

폴리아이소이미드의 열적 경화반응속도연구

손금임, 김영준, 박연흠
성균관대학교 섬유공학과

Kinetic Studies of Thermal Isomerization of Polyisoimides to Polyimides

Gum Im Son, Young Jun Kim, Yun Heum Park

Department of Textile Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon, Korea

1. 서론

다른 고분자 재료에 비해 고온에서의 열 안전성, 기계적 성질, 전기 절연성, 난연성 등이 탁월한 polyimide¹⁾는 최근들어 고성능 구조재료, 전자재료, 내열성 접착제, 특히 자동차, 항공기의 구조 재료로 수요가 증가하고 있으며, 선진 강화 복합재료 (advanced fiber reinforced composites)로서 그 중요성이 증가하고 있다. 그러나, 가공 생성의 원인이 되는 부산물 (주로 H_2O)이 발생할 뿐만 아니라, 강직한 화학구조로 인한 유동성의 저하로 가공성이 매우 나빠, 용도 및 응용가능한 가공공정이 제한되어 있다.²⁾ 따라서 최근에는 polyisoimide의 물성은 유지하면서 이러한 문제점들을 극복하기 위해 전구체인 polyisoimide에 대한 연구가 진행되고 있다.^{3), 4)}

이 열경화성 polyisoimide의 반응과정을 시간과 온도에 관한 함수로 나타내는 경화반응속도 (Cure Kinetics)는 복합재료의 제조와 응용에 대한 구조, 물성, 가공의 상관관계를 이해하는데에 필수적인 것이다. 열경화성 수지의 반응속도에 관한 총론이 Prime에 의해 정리된 바 있다.⁵⁾ 열경화성 수지의 경화반응은 액체, 고무상태에서 고체까지의 변형을 포함하고 있고, 수지 안의 반응기 사이의 화학반응은 가교를 진행시키며 네트워크 생성을 진행시킨다. 따라서 열경화성 수지의 반응속도는 경화과정의 단계를 특성짓는 물성에 크게 의존한다. 이 효과는 반응이 종결되지 않아도 화학반응이 멈추는 유리화 (vitrification) 주위에서 나타난다. 이러한 열경화성 수지의 반응에 있어서 유리화에 의한 각 온도에 따른 경화반응의 한계점이 존재한다는 점이 확인되어왔다.⁶⁾

이에 본 연구에서는 polyisoimide를 합성하고, 이를 등온환경과 등속도환경에서 DSC를 이용하여 경화반응속도 (Cure Kinetics)를 연구하였다.

2. 실험

2.1 Polyisoimide의 중합

질소기류하에서 4구 flask에 단량체인 ODA와 ODPA를 solvent NMP와의 mol비 10 : 90 이 되도록하여 합성한 polyamic acid를 PA로 end-cap 시킨 후 dehydrating

agent인 DCC를 투입한 후 14시간동안 반응시켜 polyisoimide로 전환시켰고, 얻어진 polyisoimide는 isopropylalcohol에 침전한 후 60°C에서 진공건조하여 powder를 얻었다. 이 때 고비점 용매인 NMP를 제거하기위해 정제한 isopropylalcohol에 하루동안 교반시켰다.

2.2 DSC 측정

등온, 등속도 가열환경에서 경화반응을 관찰하기위하여 TA instrument사의 differential scanning calorimetry (DSC) 910을 이용하였고, 사용된 sample의 양은 5.5~6.0 mg 이었다. 등속도 가열실험의 경우, 10°C/min 으로 50°C에서 390°C 까지 승온실험을 하여 5번 반복하여 평균경화열 (total heat)을 계산하였다.

등온경화실험은 질소환경 아래에서 실험온도(경화온도)까지 올린 후에, 시편을 재빨리 DSC cell 안에 집어넣었다. 경화온도는 150°C, 160°C, 170°C, 180°C 를 사용하였다. 각 온도에서 경화는 열용량이 거의 변하지 않을때까지 진행하였고 여유있게 약 120분까지 실시하였다. 등온경화실험은 경화반응에 대한 속도매개변수 (kinetic parameter)를 측정하기 위함이다.

3. 결과 및 고찰

DSC의 여러 온도에서의 등온경화실험으로 얻은 것이 Fig.1이다. 반응속도의 최대가 반응의 시작점인 것을 알 수 있다. 또한 처음의 최대값에서 빠른 감속을 보이는 감속 반응으로 보아 isoimide의 경화반응이 n차 반응을 따른다는 것과 온도가 높아질수록 초기의 최대값이 증가하고 있음을 알 수 있다.

각각의 등온 경화 실험에 대하여 시간에 따른 경화도(α)의 곡선으로 나타낸 것이 Fig.2 이다. 각 경화온도에서의 경화도를 확인할 수 있었다.

Fig.3에서는 낮은 경화온도에서의 등온실험동안 경화반응이 완전히 이루어지기 전에 반응이 정지됐다는 것을 더 명확히 관찰할 수 있었다. 이 불완전한 경화반응은 화학반응이 진행되고 가교되어 감에 따른 네트워크가 성장하는데 있어서 반응분자들의 운동성 감소로 나타나는 유리화이후의 확산우세현상 때문이라고 설명할 수 있다.

경화반응속도의 가장 평범한 모델이 n차 반응이라고 가정하는 것인데 다음과 같이 표현된다.

$$d\alpha/dt = k(T)(1-\alpha)^n \quad (1).$$

이때, $k(T)$ 는 온도에 의존하는 속도상수이고, n 은 반응차수이다.

또한 $k(T)$ 는 아레니우스(Arrhenius)식에 의해 표현된다.

$$k(T) = A \exp(-E/RT) \quad (2).$$

여기서 A 는 지수 앞인자, E 는 활성화 에너지, R 은 기체상수이다. 식(1)은 완전경화 시 경화도가 1이 된다고 가정하고있으나 확산우세효과를 고려하면 이는 불가능하다. 따라서 반응속도를 0으로 접근하도록 수정한 모델식을 다음과 같이 표현한다.

$$d\alpha/dt = k(T)(1-\alpha/a_m(T))^n \quad (3)$$

식 (1) 에 따라 Fig.3를 fitting 한 결과 각각의 경화온도에 따른 $k(T)$ 의 값과 n 을 얻을 수 있었다. 식(2)를 $\ln(k)$ 와 $1/T$ 로 도시하여 그 기울기와 절편으로부터 활성화에너지(E)와 지수 앞인자 (A)를 Fig.4 처럼 구하였다. 이렇게 결정된 결과를 정리한 것이 Table.1이다. 여기서 얻어진 모든 결과를 종합하여 반응속도식을 완성할 수 있었다. 식 (3)을 변수분리하여 적분한 결과 다음과 같은 일반식을 얻었다.

$$n \neq 1 \text{ 일 때 : } \alpha = \alpha_m(T) [1 - \{1 + (n-1)k(T)t / \alpha_m(T)\}^{(1/1-n)}]$$

$$n = 1 \text{ 일 때 : } \alpha = \alpha_m(T) [1 - \exp(-k(T)t / \alpha_m(T))]$$

4. 결론

Isoimide의 반응속도는 유리화이후의 분자 확산 지배효과로 인해 등온실험시간의 함수의 한계경화도를 나타내었고, 1차 반응속도함수를 제안하였다. 그리고 한계경화도 개념을 도입한 모델식을 제안하였다.

5. 참고문헌

- 1) A.Mochizuki, T. Teranish and M.Ueda, *Polymer*, 36, 2153 (1995)
- 2) J.S.Wallace, L.S.Tan and F.E.Arnold, *Polymer*, 31, 2411 (1990)
- 3) A.Mochizuki, T.Teranishi and M.Ueda, *Polymer*, 35, 4022 (1994)
- 4) Y.J.Kim and H.P.Park, *Polymer International*, V.49N.1, 8-10 (2000)
- 5) R.B.Prime, in "Thermal characterization of Polymeric Materials", ed. by E.A.Turi, *Academic Press, New York* (1983)
- 6) J.M.Kenny and A.Trivisano, *Polym. Eng. Sci.*, 31, 1426 (1991)

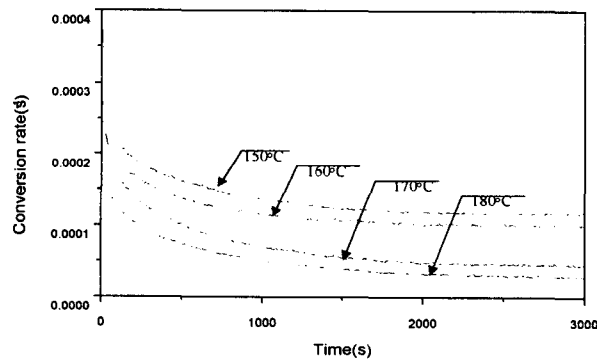


Fig. 1 Conversion rate as a function of time at several isothermal temperature of isoimide

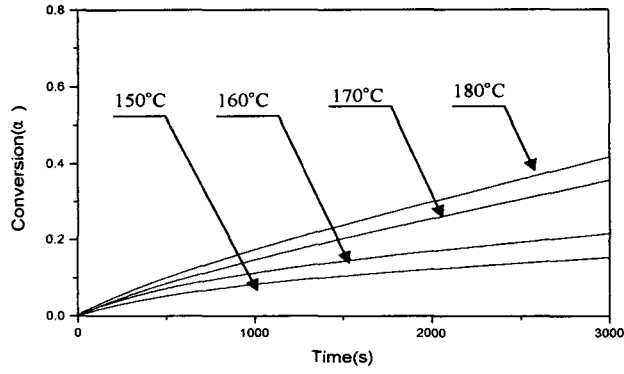


Fig. 2 Isothermal conversion as a function of time

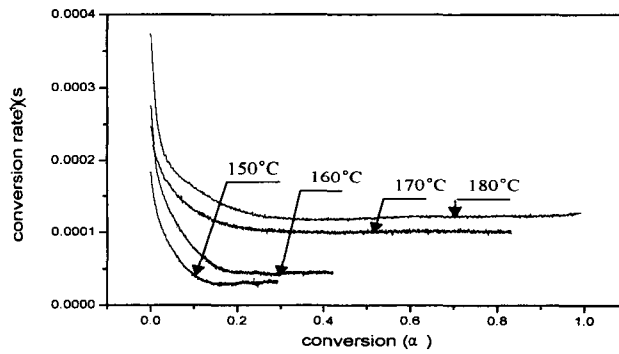


Fig. 3 Isothermal conversion rate as a function of conversion of isoimide

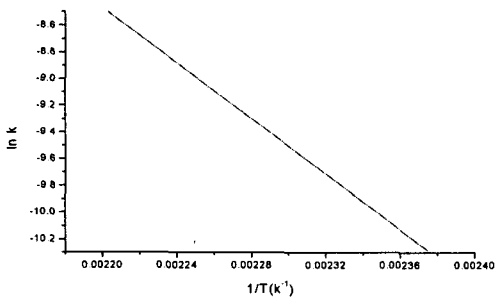


Fig. 4 Temperature dependence of K

	Cure temperature			
	150°C	160°C	170°C	180°C
K	4E-5	6E-5	14E-5	17E-5
A	17E6			
E	86.271 (KJ/mol)			
n	1			

Table.1 Kinetic Parameters using isothermal DSC data