

# 6FDA와 4APS, 3APS를 이용한 PAA의 합성 및 polyimide 경화공정

이윤배\*, 마동환\*, 전준호\*, 성언경\*

\*순천향대학교 나노화학공학과

e-mail: ybchem@sch.ac.kr, joonho81@hanmail.net,

vava7431@naver.com, magma3961@hanmail.net

## Synthesis of PAA from 6FDA, 4APS and 3APS and Curing of Polyimide

Yoon-Bae Lee\*, Dong-hwan Ma\*,

Joon-Ho Jun\*, Un-Gyung Sung\*

\*nano Chemical engineering, Soonchunhyang University

### 요 약

2,2-BIs (3,4-anhydrodicarboxyphenyl)hexafluoropane(6FDA)와 4-aminophenyl sulfone(4APS), 3-aminophenyl sulfone(3APS)를 사용하여 Polyimide(PI)의 전구체인 Poly(amic acid)(PAA)를 합성하였다. 그 후 PAA의 용해도를 측정 하였다. 그리고 PAA에 열을 가하여 PI로 경화됨을 FT-IR을 이용하여 확인 하였다.

### 1. 서론

Polyimide는 화학적 구조로 인하여 뛰어난 내열성과 내화학적, 우수한 기계적 물성, 전기적 특성 및 치수 안정성을 나타내는 고내열성 수지로 내열, 난연 특성이 중시되는 항공소재로 개발된 이후 여러 우수한 특성에 기인하여 전자부품, 자동차, 엔진주변 부품, 분리막 등과 같은 다양한 분야에 사용되고 있다.<sup>[1][2]</sup>

Polyimide Film은 400°C 이상의 고온이나 -269°C 의 저온을 견디는 초 내열성과 초 내한성을 지니고 있으며, 얇고 굴곡성이 뛰어나지만 아니라 내화학적 내마모성도 강해 열악한 환경에서 안정적인 성능 유지가 필요한 분야에 널리 이용되고 있다.<sup>[3]</sup>

Polyimide는 현재 전자 산업과 항공 산업 등 많은 분야에서 사용이 되고 있다. 하지만 Polyimide의 전구체인 PAA 상태에서 값싸고 bp가 낮은 용매에 대한 용해도가 낮아 산업에 이용하기에 많은 어려움이 있어 더 많은 노력과 개발이 필요하다.

본 연구에서는 diamine과 dianhydride를 이용하여 Poly(amic acid)를 만들고 이를 열적 경화시켜 Polyimide를 만드는 Two-step method으로 실험을 진

행하였다.<sup>[4]</sup>(그림1, 그림2)

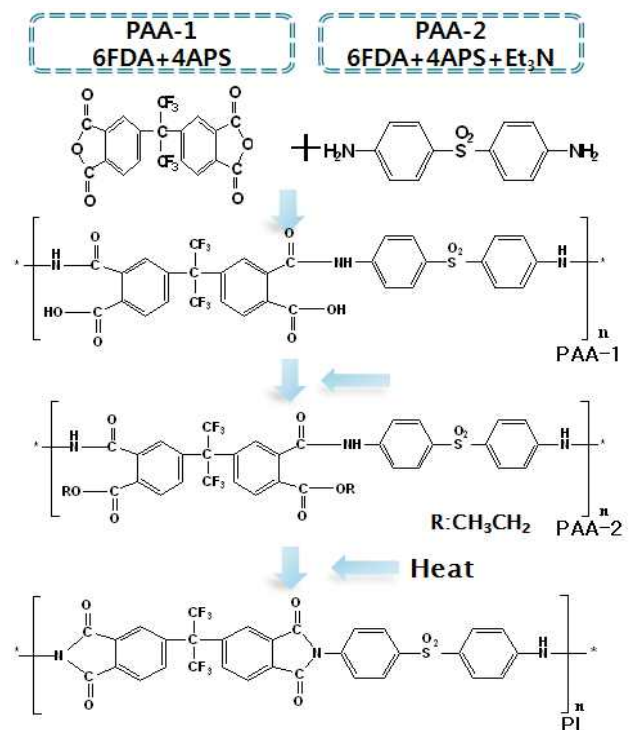


그림1. 6FDA와 4APS의 Polyimide 합성.

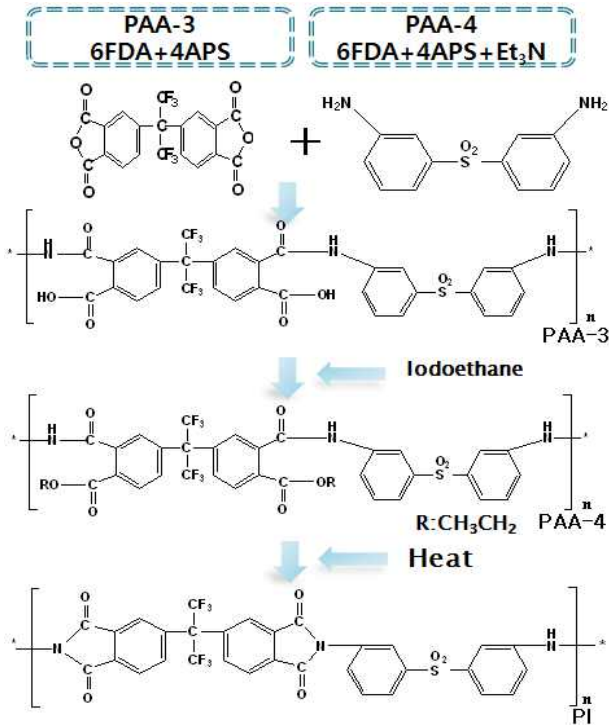


그림2. 6FDA와 3APS의 Polyimide 합성.

## 2. 실험

### 2.1 시약 및 기구

본 실험에서는 polyimide (PI)의 전구체인 poly(amic acid) (PAA)의 제조를 위하여 2,2-Bis(3,4-anhydrodicarboxyphenyl)hexafluoropropane(6FDA) (DAIKIN사제품)와 4-aminophenyl sulfone(4APS) (97%,ALDRICH사제품) 또는 3-aminophenyl sulfone(3APS) (97%,ACROS ORGANICS사제품)을 사용, PAA를 합성하였다. 용매는 N,N-dimethyl acetamide (99.8%,SIGMA -ALDRICH사 제품)를 사용하였다. 촉매로는 triethylamine (DUCSAN 사제품)을 사용 하였고 PAA에 에틸기를 치환시키기 위하여 iodoethane (JUNSEI-Chemical 사제품)를 사용 하였다.

TGA Q500 V6.2 Build 187사의 TGA를 사용하였고 DSC Q100 V 8.2 Build 268사의 DSC를 사용하였다.

### 2.2 Poly(amic acid)의 합성

질소 분위기하에서 500ml 삼구 둥근 바닥 플라스크에(표 1에 보인) 10g(0.0225mole)의 6FDA와 5.75g (0.0225mole)의 4APS (또는 3APS)를 N,N-dimethyl acetamide 82.5g에 녹인 후 실온에서 24시간 동안 반응 시켰다. 반응 후에 iodoethane 31.25g(0.2mole)을 dropping한 후 70시간을 반응시켜준다(PAA-2,

PAA-4). 후에 DI water 2000 mL에 반응물을 침전시키고 여과하였다. 여과 후 얻어진 침전물을 60°C 진공오븐에서 24시간동안 건조시켰다. 불순물 제거를 위하여 acetone 200 mL에 용해시키고 DI water 2000 mL에 재침전시키고 다시 여과하여 얻어진 침전물(product)을 60°C 진공오븐에서 24시간동안 건조하여 생성물을 얻었다. 표1에 따라 PAA-1, PAA-2, PAA-3 ,PAA-4를 합성 한다.

표 1. Feed의 조성에 따른 PAA의 수율

Sample	Feed g (mole × 10 <sup>-2</sup> )				Solvent (NMA) (g)	Catalyst (Et <sub>3</sub> N) (g)	Yield (wt%)
	6FDA	4APS	3APS	Iodoethane			
PAA-1	10 (2.25)	5.75 (2.25)	-	-	82.5	-	69.9
PAA-2	10 (2.25)	5.75 (2.25)	-	31.25 (20)	82.5	4.55	68.4
PAA-3	10 (2.25)	-	5.75 (2.25)	-	82.5	-	73
PAA-4	10 (2.25)	-	5.75 (2.25)	31.25 (20)	82.5	4.55	68.3

### 2.3 Polyimide의 경화과정

PAA를 각각 acetone에 녹인 후 NaCl cell에 coating하여 일정한 조건에서 경화시켜 이를 FT-IR로 확인하였다.

TGA(그림3. 4)와 DSC(그림5. 6)로 PAA의 경화와 500°C까지의 열적 안정성을 확인 할 수 있었다.

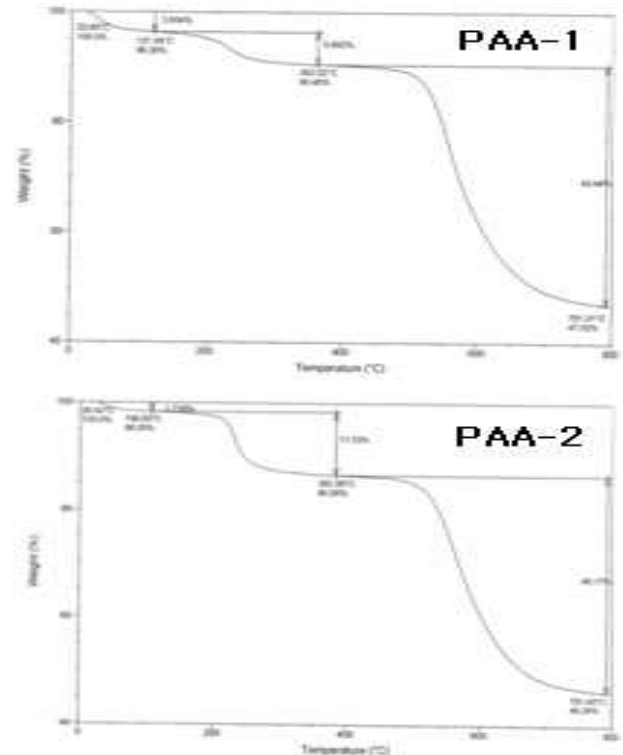


그림 3. PAA-1, PAA-2의 TGA.

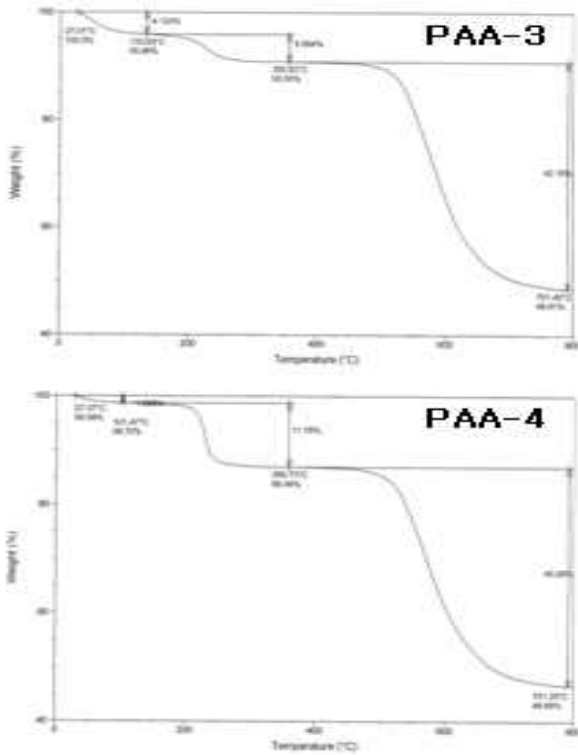


그림 4. PAA-3, PAA-4의 TGA.

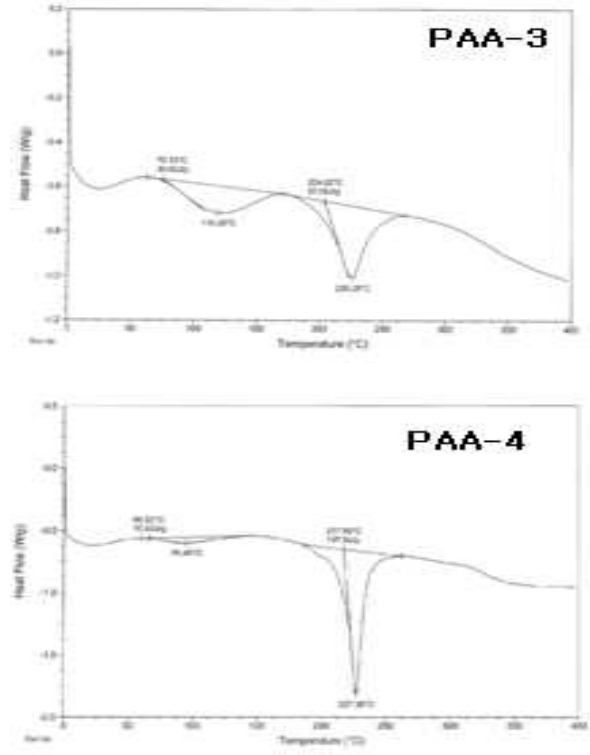


그림 6. PAA-3, PAA-4의 DSC.

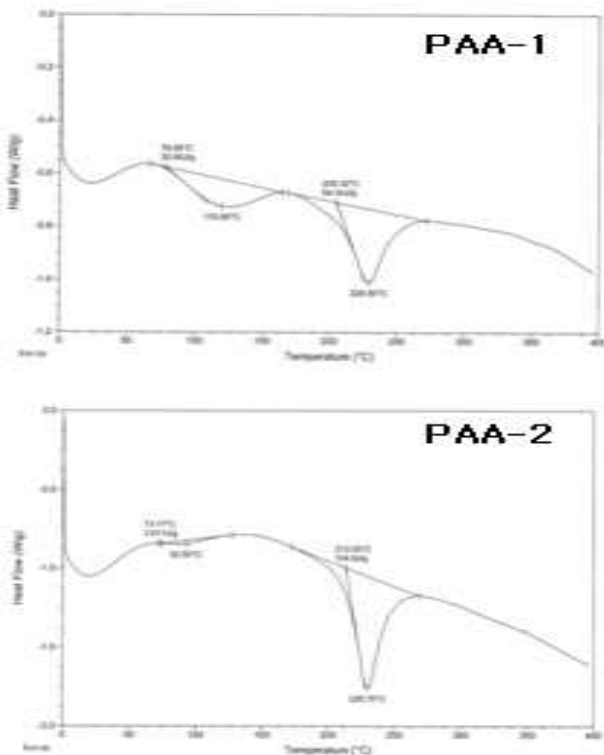


그림 5. PAA-1, PAA-2의 DSC.

그리고 온도별 경화정도를 보기 위하여 PAA-1은 23°C, 120°C, 190°C, 230°C에서, PAA-2는 23°C, 120°C, 190°C, 230°C, 300°C에서, PAA-3는 23°C, 120°C, 190°C, 230°C, 300°C에서 PAA-4는 23°C, 120°C, 190°C, 230°C, 300°C에서 각각 1시간씩 경과한 후에 FT-IR로 측정을 하였다.(그림 7. 8. 9. 10)

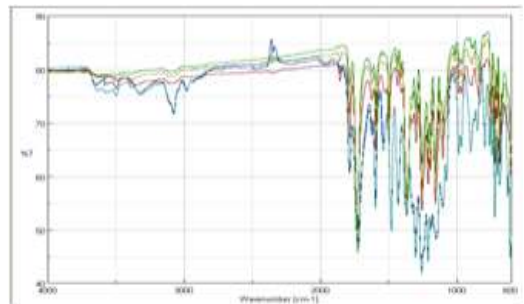


그림 7, 23°C, 120°C, 190°C, 230°C에서 각각 한 시간 경과 후 PAA-1의 FT-IR 측정.

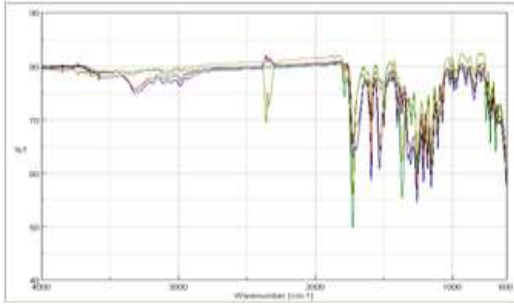


그림 8. 23℃, 120℃, 190℃, 230℃, 300℃에서 각각 한 시간 경과 후 PAA-2의 FT-IR측정.

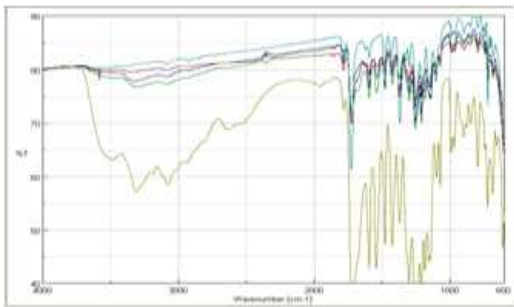


그림 9. 23℃, 120℃, 190℃, 230℃, 300℃에서 각각 한 시간 경과 후 PAA-3의 FT-IR측정.

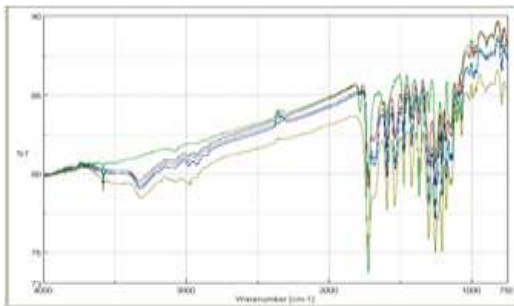


그림 10. 23℃, 120℃, 190℃, 230℃, 300℃에서 각각 한 시간 경과 후 PAA-3의 FT-IR측정.

### 3. 결과 및 고찰

본 실험에서 DSC를 측정한 결과 PAA는 약 230℃ 근방에서 흡열반응이 일어나는 것이 확인되어 FT-IR을 23℃, 120℃, 190℃, 230℃, 300℃에서 각각 측정을 했다.

FT-IR의 측정 결과를 보면 3400 cm<sup>-1</sup>에서 O-H peak의 감소와 1500 cm<sup>-1</sup>에서의 CN-H peak의 감소를 확인하여 이미드화가 되었음을 확인 하였다.

Polyimide의 전구체인 PAA상태에서의 단점인 용해도는 용해도 테스트에서 값싸고 끓는점이 낮은 용매에도 잘 녹는 것을 확인 할 수 있었다.

### 4. 결론

6FDA와 4APS또는 3APS를 이용하여 Poly(amic acid)를 합성 하였으며 이를 열 경화를 시켜 Polyimide를 제조하였다. 용해도 테스트로 단점인 용해도를 극복하고 좋은 가공성을 가진 PAA를 합성 하였다. 여러 온도(23℃, 120℃, 190℃, 230℃, 300℃)에서 각각 1시간씩 경화를 시켜 FT-IR로 이미드화를 측정 하였다. 그리고 DSC와 TGA로 열적 안정성을 확인 할 수 있었다. 다른 PI와 비교 하였을 때 비슷한 열적 성질을 가지고 있으면서 더 좋은 용해도를 가짐으로써 좋은 가공성을 확보하였다.

### 5. 감사의 글

본 논문을 쓰는데 도움을 주신 순천향 대학교 나노화학 공학과의 권철범, 이운재, 신은지 에게 감사드립니다.

### 참고문헌

- [1] D. H. Lee, *Polymer(Korea)*, 11 (3), 206 (1987)
- [2] C.E. Sroog, "Polyimides", *Prog. Polym. Sci.*, 16, 561 (1991)
- [3] Dae Chul Ku, Yoon Bae Lee, Jin Lee Yoo. Seong-Ju, Kim, Dept. of Chemical Engineering Soonchunhyang University, CHEMAX CO., LTD. ;Curing Process of Polyimide by IR Spectroscopy. page3
- [4]Keum-byoung yoon, Hyung-jun Son, and Dong-ho Lee ; Preparation and properties of soluble Polyimide with Methacryloyl group. 6page.March 17, 2006
- [5]R.W. lauver, *J.Polymer Sci.* 17 (1979) 2529

### 2.3 Solubility test

PAA의 단점인 용해도를 개선하기 위해 iodoethane을 첨가하였고 용해도를 비교하기 위하여 PAA를 여러 용매에 녹여 용해도를 테스트 했다.(표 2.)

Solvent	6FDA+ 4APS	6FDA+ 4APS+ Et3N+ Iodoethane	6FDA+ 3APS	6FDA+ 3APS+ Et3N+ Iodoethane
THF	○	○	○	○
Cyclohexanone	○	○	△	△
MIBK	X	○	△	○
MEK	○	○	○	○
NMP	○	○	○	○
NMA	○	○	○	○
Acetone	○	○	○	○
hexane	X	X	X	X
PGMEA	X	X	X	△

○ : soluble in 1hr , X : insoluble , △ : soluble in 1day

표 2. Solubility Test