

〈研究論文(學術)〉

Poly(amic acid) 전구체 용액의 성질

안영무

한성대학교 의류직물학과
(1996년 2월 22일 접수)

Property of Poly(amic acid) Precursor Solution

Young Moo Ahn

Dept. of Clothing and Textiles, Hansung Univ., Seoul, Korea
(Received February 22, 1996)

Abstract—Condensation type aromatic polyimides were synthesized in DMF solvent by two step low temperature solution polymerization. By employing monomers as p-phenylene 3diamine and 3 kinds of dianhydrides such as pyromellitic dianhydride, 3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride and trimellitic anhydride chloride, poly(amic acid) precursors were synthesized. These reactions were exothermic and very fast. When synthesized poly(amic acid)s were dissolved in DMF solvent and stood long time, the polymers were hydrolyzed and their degradation reactions were accelerated as the solution concentrations were dilute. Also, when water is added there-to the degradation rates were accelerated 8faster. In addition, in a very dilute solution state, the reduction viscosity is greatly increased to show properties of conventional polyelectrolytes. This also showed properties sensitive to the concentration change as carboxyl groups per unit segment are increased.

1. 서 론

폴리이미드의 3가지 형태는 축합형, 부가형 및 열가소성으로 나눌 수 있다. 축합형 고분자는 이 무수산과 디아민이 저온 중축합에 의해 용해성 중간체를 합성한 후 온도를 400°C까지 올려서 열처리하는 열적방법과 무수산과 3차 아민의 혼합용매를 이용한 화학적인 방법에 의해 탈수 고리화시키는 방법이 있다. 이러한 단계의 반응이 완성되면 가수분해나 열에 대한 저항성이 생긴다. 특히 열적방법에 의하여 얻어진 중합체는 뛰어난 열적 안정성을 가질지라도 휘발성 물질이 고리화 과정에서 발산되므로 공정상의 문제를 가지고 있다¹⁻⁵⁾.

폴리이미드는 유기절연체, 접착제, 복합재료, coatings 등은 물론이고 300°C까지의 온도에서 사용

되는 상업적으로 유용한 열저항 비금속 재료의 약 40%를 폴리이미드가 차지하고 있으며, 우주항공 분야로 부터 microelectronics 및 의학영역에 이르기 까지 광범위하게 용도가 증가되고 있다. 또한 폴리이미드는 상업적으로 필름, molding powders, 전선피복 에나멜 및 접착제와 laminating수지로 시판되고 있으며, 섬유와 foam으로도 발전 되고있다. 강직한 축쇄를 갖고있는 cardo폴리이미드는 elastomer로 쓰이고 있다.

본 연구에서는 축합형 방향족 폴리이미드를 합성하기 위하여 DMF를 용매로 2단계 저온 용액중합시켰다. 단량체로서 p-phenylene diamine과 3가지 종류의 dianhydride를 사용하여 전구체인 poly(amic acid)를 합성하였다. 그리고 이 반응동안 반응열에 대한 측정과 poly(amic acid)를 용액상

태에서 장시간 보관할때 일어나는 분해성질, 수분의 영향 및 회박 용액의 성질 등에 대하여 연구하였다.

2. 실험

2.1 시약

N,N-디메틸포름아미드(DMF)은 AR급 시약에 molecular sieve(4Å)를 넣고 수일간 방치하여 수분을 완전히 제거한후 사용하였다.

p-페닐렌디아민(PPD)과 trimellitic anhydride chloride(TMAC)는 진공증류하여 사용하였다.

pyromellitic dianhydride(PMDA)과 3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride(BTDA)는 아세트무수산으로 재결정하고 진공승화시켜 사용하였다.

2.2 고분자의 합성

저온 용액중합에 의해 poly(amic acid) 전구체를 합성하였는데 그 합성과정은 다음과 같다.

기밀교반기, 질소주입구 및 온도계 등이 장착된 250ml 4구 플라스크에 질소를 유입 시키고, 플라스크 내부벽의 수분을 완전히 제거하기 위해 열풍 건조기로 쪼여 주었다. 용매인 DMF를 부가한뒤 PPD를 넣어 완전히 녹이고 중합계의 온도가 20°C가 되도록 하였다. PPD와 같은 몰비가 되도록 준비한 dianhydride를 부가하고 강하게 교반시켜 주었다. 이때 발열 부가반응이 일어나고 점성도 증가 하였다. 이것을 5시간정도 계속 교반을 시켜준 후 이 고분자 용액을 필요로 할 때 까지 밀봉하여 저온에서 보관 하였다. Table 1은 본 실험에 사용된 poly(amic acid)중합체의 recipe를 나타낸 것이다.

2.3 제측정

2.3.1 대수점도의 측정

대수점도(η_{inh})는 DMF용매에 poly(amic acid)

를 0.5g/dl의 농도로 녹이고 Cannon Fenske No.150 의 점도계로 일정량의 용액을 채취한 후 30.05°C 의 항온 수조에서 유출시간을 측정하여 다음 식에 의해 구하였다.

$$\eta_{rel} = \frac{\ln \eta_{rel}}{C}$$

η_{rel} : 상대점도

C : 용액점도 (g/dl)

2.3.2 적외선 분광분석

poly(amic acid)용액을 유리판위에 1ml 정도 얇게 도포시켜 필름을 얻어내고 Alpha Centauri FTIR에 의해 측정 하였다. 주사횟수는 8회, 분해능은 4cm⁻¹의 조건으로 측정하였다.

2.3.3 poly(amic acid)중합시 발열온도의 측정

각 실험의 중합조건을 동일하게 해주기 위하여 전기 모터교반기의 회전속도를 350rpm, 고형성분의 농도를 10%, 반응 초기의 온도를 23°C로 맞추어 주고 반응기에 장착된 thermocouple에 의해 온도 변화를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

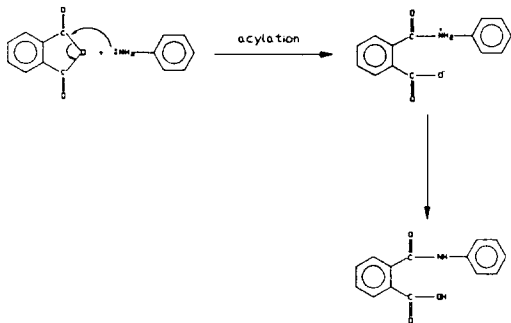
3.1 poly(amic acid)중합시의 발열반응

Scheme 1과 같이 무수산과 아민을 반응시켜 아미드산을 형성할때 무수산이 아민기의 친핵성 공격을 받는 아실화반응이 일어난다. 이 아실화반응에서 반응속도는 무수산의 전자 수용능력에 의존되므로 전자 친화력이 증가 하거나 또는 디아민류의 전자를 공격 하는 성질 즉, 임기도가 증

Table 1. Preparations of poly(amic acid) precursors

Polymer	Diamine	Acid anhydride	Solvent	Solid content (%)	η_{inh} (dl/g)
PAP	PPD	PMDA	DMF	9.0	0.8
PAB	〃	BTDA	〃	14.4	0.9
PAT	〃	TMAC	〃	11.2	0.7

가함에 따라 반응속도가 커진다. 디아민류의 pKa 값과 상용대수 속도상수 간에는 직선성을 보여 준다는 보고가 있다^{6,9)}. 또한 이무수산과 디아민의 반응이 매우 쉬운 이유는 Fig. 1과 같이 고립 전자쌍을 갖는 디아민의 HOMO(the highest occupied molecular orbital)와 빈 분자 오비탈을 가지고 있는 이무수산의 LUMO(the lowest unoccupied molecular orbital)간의 거리가 매우 가깝기 때문이다. 그 결과 상호작용이 생기고 화학결합이 형성된다. 디아민과 이무수산의 반응은 매우 빠른 발열반응이므로 poly(amic acid)중합체를 합성할때 PMDA와 PPD의 반응상태를 알아 보기 위하여 온도변화를 측정하였다. 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 여기에서 승온속도, 최고 온도에 도달하는 시간, 45분 후의 온도상태등을 고려해 보면 발열 반응은 디아민류의 산성도 혹은 이온화 potential, 즉 전자공여 성질과 관련이 있음을 알 수 있었다.



Scheme 1. Acylation reaction of anhydride and amine.

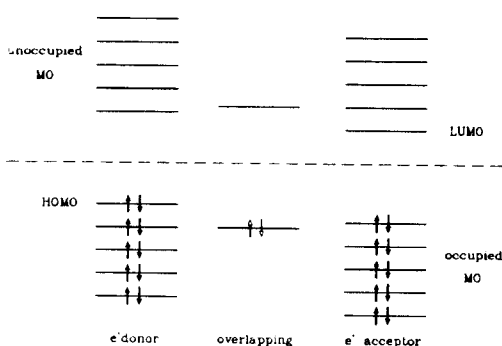


Fig. 1. Interaction of molecular orbitals of amine and anhydride upon acylation.

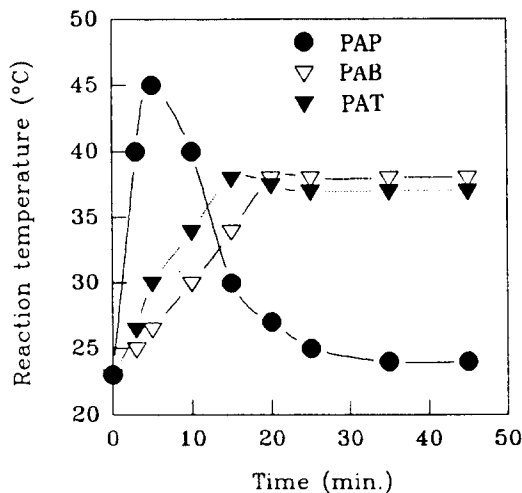


Fig. 2. Change of reaction temperature of poly(amic acid) with polymerization time.

3.2 poly(amic acid)용액의 안정성

합성한 3가지 종류의 poly(amic acid)의 DMF 용매에 대한 안정성을 고찰하기 위하여 시간에 대한 점도변화를 측정하였을때 그 결과가 Fig. 3과 같이 나타났다. 이때 poly(amic acid)의 농도를 0.5g/dl로 하였다. 모든 poly(amic acid)는 시간이 갈수록 고유점도가 저하 되었는데 이는 중합체가 분해되기 때문이다. 특히 PAP는 초기에 급격한 점도 저하를 보여 주는데 이는 PAP가 다른 중합체 보다 DMF에 더 민감하게 분해 된다는 것을 의미한다¹⁰⁻¹⁴⁾.

Fig. 4는 poly(amic acid)용액의 농도에 대한 의존성을 알아 보기 위해서 PAP를 DMF용매에 0.5, 3, 6 및 14.5g/dl의 농도로 녹이고 시간이 경과함에 따라 고유점도를 측정하였다. 이 결과로부터 보면 DMF용매의 양이 많아질 수록 PAP의 점도 저하가 급격 해졌다. 즉 용매의 양이 고분자의 분해반응과 상관이 있음을 알 수 있었다. 이러한 solvolysis반응에 수분에 대한 영향을 알아보기 위해서 0.5g/dl의 용액에 0.1molal, 0.3molal의 수분을 첨가한 후, 이 용액의 고유점도 변화를 관찰한 것을 Fig. 5에 나타내었다. 그 결과 수분을 첨가하지 않았을 때 보다 수분을 첨가 했을때 점도가 급격

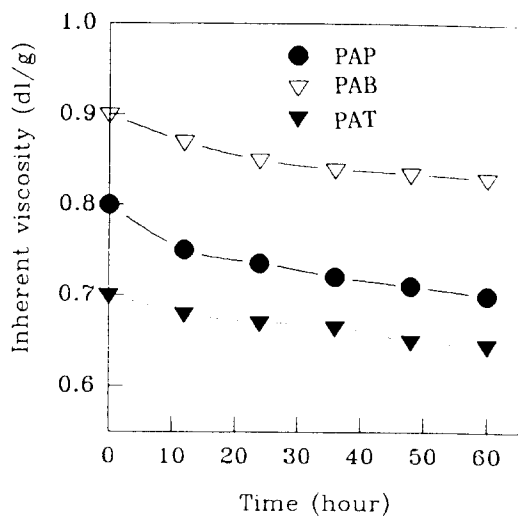


Fig. 3. Viscosity changes of poly(amic acid) solutions in DMF at 25°C concentration of solution, 0.5g/dl.

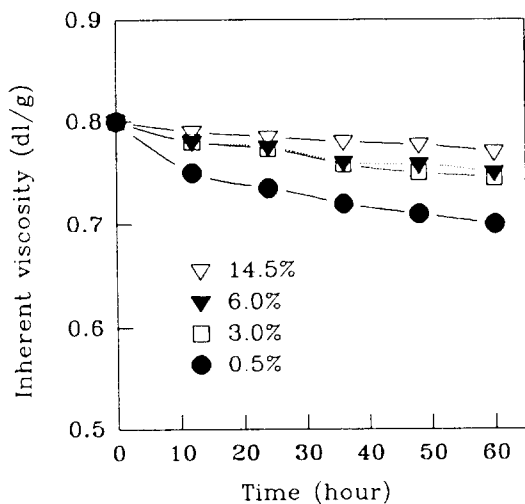


Fig. 4. Effect of concentration on stability of PAP in DMF at 25°C

하게 떨어졌다. 즉 첨가한 수분의 양이 많을수록 점도 저하가 더욱 커짐을 알 수 있었다.

Fig. 3, Fig. 4, Fig. 5에서 보여주고 있는 결과들은 poly(amic acid) 용액에 포함되어 있는 수분에 불안정 하여 용액상태에서 분해되어 중합도가 저하됨을 보여주고 있다. poly(amic acid)의 생성과

분해에 대한 mechanism은 scheme 2처럼 가정 할 수 있다.

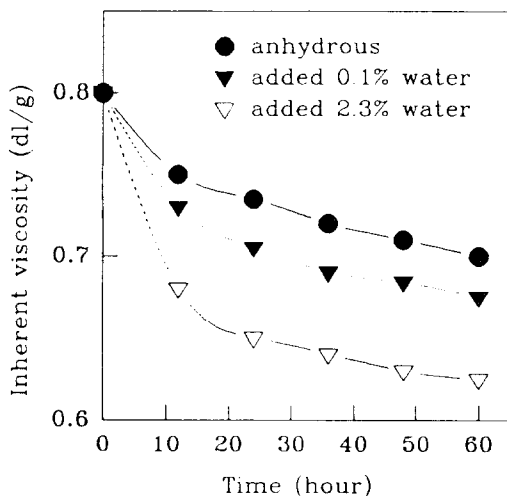
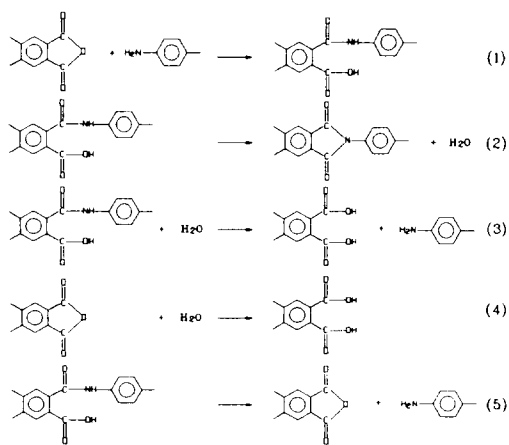


Fig. 5. Effect of water content on stability of 0.5g/dl solution of PAP.

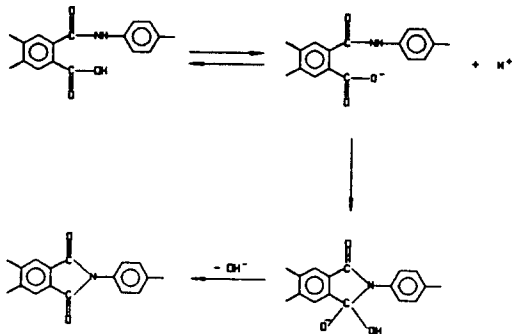


Scheme 2. Main and side reactions occurring during polycondensation. (involving the formation and degradation of o-carboxy groups)

- k_1 : 부수산과 아민의 acylation
- k_2 : 수분의 제거에 의한 이미드 고리의 생성
- k_3 : 아미드 결합의 가수분해
- k_4 : 말단 부수산의 가수분해
- k_5 : 아민의 제거반응에 의한 부수산 고리의 생성

이때 k_2 반응을 다시 생각해 보면 scheme 3처럼 poly(amic acid)는 아미드기의 수소원자와 오르토-카르복실 음이온과 평형 상태를 이루어 이온화된 상태로 존재할 수 있다. 이러한 평형 상태를 촉진시켜 활성화된 착체가 형성되고 이것은 수산 음이온을 방출하여 이미드 고리를 형성한다.

즉 poly(amic acid)용액 내에서 이미드 고리가 생성되면 수분이 방출하게 되고 여기에서 방출된 수분은 k_3 과 k_4 와 같은 반응을 일으킨다. k_3 에서는 poly(amic acid)중합체를 가수분해시켜 중합체를 절단시킬 것이고, k_4 와 같이 활성이있는 무수산 말단기를 카르복시산으로 분쇄할 것이다. 그러므로 poly(amic acid)용액내에 수분의 존재량이 많을수록 분해성이 증가하고 또한 용매의 량이 많아도 용매내에 함유 되어있는 수분의 량 때문에 진한 용액보다 분해성이 증가한다.



Scheme 3. Intramolecular cyclization of the o-carboxy groups onto the amide linkage, with subsequent elimination of the water.

Fig. 6은 poly(amic acid)를 DMF에 녹였을 때 농도 변화에 따라 환원점도의 변화를 나타낸 것이다. 고농도에서는 경우에 따라 정상적인 상태에 접근 하지만 희박용액 상태에서는 매우 급격히 점도가 증가 하였다. 이는 Fig. 7과 같이 DMF용액 내에 아민등의 불순물들이 존재 할때 poly(amic acid)의 카르복시산기로 부터 양성자를 추출 하기에 충분 하고, 그결과 PAP는 부분적으로 전하를 띄게 된다. 이렇게 희박 용액에서 분자내에 하전된 다른 seg-

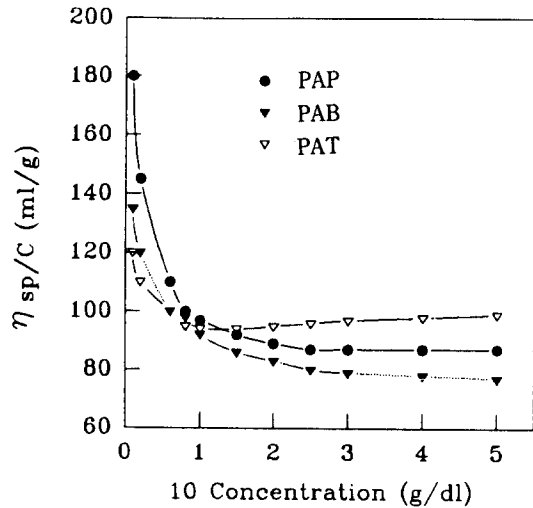


Fig. 6. The reduced viscosity, η_{sp}/C , as a function of concentration in DMF.

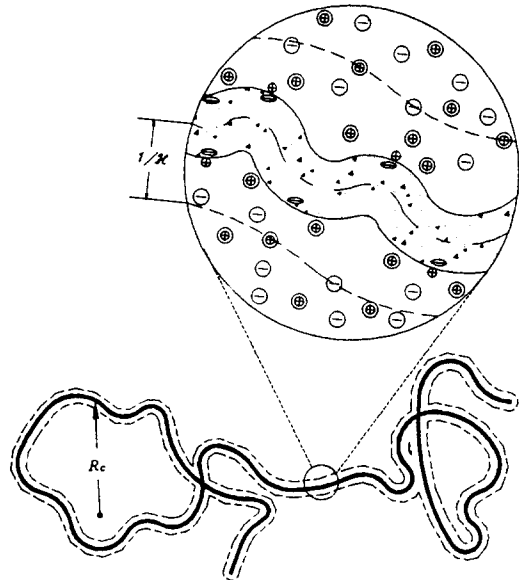


Fig. 7. Schematic drawing of polyelectrolyte. Symbols ; \ominus , fixed charge on polyanion ; \oplus , dehydrated counterion site bound to polyanion ; \oplus , hydrated counter ion ; \ominus , coion. Dashed line is drawn at Debye-Hückel reciprocal shielding length, $1/n$; R_c denotes the local radius of curvature of the chain.

ment간에 반발이 일어나 분자의 hydrodynamic size가 증가하여 점도를 상승시키는 원인이 된다. 그러므로 이것이 고분자 전해질로 작용하여 전도성이 매우 증가하게 된다. Fig. 8는 농도변화에 따라 고분자 전해질의 conformation의 변화를 나타낸 것이다. 또한 PAB나 PAT보다 PAP복선의 특성이 농도변화에 더욱 민감한데 그 이유는 Fig. 9에 나타낸 것처럼 단위 sequence당 카르복시산기의 수가 PAB나 PAT보다 PAP가 더 많기 때문이다.

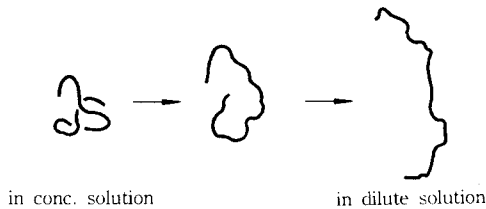


Fig. 8. Schematic representations of polyelectrolytes changed conformations according to the concentration.

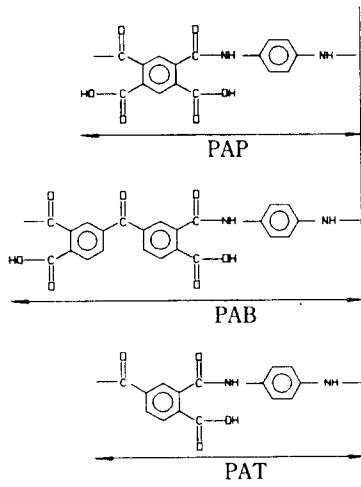


Fig. 9. Comparison of sequence lengths for PAP, PAB and PAT.

4. 결 론

본 연구에서는 축합형 방향족 폴리이미드를 합성하기 위하여 DMF를 용매로 하여 2단계 저온 용액중합 시켰다. 단량체로서는 p-phenylene diamine과 3가지 종류의 dianhydride를 사용하여 poly(amic acid)를 합성하였고 열적인 방법에 의하여

탈수 고리화를 시켰다. 그 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 축합형 방향족 poly(amic acid)의 합성은 디아민의 전자를 공여하는 성질과 이무수산의 전자를 수용하는 능력에 의존하는데, 반응할때 나타나는 발열상태는 단량체의 반응성과 관련이 있었다.
2. poly(amic acid)를 DMF극성 용매에 녹인 용액은 진한용액 상태일때 보다 묽은 용액상태 일때 안정성이 떨어져 분자량이 감소 되었다. 또한 poly(amic acid)용액 내에 수분이 포함되어 있으면 가수분해가 촉진되어 매우 급격한 분자량 감소가 일어났다.
3. poly(amic acid)는 희박 용액에서 고분자 전해질 특성을 보여주었다.

참 고 문 헌

1. 안영무, 홍성일, 이철주, 손태원, *한국섬유공학회지*, **25**, 8(1988)
2. 안영무, 손태원, 홍성일, *한국고분자학회지*, **13**, 602(1989)
3. 안영무, 손태원, 홍성일, *한국섬유공학회지*, **27**, 29(1990)
4. 안영무, 손태원, 홍성일, *한국섬유공학회지*, **31**, 559(1994)
5. 안영무, *본지*, **7**, 39(1995)
6. M. I. Bessonov, M. M. Koton, V. V. Kudryavtsev, and L. A. Laius, "Polyimides-Thermally Stable Polymers" (W. W. Wright, ED), Plenum, p. 57(1987).
7. N. D. Ghatge, B. M. Shinde, and U. P. Mulik, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A22**, 1109(1985).
8. M. Kochi and I. Mita, *Polym. Eng. and Sci.*, **24**, 1021(1984)
9. P. M. Hergenrother, B. J. Jensen, and S. J. Havens, *Polymer*, **29**, 358(1988).
10. Anne K. St. Clair and Terry L. StClair, "Polymers for High Technology" (M. J. Bowden and S. R. Turner, ED), American Chemical Society, p. 437(1987).
11. T. Takekoshi, J. E. Kochanowski, J. S. Manello, and M. J. Wedder, *J. Polym. Sci. : Polym. Chem. Ed.*, **23**, 1759(1985).
12. T. Takekoshi, J. E. Kochanowski, J. S. Manneol, and M. J. Webber, *J. Polym. Sci. : Polym., Sympo.*, **74**, 93(1986)
13. T. Kaneda, T. Katsura, K. Nakagawa, and H. Makino, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 3133(1986).