

폴리이미드의 구조 분석 : 가수분해 및 반응형 열분해 법 응용

정종모 · 양두경

1. 서론

폴리이미드(Polyimide)는 이미드 고리를 가지는 고분자 물질로 주로 방향족의 무수물 및 디아민을 이용하여 합성한다. 폴리이미드 수지는 이미드 고리의 화학적 안정성을 기초로 하여 우수한 내열성, 내화학적, 내마모성과 내후성 등을 보이며 그 외에도 낮은 열팽창율, 저 통기성 및 뛰어난 전기적 특성 등을 나타낸다. 다방면에 적용 가능한 물질들을 활용하여 고온 접착제, 엔지니어링 플라스틱 소재, 우주 항공 분야, 미소 전자 분야, 광학 분야 등에 이르기까지 널리 사용되어 왔으며, 세부 목적에 적합한 단량체들과 합성법 등의 개발이 보다 다양하고 정교하게 진전되면서 그 응용 범위가 점차 확대되고 있다. 주변에서 흔히 접할 수 있는 물품 내, 외부에 적용된 폴리이미드 수지의 사용 예로 휴대폰 내부에 주로 사용되는 연성 회로기판, LCD TV와 모니터의 배향막과 포토레지스트 등을 들 수 있고, 고온에서 사용되는 O-ring, 가스크로마토그래피용 컬럼 물질 등의 산업체 적용 외에, 폴리이미드 수지를 이용하여 분자단위의 단층 필름인 Langmuir-Blodgett (L-B) 필름 제조기술도 개발되어 보고된 바 있다(그림 1).¹

방향족 폴리이미드의 합성법은 1908년 처음 보고되었으며, 1950년대 미국의 듀폰사(Dupont, 미국)에서 처음으로 상업적 목적으로 개발되어 1960년대에 첫 상업화 제품이 출시되었다.² “Kapton”이라는 상품명 가진 이 폴리이미드 수지는 방향족 무수물인 pyromellitic dianhydride와 방향족 디아민인 4,4'-oxydianiline을 이용하여 폴리아믹산(poly(amic acid))

를 합성한 후 이를 경화하여 만들어졌으며 오늘날에 이르기까지 같은 방식의 폴리이미드 합성법이 널리 이용되고 있다(그림 2).³⁻⁶

이후 우수한 열적 안정성 및 산화 안정성을 동시에 보이는 폴리(아마이드이미드) (poly(amideimide))가 개발되었고, 열 안정성과 기계적 강도 및 전기적 절연성을 가진 불화 폴리이미드(fluorinated polyimide)가 중합되었으며 그 외에도 용도에 따라 수지 골격의 다양한 변화에 의해 많은 폴리이미드 수지 종류가 개발되었다. 또한, 반도체나 액정 표시장치에 사용되



정종모

1991 서울대학교 화학과 (학사)
1996 서울대학교 화학과 (석사)
1996 ~ Applied Materials Korea
1998 공정기술 엔지니어
1999 ~ LG화학 기술연구원 선임연구원
현재



양두경

1987 서울대학교 화학과 (학사)
1989 서울대학교 화학과 (석사)
1999 Cornell Univ. 화학과 (박사)
1989 ~ LG화학 기술연구원 선임연구원
1994
1999 ~ Cornell Univ., Post-Doc
2000 삼성 SDI 책임연구원
2002
2002 ~ LG화학 기술연구원 책임연구원
현재

Characterization of Polyimimide : Application of Hydrolysis and Reactive-Pyrolysis for Composition Analysis

LG화학 CRD 연구소 (Jong-Mo Jung and Doo-Kyang Yang, LG Chem, Ltd., Research Park, #104-1, Moonji-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-380, Korea) e-mail: dkyang@lgchem.com



그림 1. 폴리이미드의 응용.

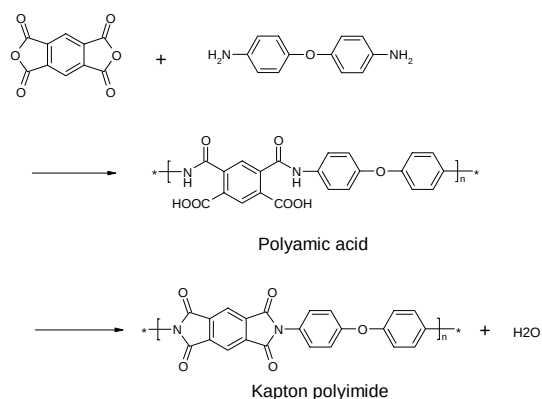


그림 2. 듀폰사에서 개발한 Kapton 폴리이미드의 합성과정.

는 광 반응 폴리이미드(photosensitive polyimide)의 경우 광과 반응할 수 있는 기능 고리가 치환되어 세부 목적에 적합한 기능을 구현하였고, 여러가지 기능기가 치환된 단량체들이 용도에 따라 설계되고 개발되어 사용되고 있다.⁶⁻⁹ 그림 3과 4에 폴리이미드의 단량체로 흔히 사용되는 무수물과 디아민의 예를 나타내었다.

폴리이미드 수지의 재료 및 특성의 분석은 그 조성과 성질에 대한 이해가 우선 필요하며 분석 목적에 따라 적절한 기기 및 방법이 선택되어야 한다. 분석 기기나 분석법들이 일반적인 고분자 분석 적용을 위한 방법과 유사하나 화학적 안정성이나 불용성, 단량체들의 구조적 특이점 등의 수지 특성을 고려하여 추가적인 전처리와 분석 기기에 대한 깊이 있는 이해가 동반되어야 만족 할만한 결과를 얻을 수 있다. 광학 현미경이나, 전자 현미경을 사용하여 폴리이미드 수지가 주로 사용되는 연성 회로기판 소재(flexible printed circuit board)인 폴리이미드 필름의 단면을 관찰하여 필름의 구성 층 수 및 두께 확인이 가능하다. 적외선 분광기를 이용하여 폴리이미드의 반응 진

Nom.	Name	Structure
PA	phthalic anhydride	
PMDA	pyromellitic dianhydride	
BPDA	3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride	
ODPA	4'4'-oxydiphthalic anhydride	
BTDA	3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride	
TMEG	trimellitic ethylene glycol	
BPADA	4,4'-(4'4'-isopropylbiphenoxy)biphenylphthalic anhydride	
6FDA	perfluoroisopropylidene containing acid dianhydride	
TMA	trimellitic anhydride	

그림 3. 폴리이미드의 합성에 사용되는 무수물의 예.

Nom.	Name	Structure
p-PDA	p-phenyl diamine	
4,4'-ODA	4,4'-oxydianiline	
BAPP	2,2-bis(4-(4-aminophenoxy)phenyl)propane	
p-MDA	p-methylenedianiline	
GAPD	propyltetramethyl disiloxane	
jeffamine AP-22	polyaromatic amine	
TPE-R		
DDS	4,4'-diaminodiphenyl sulfone	
m-TB-HG		
TFDB	2,2'-bis(trifluoromethyl)-4,4'-diaminobiphenyl	
Triazole	3,5-diamino-1,2,4-triazole	

그림 4. 폴리이미드의 합성에 사용되는 디아민의 예.

행 정도를 관찰하며 폴리이미드의 경화도 측정이 가능하고, 또한 단일 조성의 단순한 폴리이미드 수지 조성을 추정 하거나 확인 할 수 있다.⁴ 분자량 측정은 폴리이미드 수지의 불용성 문제로 경화된 고분자 형태인 폴리이미산을 GPC(gel permeation chromatography)나 분자량에 따른 광 산란 효과(예, MALS, multi-angle light scattering)를 이용하여 측정한다. 미지의 폴리이미드 수지를 포함하여, 알고있는 단량체를 사용하여 중합한 수지의 조성이나 비율을 확인하기 위한 고분자 사슬의 분자 구조 분석은 경화된 폴리이미드의 안정적인 화학적 특성과 다수의 다양한 유사한 단량체들의 구조적 특성 때문에 적외선 분광기(IR)나 핵자기 공명 분광법(NMR), 또는 열분해법등 고분자 구조 분석을 위한 일반적인 기기나 방법들의 적용으로 충분한 결과를 도출해내기가 쉽지 않다. 소수의 단량체를 사용하여 중합하고 정제된 폴리이미산의 구조분석은 NMR을 이용하여 분석이 가능하고, 경화된 폴리이미드 수지의 경우도 사용된 단량체 수가 1~2 가지로 제한될 경우는 IR이나 고체 NMR을 이용하여 대략적인 구조 파악이 가능하다. 일반적으로 여러 가지 단량체 종류를 넓은 범위의 조성비로 혼합되어 사용될 수 있으며, 구조 확인이나 조성비 분석을 위해서는 많이 알려진 일반적인 고분자 구조 분석법 외에 폴리이미드 수지 특성에 맞는 특성의 분석법 개발이 필요하다.

본고에서는 일반적인 폴리이미드의 구조를 분석하는 방법에 집중하여 자체 개발하고 여러 가지 폴리이미드 수지 분석을 통하여 적용성이 확인된 두 가지 분석 방법을 비교 소개 하고자 한다.

2. 본론

폴리이미드 수지의 일반적인 구조 분석이 다른 고분자 수지 분석에 비해 구별되고 복잡한 이유는 폴리이미드 수지의 불용성과 단량체들의 다양성 및 독특한 구조에 그 원인이 있다. 일반적인 고분자 수지의 구조 분석을 위해 주로 사용되는 열분해 적용 분석법

은 고분자 수지를 단량체로 분해한 후 이 단량체를 GC-MSD로 검출하는 방법이다. 폴리이미드 구조분석을 위한 기본 방법도 크게 다르지는 않으며, 적절한 분해 방법을 통해 단량체화 하되 무수물이 분해된 단량체 형태가 GC 분리관을 통과하지 못하기 때문에 GC-MSD를 이용하여 검출하기 위한 전 처리가 추가된다. 여기서는 PMDA(pyromellitic dianhydride), CBDA(cyclobutyl dianhydride) 및 p-MDA(p-methylene dianiline)로 이루어진 폴리이미드를 두 가지의 단량체 분해 방법, 가수분해 및 열분해를 이용하여 단량체화 하고 이들이 GC 분리관을 통과할 수 있게 메틸 유도체화 하여 GC-MSD로 분석하는 과정을 비교 제시한다.

2.1 가수분해법을 이용한 폴리이미드의 구조 분석

폴리이미드 수지를 **그림 5**와 같이 알칼리 용액에서 분자량이 작은 단량체인 디아민과 카르복실산으로 가수분해하고 이 단량체를 유도체화 반응을 통해 가스크로마토그래피로 분리한 뒤 질량 분석기로 검출할 수 있다. 폴리이미드의 알칼리 가수분해후 생성된 단량체들 중 디아민의 경우에는 메탄올, 클로로포름 등의 유기 용매에 잘 녹고 반 휘발성이기 때문에 GC-MSD로 분리 검출이 가능하지만 테트라카르복실산이나 염의 경우 유기 용매에 잘 녹지 않고 휘발성이 적으며 GC 칼럼과의 반응성이 커 GC-MSD를 이용한 검출이 어렵다. 따라서 디아민 성분을 먼저 유기용매로 추출 분리하여 GC-MSD로 구조를 분석하고 수용액 층의 카르복실산은 메틸 유도체화 단계를 거친 후 유기 용매로 재 추출하여 GC-MSD로 검출하는 방법을 이용한다. PMDA, CBDA 및 MDA의 단량체로 이루어진 폴리이미드의 가수분해 및 메틸유도체화를 통한 분석 흐름 전 과정은 **그림 6**과 **7**에 나타나 있다.

가수분해후 염산을 이용하여 중화한 용액에서 클로로포름으로 추출한 뒤 GC-MSD 분석 결과 폴리이미드의 디아민 단량체인 p-MDA를 검출할 수 있으나, 기대 했던대로 테트라 카르복실산은 전혀 검출되지 않는다(**그림 8(a)**). 6 N NaOH 알칼리 조건에서의 폴리이미드 가수분해는 24시간에서 48시간

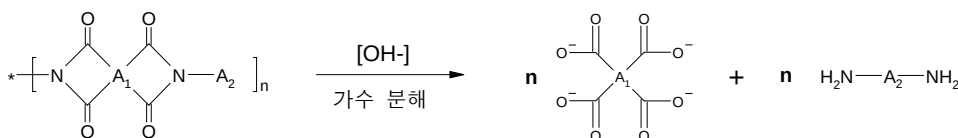


그림 5. 폴리이미드의 가수분해.

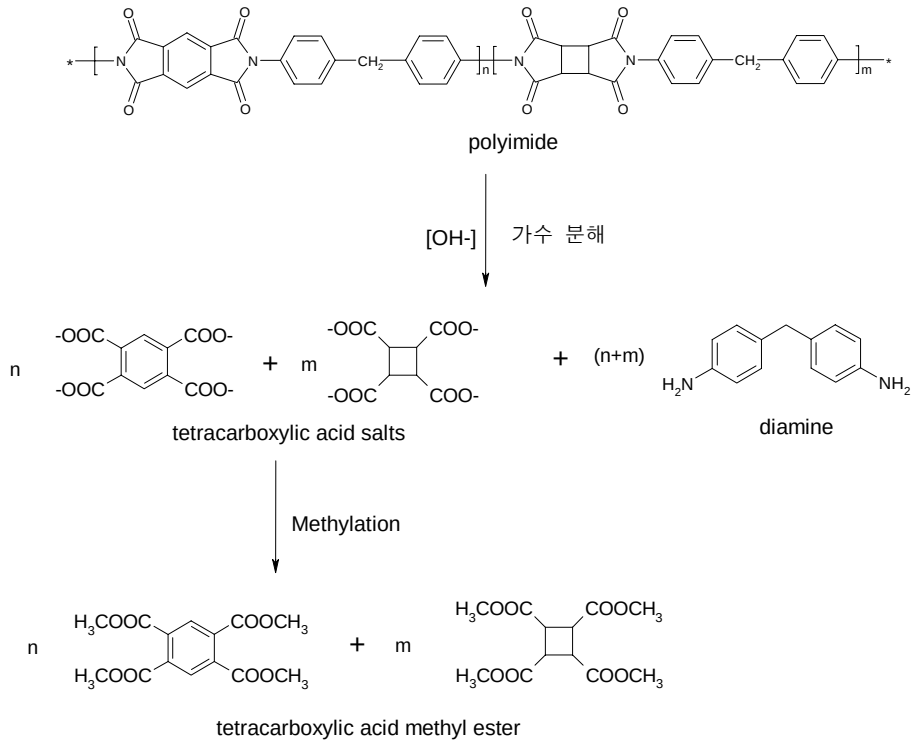


그림 6. PMDA, CBDA 및 *p*-MDA로 이루어진 폴리이미드의 가수분해 및 메틸 유도체화.

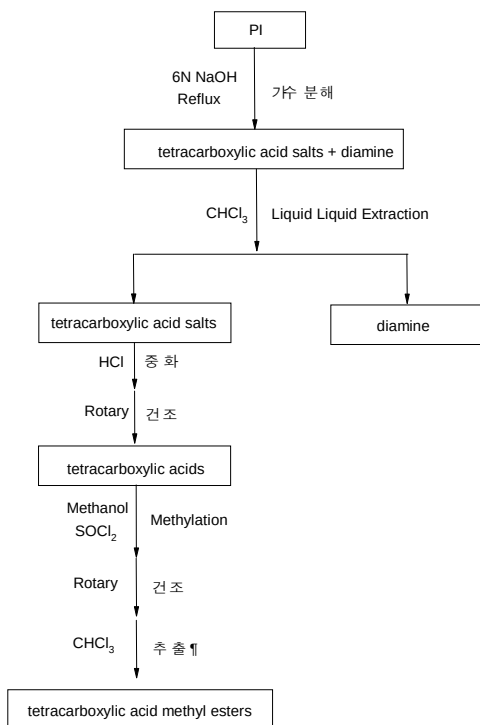


그림 7. 폴리이미드의 가수분해 및 메틸유도체화 과정.

정도의 환류 조건에서 충분히 분해 되어 단량체의 분석이 가능하게 된다. 수용액 층의 테트라카르복실산은 건조 후 메탄올 용매에서 염화치오닐(SOCl₂)을 이용하여 메틸 유도체화 하고 클로로포름으로 재 추출하여 GC-MSD로 분석이 가능하다. **그림 9**에 나타나듯이 PMDA 및 CBDA의 가수분해 형태인 테트라카르복실산이 메틸 유도체화된 테트라메틸에스테르가 분명하게 검출되며 반응이 진행된 정도에 따라 부분적인 메틸 유도체화 단량 체들과 분해가 덜 되어 메틸 유도체화 된 이량체(dimer) 등이 미량 검출될 수 있다. 가수분해 및 유도체화 반응단계를 거쳐 GC-MSD를 이용하여 분석 대상인 폴리이미드 시료의 조성이 PMDA, CBDA 및 *p*-MDA 단량체를 사용하여 중합된 것으로 결론 지을 수 있으며(**그림 10**), 각 단량체의 조성비는 추출효율이 크게 다르지 않다는 가정 하에 NMR로 분석하거나 표준품을 이용하여 가스크로마토그래피로 추가 결정이 가능하다. 가수분해 및 메틸유도체화법을 이용한 폴리이미드의 구조분석은 그 분석과정이 복잡하고 번거로우며 많은 시간을 필요로 하지만 실험 부산물이 적어 데이터의 해석이 용이하고 정확하며 조성비의 분석이 가능하다는 장점이 있다.

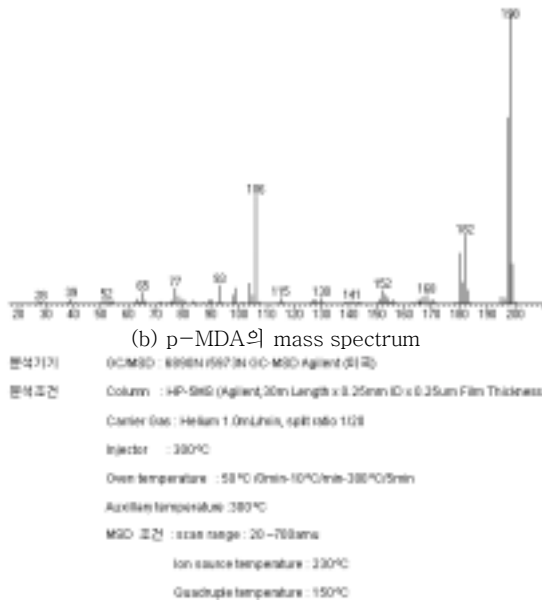
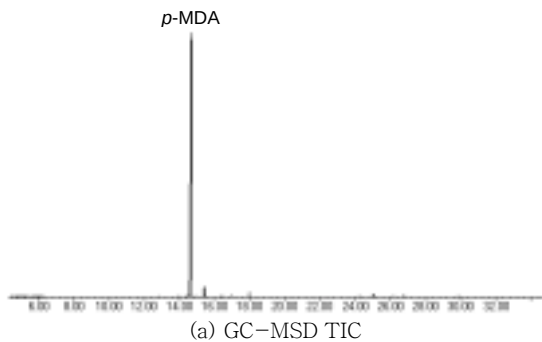


그림 8. 폴리이미드의 디아민 단량체의 GC-MSD 분석결과.

2.2 열분해 법을 이용한 폴리이미드의 분자구조 해석

열분해 GC-MSD(Pyrolysis-GC-MSD)는 고분자 수지를 비활성 기체 분위기에서 단량체로 열분해하여 그 열분해 산물을 GC-MSD로 분리 검출한 후 그 열분해 산물의 구조를 통하여 고분자 수지의 구조를 밝혀내는 분석방법의 하나로 일반적인 고분자 수지의 구조 분석에 많이 적용되는 방법이다.¹⁰⁻¹² 폴리이미드 구조분석을 위한 열분해 기본 방법도 크게 다르지는 않으나, 일반적으로 경화된 폴리이미드는 내열성이 좋아 700 °C 이상의 열분해 온도가 필요하며, 가수분해를 적용한 분석방법과 같이 무수물이 분해된 단량체 형태가 GC 분리관을 통과하지 못하기 때문에 GC-MSD를 이용하여 검출하기 위한 전 처리가 열분해 적용 시 같이 고려 되어야 한다. 폴리이미드를 단순히 열분해하면 그림 11에 나타난 바와 같이 디아민 단량체의 구조에 대한 정보는 어렵지 않게 얻을

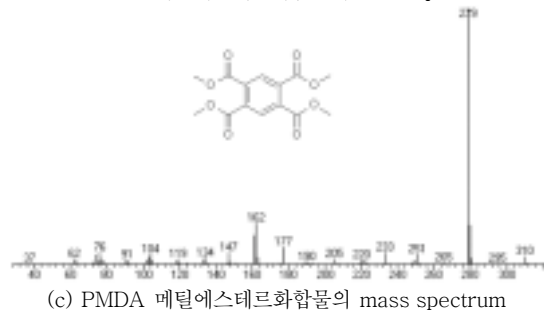
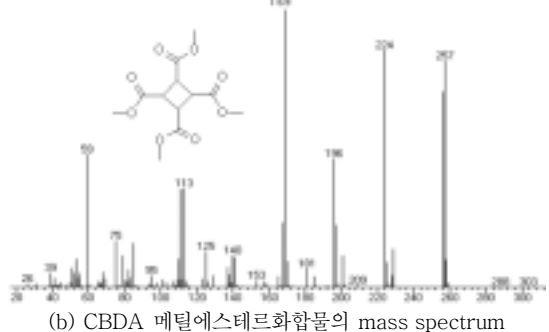
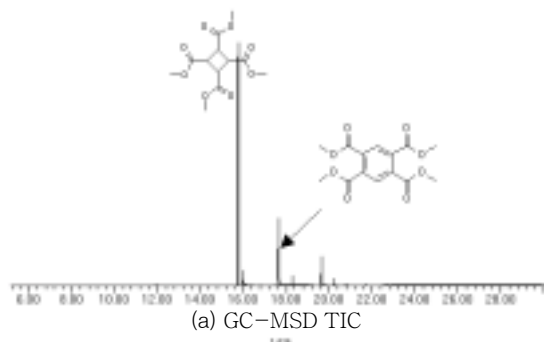


그림 9. 폴리이미드 무수물 단량체 메틸에스테르화합물의 GC-MSD 분석결과(분석조건은 그림 8에서와 동일).

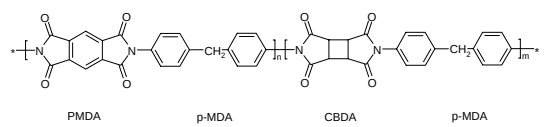


그림 10. 폴리이미드의 구조분석 결과.

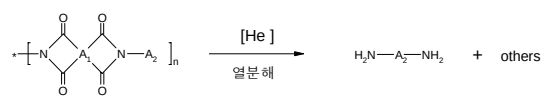
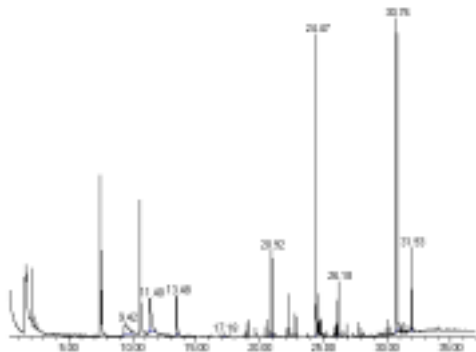


그림 11. 폴리이미드의 열분해.

수 있으나 무수물 단량체의 구조에 대한 정보는 제한적이다. 그림 12는 CBDA, PMDA 및 p-MDA로 구성된 폴리이미드의 열분해 결과를 보여준다. 디아민 (p-MDA)의 구조는 변형되지 않고 분명하게 검출되



Retention Time (min)	Structure
9.4	
11.4	
13.5	
17.2	
26.9	
24.5	
26.2	
36.6	
31.9	

분석기기 Pyrolyzer : PY-2020SD Double-Shot Pyrolyzer (Frontier Lab, 일본)
 GC/MSD : 6890In/5972In GC-MSD Agilent (미국)
 분석조건 Column : UA-6+ (Frontier Lab, 25m Length x 0.25mm ID x 0.25µm Film Thickness)
 Carrier Gas : Helium 1.0mL/min, split ratio 1/20
 Injector : 320°C
 Oven temperature : 58°C/5min-19°C/min-220°C/15min
 Auxiliary temperature : 320°C
 MSD 조건 : scan range : 30 ~ 70amu
 Ion source temperature : 230°C
 Quadrupole temperature : 150°C

그림 12. 폴리이미드의 열분해-GC-MSD 분석 결과.

나 무수물의 구조에 대한 정보는 거의 나타나지 않음을 알 수 있다.

가수분해를 적용한 분석방법에서 무수물이 분해된

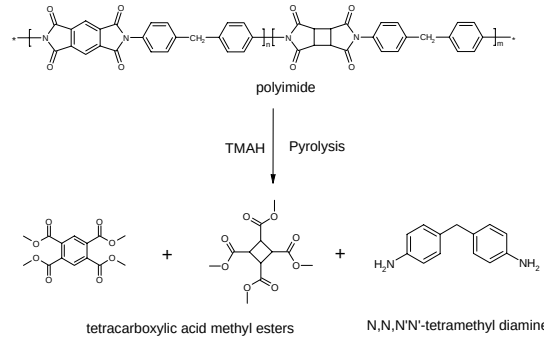


그림 13. PMDA, CBDA, *p*-MDA로 구성된 폴리이미드의 반응형 열분해 과정.

단량체 형태가 GC 분리관을 통과할 수 있도록 메틸 유도체화 단계를 도입한 것과 같이 열 분해법의 적용 시 메틸 유도체화가 동시에 가능한 열 분해 조건이 필요하다. 유기산의 GC 분석을 위해 TMAH 용액 (25% tetramethyl ammonium hydroxide in methanol) 을 이용하여 열분해 조건에서 메틸 유도체화 방법을 찾은 시도는 이미 보고된 바 있다.¹³⁻¹⁵ 폴리이미드

시료에 TMAH 용액 (25% tetramethyl ammonium hydroxide in methanol)을 첨가한 후 열분해하면

그림 13에 나타나듯이 폴리이미드의 열분해와 동시에 메틸유도체화 반응이 진행되어 GC-MSD를 통해 무수물의 구조 분석이 가능하게 된다. 폴리이미드가 열분해 되며 발생한 단량체의 라디칼과 TMAH가 열분해 되며 발생하는 메틸 라디칼이 결합하여 일어나는 반응으로 이해 할 수 있다. 이러한 방법을 반응형 열분해방법(reactive pyrolysis)-GC-MSD 또는 열가수분해(thermally assisted hydrolysis) -GC-MSD라고도 한다.

그림 14에 CBDA, PMDA 및 *p*-MDA로 구성된 폴리이미드를 반응형 열분해방법으로 분해하여 GC-MSD로 검출한 결과를 나타내었다. 예상한 바와 같이 PMDA와 CBDA의 메틸에스테르가 검출되며 디아민도 메틸기가 치환된 형태의 분자가 관찰된다. PMDA의 경우 모노, 디, 트리-메틸에스테르화합물이 추가로 검출되는데 이는 열분해 시 이미드고리의 분해가 일정하게 일어나지 않고 일부는 이미드고리의 -C=O- 결합이 방향족 고리로부터 떨어져 나간다는 것을 보여준다. 그림 14의 결과로부터 열분해된 폴리이미드는 PMDA, CBDA 및 *p*-MDA로 구성되어 있음을 쉽게 알 수 있다. 열분해-GC-MSD 법은 시료의 전처리 과정이 거의 없고 빠른 시간내에 데이터를 얻을

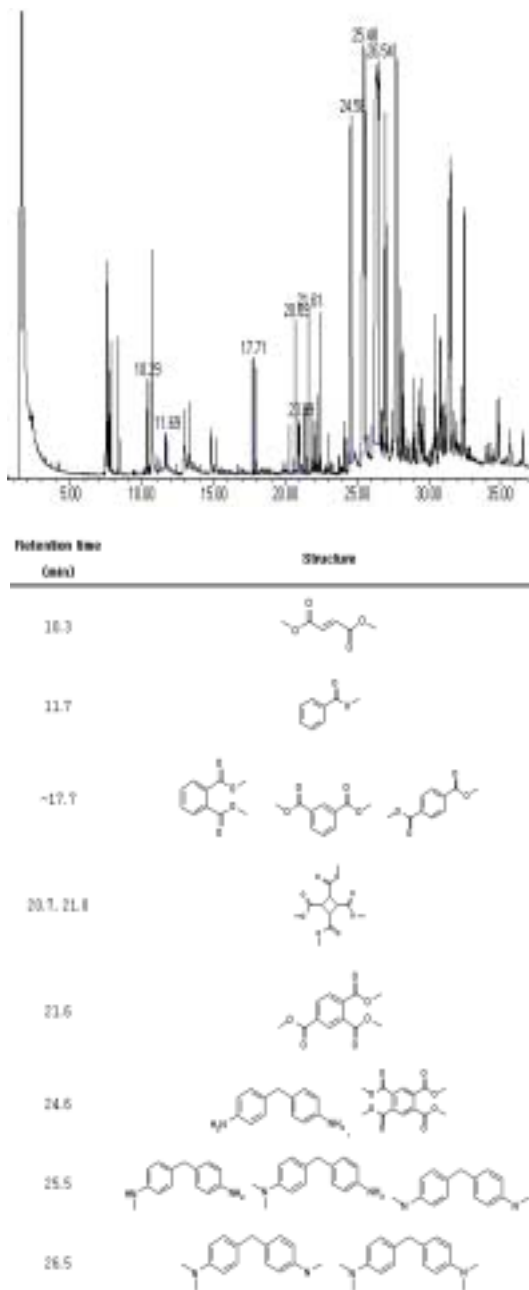


그림 14. 폴리이미드의 반응형 열분해-GC-MSD 분석 결과.

수 있다는 장점이 있으나 조성비 분석이 불가능한 단점이 있다. 또한 이미 충분히 복잡한 열분해 단계에 추가적인 메틸 유도체화 반응을 더하여 너무 많은 불필요한 부산물 피크가 검출되며 데이터 해석에 많은 시간이 낭비되는 단점이 있다. 폴리이미드 합성에 사용되는 무수물 및 디아민의 종류가 제한되어 있거나

예상구조를 미리 추측하고 있을 때는 편리하게 응용할 수 있으나 새로운 종류의 단량체로 합성된 폴리이미드의 경우에는 데이터 해석에 많은 시간이 소요될 수 있고 경우에 따라서 단량체를 검출하고도 놓치는 경우가 있을 수 있어 주의가 필요하다.

3. 결론

폴리이미드의 구조 분석을 위해 비교 소개한 두 가지 분석 방법을 이용하여 일반적인 폴리이미드의 조성 분석이 가능하다는 것을 보였다. 이 방법들은 분해된 폴리이미드의 단량체는 메틸 유도체화 단계를 거쳐 GC-MSD에 검출이 가능하다는 조건 하에서 적용이 가능하며, 각 조성물의 함량에 대한 정보는 가수분해 방법을 적용하고 추출 효율이나 유도체화 반응 효율이 각 조성별 차이가 크지 않을 때 제한적으로 제공 가능하다. 보다 특수한 물성의 재료와 새로운 응용분야가 개발되면서 폴리이미드 단량체의 분자구조가 더욱 복잡해지고 합성에 사용되는 단량체의 종류가 많아지고 있다. 그에 따라 복잡하고 분자량이 큰 단량체는 GC-MSD를 이용한 검출이 적합하지 않을 가능성이 점차 커지고 있다. 반응형 열분해법을 적용할 경우 GC-MSD 외에 연결 가능한 분석 기기가 드물어 일반적인 폴리이미드를 위한 분석 적용이 점차 어려워질 수 있으나 분석 소요 시간 및 편이성이 커 계속적인 적용 가능성은 크다고 볼 수 있다. 가수분해법을 이용한 폴리이미드 분석은 단량체로 분해 한 뒤에 GC-MSD를 이용한 분석에 제한되지 않고 추출과 분리 정제를 통해 일반적인 분석 기기의 적용이 모두 가능하기 때문에 복잡한 폴리이미드 시스템 분석일수록 적용 가능성이 높을 것으로 기대된다. 비교 소개한 두 가지 방법 모두 새로운 분석 방법은 아니지만 최근까지 불가능한 것으로만 보이던 복잡한 폴리이미드 시스템 분석에 적용되어 그 가능성이 확인되었듯이 고분자 수지의 재료나 특성의 분석은 그 조성과 성질에 대한 깊이 있는 이해가 필요하며 분석 목적에 따라 기기 및 분석 방법이 적절히 선택되어야 한다.

참고문헌

1. M. K. Ghosh and K. L. Mittal(ed.), *Polyimides; Fundamentals and Applications*, Marcel Dekker,

- New York, 1996.
2. A. Ya. Ardashnikov, I. Ye. Kardash, and A. N. Pravednikov, *Vysokomol. Soyed. A13*, **8**, 1863 (1971) ; *Polymer Sci., USSR A13* : 2092 (1971).
 3. C. E. Sroog, *J. Polym. Sci., Macromol. Rev.*, **11**, 161 (1976).
 4. K. L. Mittal (ed.), *Polyimides ; Synthesis, Characterization and Applications*, Vols. 1 and 2, Plenum, New York, 1984.
 5. M. I. Bessonov, M. M. Koton, V. V. Kudryavtsev, and L. A. Laius, *Polyimides, Thermally Stable Polymer*, Plenum, New York, 1987.
 6. D. Wilson, H. D. Stenzenberger, and P. Hergenrother (eds.), *Polyimides*, Chapman & Hall, New York, 1990.
 7. H. E. Frey (to Standard Oil Co.), U. S. Patent. 3300420 (1967); *Chem. Abstr.*, **66**, 66197 (1967).
 8. A. K. St. Clair, T. L. St. Clair, and K. I. Shevket, *Polym. Mater. Sci. Eng. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Mater. Sci. Eng.)*, **51**, 62 (1984).
 9. H. Hiramoto, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **167**, 87 (1990).
 10. T. P. Wampler, *J. Chromatogr. A*, **842**, 207 (1999).
 11. F. C.-Y. Wang, *J. Chromatogr. A*, **843**, 413 (1999).
 12. F. C. Wang and A. D. Burleson, *J. Chromatogr. A*, **833**, 111 (1999).
 13. J. M. Challinor, *J. Anal. Appl. Pyro.*, **323**, 16 (1989).
 14. H. Ohtani, R. Fujii, and S. Tsuge, *J. High Resol. Chromatogr.*, **388**, 14 (1991).
 15. Y. Ehara and K. Sakamoto, *Anal. Sci.*, **283**, 16 (2000).