

폴리이미드의 제조 및 성질에 관한 연구 ; I. PMDA계 폴리이미드의 열이미드화 조건

이 동 호 · 손 인 현 · 박 중 곤* · 하 기 룡**

경북대학교 고분자공학과 · *경북대학교 화학공학과 · **계명대학교 화학공학과
(1988년 10월 12일 접수)

Studies on the Synthesis and Properties of Polyimides ; I. Conditions of Thermal Imidization of PMDA-Polyimides

Dong-Ho Lee, In-Hun Son, Joong-Gon Park,* Ki-Ryong Ha**

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

**Department of Chemical Engineering, College of Engineering Kyungpook National University,
Taegu 702-701, Korea*

***Department of Chemical Engineering, Engineering College, Keimyung University,
Taegu 705-024, Korea*

(Received October 12, 1988)

요 약 : Pyromellitic dianhydride와 몇가지 diamine을 N-methyl-2-pyrrolidone 또는 N,N-dimethylacetamide 용매에서 반응시켜 polyamic acid용액을 합성한 다음 필름으로 casting 하여 이를 전기로에서 열이미드화시켜 폴리이미드를 제조하였다. 이때 열이미드화의 조건 즉 환경, 온도, 시간, 그리고 필름의 두께 등이 이미드화도에 미치는 영향을 조사하였다. 그 결과 이미드화도는 공기중에서 보다 질소기류나 진공하에서 크게 나타났으며 필름의 두께가 얇을수록 이미드화 속도는 느리지만 평형에 도달한 후의 이미드화도는 비슷한 값을 나타내었다. 또 일정한 온도에서 일정시간이 지나면 더 이상 이미드화가 일어나지 않게 되며 온도가 증가할수록 이미드화가 더 많이 되었다. 그리고 단계적으로 온도를 증가시킴으로써 매끈한 필름을 만들 수 있었으며 진공도는 이미드화도에 큰 영향을 주지 않았다. 제조된 폴리이미드 필름은 상품화된 Kapton-H 필름과 비슷한 열안정성을 가진다는것을 확인하였다.

Abstract : Polyamic acid solution was prepared by the reaction of pyromellitic dianhydride and various aromatic diamines in a highly polar solvent, such as N-methyl-2-pyrrolidone or N,N-dimethylacetamide. And polyimide film was obtained by the thermal imidization of casted polyamic acid film in the electric furnace. Effect of thermal imidization conditions i.e, environment, temperature, time and thickness of film on the degree of imidization were investigated. With these studies, the degree of imidization in nitrogen flow or vacuum was found to be higher than that in air. The thinner film showed lower rate of imidization initially but the similar degree of imidization after the degree of imidization was leveled off. The higher temperature gave the higher degree of imidization but the stepwise heating

imidization was considered to be better for smooth film formation. The degree of imidization was not affected by the extent of vacuum during thermal imidization. The thermal stability of obtained polyimide film was compared to that of commercial Kapton-H film.

서 론

최근 내열성, 전기절연성등 우수한 물성을 가진 폴리이미드(PI)에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있으며 우주항공산업, 전기전자산업, 자동차 산업등에 그 용도가 증가되고 있다.¹ 일반적으로 PI는 축합(condensation) 반응이나 부가(addition) 반응으로 얻어질 수 있으며 그 방법에 따라 얻어진 PI를 각각 C-형,^{2,3} A-형⁴ PI라고 부른다. 또 C-형 PI는 불용, 불용(insoluble, infusible)인 열경화성수지⁵와 가용, 가용(soluble, fusible)인 열가소성수지⁶로 나누어진다.

C-형 PI는 아래와 같은 반응에 의해 제조되며⁷ A 및 R의 종류에 따라서 여러 종류의 PI가 가능하다.⁸ 이렇게 제조된 열경화성 PI는 내열성이 우수하지만 가공성이 좋지않아 고분자 주사슬에 -O-, -CH₂-, -CO-, -C(CH₃)₂- 등과 같은 결합을 포함시켜 가공성을 개선한 것이 열가소성 PI이다. 이때 일반적으로 열이나 화학적 방법에 의해 두번째 단계인 이미드화를 일으킬 수 있다.^{9,10}

이러한 PI의 합성에 있어서 이미드화 반응이 PI의 물성에 커다란 영향을 미치게 되며 이미드화 또한 그의 열안정성등에 중요한 인자로 작용하게 된다. 따라서 열이미드화 반응에 있어서 이미드화도에 영향을 미치는 여러 인자를 조사 연구하는 것이 본 연구의 목적이라 하겠다.

본 연구에서는 대표적인 열경화성 PI의 원료인 pyromellitic dianhydride (PMDA)와 4,4'-diaminodiphenylether(ODA) 혹은 benzidine(BZI)을 *N*-methyl-2-pyrrolidone(NMP)이나 *N,N*-dimethylacetamide(DMAc)에서 축합중합시켜 얻은 polyamic acid(PAA) 필름을 열이미드화 시킬때에 이미드화 환경, 온도, 시간 그리고 필름의 두께 등이 이미드화도에 미치는 영향을 조사하고 제조된 PI의 열안정성을 비교 검토하였다.

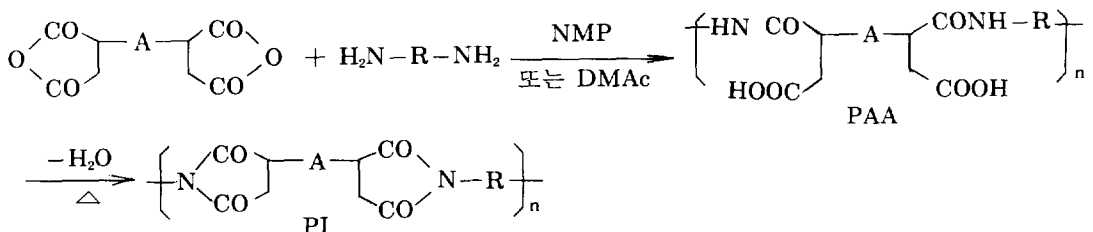
실 험

시 약

본 실험에 사용된 PMDA(Aldrich Chemical Co.), ODA(Aldrich Chemical Co.) 및 BZI(Fluka Chemical Co.)는 1급 시약을 그대로 사용하였으며 용매인 NMP(Aldrich Chemical Co.) 및 DMAc(Aldrich Chemical Co.)는 5Å 분자체(Wako Chemical Co.)로 수분을 제거하여¹¹ 사용하였다.

PAA 합성 및 필름 Casting

질소가 충전된 유리병속에 diamine을 넣고 용매를 주입하여 녹인 다음 같은 몰의 dianhydride를 넣고 상온에서 저어주면 순간적으로 점도가 증가되면서 PAA가 얻어지게 되는데⁹ 이때 고체 함량을 15wt% 정도로 조절하였다. 생성된 PAA는 용매에 녹게 되며 중합이 진행됨에 따라 색깔



이 진한 노랑색에서 연한 노랑색으로 변화였다. 이렇게 합성한 PAA용액을 유리판에 casting한 다음 70℃의 진공 건조기에서 용매를 제거하여 PAA 필름을 얻었다.

PAA 필름의 이미드화 반응

PAA 필름의 이미드화 반응은 전기로에서 행하였으며, 환경을 공기존재, 질소기류 및 진공 등으로 변화시키면서 이미드화되는 정도를 조사하였다. 이때 전기로속의 온도차이를 최소화하기 위하여 유리관 속에서 이미드화 시켰다.

분석기기

이미드화도는 FT-IR spectrophotometer (Viorad Digilab, FTS 20-80)를 사용하여 구하였으며, 열안정성은 TGA(DuPont Thermal Analyzer 1090) 곡선을 얻어 조사하였다.

결과 및 고찰

이미드화도의 조사

이미드화도는 FT-IR 흡수 스펙트럼으로 정량하였으며^{12,13} 대표적인 PAA 및 PI의 FT-IR 흡수 스펙트럼을 Fig. 1과 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 1의 PAA에서 볼수 있는 1689cm⁻¹ 및 1543cm⁻¹의 아마이드 흡수피이크가 이미드화된 경우의 Fig. 2에서는 사라지고 그 대신 1778cm⁻¹, 1378cm⁻¹ 및 725cm⁻¹에서 이미드 특성피이크가 나타났다.¹² 이로 미루어 보아 PAA가 PI로 되었음을 알

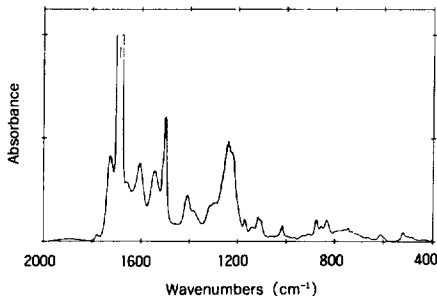


Fig. 1. FT-IR absorption spectrum of polyamic acid film, (PMDA+ODA).

수 있었다.

따라서 Fig. 2의 FT-IR스펙트럼에서 825cm⁻¹ 근처에 나타나는 방향족 =C-H 흡수피이크를 내부 표준피이크로 하여 725cm⁻¹ 근처에서 나타나는 이미드 흡수피이크와의 상대적인 강도의 비로 이미드화도를 구하였다.^{13,14}

이미드화 환경의 영향

PMDA 및 ODA를 NMP 용매에서 중합하여 얻은 PAA 필름을 150℃에서 이미드화 시킬때 이미드화 환경 즉 공기존재 및 질소기류하에서 시간에 따른 이미드화도의 변화를 조사하여 Fig. 3에 도시하였다.

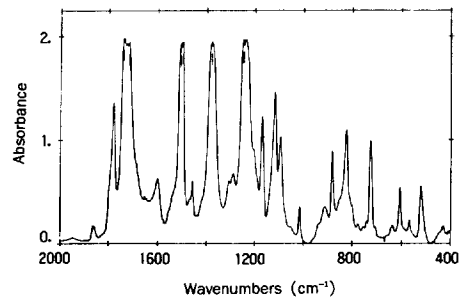


Fig. 2. FT-IR absorption spectrum of polyimide film, (PMDA+ODA).

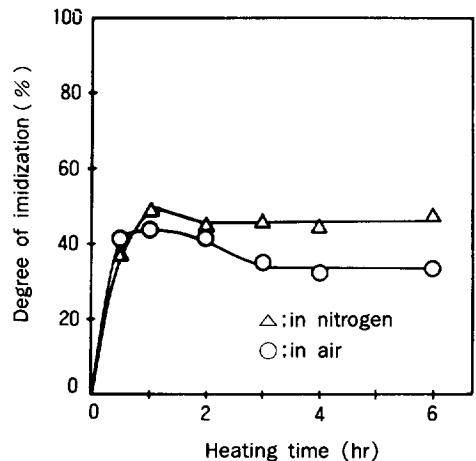


Fig. 3. Degree of imidization of PAA film versus heating time at 150°C. (PMDA+ODA, NMP).

그림에서 보는바와 같이 질소기류하에서 이미드화되는 정도가 공기중에서 보다 크게 나타났는데 이러한 현상은 질소기류하에서 생성물인 물이나 용매의 제거가 용이하게 되기 때문이라 추측되었다. 또 어느 정도의 시간이 지나면 더 이상 이미드화가 일어나지 않고 평형을 이룬다는 것을 알 수 있었다.

일반적으로 공기존재하에서 이미드화 시킨 필름은 이미드화도가 낮을 뿐만 아니라 산화에 의한 변색 및 분해가 수반되므로 불활성 기체의 존재하에서 이미드화 시키는 것이 효과적이라 하겠다. ODA 대신에 BZI를 사용한 경우 시간에 따른 이미드화도의 변화를 Fig. 4에 주었으며 ODA의 경우와 유사한 경향을 나타낸다는 것을 알았다.

위의 Fig. 3과 4를 비교해 보면 중합체의 구조에 따라 일정한 조건에서 일어나는 이미드화도가 변하게 되며 그 변화 정도는 질소기류하에서 보다 뚜렷하게 나타남을 알 수 있었다.

Fig. 5는 NMP 용매에서 중합된 PMDA-ODA 중합체를 진공하에서 이미드화 시킬때 진공도에 따른 이미드화도의 변화를 나타낸 것이다.

그림에서 보는 바와 같이 진공하에서의 이미드

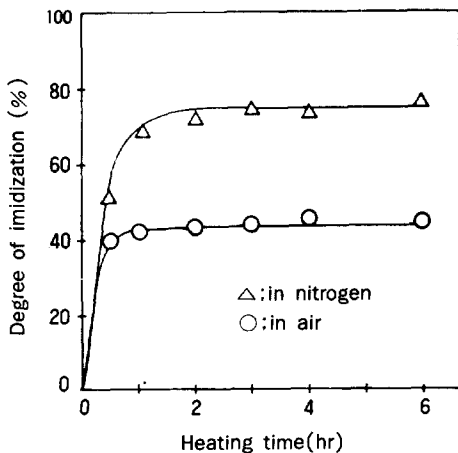


Fig. 4. Degree of imidization of PAA film versus heating time at 150°C (PMDA+BZI, NMP).

화도가 공기중에서의 것보다 조금 크게 나타났지만 측정된 범위내의 진공도의 변화에서는 이미드화도가 거의 같은 값을 나타내었다.

필름 두께의 영향

PMDA와 ODA를 DMAc용매에서 중합하여 얻은 PAA필름의 두께에 따른 이미드화도의 변화를 시간에 따라 구하여 Fig. 6에 도시하였다.

여기에서 필름의 두께가 두꺼울수록 초기의 이미드화 속도는 빠르지만 평형후의 이미드화도는 차이가 거의 없음을 알 수 있었다. 이러한 결과는 많은 용매를 함유하는 것이 분자사슬의 운동을 증가시키기 때문에 초기 반응속도가 더 크다는 Susko등의 보고¹⁵와 잘 일치한다고 하겠다.

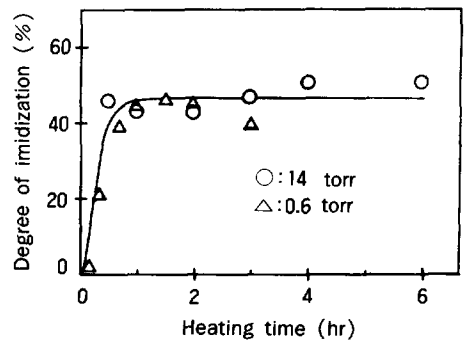


Fig. 5. Degree of imidization of PAA film versus heating time at 150°C in vacuum, (PMDA+ODA, NMP).

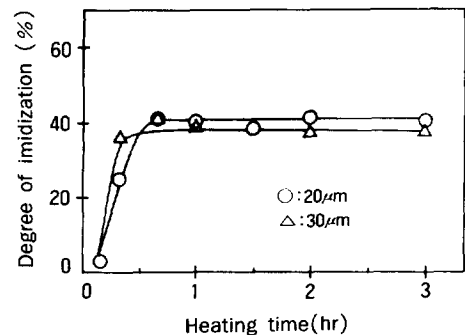


Fig. 6. Degree of imidization of PAA film with different thickness versus heating time at 150°C in vacuum, (PMDA+ODA, DMAc, 0.6 torr).

온도의 영향

Fig. 7은 PMDA와 ODA를 DMAc용매에서 중합하여 얻은 PAA필름을 0.6 torr의 진공하에서 각각 150℃, 200℃, 300℃에서 이미드화 시켰을때 시간에 따른 이미드화도의 변화를 나타낸 것이다.

여기에서 알 수 있듯이 이미드화 온도가 높을 수록 이미드화가 많이 진행되며 1시간 정도 가열 하면 평형에 도달하게 되어 300℃의 경우에는 거의 100% 이미드화 된 필름을 얻을 수 있었다. 이러한 결과는 PAA필름을 300℃에서 1시간동안 처리하면 완전한 이미드화가 일어나게 된다고 보고한 Kreuz등의 발표¹³와 잘 일치됨을 알 수 있었다. 그러나 이때 얻은 필름은 수축 및 주름이 생기며 그 정도는 처리온도가 높을수록 심하였다.

그리고 단계적 이미드화를 위하여 0.6 torr 진공하의 150℃에서 1시간 이미드화 시킨 것과 이를 다시 200℃에서 1시간 이미드화 된 것 및 300℃에서 다시 1시간 더 이미드화 시킨 필름의 이미드화도를 조사하여 그 변화를 Fig. 8에 주었다.

여기에서 단계적으로 이미드화 시킬때도 각 온도에서 평형에 도달한 이미드화도는 한 온도에서 이미드화 된 정도와 거의 같게 됨을 알 수 있었다. 이와 같이 단계적인 이미드화나 일정한 온도에

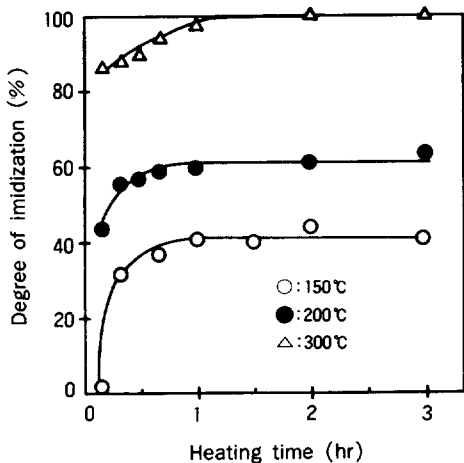


Fig. 7. Degree of imidization of PAA film versus heating time at various temperature in vacuum. (PMDA+ODA, DMAc, 0.6torr).

서 계속 이미드화 시킨 경우의 이미드화도는 거의 같은 값을 가지지만 필름속에 남아있는 용매의 갑작스런 증발로 인한 수축변형 및 주름을 방지할 수 있다는 점에서 단계적인 이미드화가 효과적이라 생각되었다.

PI 필름의 열안정성

PI 필름의 열안정성은 TGA측정으로 합성한 필름과 DuPont사에서 상품화된 Kapton-H 필름의 경우를 비교하였다.

0.6 torr의 진공하, 300℃에서 1시간동안 이미드화 시킨 필름(PEA-V300)의 TGA곡선을 Fig.9

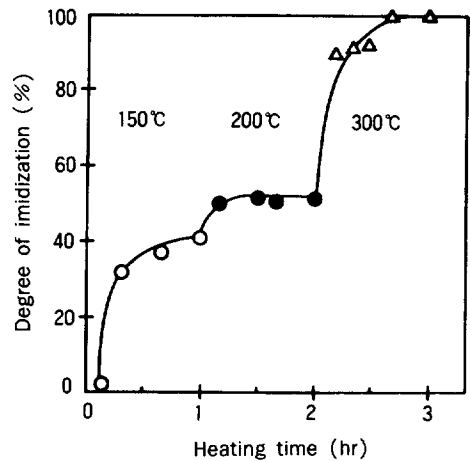


Fig. 8. Degree of imidization of PAA film with stepwise heating in vacuum. (PMDA+ODA, DMAc, 0.6torr).

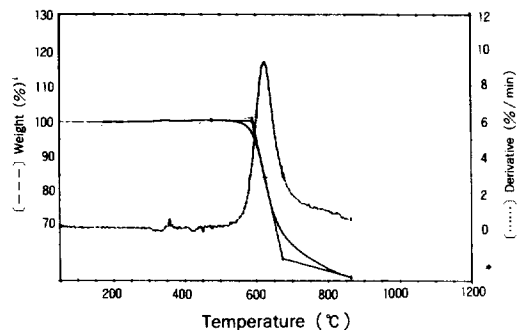


Fig. 9. TGA curve of PAA film after heating at 300℃ for 1 hour in vacuum.

참 고 문 헌

Table 1. TGA Curve Data of Polyimide Films

Sample Name	Degradation Starting Temp.(℃)	Maximum Degradation Temp.(℃)	% of Residues at 860℃
Kapton-H	588	615	56
PEA-V300	591	624	56
PEA-VS	584	620	55

temperature increment : 20℃ / min.

N₂ flow rate : 100ml / min.

에 주었다. 여기에서 알 수 있듯이 588℃ 근처에서 분해가 시작되어 624℃에서 최대분해속도를 나타내었고 860℃에서의 잔유물은 56%이었다.

그리고 150℃, 200℃ 및 300℃에서 각각 1시간씩 단계적으로 이미드화시킨 필름(PEA-VS)과 Kapton-H 필름에 대한 열안정성도 조사하여 그 결과를 Table 1에 나타내었다.

여기에서 보는 바와 같이 각 PI 필름의 분해시작 온도는 584℃~591℃로써 상당한 내열성을 가지고 있으며 최대분해 온도도 615℃~624℃로 나타나 600℃가 넘으면서 급속히 분해가 일어나는 것으로 나타났다. 또 860℃에서의 잔류량도 55~56% 정도 되는것으로 나타나 제조된 PI가 상품화된 제품과 비슷한 열안정성을 가지고 있다는 것을 확인할 수 있었다.

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

1. D. H. Lee, *Polymer(Korea)*, **11**, 206(1987).
2. E. I. DuPont de Nemours, French Patent No. 1,239,491 (1960).
3. L. W. Frost and I. Kesse, *J. Appl. Poly. Sci.*, **8**, 1039(1964).
4. R. C. P. Cubben, *Polymer*, **6**, 419(1965).
5. F. P. Darmory, *Adhes. Age*, **17**, 22(1974).
6. F. P. Darmory and M. Dibenedetto, U. S. Patent No. 3,705,869 (1972) : 3,338,748(1973).
7. G. Odian, "Principles of Polymerization", 2nd ed., p.153, Wiley-Interscience, New York, 1981.
8. C. E. Sroog, *Macromolecular Reviews*, **11**, 161(1976).
9. C. E. Sroog, A. L. Endrey, S. V. Abramo, C. E. Berr, M. W. Edwards, and K. L. Olivier, *J. Polym. Sci.*, **A3**, 1373(1965).
10. J. A. Kruez, U. S. Patent No. 3,541,1057 (1970).
11. D. W. Breck, "Zeolite : Molecular Sieves", p. 433, John Wiley and Sons, New York, 1974.
12. I. K. Varma, R. N. Goel, and D. S. Varma, *J. Polym. Sci., Poly. Chem. Ed.*, **17**, 703(1979).
13. J. A. Kreuz, A. L. Endrey, F. P. Gay, and C. E. Sroog, *J. Polym. Sci.*, **A-1**, **4**, 2607(1966).
14. K. L. Mittal, "Polyimides", Vol. 1, p. 429, Plenum Press, New York, 1984.
15. K. L. Mittal, "Polyimides", Vol. 1, p. 237, Plenum Press, New York, 1984.