

방향족 폴리이미드의 특성관계 : 1. BTDA를 이용한 방향족 폴리이미드의 합성 및 특성

김 상 건 · 정 중 하 · 김 헌 상 · 최 순 자

인하대학교 화학공학과

(1991년 6월 8일 접수)

Structure-Property Relationships in Aromatic Polyimides : 1. Synthesis and Characterizations of 3,3',4,4'-Benzophenonetetracarboxylic Dianhydride(BTDA) based Aromatic Polyimides

Sang-Keon Kim, Chung-Ha Jung, Hun-Sang Kim, and Soonja Choe

Dept. of Chemical Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

(Received June 8, 1991)

요 약 : 3,3',4,4'-Benzophenonetetracarboxylic dianhydride(BTDA)와 4,4'-oxydianiline(4,4'-ODA), 3,4'-oxydianiline(3,4'-ODA), 4,4'-diaminodiphenyl sulfone(4,4'-DDSO₂), 3,3'-diaminodiphenyl sulfone(3,3'-DDSO₂), 2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)-hexafluoropropane(BIS-AP-AF), 2,2-bis(3-amino-4-methylphenyl)-hexafluoropropane(BIS-AT-AF)을 이용하여 합성한 방향족 polyamic acid의 curing 조건에 따른 imide화 정도와 용해도, 점도, polyimide의 열적특성 및 유리전이온도 등을 비교 조사하였다. 이때 Polyimide(PI) 합성은 방향족 dianhydride와 여러가지 방향족 diamine을 실온에서 용매 N,N-dimethyl acetamide(DMAC)에 반응시켜 polyamic acid(PAA)용액, 필름 또는 분말로 이르는 첫 단계와 PAA를 열처리(curing)하여 탈수하는 두번째 단계를 거쳤다. 시간(1,2,3,4,5hr), 온도(100,150,200,250,300°C 또는 그 이상)와 환경(공기, 진공, 질소개스) 등의 curing 조건이 이미드화도에 미치는 영향을 조사하였는데, curing 환경에 대한 이미드화도는 낮은 온도에서는 공기, 진공, 질소의 순으로 높게 나타났고, 높은 온도에서는 각 환경에 대한 큰 차이가 없었다. Curing 시간에 따른 이미드화도는 낮은 온도에서는 급속하게 증가되나, 높은 온도로 갈수록 별 차이없이 일정한 값에 도달하였다. Curing 온도와 용매의 종류에 따른 각각의 PAA는 서로 상이한 용해도를 나타냈다. Fully imidize된 PI의 열 안정성은 여러 curing 환경에 대하여 별 차이없이 비슷한 양상을 보였으며, 유리전이온도(T_g)는 curing 환경에 따라 다소의 차이를 보였다. 특히 양론비를 결정하는 점도 측정과 PAA의 안정성을 관찰하였으며, PI 생산시의 경제성을 고려하여 진공과 공기중에서의 반응 결과를 비교하였다. 또한 BTDA와 자기 다른 구조식을 가진 diamine류에서 합성된 PI의 structure-property 관계를 논의하였다.

Abstract : Aromatic polyimides formed from 3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride (BTDA) with 4,4'-oxydianiline(4,4'-ODA), 3,4'-oxydianiline(3,4'-ODA), 4,4'-diaminodiphenylsulfone

(4,4'-DDSO₂), 3,3'-diaminodiphenylsulfone(3,3'-DDSO₂), 2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl) hexafluoropropane(BIS-AP-AF), and 2,2-bis(3-amino-4-methylphenyl) hexafluoropropane(BIS-AT-AT) have been studied in the degree of imidization due to the curing conditions, in solubilities, viscosities, thermal stabilities and the glass transition temperatures. Synthesis of polyimides was performed by the first step in preparation of polyamic acid(PAA) solutions, films or powders by the stoichiometric reaction of aromatic dianhydride with various aromatic diamines using N, N-dimethyl acetamide(DMAC) at room temperature and by the second step in thermal dehydration(curing) of the PAA. The effects of curing conditions such as curing duration(1, 2, 3, 4, 5hr), temperatures(100, 150, 250, 300°C, and higher temperature if necessary) and environments(air, vacuum and nitrogen) on the degree of imidization were investigated. The degree of imidization was the highest under nitrogen. At low temperature, the degree of imidization was dramatically increased with curing duration, then leveled off for longer period of curing while the difference of it was reduced at higher curing temperature. The solubility of PAA/PI mixed samples varied depending on solvents and curing temperature, while fully imidized PIs showed poor solubility in most solvents used. The thermal stability, the glass transition temperature(T_g) and the stoichiometric reaction ratio of the various polyimides were investigated. In particular, reaction process between in vacuum and in air for economical purposes and structure-property relationships of six different PIs were considerably discussed.

서 론

방향족 polyimides(PI)는 뛰어난 기계적 특성과 우수한 열 안정성, 산화 안정성 등으로 금속과 유리를 대신하여 전기, 전자, 자동차, 항공우주산업 등에 다양하게 쓰이고 있으나 유기용매에 녹기 어려워 사용범위가 제한되고 있다.^{1,2} 최근에는 첨단연구중의 한가지로 고분자 블렌드나, 복합재료 분야에서도 많이 응용되고 있는 재료이기도 하다.^{3,4} 이러한 다양한 특성과 비교적 긴 역사를 가진 PI가 외국에서는 여러 회사에서 다양한 용도에 따른 시판물이 나오고 있으나, 국내에서는 아직 생산되지 못하여 해마다 수요가 증가하고 있음에도 전량 수입에 의존하고 있는 것이 현실이다. 국내에서도 몇몇 연구팀들이 PI 연구에 박차를 가하고 있으나 국내의 기술로 생산하여 수입대체 효과를 갖기에는 아직도 시간을 요하고 있다.

PI는 몇가지 합성방법^{5~7}이 있지만 일반적으로 방향족 diamine과 방향족 dianhydride를 실온에서 공용매에 당량비를 맞추어 반응시켜 polyamic acid(PAA)를 만들고 이를 열 이미드화(thermal imidization)시키는 curing의 두 단계 공정이 사용된다.^{5,8}

첫번째 단계인 PAA 용액 제조 과정에서 높은 분자량의 polyamic acid(PAA)를 얻기 위하여 서로 다른 반응비로 중합한 PAA의 점도를 측정하여 가장 높은 점도를 나타내는 비를 diamine과 dianhydride의 양론비로 결정한다. 열 이미드화 과정인 curing은 열을 가하여 분자구조를 바꾸는 화학반응으로 이러한 반응으로 열 가소성 고분자는 선형 고분자를, 열 경화성 고분자는 가교결합을 가져오기도 한다.

일반적으로 특성이 우수한 PI가 국내에서 생산되기 위한 조건중 중요한 것은 생산단가와 생산공정이다. 외국은 물론 국내의 몇몇 그룹¹⁷이 본 연구 system과 비슷한 것을 연구 발표했음에도 불구하고 본 연구를 수행하게 된 목적은 생산원가 차원에서 관찰해 볼 때 비교적 원가가 저렴하며 필름 성형이 용이한 BTDA를 기본 dianhydride로 정하고 phenyl ring 사이에 다음의 세 가지 -O-, -SO₂-와 CF₃-C-CF₃(6F)가 meta와 para위치에 spacer로 들어간 각기 다른 diamine을 모델로 선택하여 합성한 서로 다른 구조식을 갖는 PI의 특성 관계를 정립하는 데 있다.

이를 위하여 BTDA와 여섯가지 다른 방향족 diamine중 특히 meta와 para-oriented된 구조식을 이용

하여 PAA를 합성하고 이 용액의 점도를 측정하였으며, imidization 시킬 때의 조건, 즉 환경, 시간, 온도에 따른 이미드화 정도, 접착제나 coating분야의 응용을 위한 유기용매에 대한 용해도가 좋은 계의 선택, TGA(thermogravimetric analysis)를 사용하여 실온에서 1,000°C까지 PI의 열안정성, DSC(differential scanning calorimetry)를 이용하여 PI의 유리전이온도(T_g) 등에서 발견되는 각 구조별 공통점과 차이점을 각각 조사하였다. 특히 생산 과정시의 경제성을 감안하여 진공과 공기중에서의 반응 조건에 따른 특성을 비교하였다.

실 험

Fig. 1의 단량체인 BTDA, 4,4'-ODA, 3,4'-ODA, 3,3'-DDSO₂, 4,4'-DDSO₂, BIS-AP-AF와 BIS-AT-AF(Chriskev Co, Kansas, USA)는 순도가 98~99% 이상이므로 구입한 그대로를 진공오븐에서 건조시켜 합성에 사용하였으며, 6F/BTDA system의 경우 Aldrich사(Milwaukee, USA)의 BTDA를 구입한 그대로 사용하였다. 수분을 제거한 공용매 DAMc에 질량비로 15% 용액을 만들어 밀봉한 후 상온에서 질소를 주입하면서 24시간 동안 교반시켜 PAA 용액을 만든다.

일반적으로 축중합 반응에서 분자량이 높은 고분자를 얻기 위해서는 두 반응물의 동등한 당량비에 기인한다. 본 연구실에서는 두 물질의 당량비가 1 : 1인 반응하에서 합성된 PAA의 점도와 분자량(1×10^4 정도)이 비교적 낮았으므로(PAA를 THF에 녹여 Waters사의 GPC로 측정) 보다 높은 분자량의 PI를 얻기 위하여 diamine류에 BTDA를 첨가하면서 상대 점도를 측정하여 최대의 점도를 보이는 비율을 그 물질의 반응비로 결정하였다. PAA 용액의 용매 제거를 위하여 용액의 10배수 이상의 증류수나 메탄올 등의 비용매에 침전시키고, 미온(40°C)으로 건조시켜 PAA 분말을 준비하거나 PAA 용액자체를 50°C에서 질소기류하의 진공오븐에서 건조시켜 PAA 필름을 만들었다. PAA는 온도(100, 150, 200, 250, 300

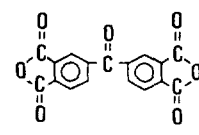
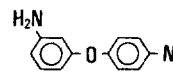
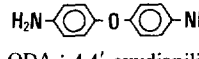
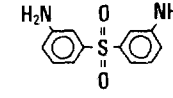
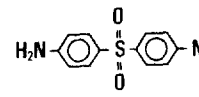
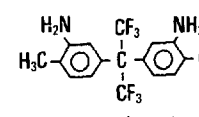
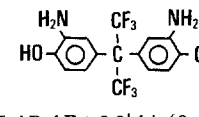
Structure & Nomenclature	Mol. Wt.	M. P. °C
 BTDA : 3,3',4,4'-Benzophenonetetracarboxylic dianhydride	332.2	225
 3,4'-ODA : 3,4'-oxydianiline	200.2	77
 4,4'-ODA : 4,4'-oxydianiline	200.2	191.5
 3,3'-DDSO ₂ : 3,3'-diaminodiphenyl sulfone	248.3	170
 4,4'-DDSO ₂ : 4,4'-diaminodiphenyl sulfone	248.3	176
 BIS-AT-AF : 2,2'-bis(3-amino-4-methylphenyl)-hexafluoropropane	364	105-106
 BIS-AP-AF : 2,2'-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)-hexafluoropropane	366	240-243

Fig. 1. Chemical structures used for this study.

°C 또는 그 이상)와 시간(1, 2, 3, 4, 5hr) 그리고 주변환경(공기, 진공, 질소가스)의 변화속에서 curing시켜 PI로 전환된다.

Fouriertransform Infrared Spectrophotometer

(Perkin-Elmer 882와 Bruker IFS 66)를 사용하여 각각의 curing 조건에 따른 이미드화 정도(the degree of imidization)를 측정하고, 극성용매 DMAc, DMF, NMP와 CHCl₃등에 대한 용해도를 조사하였다.

TGA(Du Pont Series 99와 Perkin-Elmer TGA 2)을 이용하여 10°C/min의 승온속도와 질소 기류하에서 열 안정성을, 그리고 3700 Professional Computer가 장착된 DSC(Perkin-Elmer DSC-7과 Shimadzu DSC)을 이용하여 20°C/min의 승온속도와 질소 기류에서의 유리전이온도(T_g)를 조사하였다.

Ubbelohde viscometer(Fisher brand)를 이용하여 공용매인 DMAc에 질량비로 10%의 용액으로 30°C에서 각각 반응비에 따른 PAA용액의 상대점도를 측정하였다. PAA가 제조후에 용액상태로 저장될 때 분자량의 감소에 의한 빠른 점도감소¹³를 확인하기 위하여 PAA 용액을 장기간(30일간) 저장한 후의 안정도 검사를 하였다.

결과 및 고찰

FTIR을 이용한 분석

FTIR spectra상의 polyamic acid(PAA)는 1,720 cm⁻¹에서의 카르보닐 신축띠(carbonyl stretching band), 1,650cm⁻¹의 2차 아미드(secondary amide)의 카르보닐 신축띠와 3차 아미드(tertiary amide) 또는 카르복실산(carboxylic acid)의 피이크가 나타나고, 1,540cm⁻¹의 2차 아미드와 N-H 피이크, 1,300cm⁻¹에서는 2차 아미드의 C-N 신축띠가 나타난다. 이를 열 이미드화(thermal imidization)⁹시키면 수분과 2차 아미드 피이크들이 줄어들고, 1,780cm⁻¹의 heterocyclic 이미드의 카르보닐 피이크와 720 cm⁻¹의 5-membered imide 고리에 대한 특성 피이크가 나타난다. Fig. 2(550~1900cm⁻¹)는 BTDA와 3,4'-ODA를 사용하여 합성한 PAA(2a)와 진공상태에서 fully imidized된 PI(2b)의 IR spectra를 나타냈는데, 이 그림에서 방향족 PAA와 PI의 특성피이크(1780cm⁻¹, 1720cm⁻¹, 720cm⁻¹)가 잘 비교됨을 볼

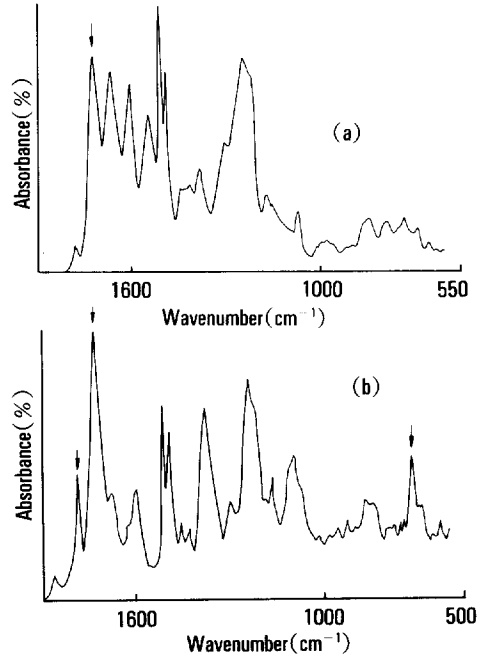


Fig. 2. FT-IR spectra of BTDA/3,4'-ODA in the range of 550~1900cm⁻¹. (a) Polyamic acid(PAA) (b) Polyimide(fully imidized).

수 있다.

이미드화도의 측정

Kreuzer¹⁰은 300°C이상에서 curing하면 PAA가 PI로 거의 다 전환된다고 보고하였다. 그러나 본 연구실에서는, PI의 구조에 따른 서로 다른 T_g이상에서 curing시킨 시료는 curing시간과 온도에 관계없이 1,720cm⁻¹과 1,780cm⁻¹ 피이크의 면적비가 일정함을 측정하였다. 그리하여 이 면적비를 기준으로 각각 다른 조건에서 반응시킨 PI의 이미드화도를 계산하였다.

$$\text{이미드화도}(\%) = \frac{\left| \frac{A_{1780\text{cm}^{-1}}}{A_{1720\text{cm}^{-1}}} \right|_{\text{각 curing온도의 시료}}}{\left| \frac{A_{1780\text{cm}^{-1}}}{A_{1720\text{cm}^{-1}}} \right|_{T_g + 10^\circ\text{C}, 2\text{hr}}} \times 100$$

이때 A 1780cm⁻¹는 1780cm⁻¹ 피이크의 면적이며, 그 시료의 T_g이상의 온도에서 2시간 동안 curing시킨

시료를 100% 이미드화 된 기준치로 하였다.⁷ Fig. 3은 BTDA와 4,4'-ODA를 사용한 PAA 분말을 공기 중에서 curing온도에 따른 이미드화도의 측정시 1,720cm⁻¹의 카르보닐 피이크와 1,780cm⁻¹의 heterocyclic 이미드 카르보닐 피이크의 상대적 변화를 나타낸 대표적인 그림이다(이때 카르보닐 피이크는 PI의 구조에 따라 1720~1726cm⁻¹ 사이에서 나타난다).

이미드화도가 증가함에 따라 1,720cm⁻¹ 피이크의 주파수가 높은 쪽으로 이동하고, 초기에는 없던 1,780cm⁻¹의 5-membered imide 고리에 대한 카르보닐 특성 피이크의 크기 및 폭이 증가하였으며, 이는 참고문헌 11과 12의 결과 보고와 같은 양상을 보였다(주파수 이동은 5-membered imide 고리가 형성됨에 따라 PAA의 아미드(amide)와 카르복실산, 또는 아미드와 아미드가 사이에서의 상호작용, 즉 수소결합과 같은 2차 결합력의 감소에서 비롯된 현상이라고 볼 수 있다). 3,3'-나 4,4'-DDSO₂를 사용한 경우 이 현상은 관찰되지 않았는데, 이는 -SO₂같은 큰 분

자들이 입체장애¹³를 일으켜 관능기의 상호인력 작용을 방해하기 때문으로 추정된다.

위와 같은 방법으로 진공속에서 각각의 100% 이미드화된 시료를 기준으로하여 200℃에서 각각 다른 curing 시간의 함수로 이미드화도를 나타내었다. Fig. 4는 같은 온도에서 4,4'-ODA(a)가 T_g가 가장 낮은 3,4'-ODA의 이미드화 정도보다 낮음을 보여 준다. 이는 같은 온도에서 meta-para보다는 para-para의 구조식에서 탈수되는 현상이 저조함을 나타내며 100% 이미드화도가 그 시료의 T_g와 관계있음을 암시해 준다. DDSO₂를 사용한 경우(Fig. 4c와 4d)에도 비슷한 양상의 이미드화도를 관측할 수 있다. ODA와 DDSO₂가 함유된 PI는 250℃에서 3시간 curing했을 때 97~98% 이상의 이미드화도를, PI의 T_g이상에서 1~2시간 curing한 PAA는 100%의 imidization을 보였다. 특히 BTDA/BIS-AT-AF와 BTDA/BIS-AP-AF system(T_g가 각각 264℃, 306℃)은 250℃에서 curing한 PAA의 이미드화도가 매우 낮았으나, 이들 두 시료의 T_g이상에서 curing했을 때만 100%의 이미드화도가 측정됨으로써(Fig. 5), 모든 시료는 그 물질의 T_g이상에서 가열해야만 100% 이미드화가 진행됨을 관찰할 수 있었다.

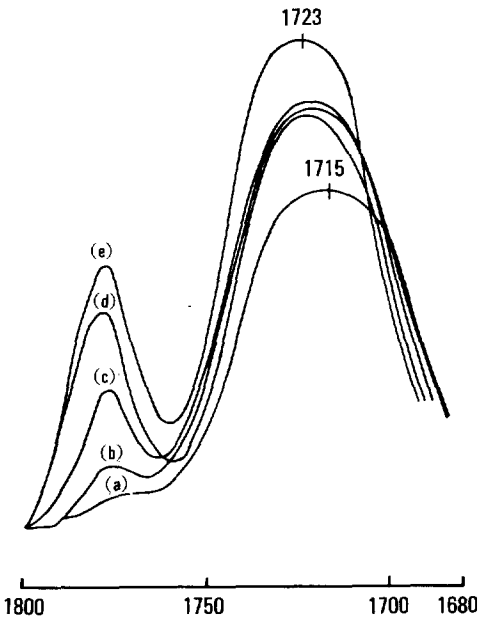


Fig. 3. FT-IR spectra of BTDA/4,4'-ODA polyimide carbonyl stretching band in 1680~1800cm⁻¹ cured at various temperatures(1hr, in air). (a) PAA, (b) 100℃, (c) 150℃, (d) 200℃, (e) 300℃(fully imidized PI).

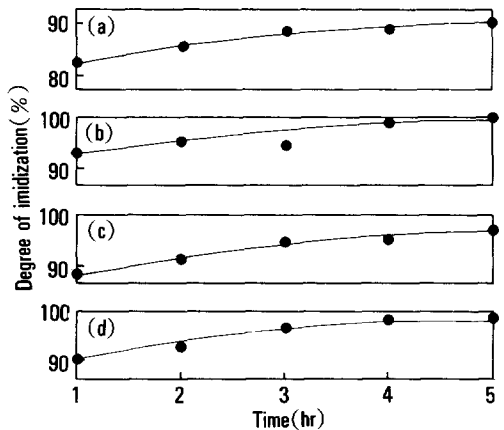


Fig. 4. Representative degree of imidization of various PAA systems cured at 200℃ in air as a function of curing period. (a) BTDA/4,4'-ODA (b) BTDA/3,4'-ODA (c) BTDA/4,4'-DDSO₂ (d) BTDA/3,3'-DDSO₂.

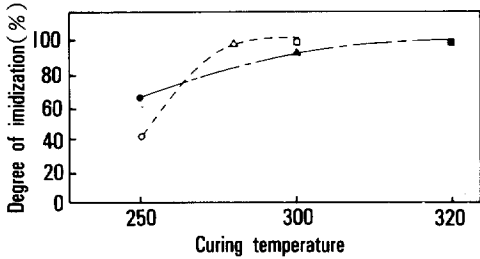


Fig. 5. Representative degree of imidization of 6F based systems cured at various curing temperature in vacuum. (a) BTDA/BIS-AT-AF(○; 250°C, △; 280°C, □; 300°C), (b) BTDA/BIS-AP-AF(●; 250°C, ▲; 300°C, ■; 320°C).

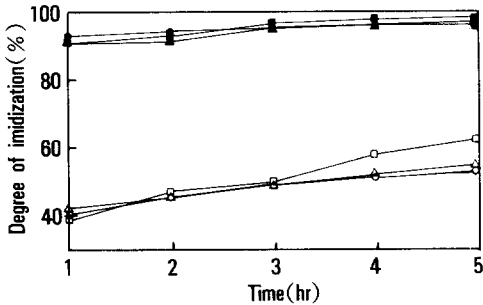


Fig. 6. Representative degree of imidization of BTDA/3,3'-DDSO₂ PI as a function of time at various curing conditions. Cured in Air at 100°C; ○, at 200°C; ●, cured in Vacuum at 100°C; △, at 200°C; ▲, cured in Nitrogen at 100°C; □, at 200°C; ■.

사슬사이를 잘 빠져 나가며, 질소 기류하에서는 탈리된 수분이 질소를 따라서 빠져나가 이러한 차이가 생긴다고 고려된다. 이미드화에 대한 curing 환경

Fig. 6은 각각의 다른 주변 환경에서 curing시킨 (100°C와 200°C) 시료의 이미드화도를 도시(대표적으로 BTDA/3,3'-DDSO₂ system)하였다. 저온에서는 5시간동안 반응된 시료의 이미드화도가 공기<진공<질소기류의 순으로 높게 나타났으며, 질소나 진공에서 반응된 시료는 서로 비슷한 이미드화도를 보였다. 고온으로 갈수록 5시간동안 이미드화되는 정도의 차이는 점차적으로 감소되었는데 이 현상은 이미드화 반응은 분자내 수분을 탈리시켜 완결되므로 탈리된 수분은 공기중 보다는 진공상태에서 고분자

만을 고찰한다면 여섯가지 다른 PI분자구조에 대하여 별 차이가 없어, 이 구조를 가진 PI 제조시 진공이나 공기중에서 합성하여 생산단가를 줄일 수 있는 요소를 찾을 수 있으리라 본다.

용해도

용해도 측정을 위하여 용매는 DMAc, DMF, NMP와 CHCl₃를 사용하여, 질량비로 5% 용액을 만들어 실험한 결과를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 diamine으로 4,4'-ODA를 사용한 경우는 150°C에서 curing시켰을 때 CHCl₃를 제외한 용매에 대해 swelling이 일어났으며 더 높은 온도에서 curing시킨 것은 사용한 모든 용매에 녹지 않았다. 3,4'-ODA는 swelling현상이 보이지 않았고, 150°C 온도 범위내에서 curing시킨 것은 CHCl₃를 제외한 다른 용매에는 잘 녹았으나, 그 이상의 온도에서 curing시킨 것은 사용한 모든 용매에 녹지 않았다. 4,4'-DDSO₂의 경우, CHCl₃를 제외한 용매에 대해 250°C에서 curing한 것은 용해도가 좋았으나 250°C이상 320°C(T_g부근까지)에서 curing시킨 시료는 swelling이 일어났으며, 3,3'-DDSO₂는 250°C와 270°C(T_g부근)에서 curing시킨 시료는 CHCl₃를 제외하고는 사용한 모든 용매에 대하여 용해도가 우수하였다. 6F가 함유된 BIS-AT-AF와 BIS-AP-AF의 경우 T_g 근처에서 curing한 시료의 용해도가 좋지 않았으나 BIS-AT-AF가 NMP에 대해 다른 용매보다 좋은 용해성을 보였다.

위의 관찰로 4,4'-ODA와 3,4'-ODA를 사용한 경우, para·meta-oriented 구조가 para·para-oriented 구조보다 상대적으로 공간이 크므로 용매의 침투가 용이하여 좋은 용해도를 보인 것으로 판단된다. 3,3'-또는 4,4'-DDSO₂는 분자내에 있는 -SO₂기가 전자를 끄는 기로 작용하여 charge transfer complexation(CTC)를 감소시켜 용해도에 영향을 주었다고 사려된다. BIS-AT-AF와 BIS-AP-AF의 경우 같은 관찰온도에 대해 para 위치에 -OH기가 있는 것이 -CH₃기보다 좋은 용해성을 보였으나 이것은 이들의 T_g와도 연관이 있으리라 본다. 후에 열 분석 부분에서 재론 될 것이다.

Table 1. Solubility of Polyimides Cured at Various Temperatures and Conditions(I : BTDA/4,4'-ODA, II : BTDA/3,4'-ODA, III : BTDA/4,4'-DDSO₂, IV : BTDA/3,3'-DDSO₂, V : BTDA/BIS-AT-AF, VI : BTDA/BIS-AP-AF)

Solvent		DMAc						DMF						NMP						CHCl ₃					
Temp.	Cond.	I	II	III	IV	V	VI	I	II	III	IV	V	VI	I	II	III	IV	V	VI	I	II	III	IV	V	VI
100°C	Air	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
	Vacuum	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
	N ₂	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
150°C	Air	Sw	I	S	S	S	S	Sw	I	S	S	S	S	Sw	I	S	S	S	S	S	I	I	I	I	I
	Vacuum	Sw	S	S	S	S	S	Sw	S	S	S	S	S	Sw	S	S	S	S	S	S	I	I	I	I	I
	N ₂	Sw	S	S	S	S	S	Sw	S	S	S	S	S	Sw	S	S	S	S	S	S	I	I	I	I	I
200°C	Air	I	I	S	S	S	S	I	I	S	S	S	S	I	I	S	S	S	S	S	I	I	I	I	I
	Vacuum	I	I	S	S	S	S	I	I	S	S	S	S	I	I	S	S	S	S	S	I	I	I	I	I
	N ₂	I	I	S	S	S	S	I	I	S	S	S	S	I	I	S	S	S	S	S	I	I	I	I	I
250°C	Air	I	I	Sw	S	Sw	S	I	I	Sw	S	I	S	I	I	Sw	S	S	S	S	I	I	I	I	I
	Vacuum	I	I	Sw	S	Sw	S	I	I	Sw	S	I	S	I	I	Sw	S	S	S	S	I	I	I	I	I
	N ₂	I	I	Sw	S	Sw	S	I	I	Sw	S	I	S	I	I	Sw	S	S	S	S	I	I	I	I	I
270°C	Vacuum	I	I	Sw	S	.	.	I	I	Sw	S	I	.	I	I	Sw	S	I	I	I	I	I	I	I	I
300°C	Air	I	I	Sw	.	I	I	I	I	Sw	.	I	I	I	I	Sw	.	I	I	I	I	I	I	I	I
	Vacuum	I	I	Sw	.	I	I	I	I	Sw	.	I	I	I	I	Sw	.	I	I	I	I	I	I	I	I
	N ₂	I	I	Sw	.	I	I	I	I	Sw	.	I	I	I	I	Sw	.	I	I	I	I	I	I	I	I
320°C	Vacuum	I	I	Sw	.	I	I	I	I	Sw	.	I	I	I	I	Sw	.	I	I	I	I	I	I	I	I

* S : soluble, Sw : swelling, I : insoluble

Mulliken의 charge transfer complexation 이론¹⁴에서, CTC란 electron donor에서 electron acceptor로 부분적 전자이동(electron transfer)를 말하는데 Dine-Hart와 Wright¹⁵는 polyimide의 분자 사슬 내에 CTC가 형성된다고 하였다. 즉, 5-membered imide 고리와 dianhydride는 강한 전자 수용체(electron acceptor)로, diamine은 전자 공여체(electron donor)로 작용하여 CTC를 형성하기에 충분하다고 보고했다.^{15,16} 이 CTC의 형성으로 말미암아 PI필름의 투명도와 색깔은 물론 T_g나 용해도에 큰 영향을 미친다. Dianhydride에 -CF₃나 -SO₂기와 같은 spacer을 도입함으로써 전자 친화도를 감소시키거나 meta-oriented 관능기로서의 diamine을 선택함으로써 CTC를 감소시킬 수 있는데, 이렇게 선택된 모노머를 사용하여 만든 PI는 투명도가 좋아지고 유기용매에도 잘 녹게 된다. 또한 bulky한 그룹이 고분자 사슬 사이의 간격을 넓혀 packing될 때 역시 사슬간

의 공간(gap)을 증가시켜 용매의 침투가 용이하리라고 사려된다.

PAA용액의 점도 특성

일반적으로 축중합반응에서 높은 분자량의 생성물을 얻는데는 양론비를 얼마나 가까이 접근하느냐에 달려있다.¹³ DMAc 용매속에 diamine의 양을 일정하게 취한 다음, dianhydride의 양을 천천히 증가시키면서 PAA 용액의 점도를 Ubbelohde 점도계를 이용하여 30°C에서 측정하였다. 반응물이 극히 순수한 경우를 제외하고는 위의 방법이 단지 모노머의 분자량에 의해 얻은 당량비로 결정하는 것보다 더 정확했다.

Fig. 7에서 보여진 바와 같이 각각의 diamine과 dianhydride비에 대해 이론상의 1 : 1 당량비보다 약간 많은 양의 dianhydride 첨가 때 높은 점도를 보여 이 비율을 두 반응물의 실험적 당량비로 정했다. Chriskev의 BTDA를 사용한 ODA와 DDSO₂에 대해

서는 그 비가 1.0~1.05이었으나 Aldrich의 BTDA를 사용한 6F에 대해서는 당량비가 1.12~1.15로 높아 Aldrich의 BTDA가 Chriskev의 그것보다 순도가 낮음을 알 수 있었다. 이 당량비로 교반된 PAA 용액의 최고치 상대점도는 4,4'-ODA가 10500 cstks/sec이었고, 4,4'-DDSO₂와 3,3'-DDSO₂는 각각 36cstks/sec와 49cstks/sec, 그리고 BIS-AP-AF와 BIS-AT-AF는 각각 12cstks/sec와 14cstks/sec로 측정되었다. 이 때 최대의 점도를 나타내는 용액에 사용된 dianhydride보다 많은 양을 넣으면 점도는 급격히 감소하였는데 이는 과잉의 dianhydride 첨가가 폴리머 degradation을 유발시키기 때문이다.¹³ 본 연구에서 PAA의 점도만을 측정할 이유는 용해도 도표에서 나타났듯이 100% 이미드화된 PI의 낮은 용해도로 분자량 측정이 불가능했기 때문이다.

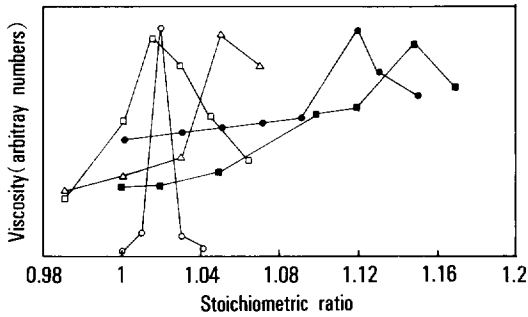


Fig. 7. Representative Measurements of stoichiometric ratio due to viscosity change in dianhydride to diamine. ○ ; BTDA/4,4'-ODA, △ ; BTDA/4,4'-DDSO₂, □ ; BTDA/3,3'-DDSO₂, ● ; BTDA/BIS-AT-AF, ■ ; BTDA/BIS-AP-AF.

PAA 안정도를 관찰하기 위하여 30일간 공기중에 밀봉한 채 저장된 PAA용액의 점도를 관찰하였다. 한 예로 DDSO₂가 함유된 PAA의 점도가 감소한 것으로 보아 분자량이 감소되는 현상¹³이라고 여겨진다.

열분석

TGA 및 DSC를 이용한 열분석에 사용된 PI 시료는 각 curing환경에서 100% 이미드화 된 것이다. Fig. 8은 대표적으로 BTDA/4,4'-DDSO₂의 TGA 실험 결과를 도시하였는데, curing에 대한 영향이 미세하나, 비교적 높은 온도에서 공기중이 진공이나 질소기류하에서 반응된 생성물보다 많은 잔유물을 남겨 열 안정성의 증가를 보였다. TGA를 이용하여 각 PI에 대한 5% 질량감소를 나타내는 온도와 900℃까지 가열된 시료 잔류물의 백분율이 Table 2에 도시되었다. 위의 측정 결과, 진공이나 질소기류에

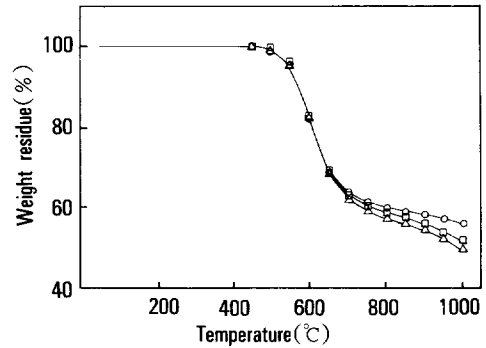


Fig. 8. Representative TGA thermograms of BTDA/4,4'-DDSO₂ PI (heating rate 10°C/min) cured in Air (□), Vacuum(△), Nitrogen(○).

Table 2. Thermal Stability of BTDA Based Fully Imidized PIs in Various Curing Environments

System/Condition	5% weight loss temp.			% of residue at 900°C		
	Air	Vacuum	Nitrogen	Air	Vacuum	Nitrogen
BTDA/4,4'-ODA	570°C	560°C	552°C	41.3	42.0	41.6
BTDA/3,4'-ODA	447°C	407°C	407°C	.	.	.
BTDA/4,4'-DDSO ₂	560°C	550°C	554°C	44.2	42.0	45.7
BTDA/3,3'-DDSO ₂	510°C	504°C	502°C	43.6	43.1	41.9
BTDA/BIS-AT-AF	534°C	513°C	513°C	51.2	54.2	53.9
BTDA/BIS-AP-AF	518°C	512°C	515°C	47.8	48.3	45.9
KAPTON-H	588°C	.	615°C		56	

서 curing시킨 PI의 열 안정성이 비슷하며, 공기중에서 curing된 PI가 진공이나 질소기류에서의 것보다 약간 높은 열 안정성을 보이는 것은 산소의 접촉으로 인한 시료의 가교때문이라고 사려된다.¹³ 일반적으로, meta·para-oriented보다는 para·para-oriented가, meta-oriented보다는 para-oriented PI의 열분해 시작온도가 높게 관찰되었다. 6F가 함유된 PI가 -SO₂-와 -O-가 함유된 PI보다 비교적 높은 비율의 잔류물을 남김으로 불소첨가물이 보다 나은 열 안정도를 보였다.

Table 3은 공기, 진공, 질소기류에서 curing된 PI의 T_g를 나타내었으며 Fig. 9에서 대표적으로

Table 3. Glass Transition Temperatures of Various Polyimides(heating rate : 20°C/min, under N₂ gas)

system/condition	Air	Vacuum	Nitrogen
BTDA/4,4'-ODA	280°C	265°C	277°C
BTDA/3,4'-ODA	254°C	250°C	248°C
BTDA/4,4'-DDSO ₂	328°C	321°C	315°C
BTDA/3,3'-DDSO ₂	275°C	268°C	270°C
BTDA/BIS-AT-AF	264°C	262°C	263°C
BTDA/BIS-AP-AF	306°C	305°C	306°C

BTDA/3,4'-ODA의 curing환경에 따른 T_g의 DSC thermogram이 보여졌다. TGA실험에서 보듯이 분자구조와 열 안정성과의 관계가 측정된 T_g와 유사한 양상을 보여 높은 T_g의 PI가 향상된 열 안정성을 보였다. T_g는 서로 다른 curing환경에 대해 다소 차이를 나타냈으나, 일반적으로 공기중에서 curing된 PI의 T_g가 진공, 질소 기류하에서 만들어진 시료의 T_g보다 높게 나타났다. Table 2에서 보는 바와 같이

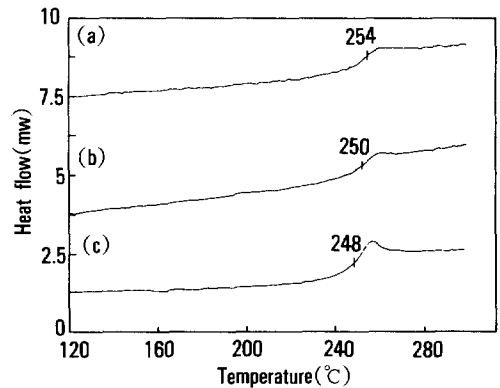


Fig. 9. Representative DSC thermograms of BTDA/3,4'-ODA system at various curing conditions(heating rate 20°C/min) (a) Air (b) Vacuum (c) Nitrogen.

Table 4. Structure-Property Relationships in Various Polyimides in This Study(All the PIs are Cured under Vacuum Nitrogen)

System	Properties Condition	T _g (°C)	5% wt. loss Temp.(°C)	*Solubility			
				DMAc	DMF	NMP	CHCl ₃
BTDA/4,4'-ODA	Vacuum	265	560	I	I	I	I
	Nitrogen	277	552	I	I	I	I
BTDA/3,4'-ODA	Vacuum	250	407	I	I	I	I
	Nitrogen	248	407	I	I	I	I
BTDA/4,4'-DDSO ₂	Vacuum	321	550	Sw	Sw	Sw	I
	Nitrogen	315	554	Sw	Sw	Sw	I
BTDA/3,3'-DDSO ₂	Vacuum	268	504	S	S	S	I
	Nitrogen	270	502	S	S	S	I
BTDA/BIS-AT-AF	Vacuum	262	513	I	I	I	I
	Nitrogen	263	513	I	I	I	I
BTDA/BIS-AP-AF	Vacuum	305	512	I	I	I	I
	Nitrogen	306	515	I	I	I	I

* Solubility of fully imidized PI(cured at temperature higher than its T_g for 2hr)(S : soluble, Sw : swelling, I : insoluble)

진공이나 질소기류하에서 PI의 T_g 가 비슷한 값을 나타내므로 진공에서의 생산을 유도해 경제성을 고려해 볼만하다. 같은 BTDA에 대해 phenyl ring 사이에 각각 $-O-$, $-SO_2-$, CF_3-C-CF_3 가 spacer로 삽입된 서로 다른 구조식의 PI에서 meta-meta와 meta-para보다는 para-para oriented된 화합물의 열안정성과 T_g 가 높고 용해도가 좋지않은 일관성이 관찰되었다. Table 4에서는 100% 이미드화된 시료에 대해 T_g 이외에 5% 질량감소를 나타내는 온도 및 용해도를 나타내어 본 연구에서 고찰된 PI구조에 따른 특성 관계를 한번에 비교할 수 있다.

결 론

Curing 환경의 영향은, 저온(100°C)에서는 공기 < 진공 < 질소 순으로 이미드화도가 나타났으나, 고온(200°C 이상)으로 갈수록 curing 환경과 관계없이 비슷한 이미드화도를 보였다.

Curing 시간의 영향은, 저온에서는 시간이 지남에 따라 이미드화도가 크게 증가하나, 200°C 이상에서는 저온에서 보다 그 증가폭이 감소하다가 일정한 값에 수렴하였다. 이러한 현상은 합성한 모든 PI에 대하여 유사한 결과를 보였다.

Curing 온도의 영향은, DDSO₂를 사용한 경우가 ODA를 사용했을 때 보다 이미드화도의 급속한 증가를 가져왔으며 6F의 사용시 T_g 근처에서 curing한 시료만이 높은 이미드화도를 보였다.

전자를 끄는 기로 작용하여 charge transfer complexation을 감소시키는 $-SO_2$ 기가 meta-oriented된 기와 결합하여 만든 BTDA/3,3'-DDSO₂ PI는 CHCl₃를 제외하고 사용한 모든 용매에 대해 좋은 용해도를 나타내었다. 또한 curing 환경에 따른 용해도 차이도 없었다.

고분자량의 축중합 방법인 반응물들의 정확한 양론비 조건과는 달리, 소량의 dianhydride가 과잉으로 첨가된 반응비가 제일 높은 점도를 나타내어, 높은 분자량의 PAA 용액을 얻기 위해서는 점도 측정에 의한 양론비를 선택하는 것이 필요했다.

TGA에 의한 열 안정성 조사 결과, meta보다는 para-oriented된 화합물에서 우수한 내열성을 보였으며, 이는 BTDA/3,4'-ODA < BTDA/3,3'-DDSO₂ < BTDA/4,4'-DDSO₂ < BTDA/4,4'-ODA의 순으로 나타났다.

DSC를 이용한 각 PI의 T_g 는 공기중에서 curing된 BTDA/4,4'-ODA가 280°C, BTDA/3,4'-ODA가 250°C, BTDA/4,4'-DDSO₂는 328°C, 그리고 BTDA/3,3'-DDSO₂는 275°C로 내열성이 우수한 BTDA/4,4'-DDSO₂ PI의 T_g 가 가장 높아 TGA 결과와 일관성을 보였다. 또한 BIS-AP-AF와 BIS-AT-AF는 각각 306°C와 264°C로 para 위치에 $-CH_3$ 기가 첨가된 구조의 PI가 $-OH$ 기가 첨가된 PI보다 낮은 T_g 를 나타냄을 알 수 있었다.

위의 모든 특성조사에서 공기중 반응물의 열적 성질이 진공이나 질소기류하보다 우수함을 보였으나 이는 산화에 의한 가교가 일어난 결과로 보이며, 진공이나 질소 기류하에서의 반응물의 특성은 큰 차이를 보이지 않아 경제적 생산을 고려해 볼때 진공상태에서의 반응이 바람직하다고 본다.

감사의 말 : 이 연구는 “1990년도 교육부 신소재 연구분야”의 연구비와 “1990년 동성화학 공업주식회사”의 연구비로 수행되었다. 또한 저자는 열 분석기 DSC를 구입할 때 보조금을 지원해주신 동성화학공업(주)와 (주)한산계 진심으로 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. F. A. King and J. J. King, "Engineering Thermoplastics", pp 315-316, Marcel Dekker, New York, 1985.
2. A. K. St. Clair, T. L. St. Clair, W. S. Slemp, and K. S. Ezzell, NASA TM-87650, NASA, Washington, D. C., 1985.
3. S. Choe, D. J. Williams, F. E. Karasz, and W. J. MacKnight, *Proceedings of ACS Preprint ; Division of PMSE*, **56**, 827 (1987).

4. S. Stankovic, G. Guerra, D. J. Williams, F. E. Karasz, and W. J. MacKnight, *Polym. Commun.*, **29**, 14 (1988).
5. E. I. DuPont de Nemours & Co., French Patent, No. 1,239,491 (1960).
6. L. W. Frost and I. Kesse, *J. Appl. Polym. Sci.*, **8**, 1039 (1964).
7. R. C. P. Cubben, *Polymer*, **6**, 419 (1965).
8. A. L. Endrey and W. M. Edwards, U. S. Patent, No. 3,179,614 and 3,179,634 (Apr. 20, 1965).
9. M. Brekner, H. M. Tong, G. Hougham, S. Molis, R. Thomas, B. Robinson, P. Ho, and D. Hofer, "Curing of Polyimides", IBM, IBM T. J. Watson Research Center, Yorktown Heights, N. Y., 1986.
10. J. A. Kreuz, A. L. Endrey, F. P. Gay, and C. E. Sroog, *J. Polym. Sci.*, **A-1**, **4**, 2607 (1966).
11. H. K. Reimschuessel, L. G. Roldan, and J. P. Sibilis, *J. Polym. Sci.*, **Part B**, **6**, 559 (1960).
12. T. Matsuo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **37**, 1844 (1964).
13. G. M. Bower and L. W. Frost, *J. Polym. Sci.*, **Part A-1**, 3135 (1963).
14. R. S. Mulliken and W. B. Pearson, "Molecular Complexes", John Wiley & Sons, New York, 1969.
15. R. A. Dine-Hart and W. W. Wright, *Makromol. Chem.*, **143**, 189 (1971).
16. M. Choudhury, *J. Phys. Chem.*, **66**, 353 (1960).
17. D. H. Lee, I. H. Son, J. G. Park, and K. R. Ha, *Polymer(Korea)*, **13**, 415 (1989) ; D. H. Lee, L. S. Park, S. H. Lee, and W. Y. Seo, *Polymer(Korea)*, **14**, 441 (1990).