

폴리이미드(Polyimide) : 제조, 성질 및 이용

Polyimide : Synthesis, Properties and Uses

이 동 호*

현대를 polymer age라고 할 만큼 많은 종류의 중합체가 우리 생활에 이용되고 있으며 해가 갈수록 그 종류와 용도가 다양화되고 있다. 그러나 대부분의 중합체가 유기물질이기 때문에 열에 약하여 열분해가 일어나게 됨에 따라 그 물리적 성질이 변하게 되어 용도에 제한을 받게 된다. 이러한 약점을 보완하기 위하여 많은 종류의 내열성 중합체가 개발되어 있다.

여러가지 중합체의 내열성에 따라 열안정성을 Fig. 1과 같이 나타낼 수 있으며, 그림에서 알 수 있듯이 폴리이미드 및 그 유도체가 아주 우수한 열안정성을 가지고 있으며 이외에도 많은 종류의 중합체가 개발되어 있다.¹

본 총설에서는 여러 내열성 중합체 중에서 가장 보편화되어 있고 상품화가 많이 된 폴리이미드와 그 유도체에 대한 제조방법, 성질 및 용도 등을 간단히 다루고자 한다.

서 론

고온에서 사용될 수 있는 중합체는 높은 연화점과 유리전이온도(Tg)를 가져 역학 성질이 유지되어야 하며, 열분해에 큰 저항성과, 산화나 가수분해와 같은 화학변화에 대한 저항성 등을 갖추어야 한다. 이러한 요구를 만족시키기 위해서는 강한 화학결합, 재배열이 불가능한 구조, 공명안정화, 정상 결합각의 고리구조, 많은 다중결합

등의 구조가 바람직하다.

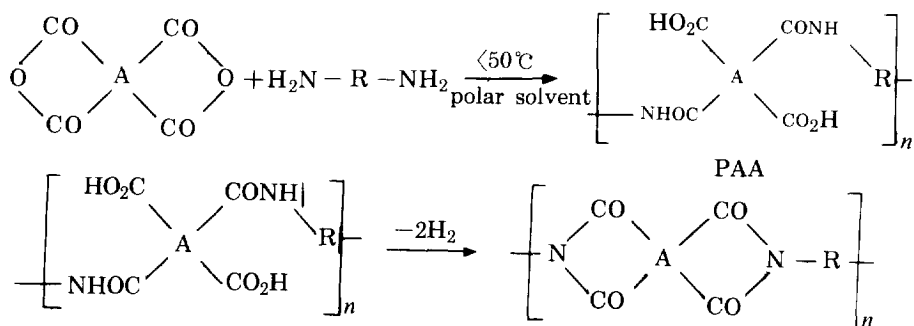
그러나 내열성 중합체의 약점은 열안정성과 가공성(processability)이 서로 반대로 작용한다는 것으로 내열성을 가진 화학구조는 불용해성과 불용융성도 가지고 있다는 사실이다. 따라서 가공이 가능하도록 여러가지 방법으로 구조를 변형시켜야만 된다.

폴리이미드의 열산화안정성은 고리구조와 탄소-탄소의 결합 등에 기인하나 그 강성(rigidity) 때문에 Tg가 높으며 가공이 어렵거나 불가능하다. 이러한 가공성을 개량하기 위하여 많은 연구가 진행되어 왔다.

제 조

축합반응이나 부가반응에 의해 각각 C-형 또는 A-형 폴리이미드를 만들 수 있다. 초기의 열경화성 C-형과는 달리 중합체 사슬에 유연성을 가진 기를 도입하여 용해성과 가공성을 증가시킨 열가소성 C-형이 개발되었다. 그리고 A-형 폴리이미드가 개발되어 가공상의 문제점이 보완되었는데 이 방법은 말단기에 불포화기나 고리를 가진 이미드나 단량체를 이용하는 것으로 가공이 용이한 올리고머를 열중합하여 사슬이 성장하고 가교결합이 일어나며 휘발성 물질이 생성되지 않는 폴리이미드를 만들 수 있다.

*경북대학교 공과대학 고분자공학과 (Dong-ho Lee, Department of Polymer Science, Engineering College, Kyungpook National University, Taegu, Korea)



Scheme 1.

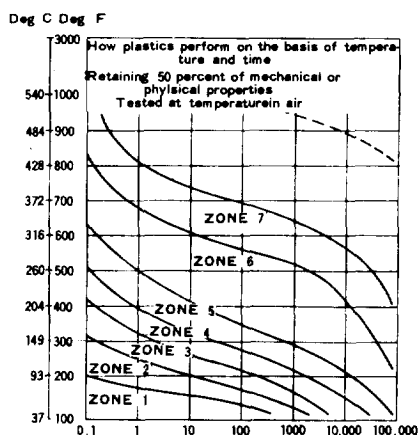


Fig. 1. How plastics perform on the basis of temperature and time (tested at temperature in air). Note : Plastics retain 50% of their mechanical or physical properties. From *Markets for Plastics* by Rosato, Fallin, and Rosato, © 1969 by Litton Educational Publishing, Inc.

ZONE 1

Acrylic
Cellulose acetate (CA)
Cellulose acetate-butylate (CAB)
Cellulose acetate propionate (CAP)
Cellulose nitrate (CN)
Cellulose propionate
Polyallomer

Polyethylene, low density (LDPE)

Polystyrene (PS)
Polyvinyl acetate (PVAC)
Polyvinyl alcohol (PVAL)
Polyvinyl butyral (PVB)
Polyvinyl chloride (PVC)
Styrene-acrylonitrile (SAN)
Styrene-butadiene (SBR)
Urea-formaldehyde

ZONE 2

Acetal
Acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS)
Chlorinated polyether
Ethyl cellulose (EC)
Ethylene vinyl acetate copolymer (EVA)
Furan
Ionomer
Phenoxy
Polyamides
Polycarbonate (PC)
Polyethylene-high density (HDPE)
Polyethylene, cross-linked
Polyethylene terephthalate (PETP)
Polypropylene (PP)
Polyvinylidene chloride
Urethane

ZONE 3

Polymonochlorotrifluoroethylene (CTFE)
Vinylidene fluoride

ZONE 4

Alkyd
Fluorinated ethylene propylene (FEP)
Melamine-formaldehyde
Phenol-furfural
Polyphenylene oxide (PPO)
Polysulfone

ZONE 5

Acrylic (thermoset)
Diallyl phthalate (DAP)
Epoxy
Phenol-formaldehyde
Polyester
Polytetrafluoroethylene (TFE)

ZONE 6

Parylene
Polybenzimidazole (PBI)
Polyphenylene
Silicone

ZONE 7

Polyamide-imide
Polyimide
S.A.P.

ZONE 8

Plastics now being developed using intrinsically rigid linear macromolecules principle rather than usual crystallization and crosslinking principles.

열경화성 C-형 폴리이미드

초기에 주로 제조된 것으로 Du Pont², Westinghouse³ 등에서 앞 페이지에 나타난 식과 같이 가공이 용이한 중간체인 polyamic acid(PAA)를 만든 다음 후중합-고리화에 의해 만들어진 폴리

Table 1. Solvents for Prepolymer Synthesis

<i>N,N</i> -Dimethyl-formamide (DMF)	<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidone (NMP)
<i>N,N</i> -Dimethyl-acetamide (DMAC)	Pyridine
<i>N,N</i> -Dimethyl-methoxyacetamide	Dimethyl sulphone
<i>N</i> -Methyl-caprolactam	Hexamethyl-phosphoramide (HMP)
Dimethyl sulphoxide(DMSO)	Tetramethylene sulphone (TMS)
<i>m</i> -Cresol	<i>N</i> -Acetyl-2-pyrrolidone

Table 2. Typical Diamine Precursors for C-Type Aromatic Polyimides

Structure (R)	Name (abbreviation)
	<i>m</i> -or <i>p</i> -Phenylenediamine (MPD or PPD)
	1,5-Diaminonaphthalene
	<i>m</i> - or <i>p</i> -Xylylenediamine
	4,4'-Diaminodiphenyl ether (DAPE)
	4,4'-Diaminodiphenyl methane (DADM)
	4,4'-Diaminodiphenyl sulphide (TDA) (thiodianiline)
	4,4'-Diaminodiphenylsulphone
	2,2-Bis(4-aminophenyl)propane
	2,2-Bis(4-aminophenyl)hexafluoropropane
	1,3-Bis(3-aminophenyl)hexafluoropropane

이미드가 그 보기들이다(Scheme 1). 여러가지 화합물이 단량체로 사용될 수 있으나 방향족의 이무수산과 디아민과의 반응이 가장 보편적인 것이다.⁴

PAA제조는 용액중합으로 Table 1의 용매가 사용되며 이때 사용될 수 있는 이무수산과 디아민의 보기를 Table 2와 3에 주었다. 폴리이미드의 최적성질을 위하여 높은 분자량의 PAA가 필요하며 따라서 단량체의 순도와 물비, 농도, 용매 등이 중요한 인자가 된다.⁵ 그리고 PAA가 가수분해 됨에 따라 점도가 크게 감소되므로 PAA의 카르복시기를 보호하여 안정성을 증가시키는 것이 필요하다.⁶

후중합-고리화에 의해 PAA를 이미드화하는 방법으로 열반응과 화학변환이 있다.⁷ 구조의 변화를 IR로 확인할 수 있으며⁴ 그 보기를 Fig 2와 3에 주었다.

Table 3. Typical Dianhydride Precursors for C-Type Aromatic Polyimides

Structure (A)	Name (abbreviation)
	Pyromellitic dianhydride(PMDA)
	3,3',4,4'-Benzophenone tetracarboxylic dianhydride (BTDA)
	Bis(3,4-dicarboxyphenyl) ether dianhydride (DEDA)
	2,2-Bis(3,4-dicarboxyphenyl) hexafluoropropane dianhydride (HFDA)
	1,3-Bis(3,4-carboxyphenyl) hexafluoropropane dianhydride (DBDA)
	3,3',4,4'-Biphenyltetracarboxylic dianhydride and 2,2',3,3'-isomer
	2,3,6,7-Naphthalenetetracarboxylic dianhydride and 1,2,5,6-isomer

PAA의 안정성과 가공성을 고려하여 디아민을 디에스테르/디카르복시실⁸ 또는 디에스테르/이염화산⁹과 반응시키는 방법도 있다. 그리고 디아민

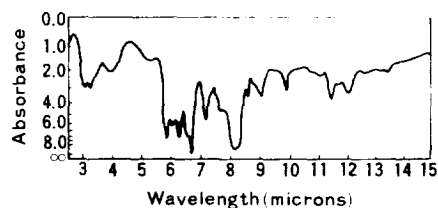


Fig. 2. Infrared spectrum of polyimide film (polyamic acid from 4,4'-diaminodiphenyl ether and pyromellitic dianhydride), 0.1 mil thick, dried 2 hr at 80°C.

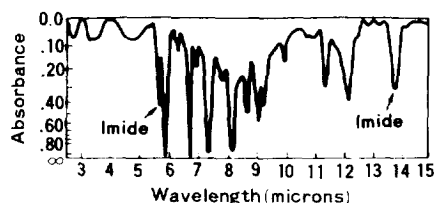


Fig. 3. Infrared spectrum of 0.1 mil polyimide film (poly[N,N'-(p,p'-oxydiphenylene) pyromellitimide]). The film was heated to 300°C over a period of 45 min, then held at 300°C for 1 hr.

과 디티오부수산을 사용하면 중간체를 거치지 않고 바로 폴리이미드를 얻을 수 있으며¹⁰ 이무수산을 디이소시아네이트와 반응시키면 CO₂가 생성되면서 단일단계로 폴리이미드가 생성된다.¹¹

현재 상품화되어 있는 여러가지 열경화성 폴리이미드를 Table 4에 보였다.

열가소성 C-형 폴리이미드

앞에서 얘기한 것과 같은 방법으로 제조되며 화학구조를 보완하여 끓는점이 낮은 용매에 녹거나 비교적 낮은 온도에서 용융될 수 있도록 한 것이다.

반드시 용융성이 아니나 가용성인 폴리이미드는 반복 단위에 큰 치환기를 가진 것이 있으며¹² 또 주사슬에 유연성을 가진 기를 도입한 보기로는 실리콘이나 인을 가진 공중합체가 있다.¹³ 그러나 가공성을 증가시키면 열산화안정성이 감소하게 되며 이러한 약점을 보완하기 위하여 플루오르를 가진 폴리이미드가 제조되었고,¹⁴ 이렇게 하여 열산화안정성을 감소시키지 않고 가공성이 좋으며 용해성을 가진 폴리이미드를 얻게 되었다 (Scheme 2).

Table 4. Commercially Available C-Type Thermoset Resins

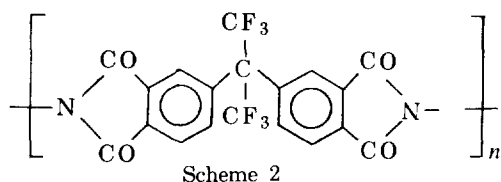
Name	Manufacturer /supplier	Form	Chemistry
Kapton ^{a,b}	DuPont	Film	PMDA/DAPE
Vespel	DuPont	Sintered parts	PMDA/DAPE
Pyralin ^{a,c}	DuPont	Solution, glass fabric/roving	PMDA/DAPE
Pyre-ML		prepregs, coatings	
Skybond 700 ^{a,c}	Monsanto	Solution	BTDA(diacid/diester)/MPD
Series			
FM-34 ^c	Cyanamid	Primer solution ; adhesive (glass cloth carrier)	BTDA(diacid/diester)/MPD
Meldin PI ^{a,c}	Dixon	Moldings and parts	BTDA(diacid/diester)MPD
QX-13 ^{c,d}	ICI	Glass-, carbon-, and asbestos- reinforced prepregs	PMDA-BTDA/diacetylated DADM
Nolimid A380 ^{c,d}	Rhone-Poulenc	Primer solution ; adhesive (glass cloth carrier)	A-B Benzhydrol monomer (V)

^a More than one grade supplied.

^b Available as the polyimide.

^c Available as PAA, substituted PAA or monomeric reactants.

^d No longer marketed.



이때 여러 종류의 디아민이 사용될 수 있으며 그 구조에 따른 폴리이미드의 T_g 를 Table 5에 나타내었다. 전형적인 이무수산을 디아민의 입체이성체 m , m' 또는 m,p 와 반응시키면 T_g 는 크게 감

Table 5. T_g 's of Aromatic Polyimides of Structure in Scheme 2

R	$[\eta]_{inh}$ (dl/g)	$T_g(^{\circ}C)$
	0.35	229
	0.46	285
	0.35	283
	0.38	291
	0.41	297
	0.35	326
	0.31	336
	0.40	337
	0.64	365

소하나 열산화안정성은 거의 변하지 않는 폴리이미드를 얻을 수 있으며¹⁵ 두가지 이상의 m -디아민을 사용한 공중합체도 열가소성을 가지고 있다.¹⁶

이미드가 아닌 다른 헤테로 방향족기가 포함된 것도 개발되어 있으며 그 대표적인 것이 Hitachi사의 PIQ이다.¹⁷ 이외에도 아마이드, 에스테르, 에테르 기를 가진 폴리아미드이미드,¹⁸ 폴리에스테르이미드,¹⁹ 폴리에테르이미드²⁰ 등이 있으며 특히 폴리에테르이미드는 G. E.에서 Ultem이라는 상품명으로 제조되고 있다.

현재 시판되고 있는 열가소성 C-형 폴리이미드의 보기를 Table 6에 주었다.

A-형 폴리이미드

탄소섬유, 붕소섬유, Kevlar 등과 같은 고강도섬유가 개발되어 복합재료의 새로운 장이 열렸으며, 복합재료의 고온에서의 이용이 요구되나 축합형 폴리이미드의 가공성 때문에 제약을 받게되었다.

이런 문제를 해결하기 위하여 말단기가 불포화기인 이미드 분자를 중합/경화하는 부가형 폴리

Table 6. Commercially Available C-Type Thermoplastics

Name	Manufacturer /supplier	Available form	Chemistry
NR-150 ^{a,b}	Dupont Fiberite, Hexcel	Solution : glass- and carbon tape prepreg	HFDE/aromatic diamines
PI-2080 ^{a,b}	Upjohn Co.	Solution : molding resin	BTDA/mixed di-isocyanates
Torlon ^{a,c}	Amoco LNP Corp.	Molding resins, glass, carbon, PTFE reinforced	TMA (or derivative)/ aromatic diamine
AI ^{a,c}	Amoco	Solution	TMA (or derivative)/ aromatic diamine
Kerimid 500 ^{a,c}	Rhone-Poulenc	Solution : adhesive, varnish,	TMA (or derivative)/ aromatic diamine
Kermel ^c	Rhone-Poulenc	Fiber	TMA (or derivative)/ aromatic diamine
Rhodefтал ^{a,c}	Rhone-Poulenc	Solution : varnish	TMA (or derivative)/ aromatic diamine
Terebec ^d	Dr. Beck Co.	Solution	TMA/MDA/hydroxy- terminated polyester
Isomid ^d	Schenectady	Solution	

^a Several grades available.

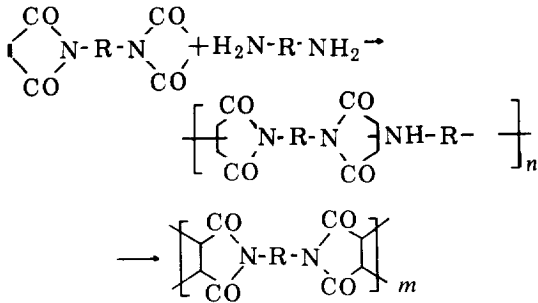
^b Polyimide.

^c Poly(amide-imide).

^d Poly(ester-imide).

드가 개발되었다.

비스말레이미드의 중합²¹ 및 공중합²² 등이 알려져 있으나 보다 중요한 것은 비스말레이미드와 방향족 디아민의 반응으로 Michael 부가반응에 의한 선형 중합체의 생성과 그 가교결합의 두단계 반응으로 진행된다(Scheme 3).^{23, 24} 이외에 말단기가 노르보르닐렌인 경우²⁵와 아세



Scheme 3.

Table 7. Commercially Available A-Type Thermosets

Name	Manufacturer /supplier	Avaiable form	Chemistry
Kinel 500 ^a	Rhone-Poulenc (Rhodia)	Molding resins	Polybismaleimides (PABMs)
Kerimid ^a	Rhone-Poulenc (Rhodia)	Filament winding and laminating resins	Polybismaleimides (PABMs)
F-178	Hexcel Corp.	Filament winding and laminating resins	Polybismaleimides (PABMs)
P13N ^g P105A ^g	Ciba-Geigy Co.	Resin solution (40% solids in DMF) Molding powder	BTDA/NA/DADM
PMR-15	NASA-LEWIS Fiberite Corp. ^b Ferro Composites ^c Hexcel ^d	Solution : glass, carbon, and quartz fiber and fabric reinforced prepreg	BTDE/NE/DADM
LARC-160	NASA-LEWIS US Polymeric Fiberite Corp. ^e Hexcel ^f	Solution : Carbon fabric reinforced prepreg	BTDE/NE/Jeffamine AP22
HR-600	Gulf Oil Chemicals Co.	Molding resin : glass and carbon fiber reinforced	Acetylene terminated imide oligomer

^a Various grades available.

^b HMF-1133/66A carbon fiber reinforced prepreg.

^c CPI-2237/7781 fiber reinforced prepreg.

^d GRX-574 carbon fiber prepreg.

틸렌인 것²⁶도 있다.

그러나 무엇보다 가장 효과적인 방법은 단량체인 반응물의 중합을 이용하는 소위 PMR polymerization of monomeric reactants)법으로²⁷ 말단기를 가진 프리폴리머를 사용하는 대신 끓는점이 낮은 알코올에 단량체의 혼합물을 녹인 다음 보강섬유에 침적시켜 높은 온도로 중합시킨다. 이렇게 하여 1세대 수지인 PMR-15,²⁷ LARC-160²⁸ 등과 2세대 수지인 PMR-11²⁹ 등이 개발되었다. Table 7에 상품화되어 있는 A-형 열경화성 폴리이미드를 나열하였다.

성 질

Tg는 폴리이미드의 열가소성, 가소성 등의 성

질을 좌우하는 주된 인자로서 유연한 결합을 가진 디아민을 사용하여 개량할 수 있으나,³⁰ 이무수산에 결합되어 있는 유연성 기의 작용이 보다 더 뚜렷하다.³¹

내열성 중합체로 사용되는 폴리이미드의 가장 요구되는 성질은 열 및 열산화 안정성으로 여러 가지 종류에 따라 공기중에서 두시간 동안에 감소한 무게를 온도에 대해 조사하여 Fig. 4에 주었다.³² 그림에서 알 수 있듯이 축합형 폴리이미드의 열안정성이 가장 뛰어나나 그 구조에 따라 변하게 된다.³³

열안정성을 등온무게 감소로 나타낼 수 있으며³⁴ 그 구조에 따라 무게감소가 달라지는 것을 Fig. 5에서 볼 수 있다. 또 불활성기체나 산소의 존재에 따라 열안정성이 크게 달라지는 것을 Fig. 6에서 알 수 있다.

폴리이미드의 열분해를 TGA로 조사할 수도

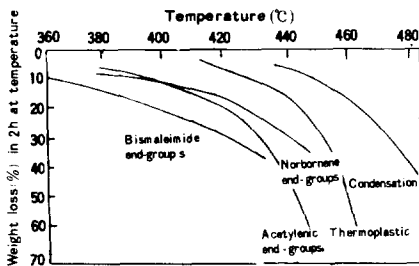


Fig. 4. Comparison of thermal stability in air of different types of polyimide.

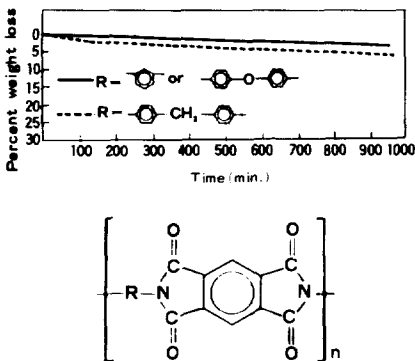


Fig. 5. Isothermal weight loss of at 450°C in helium.

있으며 PMDA와 DAPE에서 얻은 폴리이미드는 420°C 이상에서 휘발을 시작하며 Fig. 7과 8에 나타낸 바와 같이 산소가 존재하는 경우가 진공에서의 것보다 낮은 온도에서 분해되어 휘발이 보다 크게 일어난다.³⁵ 그리고 열분해의 활성화에너지가 공기 중에서 33kcal/mole, 진공에서는 74 kcal/mole의 값을 가진다.³⁶

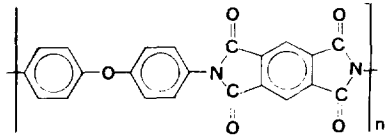
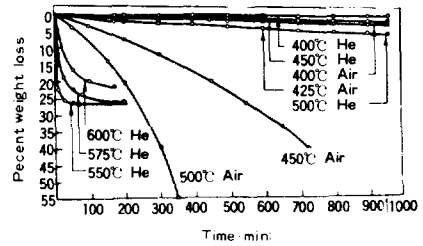


Table 8. Time Required for Elongation at Break of Kapton H Film to Fall from 70% to 1%

Temperature (°C)	Inert atmosphere	Oxidizing atmosphere
250	—	8 years
275	—	1 year
300	—	3 months
350	1 year	6 days
375	2 months	2 days
400	2 weeks	12 hours
425	3.5 days	5 hours
450	22 hours	2 hours

대표적 폴리이미드인 Du Pont의 Kapton H film의 파괴신장율을 나타낸 Table 8을 보면 그 열안정성을 짐작할 수 있으며 또 이 필름을 아주 좋은 전기적 성질을 가지고 있다.

보강하지 않은 축합형 및 부가형 폴리이미드의 역학 성질을 각각 Table 9와 10에 주었는데 여기에서 알 수 있듯이 부가형은 비교적 낮은 장력과 파괴인장율을 가지나 축합형은 높은 압축강도와 압축율을 나타내고 아세틸렌 말단기의 것은 높은 유연율을, 열가소성의 것은 높은 유연강도와 장력율을 가지고 있다.³⁷

용 도

폴리이미드가 초기에는 고온에서 오랫동안 견딜 수 있는 물질이 필요한 우주항공산업과 전자산업에 주로 이용되었으나 칩수안정성, 내약품성, 내산화성, 역학 성질 등이 뛰어나 보다 그 용도가 확장되었다. 다만 고가인 것이 문제이다.

필 림

항공기의 전선이나 케이블의 피복 또는 절연막과 같이 필름형태로 사용되는 대표적인 폴리이미드로 Du Pont의 Kapton이 있으며 폴리이미드 자체의 필름인 H-형과 플루오르화시킨 에틸렌-프로필렌 수지의 막을 코팅하여 열불합성과 내약품성을 가지도록 만든 F-형이 시판되고 있다. 그리고 낮은 유전상수, 가공용이성, 높은 열안정성 등을 이용하여 전자공업에서 절연막으로 많이

Table 9. Comparison of Unreinforced Polyimide Properties

Property	Temperature(°C)	Condensation	Thermoplastic	
			Type 1 (NR150)	Type 2 (2080)
Tensile strength (MPa)	25	76-100	110	118
	260	—	—	30
	288	—	—	28
	300	33-43	—	—
Tensile modulus (GPa)	316	—	31	—
	25	3.10-3.35	4.00-4.66	1.30
	260	—	—	—
	288	—	—	0.67
Compressive strength (MPa)	300	1.90-2.07	—	—
	316	—	1.04	—
	25	253-310	—	206
	300	128-133	—	—
Compressive modulus (GPa)	25	3.93	—	2.04
	300	1.90	—	—
Flexural strength (MPa)	25	107-128	117	119
	200	—	—	124
	250	—	—	55
	288	—	—	35
Flexural modulus (GPa)	300	58-72	—	—
	25	3.03-3.17	3.80-4.17	3.32
	200	—	2.42	2.00
	250	—	1.93	1.59
Impact strength (J/cm Izod notched)	288	—	1.66	1.11
	300	1.79-1.89	—	—
	0.38-0.76	0.43	0.38	
	25	5-8	6	10
Elongation at break (%)	300	3	[316°C] 65	
	357	—	270-280	
	Heat distortion temperature(°C)			
	Water pick-up (% in 24 hours)	0.32	—	0.6

사용되고 있다.¹⁷

성형 수치

성형용 폴리이미드로는 Du Pont에서 개발한 Vespel이 대표적인 것으로 여러가지 충전제를 포함한 제품들이 있으며, 이외의 성형분말로 열가소

Table 10. Comparison of Unreinforced Polyimide Properties

Property	Temperature(°C)	Addition		
		Norborn-ene/PMR	Bismale-imide	Acetylenic
Tensile strength (MPa)	25	48—83	48—59	83
	260	39	—	—
Tensile modulus (GPa)	25	3.80	—	3.93
	260	2.39	—	—
Compressive strength (MPa)	25	255	197	173
	25	2.89	—	—
Compressive modulus (GPa)	25	2.89	—	—
	25	76	128	131
Flexural strength (MPa)	200	—	83	—
	250	48	57	—
	260	41—55	—	—
	288	35—41	—	—
	316	—	—	29
Flexural modulus (GPa)	25	3.17—3.38	3.80	4.49
	200	—	3.17	—
	250	2.17	2.76	—
	260	2.07—2.28	—	—
	288	1.93—2.07	—	—
Elongation at break(%)	25	1.4—2.5	<1	2
	260	1.8	—	—
Heat distortion temperature (°C)		>300	—	195—210
Water pickup (% in 24 hours)		0.4	—	[1000 hours]
				<1

성 폴리이미드 (Upjohn의 PI 2080), 부가형 폴리이미드(Rhone-Poulenc의 Kinel), 폴리아미드 이미드(Amoco의 Torlon) 등이 있다. 사출성형용 폴리이미드가 Rohm and Haas에서 Kamax³⁸란 이름으로 상품화되어 있고, 노르보르넨 말단기를 가진 프리폴리머가 Ciba-Geigy에서 P13N으로 생산되고 있다.

전선에나멜

전선피복용 에나멜로 폴리이미드, 폴리아미드

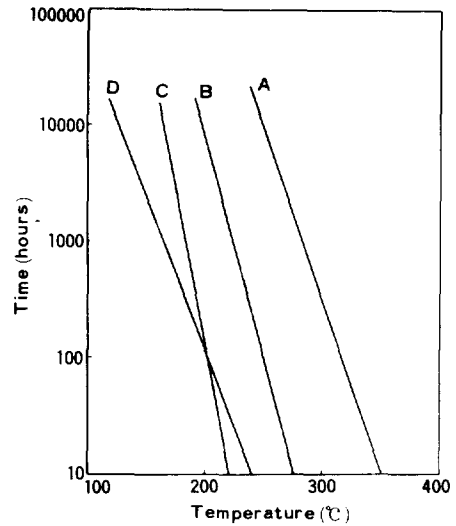


Fig. 9. Comparison of service life of wire-coating enamels (ASTM D2307). (A) polyimide; (B) polyesterimide; (C) polyester; (D) poly(vinylformal).

이미드, 폴리에스테르이미드 등이 사용되고 있는데 그 수명은 Fig. 9에 나타나 있다.³⁹

접착제

축합형, 부가형 및 열가소성 폴리이미드와 폴리아미드이미드가 모두 금속-금속 접착제로 사용될 수 있으며,⁴⁰ 이중 축합형 폴리이미드 접착제의 경우에는 용매가 접착결합에 큰 영향을 준다.⁴¹ 최초의 폴리이미드 접착제는 축합형인 American Cyanamide의 FM-34가 있었으나 여러가지 단점을 가져서 열가소성 폴리이미드 접착제가 개발되어 Du Pont의 NR-150A2G, NR-150B2G, NR-056X 등이 제조되었다. 그리고 아미드이미드 접착제로는 Amoco의 AI-1030, AI-1137과 Rhone-Poulenc의 Kerimed 500 등이 있다.

복합재

최근에 이 분야가 폴리이미드의 가장 활발한 영역으로 되어 있으며 특히 보강재로 탄소섬유를 사용한 복합재의 연구가 활발하여³⁷ Skybond, Pyralin과 같은 축합형과 PMR과 같은 부가형의 폴리이미드가 많이 시판되고 있다. 또 폴리아미드 이미드도 복합재에 이용되기도 한다.

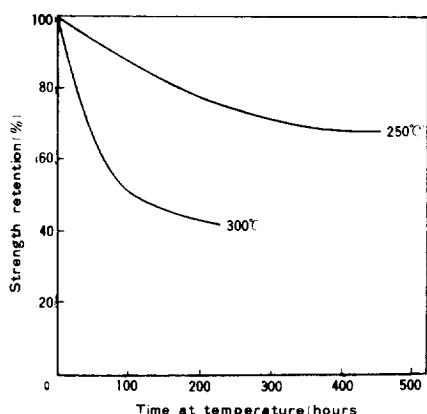


Fig. 10. Strength retention of polyimide fibers as a function of time at temperature.

발포물

Monsanto에서 Skybond를 기본으로 한 RI-7271의 분말 발포재료가 개발되어 있으며 이 분말을 가열하여 만든 발포물은 아주 낮은 불꽃전달 및 연기발생과 같은 특성을 가지고 있다. 그리고 ICI의 QX-13, International Harvester의 Solimide등이 같은 목적으로 시판되고 있다.

섬유

폴리이미드 섬유를 만드는 노력도 진행되어 Upjohn의 PI 2080을 습식방사하여 섬유를 얻었으며 이 섬유는 Fig 10에서 볼 수 있듯이 내열성이 크다. 최근에는 Dow Chemical에서도 폴리이미드 섬유를 제조하고 있다.⁴²

맺음말

이상에서 폴리이미드의 제조법과 그 종류, 성질 및 용도 등을 간단히 논하였다. 폴리이미드는 범용이 아닌 특수엔지니어링 플라스틱의 일원으로 그 수요량이 급격히 증가하고 있는 물질로써⁴³ 뛰어난 성질 때문에 신소재로 큰 각광을 받고 있다.

첨단의 기술로 된 신소재의 한 종류인 폴리이미드와 그 유도체의 생산기술과 연구의 필요성이 점점 부각되는 시점에서 이 분야의 연구와 개발

에 본 총론이 조금이라도 도움이 되었으면 한다.

참고문헌

1. P.E. Cassidy, "Thermally Stable Polymers," Marcel Dekker, New York, 1980.
2. U.S. Patent, 3,179,631 and 3,179,633(1965).
3. L.W. Frost and I. Kesse, *J. Appl. Polym. Sci.*, **8**, 1039(1964).
4. C.E. Sroog, A.L. Endrey, S.V. Abramo, C. E. Berr, W.M. Edwards, and K.L. Olivier, *J. Polym. Sci.*, **A3**, 1373(1965).
5. R.A. Dine-Hart and W.W. Wright, *J. Appl. Polym. Sci.*, **11**, 609(1967).
6. P. Delvigs, L. C. Hsu, and T. Serafini, *J. Polym. Sci.*, **B8**, 29(1970).
7. C.E. Sroog, *J. Polym. Sci.*, **C16**, 1191(1967).
8. French Patent 1,360, 488(1963).
9. French Patent 1,399, 077(1965).
10. Y. Imai and K. Kojima, *J. Polym. Sci.*, **A1**, 2091(1972).
11. U.S. Patent 3,708,457(1973).
12. G.I. Timofeyeva, S.A. Pavlova, G.M. Ts-eitlin, V.I. Azevov, V.I. Skoortsova, and V. V. Korshak, *Polymer Sci., U.S.S.R.*, **13**, 2637(1971).
13. U.S. Patent 3,736,290(1972).
14. H.H. Gibbs and C.V. Breder, *Polymer Preprints*, **15**, 775(1974).
15. U.S. Patent 4,094,862(1978).
16. U.S. Patent 4,094,864(1978).
17. E.D. Feit and C.W. Wilkins (ed.), "Polymer Materials for Electronic Applications", ACS Symposium Series 184, American Chemical Society, Washington, 1982.
18. F. Hayano and K. Komoto, *J. Polym. Sci.*, **A1**, **10**, 1263(1972).
19. U.S. Patent 3,377,321(1968).
20. U.S. Patent 3,838, 097(1974).

21. H.D. Stenzenberger, *Appl. Polym. Symp.*, **22**, 77 (1973) ; **31**, 91(1977).
22. F.W. Harris and S.O. Narris, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **11**, 2143(1973).
23. T.V. Sheremeteva, *J. Polymer Sci.*, **C5**, 1631(1967).
24. M.A.J. Mallet, *Mod. Plast.*, **50**, 78(1975).
25. T.T. Serafini and P. Delvigs, *Appl. Polym. Symp.*, **22**, 89(1973).
26. M.D. Sefcik, E.O. Stejskal, R.A. Mckay, and J. Schaefer, *Macromolecules*, **12**, 423(1979).
27. T.T. Serafini, P. Delvigs, and G.R. Lightsey, *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 965(1972).
28. T.L. St. Coair and R.A. Jewell, 23rd Nat. SAMPE Symp., **23**, 520(1978).
29. W.E. Winters and P.J. Cavano, 10th Nat. SAMPE Tech. Conf. **10**, 661(1978).
30. J.K. Gillham and H.C. Gillham, *Polym. Eng. Sci.*, **13**, 447(1973).
31. H.H. Gibbs and C.V. Breder, *Polym. Preprints*, **15**, 775(1974).
32. N. Grassie (ed), "Development in Polymer Degradation-3", Applied Science Publishers, London, 1981.
33. R.A. Dine-Hart and W.W. Wright, *Makromol. Chem.*, **153**, 237(1972).
34. W.L. Wallach, *J. Polym. Sci.*, **A2**, **5**, 653(1976).
35. S.D. Bruck, *Polymer Preprints*, **5**, 148(1964).
36. S.D. Bruck, *Polymer*, **6**, 49(1965).
37. J.P. Critchley and W.W. Wright, *Rev. High Temp. Mater.*, **4**, 107(1979).
38. initial. Anon, *Plast. Technol.* **25**, 23 (1979).
39. W. Grunsteidl, *Kunststoff*, **58**, 739(1968).
40. J.L. Cotter, *Rev. High Temp. Mater.*, **3**, 277 (1978).
41. J. St. Clair and D.J. Progar, *Polymer Preprints*, **16**, 538(1975).
42. M.S. Reisch, *C&EN. p*, **10**, Feb.2, 1987.
43. *Polymer (Korea)*, **11**, 170(1987).