

가교형 이미드 올리고머 제조 및 듀얼 오븐너블 용기(Dual-Ovenable Packaging) 용 폴리에테르이미드에 대한 적용 연구

서종철* · 박수일* · 최승혁** · 장원봉** · 한학수***†

*연세대학교 과학기술대학 패키징학과
220-710 강원도 원주시 흥업면 매지리 234
**연세대학교 공과대학 화학공학과
120-749 서울시 서대문구 신촌동 134
(2009년 7월 2일 접수, 2009년 12월 17일 채택)

Preparation of crosslinkable imide oligomers and Applications in Polyether Imides for Dual-ovenable Packaging

Jongchul Seo*, Su-Il Park*, Seunghyuk Choi**, Wongbong Jang** and Haksoo Han***†

*Department of Packaging, Yonsei University, 234 Maeji-Ri, Heungup-Myun, Wonju-Si, Gangwon-do 220-710, Korea
**Department of Chemical Engineering, Yonsei University, 134 Shinchon-Dong, Seodaemun-Gu, Seoul 120-749, Korea
(Received 2 July 2009; accepted 17 December 2009)

요 약

본 연구에서는 Dual-Ovenable Packaging 용 폴리에테르이미드의 수분흡수 특성을 개선하기 위하여 가교구조를 형성할 수 있는 말단기를 포함한 이미드 올리고머를 신규 합성하였으며, 이를 이용한 폴리에테르이미드와 가교구조 (semi-IPN, semi-interpenetrating network)를 형성을 통하여 수분흡수와 열적 특성 변화, 그리고 구조적 특성에 대하여 조사하였다. 가교 말단기와 용액 이미드화법을 이용하여 두 종류의 이미드 올리고머 6FDA-ODA/APA와 6FDA-MDA/MA를 제조하였으며, 그 특성을 고찰하였다. 또한 이미드 올리고머와 Ultem[®] 혼합물의 semi-IPN 구조를 제조하였으며, 열적 성질, 수분흡수 거동, 그리고 박막의 구조적 특징을 TGA, Thin Film Diffusion Analyzer, 그리고 XRD 분석을 이용하여 해석하였다. 제조한 이미드 올리고머는 말단기의 양을 이용하여 분자량 조절이 가능하였다. 그리고, 온도가 증가함에 따라 가교에 의한 발열반응이 일어나며, 가교 가능한 말단기가 증가할수록 발열량이 증가하였다. Ultem[®]과 이미드 올리고머 혼합물에 의한 semi-IPN 구조는 이미드 올리고머의 비율이 증가할수록 5와 10% 질량감소 온도가 상승하였다. 또한, 수분에 대한 친화도가 작은 불소기를 함유하는 이미드 올리고머와 패키징 정도의 증가로 인하여 semi-IPN의 확산계수와 수분흡수량이 감소하였다. 이와 같이 열적 성질과 수분에 대한 안정성이 떨어지는 단점을 semi-IPN 구조를 통하여 보완할 수 있었다.

Abstract – Two different imide oligomers(6FDA-ODA/APA and 6FDA-MDA/MA) having crosslinkable end groups were prepared by using a solution imidization method and their properties were investigated. Also, semi-interpenetrating polymer networks(semi-IPN) were prepared using the blends of imide oligomers with polyetherimide Ultem[®], which is used in dual-ovenable packaging materials. The characteristic properties of semi-IPN films were interpreted by using TGA, Thin Film Diffusion Analyzer, and WAXD. Molecular weights of imide oligomers were successfully controlled utilizing 2-aminophenylacetylene(APA) and maleic anhydride(MA) as an endcapping agent. Exotherm reactions by crosslinking appeared and the amount of exotherm heat was linearly increased as the content of imide oligomers was increased. For semi-IPNs of Ultem[®] and imide oligomers, 5% and 10% weight loss temperatures increased as the contents of imide oligomers were increased. Diffusion coefficient and water uptake of semi-IPNs decreased as the content of imide oligomers was increased, which might be resulted from hydrophobic fluorine group and high packing density. It was concluded that relatively low thermal stability and hydrolytic stability of polyetherimide Ultem[®] were improved by incorporating new developed imide oligomers.

Key words: Imide Oligomers, Ultem[®], Semi-IPN, Dual-Ovenable Packaging, Water Sorption

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hshan@yonsei.ac.kr

1. 서 론

전자레인지는 발진기에서 방사된 마이크로파가 전기적으로 유전체인 식품에 조사되면, 식품 중의 각 분자가 전기적으로 진동해서, 그 진동에 의하여 마찰열이 생겨 가열된다. 그러므로 수분이 많은 식품은 일반적으로 물의 비등점 100 °C 정도까지이지만, 유지분이 많은 식품은 유지함유량과 전자레인지의 가열 시간에 따라 150 °C 이상으로 온도가 올라가는 경우가 있으므로, 전자레인지용 포장용기의 재료는 높은 내열성이 요구된다[1,2]. 다시 말하면, 전자레인지용 용기는 전파를 투과시킬 수 있어야 하고, 가열되는 식품의 조리 온도보다 내열성이 높은 것이 요구된다. 이 밖에도 내한성, 내용물 보존성, 배리어성, 안정성, 단열성, 이지오프성, 전자레인지 가열시 냄새 발생성, 소각폐기 용이성, 형상구조와 디자인성, 사용성, 경제성 등을 고려하여야 한다. 이러한 특성을 고려하여 폴리프로필렌, 폴리카보네이트, 폴리스타이렌, 폴리에테르이미드, 폴리페닐렌 옥사이드, 액정폴리머 등이 사용되고 있다[3].

폴리에테르이미드는 대표적인 열가소성 고분자 물질로서 학계 및 산업분야에 큰 주목을 받아오고 있는 엔지니어링 플라스틱이다. 특히, 폴리에테르이미드의 대표적 상용품인 Ultem[®]은 General Electric사에서 1980년대 초에 생산된 비스페놀-A 다이안하이드라이드와 *meta*-페닐렌 다이아민으로부터 합성된 유연한 폴리에테르이미드의 대표적인 예이다. 이 열가소성 고분자는 가공성이 용이하고, 연속사용온도 170 °C에서 고강도, 내열성의 장점과 더불어 내가수분해성이 뛰어나며 산성용액에도 높은 저항성을 나타낸다[4]. 또한, 미국 식품의약국(FDA) 및 미국약전의 의료용 4군에 대한 허가(USP Class VI compliant)를 승인받은 플라스틱으로서, 특히 전자레인지와 일반 오븐(conventional convection oven)에 검용이 가능한 듀얼 오브너블 용기(dual ovenable tray) 등의 식품포장 분야에 응용되고 있다. 미국의 Stouffer Foods사의 앙트레(Stouffers Entrée)는 내충격성 및 내열성이 우수한 Ultem[®]을 듀얼 오브너블 포장용기로 상업화에 성공한 한 예이다[1,5].

Ultem[®]을 포함한 폴리에테르이미드가 듀얼 오브너블 용기로서 사용되기 위해서는 기계적 강도와 내열성뿐만 아니라, 식품 포장용기로서 내환경성, 특히 수분에 대한 저항성이 크게 요구된다. Fig. 1에서 볼 수 있듯이, 폴리에테르이미드의 경우 모노머 반복단위당 2개의 에테르 결합(-O-)와 4개의 카르보닐 결합(>C=O), 그리고 2개의 고리형 이미드 결합을 포함하고 있으며, 이는 친수성기로서 수분을 받아들이기 쉬운 구조이다[6,7]. 또한, 이와 같은 작용기는 분자간의 상호작용을 방해하여 비정형 구조(amorphous structure)를 만든다. 이와 같이 폴리에테르이미드의 친수성 극성기와 비정형구조는 상대적으로 높은 수분흡수 특성을 나타내며, 이는 폴리에테르이미드의 듀얼 오브너블 용기로서의 응용확대에 제약조건으로 작용한다.

본 연구에서는 폴리에테르이미드의 듀얼 오브너블 포장용기로서 응용확대를 위한 수분흡수 특성을 개선하기 위하여 가교구조를 형성할 수 있는 말단기를 포함한 이미드 올리고머를 신규 합성하였다.

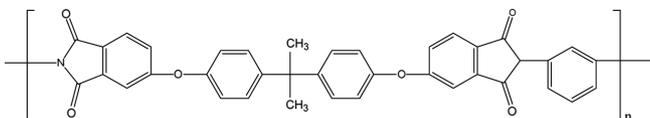


Fig. 1. Chemical structure of polyether imide Ultem 1000.

또한 합성한 이미드 올리고머를 이용하여 폴리에테르이미드와의 가교구조(semi-IPN, semi-interpenetrating network)를 형성을 통하여 [8] 수분흡수와 열적 특성 변화, 그리고 구조적 특성에 대하여 조사하였다.

2. 실험

2-1. 이미드 올리고머 제조

2-1-1. 실험 물질

본 실험에 사용된 Dianhydride와 Diamine 단량체를 포함한 시약은 다음과 같다. 2,2'-bis(3,4-dicarboxyphenyl) hexafluoropropane dianhydride (6FDA, Chriskev사), 4,4'-oxydianiline(ODA, Aldrich사), diamino-diphenylmethane(MDA, Aldrich사), maleic anhydride(MA, Aldrich사), 2-aminophenylacetylene(APA, TCI사), *N*-methyl-2-pyrrolidinone (NMP, Aldrich사), *o*-dichlorobenzene(DCB, Aldrich사). 본 연구에 사용한 모든 단량체는 승화법을 이용하여 정제하였으며, 아미드 용매인 NMP는 P₂O₅ 건조 하에, DCB는 calcium hydride로부터 증류하여 사용하였다. 여기서 DCB는 이미드 올리고머의 용액 이미드화 과정에서 공비물질로서 이용된다[6,7]. 본 연구에서 사용한 폴리에테르이미드는 General Electric사의 열가소성수지 제품 Ultem 1000(수평균 분자량 20 kg/mol, 밀도 1.27, 유리전이온도 250 °C)을 사용하였으며, 80 °C에서 24시간 진공 건조 후 사용하였다.

2-1-2. 아미산 전구체(amic acid precursor)의 합성

아세틸렌기가 첨가된 아미산 전구체(6FDA-ODA/APA amic acid)와 비스말레아미산 전구체(6FDA-MDA/MA amic acid)를 다음과 같이 합성하였다. 먼저 정제한 ODA 또는 MDA 단량체를 삼구 플라스크를 이용하여, 건조된 NMP에 상온에서 완전히 녹인 후, 계산된 양의 APA 또는 MA 말단기를 녹인다. 완전히 용해된 후, 정제된 6FDA를 천천히 넣는다. 각각 두 아미산에 대하여 6FDA와 다이아민(ODA 또는 MDA), 그리고 말단기(APA 또는 MA)의 물비를 조절하여 반복단위 *n*을 1에서부터 20까지 다섯 종류의 아미산 전구체를 합성하였다. 이 반응은 24시간 이상 지속하였으며, 전체 증합 공정은 질소분위기 하에서 행하였다.

2-1-3. 이미드 올리고머(imide oligomers) 제조

합성한 아미산 전구체로부터 이미드 올리고머 분말은 공비증류를 이용하는 용액 이미드화법(solution imidization)을 이용하였다. 용액 이미드화법은 질소 분위기 하에서, 기계적 교반기, 온도계, reflux 냉각기, oil bath, 그리고 reverse Dean-Stark trap이 장치된 삼구 플라스크에서 행하였다. 아미산 전구체를 24시간 이상 교반하여 완전히 반응시킨 후, 반응 용매 NMP/DCB 혼합물을 90/10의 질량비가 되도록 첨가하였다. 용매 DCB는 용액 이미드화법의 고리 탈수화 반응에 의한 수분을 제거하는 공비제로서 사용되었다. 반응온도는 oil bath와 온도 조절기를 이용하여 130에서 180 °C 사이에서 유지하였으며, 이미드화 반응이 시작되고 2시간 정도 지난 후, 수분층이 reverse Dean-Stark trap에서 분리되는 것을 관찰할 수 있었다.

용액 이미드화법에 의해 24시간 동안 반응시킨 후, 용액을 50 °C 이하까지 냉각시킨 후 과량의 메탄올을 빠르게 교반시키면서 냉각된 용액을 침전시키면, 옅은 황갈색의 이미드 올리고머 분말을 얻게 된다. 이 분말을 감압 거름 장치를 이용하여 거른 후, 다시 수차례 메탄올로 세척하여 준다. 이렇게 얻어진 이미드 올리고머 분말을 80 °C에서 24시간 진공 하에서 건조하였다. 본 합성과정과 그로 얻

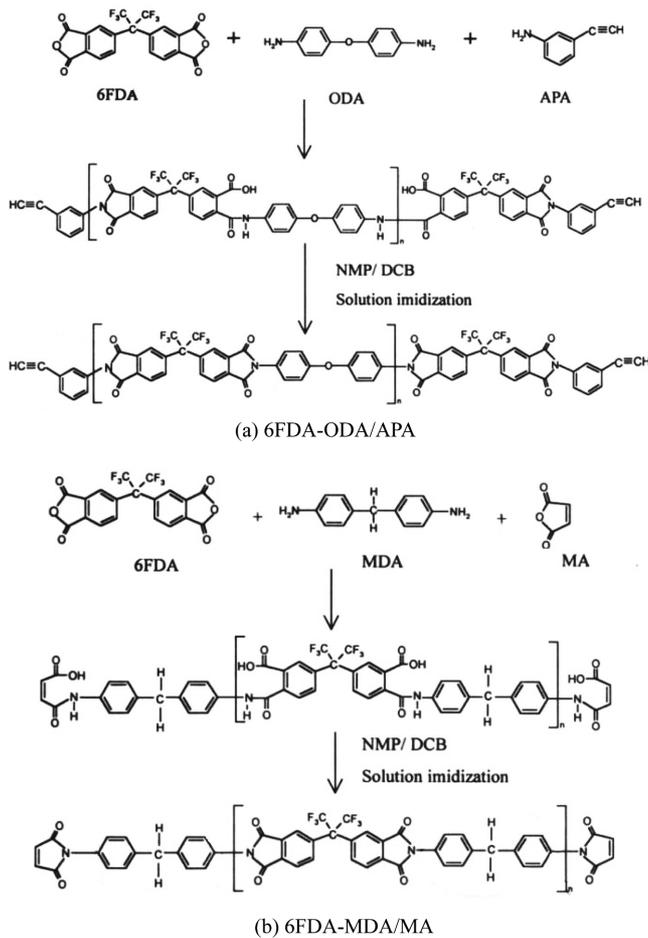


Fig. 2. Synthetic schematic of imide oligomers prepared by solution imidization.

어진 물질의 화학구조는 Fig. 2에 나타내었다.

2-2. 폴리에테르이미드/이미드 올리고머의 semi-IPN 박막의 제조

다양한 비를 가지는 아세틸렌기 함유 이미드올리고머 6FDA-ODA/APA 또는 비스말레이미드기 함유 6FDA-MDA/MA와 Ultem[®]과의 semi-IPN을 제조하였다[8]. 이 때 이미드 올리고머는 각각 반복 단위가 1인 것을 택하였다. 용매는 NMP를 사용하였으며, 용질의 총질량이 10~15 wt%가 되도록 하였다. 제조한 혼합물 용액을 이용하여 박막을 제조하였다. 사용 전에 아세톤과 증류수를 이용하여 깨끗이 세척한 실리콘 웨이퍼 위에 spin coator(ASS 301 series, Able사)를 이용하여 상기의 용액을 균일하게 코팅하였다. 박막의 두께는 surface profiler(AlphaStep 500, Tencor Instrument사)를 이용하여 측정하였으며, 8~15 mm의 일정한 두께를 가지도록 스핀속도를 조절

Table 1. Compositions and designations of semi-IPN systems

Semi-IPN system	Compositions	Designations
Ultem [®] +6FDA-ODA/APA (n=1)	100:0	Ultem
	90:10	UAP-9010
	75:25	UAP-7525
	60:40	UAP-6040
Ultem [®] +6FDA-MDA/MA (n=1)	100:0	Ultem
	90:10	UMA-9010
	75:25	UMA-7525
	60:40	UMA-6040

하였다[10-12]. 이 때, 말단기의 가교 온도를 고려하여, 6FDA-ODA/APA 이미드 올리고머 혼합물은 400 °C, 6FDA-MDA/MA의 경우 350 °C로 공정 온도를 결정하였다. 본 열처리 온도에 대하여 3-2절에서 추가 설명할 예정이다. 승온 속도는 분당 2.5 °C, 냉각 속도는 2.0 °C로 각각 조절하였다. 혼합물의 명칭을 그 물질과 양에 따라 구분하였으며, Table 1에 나타내었다.

2-3. 특성 분석

2-3-1. FT-IR Spectroscopy

유기물의 IR 흡광도는 물질의 고유 물성 중의 하나로 분자 내에 있는 관능기에 관한 정보를 준다. 이미드 올리고머 전구체의 용액 이미드화법에 의한 전환을 ATI Mattson사의 Genesis Series FT-IR spectrometer를 이용하여 확인하였다. 이미드 올리고머 분말은 KBr을 이용하여 시편을 제작하였으며, 400~2,500 cm⁻¹의 범위에서 0.2 cm⁻¹로 64 scan의 평균치를 택하였다.

2-3-2. GPC

1에서부터 20까지의 반복단위를 갖는 다섯 종류의 분자량을 갖는 이미드 올리고머 분말을 제조하였으며, 반복단위수 n이 증가함에 따른 이미드 올리고머의 분자량은 Millipore Waters사의 gel permeation chromatography(GPC)를 이용하여 수평균 분자량 M_n, 질량평균 분자량 M_w를 확인하였다. 이때, 용매로는 tetrahydrofuran(THF)을 사용하였으며, 용질 양이 0.1 wt.%가 되도록 하였다.

2-3-3. 열적 특성 분석

이미드 올리고머 분말의 가교 반응을 확인하기 위해 Polymer Laboratories사의 differential scanning calorimetry(DSC)를 이용하였다. 질소 분위기 하에서 승온 속도 10 °C/min로 25~500 °C까지 측정하였으며, 가교 반응으로 인한 발열 피크가 나타내는 온도와 발열량을 구하였다. 가교 반응이 일어난 후의 박막과 Ultem[®] 혼합물의 열적 안정성을 TA Instrument사의 thermogravimetric analyzer(TGA)를 이용하였으며, 승온 속도는 10 °C/min, 질소 분위기 하에서 중량의 변화를 측정하였다.

2-3-4. 용해성 분석

이미드 올리고머 분말과 열처리를 통한 가교 반응이 일어난 후의 용해도를 NMP, DMAc, DMSO, 그리고 THF 등의 유기용매에 대해 상온에서 각각 측정하였다.

2-3-5. 수분흡수거동(Water sorption)

제조한 이미드 박막의 수분에 대한 안정성을 살펴보기 위하여, 박막 내로 확산되는 물 분자의 질량을 자체 제작한 Thin Film Diffusion Analyzer(CAHN Instruments, Model D-200, sensitivity of 0.1 microgram for 1.5 gram mass capacity)를 이용하여 25 °C, 100% 상대습도 하에서 시간의 함수로 연속적으로 측정하였다[10-12].

고분자 박막 내로의 sorption 과정은 확산에 대한 Fick의 법칙(Fick's Law)를 이용하여 거시적 관점에서 정량적으로 표현되어 질 수 있으며, 등방성 고분자에 대한 확산물질의 일차원적인 sorption에 대하여, 다음 식 (1)과 같이 표시될 수 있다[14].

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \tag{1}$$

여기서 C(g/cm³)는 x 위치에서 확산 물질의 질량농도, t는 시간, 그리고 D(cm²/sec)는 확산계수를 나타낸다. 편미분 방정식 (1)의 해는 일정한 경계농도에서 박막에 대한 경계조건에 대한 결과식으로

다음 식 (2)와 같이 표현될 수 있다.

$$\frac{M(t)}{M(\infty)} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(2m+1)^2} \exp\left(\frac{-D(2m+1)^2 \pi^2 t}{L^2}\right) \quad (2)$$

이 때, M(t)는 시간 t에서 박막 내로 흡수된 확산물질의 양, M(∞)는 평형상태(t=∞)에서 박막 내로 흡수된 확산 물질의 총량, L은 박막의 두께를 각각 나타낸다. 실험치를 식 (2)에 대하여 fitting하여 확산계수 D값을 구하였다.

2-3-6. WAXD 측정

박막의 모폴로지를 측정하기 위하여 Rigaku사의 수평 회절기 (Model D/MAX-C 2500H)를 사용하여 반사 모드(reflection mode)에서 Wide Angle X-ray Diffraction(WAXD)을 측정하였다. 이때 광원은 CuKα(λ=1.54Å), 필터는 모노크로메이터를 이용하였으며, 40 kV, 40 mA에서 X선을 작동하였다. 모든 측정은 θ/2θ 모드에서 수행하였으며, 5~60°(2θ) 범위를 0.4°/min의 scan 속도, 0.02°(2θ) 간격으로 자동 저장하였다. 측정된 데이터는 background 보정을 실시하였다

3. 결과 및 고찰

3-1. 이미드 올리고머의 합성

Fig. 3은 용액 이미드화법에 의해 합성된 아세틸렌기가 첨가된 이미드 올리고머 6FDA-ODA/APA와 비스말레이미드 올리고머 6FDA-MDA/MA의 FT-IR Spectrum을 나타낸다. 1,770 cm⁻¹, 1,350 cm⁻¹, 740 cm⁻¹의 이미드 고리의 전형적인 특성피크를 통해 올리고머 분말의 이미드화를 확인할 수 있다. 여기서, 1,770 cm⁻¹ 피크는 이미드 고리와 C=O 평면의 카르보닐기의 비대칭 신축진동결합, 1,350 cm⁻¹ 피크는 고리 이미드의 C-N-C 신축진동결합, 그리고 740 cm⁻¹ 피크는 O=C-N 신축진동결합을 각각 나타낸다. 한편 합성한 이미드 올리고머 6FDA-ODA/APA의 아세틸렌 삼중결합과 6FDA-MDA/MA의 말레이미드 이중결합은 3,330과 1,150 cm⁻¹에 각각 특성 FT-IR spectrum을 각각 나타내며, Fig. 3에서 확인할 수 있다[7,12,15].

본 연구에서는 올리고머에 대하여 반복단위를 1~20 사이의 다섯 종류에 대하여 합성하였다. GPC 분석을 통하여 조절된 분자량을 측정하였으며, polystyrene standard를 이용한 universal calibration을 통하여 수평균 분자량 M_n, 질량평균 분자량 M_w, 그리고 분산도 M_w/M_n를 구하였다. 이에 대한 결과를 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 확인할 수 있듯이, 반복단위가 증가함에 따라 평균분자량이 고르게 증가함을 확인할 수 있었으며, 분자량 분포를 나타내는 분산도 M_w/M_n는 6FDA-ODA/APA의 경우 1.1~1.7, 6FDA-MDA/MA의 경우 1.2~1.9의 값을 나타내었다. 이는 축합중합에 의한 분산도가 대략 2 이하인 일반적인 값과 일치함을 알 수 있다. 이로부터 말단기 첨가량의 조절과 용액 이미드화법을 이용하여 분자량의 조절이 가능한 이미드 올리고머의 합성을 확인할 수 있었다.

또한 용액 이미드화법에 의해 제조한 이미드 올리고머 분말과 열처리를 거친 박막의 용해성을 상온에서 측정하였으며, 이를 Table 3에 나타내었다. 6FDA-ODA/APA와 6FDA-MDA/MA 이미드 올리고머 분말은 모두 측정용매에 대해 완전히 용해됨을 확인할 수 있었다. 따라서, 이미드로 완전히 전환한 후에도 NMP 등의 용매에 용해시켜 박막 제조를 비롯한 여러 가공공정이 가능하게 된다. 또한 이를 통해 말단기를 이용하여 분자량을 낮추고, 용액 이미드화

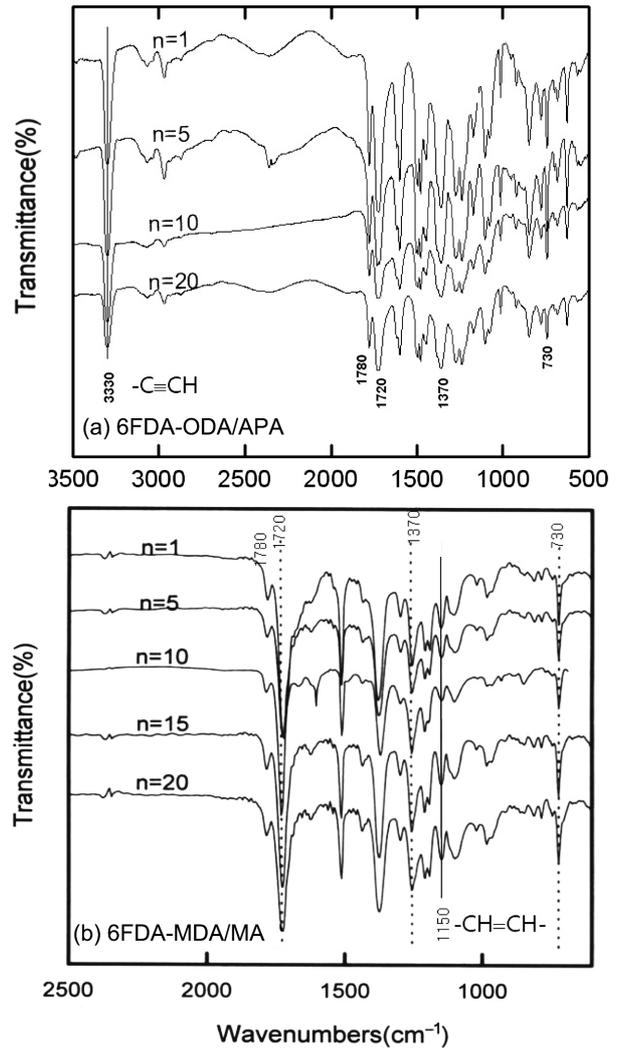


Fig. 3. FT-IR spectrum of imide oligomers; (a) 6FDA-ODA/APA and (b) 6FDA-MDA/MA.

Table 2. Molecular weight of imide oligomers and amount of exotherms by DSC analysis

	M _n [*]	M _w [*]	M _w /M _n	Amount of exotherm (mJ/mg)
6FDA-ODA/APA(n=1)	3900	4300	1.1	86.9
6FDA-ODA/APA(n=5)	6900	9200	1.3	47.7
6FDA-ODA/APA(n=10)	9200	13800	1.5	30.8
6FDA-ODA/APA(n=15)	11100	19600	1.8	23.6
6FDA-ODA/APA(n=20)	12800	22000	1.7	21.2
6FDA-MDA/MA(n=1)	3700	4400	1.2	34.9
6FDA-MDA/MA(n=5)	6700	9400	1.4	24.4
6FDA-MDA/MA(n=10)	9000	16200	1.8	17.2
6FDA-MDA/MA(n=15)	12000	20000	1.7	14.7
6FDA-MDA/MA(n=20)	15900	30200	1.9	9.1

*Measured in 0.1 wt% THF

법은 기존 폴리이미드의 비용해성으로 인한 여러 문제점을 해결할 수 있는 용해성 이미드 합성법에 적당한 방법이라 사료된다. 한편, 350 또는 400 °C에서 열처리를 한 이미드 박막의 경우 측정용매에 용해되지 않았다. 이는 APA 또는 MA 말단기의 가교 반응에 기인한 것으로 여겨지며, 용해 상태에서의 가공을 마친 후의 가교 구조 형성으로 화학적 안정성을 높일 수 있다는 것을 의미한다.

Table 3. Solubilities* of imide oligomers and thermally treated films

Systems	Status	Solvent			
		NMP	DMSO	THF	DMAc
6FDA-ODA/APA(n=1)	Powder**	○	○	○	○
	Thermally treated film***	×	×	×	×
6FDA-ODA/APA(n=10)	Powder	○	○	○	○
	Thermally treated film	×	×	×	×
6FDA-ODA/APA(n=20)	Powder	○	○	○	○
	Thermally treated film	×	×	×	×
6FDA-MDA/MA(n=1)	Powder	○	○	○	○
	Thermally treated film	×	×	×	×
6FDA-MDA/MA(n=10)	Powder	○	○	○	○
	Thermally treated film	×	×	×	×
6FDA-MDA/MA(n=20)	Powder	○	○	○	○
	Thermally treated film	×	×	×	×

*Performed at room temperature; ○: soluble, ×: insoluble

**Imide oligomer powders (before crosslinking) prepared by the solution imidization

***Thermally treated film at 400 or 350 °C (after crosslinking)

NMP: *N*-Methyl-2-pyrrolidinone, DMSO: *N,N*-Dimethylsulfoxide, THF: Tetrahydrofuran, DMAc: *N,N*-Dimethylacetamide

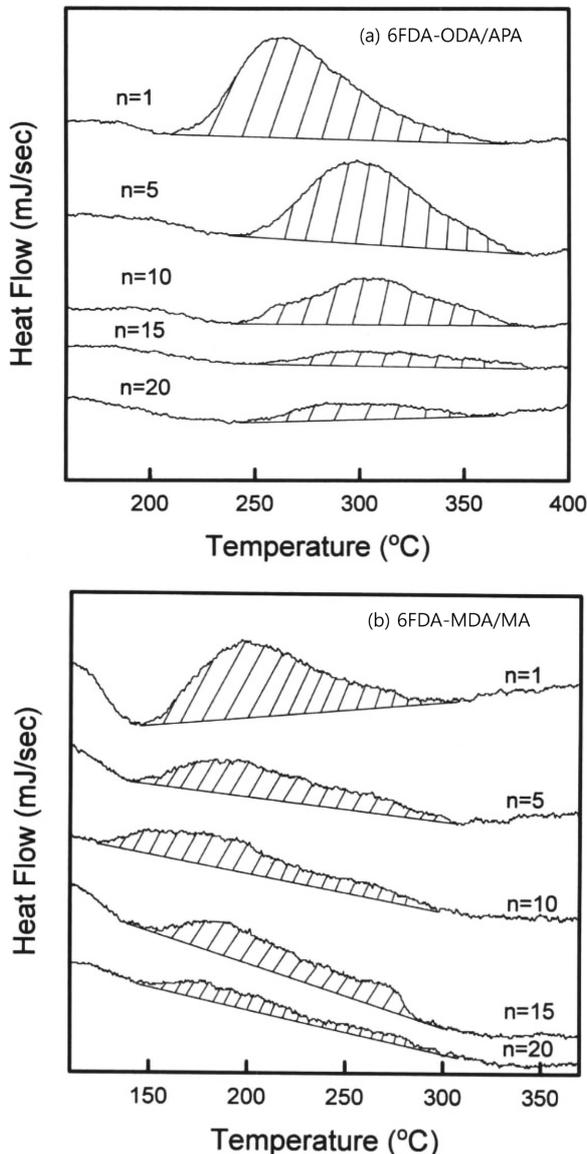


Fig. 4. DSC analysis of imide oligomers; (a)6FDA-ODA/APA and (b)6FDA-MDA/MA.

3-2. 이미드 올리고머의 가교반응(DSC)

6FDA-ODA/APA와 6FDA-MDA/MA 이미드 올리고머 분말의 가교반응을 DSC 측정을 통하여 살펴보았다. Fig. 4에 볼 수 있듯이 DSC 분석에서 모두 발열 피크가 생성됨을 확인할 수 있다. 일반적으로 이미드 올리고머는 용점이상의 온도에서 자유라디칼 반응을 통하여 고분자화 및 가교화된다. 즉, 온도가 증가함에 따라 가교반응이 일어나며, 이는 DSC의 발열반응 피크로 나타난다[7,16].

6FDA-ODA/APA 이미드 올리고머의 경우, APA 말단기의 삼중 결합 가교 반응으로 인한 발열반응이 대략 200에서 380 °C의 온도 범위에서, 6FDA-MDA/MA 이미드 올리고머의 경우 MA 말단기의 이중결합에 기인한 발열반응이 140에서 310 °C 온도범위에서 일어남을 확인할 수 있었다.

본 연구에서의 용액 이미드화법은 130~180 °C 온도 사이에서 주로 반응시킨다. 이때, 가교 반응이 일어나지 않은 상태로 이미드화만 진행시켜야 완전한 용해성을 갖는 이미드를 얻는 것이 가능하다. 따라서, DSC 결과로부터 6FDA-ODA/APA 아믹산 전구체는 180 °C, 6FDA-MDA/MA 아믹산 전구체의 경우는 130 °C로 용액 이미드화의 반응온도를 결정할 수 있었다. 또한, 박막제조 공정시에는 말단기의 가교가 충분히 이루어질 수 있도록 6FDA-ODA/APA와 Ultem®의 혼합물은 400 °C, 6FDA-MDA/MA의 경우 350 °C로 열처리 온도를 결정하였다.

한편, 이미드 올리고머의 가교반응에 의한 발열량은 가교 반응전과 가교 구조를 형성한 사슬들의 결합에너지 차이를 나타내며, DSC 결과를 이용하여 발열량의 계산이 가능하다. Table 2의 발열량은 DSC 발열피크의 면적으로부터 구한 실험치이다. 두 종류 모두 말단기의 양이 증가함에 따라 발열량이 비례적으로 증가함을 확인할 수 있었으며, 이는 말단기의 상대적 양이 증가함에 따라 더 많은 정도의 가교반응이 일어남을 나타낸다.

3-3. Semi-IPN 박막의 특성분석

제조한 이미드 올리고머는 가교 후 그 자체로 열경화성 폴리이미드로 이용되기도 하지만, 본 연구에서는 열가소성 이미드인 폴리에테르이미드의 열적 특성 향상과 낮은 수분에 대한 안정성을 향상 위한 복합체로서 적용하였다. 특히 이미드 올리고머의 경우 열처리

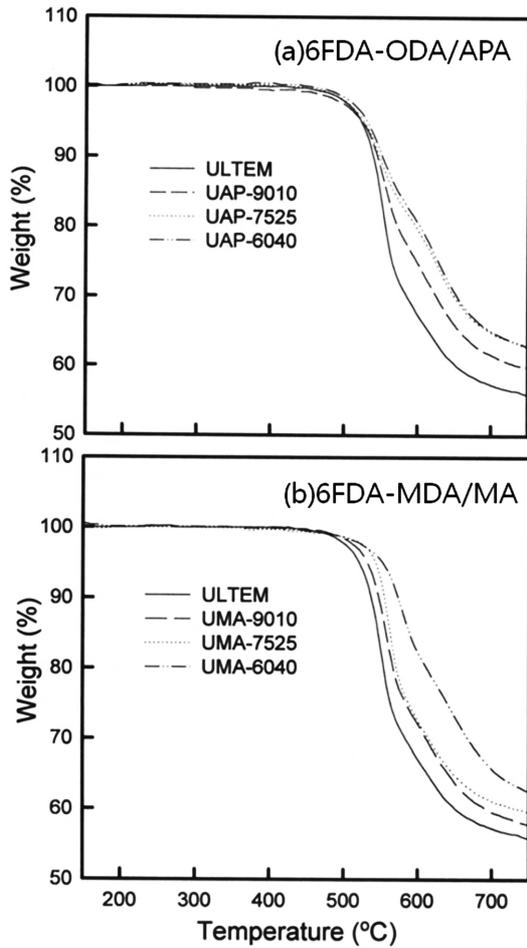


Fig. 5. TGA analysis of semi-IPN films; (a)6FDA-ODA/APA(n=1) and Ultem®, (b)6FDA-MDA/MA(n=1) and Ultem®.

에 의해 그물망구조를 형성하므로, 폴리에테르이미드와의 혼합물 형성시 semi-interpenetrating network(semi-IPN)의 형성이 가능하다. 그리고, 이미드 올리고머의 반복 단위수 n=1인 경우 가장 높은 가교 구조의 형성이 예상됨으로, 본 연구에서는 n=1인 경우에 대하여 semi-IPN을 제조하였으며, 열적 특성, 모폴로지, 그리고 수분흡수 거동에 대하여 조사하였다. 이미드 올리고머의 가교반응은 3.2의 DSC 결과에서 볼 수 있듯이 6FDA-ODA/APA 이미드 올리고머의 경우 380 °C 이하의 온도에서, 6FDA-MDA/MA 이미드 올리고머의 경우 310 °C 온도범위에서 일어남을 확인할 수 있었으며, 이 결과를 바탕으로 각각 열처리를 400과 350 °C에서 진행하였다. 또한 가교반응의 완결을 FTIR 분석을 통하여 3,330과 1,150 cm⁻¹의 피크가 각각

사라지는 것으로 확인하였다[12,15].

3-3-1. 열적 안정성

Ultem®과 6FDA-ODA/APA(n=1), 6FDA-MDA/MA(n=1) 이미드 올리고머로부터 제조한 semi-IPN 박막의 열적 안정성을 측정하기 위해 TGA를 이용하였으며, 그 결과는 Fig. 5에 나타내었으며, 중량 감소 온도는 Table 4에 정리하였다.

Ultem®의 5와 10% 중량감소 온도는 522와 538 °C, 6FDA-ODA/APA(n=1) 이미드 올리고머 40% 질량비까지 도입한 경우 532와 553 °C로 증가하였으며, 6FDA-MDA/MA(n=1) 이미드 올리고머 40% 질량비까지 도입한 경우 553과 569 °C로 증가하였다. 이를 통해 Ultem®의 열적 안정성을 말단기를 포함한 이미드 올리고머와의 semi-IPN 구조형성을 통하여 향상시킬 수 있음을 알 수 있다. 또한, 두 물질의 혼합비를 통해 열적 성질의 조절 가능성도 확인할 수 있었다.

3-3-2. 모폴로지

Ultem®과 6FDA-ODA/APA(n=1), 6FDA-MDA/MA(n=1) 이미드 올리고머로부터 제조한 semi-IPN 박막의 모폴로지를 해석하기 위하여 Wide Angle X-ray Diffraction(WAXD)를 측정하였으며, 이를 Fig. 6에 나타내었다.

Fig. 6에서 확인할 수 있듯이, Ultem®과 semi-IPN 박막 모두에서 특징적인 피크를 나타내지 않았으며, amorphous halo만 나타내었다. 이는 본 연구의 모든 semi-IPN 박막 필름의 경우 특징적인 격자 구조를 가지지 않으며, 무정형이란 것을 나타낸다. 따라서, amorphous halo는 이미드 사슬이 불규칙적으로 패킹되어 있다는 것을 나타낸다. 이러한 결과는 폴리에테르이미드 Ultem®과 이미드 올리고머 사슬 내에 존재하는 유연한 에테르기(-O-)와 벌키한 Fluorine기(-C(CF₃)₂)에 의한 약한 분자 사슬간 인력과 입체장애효과 때문이다. 한편, 두 종류의 semi-IPN의 경우 모두 이미드 올리고머의 비율이 높아짐에 따라 amorphous halo의 강도가 커짐을 확인할 수 있으며, 이는 고분자 사슬의 패킹정도(Packing density)를 나타내는 것으로 가교 구조의 정도가 증가함에 따라 패킹 정도가 증가함을 나타낸다.

3-3-3. 수분흡수거동

Ultem®과 6FDA-ODA/APA(n=1), 6FDA-MDA/MA(n=1) 이미드 올리고머로부터 제조한 semi-IPN 박막의 수분흡수거동을 Thin Film Diffusion Analyzer를 이용하여 25 °C, 100% 상대습도 하에서 측정하였다. 박막의 수분흡수에 대한 결과는 Fig. 7에 나타내었다.

본 연구에 사용한 semi-IPN 박막은 일반적으로 상온에서 구조적으로 규칙적인 상태(ordered state)와 불규칙적인 상태(disordered state)로 이루어져 있다[18]. 규칙적인 상태에서의 수분확산은 불규칙적인 상태와 다르며, 이는 거시적으로 균일한 박막이라는 가정에서 출발한 Fickian 거동에 이탈을 예상할 수 있다. 그러나, 본 연구

Table 4. Thermal analysis and water sorption results of semi-IPN films

Semi-IPN system	Thermal Properties		Thickness (µm)	Water sorption	
	T _{5%}	T _{10%}		Diffusion Coefficient D×10 ⁻¹⁰ (cm ² /sec)	Water uptake (wt%)
Ultem	522	538	12.52	12.8	4.60
UAP-9010	525	543	10.05	12.2	4.12
UAP-7525	526	548	11.16	12.0	3.75
UAP-6040	532	553	12.90	11.4	3.25
Ultem	522	538	12.52	12.8	4.60
UMA-9010	532	547	11.11	12.6	4.06
UMA-7525	541	555	9.02	12.0	3.76
UMA-6040	553	569	8.98	11.9	3.14

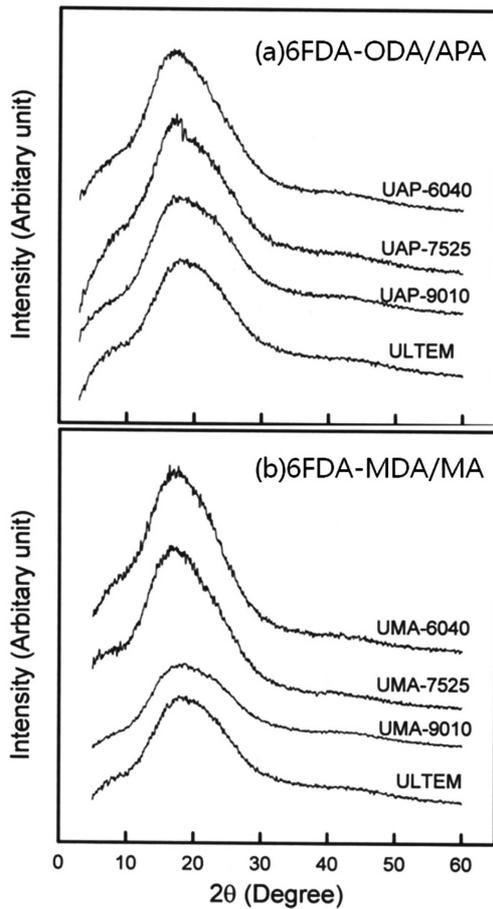


Fig. 6. WAXD of semi-IPN films; (a)6FDA-ODA/APA(n=1) and Ultem®, (b)6FDA-MDA/MA(n=1) and Ultem®.

에서 측정된 결과는 유리질 상태(glassy state)인 Ultem®과 semi-IPN 박막의 미시적 불균일성에도 불구하고 Fickian 거동에 잘 부합되는 것을 확인하였다[18,19]. 이에 따라 측정된 모든 흡수 등온선은 식 (2)를 이용하여 해석하였으며, 실험결과를 이론식에 fitting함으로써 확산계수 D 를 구하였다. 그 결과를 Table 4에 정리하였다. 측정결과, Ultem®의 확산계수는 $12.8 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{cm}$, 수분 흡수량은 4.60 wt%였다. 여기에 6FDA-ODA/APA(n=1) 이미드 올리고머를 도입한 경우, 투입량에 따라 확산계수는 $11.4 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{cm}$, 수분 흡수량은 3.25 wt%까지 감소하였으며, 마찬가지로 6FDA-MDA/MA(n=1) 이미드 올리고머를 도입한 경우 $11.9 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{cm}$, 수분 흡수량은 3.14 wt%까지 감소함을 확인할 수 있다.

이러한 박막 내로의 수분확산 현상은 화학적 구조에 따른 화학적 친화성과 모폴로지 특성의 차이로 해석할 수 있다. 폴리이미드 사슬 구조 내에는 물 분자가 머무를 수 있는 여러 종류의 결합이 존재하며, 단량체와 고분자 구조의 차이에 따라 수분에 대한 친화성의 차이가 존재한다. 본 연구에서 사용한 Ultem®중 사슬 내에 존재하는 에테르 결합은 물 분자에 대한 친화성이 크지만, 두 이미드 올리고머는 상대적으로 수분에 대한 친화도가 적은 불소기를 포함하는 6FDA를 기본으로 한다.

물 분자에 대한 박막의 화학적 친화성을 이용한 해석과 함께 분자 질서도, 사슬의 배향성, 그리고 패킹 정도를 포함한 모폴로지 특성의 차이를 이용하여 해석할 수 있다. 3.3.2의 WAXD 결과에서 확

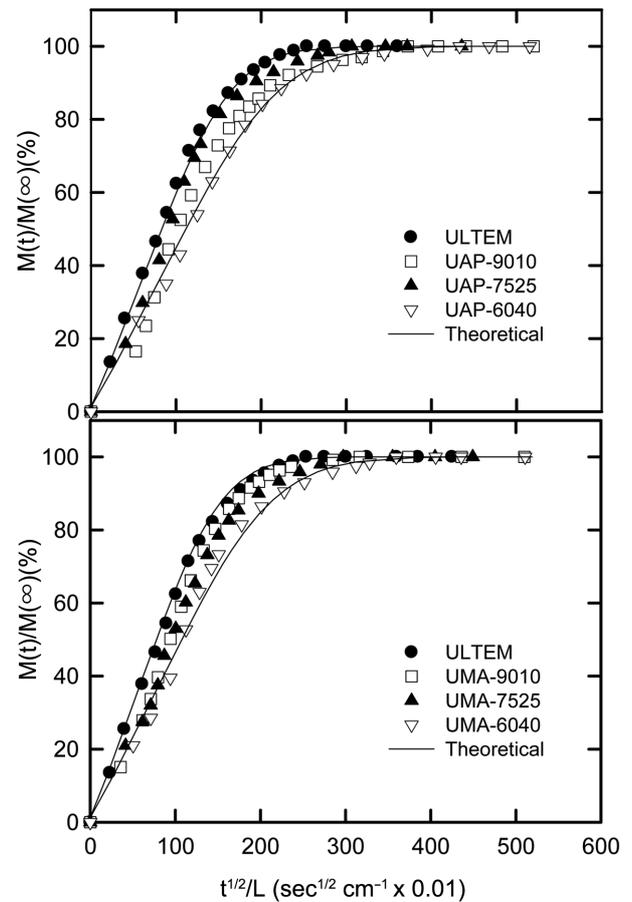


Fig. 7. Water sorption isotherms of semi-IPN thin films.

인할 수 있듯이 semi-IPN의 경우 이미드 올리고머의 도입 비율이 높아짐에 따라 amorphous halo의 강도가 커짐을 확인할 수 있다. 이것은 패킹 정도를 나타내는 것으로 이미드 올리고머의 도입량이 증가함에 따라 패킹정도가 증가함을 알 수 있다[10,11,19]. 일반적으로 고분자 사슬들의 규칙성이 증가할수록 수분의 확산속도와 흡수량은 감소하게 된다. 이것은 더 밀집 패킹된 구조가 물 분자의 확산공간을 주지 않기 때문이다. 또한, 물 분자가 들어갈 수 있는 자유용적 부피도 감소하게 되어, 흡수되는 양도 적게 된다. 이러한 이미드 올리고머를 도입함에 따른 화학적 친화성과 모폴로지의 특성차이는 이미드 올리고머를 혼합한 semi-IPN의 경우 확산계수와 흡수량이 감소하는 결과와 일치함을 볼 수 있다.

이상과 같이, 폴리에테르이미드 Ultem®의 식품포장의 응용에 있어서 개선전인 수분에 대한 안정성 문제는 신규 합성한 이미드 올리고머를 도입함으로써 semi-IPN의 확산계수와 수분 흡수량이 감소함을 볼 수 있었으며, Ultem®의 높은 수분 흡수에 대한 문제점을 보완할 수 있었다.

4. 결 론

엔지니어링 플라스틱으로서 널리 응용되고 있는 폴리에테르이미드 Ultem®이 듀얼 오븐너블 용기로서 사용되기 위해서는 기계적 강도와 내열성뿐만 아니라, 식품 포장용기로서 내환경성, 특히 수분에 대한 저항성이 크게 요구된다. 본 연구에서는 폴리에테르이미드의

수분흡수 특성을 개선하기 위하여 가교구조를 형성할 수 있는 말단기를 포함한 이미드 올리고머를 신규 합성하였으며, 이를 이용한 폴리에테르이미드와 가교구조(semi-IPN, semi-interpenetrating network)를 형성을 통하여 수분흡수와 열적 특성 변화, 그리고 구조적 특성에 대하여 조사하였다. 본 연구에서는 용액 이미드화법을 이용하여 두 종류의 이미드 올리고머 6FDA-ODA/APA와 6FDA-MDA/MA를 성공적으로 제조할 수 있었으며, 가교형 말단기를 이용하여 분자량을 조절하였다. 가교형 말단기에 따른 가교반응온도를 조사함으로써 용액 이미드화 및 필름 제작 공정온도를 결정할 수 있었다.

또한, 이미드 올리고머를 이용하여 Ultem[®]과의 semi-IPN 박막을 제작하였으며, 제작한 필름에 대한 열적 특성, 모폴로지, 그리고 수분흡수 거동에 대하여 조사하였다. Ultem[®]의 확산계수는 12.8×10^{-10} cm²/cm, 수분 흡수량은 4.60 wt%였다. 여기에 6FDA-ODA/APA(n=1) 이미드 올리고머를 도입한 경우, 투입량에 따라 확산계수는 11.4×10^{-10} cm²/cm, 수분 흡수량은 3.25 wt%까지 감소하였으며, 마찬가지로 6FDA-MDA/MA(n=1) 이미드 올리고머를 도입한 경우 11.9×10^{-10} cm²/cm, 수분 흡수량은 3.14 wt%까지 감소함을 확인할 수 있다. 폴리에테르이미드 Ultem[®]의 해결과제인 수분에 대한 낮은 안정성을 가교형 이미드 올리고머를 도입함으로써 개선할 수 있었다.

감 사

이 논문 또는 저서는 2009년 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구입니다(한국연구재단-2009-C1AAA001-0092926), (No. 2009-0072232).

참고문헌

- Sidwell, J. A., *Food Contact Polymeric Materials*, iSmithers Rapra Publishing, Shropshire(England), (1992).
- Kentrick, A. J., "Heat Retaining Food Container," U.S. Patent No. 5,052,369(1991).
- Kim, C., *Basis and Application of Plastic Packaging*, Packaging Industry Publishing, Seoul(2003).
- Dominghaus, H., *Plastics for Engineers; Materials, Properties, Applications*, Hanser Publishers, New York(1988).
- http://www.stouffers.com.
- Ghosh, M. K. and Mittal, K. L., *Polyimides: Fundamentals and Applications*, Marcel Dekker: New York(1996).
- Wilson, D., Stenzenberger, H. D. and Hergenrother, P. M., *Polyimides*, Chapman and Hall, New York(1990).
- Sperling, L. H., *Interpenetrating Polymer Networks and Related Materials*, Plenum Press, New York(1981).
- Srinivas, S., Caputo, F. E. and Wilkes, G. L., "Semicrystalline Polyimides Based on Controlled Molecular-Weight Phthalimide End-Capped 1,3-bis(4-Aminophenoxy)Benzene and 3,3',4,4'-Biphenyltetracarboxylic Dianhydride - Synthesis, Crystallization, Melting, and Thermal-Stability," *Macromolecules*, **30**, 1012-1022(1997).
- Seo, J., Jang, W., Lee, S. and Han, H., "The stability of Semi-interpenetrating Polymer Networks Based on Sulfonated Polyimide and Poly(ethylene glycol) Diacrylate for Fuel Cell Applications," *Polym. Degrad. Stabil.*, **93**, 298-304(2008).
- Seo, J., Lee, C., Jang, W., Sundar, S. and Han, H., "Water Sorption and Diffusion Behaviors in Composite Films of Poly(ether imide) and Bismaleimide," *J. Appl. Polym. Sci.*, **99**, 1692-1697(2006).
- Seo, J., Jang, W. and Han, H., "Thermal, Optical, and Water Sorption Properties in Composite Films of Poly(ether imide) and Bismaleimides: Effect of Chemical Structure," *J. Appl. Polym. Sci.*, **113**, 777-783(2009).
- Douglas, W. E. and Overend, A. S., "Curing Reactions in Acetylene-terminated Resins. Part 5. Cyclotrimerization versus Linear Polyene Formation in the Catalysed Cure of Ethynylaryl-terminated Monomers," *J. Mater. Chem.*, **4**, 1167-1172(1994).
- Crank, J. and Park, G. S., *Diffusion in Polymers*, Academic Press, London(1968).
- Biemann, K., *Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds*, Springer-Verlag: Berlin(1989).
- Torrecilla, R., Regnier, N. and Mortaigne, B., "Thermal Degradation of Bismaleimide and Bisnadimide Networks - Products of Thermal Degradation and Type of Crosslinking Points," *Polym. Degrad. Stabil.*, **51**, 307-318(1996).
- Kurdi, J. and Kumar, A., "Performance of PEI/BMI Semi-IPN Membranes for Separations of Various Binary Gaseous Mixtures," *Polymer*, **53**, 301-311(2007).
- Van Krevelen, D. W., *Properties of Polymers*, Elsevier, Amsterdam (1990).
- Van Alsten, J. G. and Coburn, J. C., "Structural Effects on the Transport of Water in Polyimides," *Macromolecules*, **27**, 3746-3752(1994).