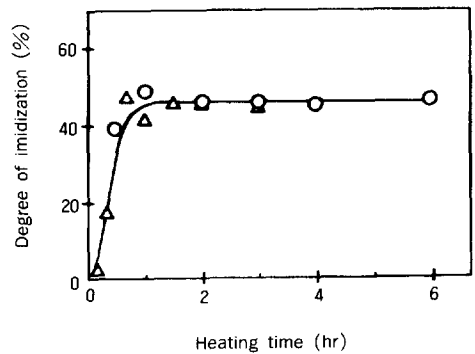


Fig. 5. Degree of imidization of PAA (PMDA+ODA) in DMAc film versus heating time at 150°C in 14 torr(○) or 0.6 torr(Δ).

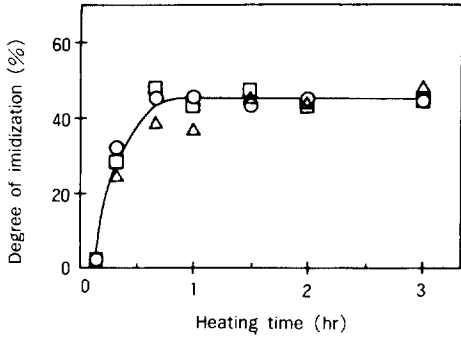


Fig. 6. Degree of imidization of PAA (PMDA+ODA in NMP) film with solvent contents of 46wt% (○), 41wt% (□) or 37wt% (△) versus heating time at 150°C in 0.6 torr.

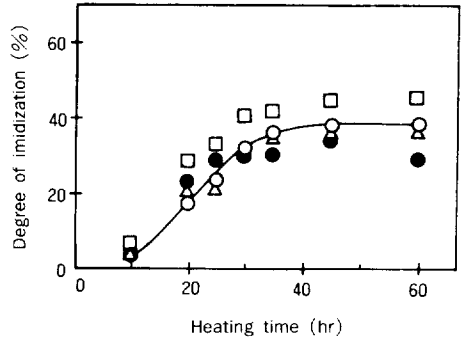


Fig. 8. Degree of imidization of PAA (PMDA+ODA in NMP) film casted with cosolvents of 33 vol% toluene (△), 33vol% ethan ol (□), 33vol% methanol (●) or without cosolvent (○) versus heating time at 150°C in 0.6 torr.

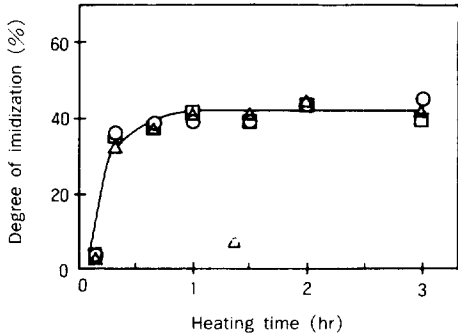


Fig. 7. Degree of imidization of PAA (PMDA+ODA in DMAc) film with solvent content of 40wt% (○), 35wt% (□) or 33wt% (△) versus heating time at 150°C in 0.6 torr.

의 종류에 무관하게 이미드화가 일어남을 볼 수 있었다.

공용매의 영향

PMDA와 ODA를 NMP용매에서 중합한 PAA 용액에 공용매로 톨루엔, 에탄올 또는 메탄올을 각각 33부피%씩 첨가하여 제조한 PAA 필름을 150°C, 0.6torr의 진공하에서 이미드화 시킬때 시간에 따른 이미드화도의 변화를 Fig. 8에 도시하였다.

Fig. 8에서 보는 바와 같이 공용매를 넣어줌으로써 이미드화도가 변화되었는데 에탄올은 이미드화도의 증가현상을 보였으며 메탄올은 이미드화도의 감소현상을 나타내었으며 톨루엔인 경우는 거의 변화가 없는 것으로 나타났다. 이러한

공용매의 사용은 이미드화도를 변화시킬 수 있다는 것 외에도 공업적인 측면에서 용매의 가격이 경제적이란데 커다란 의미가 있다고 하겠다. 즉 공용매를 사용함으로써 이미드화도를 증가시킬 수 있으며 용매의 가격을 낮출 수 있음을 확인할 수 있었다.

감사의 말 : 본 연구는 1986년도 한국과학재단의 목적기초 연구비 지원에 의해 수행되었음을 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. D. H. Lee, *Polymer (Korea)*, **11**, 206(1987).
2. C. E. Sroog, A. L. Endrey, S. V. Abramo, C. E. Berr, M. W. Edwards, and K. L. Olivier, *J. Polym. Sci.*, **A3**, 1373(1965).
3. D. H. Lee, I. H. Son, J. G. Park, and K. R. Ha, *Polymer (Korea)*, **13**, 415(1989).
4. C. E. Sroog, *Macromolecular Reviews*, **11**, 161 (1976).
5. D. W. Breck, "Zeolite : Molecular Sieves", p.433, John Wiley and Sons, New York, 1974.
6. P. Delvigs, Li-Chen Hsu, and T. Serafini, *J. Polym. Sci.*, **B8**, 29(1970).
7. W. Volksen, P. Cotts, and D. Y. Yoon, *J. Polym. Sci.*, **B 25**, 2487(1987).