

Ethynyl 말단기를 갖는 Polyisoimide 올리고머의 합성 및 이들의 경화거동에 관한 연구

최석우 · 김보옥 · 김지홍 · 남성우 · 전봉수 · 김영준[†]

성균관대학교 화학공학부

(2014년 4월 17일 접수, 2014년 6월 23일 수정, 2014년 6월 24일 채택)

Synthesis and Curing Behaviors of Polyisoimide Oligomers with Ethynyl End Groups

Seok Woo Choi, Bo Ock Kim, Ji-Heung Kim, Sung Woo Nam, Boong Soo Jeon, and Young Jun Kim[†]

School of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University, 300 Chunchun-dong, Jangan-gu, Suwon 440-746, Korea

(Received April 17, 2014; Revised June 23, 2014; Accepted June 24, 2014)

초록: 4-ethynylaniline(4-EA) 혹은 4-phenylethynyl phthalic anhydride(4-PEPA)를 end-capper로 사용하여 분자량이 2500 g/mol 혹은 5000 g/mol로 조절되고, 반응성 ethynyl 기를 갖는 4,4'-diamino diphenyl ether(4,4'-ODA)/3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic acid dianhydride(BTDA), 4,4'-ODA/4,4'-oxydiphthalic anhydride(ODPA)계 폴리아이소이미드 올리고머를 합성하여 이들의 중합 및 경화거동을 연구하였다. FTIR 분광분석을 통하여 이들 폴리아이소이미드 올리고머 말단에 반응성 ethynyl 기가 포함되어 있음을 확인할 수 있었다. 이미드화 반응은 폴리아이소이미드 올리고머의 화학구조에도 영향을 받을 뿐 아니라 올리고머의 분자량에도 영향을 받아 분자량 2500 g/mol 올리고머가 5000 g/mol 올리고머보다 대략 10 °C 정도 낮은 온도에서 이미드화 반응이 일어났다. Ethynyl기의 가교반응은 이미드화 반응보다 높은 온도에서 일어났으며 4-EA로 end-cap된 폴리아이소이미드 올리고머에 대해서는 이 두 반응이 DSC 그래프에서 겹쳐서 나타났다. 4-PEPA로 end-cap된 4,4'-ODA/ODPA 폴리아이소이미드 올리고머에 대해 등속도 가열 DSC 실험을 통해 이미드화 반응 및 가교반응에 대한 활성화 에너지와 지수앞인자를 구하였다. 이미드화 반응에 대한 활성화 에너지는 141 kJ/mol, 지수앞인자 값은 $1.45 \times 10^{13} \text{ min}^{-1}$, 가교반응에 대한 활성화 에너지는 177 kJ/mol, 지수앞인자 값은 $2.90 \times 10^{13} \text{ min}^{-1}$ 이 얻어졌다.

Abstract: Acetylenic or phenylethynyl end-capped polyisoimide oligomers (M_w 2500 g/mol, 5000 g/mol) based upon 4,4'-diamino diphenyl ether (4,4'-ODA)/4,4'-oxydiphthalic anhydride (ODPA) and 4,4'-ODA/3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic acid dianhydride (BTDA) were synthesized by using 4-ethynylaniline (4-EA) or 4-phenylethynyl phthalic anhydride (4-PEPA) as an end capper. The incorporation of ethynyl groups were confirmed by FTIR spectroscopy. The isomerization temperature was influenced by molecular weight as well as the backbone structure of polyisoimides oligomers. Thus, polyisoimide oligomers with molecular weight of 2500 g/mol was found to be imidized at temperature 10 °C lower than that for the oligomers with molecular weight of 5000 g/mol. The cross-linking reaction of ethynyl groups occurred at a higher temperature than that for the isoimide/imide isomerization reaction. These two reactions were totally or partially overlapped on the DSC thermograms for the polyisoimide oligomer end-capped with 4-EA. Kinetics of thermal imidization and cross-linking reactions for the 4,4'-ODA/ODPA polyisoimide oligomers end-capped with 4-PEPA were investigated by performing dynamic DSC experiments at heating rate of 10 °C/min. The activation energy and pre-exponential factors were 141 kJ/mol and $1.45 \times 10^{13} \text{ min}^{-1}$ for the imidization reaction and 177 kJ/mol and $2.90 \times 10^{13} \text{ min}^{-1}$ for the cross-linking reaction, respectively.

Keywords: polyisoimide, polyimide, ethynyl, curing, kinetics.

서 론

다이아민과 다이안하이드라이드로부터 제조된 방향족 폴리

이미드는 다른 고분자 재료에 비해 기계적 성질, 고온에서의 열 안정성, 전기 절연성, 난연성, 내화학약품성 등이 우수하여 전자재료, 자동차, 항공기의 구조재료, 고성능 구조재료, 내열성 접착제, 선진섬유강화 복합재료로서 다양하게 이용되고 있다.^{1,2} 그러나 대부분의 방향족 폴리이미드는 유기용매에 대한 용해성이 좋지 못하고, 유리 전이 온도가 너무 높아 열

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: youngkim@skku.edu

에 녹지 않아 가공성이 우수한 전구체 고분자를 이용하여 성형한 후 이를 열적 혹은 화학적 방법으로 이미드화시켜 가공한다.^{3,4}

폴리이미드 제조 시 가장 널리 이용되고 있는 전구체 고분자는 다이아민과 다이안하이드라이드로 합성되는 폴리아미드산인데, 중합 방법이 간단하다는 장점이 있으나 폴리아미드산의 분자량 및 용액점도는 공기 중에 포함된 습기 및 온도 변화 등에 의하여 민감하게 변하므로, 운송 및 보관 시에 항상 냉장상태를 유지해야 하는 불편함이 있고, 또한 실제 사용할 때 시간에 따른 용액 점도의 변화로 인해 가공조건을 수시로 조절해야 하는 단점이 있다.^{5,6} 또한 폴리아미드산을 이용한 가공과정 중에는 부산물로 H_2O 가 생성되며 이는 기공생성의 원인이 되어 최종제품의 물성저하를 초래할 수 있다.^{7,8}

반면, 폴리아미드산으로부터 화학적인 탈수 반응에 의해서 제조되는 폴리아이소이미드는 열만 가하면 휘발 성분의 부산물을 생성하지 않고 바로 폴리이미드로 전환된다(Figure 1).^{9,10} 폴리아이소이미드의 구부러진 분자 구조의 특성으로 폴리아미드에 비해 유기 용매에 대한 용해성이 우수하고 유리전이 온도(T_g)가 낮기 때문에 높은 유연성으로 인하여 가공 및 성형성이 향상될 것으로 기대되고, 결국 이러한 특징을 갖춘 폴리아이소이미드는 다양한 복합재료 공정에 응용될 수 있을 것이다.^{11,12}

열경화성 폴리이미드는 내열성 및 내용제성이 탁월하며 열경화성 작용기로 end-cap 되어 있어 가교결합을 형성할 수 있는 주요한 고성능 고분자이다.^{13,14} 이러한 열경화성 폴리이미드는 분자량을 조절함으로써 낮은 점도와 유연학적 특성을 조절할 수 있어 가공에 용이한 장점이 있다. 대표적인 열경화성 그룹인 ethynyl 기로 end-cap된 폴리이미드 올리고머는 고성능, 고온 경화 접착제 및 복합재료의 매트릭스 수지로 응용될 수 있다.^{14,15} 열경화성 이미드 전구체 고분자의 경화거동에 대한 연구는 복합재료의 제조와 응용에 대한 구조, 물

성을 이해하는데 도움이 될 뿐 아니라 공정변수 이해를 위해서도 필요하다.

본 논문에서는 경화온도가 다른 ethynyl end-capping agent를 사용하여 열만 가하면 휘발 성분의 부산물을 생성하지 않고 바로 폴리이미드로 전환되는 폴리아이소이미드 올리고머를 합성하고 이들의 열적 이미드화 거동을 연구하였다.

실 험

시약 및 재료. 4,4'-Oxydianiline(4,4'-ODA, high purity polymer grade), 3,3',4,4'-benzophenone-tetracarboxylic dianhydride(BTDA, high purity polymer grade), 4,4'-oxydiphthalic anhydride(ODPA, high purity polymer grade)는 Chriskev Chemical에서 구입하였고 사용직전 120°C 에서 24시간 진공 건조하여 사용하였다. 반응성 end-capper로써 사용한 4-ethynylaniline(4-EA) (Tokyo Chemical)과 4-phenylethynyl phthalic anhydride(4-PEPA) (Imitec)는 구입후 테시케이터에 보관하여 사용하였고 비반응성 end-capper로써 사용한 phthalic anhydride(PA) (Aldrich)는 진공승화하여 사용하였다. 용매인 *N*-methyl-2-pyrrolidinone(NMP) (Aldrich)은 CaH_2 로 건조시킨 후 감압 증류하여 사용하였다. 탈수제인 dicyclohexylcarbodiimide(DCC) (Aldrich)는 정제하지 않고 사용하였으며, 고분자 침전에 이용한 isopropanol(Aldrich)은 CaH_2 (Aldrich)로 24시간 동안 건조시킨 후 증류하여 사용하였다. 반응에 사용된 모든 유리 기구는 토치로 가열 건조시킨 후 사용하였다.

Polyisoimide 올리고머의 합성. 다이아민으로 4,4'-ODA, 다이안하이드라이드로 BTDA 혹은 ODPA, 반응성 end capper로 4-EA 혹은 4-PEPA를, 비반응성 end capper로 PA를 사용하여 목표 분자량 2500 및 5000 g/mol 인 폴리아이소이미드 올리고머를 합성하였다. 이 때 사용된 단량체의 몰수는 Carothers 식을 이용하여 계산하였다. Figure 2에는 4-EA로 end-cap된 4,4'-ODA/ODPA 폴리아이소이미드 올리고머의 합성과정의 제시되어 있고 Figure 3에는 본 연구에서 합성된 end-capped 폴리아이소이미드 올리고머의 화학구조가 제시되어 있다. 대표적 합성 예로, 분자량 2500 g/mol 4,4'-ODA/BTDA/4-EA 폴리아이소이미드 올리고머의 합성과정을 설명하면 다음과 같다. 중합장치는 250 mL 4구 플라스크를 사용하였으며, 플라스크 중앙구에 기계식 교반기를 장치하고 질소 유입구 및 유출구, 시료 투입구를 각각 마련하였다. 반응기 내에서 3.0085 g (15.02 mmol) 4,4'-ODA, 0.9052 g(7.73 mmol) 4-EA를 100 mL NMP에 녹인다. 이 용액에 BTDA 6.0862 g(18.90 mmol)을 5분에 걸쳐 조금씩 투입한 후 상온, 질소 분위기하에서 24시간 반응시켜 폴리아미드산 올리고머를 합성한다. 합성된 폴리아이소이미드 올리고머 용액에 탈수제인 dicyclohexylcarbodiimide(DCC) 8.2616 g(40.00 mmol)을 투입한 후 12시간 동안 반응시켜 아이소이미드로 전환시켰고, 고체 부산물

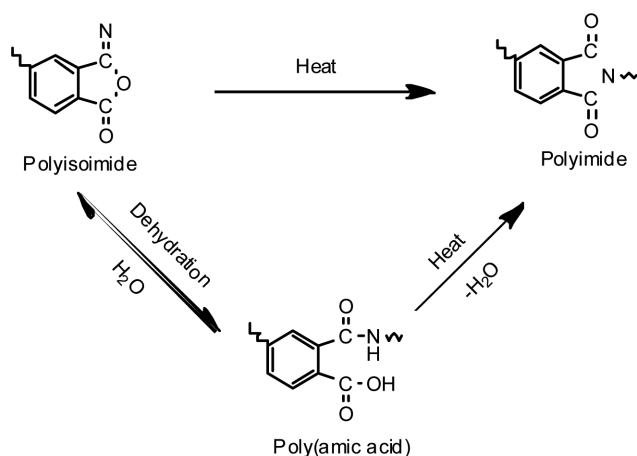


Figure 1. Polyisoimide formation and isoimide/imide isomerization.

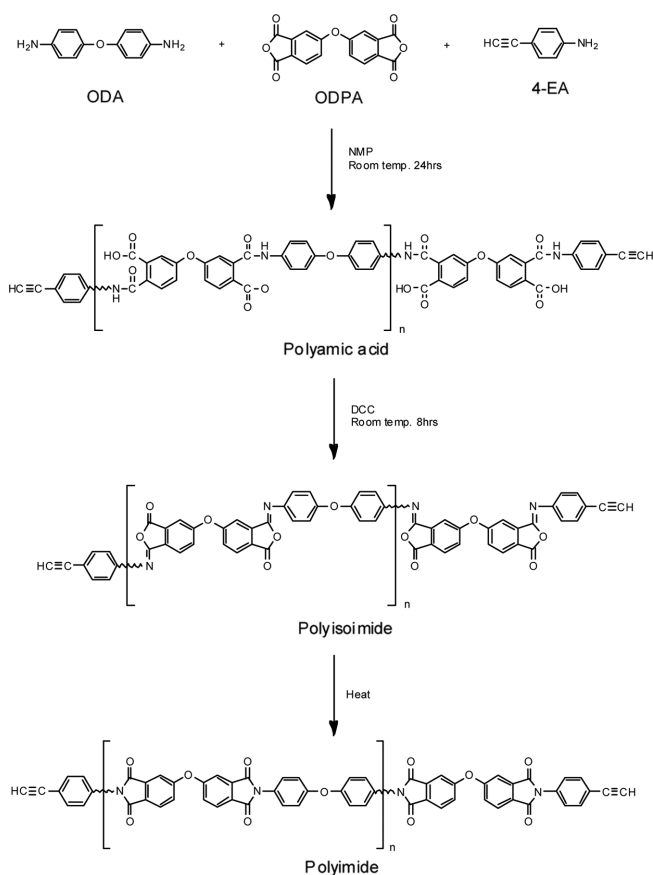


Figure 2. Synthesis of 4,4'-ODA/ODPA polyisoimide oligomers end-capped with 4-ethynylaniline.

dicyclohexyl urea를 여과, 제거한 후 얻어진 폴리아이소이미드 올리고머 용액을 과량의 이소프로판올에 침전, 여과시켜 폴리아이소이미드 올리고머를 얻었다. 폴리아이소이미드 올리고머 내 존재하는 고비점 용매인 NMP를 제거하기 위해 폴리아이소이미드 올리고머를 과량의 탈수, 정제한 이소프로판올에 넣고 24시간 동안 교반시킨 후 여과하여 폴리아이소이미드 올리고머를 얻는다. 이를 25 °C에서 24시간, 60 °C에서 24시간, 100과 150 °C에서 각각 한 시간씩 진공건조하여 아이소이미드 올리고머 분말을 얻었다.

폴리아이소이미드 올리고머의 분석. 폴리아이소이미드 말단이 ethynyl 작용기로 end-cap 되었는지 확인하기 위하여 KBr-pellet을 제조하여 Perkin Elmer사의 Spectrum 2000 FT-IR spectrophotometer를 이용하여 분석하였다. Acetylene end-capped 폴리아이소이미드의 경우에는 220 °C부터 310 °C 사이의 일정온도까지 분당 10 °C의 승온속도로 승온시킨 후 이들 샘플에 대해 FTIR 분광분석을 수행하였다. 모든 폴리아이소이미드 올리고머는 NMP를 용매로 하여 30 °C에서 고유점도를 측정하였다. 열중량 분석은 Dupont Instrument 2950 TGA를 사용하였고, 질소 기류 하(70 mL/min)에서 분당 10 °C

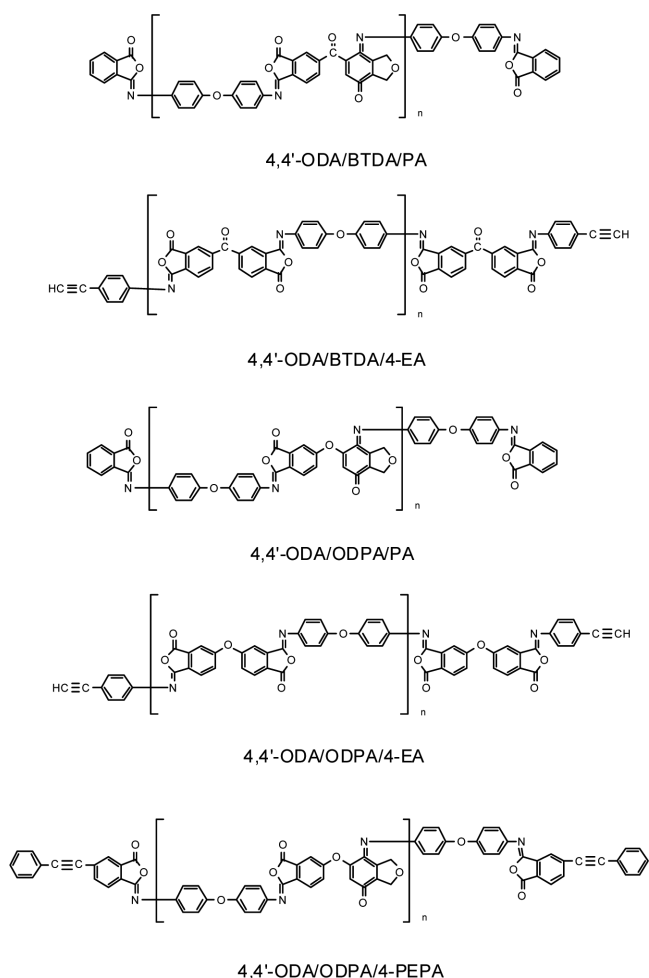


Figure 3. Chemical structures of end-capped polyisoimide oligomers.

의 승온속도로 상온에서 750 °C까지 비등온적 방법으로 시행하였다. 시차주사 열량분석은 TA instrument사의 differential scanning calorimetry(DSC) 910을 이용하여 질소기류하(100 mL/min)에서 행하였다. Acetylene end-capped 폴리아이소이미드의 경우, 10 °C/min로 25에서 400 °C까지 등속도가 열실험을 행하였고 phenylethynyl end-capped 폴리아이소이미드의 경우, 10 °C/min의 승온속도 가열실험을 진행하였다.

결과 및 토론

폴리아이소이미드 올리고머의 합성. Figure 3에 제시된 화학구조를 갖는, 목표 분자량이 2500 및 5000 g/mol인 폴리아이소이미드 올리고머의 고유점도가 Table 1에 나타나 있다. 분자량을 2500 g/mol로 조절한 폴리아이소이미드는 0.15~0.17 dL/g 정도의 고유점도를 나타내었고, 5000 g/mol로 조절한 폴리아이소이미드는 0.19~0.22 dL/g 정도의 고유점도를 나타내었다.

4-EA와 4-PEPA로 end-cap된 폴리아이소이미드 올리고머의 적외선 분광 분석 스펙트럼을 Figure 4에 나타내었다. 4,4'-ODA/BTDA/4-EA 폴리아이소이미드 올리고머의 스펙트럼인 (A)에서 보면 1805 cm^{-1} 에서는 강한 아이소이미드 카르보닐기($\text{C}=\text{O}$)의 신축진동 피크가 나타났고, 934 cm^{-1} 에서 아이소이미드 고리($\text{C}-\text{O}$)의 신축진동 피크가 나타났으며, 각각 4,4'-ODA/ODPA/4-EA 폴리아이소이미드 올리고머, 4,4'-ODA/BTDA/4-PEPA 폴리아이소이미드 올리고머의 스펙트럼인 (B)와 (C)의 경우, 1802 cm^{-1} 에서 강한 아이소이미드 카르보닐기($\text{C}=\text{O}$)의 신축진동 피크가 나타났고, 약 906 cm^{-1} 에서 아이소이미드 고리($\text{C}-\text{O}$)의 신축진동 피크가 나타나고 있다.¹⁶ End-capping 시약으로써 4-EA를 사용한 (A)와 (B)의 스펙트럼을 보면 말단의 아세틸렌기의 $-\text{CH}$ 에 의한 신축진동 피크가 약 3280 cm^{-1} 에서 나타났고, 4-PEPA를 사용한 스펙트럼(C)의 경우, 말단의 phenylethyneyl 그룹의 $\text{C}\equiv\text{C}$ 에 의한 신축진동 피

Table 1. Intrinsic Viscosity of Polyisoimide Oligomers End-Capped with 4-PA, 4-PEPA, or PA (measured at 30°C in NMP)

Polyisoimide oligomer	Intrinsic viscosity (dL/g)	
	2500 (g/mol)	5000 (g/mol)
4,4'-ODA/BTDA/PA	0.16	0.21
4,4'-ODA/BTDA/4-EA	0.16	0.22
4,4'-ODA/ODPA/PA	0.16	0.20
4,4'-ODA/ODPA/4-EA	0.17	0.21
4,4'-ODA/ODPA/4-PEPA	0.15	0.19

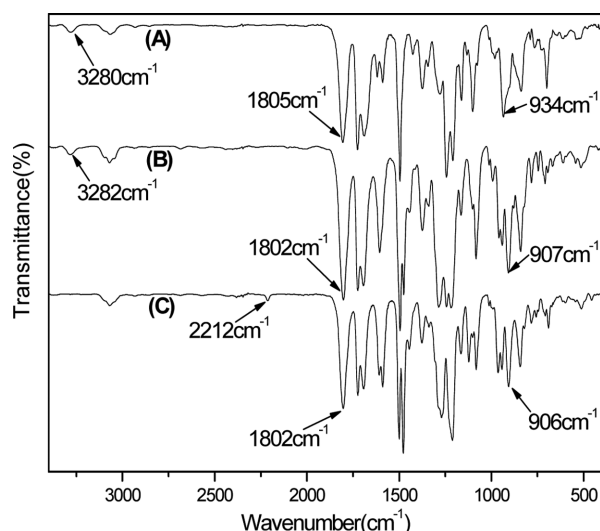


Figure 4. FTIR spectra of polyisoimide oligomers (M_w controlled to 2500 g/mol): (a) based on 4,4'-ODA and BTDA end-capped with 4-EA; (b) based on 4,4'-ODA and ODPA end-capped with 4-EA; (c) based on 4,4'-ODA and BTDA end-capped with 4-PEPA.

크가 약 2212 cm^{-1} 에서 나타나는 것으로 보아 ethyneyl 말단기가 제대로 형성되었음을 확인하였다.¹⁴

폴리아이소이미드 올리고머의 열분석. 목표분자량이 2500과 5000 g/mol인 폴리아이소이미드 올리고머의 열중량 분석

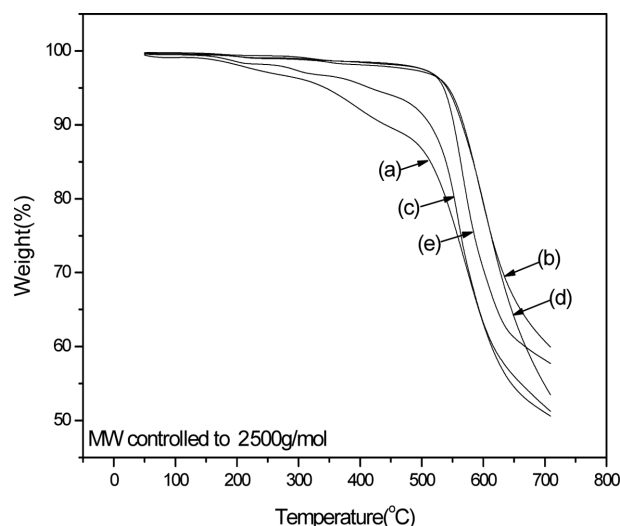


Figure 5. TGA thermograms of polyisoimide oligomers (M_w controlled to 2500 g/mol): (a) based on 4,4'-ODA and BTDA end-capped with PA; (b) based on 4,4'-ODA and BTDA end-capped with 4-EA; (c) based on 4,4'-ODA and ODPA end-capped with phthalic anhydride; (d) based on 4,4'-ODA and ODPA end-capped with 4-EA; (e) based on 4,4'-ODA and ODPA end-capped with 4-PEPA.

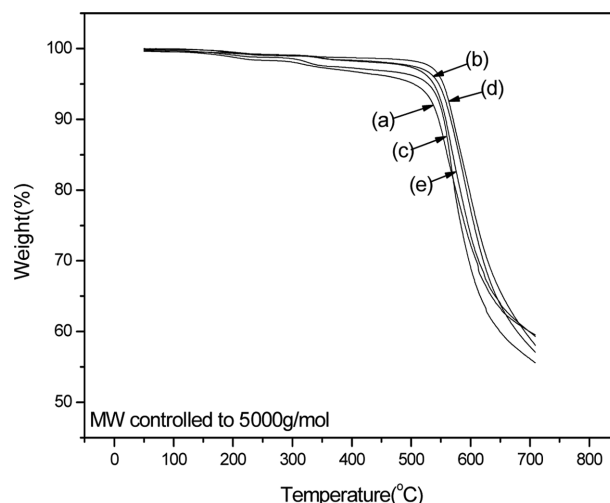


Figure 6. TGA thermograms of polyisoimide oligomers (M_w controlled to 5000 g/mol): (a) based on 4,4'-ODA and BTDA end-capped with PA; (b) based on 4,4'-ODA and BTDA end-capped with 4-EA; (c) based on 4,4'-ODA and ODPA end-capped with phthalic anhydride; (d) based on 4,4'-ODA and ODPA end-capped with 4-EA; (e) based on 4,4'-ODA and ODPA end-capped with 4-PEPA.

결과를 Figure 5 및 6에 각각 나타내었다. 4,4'-ODA/BTDA 폴리이미드 올리고머의 TGA 그래프인 Figure 5(a)와 (b)에는 반응성 ethynyl 말단기가 내열성을 크게 향상시킴을 보여주고 있는데 이는 ethynyl 말단기들의 열에 의한 가교결합으로 인해 분자구조가 커졌기 때문이다. Figure 5(c) (d), (e)에서 보듯 4,4'-ODA/ODPA 폴리이미드 올리고머에 대해서도 반응성 말단기가 내열성 향상에 기여하고 있음을 알 수 있다. 또한 Figure 5와 Figure 6에 나타나 있는 바와 같이 반응성 말단기를 갖지 않는 폴리이미드 올리고머의 경우에는 분자량에 따라 내열성에 차이를 보였으나, 반응성 말단기를 갖는 폴리이미드 올리고머의 경우에는 분자량에 따른 내열성의 차이가 거의 없었다.

Figures 7, 8, 9에는 각각 4,4'-ODA/BTDA/4-EA, 4,4'-ODA/ODPA/4-EA, 4,4'-ODA/ODPA/4-PEPA polyisoimide 올리고머의 DSC thermogram이 나타나 있다. 4-EA로 end-cap 된 경우에는 낮은 온도에서 일어나는 이미드화의 이미드화 반응과 이 보다 높은 온도에서 일어나는 acetylene 기의 가교반응이 부분적으로 겹쳐져서 진행되고 있음을 확인하였다. 이미드화의 이미드화 반응은 분자량이 2500 g/mol 일 때 분자량 5000 g/mol인 경우보다 10 °C 정도 낮은 온도에서 일어남을 확인할 수 있었다. 2500 g/mol 4,4'-ODA/BTDA/4-EA인 경우(Figure 7(a)) 약 240 °C 부근에서 이미드화 반응이 시작되어 약 270 °C에서 최대 이미드화 발열 피크가 나타나고 315 °C 부근에서 아세틸렌기의 가교반응에 해당되는 최대 반응열이 나타났다.

Figure 8에는 4,4'-ODA/ODPA/4-EA 폴리이미드 올리고머의 DSC thermogram이 나타나 있으며 이 경우에는 이미드화 반응과 아세틸렌기의 가교반응이 더욱 더 겹쳐 진행

됨을 확인할 수 있었다. Figure 7 및 8에 나타나 있듯 올리고머의 분자량이 2500 g/mol로 작은 경우 경화 후 가교밀도가 5000 g/mol인 경우의 가교밀도보다 크게 되어 더 높은 유리전이 온도를 나타내었다. 4-PEPA으로 end-cap된 폴리이미드 올리고머인 경우(Figure 9) 이미드화 반응과 말단 phenylethynyl 기의 가교반응이 완전히 분리되어 나타나는 것을 확인하였다. Figure 9(a)에서 나타나 있듯 약 250 °C 부근에서 시작한 이미드화 반응은 약 275 °C 부근에서 최대 반응열을 나타낸 후 완전히 종결되었으며, 그 후 약 350 °C 부근에서 시작한 phenylethynyl 기의 가교반응은 약 390 °C 부근

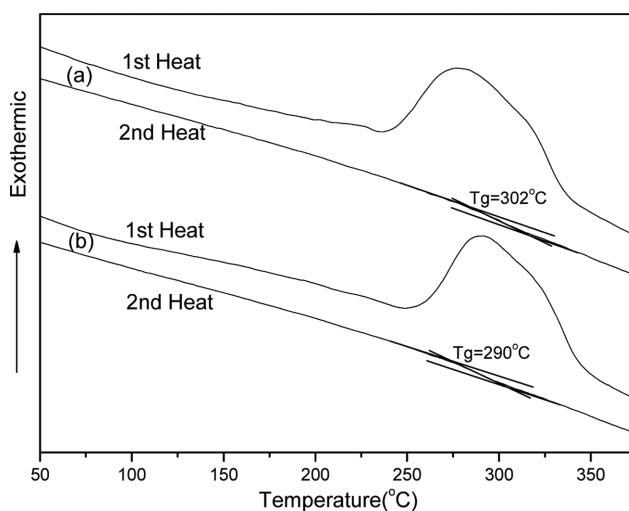


Figure 8. DSC thermogram of polyisoimide oligomers based on 4,4'-ODA and ODPA end-capped with 4-EA: (a) M_w controlled to 2500 g/mol; (b) molecular weight controlled to 5000 g/mol.

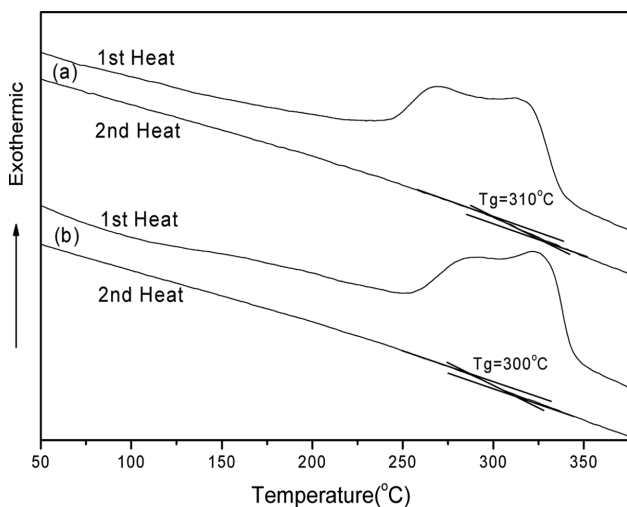


Figure 7. DSC thermogram of polyisoimide oligomers based on 4,4'-ODA and BTDA end-capped with 4-EA: (a) M_w controlled to 2500 g/mol; (b) molecular weight controlled to 5000 g/mol.

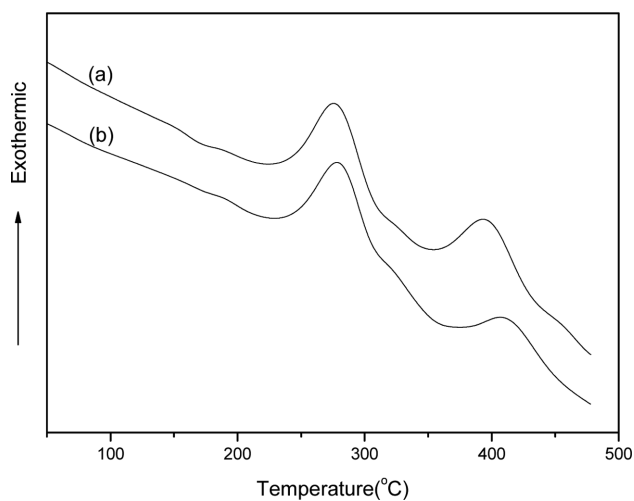


Figure 9. DSC thermogram of polyisoimide oligomers based on 4,4'-ODA and ODPA end-capped with 4-PEPA: (a) M_w controlled to 2500 g/mol; (b) molecular weight controlled to 5000 g/mol.

에서 최대 반응열을 보였다. 분자량을 5000 g/mol로 조절한 Figure 9(b)의 경우 가교 결합 반응의 시작 온도와 최대 반응열을 나타내는 온도는 분자량 2500 g/mol인 경우보다 약 10 °C 정도 상승한 온도에서 관찰되었다.

폴리아이소이미드 올리고머의 경화거동 분석. FTIR 분광 분석을 이용한 아세틸렌 End-capped 폴리아이소이미드의 경화거동: 아세틸렌 end-capped 폴리아이소이미드 올리고머의 열적 이미드화 반응과 acetylene 말단기의 가교반응 거동을 조사하기 위해 상온에서 일정 온도(220 °C~310 °C)까지 10 °C/min의 승온속도로 승온시켜 열처리한 시료에 대해 적외선 분광분석을 실시하였다. Figure 10과 11에는 각각 분자량이 2500 g/mol인 4,4'-ODA/BTDA/4-EA, 4,4'-ODA/ODPA/4-EA 폴리아이소이미드 올리고머를 열처리한 시료에 대한 FTIR 스펙트럼이 나타나 있다. 3280 cm⁻¹에서 나타나는 acetylene 기의 -CH 신축진동 피크가 온도가 증가함에 따라 그들의 가교반응으로 인해 서서히 소멸되어가는 것을 확인할 수 있었고, 약 1800 cm⁻¹에 나타난 강한 아이소이미드 카르보닐기(C=O)의 신축진동 피크는 감소하여 없어지며 1780 cm⁻¹의 이미드 카르보닐(C=O)의 비대칭 신축진동 피크가 생성, 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 아세틸렌 말단기의 가교반응은 4,4'-ODA/BTDA/4-EA인 경우 300와 310 °C 사이에서 종결되었으며, 4,4'-ODA/ODPA/4-EA인 경우에는 290과 300 °C 사이에서 종결되었는데 이는 소위 “유리전이온도 효과” 때문인 것으로 판단된다. 즉, 4,4'-ODA/ODPA/4-EA의 경우 경화 후의 유리전이 온도가 경화된 4,4'-ODA/BTDA/4-EA의 유리전이 온도보다 낮은 290 °C이어서 낮은 온도에서도 반응에 필요한 사슬의 mobility가 있으므로 반응이 빨리 진행된 것으로 사료된다.

한편, 이미드화 반응과 가교반응이 일어나는 온도가 명확히 구별되는 4,4'-ODA/ODPA/4-PEPA 폴리아이소이미드 올리고머에 대해 이 두 반응의 반응속도를 조사하였다. 등온 가열 환경 하에서의 반응속도 연구는 등온실험 온도에 도달하는 과정 중 이미드화 반응이 진행될 뿐 아니라 반응속도 파라미터를 구하기 위해서는 여러 번의 등온실험을 해야 하는 단점이 있다. 따라서 이러한 실험적 오차를 최소화하고 실험 횟수를 줄이기 위하여 등속도 가열 시차주사 열량 분석을 이용하였다. 본 연구에서 사용한 방법은 Snyder가¹⁷ 제안한 방법으로 Kissinger나¹⁸ Flynn/Wall 등이¹⁹ 제안한 방법과는 다르게 이론적으로 단 한 번의 등속도 가열 실험으로 모든 반응속도 파라미터를 구할 수 있다는 장점이 있다. 그 방법을 살펴보면 다음과 같다. 즉, 1차 화학반응의 반응속도는 식 (1)로 주어진다.

$$-\frac{d(1-p)}{dt} = \frac{dp}{dt} = k(T)(1-p) \quad (1)$$

여기서, p 는 반응도, $k(T)$ 는 반응상수(rate constant)이며 이를

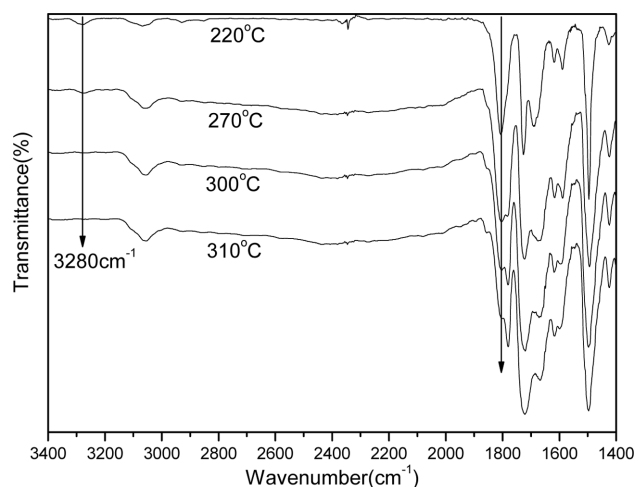


Figure 10. FTIR spectra of polyisoimide oligomers based on 4,4'-ODA and BTDA end-capped with 4-EA (M_w controlled to 2500 g/mol) after being heated up to target temperature at heating rate of 10 °C/min.

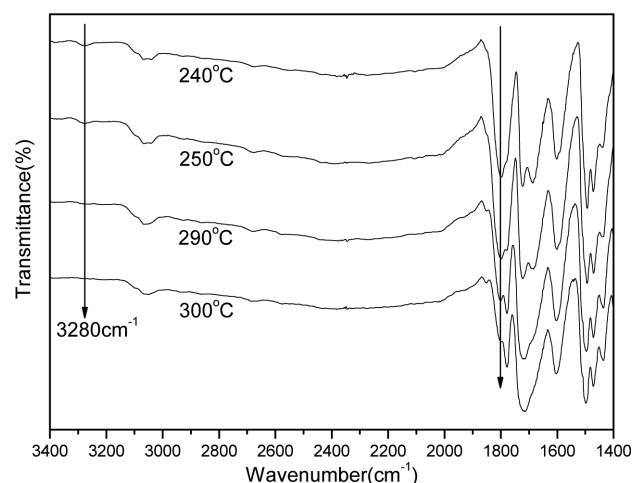


Figure 11. FTIR spectra of polyisoimide oligomers based on 4,4'-ODA and ODPA end-capped with 4-EA (M_w controlled to 2500 g/mol) after being heated up to target temperature at heating rate of 10 °C/min.

정리하면 식 (2)를 얻을 수가 있다.

$$\ln\left(\frac{dp}{dT}\right) - \ln\left(\frac{1-p}{m}\right) = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (2)$$

여기서, m 은 승온속도이며 x축을 $1/T$, y축을 $\ln\left(\frac{dp}{dT}\right) - \ln\left(\frac{1-p}{m}\right)$ 으로 하여 그 기울기로부터 활성화 에너지를 구할 수 있으며, y절편으로부터 지수앞인자를 구할 수 있다. 분자량이 2500 g/mol인 4,4'-ODA/ODPA/4-PEPA 폴리아이소이미드 올리고머를 10 °C/min 속도로 승온하여 측정한 DSC thermogram

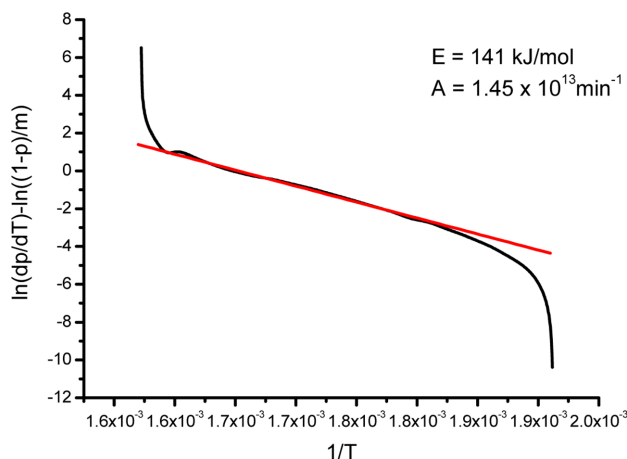


Figure 12. Kinetic plot of $\ln\left(\frac{dp}{dT}\right) - \ln\left(\frac{1-p}{m}\right)$ vs. $1/T$ for the isomerization of phenylethynyl end-capped polyisoimide oligomer ($M_w=2500$ g/mol).

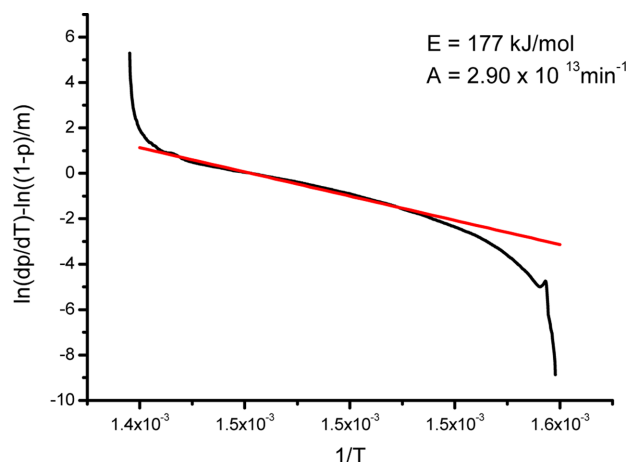


Figure 13. Kinetic plots of $\ln\left(\frac{dp}{dT}\right) - \ln\left(\frac{1-p}{m}\right)$ vs. $1/T$ for the cross-linking reaction of phenylethynyl end-capped polyisoimide oligomer ($M_w=2500$ g/mol).

의 반응열을 이용하여 이미드화 반응 및 가교반응을 분석하였으며 Figure 12 및 13은 각각 이미드화 반응 및 가교반응에 대한 $1/T$ vs. $\ln\left(\frac{dp}{dT}\right) - \ln\left(\frac{1-p}{m}\right)$ 그래프이다. 이들 그래프의 기울기 및 Y절편의 값으로부터 이미드화 반응과 phenylethynyl 기의 가교반응에 대한 활성화 에너지와 지수앞인자를 구하였다. 이미드화 반응에 대한 활성화 에너지는 141 kJ/mol, 지수앞인자 값은 $1.45 \times 10^{13} \text{ min}^{-1}$ 으로 구해졌으며, 가교반응에 대한 활성화 에너지는 177 kJ/mol, 지수앞인자 값은 $2.90 \times 10^{13} \text{ min}^{-1}$ 으로 구해졌다. 가교반응이 이미드화 반응보다 높은 온도에서 일어나는 이유는 큰 활성화 에너지 값에 기인한다고 사료된다.

결론

4-EA 혹은 4-PEPA를 end-capper로 사용하여 분자량이 2500 g/mol 혹은 5000 g/mol로 조절되고, 반응성 ethynyl 기를 갖는 4,4'-ODA/BTDA, 4,4'-ODA/ODPA 계 폴리이미드 올리고머를 합성하여 이들의 중합 및 경화거동을 연구하였다. FTIR 분광분석을 통하여 이들 폴리이미드 올리고머 말단에 반응성 ethynyl 기가 포함되어 있음을 확인할 수 있었다. TGA 분석을 통한 내열성 평가에서 이들 반응성 말단기를 갖는 폴리이미드 올리고머는 PA로 end-cap된 비반응성 말단기를 갖는 폴리이미드 올리고머보다 더 높은 내열성을 보였다. DSC thermogram에서 가교반응이 이미드화 반응보다 더 높은 온도에서 일어남을 알 수 있었다. 또한 FTIR 분광분석을 통해 4,4'-ODA/BTDA/4-EA 올리고머가 4,4'-ODA/ODPA/4-EA보다 더 높은 온도에서 경화반응이 일어났음을 알 수 있었고 이런 현상을 “유리전이 효과”로 설명하였다. DSC thermogram에서 반응성 말단기가 아세틸렌 기일 경우 이미드화 반응과 가교반응이 일어나는 온도영역을 구분할 수 없었으나 phenylethynyl 기인 경우에는 확연히 구분할 수 있었다. 분자량이 2500 g/mol인 4,4'-ODA/ODPA/4-PEPA 폴리이미드 올리고머에 대해 등속도 가열 DSC 실험을 통해 Snyder가 제안한 방법을 적용하여 이미드화 반응 및 가교반응에 대한 활성화 에너지와 지수앞인자 값을 구하였다. 이미드화 반응에 대한 활성화 에너지는 141 kJ/mol, 지수앞인자 값은 $1.45 \times 10^{13} \text{ min}^{-1}$ 으로, 가교반응에 대한 활성화 에너지는 177 kJ/mol, 지수앞인자 값은 $2.90 \times 10^{13} \text{ min}^{-1}$ 으로 구해졌다.

참고 문헌

1. Y. Zhang, J. Shen, Q. Zhang, Z. Xu, Yeung, W. K. Kelvin, and C. Yi, *Sci. Adv. Mater.*, **6**, 44 (2014).
2. A. Pasahan, “Sensor Application of Polyimide”, in *High Performance Polymers-Polyimides Based: From Chemistry to Applications*, M. J. M. Abadie, Editor, InTech, Rijeka, Croatia, p 199 (2012).
3. Y. J. Kim, T. E. Glass, G. D. Lyle, and J. E. McGrath, *Macromolecules*, **26**, 1344 (1993).
4. T. Seckin, N. Kivilcim, and S. Koytepe, *Polym.-Plast. Technol.*, **52**, 1368 (2013).
5. M. Ree, D. Y. Yoon, and W. Volksen, *J. Polym. Sci.; Part B: Polym. Phys.*, **29**, 1203 (1991).
6. L. W. Frost and J. Kesse, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **11**, 609 (1967).
7. F. W. Mercer, V. N. Reddy, and M. T. McKenzie, *High Perform. Polym.*, **7**, 237 (1995).
8. Y. Echigo, S. Okamoto, and N. Miki, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **35**, 3335 (1997).

9. H. Seino, O. Haba, M. Ueda, and A. Mochizuki, *Polymer*, **40**, 551(1999).
10. Y. J. Kim, J. H. Kim, and J. C. Won, *High Perform. Polym.*, **17**, 19 (2005).
11. A. Mochizuki, K. Yamada, M. Ueda, and R. Yokota, *Chem. Lett.*, **4**, 333 (1997).
12. K. Kurita, Y. Suzuki, T. Enari, M. Kikuchi, S. Nishimura, and S. Ishii, *Macromolecules*, **28**, 1801 (1995).
13. B. Liu, M. Ji, F. Lin, and S. Yang, *High Perform. Polym.*, **25**, 225 (2013).
14. C. Gong, Q. Luo, Y. Li, M. Giotto, N. E. Cipollini, Y. Zhiwei, R. A. Weiss, and D. A. Scola, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **48**, 3950 (2010).
15. M. E. Wright, D. A. Schorzman, and A. M. Berman, *Macromolecules*, **35**, 6550 (2002).
16. Y. J. Kim, G. I. Son, and J. H. Kim, *Polym. Int.*, **51**, 379 (2002).
17. R. W. Snyder and C. W. Sheen, *Appl. Spectrosc.*, **42**, 655 (1988).
18. H. E. Kissinger, *Anal. Chem.*, **29**, 1702 (1957).
19. J. H. Flynn and L. A. Wall, *J. Polym. Sci.; Part C: Polym. Lett.*, **4**, 323 (1996).