

2,2-Bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane을 이용한 용해성 폴리이미드의 합성과 특성변화

김 한 성[†] · 하 순 효 · 전 경 용 · 한 학 수 · 조 영 일

연세대학교 공과대학 화학공학과
(1999년 6월 17일 접수, 1999년 10월 23일 채택)

The Change of Properties and Synthesis of Soluble Polyimides Based on 2,2-Bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane

Han-Sung Kim[†], Soon-Hyo Ha, Kyoung-Yong Chun, Hak-Soo Han, and Yung-il Joe

Department of Chemical Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea
(Received June 17, 1999; accepted October 23, 1999)

요약: 2,2-Bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane(BAPAF)과 pyromellitic dianhydride(PMDA), 3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride(BTDA), 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)-bis(phthalic anhydride)(6FDA)을 사용하여 용해성 폴리이미드를 합성하였다. 합성된 폴리이미드를 여러 가지 유기용제(acetone, NMP, DMAc, DMSO, THF, DMF)를 이용하여 용해성 실험을 행한 결과 열적 이미드화한 경우에는 녹지 않고 팽윤 되었으나 화학적 이미드화한 경우에는 모든 구조가 여러 유기용제에 대해 좋은 용해성을 나타냈다. 이러한 용해도 차이는 화학적 이미드화할 경우 탈수제로 들어간 acetic anhydride에서 나온 CH₃COO가 하이드록실기와 에스테르 반응을 하여 분자사슬에 결합한데 기인한다. 합성된 폴리이미드의 유리전이온도는 열적 이미드화 경우가 더 높은 값을 나타냈으며 TGA 측정 결과 모든 구조가 300 °C 이상까지 열적 안정성을 나타내었다. 합성된 폴리이미드의 결정성은 XRD를 이용하여 조사한 결과 모두 무정형으로 나타났다.

Abstract: Aromatic soluble polyimides were synthesized from 2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane and various dianhydrides such as pyromellitic dianhydride(PMDA), 3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride(BTDA), and 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)-bis(phthalic anhydride)(6FDA). Polyimides prepared by thermal imidization were insoluble in common organic solvents (acetone, NMP, DMAc, DMSO, THF, and DMF) but those prepared by chemical imidization were soluble. The difference of solubility was explained by esterification between hydroxyl group and CH₃COO from acetic anhydride used as a dehydration agent in chemical imidization. Glass transition temperatures of polyimides by thermal method were higher than those by chemical method. All of the polyimides are stable up to 300 °C regardless of the sample preparation. The x-ray diffraction patterns showed that all polyimides were amorphous.

Keywords: polyimide, solubility, esterification

1. 서 론

방향족 폴리이미드는 1960년대에 등장한 이후 열적, 화학적, 기계적으로 우수하여 현재 많은 분야에서 매우 활발하게 연구되고 있으며, 항공, 전자산업에서는 그 중요성과 수요가 지속적으로 늘어나고 있다[1-3]. 특히 방향족 폴리이미드는 평활성과 낮은 유전율을 가지고 있어 microelectronic device의 multilevel interconnection의 절연체, 표면의 passivation층, alpha particle barrier, 고밀도 연결소자 패키지 등으로 유용하게 사용되고 있으며 미래의 전기, 전자, 통신분야의 신소재로서 많은 가능성을 제시하고 있다[4,5]. 또한 특정분야로의 응용을 위하여 방향족 폴리이미드의 구조를 개선하기 위해 많은 노력이 이루어지고 있다.

그러나 폴리이미드는 많은 물리적, 화학적 장점에도 불구하고 유기 용제에 대한 낮은 용해성으로 인하여 실제적인 적용시 가공성에 있어서 많은 제약을 가지고 있다. 이로 인하여 폴리이미드의 전

구체인 poly(amic acid) 상태로 다루어지고 있으나 poly(amic acid)는 대기의 수분에 의한 가수분해에 민감하므로 보존기간상 문제를 가지고 있다[6].

폴리이미드는 일반적으로 2단계를 거쳐 합성한다. 먼저 dianhydride와 diamine을 반응시켜 poly(amic acid)를 만든 후 250~420 °C 고온 curing 공정을 통한 고리화 반응으로 폴리이미드를 얻는 것이 가장 널리 사용되고 있으며 3차 아민과 acid anhydride를 탈수제로 첨가하여 화학적 처리를 통해서 폴리이미드를 얻는 방법이 있다. 3차 아민으로는 pyridine, methylpyridine, lutidine, N-methylmorpholine, triethylamine 등이 사용되고 탈수제로는 acetic anhydride, n-butyric anhydride, benzoic anhydride 등이 이용되고 있으며 특히 주형 파우더 생산에 유용하다. 고온 curing공정을 사용할 경우 microelectronic device의 열적 안정성이 문제가 되어 신뢰도와 안정성이 저하된다. 또한 curing시 생성되는 반응 부산물로 인하여 폴리이미드 층에 crack, void, stress가 증가되어 기계적, 열적, 전기적 성질이 급격히 감소한다.

따라서 가공성이 좋으며 저온공정이 가능한 용해성 폴리이미드의 개발이 요구되어졌다. 일반적으로 용해성 폴리이미드를 얻기 위

[†] 주 저자 (e-mail: biorxn@hanmail.net)

해서는 분자사슬을 kink하거나 bulky 한 그룹을 넣어 고분자 사슬 간의 상호 인력을 저하시키는 방법과[7] 용제에 대하여 친화성을 갖는 특별한 그룹을 주쇄 구조에 삽입시키는 방법이 있다. 일반적으로는 주쇄 구조내에 CF₃그룹이 있을 경우 분자 상호간의 작용을 저하시킴으로써 용해성을 증대시키고 동시에 유전상수와 물 흡수성을 저하시킬 수 있다[8].

최근에 들어 용해성 폴리이미드중에서 고분자 단위구조에 한두 개의 하이드록실기(hydroxyl group)를 갖는 하이드록실 폴리이미드가 많이 연구되어지고 있다. 이러한 폴리이미드는 다른 구조의 폴리이미드와 큰 차별성을 가지고 있는데 이는 주쇄구조 내의 하이드록실기가 그 구조에 기능성을 부여할 수 있다는 점이다. 주쇄 구조에 하이드록실기를 갖는 폴리이미드는 하이드록실기가 반응을 할 수 있는 여지를 주기 때문에 특히 막공정, 포토레지스트 공정이 나 비선형 광학공정에 응용할 수 있어 관심이 모아지는 분야이다 [8-11].

하이드록실기를 갖는 diamine중 2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane은 CF₃기와 OH기가 동시에 존재하고 있어 많은 연구가 되어져 왔으며[12-15], 특히 화학적, 열적으로 이미드화한 경우 일반적인 폴리이미드와 달리 제법에 따른 구조변화에 관한 연구도 보고되었으나[16] 구조 변화에 관한 명확한 설명과 따라서 물성 차이를 보여주지 못하였다. 본 연구에서는 2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane과 다양한 dianhydride를 반응시켜 poly(amic acid)를 합성한 후 열적, 화학적 이미드화법을 통하여 폴리이미드를 제조하여 물성 차이과 그 구조의 변화를 살펴보고 그 원인을 밝히고자 하였다.

2. 재료 및 실험방법

2.1. 재료

Pyromellitic dianhydride(PMDA, Aldrich)와 3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride(BTDA, Aldrich)는 진공하에서 승화법을 이용하여 정제 후 사용했으며 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)-bis(phthalic anhydride) (6FDA, Chriskev, 순도 99.5%)와 2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane(BAPAF, Chriskev, 순도 99.5%)은 정제없이 사용하였다(Figure 1). N-methyl-2-pyrrolidone(NMP, Aldrich, 순도 99.5%)은 무수물을 사용하였으며 pyridine(Junsei, 순도 99%)과 acetic anhydride(Malincrout, 순도 99.5%)는 역시 정제없이 사용하였다.

2.2. Poly(amic acid)의 합성

BAPAF를 질소 분위기 하에서 무수 NMP에 넣어 완전히 용해시킨 후 ice bath를 이용하여 0 °C로 온도를 낮춘 후 등몰의 dianhydride(PMDA, BTDA, 6FDA)를 천천히 더해준다. 그 후 질소분위기 하에서 연속적으로 교반하여 천천히 실온으로 상승시켜 준다. 이때 단량체의 농도는 용액의 25 wt %로 하였으며 12시간 이상 반응시켜 준다. 반응이 끝난 용액은 0 °C에서 보관하였다.

2.3. Imidization

Poly(amic acid)의 이미드화는 두 가지 방법으로 행하였다. 먼저 열적으로 이미드화하기 위하여 poly(amic acid)를 silicon wafer에 스펀코팅한 후 온도가 제어되는 오븐에서 100 °C, 150 °C, 200 °C에서 각각 30분 동안 curing한 후 최종적으로 260 °C에서 1시간 동안 방치하여 폴리이미드의 필름을 만들었다(Figure 2) 이때의 승온속도는 2.5 °C/min으로 하였다.

두 번째로 화학적 이미드화법의 경우는 먼저 poly(amic acid) 물수의 5배 pyridine과 acetic anhydride을 30분 이상 혼합시킨 후 이

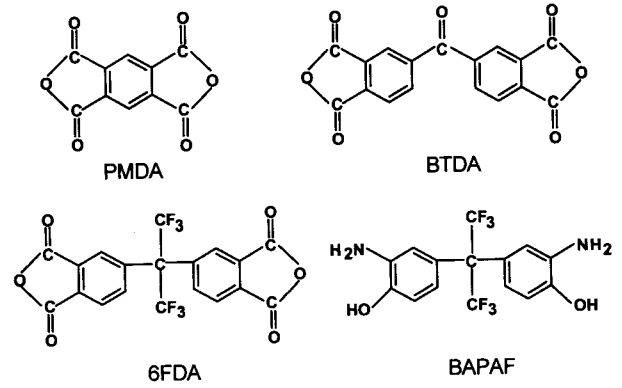


Figure 1. Chemical structures of dianhydrides and diamine.

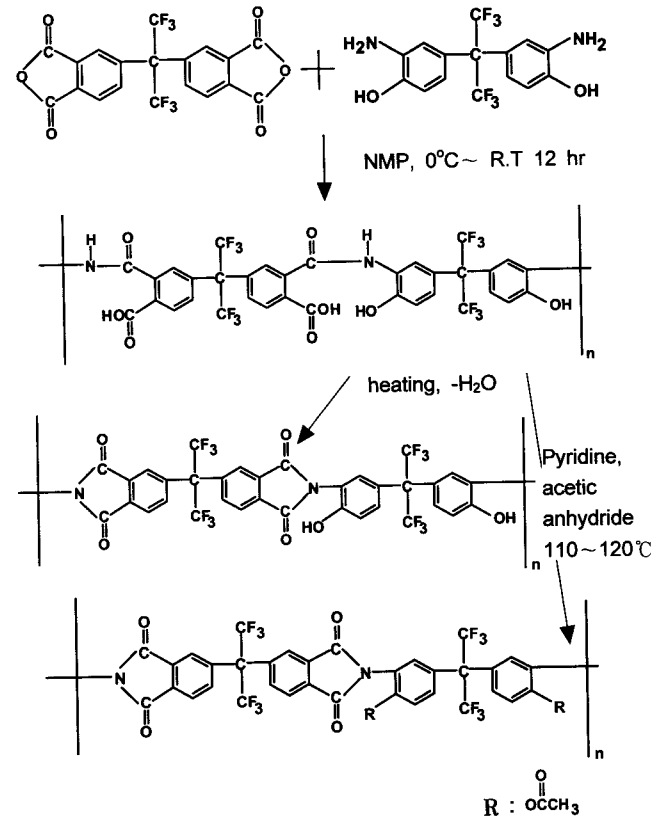


Figure 2. Scheme of polyimide synthesis.

혼합용액을 poly(amic acid)에 첨가한다. 반응용액은 110~120 °C 온도 하에서 12시간 반응시킨 다음 methanol에 침전시킨후 다량의 methanol과 증류수로 세척을 반복하였다. 세척이 끝난 폴리이미드는 80 °C의 진공오븐에서 12시간 이상 건조시켰다(Figure 2). 건조된 폴리이미드는 NMP에 20 wt %로 용해시킨 후 silicon wafer에 스펀 코팅후 진공 오븐에서 80 °C에서 건조하여 폴리이미드 필름을 얻었다.

2.4. 특성분석

폴리이미드 합성을 확인하기 위하여 FT-IR spectrometer(ATI Matteson Co.)와 NMR spectrometer(Bruker 300 MHz)를 사용하였고 polyimide의 열적 거동을 살펴보고자 differential scanning calorimetry(DSC, Polymer Laboratories), thermogravimetric analyzer

Table 1. The Solvent Abbreviations

Solvent	Abbreviations
Acetone	A
N-methyl-2-pyrrolidone	NMP
N,N-Dimethylacetamide	DMAc
N,N-Dimethylformamide	DMF
N,N-Dimethylsulfoxide	DMSO
Methyl alcohol	MeOH
Tetrahydrofuran	THF
Chloroform	CF

(TGA, Shimadzu), dynamic mechanical thermal analyzer(DMTA, Polymer Laboratories)를 사용하였다. DSC와 TGA를 측정시에는 질소분위기 하에서 실행했으며 승온속도는 10 °C/min로 하였다. 평균분자량을 구하기 위해서 기기이름을 사용하였으며 THF를 용제로 이용하였다. 합성된 폴리이미드의 결정성을 알아보기 위해 X-ray diffraction(Rigaku D/MAX-2500H)을 이용하였다. 이 때 scanning rate는 0.4°/min으로 하였고 광원은 CuK α ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$), 필터는 Ni를 사용하였다. X-선 발생장치는 40 kV, 40 mA로 하였으며 X선도의 강도를 높이기 위해 시료를 다층으로 하여 측정하였다. 용해도 실험은 Table 1에 표시된 유기용제를 사용하였으며 24 시간 동안 30 °C로 유지되는 항온조에 시료를 넣은 후 연속적으로 교반하였다. 폴리이미드의 상대점도는 NMP에 5 g/dL로 희석시킨 후 25 °C의 항온조에서 Ubelohde점도계를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 토의

3.1. 합 성

Poly(amic acid)를 합성한 결과 연한 노란색을 띠는 고분자 용액을 얻을 수 있었다. 반응 초기에는 낮은 점도를 나타내었으나 질소 분위기 하에서 12시간 이상 방치한 결과 점도가 매우 향상되었다. 이는 BAPAF에서 amino group의 ortho 위치에 있는 hydroxyl기가 반응그룹인 amino group을 입체적으로 screen하여 반응성을 저하시키는 동시에 CF₃기로 인해 반응성이 낮아 장시간 동안의 반응 시간과 고농도의 단량체가 필요한 것으로 생각된다. 또한 상온에서 합성할 경우와 0 °C의 저온에서 합성을 한 경우를 비교하면 저온 합성을 한 경우가 더 높은 점도를 보이는데, 이는 반응 자체가 발열 반응이므로 ice bath에서 반응열을 흡수하여 정반응의 속도를 증가시킨 것으로 생각된다[17]. 합성된 PAA(poly(amic acid))를 열적 이미드화한 경우 진한 갈색의 필름을 얻을 수 있었다. 화학적 이미드화한 경우도 반응 후 유기용제에 녹여 스펙코팅 후 용매를 제거하여 갈색의 필름을 얻을 수 있었다.

폴리이미드의 합성 유무를 확인하고자 FT-IR을 측정하였다. Figure 3에서는 poly(amic acid)의 FT-IR spectra를 나타냈는데 1654 cm⁻¹에서 amide의 C=O 특성 peak를 확인할 수 있었다. 또한 열적, 화학적 이미드화한 경우 모두 1780 cm⁻¹(C=O: symmetrical stretch), 1730 cm⁻¹(C=O: asymmetrical stretch), 1380 cm⁻¹(C-N: stretch), 725 cm⁻¹(C=O: bending)에서 이미드의 특성 peak를 확인할 수 있었다.

일반적으로 화학적 경우와 열적 이미드화한 경우의 FT-IR를 비교하면 동일한 결과를 볼 수 있는데, 이 실험에서는 Figure 3과 같이 일부 다른 모습이 관찰되었다. 열적 이미드화한 경우를 살펴보면 이미드가 된 후에도 BAPAF에 있는 OH기(3500 cm⁻¹)를 확인하게 확인할 수 있었으나 화학적 이미드화한 경우에는 OH기의 peak가 거의 사라졌음을 알 수 있었다.

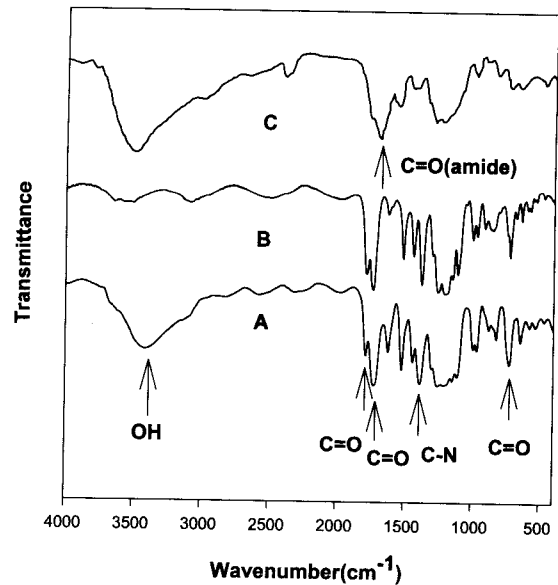


Figure 3. FT-IR spectra of poly(amic acid) and polyimides (6FDA-BAPAF): (A) thermal imidization; (B) chemical imidization; (C) poly(amic acid).

화학적 이미드화 경우에 OH기(3500 cm⁻¹)가 사라지는 이유는 화학적 이미드화 공정 중 BAPAF에 있는 OH기가 cyclodehydration 과정에서 탈수제로 넣은 acetic anhydride에서 나온 CH₃COO⁻와 에스테르 반응을 하여 Figure 2와 같이 acetate ester 그룹을 형성했기 때문이라고 생각된다. 그 구조의 변화를 알기 위하여 ¹H-NMR을 측정한 결과는 Figure 4에 나타났다. 벤젠고리에 있는 수소는 8 ppm근방에서 확인할 수 있었으며 9.5 ppm에서 매우 미약한 hydroxyl기의 peak가 나타난 것으로 보아 hydroxyl기가 탈수제로 들어간 acetic anhydride와 반응한 것으로 생각된다. 또한 acetate ester 그룹의 CH₃는 2.8 ppm에서 확인할 수 있다. intergral한 값을 살펴보면 벤젠고리에 있는 수소의 값이 1이고 미반응 하이드록실기와 acetate ester그룹의 수소의 값이 0.53으로 예측한 구조와 일치한 것으로 생각된다.

그러나 FT-IR spectra에서는 에스테르 반응으로 인한 변화를 크게 찾아 볼 수 없었는데 그 원인을 살펴보면 에스테르 카르보닐기의 FT-IR peak가 1730~1750 cm⁻¹이기 때문에 이미드 특성피크 1730 cm⁻¹에 의해서 잘 나타나지 않았고 Ar-O-Ac의 peak(1100~1250 cm⁻¹)의 경우는 fluorine기에 의해서 나타나지 않은 것으로 생각된다[16].

3.2. 용해성 평가

일반적인 유기 용제에 대한 용해성 실험의 결과는 Table 2와 같이 나타났다. 열적으로 이미드화 한 경우에는 모든 구조에서 용해성을 나타내지 않았으며 심지어 CF₃기가 diamine과 dianhydride 양쪽에 모두 있는 6FDA-BAPAF의 구조도 단지 팽윤만 되는 현상을 볼 수 있었다. 이는 고온의 반응 조건에 의하여 가교 결합이 일어난 것으로 생각되어진다. 이러한 가교결합은 FT-IR에서 확인할 수 없었으나 많은 연구자들에 의해 열적 이미드화 경우 낮은 용해성은 가교 결합에 기인한다고 보고되었으며 일반적인 폴리이미드에 대한 가능한 가교반응의 기구들도 보고되었다[17,18]. 6FDA를 포함한 폴리이미드를 열적으로 이미드화한 경우에 유기용제에 용해되는 경우도 보고되어 지고 있으나 이는 상온에서의 용해된 경우가 아니라 고온(100 °C 이상)으로 올린 상태에서의

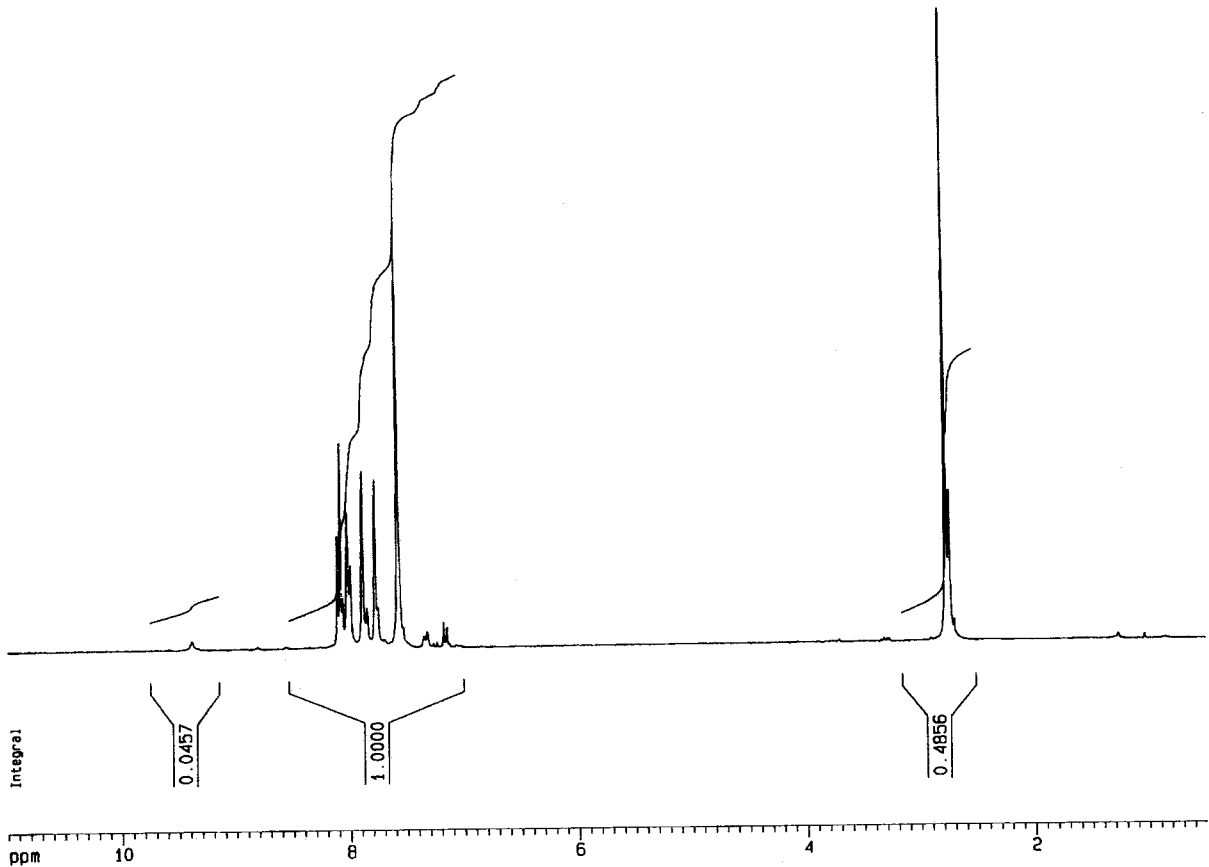


Figure 4. ¹H-NMR spectrum of polyimide(6FDA-BAPAF) by chemical imidization.

Table 2. Solubility Test of Polyimides

Imidization method	Compound	Solvent								
		NMP	DMF	DMAc	THF	DMSO	A	CF	NaOH	MeOH
Thermal imidization	PMDA-BAPAF	SW	SW	SW	SW	SW	SW	NS	S	NS
	BTDA-BAPAF	SW	SW	SW	SW	SW	SW	NS	S	NS
	6FDA-BAPAF	SW	SW	SW	SW	SW	SW	NS	S	NS
Chemical imidization	PMDA-BAPAF	S	S	S	S	S	S	NS	S	NS
	BTDA-BAPAF	S	S	S	S	S	S	NS	S	NS
	6FDA-BAPAF	S	S	S	S	S	S	NS	S	NS

* S: soluble NS: nonsoluble SW: swelling

용해성을 본 경우가 대부분이었다[19].

반면에 화학적 이미드화한 경우에는 모든 구조 상온에서 용해성을 보여 주었다. 특히 dianhydride중 가장 강직한 PMDA의 경우에도 용해성을 보였으며 6FDA-BAPAF, BTDA-BAPAF는 용질 양의 25 wt %까지 6시간내에 모두 용해될 정도로 매우 좋은 용해성을 보여주었다. BAPAF의 OH기 대신에 bulky한 acetate 그룹이 붙어 분자사슬간의 작용이 더욱 저하되어 용해도가 향상되었다고 생각할 수 있다.

화학적 이미드화한 경우에 상대점도를 측정한 결과 PMDA-BAPAF 1.91 cp, BTDA-BAPAF의 경우에는 1.86 cp, 6FDA-

BAPAF는 1.83 cp로 나타났다. 이 결과는 dianhydride의 반응성의 순서로 점도가 증가하지만 그 차이는 작은 값으로 고분자 사슬 성장은 BAPAF의 반응성에 좌우되는 것으로 생각된다.

3.3. 열적거동

합성된 폴리이미드의 열적 성질을 알아보기 위하여 DSC와 TGA를 측정하였다. Figure 5는 합성된 폴리이미드의 DSC curve이다. 화학적 이미드화 경우의 유리전이 온도(T_g)를 살펴보면, BTDA-BAPAF는 251 °C, 6FDA-BAPAF는 253 °C로 거의 비슷한 값을 보였다. PMDA-BAPAF의 경우에는 288 °C로 높은 값을 보

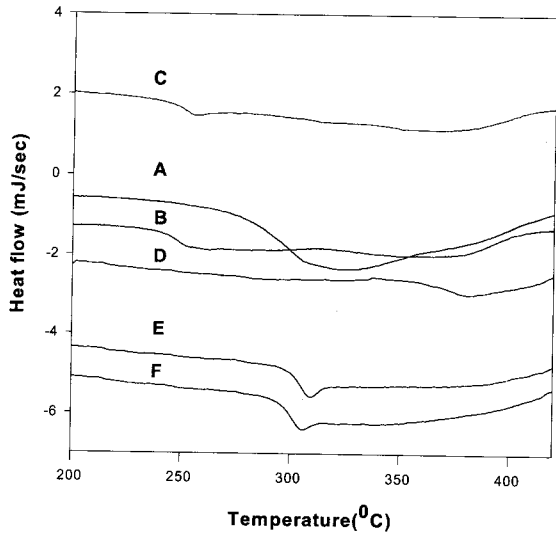


Figure 5. DSC curves for polyimides measured at heating rate of 10 °C/min in nitrogen [(A) PMDA-BAPAF(chemical); (B) BTDA-BAPAF(chemical); (C) 6FDA-BAPAF (chemical); (D) PMDA-BAPAF(thermal); (E) BTDA-BAPAF(thermal); (F) 6FDA-BAPAF(thermal)].

었다. 이는 구조의 유연성과 분자사슬간이 상호작용과 일치하였다. 다른 폴리이미드의 경우보다 비교적 낮은 유리전이온도를 나타냈는데 이는 BAPAF의 bulky한 CF₃그룹에 의하여 분자사슬간의 상호작용을 저하시킬 수 있었고 앞에서 언급했던 것과 같이 화학적 이미드화 한 경우 분자사슬 구조 옆의 acetate 그룹으로 인하여 분자 사슬간의 상호 작용이 더욱 저하된 것으로 생각되어진다. BTDA-BAPAF와 6FDA-BAPAF의 유리전이온도는 거의 같은 값을 나타냈는데 이는 BTDA의 경우도 semi-flexible한 구조이며 분자사슬 구조 옆에 acetate ester 그룹으로 인하여 6FDA와 큰 차이를 나타내지 않은 것으로 생각된다.

열적 이미드화의 경우에는 PMDA가 376 °C로 가장 높은 값을 나타냈으며 BTDA-BAPAF는 301 °C, 6FDA-BAPAF는 305 °C로 나타났다. 열적 이미드화한 경우에는 분자사슬간 OH기들의 약한 수소 결합을 생각할 수 있으므로 더욱 높은 T_g를 보여주었으며 이에 반해 화학적으로 이미드화 한 경우는 acetate ester 그룹으로 인하여 낮은 T_g를 나타낸 것으로 생각된다.

열적 안정성을 확인하기 위하여 TGA를 측정된 결과 열적 이미드화를 한 경우(Figure 6)는 400 °C가 넘어야 열분해를 볼 수 있었다. 열분해로 인한 질량감소가 10%까지 이루어지는 온도는 PMDA-BAPAF는 510 °C이었고 BTDA-BAPAF의 경우에는 502 °C, 6FDA-BAPAF는 496 °C로 나타났다. 반면에 화학적으로 이미드화한 경우(Figure 7)는 열적 분해가 시작되는 온도는 약 300 °C부터 시작되는 것을 볼 수 있었으며 300~470 °C 정도까지는 작은 중량 감소를 보이며 550 °C 이상 온도가 올라가면 분해속도가 가속됨을 알 수 있었다.

이러한 결과로부터 화학적 이미드화한 경우는 고분자 사슬에 붙어있는 acetate ester기가 먼저 분해되는 것으로 생각되며 이는 앞서 언급한 사실과 일치한다. 각 구조별 열분해로 인한 질량감소가 10%까지 이루어지는 온도는 살펴본 결과 6FDA-BAPAF는 507 °C, BTDA-BAPAF의 경우에는 509 °C, PMDA-BAPAF는 439 °C로 나타났다. 열적 이미드화한 경우에는 PMDA-BAPAF가 가장 좋은 열적 안정성을 보인 반면에 화학적 이미드화한 경우는 반대로 나타났다. 이는 고분자 사슬에 붙어있는 acetate ester 그룹이 번

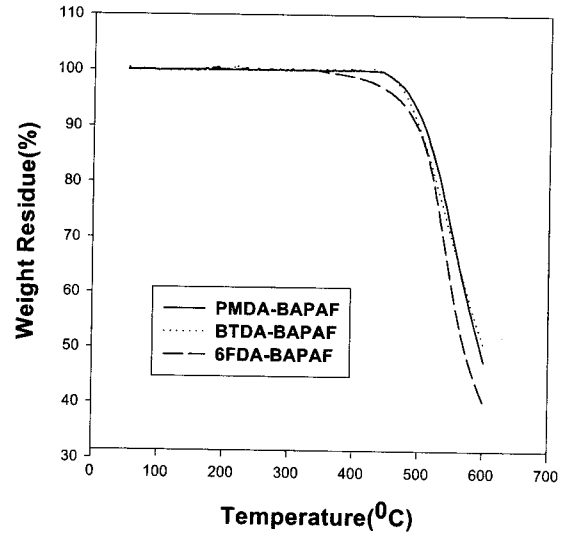


Figure 6. TGA curves for polyimides(thermal method) measured at heating rate of 10 °C/min in nitrogen.

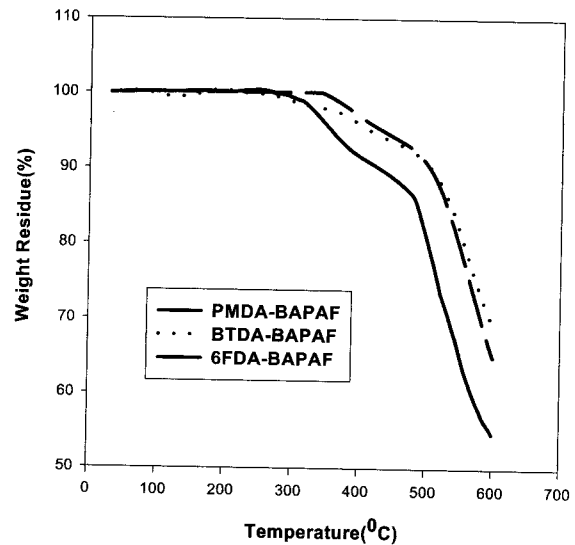


Figure 7. TGA curves for polyimides(chemical method) measured at heating rate of 10 °C/min in nitrogen.

저 분해되기 때문이라 생각되고, 주쇄 내에서 차지하는 중량이 BTDA-BAPAF, 6FDA-BAPAF 보다 훨씬 크므로 질량감소가 더 큰 값으로 나타난 것으로 생각된다.

3.4. 고분자 분자구조의 결정성

합성된 폴리이미드의 구조에 따른 결정성을 알아보기 위해서 XRD를 측정하였다. 화학적 이미드화한 경우의 시료는 NMP에 용해시킨후 스핀코팅시켜 필름상으로 측정하였다. XRD 측정 결과는 Figure 8과 같이 나타났다. 그림에서 볼 수 있듯이 합성된 폴리이미드의 모든 구조가 무정형으로 나타났다. 실험에서 사용된 diamine인 BAPAF는 bridge group인 CF₃기로 인하여 flexible한 구조를 가지므로 합성된 모든 구조의 폴리이미드는 결정성을 나타내지 않은 것으로 생각된다. 또한 모든 경우에 대해서 2θ = 3~60 사이에서 broad한 peak를 나타낸 것으로 미루어 보아 분자사슬간의 낮은 packing을 갖는 것으로 생각되며 broad한 peak의 최대값으로부터 분자사슬간의 평균값을 계산해 본 결과 Table 3과 같은

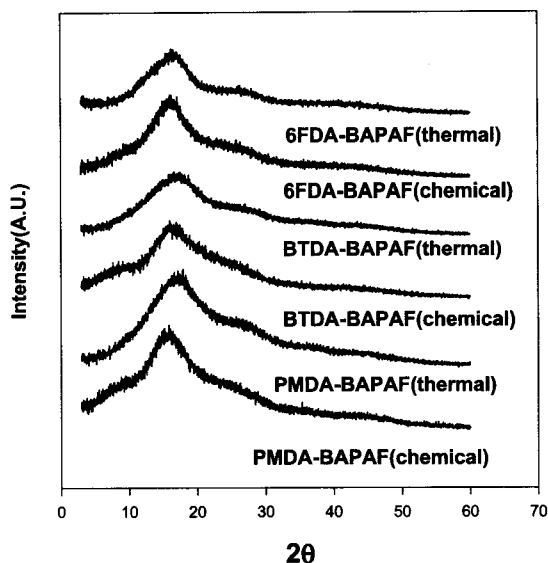


Figure 8. X-ray diffraction patterns for polyimides.

값을 보였다. 모든 구조에서 열적 이미드화한 경우가 화학적 이미드화한 경우보다 분자사슬간 거리가 작은 것으로 나타났다. 이는 앞서 언급한 바와 같이 acetate ester 그룹으로 인하여 화학적 이미드화한 경우가 분자사슬간의 평균 거리가 증가한 것으로 생각되며 이로 인하여 분자 상호작용 역시 저하된 것으로 여겨진다. 이러한 현상은 앞서 언급한 유리전이온도와 용해성 평가의 결과와도 잘 부합되었다.

4. 결 론

BAPAF와 여러 dianhydride(PMDA, BTDA, 6FDA)를 이용하여 용해성 폴리이미드를 합성하고 물성을 고찰하였다. 열적 이미드화한 경우에는 용해성을 나타내지 않은 반면에 화학적 이미드화한 경우에는 유기용제(acetone, NMP, DMAc, DMSO, THF, DMF)에 대하여 좋은 용해성을 나타냈다. 이는 화학적으로 이미드화할 경우 탈수제로 들어간 acetic anhydride가 BAPAF의 OH기와 에스테르 반응을 일으켜 분자 사슬내에 bulky한 acetate ester기가 삽입된 것으로 사료되며, 이로 인하여 열적 이미드화한 경우에 비해 T_g 가 낮았다. 화학적 이미드화 경우는 T_g 가 251~288 °C 사이의 범위로 일반적인 폴리이미드보다 낮은 값을 나타냈다. 열적 이미드화한 경우는 T_g 가 301~376 °C의 범위에 있었으며 이는 하이드록실기의 약한 수소 결합때문에 그 값이 높게 나타난 것으로 사료된다. 열적 안정성의 경우 화학적 이미드화한 경우는 300 °C부터 중량이 감소하는 반면에 열적 이미드화 경우에는 400 °C 이상에서 중량 감소를 볼 수 있었는데 이 결과로부터 화학적 이미드화한 경우 주쇄 구조내의 acetate ester기가 도입된 사실을 간접적으로 알 수 있었으며, XRD 측정 결과 화학적 이미드화한 경우가 열적 이미드화한 경우보다 평균 분자 사슬간의 거리가 높은 값을 보였다.

감 사

본 연구는 한국과학재단의 1997년도 핵심전문연구과제(971-1102-007-2)의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

Table 3. d-Spacing Values of Polyimides

Compound	Imidization method	d-Spacing value(Å)
PMDA-BAPAF	thermal	5.12
	chemical	5.58
BTDA-BAPAF	thermal	5.18
	chemical	5.32
6FDA-BAPAF	thermal	5.23
	chemical	5.34

참 고 문 헌

1. C. E. Sroog, *J. Polym. Sci., Macromol. Rev.*, **11**, 161 (1976).
2. M. K. Ghosh and K. L. Mittal, "Polyimides: Fundamental and Application," Marcel Dekker, New York (1996).
3. J. A. Moor and D. R. Robello, *Macromolecules*, **22**, 1084 (1989).
4. M. T. Pottiger, *Solid State Technol.*, **S1**, Dec. (1989).
5. K. Kim, J. H. Ryou, Y. Kim, M. Ree, and T. Chang, *Polym. Bull.*, **34**, 219 (1995).
6. S. Kubota, T. moriwaki, T. Ando, and A. Fukami, *J. of Applied Polym. Sci.*, **33**, 1763 (1987).
7. J. W. Park, M. Lee, M. H. Lee, S. D. Kim, J. Y. Chang, and S. B. Rhee, *A. C. S.* **27**, 3459 (1994).
8. Y. Oishi, M. Shirasaki, M. Kakimoto, and Y. Imai, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **31**, 293 (1993).
9. T. M. Moy, J. E. McGrath, and J. E. McGrath, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **32**, 1903 (1994).
10. D. Yu, A. Gharavi, and L. Yu, *Macromolecules*, **28**, 784 (1995).
11. D. N. Khanna and W. H. Mueller, *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 954 (1989).
12. T. Omote, Guo-Jin, K. Koseki, and T. Yamaoka, K. Koseki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 429 (1990).
13. T. Omote, K. Koseki, and T. Yamaoka, *Macromolecules*, **23**, 4788 (1990).
14. T. Omote, H. Mochizuki, K. Koseki, and T. Yamaoka, *Macromolecules*, **23**, 4796 (1990).
15. 김상건, 정중하, 김현상, 최순자, *폴리머*, **16**, 249 (1992).
16. D. Likhatchev, C. Gutierrez-wing, I. Kardash, and R. Vera-Graziano, *J. Appl. Polym. Sci.*, **59**, 725 (1996).
17. D. Wilson, H. D. Stenzenberger, and P. M. Hergenrother, "Polyimide," Chapman & Hall, New York (1992).
18. A. K. Saini, C. M. Carlin, and H. H. Patterson, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **31**, 2751 (1993).
19. C. Joly, D. Le Cerf, C. Chappey, D. Langevin, and G. Muller, *Polymer International*, **44**, 497 (1997).