

## 제 2 장 폴리이미드 합성 및 물성

김윤호

### 1. 폴리이미드의 합성

폴리이미드의 합성반응은 두 단계 반응이다. 첫 번째 단계는 단량체의 친핵성 치환반응에 의한 단계중합반응으로 폴리이미드 전구체 (poly(amic acid), PAA) 고분자가 형성되는 단계이고, 두 번째 단계로 합성된 폴리이미드 전구체를 열적 또는 화학적 방법을 통한 탈수 및 폐환 반응을 거쳐 최종 폴리이미드를 얻을 수 있다. 이러한 폴리이미드의 두 단계 반응 과정을 아래 그림에 나타내었다.

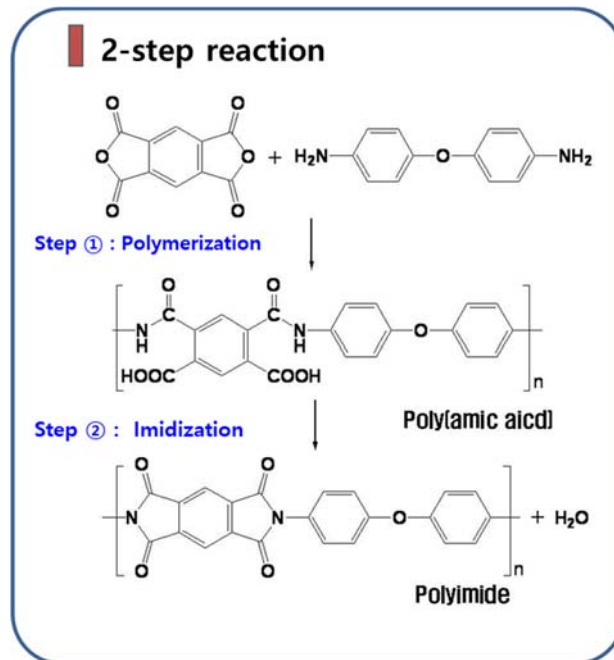


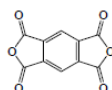
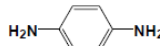
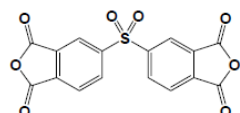
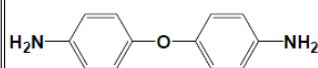
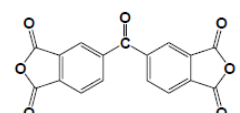
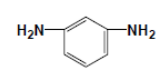
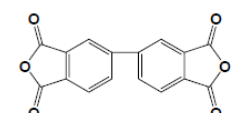
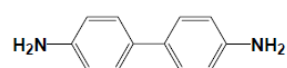
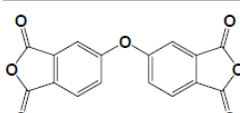
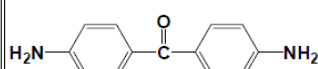
그림 1 폴리이미드의 2-step 합성과정

첫 번째 단계인 PAA 중합은 방향족 dianhydride와 방향족 diamine을 극성 비양성자성 용매에서 반응시켜 진행되며, 합성에 사용되는 용매는 N,N-dimethylformamide(DMF), N,N-dimethylacetamide(DMAc), N-methylpyrrolidone(NMP), m-cresol 등 다양하다. 일반적으로 수분에 취약한 dianhydride를 보호하기 위하여 diamine이 용해되어 있는 용액에 고체상태의 dianhydride를 넣어 반응시킨다. dianhydride가 첨가되면, 아민의 비공유 전자쌍이 dianhydride의 양 말단에 존재하는 카보닐기의 친전자성 카본을 공격하여 친핵성

치환반응이 일어나고 폴리아믹산 고분자가 중합된다. 따라서, 반응속도는 dianhydride의 카보닐 그룹의 친전자성과 diamine의 친핵성에 의해 결정된다. Dianhydride의 카보닐 그룹 탄소의 전자친화도(electron affinity,  $E_a$ )를 측정함으로써 카보닐 그룹의 친전자성을 판단할 수 있으며, 상업적으로 이용되는 dianhydride와 그들의 전자친화도를 <표 1>에 도시하였다. diamine의 반응성은 염기도(basicity)을 통하여 판단할 수 있으며, 상업적으로 이용되는 diamine과 그들의 pKa 값을 <표 1>에 나타내었다.

합성된 PAA가 높은 중합도를 얻기 위해서는, 반응온도와 분위기, 단량체의 순도, 용매의 순도와 수분 함유량이 중요하다. anhydride는 수분에 취약하기 때문에, 전체 반응 동안 수분에 노출되는 것을 최소로 할 수 있도록 질소 분위기에서 진행하여야 하며, 단량체 정제를 통해 순도를 높여 사용하여야 높은 중합도를 얻을 수 있다. 또한 일반적인 폴리이미드의 합성반응은 발열반응 이므로 저온을 유지 시켜주어야 역반응 및 부반응을 최소화 할 수 있다.

<표 1> 일반적인 방향족 dianhydride의 전자친화도 및 방향족 diamine의 pyromellitic dianhydride(PMDA)와 반응 시 염기도 및 반응 속도

Dianhydride	$E_a$ (eV)	Diamine	$pK_a$ log $k$
	1.90		6.08 2.12
	1.57		5.20 0.78
	1.55		4.80 0
	1.38		4.60 0.37
	1.30		3.10 -2.15

두 번째 단계인 이미드화를 하는 방법은 열적 방법과 화학적 방법으로 나뉘며 각각의 반응 메커니즘을 <그림 2>와 <그림 3>에 도시하였다. 열적 이미드화는 250 °C 이상 400 °C 이하의 고온 환경에서 질소의 비공유전자쌍이 카보닐의 탄소에 대한 친핵성 공격에 의해 물 분자가 제거되고 고리가 닫히며 이미드 고리를 형성하는 반응을 말한다. 일반적으로 350 °C 이상에서 10분 이상 유지되어야 완전히 이미드화가 진행되며 낮은 온도에서는 시간이 아무리 오래 지나도 일정량 이상 이미드화가 진행되지 않는다. 화학적 이미드화는 탈수제인 산무수물과 3차 아민을 촉매로 이용하여 진행되며, 일반적으로 사용되는 산무수물은 acetic anhydride, 3차 아민은 pyridine, isoquinoline,  $\beta$ -picoline 등이다. 화학적 이미드화를 이용하면 비교적 저온에서 폴리이미드를 얻을 수 있지만 탈수촉매의 가격문제와 추가적인 촉매 제거 공정 등의 문제점들이 있다.

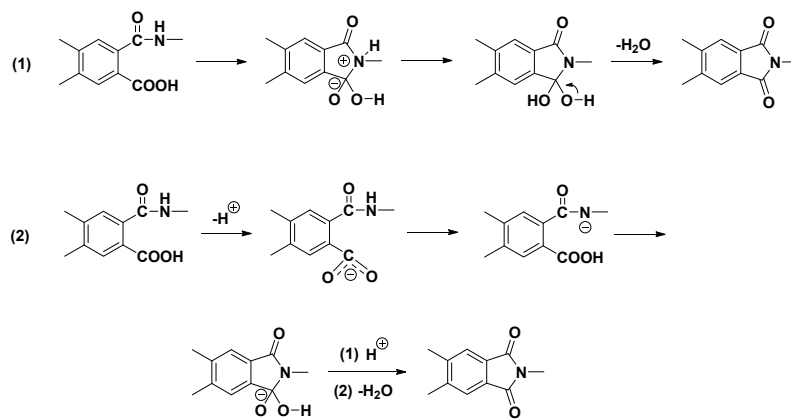


그림 2 열적 이미드화 메커니즘

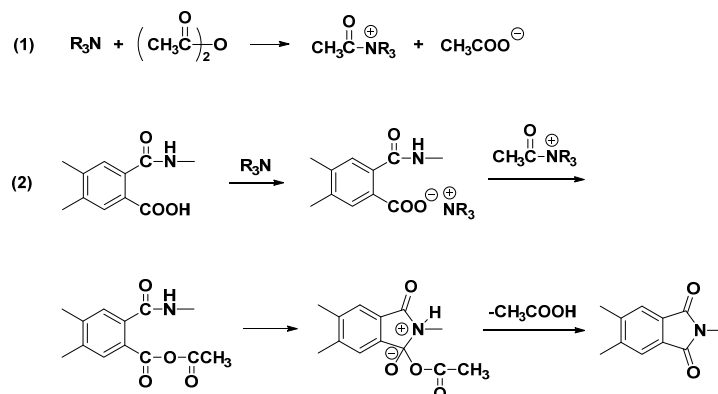


그림 3 화학적 이미드화 메커니즘

열적/화학적 이미드화 방법을 통해 이미드 고리화 반응이 가능하다. 이때 폴리아믹산이 폴리이미드로 전환된 비율을 이미드화도 (Degree of imidization)라고 한다. 이미드화도에 따라 폴리이미드의 물성은 매우 심하게 변하게 되며, 폴리이미드 고유의 우수한 성능발현을 위해서는 100%에 가까운 이미드화 반응이 요구되기에 이미드화의 정확한 측정은 매우 중요하다. 이미드화가 된 이후에 일반적인 폴리이미드는 불용/불용 상태가 되기 때문에 NMR, GPC와 같은 용액 기반의 분석은 불가능하거나 매우 어려우며, FT-IR 기법을 통해 이미드화도를 측정할 수 있다.

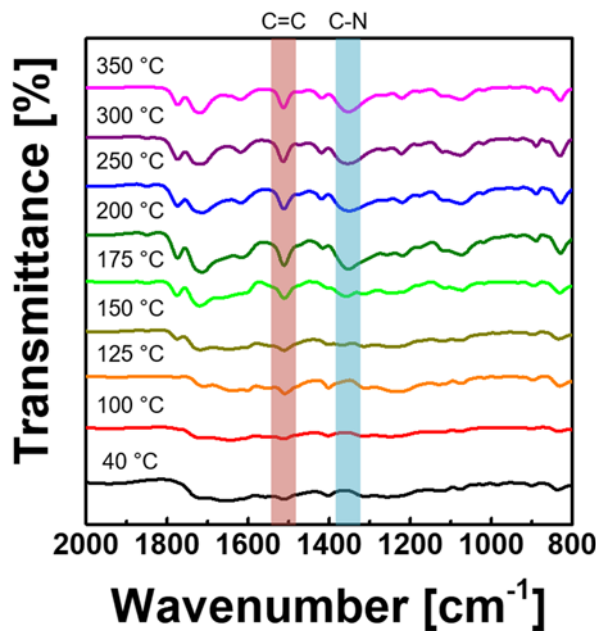
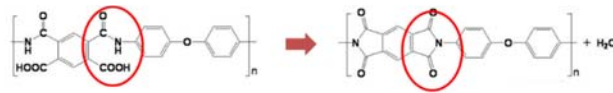
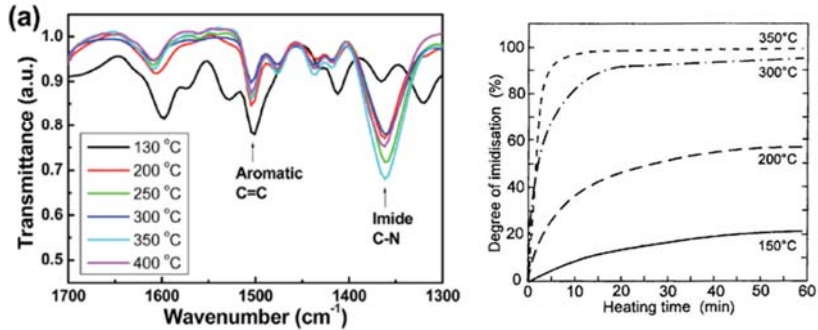


그림 4 열처리 온도에 따른 FT-IR 결과

얻어진 FT-IR 스펙트럼 결과를 이용하여 이미드화도를 계산할 수 있다. 완벽하게 이미드화가 진행 된 표준 시료에서 Imide 그룹의 특성 Peak의 비율을 기준으로 하여 아래 수식을 적용하여 이미드화도를 계산할 수 있다. 1374 cm<sup>-1</sup> peak은 Imide C-N 결합의 특성 peak이며, 1510 cm<sup>-1</sup>의 peak 은 Aromatic C=C 결합의 특성 peak 이다.



$$\text{Degree of imidization (\%)} = \frac{(A_{1374} - 1 / A_{1510} - 1)_T}{(A_{1374} - 1 / A_{1510} - 1)_{350^\circ\text{C}}} \times 100$$



Extent of imidization vs. heating time at different temperatures  
Determined by FTIR analysis

그림 5 이미드화도 계산법 및 열처리 온도에 따른 이미드화도

## 2. 폴리이미드 합성용 단량체

폴리이미드는 산이수물(dianhydride)와 디아민(diamine)을 1:1로 축합중합하여 폴리아미산을 중합하고, 이미드화 공정을 통해 얻어진다. 다양한 산이수물과 디아민 단량체가 개발되었으며, 대표적인 단량체의 분자구조를 아래 그림에 나타내었다.

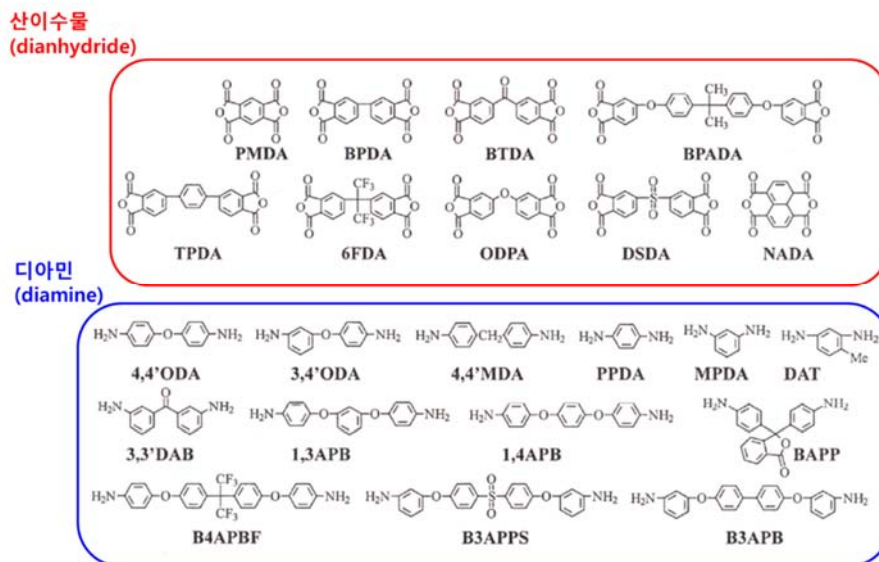


그림 6 폴리이미드 합성용 대표적 단량체 (산이수물 & 디아민)

### 3. 폴리이미드의 물성

폴리이미드의 우수한 내열성과 기계적 특성 및 화학적 특성은 이미드의 전하이동착물 (charge transfer complex, CTC)에 의한 강한 결합력에 기인한다. 폴리이미드는 dianhydride의 카보닐기의 탄소가 전자 받개(electron-acceptor), diamine의 질소원자가 전자 주개(electron-donor)로 작용하여 이미드 주쇄 내 파이 전자가 전이되면서 전하이동착물을 형성한다. 이러한 현상을 이웃한 분자 사이에서도 일어나며 고분자 사슬이 평행하게 배열되도록 한다. 따라서 전하이동착물의 형성은 분자 내부와 이웃한 분자 간에 강한 결합력을 나타내도록 하여 폴리이미드의 우수한 특성을 발현시킨다. 고분자 사슬 내부와 이웃 고분자 사슬 간의 전하이동착물 형성의 모식도를 아래 두 그림에 나타내었다.[1]

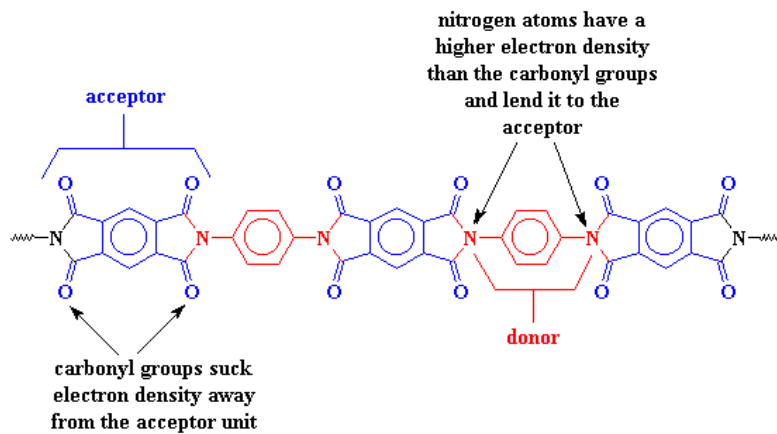


그림 7 Charge Transfer Complex by intra-molecular interaction

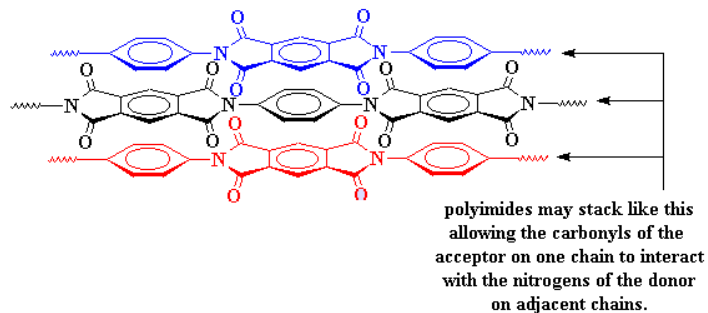


그림 8 Charge Transfer Complex by inter-molecular interaction

그러나, 전하이동착물에 의한 강한 결합력은 폴리이미드가 불용, 불용의 특성을 갖도록

하여 폴리이미드는 가공성이 좋지 않으며, 짙은 갈색의 색깔을 나타내는 단점들을 갖도록 한다. 가공성 문제를 해결하기 위하여 주쇄를 개질하여 사출성형이 가능하도록 하는 연구가 진행되었으며, 이후 폴리아미드이미드(polyamideimide, Torlon)와 폴리에테르이미드(polyetherimide, Ultem)와 같은 열가소성 폴리이미드가 개발되었다. 주쇄 내에 포함된 아미드기 또는 에테르기는 폴리이미드의 전하이동착물 형성을 약하게 하면서도 내열성을 최대한 유지시켜 사출성형이 가능하고, 내열성을 갖는 특성을 나타내도록 하였다.

열경화성 폴리이미드는 내열성, 우수한 화학적 저항성, 뛰어난 기계적 성질 및 특징적인 오렌지색/노란색으로 잘 알려져 있다. 흑연 또는 유리 섬유 보강재와 혼합된 폴리이미드는 최대 50,000 psi (340 MPa)의 굽힘강도 및 3,000,000 psi (21,000 MPa)의 굽힘탄성계수를 갖는다. 열경화성 폴리머 매트릭스 폴리아미드는 매우 낮은 크리프 및 높은 인장 강도를 나타낸다. 이러한 특성은 최대 232 °C의 온도에서 지속적으로 사용하고, 704 °C 까지 짧은 시간 내에 사용하는 동안 유지된다.

또한, 최근 접을 수 있거나 말수 있는 디스플레이가 요구되면서 기존의 유리 기판 소재를 대체할 소재로 폴리이미드가 주목 받으면서 무색, 투명한 폴리이미드 개발연구가 활발히 진행되었다. 폴리이미드는 전하이동에 의하여  $\pi$  전자의 밀도가 높아지면  $\pi$  전자의 전이가 쉬워져 에너지 준위가 낮아지게 되고, 이에 따라 높은 파장인 가시광선영역의 빛을 흡수하여 그의 배색인 노랑거나 짙은 갈색의 색깔을 나타내도록 한다. 폴리이미드의 색깔을 없애는 것 또한 전하이동착물의 형성을 약하게 하도록 하는 것이 핵심이다. 전기 음성도가 높은 플루오린 또는 설펜기와 같은 치환기를 도입하여  $\pi$  전자밀도를 낮추어 무색, 투명한 폴리이미드를 얻는 많은 보고가 있었으나 이처럼 전하이동착물 형성을 막는 것은 폴리이미드의 우수한 내열성 및 물리적 특성을 잃게 하므로, 폴리이미드의 특성을 잃지 않으면서도 투명한 폴리이미드를 찾는 연구가 계속해서 진행되고 있다. [2, 3]

#### 4. 대표적인 폴리이미드의 물성

앞서 설명한 바와 같이, 폴리이미드는 CTC에 의한 분자간/분자내 상호작용이 강하게 형성되어 내열성, 내화학성, 우수한 절연특성 등을 보여준다. 가장 대표적인 폴리이미드는 Dupont사에서 개발한 PMDA-ODA 기반의 필름이다. 공중합 및 공정조건에 따라 다양한 Grade의 Kapton 필름이 개발되었으며, 가장 범용적인 Kapton HN Grade의 물성을 아래 그림에 나타내었다.

##### PHYSICAL PROPERTIES OF Kapton® HN

PROPERTY	1MIL	2MIL	3MIL	5MIL	TEST METHOD
Ultimate Tensile Strength at 73°F, Mpa	231	231	231	231	ASTM D-882-91, Method A*
Ultimate Tensile Strength . at 392°F, Mpa	139	139	139	139	ASTM D-882-91, Method A*
Ultimate Elongation at 73°F, %	72	82	82	82	ASTM D-882-91, Method A
Ultimate Elongation at 392°F, %	83	83	83	83	ASTM D-882-91, Method A
Density, g/cc	1.42	1.42	1.42	1.42	ASTM D-1505-90
Tensile Modulus at 73°F, GPa	2.5	2.5	2.5	2.5	ASTM D-882-91, Method A
Tensile Modulus at 392°F, GPa	2.0	2.0	2.0	2.0	ASTM D-882-91, Method A

그림 9 Kapton 필름의 물리적 물성

Grade별 Kapton 필름의 다양한 물성은 아래 사이트를 참고하기 바란다.

<https://www.dupont.com/content/dam/dupont/amer/us/en/products/ei-transformation/documents/DEC-Kapton-HN-datasheet.pdf>



## References

- [1] M. Takemeori, (1979), 'Towards an understanding of the heat distortion temperature of thermoplastics.', Polym. Eng. Sci., 9, 151-154.
- [2] S. V. Mulpuri, J. Shin, B.-G. Shin, D. Y. Yoon, A. Greiner (2011), 'Synthesis and characterization of substituted polynorbornene derivatives', Polymer, 52, 4377-4386.
- [3] K. M. Ghosh and K.L. Mittal (1996), 'Polyimides : Fundamentals and Applications', Marcel Dekker, Inc., New York.