

Pyromellitic Dianhydride(PMDA)/4,4'-Oxydianiline(ODA)계 Poly(amic dialkyl ester) 전구체들의 합성과 경화 거동 및 특성

최상열 · 김진봉[†]

전남대학교 고분자공학과

(1998년 11월 9일 접수)

Syntheses, Curing Behaviors and Characterizations of Poly(amic dialkyl ester) Precursors Based on Pyromellitic Dianhydride (PMDA)/4,4'-Oxydianiline (ODA)

Sang-Yeol Choi and Jin-Bong Kim[†]

Department of Polymer Engineering, Chonnam National University,

#300, Yongbondong, Kwangju 500-757, Korea

[†]e-mail : jbkim7@chonnam.chonnam.ac.kr

(Received November 9, 1998)

요약: Pyromellitic dianhydride (PMDA)/4,4'-oxydianiline (ODA)계에서 methyl (PAME), ethyl (PAEE), *n*-butyl ester (PABE)에 따른 세 종류의 poly(amic dialkyl ester)들을 합성하였다. 이미드화 개시온도는 alcohol 탈리 에너지 측면과 관련하여 PAME<PAEE<PABE 순으로 증가되었다. 초기단계 및 저온 경화 조건인 190~280 °C에서 반응속도는 PAME>PAEE>PABE순으로 이미드화 개시 경향과 일치하지만, 후기단계의 경화 반응속도는 온도상승에 따라 경향이 반전되어 나타났다. 온도별 후기단계 반응속도는 190~260 °C에서 PAME>PAEE>PABE, 그리고 280~340 °C에서 PAEE>PABE>PAME, 380 °C에서 PABE>PAEE>PAME 순으로 경향이 반전되어 나타났다. 고전환율에서 반응속도의 반전은 사슬 유동성과 관련되며, 활성화 에너지의 급격한 감소는 이미드화에 따른 기질의 T_g 상승으로 반응 mode가 chemical controlled reaction에서 diffusion controlled reaction으로 전환되기 때문이다. 세 전구체들 중에서 PI (PABE)의 우수한 기계적 물성과 열적 안정성이 관찰되었다.

ABSTRACT: The three different poly(amic dialkyl ester)s of methyl (PAME), ethyl (PAEE), *n*-butyl ester (PABE) based on pyromellitic dianhydride (PMDA)/4,4'-oxydianiline (ODA) were synthesized. The onset temperatures of imidization were increased in order of PAME<PAEE<PABE, relative to the bond scission energy for alcohol leaving. In the initial step and the low temperature regime around 190~280 °C, the reaction rates were in order of PAME>PAEE>PABE which was consistent with the trend of imidization onset. In the slow last step, the reaction rates were in order of PAME>PAEE>PABE at 190~260 °C ranges, PAEE>PABE>PAME at 280~340 °C ranges, and PABE>PAEE>PAME at 380 °C. In the high degree of imidization, the change of reaction rate is related to chain mobility of the matrix. And the remarkably reduced activation energy is considered to be attributed to the fact that the reaction mode changed from chemical controlled reaction to diffusion controlled reaction due to the increased T_g of the matrix. The excellent mechanical property and thermal stability were observed from the PABE based polyimide.

Keywords: poly(amic dialkyl ester), curing behavior, polyimide, chemical controlled reaction, diffusion controlled reaction.

서 론

방향족 폴리이미드는 뛰어난 기계적, 전기적 성질과 함께 우수한 열적 성질로 고기능성이 요구되는 여러 첨단분야에서 가장 유망한 소재로, 특히 정밀기기 분야의 베어링, 모터, packing, molding block, 우주 항공 분야의 복합재료, 엔진의 내부 cowl 및 외부 duct, covering, 접착제, 전기전자 및 분리막 재료로서 널리 사용되고 있다.¹⁻⁴

방향족 폴리이미드는 여러 우수한 성질에도 불구하고 유리전이온도가 높은 불용 불융의 고분자이기 때문에, 일반적으로 diamine과 dianhydride의 축합반응에 의해 용해성의 poly(amic acid)를 합성하여 열적, 또는 화학적 이미드화 반응을 거쳐 폴리이미드를 합성한다.⁵ 이때 최종 폴리이미드의 물성은 반복단위의 화학적 구조뿐만 아니라 이미드화 반응과정 및 사용한 전구체의 종류에 따라서 영향을 받는다.

가수분해 안정성과 용해성을 향상시키기 위해서 기존에 사용하였던 poly(amic acid) 대신에 alkyl ester 유도체들을 사용한 poly(amic dialkyl ester)를 합성하여 사용하고 있다.^{6,7} 지금까지 oxydianiline/pyromellitic dianhydride계의 ethyl ester, tert-butyl ester와 다양한 alkyl, alkylsilyl 유도체들이 제조되고 연구되어져 왔다.⁸⁻¹³ Poly(amic dialkyl ester)들은 분말 상태로 얻어지며, 가수 분해적으로도 안정하여 분자량 저하 현상을 방지할 수 있다.¹⁴ 또한 용해성의 차이로 인하여 meta, para와 같은 이성질체들을 분리할 수 있으며,¹⁵ 공중합체의 서열 구조를 제어할 수 있다는 장점을 가지고 있다.¹⁶ 하지만 제조 과정이 복잡하고 고중합도의 고분자를 얻기가 어려우며, 사용되는 황산화제와 같은 재료들의 단가가 높다는 단점을 갖고 있다.¹⁷

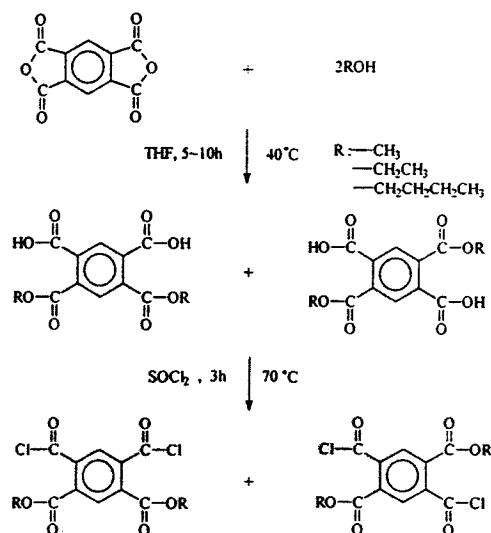
전구체 고분자 합성에서, dianhydride의 탄소에 대한 친핵 치환 반응은 meta 또는 para의 위치에 diamine의 첨가에 의해 얻어진다. 일반적으로 생성된 poly(amic dialkyl ester)는 통계적으로 50%의 meta와 50%의 para가 연결된 공중합체들이다.¹⁵ 지금까지는 하나의 치환체에 대한 이성질체에 따른 경화 거동 연구가 많이 진행이 되어왔지만, 다양한 alkyl 치환체에 따른 경화 거동은 거의 연구되지 못하였다.^{15,18,19}

본 연구에서는 기존의 과량의 alcohol을 사용한 에스테르 개질 방법 대신에 부산물을 방지하기 위해 당량비 반응으로 에스테르화를 진행하였다. Pyromellitic dianhydride (PMDA)/4,4'-oxydianiline (ODA)계에서 methyl, ethyl, *n*-butyl ester에 따른 세 종류의 poly(amic dialkyl ester)들을 합성하여 경화 거동과 특성을 조사하였다. 또한 세 전구체의 kinetic 연구를 통하여 여기에 따른 폴리이미드 물성에 미치는 영향과 이미드화 반응 동안의 전구체의 거동을 조사, 비교하였다. 다양한 용매에서 전구체의 용해도를 조사하였으며 전구체의 경화 후, 폴리이미드의 역학적 물성을 측정하였다. 또한 분말과 필름 상태의 시료를 TGA와 IR을 이용하여 이미드 전환율을 측정함으로써 용매나 시료상태가 폴리이미드에 미치는 영향에 대해 관찰하였다.

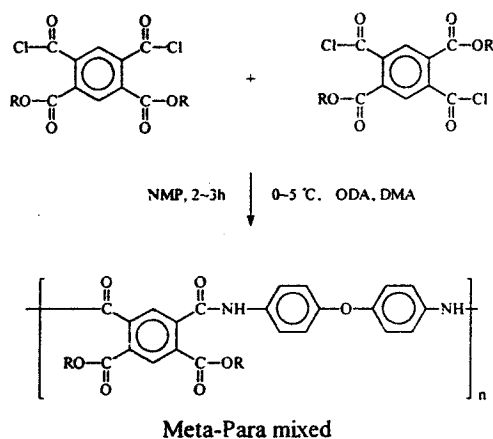
실 험

Monomers and Reagents. Pyromellitic dianhydride (PMDA)와 4,4'-oxydianiline (ODA)은 Aldrich에서 구입하여 PMDA는 200 °C에서 진공 건조하여 사용하였으며, ODA는 80 °C에서 12시간 동안 진공 건조하여 사용하였다. Methyl alcohol과 ethyl alcohol은 CARLO ERBA에서, *n*-butyl alcohol은 Junsei Chem.에서 구입하여 정제 없이 사용하였다. *N*-methyl-2-pyrrolidinone (NMP)과 *N,N*-dimethylacetamide (DMAc)는 P₂O₅를 넣고 증류한 후, 5 Å molecular sieves를 담아 3일 후에 사용하였다. Tetrahydrofuran (THF)은 5 Å molecular sieves를 담아 그대로 사용하였다.

Bis(alkoxycarbonyl)terephthaloyl dichloride의 합성. 과량의 alcohol로 dianhydride를 에스테르화한 후, 순도를 높이기 위해 재결정 방법을 사용한 기존의 개질 방법을 사용하지 않고, 본 실험에서는 당량비 반응으로 단량체를 개질시켰다. PMDA 10.9 g (0.05 mol)을 THF 용매에 넣고, 40 °C에서 교반한다. 이때, 부산물을 제거하고 높은 수율을 얻기 위해 당량비의 alkyl alcohol (0.1 mol)을 2시간 동안 dropping funnel을 이용하여 첨가한다. 완전히 첨가 후, 투명해질 때까지 교반한다. 생성물을 진공·건조시켜 THF를 제거하면 흰 분말의 bis(alkoxycarbonyl)



Scheme 1. Synthesis of bis(alkoxycarbonyl)terephthaloyl dichloride.



Scheme 2. Synthesis and chemical structure of poly(amic dialkyl ester).

phthalic acid가 얻어진다. 이 에스테르화시킨 생성물을 과량의 SOCl_2 를 사용하여 70 °C에서 3시간 동안 반응시킨 후, 과량의 SOCl_2 를 진공하에서 제거하면 bis(alkoxycarbonyl)terephthaloyl dichloride가 얻어진다. SOCl_2 의 완전한 제거를 위해 생성물을 CCl_4 에서 2~3번 세척 후, 진공·건조시키면 고순도의 생성물을 얻을 수 있다.

Poly(amic dialkyl ester) 전구체의 중합. ODA 5.006 g (0.05 mol)을 NMP 용매에 넣은 후, 실온에

서 교반한다. 완전히 용해되었을 때, acetone+ice bath에 반응물을 담은 플라스크를 넣고, 반응온도를 0 °C까지 냉각시킨다. 0 °C가 되었을 때, HCl capture인 *N,N*-dimethyl aniline (0.1 mol)을 첨가한다. 그리고 THF에 용해한 bis(alkoxycarbonyl)terephthaloyl dichloride (0.05 mol)를 dropping funnel을 이용하여 첨가한다. 반응 온도는 0~5 °C를 유지시키면서 저온으로 중합시킨다. 점도가 최고치에 도달되었을 때, 반응을 완료한다. 중합된 생성물에 남아있는 용매와 HCl capture, 그리고 미반응 단량체와 부산물을 제거하기 위해 물에 침전시켜 수회 세척한 후, 메탄올로 다시 수회 세척한다. 50 °C에서 건조한 후, 아세톤에서 다시 세척하고, 침전물을 여과시켜 80 °C 진공하에서 12시간 동안 건조시키면 옅은 노란색의 분말이 얻어진다.

Polyimide 필름 제조. Poly(amic dialkyl ester)를 열적 방법으로 이미드화하여 PI 필름을 제조하였다. 분말 상태의 poly(amic dialkyl ester)를 DMAc 10 wt % 용액으로 만든 후, 유리 mold에 부은 다음 50 °C에서 12시간 동안 진공·건조시킨다. 그리고 전기로에서 100 °C 1시간, 200 °C 1시간, 300 °C 1시간, 400 °C 15분 동안 단계적으로 건조시키면 균일한 상태의 PI 필름이 제조된다.

Characterization. IR spectra는 Impact 420DSP FT-IR을 사용하여 다양한 온도에서 측정하였다. ^1H -NMR spectra는 300 MHz ^1H -NMR로 측정하였다. Inherent viscosity는 Ubbelohde viscometer를 이용하여 25 °C, DMAc 0.5 g/dL 농도에서 측정하였다. DSC는 Dupont 900을 사용하였으며, 승온속도는 10 °C/min으로 질소하에서 측정하였다. TGA는 Perkin-Elmer 7 series를 사용하여 변온(nonisothermal) TGA는 2.0~20.0 °C/min 범위의 승온속도로 질소하에서 측정하였고, 등온(isothermal) TGA는 190~380 °C 범위의 온도에서 1시간 동안 측정하였다. 인장 강도와 탄성률은 Shimadzu Autograph AGS-D를 사용하였으며, 인장 속도는 10 mm/min으로 실온에서 측정하였다.

결과 및 고찰

^1H -NMR Spectroscopy. Fig. 1은 poly(amic

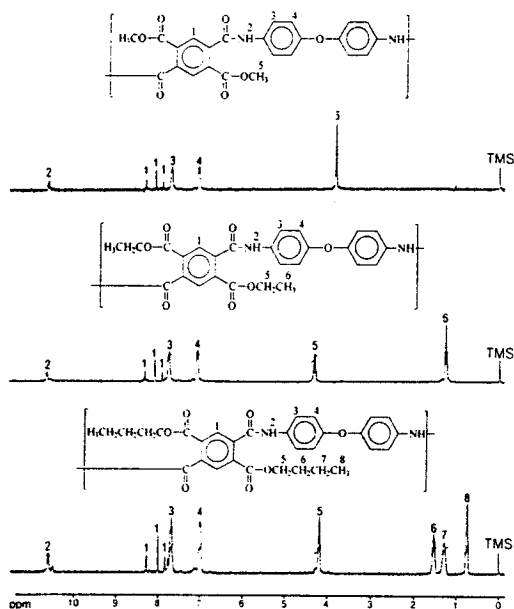


Figure 1. ¹H-NMR spectrum of poly(amic dialkyl ester) precursors.

dialkyl ester) 전구체들의 ¹H-NMR spectra를 보여 주고 있다. 세 전구체는 para와 meta 이성질체로 연결된 공중합체를 형성하고 있다. meta는 다른 방향족 수소를 가지고 있기 때문에 두개의 singlet 피크, para는 같은 방향족 수소를 가지고 있어서 단지 한 개의 singlet 피크가 관찰되어진다. Poly(amic dimethyl ester) (PAME)의 방향족 수소 피크는 meta가 $\delta=8.29, 7.88$ ppm에서, para가 $\delta=8.05$ ppm에서 나타났다. Poly(amic diethyl ester) (PAEE)는 meta가 $\delta=8.26, 7.85$ ppm, para가 $\delta=8.02$ ppm에서, poly(amic dibutyl ester) (PABE)는 meta가 $\delta=8.27, 7.84$ ppm, para가 $\delta=8.00$ ppm에서 방향족 수소 피크가 나타났다. 문헌에 보고된 바와 같이, para와 meta 이성질체의 구성비율은 세 전구체 모두가 50% meta와 50% para로 연결된 공중합체인 것을 확인하였다.¹⁵

Poly(amic dialkyl ester) 전구체들의 점도와 용해도. Inherent viscosity는 DMAc 0.5 g/dL의 농도로 25 °C에서 측정하였다. PAME가 0.42 dL/g, PAEE가 0.42 dL/g, PABE가 0.44 dL/g의 값을 나타내었다. 대략 inherent viscosity가 0.3 dL/g 이

Table 1. Solubility^a of Poly(amic dialkyl ester) Precursors

solvent	PAME	PAEE	PABE
DMAc	++	++	++
NMP	++	++	++
chloroform	--	--	--
ethyl acetate	--	--	--
DMF	++	++	++
DMSO	++	++	++
dichloro ethane	--	--	--
aniline	--	--	--
toluene	-	-	-
cyclohexane	--	--	--
methyl ethyl ketone	--	--	--
THF	--	--	-
sulfuric acid	-	-	-

The solubility was tested at a concentration of about 10 g/L in the solvent. ^a ++ : Soluble, - : Partially soluble, -- : Insoluble.

상이면 좋은 역학적 물성의 필름을 제조하기에 충분한 분자량을 갖는 것으로 생각된다.

Table 1에는 다양한 용매에서 세 전구체들의 용해도를 보여주고 있다. Poly(amic dialkyl ester) 전구체들은 DMAc, NMP, DMF와 같은 비양성자성 극성 용매에 좋은 용해성을 보여주었으나, THF, ethyl ether, alcohol 등에는 용해되지 않는 것으로 관찰되었다.

FT-IR Spectroscopy. Table 2는 온도가 증가함에 따라 poly(amic dialkyl ester) 전구체가 polyimide로 전환되는, 즉 이미드화가 진행됨에 따른 IR 피크 변화를 나타내었다. Fig. 2는 필름상의 poly(amic dimethyl ester) 전구체에 대한 다양한 이미드 반응 온도에서의 IR 흡수도를 나타내었다. 세 전구체 모두 이미드화가 진행됨에 따라 1775, 1380, 725 cm⁻¹의 이미드 피크가 증가됨을 알 수 있으며, 1720 cm⁻¹에서 imide carbonyl stretch peak와 ester carbonyl stretch peak가 겹치면서 이 피크는 이미드 반응의 모든 과정에서 나타났다. 또한 1655 cm⁻¹의 amide carbonyl stretch (amide I) 피크와 1543 cm⁻¹의 amide II 피크가 이미드 반응이 진행됨에 따라 사라지는 것을 확인할 수 있었다. 그리고 1497 cm⁻¹의 aromatic C=C stretch peak는 이미드 반응 동안에 거의 변화하지 않는다. 완전 이미드화된 400 °C의 흡수도 피크를 이용하여 다음과 같은 식으로 각각의 온

Table 2. FT-IR Spectrum Assignment of Poly-(amic dialkyl ester)s and Polyimides

IR peak (cm ⁻¹)	intensity ^a	assignment	
		precursor	polyimide
725	/		cyclic C=O (imide III)
1106	no change	C-O-C sym deformn	
1245	no change	aromatic ether C-O stretch	
1380	/		C-N stretch (imide II)
1408	no change	aromatic C-H band	
1497	no change	aromatic C=C stretch	
1543	\	C-NH stretch (amide II)	
1611	\	ring vibration of ester	
1655	\	C=O stretch (amide I)	
1720	/	ester C=O stretch	C=C asym stretch (coupled)
1775	/		
3067	no change	aromatic C-H stretch	C=C sym stretch (imide I)
3301	\	N-H stretch	

^a /: Increasing with increasing temperature, \: Decreasing with increasing temperature.

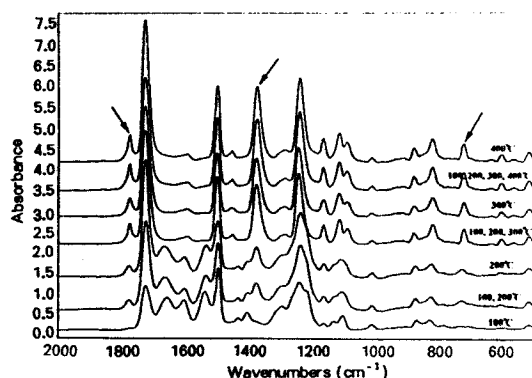


Figure 2. FT-IR spectra of poly(amic dimethyl ester) precursor in the spectral region 500-2000 cm⁻¹ at various temperatures; multi-step and single-step (curing for 1 h at 100, 200, 300 °C, for 15 min at 400 °C).

도에서 이미드 전환율을 계산하였다.

$$\alpha(\%) = (A_{1380}/A_{1497})_{T_c} / (A_{1380}/A_{1497})_{400^\circ\text{C}} \times 100 \quad (1)$$

여기서, $\alpha(\%)$ 는 이미드 전환율, A_{1380} 는 1380 cm⁻¹의 피크 면적, A_{1497} 는 1497 cm⁻¹의 피크 면적을 나타내며, 그리고 T_c 는 반응온도를 나타낸다. Fig. 3은 세 전구체의 필름을 100, 200, 300 °C에서 1 h, 400 °C에서 15분 동안 각각의 온도에서 경화한 sin-

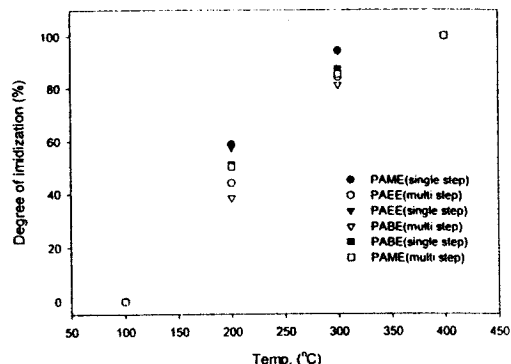


Figure 3. Degree of imidization for poly(amic dialkyl ester)s using FT-IR spectra at various temperature conditions.

gle-step과 단계적으로 경화한 multi-step으로 비교하여 이미드 전환율을 측정하였다. 이미드 반응은 반응 온도, 용매의 잔류 함량, 전구체와 탈리기의 상호작용 등의 영향을 받으며, 또한 치환체의 화학적 구조와도 밀접한 관계가 있다. 그리고 이미드 함량이 증가함에 따른 고분자의 물리적 상태 변화도 중요한 요인이 된다.

이미드 전환율을 비교해 보면, single-step이 multi-step보다는 이미드 전환율이 높게 관찰되었다. 초기의 짧은 시간 동안에 잔류 용매를 많이 함유한 single-step이 multi-step보다는 사슬 유동성을 향상시켜 입체 전이 (conformational transition)가 더 용이하게 진행되기 때문에 이미드 전환율이 높게 관찰되었다. 세 전구체의 이미드 전환율을 비교해 보면, 300 °C이하의 같은 조건하에서는 PAME > PAEE > PABE 순으로 이미드 전환율을 나타내었다. 이것은 PAME가 에너지적으로 탈리 반응이 유리하고, 탈리기의 상대적으로 작은 부피와 낮은 boiling point로 빠른 확산이 일어나 높은 이미드 전환율을 보인다고 생각된다. 그러나 400 °C에서는 세 전구체들 모두가 비슷한 이미드 전환율을 갖게 되며, 이미드화 속도 측면에서는 다소의 반전이 관찰되었다. 이것은 PI의 유리전이 온도 근처의 높은 온도에서는 일정 이미드 전환 후에는 고분자 주쇄의 사슬 유동성이 급격히 낮아져 diffusion controlled reaction으로 진행이 되며, 상대적으로 사슬 유동성과 치환기 유동성이 우세한 butyl, ethyl 전구체가 methyl

전구체보다 더 높은 반응속도 및 전환율을 보인다고 생각된다.

Brekner와 Feger는 poly(amic acid) (PAA)와 NMP complexation과의 이미드 반응 연구에서, 실온 건조 후에는 전구체의 반복단위 당 잔류 NMP의 초기 비율은 1:4이고, 86 °C 건조 후에 비율은 1:2로 감소한다고 보고하였다. 실온에서 NMP의 tertiary amine은 PAA의 carboxylic acid기와 amide기 사이에 수소결합을 형성한다. 80 °C 건조 후에 더 강한 수소결합을 갖고 있는 carboxylic acid기와 NMP의 tertiary amine기 사이의 수소결합만이 남게 된다.²⁰

Stoffel과 Kramer는 para-poly(amic diethyl ester) 전구체의 이미드 반응 연구에서, 실온 건조 후에 NMP와의 비율은 1:1이며, 80 °C 건조 후에는 1:0.82, 160 °C와 200 °C 건조 후에는 1:0.14, 1:0.08로 감소한다고 보고하였다.²¹ 그러므로 합성한 전구체들은 200 °C 이상의 온도에서는 용매의 영향이 거의 없고, 단지 치환체의 구조와 분자의 재정렬 정도에 따라 이미드 전환율에 영향을 미치는 것으로 생각된다.

Thermogravimetric Analysis (TGA). 용매 효과를 최소화시키기 위해 충분히 시료를 재침전, 진공 건조 후 열중량 실험을 수행하였다. Fig. 4는 세 전구체들의 TGA 곡선을 보여주고 있다. 승온속도는 10 °C/min으로 0~700 °C 범위에서 측정하였다. 세 전구체의 TGA 곡선은 이미드 반응 곡선과 열분해 반응 곡선을 나타내는 2단계의 무게 손실 곡선을 보여주고 있다. 완전 이미드 온도는 450 °C 근처에서 관찰이 되며, 이미드 반응 무게 손실은 이론치와 거의 일치하고 있다. 또한 200~350 °C 범위에서 이미드 반응 동안 대부분의 무게 손실이 이루어진다. Table 3은 TGA 곡선으로부터 얻은 data와 이론치들을 비교하였다. 일반적으로 이론치보다 다소 높은 무게 손실이 관찰되는데, 이러한 차이는 흡수된 수분의 손실이나 이미드 반응 중에 일어나는 말단기와 사슬의 절단으로 인한 무게 손실로 보여진다. 하지만 위에서 언급한 것과 같이 poly(amic acid) 전구체와는 달리 세 전구체의 분말 시료에는 거의 용매가 잔류하지 않기 때문에 용매의 영향은 거의 없다.

이미드 반응 동안 등온과 변온 TGA를 이용하여

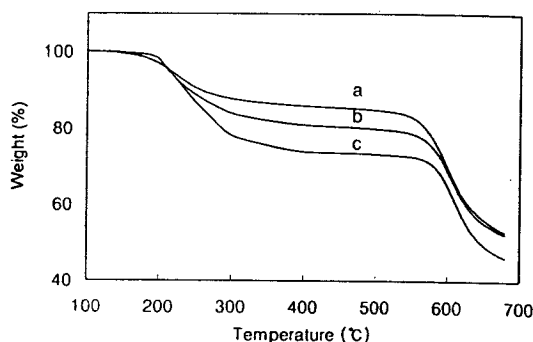


Figure 4. Nonisothermal TGA of poly(amic dialkyl ester) precursors (heating rate: 10 °C/min, a: PAME, b: PAEE, c: PABE).

Table 3. Thermogravimetric ^a Analysis of Poly(amic dialkyl ester)s

precursor	imidization onset (°C)	wt loss during imidization (%)		5 wt% degradation (°C)
		theory value	actual value ^b	
PAME	177.68	14.35	15.17	564
PAEE	187.05	19.42	19.48	574
PABE	193.75	27.94	28.55	583

^a Heating rate, 10 °C/min. ^b Calculated for loss of 2 alkyl alcohol molecules/repeat unit.

kinetic parameter(k , E_a , A)들을 계산하였다. 등온 TGA는 190~380 °C 범위에서 1시간 동안 측정하였으며, 변온 TGA는 2.0~20.0 °C/min의 다양한 승온속도에서 측정하였다.

Fig. 5는 다양한 승온속도에 따른 poly(amic diethyl ester) 전구체의 변온 TGA 곡선을 보여주고 있다. 승온속도가 증가됨에 따라 무게 손실 대 온도 곡선은 더 높은 온도로 이동되고 있다. 이러한 변온 TGA 곡선을 이용하여 승온속도에 따라 세 전구체의 이미드 반응 개시온도(T_{onset})를 구하였으며, 이미드 반응 개시온도로부터 승온속도가 0 °C/min까지 외삽을 시켜 이미드 반응 평형 개시온도(T_{onset}^0)를 계산하였다. Fig. 6에 이미드 반응 평형 개시온도를 구하기 위한 외삽 곡선을 나타내었다. 외삽 곡선으로부터 계산한 세 전구체의 이미드 반응 평형 개시온도는 각각 PAME가 166 °C, PAEE가 169 °C, PABE가 178 °C로 나타났다. 승온속도 5 °C/min의 경우, 분말 상태에서의 TGA 이미드 개시온도는 PAME가 176 °C, PABE가 193 °C로 측정된 문헌값과 일치하

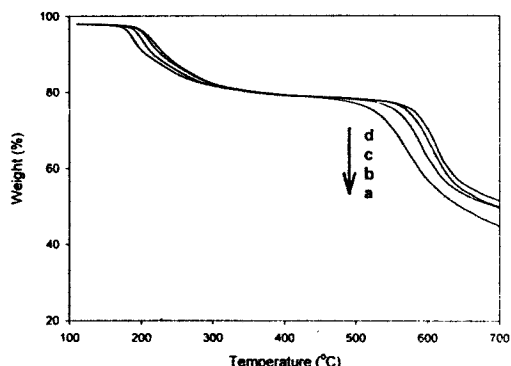


Figure 5. Nonisothermal TGA of poly(amic diethyl ester) precursor as heating rate (a: 2 °C/min, b: 5 °C/min, c: 10 °C/min, d: 20 °C/min).

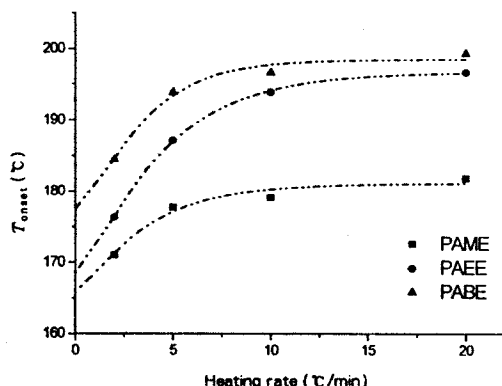


Figure 6. Onset temperatures for the imidization of poly(amic dialkyl ester) precursors as a function of heating rate.

였다.²² 상대적으로 PAME와 PAEE는 비슷했으나 PABE보다는 낮은 온도에서 이미드 반응이 개시가 되었다. 이미드 개시온도는 활성화 에너지와 관계가 있는데, PABE의 활성화 에너지가 상대적으로 크기 때문에 높은 온도에서 개시된다. 또한, 문헌에 보고된 poly(amic acid) 전구체의 이미드 개시온도가 120~150 °C 정도이므로 poly(amic dialkyl ester) 전구체들의 이미드 반응이 상대적으로 더 높은 온도에서 진행이 된다는 것을 알 수 있다.²³

Poly(amic acid)의 여러 가지 kinetic model들이 제시가 되었지만,²⁴ poly(amic dialkyl ester)에 대한 kinetic 연구는 거의 이루어지고 있지 않다. 본 연구에서는 이미드 반응 동안 kinetic 거동을 알기 위

해서 190~380 °C 범위 사이의 온도에서 1시간 동안 등은 TGA를 측정하였다.

전구체들의 이미드화 반응은 다음과 같은 first-order rate equation으로 표현할 수가 있다.²⁵⁻²⁷

$$\ln[a/(a-x)] = kt \quad (2)$$

여기서, a (=100%)는 완전 이미드화 최대 무게 손실 퍼센트이며, x 는 시간 t 에서의 무게 손실 퍼센트이고 k 는 반응속도 상수를 말한다. 그리고 반응속도 상수(k)는 다음과 같은 Arrhenius equation으로 표현할 수가 있다.

$$k = A \exp(-E_a/RT) \quad (3)$$

여기서, A 는 빈도 인자(pre-exponential factor)이고, E_a 는 활성화 에너지(activation energy), R 은 기체상수(gas constant)이며, T 는 이미드 반응 온도이다. 위의 (2)와 (3)식을 이용하여 등은 TGA 곡선으로부터 kinetic parameter들을 측정하였다.

Fig. 7은 등은 TGA 곡선을 이용하여 다양한 반응 온도에서 poly(amic dibutyl ester) (PABE)의 이미드화 무게 손실을 시간 대 $\ln[a/(a-x)]$ 으로 플롯하여 나타내었다. 반응속도는 시간에 따라 감소하고 있다. 등은 조건하에는 빠른 반응속도의 초기단계(initial step)와 느린 후기단계(last step)의 2단계 곡선이 관찰되어지는데 대부분의 무게 손실은 빠른 초기단계에서 상대적으로 짧은 시간 동안 일어나며, 이미드화 온도가 증가함에 따라 더 많은 무게 손실이 일어난다. 그리고 빠른 초기단계 후에 느린 후기단계 동안의 무게 손실은 훨씬 적어진다. 반응속도가 감소하는 기본적인 이유들은 (1) 이미드 고리 함량이 증가되어 유리전이 온도의 상승이 일어나 감소된 분자유동성의 결과로써 amic alkyl ester기의 반응성 변화와 (2) amic alkyl ester기의 다른 nonequivalent state의 존재와 분산상태 등의 결과로 볼 수 있다. 초기단계에서 반응은 conformational freedom이 충분하므로 chemical controlled reaction으로 진행이 되며, diffusion controlled reaction이 속도를 제한하게 될 때까지 chemical controlled reaction하에서 계속

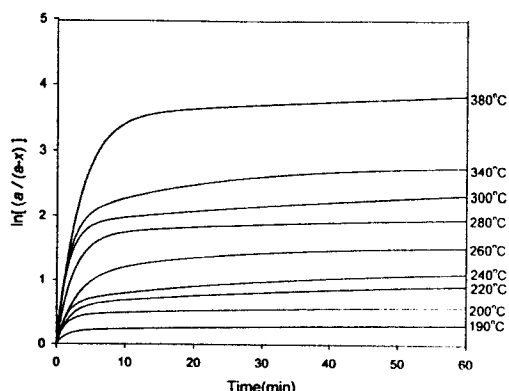


Figure 7. Logarithmic plots of weight losses in PABE precursor being imidized isothermally.

된다. Diffusion controlled reaction으로의 전이는 diffusion controlled reaction과 chemical controlled reaction의 time scale이 같아질 때에 일어난다. 이미드 반응 동안, chemical controlled reaction에 대한 time scale은 일정하며, diffusion controlled reaction의 time scale은 사슬 유동성과 반

응기의 농도가 감소함에 따라 증가한다. 그리고 전구체의 유리전이 온도는 이미드 전환율이 증가됨에 따라 상승되는데 일정시간 후에는 반응온도 범위와 비슷하게 된다. 반응온도가 전구체의 유리전이 온도 이상일 때, 사슬 유동성이 증가되어 이미드화가 진행이 되지만, 이미드화가 증가됨에 따라 유리전이 온도도 상승되어 glassy state로 바뀌게 된다. 이 단계에서의 이미드화는 매우 어렵게 된다.

이미드 반응중에 반응속도는 다소 복잡한 양상을 보인다. 이는 전구체의 유동성을 감소시키는 고리화 반응에 따른 견고한 물리적 상태로의 변화가 수반되기 때문이다.

빠른 초기단계와 느린 후기단계에서 kinetic parameter 값들을 Table 4에 보여주고 있다. 190~280 °C에서 측정한 빠른 초기단계의 경우, 반응속도 k 값이 PAME>PAEE>PABE 순으로 나타나지만, 느린 후기단계의 경우, 190~240 °C 범위에서는 PAME>PAEE>PABE 순으로, 280~340 °C 범위에서는 PAEE>PABE>PAME 순으로 나타나며, PI의 유리전이 온도 근처인 380 °C 범위에서는

Table 4. Kinetic Parameters of Poly(amic dialkyl ester)s in Imidization Behavior

precursor		PAME		PAEE		PABE	
step	temp. (°C)	k ($\times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$)	conversion (%)	k ($\times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$)	conversion (%)	k ($\times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$)	conversion (%)
initial step ^a	190 °C	92.24	24.27	81.34	21.74	72.30	19.57
	200 °C	177.90	41.50	151.85	36.72	149.15	35.93
	220 °C	251.64	52.81	210.75	47.01	187.53	43.17
	240 °C	355.53	65.39	275.63	56.42	252.67	50.06
	260 °C	422.24	71.64	371.78	67.38	322.15	62.12
	280 °C	485.19	76.82	478.37	75.77	471.13	75.48
	300 °C	513.01	78.37	533.58	79.96	550.30	80.95
	340 °C	560.15	81.51	567.62	83.07	614.54	84.02
	380 °C	646.90	85.76	679.49	87.09	727.55	89.07
last step ^b	190 °C	7.47	36.16	6.14	30.84	5.08	26.25
	200 °C	13.56	55.72	10.94	48.34	9.69	44.28
	220 °C	20.01	69.96	18.45	64.17	15.16	59.76
	240 °C	25.79	78.82	24.07	76.46	18.46	67.00
	260 °C	29.35	83.20	29.56	83.12	25.19	48.01
	280 °C	30.97	84.39	41.27	91.58	32.39	85.73
	300 °C	35.14	87.90	46.37	93.99	38.64	90.36
	340 °C	45.00	93.26	49.06	94.73	45.96	93.68
	380 °C	54.02	96.08	59.59	97.26	93.67	97.86

^a Value of k at min after isothermal reaction. ^b Value of k at min after isothermal reaction.

PABE>PAEE>PAME 순으로 경향이 바뀌어 나타나고 있다. Fig. 8에 활성화 에너지를 구하기 위해 $\ln k$ 대 $1/T$ 을 플롯한 그래프를 나타내었다. Table 5는 각각의 온도 범위에서의 활성화 에너지와 빈도 인자들을 나타내었다. 낮은 온도인 190~200 °C 범위에서 빠른 초기단계에서의 활성화 에너지는 PAME가 28.60 kcal/mol, PAEE가 28.94 kcal/mol, PABE가 31.63 kcal/mol로 계산되었다. 느린 후기단계의 경우, PAME가 25.96 kcal/mol, PAEE가 25.30 kcal/mol, PABE가 27.78 kcal/mol의 활성화 에너지를 나타내었다. 그리고 220~380 °C 범위에서는 전환율이 너무 커서 빠른 반응속도의 초기 단계와 느린 후기단계의 구분이 어렵지만, 활성화 에너지는 PAME가 3.40 ± 0.03 kcal/mol, PAEE가 4.60 ± 0.03 kcal/mol, PABE가 5.70 ± 0.03 kcal/mol로 두 단계의 값이 비슷하게 나타났다. 이는 낮은 온도 범위에서는 chemical controlled reaction의 영향으로 활성화 에너지적인 측면이 반응속도를 지배하지만, 높은 온도 범위에서는 diffusion controlled reaction으로 전환되고, 상대적으로 사슬 유동성을 반영하는 빈도 인자의 변화로부터 반응 mode의 전환을 예상할 수 있다. 즉, 모든 반응온도에 걸쳐 활성화 에너지는 PABE>PAEE>PAME를 유지하지만, 동시에 빈도 인자 크기도 PABE>PAEE>PAME로 나타나는 것으로 보아 화학 반응성의 크기가 크지 않을 경우, diffusion controlled reaction 조건에서는 빈도 인자의 크기가 전체 반응 mode를 결정하는 요인으로 생각된다.

Poly(amic acid)의 경우, 온도를 증가시키면 수소 결합을 하고 있는 고분자와 용매 complex들의 분해가 진행되어 이러한 decomplex된 용매의 손실로 인하여 상대적으로 짧은 수소결합 길이가 더 큰 평균 분자간 거리로 바뀌어졌을 때, 부수적인 부피 팽창에 의해 야기되는 polar force와 dispersion force의 감소로 인해 활성화 에너지가 감소하는 것으로 설명하는 부분도 있으나,²⁸ 본 실험의 poly(amic dialkyl ester)의 경우에는 용매가 거의 잔류하지 않기 때문에 용매 손실로 보기는 어렵다. 등은 TGA나 DSC에서 탈리기의 최대 손실속도는 200~220 °C 범위에서 관찰되며, 이 온도범위를 경계로 고분자의 급격한 물리적 상태 변화가 수반된다. 그래서 낮은 온도 범

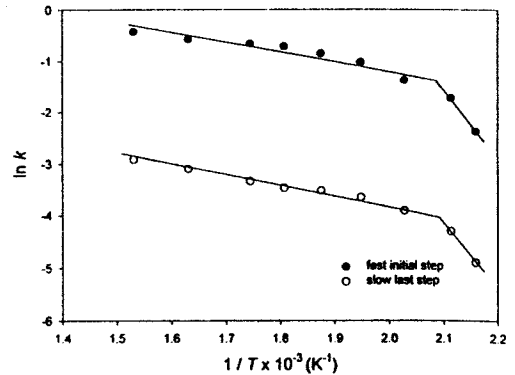


Figure 8. $\ln k$ vs. $1/T$ plot of poly(amic dimethyl ester) precursor for determining activation energy of imide reaction.

Table 5. Activation Energies and Pre-exponential Factors of Poly(amic dialkyl ester)s at Various Temperature Ranges

precursor	PAME		PAEE		PABE	
	initial step ^a	last step	initial step	last step	initial step	last step
190~200 °C	E_a (kcal/mol)					
	28.60	25.96	28.94	25.30	31.53	27.78
	$\ln A$ (min ⁻¹)					
220~380 °C	E_a^b (kcal/mol)					
	3.40 ± 0.03	4.60 ± 0.03	5.70 ± 0.03			
	$\ln A$ (min ⁻¹)					
	2.26	0.01	3.24	0.85	4.16	1.68

^a Initial step: the value of 3 min after isothermal reaction, last step: the value of 60 min after isothermal reaction.

^b Activation energies for the fast initial and the slow last steps are almost the same at 220~380 °C.

위인 190~200 °C에서는 낮은 전환율에서 초기단계 반응이 chemical controlled reaction 조건으로 진행되며, 높은 온도 범위인 220~380 °C에서는 짧은 시간 동안에 이미드 전환율의 빠른 증가로 glassy state로 전환되기 때문에 초기단계 반응의 관측이 실험적으로 어렵고, 대체로 후기단계 반응인 diffusion controlled reaction하에서 진행이 된다. 낮은 온도와 초기단계에서는 기질이 충분히 유연하여 conformational freedom이 보장되어 화학결합 절단에 필요한 에너지적인 면이 크게 작용하나, 후기단계와 고온 조건에서는 탈리기의 에너지적인 영향보다는 탈리기의

확산과 고분자의 유연성이 반응속도를 결정하게 된다. 이와 같은 반응 mode의 전이로 인해 탈리기의 최대 손실속도를 기점으로 활성화 에너지가 크게 감소하게 되는 것으로 생각된다. 전환율이 높은 후기단계 반응의 활성화 에너지는 상당히 낮게 나타나며, 단지 유동성에 영향을 주는 빈도 인자가 반응속도를 결정하는 주요 인자로 작용한다.

낮은 등온조건에서는 에너지적으로 유리한 PAME 쪽이 반응속도가 크지만, 높은 온도쪽으로 갈수록 에너지적인 면보다 conformational freedom과 사슬 유동성의 영향으로 입체 전이가 PAEE나 PABE가 상대적으로 유리하게 작용하여 반응속도가 지속적으로 유지되며, 일정 온도 범위까지 PAEE의 반응속도가 다소 크게 관찰되지만, 높은 전환율 상태인 380 °C 이상의 등온조건에서는 상대적으로 PABE의 반응속도가 증가하게 되어 PABE > PAEE > PAME 순으로 반응속도가 반전된다. 이때의 전환율도 이와 일치하는 경향을 보인다. 빈도 인자의 값을 비교하면, 높은 전환율 상태의 사슬 유동성이 극도로 제한 받는 조건에서도 PABE가 상대적으로 크게 유지되는데, 이러한 결과로 치환기의 상대적 유연성이 중요한 반응 인자로 작용하고 있음을 알 수 있다. 모든 온도 범위에서 빈도 인자는 PABE가 상대적으로 크게 나타나고 있는데, 이것은 butyl 전구체가 다른 종류에 비해 유리한 유동성을 갖는 것으로 판단되며, 이와 같은 결과는 제조된 PI의 열적, 기계적 물성과 상관관계를 가지며 PABE로부터 제조된 PI가 상대적으로 우수한 기계적, 열적 물성을 보이는 이유로 생각된다.

Thermo-Mechanical Properties. Poly(amic dialkyl ester) 전구체를 열적 이미드화시킨 후, PI의 열분해 활성화 에너지를 구하기 위하여 100~700 °C 온도 범위에서 2.0, 5.0, 10.0, 20.0 °C/min의 다양한 승온속도로 변온 TGA를 측정하여 미분 열중량 분석 곡선을 얻고 다음 식을 이용하여 열분해 활성화 에너지를 구하였다.²⁹

$$\ln(\phi/T^2) = -E_a/RT + \text{const.} \quad (4)$$

여기에서, ϕ 는 승온속도, T 는 미분 열중량 곡선 피크의 온도, R 는 기체상수를 가리킨다. 승온속도에 따른 변온 TGA 열분해 곡선으로 (4)식을 이용하여

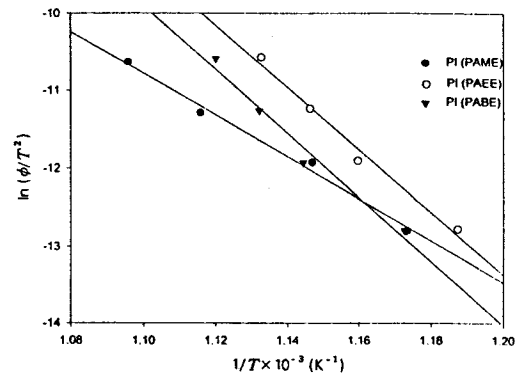


Figure 9. $\ln(\phi/T^2)$ vs. $1/T$ plot for determining thermal degradation activation energy.

Table 6. Mechanical Properties of Polyimide using Poly(amic dialkyl ester)s

polyimide	modulus (kgf/mm ²)	tensile strength (kgf/mm ²)	elongation (%)
PI(PAME)	280	9.92	10.29
PI(PAEE)	294	9.95	11.60
PI(PABE)	398	10.17	8.76

Fig. 9에 $\ln(\phi/T^2)$ 과 $1/T$ 를 플롯한 그래프를 나타내었다. 이 그래프의 기울기로부터 열분해 활성화 에너지를 구하였다. PI(PAME)가 52.71 kcal/mol, PI(PAEE)가 65.26 kcal/mol, PI(PABE)가 86.73 kcal/mol의 열분해 활성화 에너지 값을 나타내었다. PI(PABE)의 열분해 활성화 에너지가 높은 이유는 위에서 설명한 것과 같이 다른 전구체보다 증가된 사슬의 재정렬과 높은 이미드 전환율로 인하여 보다 안정한 구조가 됨으로써 열적 안정성이 향상된 것으로 생각된다.

기계적 물성은 고분자의 화학 구조뿐만 아니라 사슬의 배향과 재정렬 구조에 의해 큰 영향을 받는다. Table 6에 세 전구체로부터 경화시킨 PI의 기계적 물성을 나타내었다. 인장 강도는 9.92~9.95 kgf/mm² 범위를 나타냈으며, 신장률은 8.7~11.6% 범위였다. 탄성률은 280~399 kgf/mm²의 값을 나타내었다. 탄성률은 상대적으로 PI(PABE)가 크게 나타나는데, 이것은 PI(PAME), PI(PAEE)보다는 증가된 사슬의 재정렬과 높은 이미드 전환율에서 기인한 것으로 보인다. 위의 kinetic 연구에서 언급한 것

과 같이 다른 전구체들보다 상대적으로 우수한 기계적 성질을 나타내었다.

결 론

Methyl, ethyl, *n*-butyl ester에 따라 PMDA/ODA계의 poly(amic dialkyl ester)들을 중합하여 FT-IR, ¹H-NMR과 TGA로 합성을 확인하였다. 기존의 합성 방법과는 달리 단량체의 개질 방법을 개선시켜 높은 수율과 순도의 단량체를 얻었으며, 고중합도의 전구체를 합성하였다. Kinetic 연구에서, 이미드화 개시온도는 alcohol 탈리 에너지 측면과 관련하여 PAME < PAEE < PABE 순으로 증가되었으며, 등은 경화 조건에서는 반응속도에 따라 빠른 초기단계와 느린 후기단계의 두 단계 반응이 관찰되었다. 초기단계 및 저온 경화 조건인 190~280 °C에서 반응속도는 PAME > PAEE > PABE 순으로 이미드화 개시 경향과 일치하지만, 후기단계의 경화 반응속도는 온도상승에 따라 경향이 반전되었다. 온도별 후기단계 반응속도는 190~260 °C에서 PAME > PAEE > PABE, 280~340 °C에서는 PAEE > PABE > PAME, 380 °C에서는 PABE > PAEE > PAME 순으로 반전되었다. 낮은 온도에서는 chemical controlled reaction하에서 반응이 진행되기 때문에 alcohol 탈리 에너지가 유리하고, 낮은 boiling point를 가진 methyl 전구체가 상대적으로 반응속도가 크지만, 후기단계의 고온조건에서는 diffusion control하에서 진행되기 때문에 사슬 유동성이 좋은 ethyl, butyl 전구체가 상대적으로 빠른 반응속도를 보이고 있다. 또한, 사슬 유동성이 제한을 받는 높은 이미드 전환단계에서는 치환기의 유연성이 좋은 butyl 전구체가 ethyl 전구체보다는 다소 높은 반응속도와 이미드 전환율을 가지게 된다. 즉, 전 온도범위에 걸쳐 활성화 에너지는 PABE > PAEE > PAME 순으로 유지되고, 동시에 빈도 인자의 크기도 PABE > PAEE > PAME 순이나 활성화 에너지의 크기가 감소되는 고전환율 범위에서는 diffusion controlled reaction으로 진행이 되기 때문에 빈도 인자의 역할이 반응속도를 결정하는 주요인으로 작용하는 것으로 생각된다. 고전환율에서의 급격한 활성화 에너지 감소는 기질의 *T_g* 상승으로 물리적 상태 변화가 수반

되어 conformational freedom이 유지되는 초기단계와 저전환율 상태에서는 탈리 반응 에너지 측면이 강한 chemical controlled reaction하에서, 고전환율의 후기단계에서는 사슬 유연성의 영향을 받는 diffusion controlled reaction으로 반전되어 활성화 에너지 효과가 작아지는 것으로 생각된다.

각각의 PI에 대한 열분해 활성화 에너지와 기계적 물성을 측정해 본 결과, 상대적으로 PABE (PI)의 우수한 기계적 물성과 열적 안정성이 관찰되었다. 이것은 kinetic 연구에서 예측한 결과로서, 상대적으로 높은 이미드 전환율과 사슬의 재정렬 효과로 다른 PI보다 우수한 물성을 가지게 된 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. K. L. Mittal, "Polyimides: Synthesis, Characterization, and Application", vol. 1, Plenum Press, New York, 1983.
2. R. R. Tummala and E. J. Rymaszewski, "Microelectronics Packaging Handbook", van Nostand Reinhold, New York, 1989.
3. L. T. Mazione, "Plastic Packaging of Microelectronic Devices", van Nostand Reinhold, New York, 1990.
4. G. Czornyj, K. J. Chen, G. Parada-Silva, A. Arnold, H. Souleotis, S. Kim, M. Lee, W. Volksen, D. Dawson, and R. Diepietro, *Proc. Elect. Comp. Tech. Conf. (IEEE)*, **42**, 682 (1992).
5. C. E. Sroog, *Prog. Polym. Sci.*, **16**, 561 (1991).
6. S. Nishizaki and T. Moriwaki, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **73**, 1873 (1970).
7. S. Nishizaki and T. Moriwaki, *Ind. Chem. Mag.*, **71**, 1559 (1968).
8. V. V. Korshak, S. V. Vinogradova, Y. S. Vygodskii, and Z. V. Gerashchenko, *J. Polym. Sci. USSR*, **13**, 1341 (1971).
9. S. N. Kharkov, Y. P. Kranov, Z. N. Lavrova, S. A. Baranova, V. P. Akrasnova, and A. S. Chegolya, *J. Polym. Sci. USSR*, **13**, 940 (1971).
10. W. Volksen, D. Y. Yoon, J. L. Hedrick, and D. Hofer, *Mat. Res. Soc. Proc.*, **227**, 23 (1991).
11. F. M. Houlihan, B. J. Bachman, C. W. Wilkens, and C. A. Pryde, *Macromolecules*, **22**, 4477 (1989).
12. P. M. Cotts, W. Volksen, and R. Siemens, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **59**, 214 (1988).

13. E. Chin, M. Yoshikiyo, F. M. Houlihan, S. Bertz, and B. J. Bachman, "Polyimides and Other High Temperature Polymers", eds. by M. J. M. Abadie and B. Sillion, p. 19, Elsevier Amsterdam, 1991.
14. W. Volksen, D. Y. Yoon, J. L. Hedrick, and D. Hofer, *MRS Symp. Proc.*, **227**, 23 (1991).
15. N. C. Stoffel, E. J. Kramer, W. Volksen, and T. P. Russell, *Polymer*, **34**, 4524 (1993).
16. S. B. Rhee, J. W. Park, B. S. Moon, and J. Y. Chang, *Macromolecules*, **26**, 404 (1993).
17. T. D. Flain, B. L. Horter, and M. G. Moss, "Polyimides: Materials Chemistry and Characterization", eds. by C. Feger, M. M. Khojasteh, and J. E. McGrath, Elsevier, New York, 1989.
18. K. H. Becker and H. W. Schmidt, *Macromolecules*, **25**, 6784 (1992).
19. M. Konieczny, H. Xu, R. Battaglia, S. L. Wunder, and W. Volksen, *Polymer*, **38**, 2969 (1997).
20. J. A. Breker and C. J. Feger, *Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **25**, 2479 (1987).
21. N. C. Stoffel, E. J. Kramer, W. Volksen, and T. P. Russell, *Polymer*, **34**, 4529 (1993).
22. F. M. Houlihan, B. J. Bachman, C. W. Wilkins, Jr., and C. A. Pryde, *Macromolecules*, **22**, 4480 (1989).
23. R. W. Snyder and P. C. Painter, *Polym. Mat. Sci. Eng., ACS*, **59**, 57 (1988).
24. V. A. Zubkov, "Polyamic Acids and Polyimides, Synthesis, Transformations, and Structure", ed. by M. I. Bessonov, p. 14, CRC Press, 1987.
25. J. A. Kreuz, A. L. Endrey, F. P. Gay, and C. E. Sroog, *J. Polym. Sci. Part A-1*, **4**, 2607 (1966).
26. R. W. Snyder and C. W. Sheen, *Appl. Spect.*, **42**, 655 (1988).
27. R. W. Snyder and P. C. Painter, *Polym. Mat. Sci. Eng., ACS*, **59**, 57 (1988).
28. P. D. Frayer, "Polyimides: Synthesis, Characterization, and Applications", ed. by K. L. Mittal, vol. I, p. 273, Plenum Press, New York and London, 1984.
29. D. J. Kumer, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **18**, 1375 (1980).