

# 방향족 폴리아미드알킬에스테르의 열적이미드화에 관한 연구

손상현, 박승구\*, 광미경\*\*, 이철주\*\*, 박연홍

성균관대학교 섬유공학과, \* 서울대학교 섬유고분자공학과, \*\* 한국과학기술연구원

## 1. 서론

방향족 폴리아미드는 우수한 열적, 전기적, 기계적 성질로 인하여, 우주 항공기의 구조재, 반도체등과 같은 전기 산업재료등의 고성능이 요구되는 첨단분야에서 널리 각광을 받기 시작한 소재이다. 그러나 대부분의 방향족 폴리아미드는 유기용매에 용해성이 좋지 못하고, 유리전이 온도가 너무 높아, 전구체 고분자 단계에서 미리 성형하여 열적 혹은 화학적 이미드화 방법으로 폴리아미드화한다.<sup>1)</sup>

폴리아미드 제조시 가장 널리 이용되고 있는 전구체 고분자는 디아민과 디안하이드라이드로 합성되는 폴리아미드산인데, 중합 방법이 간단하다는 장점이 있는 반면, 산의 히드록실기에 의해 가역성이 있기에 수분 혹은 온도 등의 외부요인에 의하여 쉽게 분자량이 감소하는 단점이 있다. 또 다른 폴리아미드의 전구체 고분자는 폴리아미드 알킬에스테르인데, 상대적으로 다소 합성이 복잡하나 가역성이 없어 수분등의 영향을 받지 않으므로, 취급하기에 용이하다.<sup>2)</sup>

전구체가 폴리아미드산인 때 열적 이미드화에 관한 연구는 많이 이루어져 있으나,<sup>3)</sup> 반면 전구체가 폴리아미드 알킬에스테르인 경우는 거의 연구가 이루어 지고 있지 않은 실정이다. 그러므로 본 연구에서는 합성이 복잡한 폴리아미드 알킬에스테르를 직접축중합법에 의하여 용이하게 제조하고<sup>4)</sup>, 이렇게 제조된 폴리아미드 알킬에스테르가 열경화 속도론에 미치는 영향을 체계적으로 고찰하고자 한다. 디아민계 단량체로서는 4,4'-DDS(-SO<sub>2</sub>-), 4,4'-ODA(-O-)와 4,4'-PPD를 사용하였으며, 디안하이드라이드계 단량체로서는 bridge기가 있는 BTDA(-CO-), OPA(-O-)와 BPDA를 사용하여 단량체의 전자 주개-받개의 영향에 대하여 연구하였다. 그리고 디안하이드라이드 단량체를 메틸, 에틸, 프로필 알콜로 개환하여 알킬기의 길이에 대한 영향도 조사함과 동시에 폴리아미드 알킬에스테르의 flexibility의 영향에 대하여서도 고찰하였다.

## 2. 실험

### 2.1 중합

모든 중합장치는 100ml 3구 플라스크를 사용하였다. 플라스크 중앙구에 고속모터 및 그에 부착된 egg-beater type형의 교반기를 장착하였고, CaCl<sub>2</sub>를 통과한 질소유입구, 시료유입구를 마련하였다.

중합은 Fig. 1과 같이 실시하였으며, solid content는 20wt%(w/v)로 고정시켰으며 시간은 24시간 반응온도는 상온으로였다.

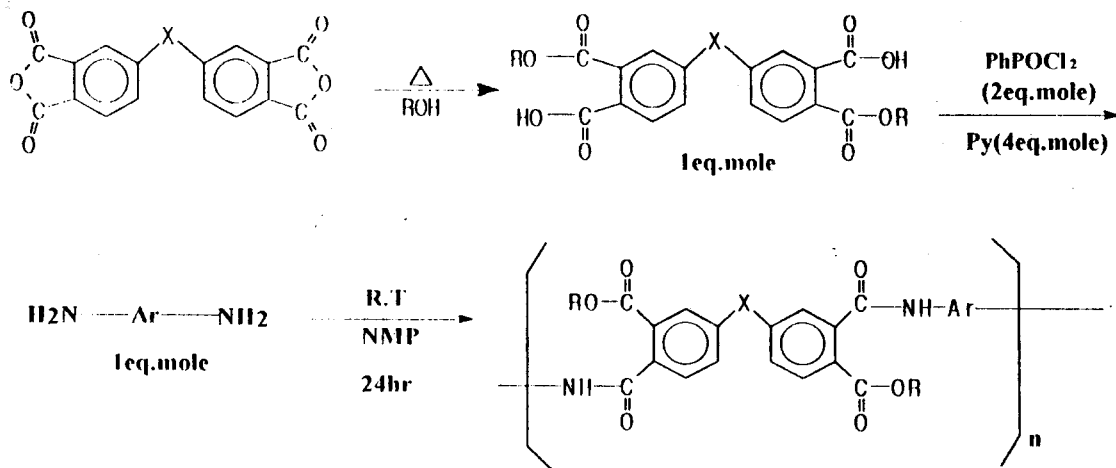


Fig. 1. Direct synthesis of poly(amic dialkyl ester)s.

## 2.2 분석 및 측정

### 가) 핵자기 공명분석

단량체와 중합체를 각각 아세톤- $d_6$ 와 DMSO- $d_6$ 를 용매로 하여 Varian UNITY 200을 사용하여 분석하였다.

### 나) 열중량 분석

Dupont TGA 2950을 사용하였고, 질소기류하에서 비등온적인 방법은 승온속도(20°C/min)으로 50°C에서 800°C 까지 측정하여 400°C까지의 중량감소를 완전한 이미드화율로 채택하였다.

등온적인 방법은 상온에서 설정한 온도에 이르기까지 급격하게 승온(125°C/min)시켜 1시간 동안 측정하였다.

### 다) 대수점도 측정

DMAc에 중합체를 0.5g/dl의 농도(C)로 용해시킨 용액의 상대점도를 온도 25±0.05°C에서 Ubbelohde 점도계를 사용하여 측정하고 이를 아래의 식에 의하여 환산된 값으로 대수점도( $\eta_{inh}$ )를 구하였다.

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_{rel}}{C} \quad (\text{dl/g})$$

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.2 중합체의 확인

핵자기공명 분광분석(Fig. 3)으로부터 10.5-10.8ppm에서 아미드의 수소에 의한 피크, 1-1.4ppm의 메틸기에 의한 수소 피크와 4.2-4.4ppm의 메틸렌기에 수소 피크가 나타났다.

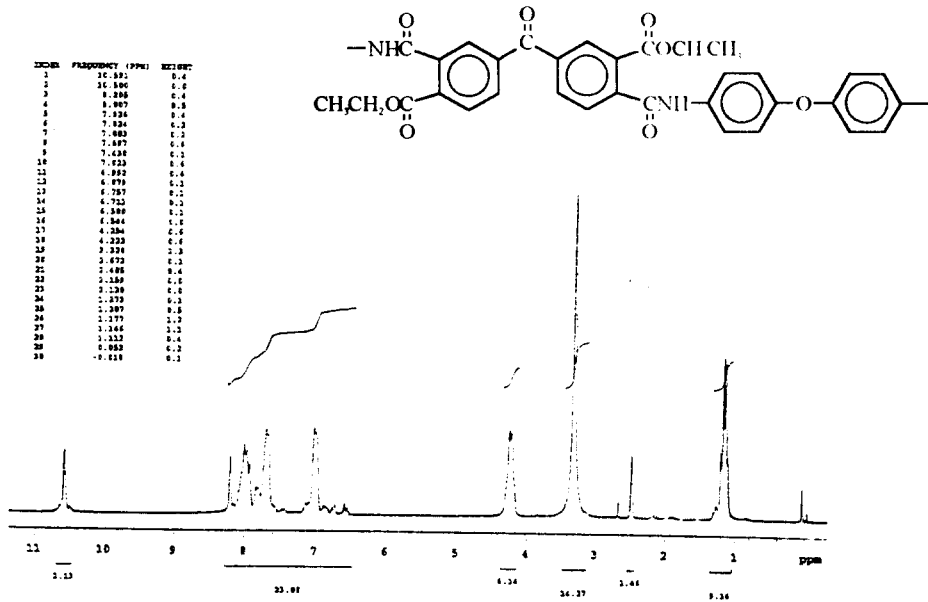


Fig. 2. <sup>1</sup>H-NMR spectrum of poly(amic dialkyl ester)s.

#### 3.3 반응속도 상수

전구체의 열적이미드화는 1차반응 속도식으로 나타낼 수 있는데, 본 연구에서는 일정한 온도에서 시간이 경과함에 따라 생기는 중량감소를 1차반응 속도식에 적용시켰다.<sup>5)</sup>

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

이때 a는 100% 즉 400°C인때의 중량감소를 나타낸 것인데 완전히 이미드화되는 것을 의미하며, x는 어떤 시간 t에서의 %중량감소, k는 속도상수를 나타내며 속도상수는 Arrhenius식( $\ln k = \ln A - 1/RT$ )으로 표현되어 질 수 있다. 절대온도의 역수와 속도상수를 플롯하면 기울기로 Ea값을 구할 수가 있고, y절편으로 lnA값을 구할 수 있다.

#### 3.4 열중량 분석의 등온 측정

TGA를 사용하여 등온적인 방법으로 측정하여 중량감소를 1차속도 방정식으로 표현한

것이 아래 Fig. 3이다. 일반적으로 열적 이미드화 방법은 이미드화 속도에 따라 두단계로 나뉘어 지는데 이는 이미드화가 진행됨에 따라 전구체의 유리전이 온도가 증가하여 고분자 내의 분자운동성이 감소하기 때문에 분자내에서의 반응이 용이하지 않기 때문이다.<sup>3</sup>

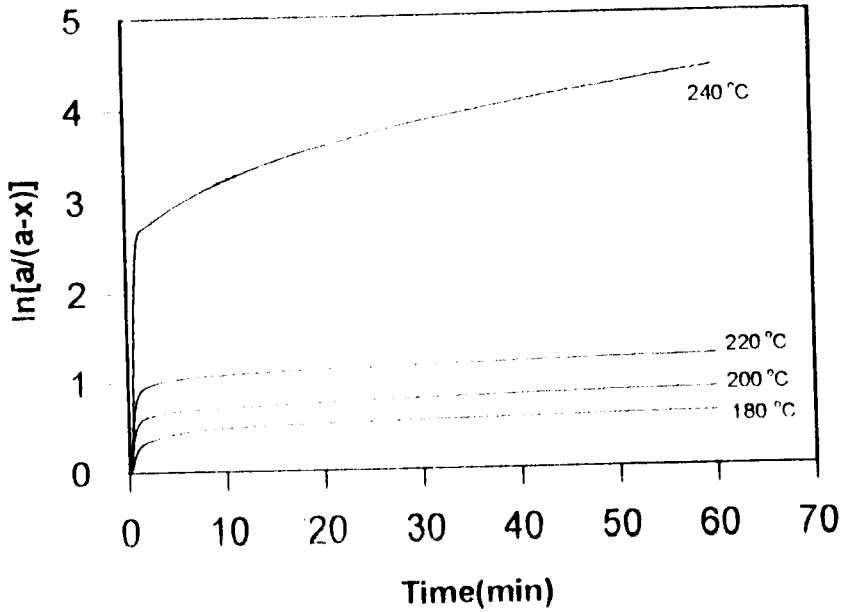


Fig. 3. Logarithmic plots of weight loss in poly(oxydianiline benzophenonetetra carboxamic diethyl ester)(BTDA-Et-ODA) precursor being imidized isothermally as a function of times.

Fig. 4에서 선형인 부분까지 즉 1차 방정식이 적용되는 부분까지 구한 기울기를 속도상수 k로 결정했다. 반응속도 상수값을 구하기 위하여  $1/T$ 와  $\ln k$ 를 플롯한 그림이 Fig. 4이며 이때 구한 값을 Table 1에 나타내었다.

Table 1은 알킬기에 따른 Ea값과  $\ln A$ 값을 나타내었다. 알킬기가 길어질수록 낮은 활성화 에너지값을 가지고 있는데 특히 메틸기가 있는 전구체 고분자는 현격히 낮은 값을 가진다. 이는 앞에서 언급한 전구체 고분자의 flexibility에 기인하는 것으로 생각된다.

#### 4. 결론

BTDA와 ODA로 중합한 폴리이미드산 에스테르는 알킬기가 메틸, 에틸, 프로필의 순서로 즉, 알킬기가 길어질수록 전구체 고분자의 flexibility가 증가하여 Ea 값은 16.42, 15.95, 9.42kcal/mol의 순으로 적어진다.

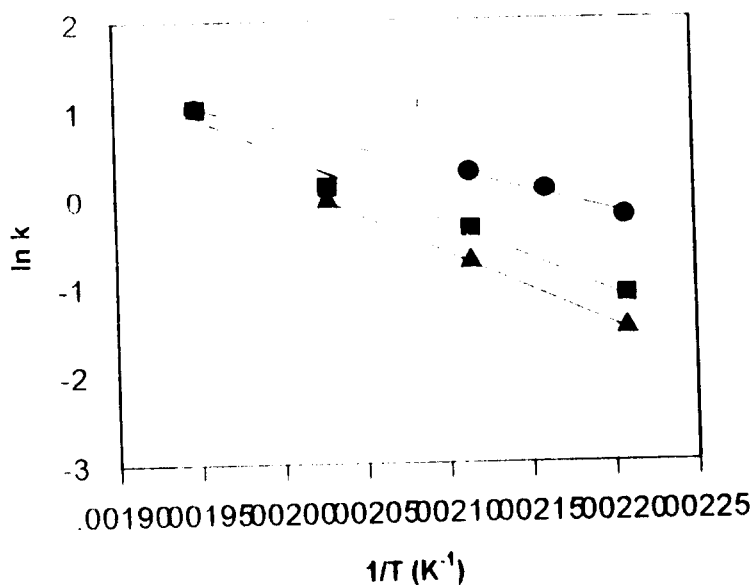


Fig. 4. Plots of  $\ln k$  vs  $1/T$ : (▲) BTDA-Me-ODA, (■) BTDA-Et-ODA, (●) BTDA-Pr-ODA.

Table 1 Imidization kinetic parameters of aromatic poly(amic dialkyl ester) precursors.

Polymer	Temp (°C)	k (min <sup>-1</sup> )	ln A (min <sup>-1</sup> )	E <sub>a</sub> (kcal/mol)
BTDA-Me-ODA	180	0.2187	16.72	16.42
	200	0.4750		
	220	0.9605		
BTDA-Et-ODA	180	0.3257	16.57	15.95
	200	0.6964		
	220	1.1376		
	240	2.7826		
BTDA-Pr- ODA	180	0.7906	12.05	11.04
	200	1.0768		
	220	1.3271		
	240	2.7112		

## 5. 참고문헌

- 1) K. L. Mittal, ed., "Polyimides: Synthesis, Characterization and Application", Plenum, New York, 1983.
- 2) M. Ree, D. Y. Yoon and W. Volksen, J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed., 29, 1203(1991).
- 3) J. A. Kreuz, A. L. Endrey, F. P. Gay and C. E. Sroog, J. Polym. Sci. A-1, 4, 2607(1966).
- 4) S. K. Park, W. S. Ha and C. J. Lee, Polymer, accepted for publication.
- 5) K. Kim, J. H. Ryou, Y. Kim, M. Ree and T. Chang, Polymer Bulletin, 34, 219(1995).