

폴리이미드의 제조 및 성질에 관한 연구

3. 유연한 에테르 결합 구조의 폴리이미드

이 동 호 · 박 이 순 · 서 길 수* · 이 상 학 · 서 원 영

경북대학교 고분자공학과 · *영남대학교 화학공학과

(1990년 1월 17일 접수)

Studies on the Synthesis and Properties of Polyimides

3. Polyimides with Flexible Ether Linkages

Dong-Ho Lee, Lee-Soon Park, Kil-Soo Seo, Sang-Hak Lee, and Weon-Young Seo

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

*Department of Chemical Engineering, Youngnam University, Kyungsan, 714-749, Korea

(Received January 17, 1990)

요 약 : 몇 종류 폴리에테르이미드(PEI)들의 중합방법과 중합체의 구조 및 열적 성질에 대해 조사하였다. 폴리에테르이미드의 중합방법으로는 니트로 치환 반응과 폴리아믹산 중간체를 거쳐 열이미드화시키는 방법을 사용하였다. 니트로 치환 중합에 의해 생성된 PEI들의 고유점도는 0.13~0.43 (g/dl)의 값을 나타내었으며 유리전이 온도 (T_g)는 191~213°C의 범위에 분포하였다. 이들은 상품화된 Ultem의 T_g (213°C) 및 고유점도와 유사하였다. 또 불소원자를 포함하는 폴리이미드의 합성은 불소원자를 가진 diamine 단량체와 dianhydride로부터 폴리아믹산을 만든 후 이를 열이미드화하여 얻었다. 이와 같이 중합체내 불소원자, 이미드고리 및 유연한 에테르 결합을 동시에 가지는 폴리이미드들은 폴리에테르이미드들 보다 높은 열적 안정성을 나타내었다.

Abstract : Polyetherimides(PEI) were synthesized by two different methods and their structure-property relationship was studied. As for the synthetic methods, nitrodisplacement polymerization and thermal imidization via polyamic acid method were used. PEI samples made by nitrodisplacement had intrinsic viscosity values of 0.13~0.43(g/dl) and glass transition temperatures in the range of 191-213 C. Polyimides with trifluoromethyl groups were synthesized by first making polyamic acid intermediates from dianhydrides and diamine monomers containing trifluoromethyl groups followed by subsequent thermal imidization of polyamic acid intermediates. The polyimides with fluorine atoms, imide and flexible ether linkages in the same polymer had improved thermal stability compared to the polyetherimides.

서 론

폴리이미드는 고분자 주쇄내에 electron sink로서 작용할 수 있는 이미드고리를 가진 내열성 및 기계적 물성이 우수한 특수 엔지니어링 플라스틱의 하나이다. 일반적으로 폴리이미드(PI)는 주쇄의 구조에 따라 열경화성 PI는 주쇄내에 이미드 고리가 다른 벤젠고리들과 함께 비교적 대칭적으로 배열된 구조를 가지고 있으므로 내열성 및 내약품성이 높은 반면 주쇄내 결합들의 자유로운 회전이 어려우므로 가공 방법이 다양하지 못한 결점이 있다. 몇 종류의 열경화성 PI들의 이미드화 조건 및 이미드화반응시 용매의 영향에 대해서는 전보에서 조사하였다.^{1,2}

이러한 열경화성 PI들의 가공성을 향상시키기 위해 많은 연구가 진행되어 왔으며,^{3,4} 그 중 대표적인 것으로는 Ultem이라는 상품명으로 소개된 폴리에테르이미드(PEI)를 들 수 있다. 본 연구에서는 3- 및 4-nitrophthalic anhydride(3- 혹은 4-NPA)를 1,3-phenylene diamine (m-PD) 혹은 4,4'-diaminodiphenylmethane(MDA)과 반응시켜 서로 다른 구조의 bisnitrobisimide 단량체들을 얻었으며 이를 bisphenoxide salt들과 니트로치환중합(nitrodisplacement polymerization)을 하여 이미드결합과 유연한 에테르결합을 동시에 가진 몇 종류의 PEI들을 합성하였다. 이와 같이 flexible한 ether linkage를 도입하여 PEI들을 만들면 가공성이 향상되는 반면 T_g 의 감소에 따른 열적 성질의 저하를 가져오게 된다. 본 연구에서는 polyimide의 구조에 $-CF_3$ group과 ether linkage를 동시에 가지는 polyimide들을 합성하여 내열성(난연성; TGA로 나타나는 성질)과 가공성 향상의 균형을 이룰 수 있는지에 대해 조사하였다.

실 험

시 약

3- 또는 4-nitrophthalic anhydride(3- 혹은 4-NPA), 1,3-phenylene diamine(m-PD), 4,4'-isopropylidene diphenol(bisphenol A), pyromellitic

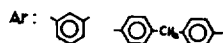
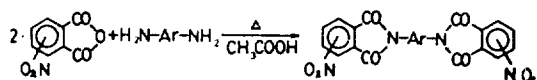
anhydride(PMDA), 3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride (BTDA), sodium methoxide(25% 용액) 등은 미국 Aldrich사의 시약급을 그리고 5-(2,5-dioxotetrahydro-3-furyl)-3-cyclohexane-1,2-dicarboxylic anhydride(Epi-B, Dainippon ink and chemical, 일본) 및 2,2'-bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl] hexafluoro propane(HFP, Central glass Co., 일본) 단량체들도 1급 시약을 그대로 사용하였으며 Table 1에 그들의 구조와 간단한 물리적 성질을 나타내었다. 나트륨금속(Wako, 일본) 및 무수메탄올, dimethyl sulfoxide(DMSO), *N*-methyl-2-pyrrolidone(NMP), 아세트산, 톨루엔 등 용매는 1급 시약을 5Å 분자체에 침적시켜 수분을 제거한 후 사용하였다.

Table 1. Symbol and Structure of Reagent

Structure	Symbol	M. P. (°C)	M. W. (g/mol)
	3-NPA	164	193
	4-NPA	118	193
	m-PD	63	108
	MDA	93	198
	HFP	—	518
	PMDA	289	218
	BTDA	216	322
	Epi-B	172	264
	Bisphenol A	153	228

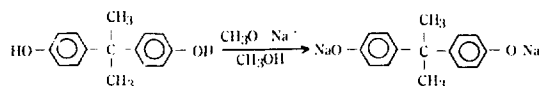
단량체의 합성

3- 및 4-NPA를 각종의 aromatic diamine 들과 반응시켜 bisnitrobisimide 단량체를 얻었으며 일반식은 다음과 같다.



한 예로 m-PD(6.5×10^{-3} mole)와 3-NPA(1.3×10^{-2} mole)를 삼구플라스크에 넣고 질소 기류하에서 아세트산 35 ml를 가하여 녹였다. 이 용액을 oil bath에서 90°C 가열하여 노란색의 현탁액을 얻은 후 2.5 시간 동안 환류시킨 후 반응에서 생긴 물을 제거하기 위하여 시클로헥산 15ml를 첨가하여 증류하였다. 또 미반응물을 완전히 반응시키기 위해 소량의 시클로헥산과 함께 24 시간 동안 환류한 후 뜨거운 상태로 여과하였다. 여과된 생성물을 뜨거운 아세톤으로 2회 이상 세척한 후 감압상태에서 80°C로 건조하였으며 bisnitrobisimide의 수율은 약 80%이었다.

Bisphenoxide sodium 염들은 sodium methoxide와 반응시켜 얻었으며 bisphenol A의 경우 반응식은 다음과 같다.

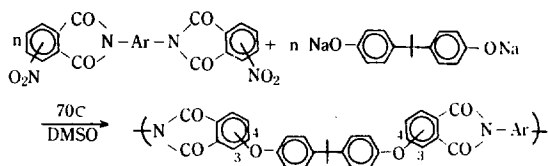


이구플라스크를 진공 line에 연결한 다음 온풍기(air gun)로 예열하여 수분을 제거하고 알곤가스를 충전하였다. Bisphenol A (0.025 mole)을 플라스크에 넣고 부수메탄올 30ml에 녹였다. Sodium methoxide 용액(25%) 11.44ml와 톨루엔 5ml를 가한 후 20분간 교반하면서 반응시킨 다음 회전증발기를 사용하여 용매를 제거하였다. 이때 흰색 분말이 얻어졌으며 이를 진공건조기에 넣어 건조하였다. 이렇게 얻어진 Bisphenol A sodium염은 분쇄한 후 알곤으로 치환된 용기에 보관하여 두었다가 중합반응시 사용하였다.

폴리에테르이미드(PEI)의 합성

앞서 합성한 bisnitrobisimide 단량체와 phenoxide sodium염을 사용하여 니트로치환중합(nitrodispla-

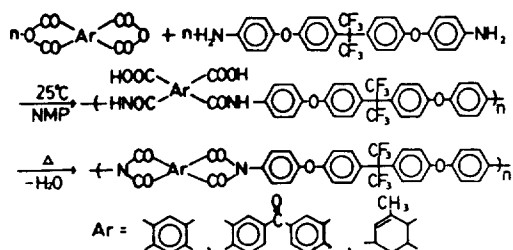
cement)반응을 하였으며 bisphenol A를 사용한 경우 반응식은 다음과 같다.



삼구플라스크에 bisphenol A 염(3.3×10^{-3} mole)을 극성용매인 DMSO 9ml를 첨가하고 온도를 70°C로 유지하였다. 이때 bisphenol A 염의 낮은 용해도로 점성을 가진 현탁용액이 되었으며, 여기에 bisnitrobisimide 단량체(3.25×10^{-3} mole)를 가하고 교반을 계속하면 두단량체가 반응함에 따라 점성을 가진 용액상태로 되었으며 20시간 동안 반응시킨 후 25°C로 냉각하였다. 반응후 얻어진 PEI 중합물은 다량의 메탄올에 침전시켜 분리하였고 메탄올에 수회 세척 후 80°C에서 진공 건조하였으며 수율은 80% 정도이었다. 또 FT-IR 분석을 위해서는 정제된 PEI를 NMP 용매에 녹여 70°C 유리판에서 용매를 증발시켜 필름을 얻고 이를 100°C 진공 건조기에서 20시간 동안 건조한 후 IR분석용 필름을 제조하였다.

불소원자를 포함하는 폴리이미드의 합성

중합체내에 이미드고리, 불소원자 및 유연한 에테르결합을 동시에 가진 폴리이미드는 폴리아미산 중간체를 거쳐 합성하였으며 다음의 반응식으로 나타낼 수 있다.



질소로 충전된 반응기에 HFP(2.4×10^{-3} mole)를 넣고 극성용매인 NMP 6ml를 가해 녹인다음 PMDA

(2.4×10^{-3} mole)를 가하고 상온에서 24 시간동안 교반해주면 점성을 가진 폴리아믹산(polyamic acid)이 되었다. 이렇게 합성한 폴리아믹산을 70°C 유리판에서 용매를 증발시켜 필름을 casting한 다음 열적으로 이미드화시켜 폴리이미드를 제조하였다.⁵

중합체의 분석

폴리에테르이미드 sample의 고유점도는 정제된 중합체를 클로로포름용매에 녹여 25°C 에서 Ubbelohde 점도계를 사용하여 측정하였다. 또 불소원자를 포함하는 폴리이미드는 NMP용매에 녹여 같은 방법으로 측정하였다. 합성한 단량체와 중합체의 구조분석을 위해서는 FT-IR(Viorad Digilad FTS20-80)을 이용하여 특성피크를 확인하였다. 생성된 PEI 및 불소원자를 포함하는 폴리이미드의 열적안정성과 유리전이 온도는 TGA(Du Pont 1090) 및 DSC(Du Pont 1090 B thermal analyzer)를 사용하여 측정하였다.

결과 및 고찰

단량체와 중합체의 합성 및 확인

1,3-phenylene diamine(m-PD)과 4-NPA를 반응시켜 얻은 bisnitrobisimide 단량체 및 4,4'-diaminodiphenylmethane(MDA)과 4-NPA로부터 얻은 bisnitrobisimide 단량체의 FT-IR 스펙트럼이 각각 Fig. 1 및 Fig. 2에 나타나 있다. 두 그림에서 1780 cm^{-1} , 1720 cm^{-1} 및 720 cm^{-1} 에서 이미드 피크가 나타나고⁶ 1530 cm^{-1} 및 1350 cm^{-1} 에서 니트로기 피크가 나타난다.⁷ 또 Fig. 2에서는 1220 cm^{-1} 에서 MDA 단위에 들어있는 $-\text{CH}_2-$ 흡수 피크가 나타남을 볼 수 있다. 반응물에 없는 이미드 피크가 bisnitrobisimide 단량체에 나타난 것으로부터 단량체가 합성된 것을 확인할 수 있었다.

몇 종류의 bisnitrobisimide 단량체 및 phenoxide sodium염으로 부터 합성한 폴리에테르이미드들을 확인하기 위하여 film을 casting하고 용매를 제거한 후 FT-IR 스펙트럼을 얻었다. (m-PD+4-NPA)로부터 얻은 bisnitrobisimide 단량체와 bisphenol A염

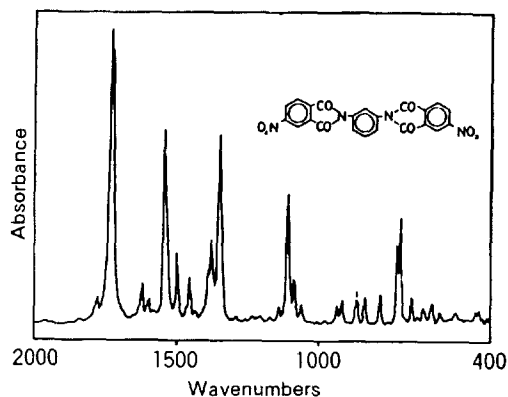


Fig. 1. FT-IR spectrum of bisnitrobisimide (m-PD+4-NPA).

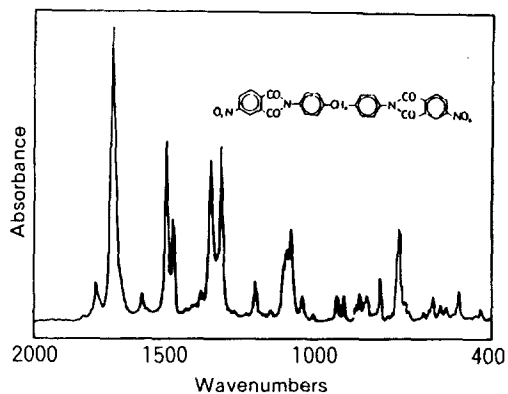


Fig. 2. FT-IR spectrum of bisnitrobisimide (MDA+4-NPA).

을 중합하여 얻은 폴리에테르이미드(P4DA)의 FT-IR 스펙트럼이 Fig. 3에 그리고 (MDA+4-NPA)로부터 얻은 bisnitrobisimide 단량체와 bisphenol A염으로 부터 중합한 폴리에테르이미드(P4MA) 시료의 FT-IR 스펙트럼이 Fig. 4에 각각 나타나 있다. 두 그림으로 부터 1780 cm^{-1} , 1720 cm^{-1} 및 740 cm^{-1} 에서 이미드 피크가 나타나고 1480 cm^{-1} 에서 isopropyl 기의 피크⁷ 및 1280 cm^{-1} 근처에서 에테르기의 피크⁸가 나타남을 알 수 있다. 또 Fig. 4에서는 MDA 단위의 $-\text{CH}_2-$ 피크가 1220 cm^{-1} 에서 나타났. 불소원자를 포함하는 HFP 단량체와 pyromellitic dianhydride(PMDA)의 열이미드화 반응에 의한

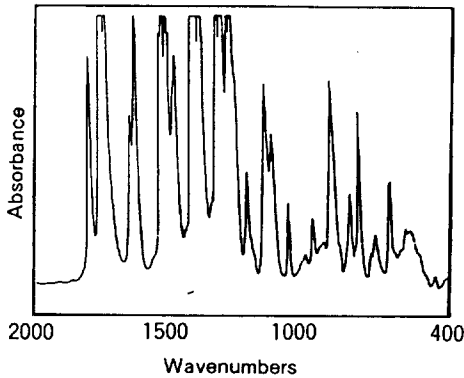


Fig. 3. FT-IR spectrum of P4DA (m-PD + 4-NPA).

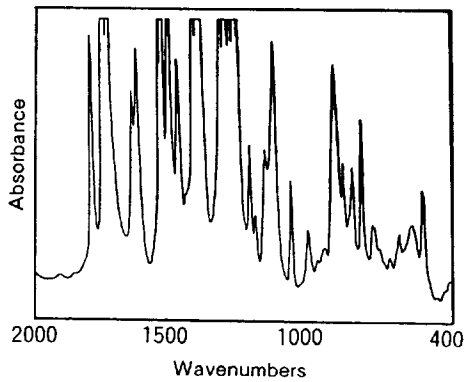


Fig. 4. FT-IR spectrum of P4MA (MDA + 4-NPA).

폴리이미드(PFP)의 FT-IR 스펙트럼(Fig. 5)에서 에테르(1250 cm^{-1}) 및 불소원자($1230\sim 1200\text{ cm}^{-1}$)들의 피이크를 볼 수 있다.⁷ 또 산부수물(PMDA)의 피이크($1830\sim 1800\text{ cm}^{-1}$)가 없어지고 이미드피이크들(1780 , 1720 및 720 cm^{-1})이 나타남으로 부터 그리고 Table 3의 점도 및 열적 성질들로 부터 중합체의 생성을 알 수 있었다.

폴리에테르이미드(PEI)들의 성질

몇 종류의 bisnitrobisimide 단량체들을 니트로치환 중합시켜 얻은 폴리에테르이미드들의 고유점도 및 열적 성질들이 Table 2에 나타나 있다. General Electric사의 Ultem 시료와 이에 상당하는 실험실에서 합성한 sample(P4DA)의 TGA thermogram 비교가 Fig. 6에 나타나 있다. Fig. 6에서 보면 두 시료 모두 $532\sim 536^{\circ}\text{C}$ 에서 분해되기 시작하여 $551\sim 555^{\circ}\text{C}$

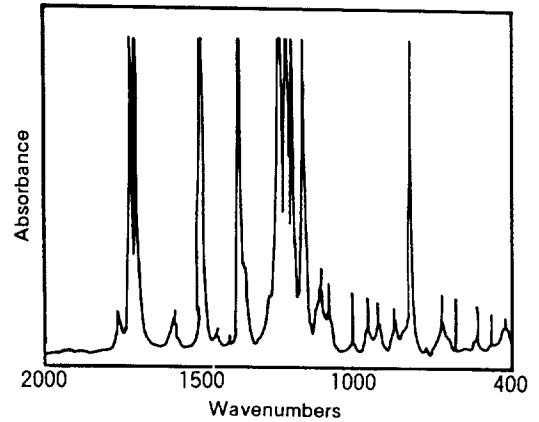


Fig. 5. FT-IR spectrum of PFP (PMDA + HFP).

Table 2. Properties of Polyetherimides

		$\text{--N--CO--}\langle\text{C}_6\text{H}_3\text{O--}\text{C}_6\text{H}_4\text{--}\text{C}_6\text{H}_4\text{--}\text{O--}\text{C}_6\text{H}_3\text{CO--N--Ar--}$				
Ar	Isomer	$[\eta]^a$ (g/dL)	T_g^b ($^{\circ}\text{C}$)	TGA($^{\circ}\text{C}$) ^c		
				IDT ^d	T_{max}^e	Residue (%) ^f
	3,3'	0.13	196	511	541	35
	4,4'	0.38	207	532	551	52
	4,4'*	0.43	213	537	555	51
	3,3'	0.32	209	511	543	56
	4,4'	0.25	191	518	545	51

* Ultem ; trade mark of G. E.

^a Measured in chloroform at 25°C .

^b Measured by DSC.

^c Measured at a heating rate of $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

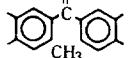
^d IDT ; initial decomposition temperature.

^e T_{max} ; maxium decomposition temperature.

^f Measured at 850°C .

에서 최고 분해속도를 나타내며 이를 넘으면 분해가 급속히 진행되어 850°C 에서 잔류량은 51% 정도가 되어 상품화된 제품(Ultem)과 합성한 PEI 시료가 비슷한 열적 성질을 나타냄을 알 수 있다. 또 bisnitro-bisimide 단량체 합성에 사용한 diamine의 구조가 생성된 PEI들의 유리전이 온도에 미치는 영향이 Fig. 7의 DSC thermogram에 나타나 있다. Fig. 7

Table 3. Properties of Fluorine Containing Polyimides

Ar	$[\eta]^a$ (g/dL)	T_g^b (°C)	TGA(°C) ^c		
			IDT ^d	Tmax ^e	Residue (%) ^f
	0.46	—	540	577	55
	0.62	243	535	574	53
	0.47	230	471	507	26

^a Measured in NMP at 25°C

^b Measured by DSC.

^c Measured at a heating rate of 20°C/min.

^d IDT : initial decomposition temperature.

^e Tmax : maximum decomposition temperature.

^f Residued at 850°C.

에서 보듯이 1,3-phenylene diamine(m-PD)을 사용하여 중합한 PEI(sample, P4DA)가 4,4'-diaminodiphenylmethane(MDA)을 쓴 sample(P4DA) 보다 유리 전이 온도(T_g)가 약 16°C 정도 높게 나타났으며⁹ 이것은 MDA의 반복단위에 m-PD에는 없는 유연한 $-\text{CH}_2-$ 기의 존재 때문이라고 생각된다. 한편 1,3-phenylene diamine(m-PD)와 4,4'-thiodiphenol sodium salt를 사용하여 중합한 PEI는 유리전이 온도가 200°C로서 P4DA($T_g=207^\circ\text{C}$) 보다는 낮고 P4MA($T_g=191^\circ\text{C}$) 보다는 높게 나타났다.

불소원자를 포함하는 폴리이미드의 성질

불소원자를 포함하는 폴리이미드들의 고유점도와 열적성질들이 Table 3에 나타나 있다. 여기에서 사용한 dianhydride의 종류가 PMDA, BTDA, Epi-B로 바뀔 때 따라 즉 dianhydride 구조내에 벤젠고리가 하나일 때와 벤젠고리 사이에 카르보닐기를 가질 때 또한 지방족고리가 포함될 때의 열적성질을 비교하면 폴리이미드의 주쇄의 유연성이 적어질 수록 유리

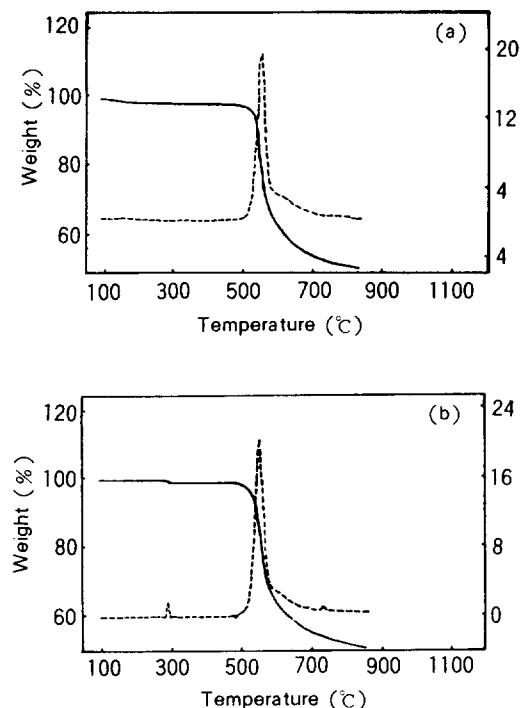


Fig. 6. TGA curve of P4DA (m-PD+4-NPA), (a) and Ultem (b).

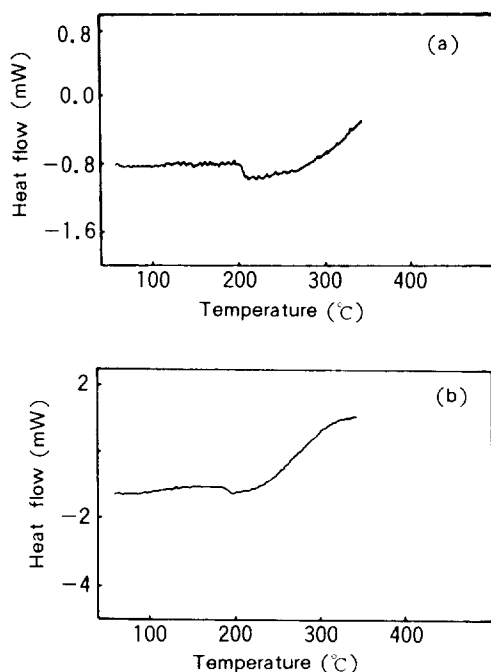


Fig. 7. DSC curve of P4DA (m-PD+4-NPA), (a) and P4MA (MDA+4-NPA), (b).

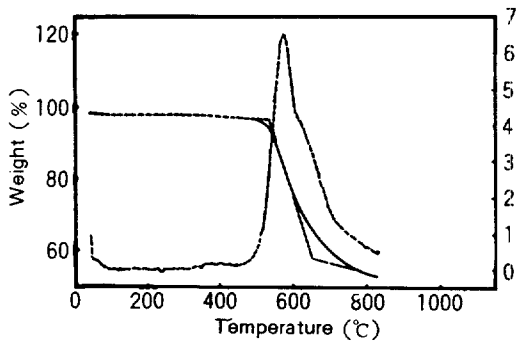


Fig. 8. TGA curve of PFP (PMDA+HFP).

전이 온도와 열적 안정성이 높아짐을 알 수 있다. 특히 지방족고리(Epi-B)를 가진 경우 electron sink로서의 역할이 감소됨에 따라 열적 안정성이 현저히 감소함을 볼 수 있다.

또 PMDA를 단량체로 한 불소원자를 포함한 시료(PFP)의 TGA thermogram이 Fig. 8에 나타나 있다. Fig. 8에서 시료는 540°C에서 분해가 시작되어 577°C에서 분해 속도가 최고로 되며 850°C에서 잔류량이 55% 정도로 나타났다. 이것을 Fig. 6의 폴리 에테르이미드의 TGA 곡선과 비교하면 불소원자를 포함하는 시료의 최고 분해온도가 약 22°C 정도 높게 나타나고 잔류량도 향상됨을 알 수 있다. 이것은 불소원자를 포함하는 폴리이미드의 경우 두 개의 -CF₃-기의 존재로 인한 주쇄의 rigidity의 증가 및 -CF₃-기 자체가 일반적으로 고분자의 난연성을 증

가시키는 성질에 기인하는 것으로 생각된다.

본 연구는 1988년도 문교부 신소재분야 연구지원 및 1986년도 한국과학재단의 목적기초 연구비 지원에 의해 수행되었음을 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. D. H. Lee, I. H. Son, J. G. Park, and K. R. Ha, *Polymer(Korea)*, **13**, 415 (1989).
2. D. H. Lee, I. H. Son, L. S. Park, and S. Y. Koo, *Polymer(Korea)*, **13**, 488 (1989).
3. T. Takekoshi, J. E. Kochanowski, J. S. Manello, and M. J. Webber, *J. Polym. Sci., Chem. Ed.* **23**, 1759 (1985).
4. T. Takekoshi, *Polymer, J.*, **19**, 191 (1987).
5. C. E. Sroog, et. al., *J. Polym. Sci.*, **A3**, 1373 (1965).
6. C. E. Sroog, *J. Polym. Sci., Macromolecular Rev.*, **11**, 162 (1976).
7. J. F. Rebek, "Experimental Methods in Polymer Chemistry", p. 221, John Wiley & Sons, 1980.
8. P. S. Patel, P. P. Shah and S. R. Patel, *J. Macromol. Sci., Chem.* **A24**, 623 (1987).
9. T. Takekoshi, et. al., *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **74**, 93 (1986).