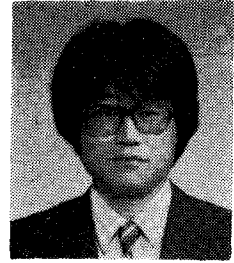


尖端技術 어디까지 왔나

耐熱性 폴리이미드系 樹脂(1)



白 鍾 根
〈産業研究院 責任研究員〉

目 次

- I. 머리말
- II. 耐熱性 폴리이미드의 機能別 分類
- III. 耐熱性 폴리이미드의 開發現況
- IV. 耐熱性 폴리이미드의 最近 技術事例
- V. 맺는말

〈고딕은 이번號, 명조는 다음號〉

I. 머리말

폴리이미드의 開發 歷史를 되돌아보면 뜻밖에도 상당히 긴 歷史를 가지고 있었음을 알게 된다. 최초의 것으로는 50년대말 부터 60년대로에 걸쳐서 蘇聯과의 宇宙開發競争을 배경으로 美國에서는 많은 耐熱性 고분자가 탄생되었다. Du pont 社가 개발한 全芳香族 폴리이미드製의 필름, 成形品, 에나멜바니쉬는 거의 이때를 기점으로 시장에 나타나고 있다. 이들 고분자의 耐熱性은 종래의 고분자와는 비교가 되지 않을 정도로 높아서 600°C 가까운 온도에서도 안정한 고분자들이 합쳐되었다. 70년대가 되어 宇宙競争이 일단락되자 새로운 耐熱性 고분자를 만들하고자하는 화려한 경쟁도 점차 고개를 숙이기 시작했고 오히려 평범한 改良研究와 應用研究가 중심을 이루었다.

耐熱性 고분자가 최근들어서 다시 주목받기 시작한 것은 대단히 흥미로운데 그 배경은 다음과 같다.

첫째, 電子産業이 최근 10년간 급속하게 진보해서 기기의 고집적화 및 이른바 輕薄短小化가 현저하게 진행되었다. 그 결과 성능이 뛰어난 耐熱性 고분자들이 각종 電子製品에 사용되게 되었다.

둘째, 항공기에 의한 대량 수송시대가 항공기의 절묘화와 국제화에 의해서 출현하게 되었다. 한편 석유 위기에 따라서 燃費의 증대가 심각하게 되자 항공기의 경량화가 중요한 과제로 되고 있다. 그 결과 機體材料로서 종래의 알루미늄합금과 티탄합금에 대신해서 尖端 복합재료가 요구되었다.

셋째, 耐熱樹脂의 응용은 당초부터 필름, 절연바니쉬, 접착제, 적층판, 성형품 섬유, 절연지등의 모든 형태로 폭넓게 진행되어 왔는데 素材面에서 볼 때 많은 耐熱樹脂가 상품화 되어왔음에도 불구하고 性能面, 加工性 및 코스트面에서 완전하게 만족할만한 재료는 보이지 않는 상황이다. 나중에 이야기하겠지만 최근의 應用開發研究의 主力이 폴리이미드와 그 관련된 폴리머로 집중되고 있다는 느낌이 든다. 이것은 폴리이미드의 뛰어난 耐熱性, 機械的 및 電氣的 특성에 착안해서 이들 특성을 손상시키지 않고도 加工性, 經濟性을 부여하고자 노력하는 현상이라고 생각된다.

II. 耐熱性 폴리이미드의 機能別 分類

1. 熔融成形性 耐熱폴리머

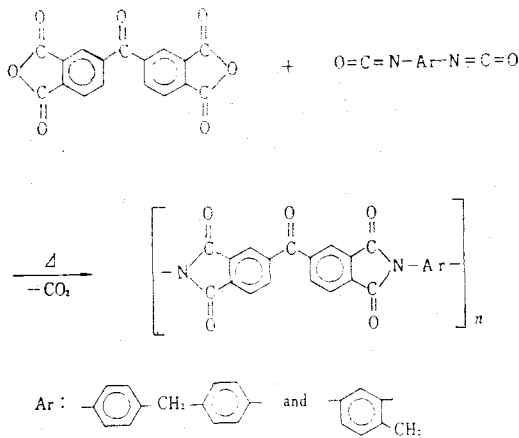
耐熱材料의 필요조건은 耐熱軟化性과 耐熱劣化성이 모두 뛰어나야 한다는 점이다. 우선 고분자재료로서 글래스轉移點(Tg), 軟化點, 融點이 높고 熱軟化와 熱變形을 잘 일으키지 않아야 한다는 것이 第一의 조건이며 또한 고분자재료를 高溫에서 가열하면 熱分解와 酸化分解에 의해 主鎖가 절단되어 특성이 저하된다. 따라서 高溫에서의 熱安定性이 우수해야 한다는 점이 第2의 條件이 된다.

熔融成形이 가능한 耐熱폴리머는 글래스轉移點以上에서 軟化되어(혹은 용점이상에서 熔融되어) 성형을

하는 폴리머이기 때문에 第一의 條件에 抵觸된다. 따라서 이러한 종류의 폴리머는 중간 정도의 耐熱性을 가지는 특수한 엔지니어링 플라스틱에 포함된다. 원래 내열 폴리머는 내침성이 좋은 분자구조를 도입해서 설계하지만 熔融成形性 폴리머의 설계는 主鎖에 剛直性, 對稱性을 감소시켜 줌으로써 달성될 수 있다.

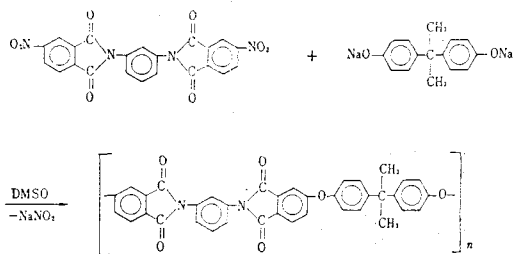
이와같은 熔融成形性 耐熱폴리머로서 Upjohn 社의 사출성형용 폴리이미드 「PI-2080」이 있다. 이 폴리머는 벤조페논테트라카르보네트二無水物(BTDA)와 두 종류의 방향족 다이아민을 共重合시킴으로써 합성된다. (圖 1).

또다른 것으로는 GE社가 1982년에 開發한 폴리이미드 에테르 「ULTEM」이 있다. 이 폴리머는 T_g가 215°C



〈圖 1〉 Upjohn社의 「PI-2080」

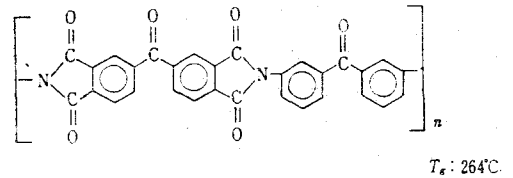
로 연속사용온도가 170°C이며 性能面으로 보면 폴리이미드보다 폴리에테르類에 가깝다고 말할 수 있다. (圖 2).



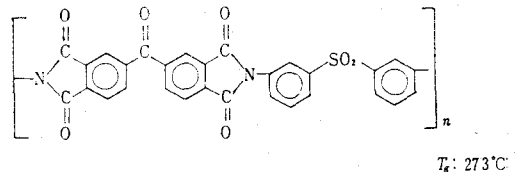
〈圖 2〉 GE社의 「ULTEM」

이외에도 폴리이미드에 熔融成形性을 부여하고자하

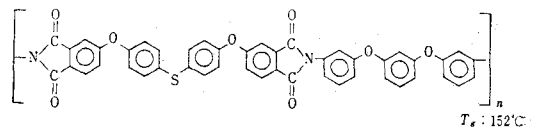
는 試驗은 NASA를 중심으로 많은 研究가 進行되고 있는데, 그 대표적인 것들이 (圖 3)~(圖 5)로 이 중에서 (圖 3)은 「LARC-TPI」로 命名이 되어 試驗단계에 있다.



〈圖 3〉



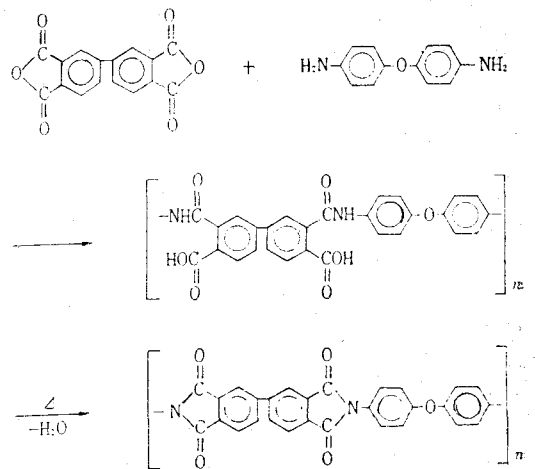
〈圖 4〉



〈圖 5〉

2. 可溶性 耐熱폴리머

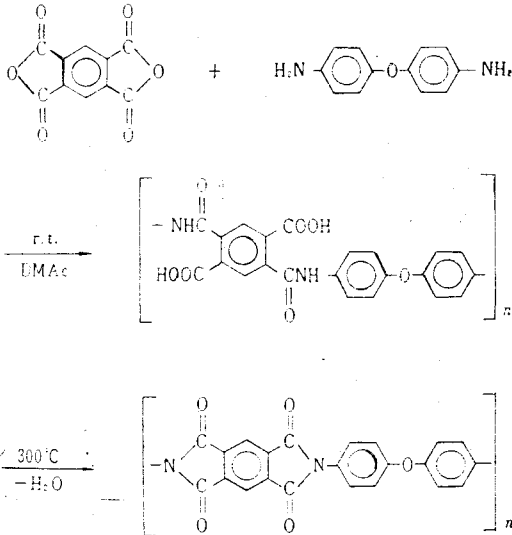
폴리이미드樹脂의 耐熱性을 희생시키지 않고 可溶性을 부여할 수 있다면 耐熱性과 加工性을 겸한 아주 유용한 폴리머가 될 것이다. 可溶性 耐熱폴리머의 분자 설계 指針은 앞에서 이야기한 熔融成形性 耐熱폴리머



〈圖 6〉

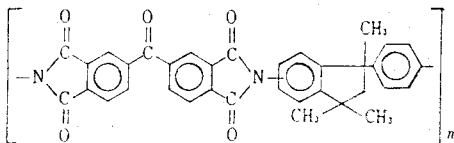
와 본질적으로 똑같지만 부피가 큰 페닐기, 플루오레닐기, 프탈리드기 등의 치환기를 側鎖에 도입해서 분자구조의 대칭성을 없애는 것이 좋다.

이러한 高耐熱性 폴리이미드를 可溶化시킨 폴리머로서 日本의 宇部興産(社)에서 개발한 「유-피렉스」가 있다. 이 폴리이미드는 비페닐테트라카본酸二無水物과 방향족디아민으로부터 폴리이미드酸을 거쳐서 合成된다. <圖 6>. 이 폴리이미드의 Tg는 285°C이며 236°C에서 연속사용이 가능하다. 이와 유사한 폴리이미드 필름으로는 Du pont(社)의 「Kapton」이 있다. <圖 7>.



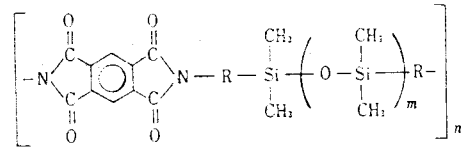
<圖 7> Du pont(社)의 「Kapton」

또하나의 可溶性 耐熱폴리이미드로서 Ciba-Geigy(社)에서 1978년에 開發한 「XU-218」이 있다. 이 폴리이미드는 BTDA와 페닐인단디아민으로부터 2단계 반응으로 合成된다. 이 폴리머는 염화메틸렌, THF등에 용해되며 Tg가 320°C이고 高耐熱性和 接着性이 뛰어난 특징을 가지고 있다. <圖 8>.



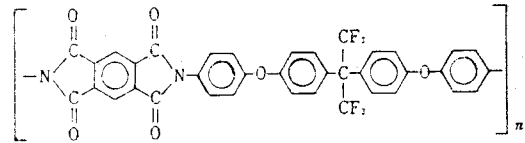
<圖 8> Ciba-Geigy(社)의 「XU-218」

엘렉트로닉스 關連분야에서는 실리콘수지의 접착성을 증가하는 耐熱性 폴리이미드가 요구되었다. 日本의 信越化學(社)이 개발한 「KJR-651」(<圖 9>)이 이러한 목적에 알맞는 폴리머이다. 그러나 이 폴리이미드는 不溶性이기 때문에 前驅休(Prepolymer)인 폴리아믹산의 상태로 사용해서 後閉環處理를 필요로 한다.



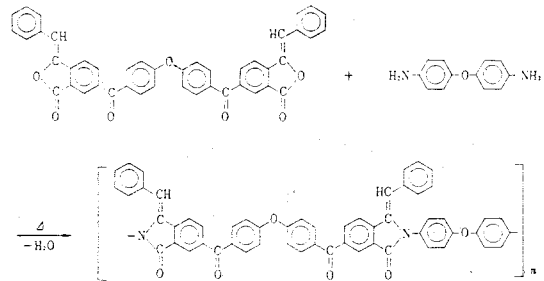
<圖 9> 信越化學(社)의 「KJR-651」

이외에 접착성이 좋은 耐熱塗料에 적합한 불소함유 폴리이미드가 Du pont(社)에서 개발중에 있다. 이 폴리머는 공기중에서 320°C로 5,000시간 이상을 견딜 수 있다고 한다. <圖 10>. 앞서서도 이야기했지만 耐熱



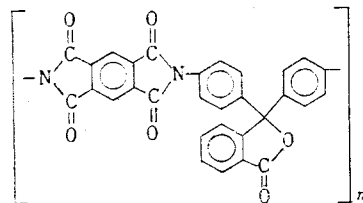
<圖 10>

성을 손상시키지 않고 폴리머에 가용성을 부여하는 가장 좋은 方法중의 하나로 폴리머의 側鎖에 부피가 큰 치환기를 導入하는 것을 들 수 있다. 한 例로서 벤지리덴기를 보던 <圖 11>에 合成된 폴리프탈리미딘은 클로로포름, 크레졸등에 아주 잘 녹으며 양호한 耐熱성을 나타낸다. (PDT는 열분해온도).



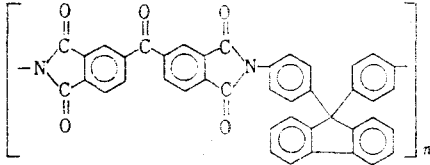
T_g: 230°C
PDT: 453°C (in air)

<圖 11>



<圖 12>

플루오레닐기와 프탈리드기와 같은 부피가 큰 치환기를 導入하면 <圖 12>, <圖 13>과 같은 폴리이미드가 얻어지는데 이들은 "Cardo Polymers"라고 總稱되며 가열성을 유지하면서도 크레플등에 용해되는 적절한 구조라고 생각된다.

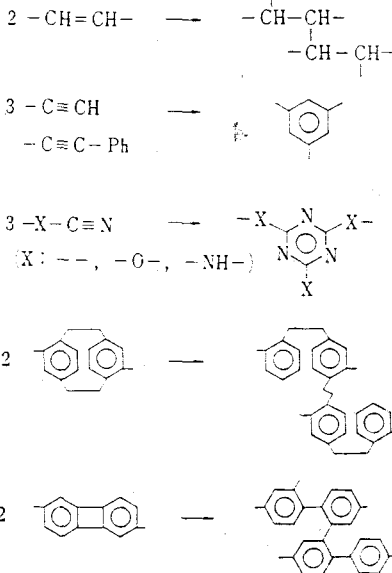


<圖 13>

3. 熱硬化性 耐熱플리머

耐熱성의 成形用, 積層用 樹脂는 熔融可能하고 보이 드(Void)가 생기는 휘발분의 발생이 없어야 좋다. 이러한 생각에서 휘발분을 副生시키지 않는 附加硬化型的 열경화성 耐熱플리머가 분자설계 되었다. 附加型的 熱硬化性 官能基로서는 <表 1>에 나타낸 것처럼 비닐기, 아세틸렌기, 니트릴기, 파라시클로판環, 비페닐렌環등이 알려져 있다. 이 중에서 앞의 세 경우는 주로

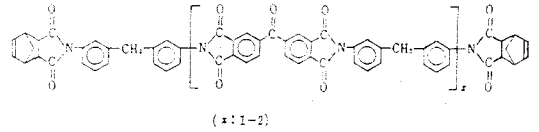
<表 1> 附加硬化型的 官能基



올리고머의 兩末端에 도입되어 成形時의 가열에 의해서 高分子量화及 架橋生成을 통해서 耐熱성의 향상을 꾀한다. 한편 뒤의 두가지 경우는 熔融成形性의 高分子量 플리머중에 共重合 형태로 도입되는 것이 많으며 成形時 가열경화에 의해서 내열성이 향상된다.

비닐 末端基를 가진 열경화성 올리고머의 대표적인 것으로는 Rhone-Poulenc(社)의 폴리아미노비스말레이

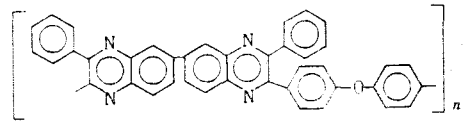
미드 「Kerimid」 「Kinell」등이 있고 이외에 Ciba-Geigy(社)의 노르보르넨末端을 가진 이미드올리고머 「P13N」도 이 부류에 속한다. 또한 「P13N」에 대신하는 것으로 NASA가 개발한 이미드올리고머 「LARC-13」 <圖 14>이 있다.



<圖 14> NASA의 「LARC-13」

앞에서 <圖 11>에 표시한 것처럼 側鎖에 벤지리덴基를 가진 폴리프탈이미드은 이 증결합을 가지고 있어서 加熱硬化가 가능하며 열처리 前後에서 Tg가 230°C에서 300°C까지 상승한다.

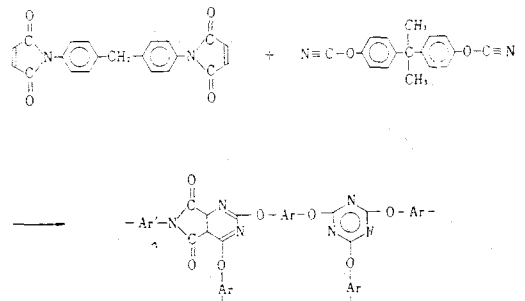
아세틸렌末端을 가진 올리고머로서 Gulfoil(社)의 이미드올리고머 「Thermid 600」(「HR-60」)이 있으며 내열성이 우수한 페닐화 폴리키누살린 <圖 15>의 兩末端 내지는 側鎖에 아세틸렌基, 페닐아세틸렌基를 도입해



<圖 15>

서 얻어지는 각종의 페닐키누살린올리고머의 가열경화가 상세하게 검토되고 있다.

이외에 2種의 열경화성관능기, 말레이미드와 시아네이트基를 포함한 올리고머 <圖 16>가 三菱瓦斯化學(社)로부터 「비스말레이미드-트리아진 BT樹脂」로서



<圖 16> 三菱瓦斯化學(社)의 「비스말레이미드-트리아진 BT樹脂」

상품화 되고 있다. 이것은 분자량의 增大와 더불어 固體→液體→固體로 변화하기 때문에 固形, 粉體, 液狀의 수지로 공급된다. 2種의 모노머成分의 組成에 따라 Tg가 240~300°C까지의 硬化物로 얻어질 수 있다. <계속>