



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년01월03일

(11) 등록번호 10-2484478

(24) 등록일자 2022년12월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 3/12 (2006.01) C08G 73/10 (2006.01)(52) CPC특허분류
C08J 3/12 (2021.05)
C08G 73/10 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0129815

(22) 출원일자 2020년10월08일

심사청구일자 2020년10월08일

(65) 공개번호 10-2022-0046768

(43) 공개일자 2022년04월15일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020150141839 A*

KR1020190089688 A

KR1020160102378 A

KR1020160096565 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

연세대학교 원주산학협력단

강원도 원주시 흥업면 연세대길 1

(72) 발명자

정찬문

강원도 원주시 관부면 시청로 264, 103동 801호(원주더샵아파트)

진승원

경기도 하남시 하남유니온로 70, 106동 1603호(신장동, 하남유니온시티에일린의뜰)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김보정

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 권오은

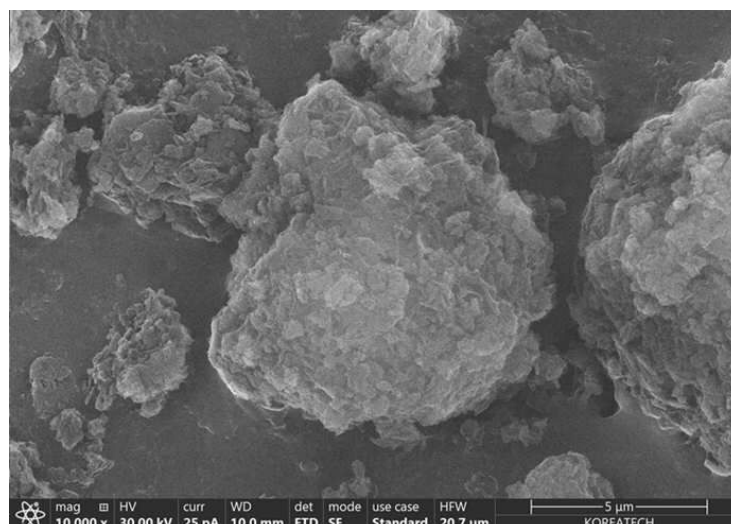
(54) 발명의 명칭 기계적 물성이 향상된 판상형 폴리이미드 분말의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 판상형 폴리이미드 분말의 제조방법에 관한 것으로, 상세하게는 물에 다이안하이드라이드 및 다이아민을 분산하는 단계, 가열 및 가압조건 하에서 이미드화하는 단계, 이미드화하여 수득된 폴리이미드 분말을 건조하는 단계, 이를 열처리하여 판상형 폴리이미드 분말을 제조하는 단계를 포함한다.

상기의 제조단계를 통해 제조되는 판상형 폴리이미드 분말은 고분자량을 가질 뿐만 아니라, 압축성형 시 입자들 간의 쌓임이 효율적으로 발생하여 우수한 기계적 강도를 갖는 성형품을 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08G 73/1003 (2013.01)

C08J 2379/08 (2013.01)

(72) 발명자

최주영

강원도 원주시 일산로 61-2(원동)

박형주

경기도 과천시 별양로 180, 811동 1105호 (부림동, 주공아파트)

이승현

강원도 원주시 단관공원길 111, 104동 1203호(단구동, 중앙하이츠아파트)

이준서

강원도 원주시 혁신로 405, 1210-2001(반곡동, 중흥에스클래스)

최윤제

서울특별시 도봉구 도봉로127길 31-14(쌍문동)

안현수

경기도 남양주시 오남읍 진건오남로884번길 22-48, 102-1107

김담비

경상남도 통영시 용남면 달포안길 1-39 통영펜션

이지선

경기도 용인시 처인구 금학로 91, 106동 304호(삼가동, 금령마을우남퍼스트빌아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2019510486
과제번호	2019-51-0486
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	과학기술일자리진흥원
연구사업명	연구산업성과 확산지원
연구과제명	물을 분산매로 하는 폴리이미드 제조 기술 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2020.01.01 ~ 2020.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

- 물에 다이안하이드라이드 및 다이아민을 분산하는 단계;
- 단계 a)에서 분산된 혼합물을 압력조건 하에서 가열하여 이미드화 하는 단계;
- 단계 b)에서 이미드화 하여 수득된 폴리이미드 분말을 건조하는 단계; 및
- 단계 c)에서 건조된 폴리이미드 분말을 열처리하여 판상형 폴리이미드 분말을 제조하는 단계;를 포함하고, 여기서, 상기 단계 d)의 열처리는 200 내지 500℃에서 이루어지는 것인, 판상형 폴리이미드 분말의 제조방법.

청구항 2

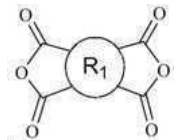
제1항에 있어서,

상기 단계 a)의 다이안하이드라이드 및 다이아민은 각각 물 100 중량부 대비 다이안하이드라이드 1 내지 10 중량부 및 다이아민 1 내지 10 중량부인, 판상형 폴리이미드 분말의 제조방법.

청구항 3

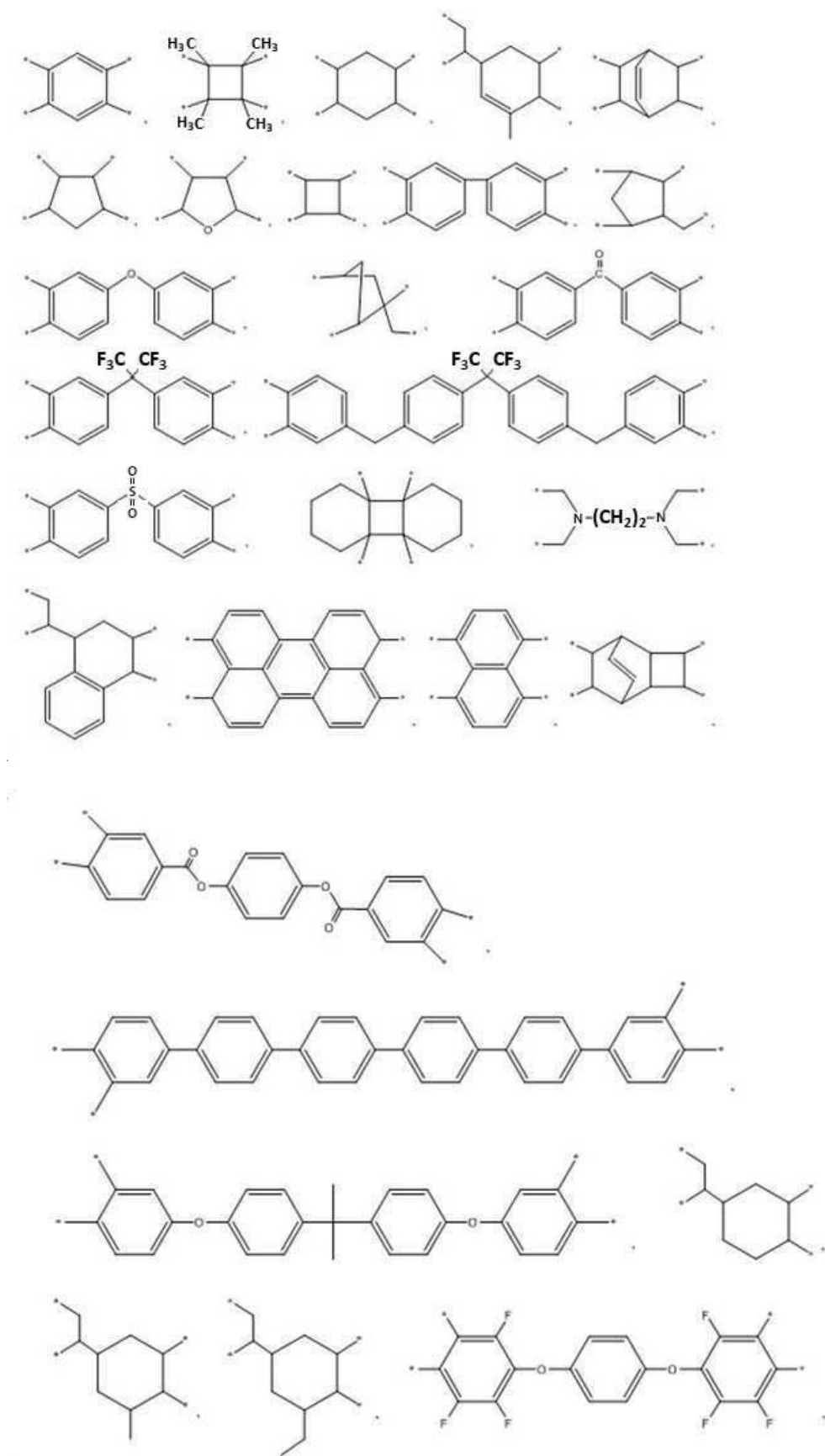
제1항에 있어서,

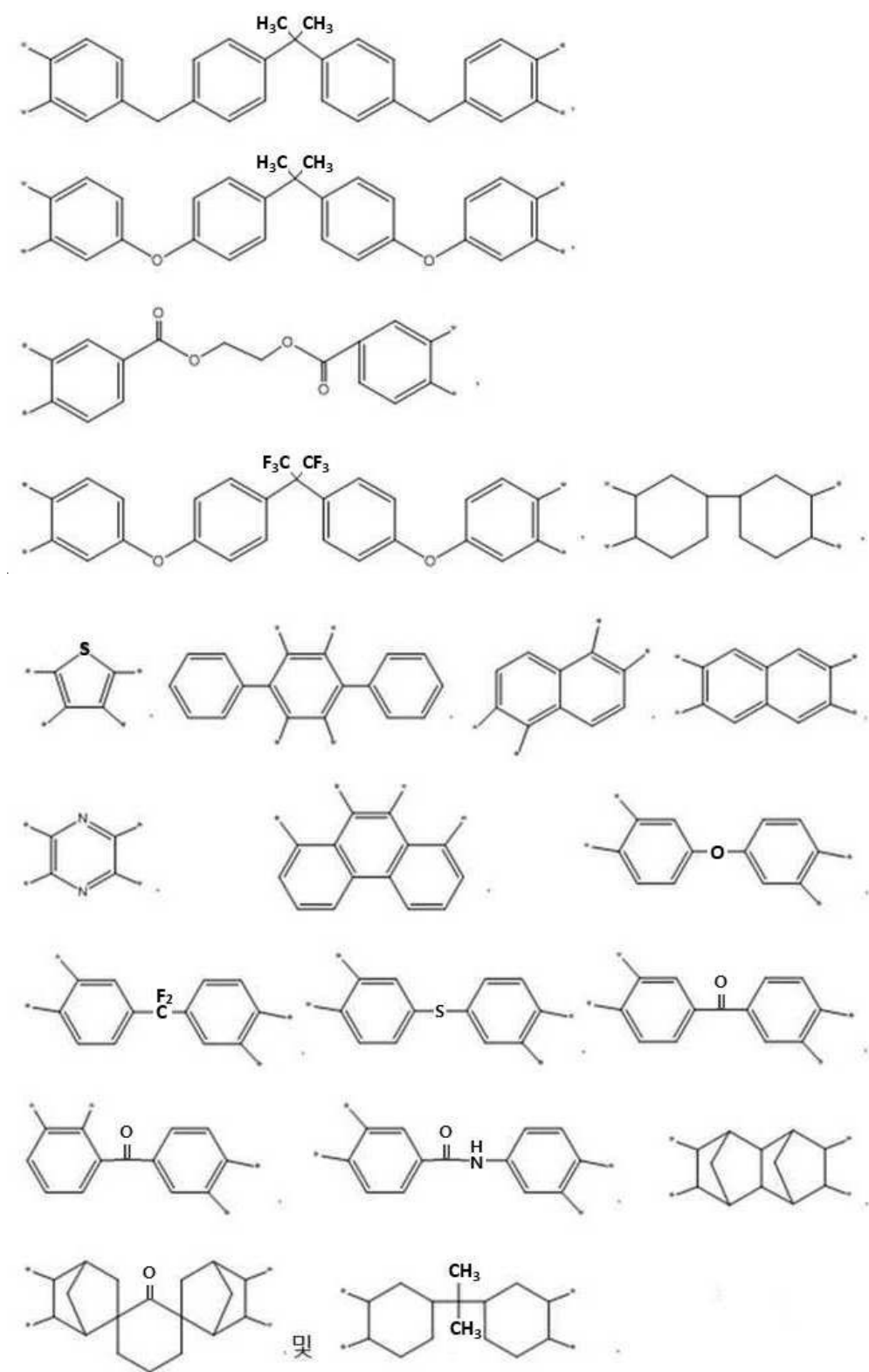
상기 단계 a)의 다이안하이드라이드는 하기 화학식 1로 표시되는 것인, 판상형 폴리이미드 분말의 제조방법.



<화학식 1>

(상기 화학식 1에서 R₁은 아래의 화학구조

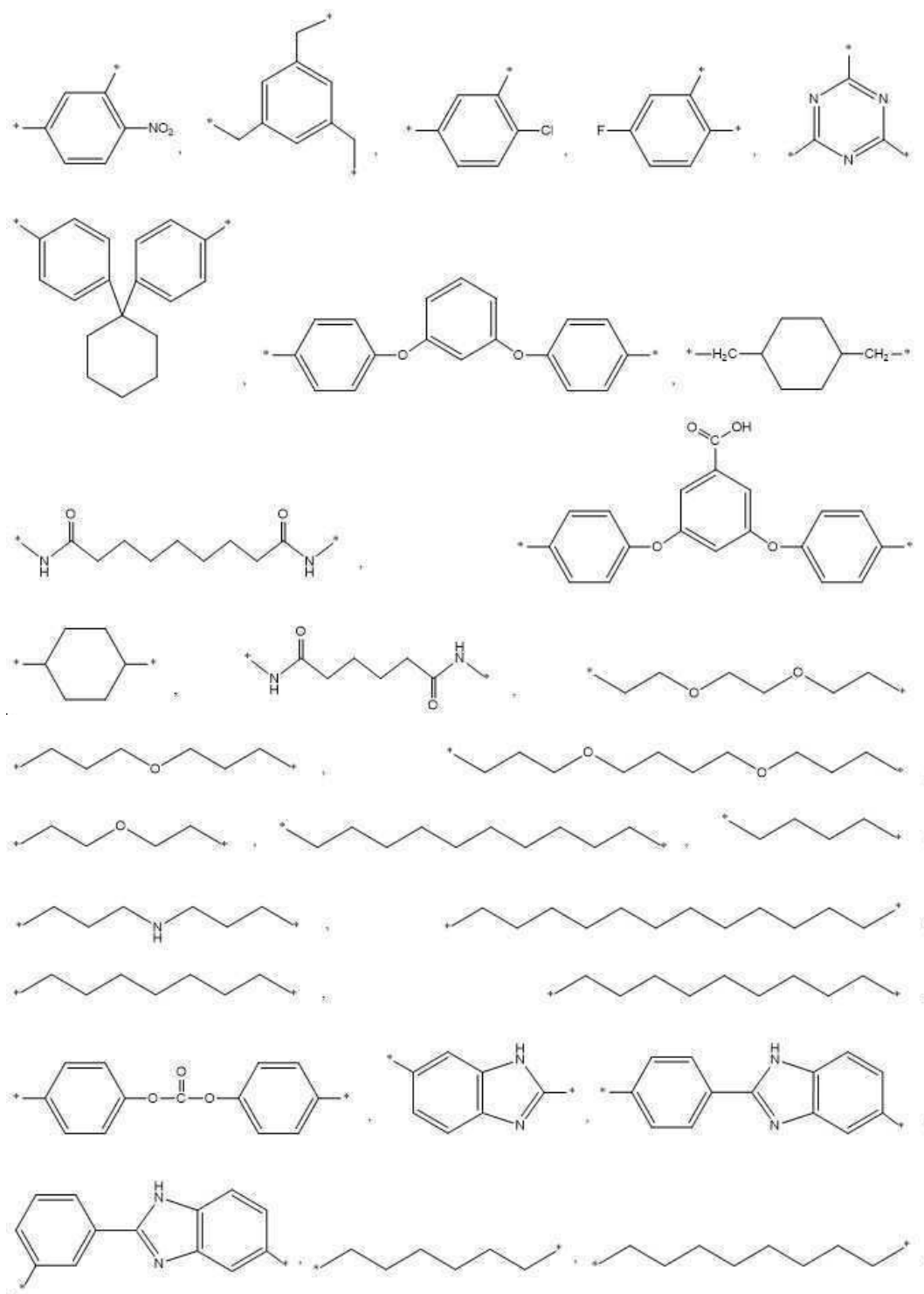


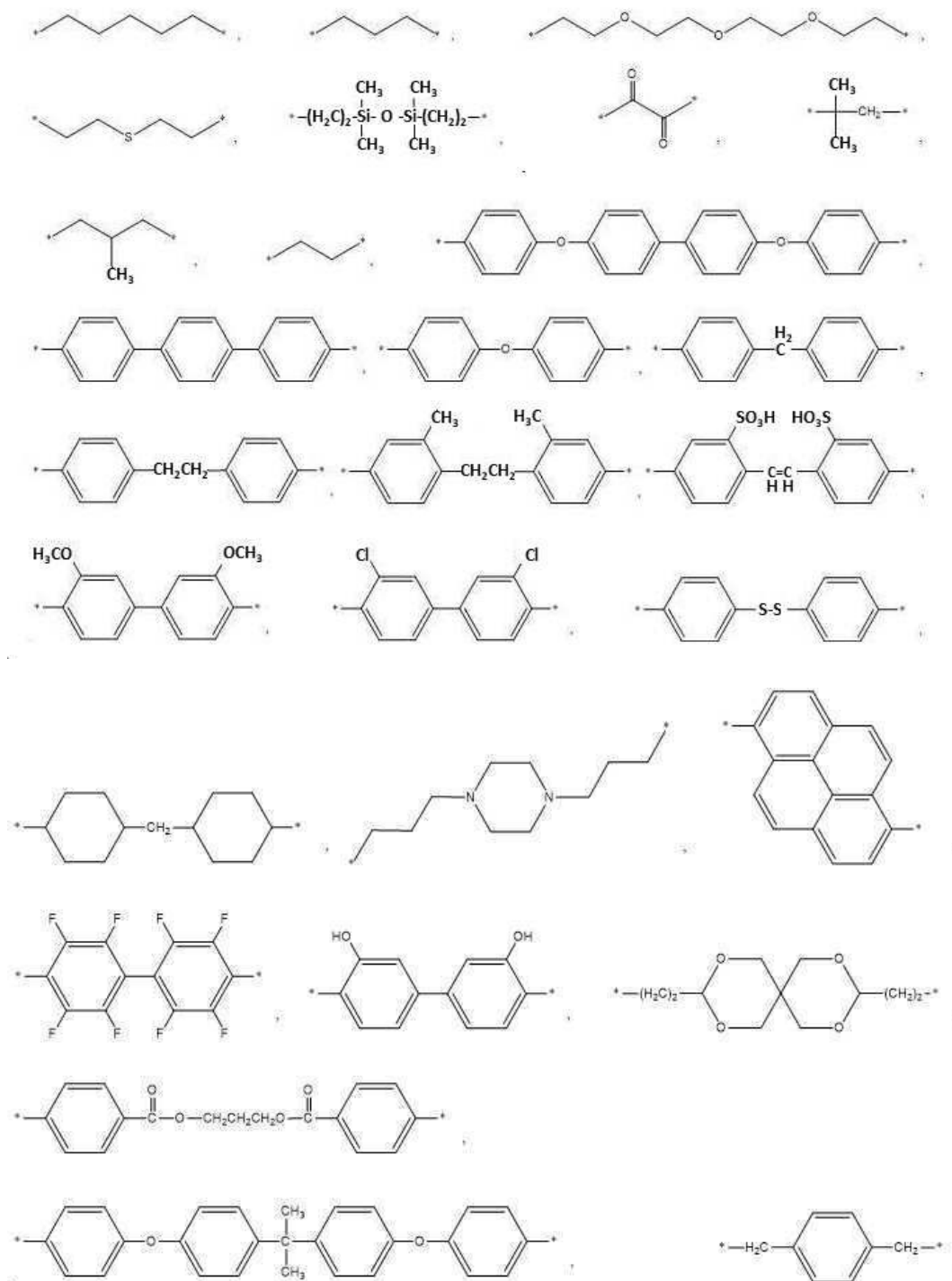


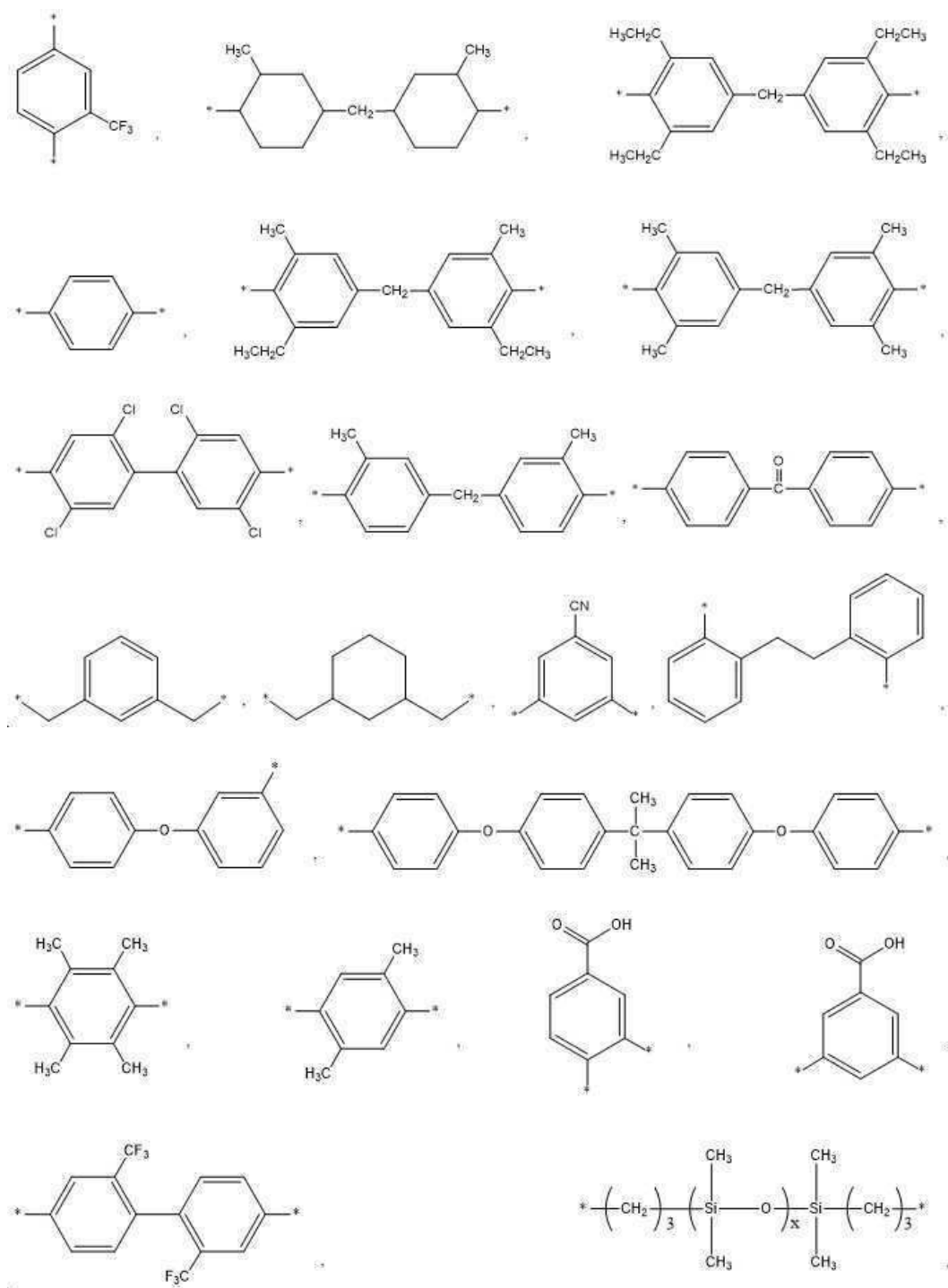
로 이루어지는 군에서 선택된다.)

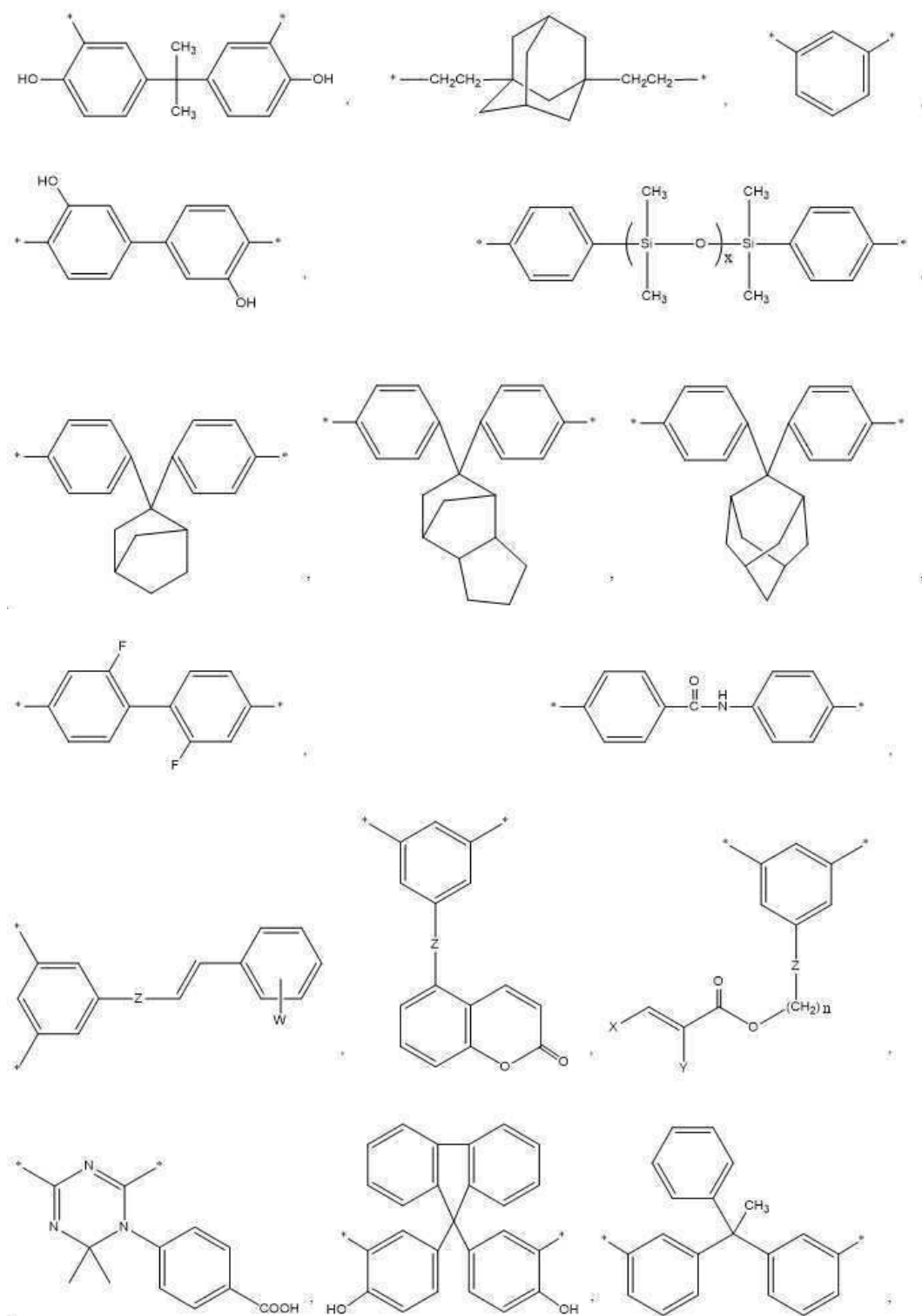
청구항 4

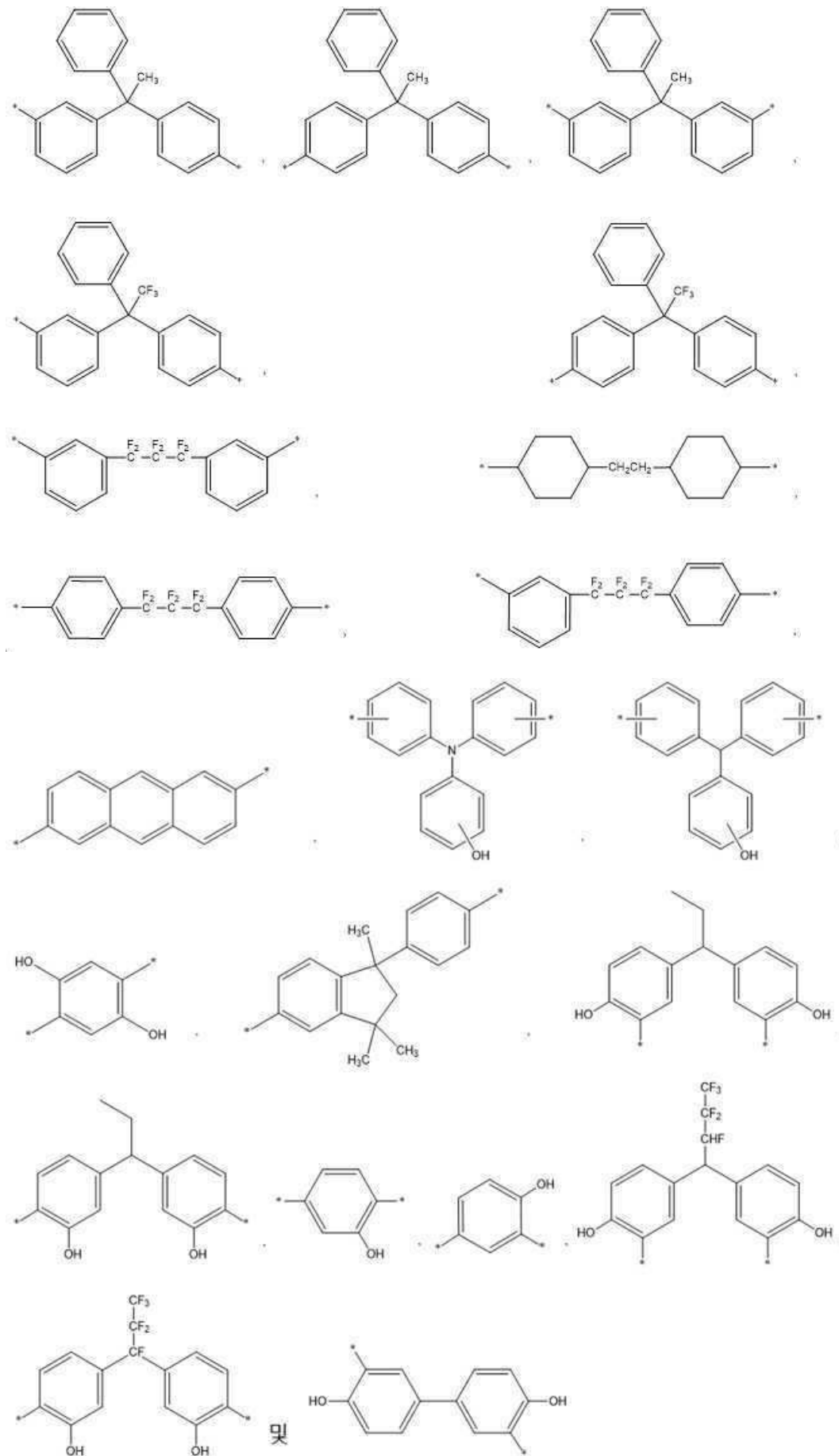
제1항에 있어서,











로 이루어지는 군에서 선택된다. 여기에서, 상기 x는 $1 \leq x \leq 50$ 을 만족하는 정수이고, 상기 n은 1 내지 20 범위

의 자연수이며, W, X, Y는 각각 탄소수 1 내지 30 사이의 알킬기 또는 아릴기이고, Z는 에스테르기, 아미드기, 이미드기 및 에테르기로 이루어지는 군에서 선택된다.)

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 단계 b)에서 이미드화는 120 내지 250℃에서 1 내지 20시간 동안 이루어지는 것인, 판상형 폴리이미드 분말의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 단계 b)에서 이미드화는 180 내지 220℃에서 6 내지 15시간 동안 이루어지는 것인, 판상형 폴리이미드 분말의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 단계 b)에서 이미드화는 2 내지 30 bar 압력조건에서 이루어지는 것인, 판상형 폴리이미드 분말의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 단계 b)에서 이미드화는 16 내지 22 bar 압력조건에서 이루어지는 것인, 판상형 폴리이미드 분말의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 단계 c)의 건조는 40 내지 120 ℃에서 15 내지 40시간 동안 이루어지는 것인, 판상형 폴리이미드 분말의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 단계 c)의 건조는 50 내지 80 ℃의 온도에서 20 내지 30 시간 동안 이루어지는 것인, 판상형 폴리이미드 분말의 제조방법.

청구항 11

삭제

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 단계 d)의 열처리는 260 내지 400 ℃에서 이루어지는 것인, 판상형 폴리이미드 분말의 제조방법.

청구항 13

제1항 내지 제10항, 및 제12항 중 어느 한 항에 따른 제조방법으로 제조된, 판상형 폴리이미드 분말.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 판상형 폴리이미드 분말은 고유점도가 0.5 내지 1.0인, 판상형 폴리이미드 분말.

청구항 15

제13항에 있어서,

상기 판상형 폴리이미드 분말은 비표면적이 10 내지 80 m²/g인, 판상형 폴리이미드 분말.

청구항 16

제13항에 있어서,

상기 판상형 폴리이미드 분말은 비표면적이 30 내지 70 m²/g인, 판상형 폴리이미드 분말.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 판상형 폴리이미드 분말의 제조방법에 관한 것으로, 상세하게는 물을 용매로 하여 폴리이미드를 제조하고, 건조 및 열처리 과정을 거쳐 판상형 폴리이미드 분말을 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명은 판상형 폴리이미드로써, 높은 고분자량 및 판상형 특징을 가지므로 우수한 기계적 강도를 갖는 성형품을 제공할 수 있는 판상형 폴리이미드 분말의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 일반적으로 폴리이미드 수지는 테트라카르복시산 또는 그 유도체와 방향족 디아민 또는 방향족 디이소시아네이트를 축중합 후 이미드화하여 제조되는 고내열성 수지를 일컫는다. 그러나, 이러한 폴리이미드 수지는 용매에 용해되지 않는 불용성과 가열에 의해 용융하지 않는 불용성을 갖는다. 또한, 폴리이미드 수지는 사용되는 단량체의 종류에 따라 여러 가지의 분자구조를 가질 수 있다. 일반적으로 방향족 테트라카르복시산 유도체 성분으로서는 피로멜리트산 이무수물(PMDA) 또는 비페닐테트라카르복시산 이무수물(BPDA)을 사용하고 있고, 방향족 디아민 성분으로서는 옥시디아닐린(ODA) 또는 p-페닐렌 디아민(p-PDA)을 사용하여 축중합시켜 제조하고 있다.

[0004] 그러나 종래에 폴리이미드 수지는 우수한 내열성 및 기계적 특성에도 불구하고 다양한 온도에서의 사용이 일부 제한적이며, 특히 고온에서의 장기 노출에 있어 표면 크랙(Crack) 등의 문제점이 노출되고 있다. 따라서 폴리이미드의 기계적 특성을 유지하면서 내열성을 보다 높게 향상시키려는 노력이 진행되고 있으며, 예로서 미국등록특허 제5,162,492호에서는 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복시산 이무수물(BPDA)과 메타페닐렌디아민(m-PDA)를 디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈은, 피리딘과 같은 비양자성 극성용매를 사용하여 제조하는 방법을 이용한다. 그러나 비양자성 극성용매 하에서 종래의 기술처럼 용액 상에서 이미드화 반응을 진행할 경우 내열성을 향상되지만 너무 높은 결정화도로 인해 저하되는 기계적 물성, 특히 고온에서의 인장강도 및 신율의 저하를 보완하기 위해, 폴리아믹산을 분리하고 고체상태에서 이미드화 반응을 시켜 폴리이미드 수지를 제조하는 방법을 사용하고

있다.

[0005] 고체상에서 이미드화 하는 방법은 분리된 폴리아믹산의 점성이 극히 높아 분리, 이송 및 건조 등의 공정조절이 어렵고, 제조비용이 증가하는 단점이 있는데, 이의 개선을 위하여 미국등록특허 제5,886,129호에서는 용액상에서 이미드화 반응을 거칠 경우 결정성의 증가로 인해 기계적 물성 특히 인장강도 및 신율이 저하되는 것을 방지하며, 내열성이 향상되고 기계적 특성이 우수한 폴리아미드 수지를 제조하기 위하여 비율이 조절된 메타페닐렌디아민(m-PDA), 파라페닐렌디아민(p-PDA)과 같은 두 종류의 방향족 디아민을 3,3',4,4'-비페닐테트라마르복시산 이무수물(BPDA)과 디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈, 피리딘과 같은 비양자성 극성용매 하에서 공중합하여 폴리아믹산을 제조하고, 제2의 반응기에 폴리아믹산을 이송하여 용액상에서 이미드화하여 폴리아미드 수지를 제조하는 이 단계 중합 방법을 사용하고 있다.

[0006] 이와 같은 비양자성 극성용매 하에서의 폴리아미드 수지의 제조과정은 중간과정에서 생성되는 폴리아믹산의 높은 점성으로 인해 반응상태의 조절이 어려울 뿐만 아니라, 특성의 개선을 위한 단량체 및 조합의 선정에 있어 제한적인 문제점을 가지고 있다. 또한, 폴리아미드의 중합반응에 있어서 용매에 포함되어 있거나, 반응 중 생성되는 물은 폴리아미드 분자량 증가를 방해한다. 상기에서 언급한 비양자성 극성용매는 대부분 물과 잘 섞이기 때문에 사용할 용매의 수분 함량을 100 ppm이하로 조절하거나 반응에서 생성되는 물의 제거를 위해 별도의 방법 및 장치를 사용하여야 하는 문제점이 있었다.

[0007] 이에 본 발명자는 물을 용매로 사용하여 가열 및 가압 조건하에서 폴리아미드 분말을 제조하며, 건조 및 열처리 과정을 거치는 경우, 폴리아미드 분말의 형태가 판상형이면서 높은 분자량을 가진다는 우수한 특성이 있음을 밝힘으로써, 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 미국등록특허 제5,162,492호(1992.11.10.)

(특허문헌 0002) 미국등록특허 제5,886,129호(1999.03.23.)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 목적은 분자량이 높을 뿐만 아니라, 압축성형 시 입자들 간의 쌓임이 효율적으로 발생하여 우수한 기계적 강도를 갖는 성형품을 제공하는 판상형 폴리아미드 분말의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명은 상기 문제를 해결하기 위하여, a) 물에 다이안하이드라이드 및 다이아민을 분산하는 단계; b) 단계 a)에서 분산된 혼합물을 압력조건 하에서 가열하여 이미드화 하는 단계; c) 단계 b)에서 이미드화 하여 수득된 폴리아미드 분말을 건조하는 단계; 및 d) 단계 c)에서 건조된 폴리아미드 분말을 열처리하여 판상형 폴리아미드 분말을 제조하는 단계;를 포함하는 판상형 폴리아미드 분말의 제조방법을 제공한다.

[0013] 또한, 본 발명은 상기 제조방법에 의해 제조된 판상형 폴리아미드 분말을 제공한다.

[0015] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 a)의 다이안하이드라이드 및 다이아민은 각각 물 100 중량부 대비 다이안하이드라이드 1 내지 10 중량부 및 다이아민 1 내지 10 중량부이다.

[0016] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 b)에서 이미드화는 120 내지 250℃에서 1 내지 20시간 동안 이루어지는 것일 수 있고, 구체적인 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 b)에서 이미드화는 180 내지 220℃에서 6 내지 15시간 동안 이루어지는 것일 수 있다.

[0017] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 b)에서 이미드화는 2 내지 30 bar 압력조건에서 이루어지는 것일 수 있고, 구체적인 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 b)에서 이미드화는 10 내지 25 bar 압력조건에서 이루어지는 것일 수 있다. 보다 더 구체적으로는 16 내지 22 bar 압력조건에서 이루어질 수 있다.

- [0018] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 c)의 건조는 40 내지 120 ℃에서 15 내지 40시간 동안 이루어지는 것일 수 있고, 구체적인 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 c)의 건조는 50 내지 80 ℃의 온도에서 20 내지 30 시간 동안 이루어지는 것일 수 있다.
- [0019] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 d)의 열처리는 200 내지 500 ℃에서 이루어지는 것일 수 있고, 구체적인 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 d)의 열처리는 260 내지 400 ℃에서 이루어지는 것일 수 있다.
- [0021] 본 발명의 일 양태에서, 상기 판상형 폴리이미드 분말은 고유점도가 0.5 내지 1.0일 수 있다.
- [0022] 또한, 본 발명의 일 양태에서, 상기 판상형 폴리이미드 분말은 비표면적이 10 내지 80 m²/g일 수 있고, 구체적인 본 발명의 일 양태에서, 상기 판상형 폴리이미드 분말은 비표면적이 30 내지 70 m²/g일 수 있다.

발명의 효과

- [0024] 본 발명에 따른 판상형 폴리이미드 분말의 제조방법은 높은 분자량을 나타내고, 낮은 비표면적의 판상형태를 나타내어 종래 폴리이미드 분말과 비교하여, 압축성형 시 입자들 간의 쌓임이 효율적으로 발생하여 우수한 기계적 강도를 갖는 성형품의 제조가 가능한 판상형 폴리이미드 분말을 제공할 수 있다는 점에서 이점이 있다.

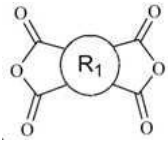
도면의 간단한 설명

- [0026] 도 1은 본 발명의 일 양태에 따라 제조된 판상형 폴리이미드 분말을 주사전자현미경(SEM)을 촬영하여 나타낸 도이다.
- 도 2는 본 발명의 일 양태에 따라 제조된 판상형 폴리이미드 분말의 적외선 흡수 스펙트럼 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 3은 본 발명의 일 양태에 따라 제조된 판상형 폴리이미드 분말의 XRD 측정결과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] 이하에는, 본 발명의 바람직한 실시예와 각 성분의 물성을 상세하게 설명하되, 이는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 발명을 용이하게 실시할 수 있을 정도로 상세하게 설명하기 위한 것이지, 이로 인해 본 발명의 기술적인 사상 및 범주가 한정되는 것을 의미하지는 않는다.
- [0028] 본 발명의 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 “포함” 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0030] 본 발명은 a) 물에 다이안하이드라이드 및 다이아민을 분산하는 단계; b) 단계 a)에서 분산된 혼합물을 압력조건 하에서 가열하여 이미드화 하는 단계; c) 단계 b)에서 이미드화 하여 수득된 폴리이미드 분말을 건조하는 단계; 및 d) 단계 c)에서 건조된 폴리이미드 분말을 열처리하여 판상형 폴리이미드 분말을 제조하는 단계;를 포함하는 판상형 폴리이미드 분말의 제조방법에 관한 것이다.
- [0031] 또한, 본 발명은 상기 제조방법에 의해 제조된 폴리이미드 분말에 관한 것이다.
- [0033] 본 발명에서 폴리이미드는 특별히 한정하지 않는 한, 지방족, 지환족, 방향족, 부분방향족 등 모든 형태의 폴리이미드를 포함한다.
- [0034] 본 발명에서, 상기 단계 a)에서 물을 용매로 하여 다이안하이드라이드 및 다이아민을 분산시켜 폴리이미드를 제조하며, 물을 용매로 함으로써 폴리이미드의 생성시 발생하는 물을 별도로 제거할 필요가 없고, 폴리아믹산을 별도로 분리하는 등의 별도과정을 요구하지 않으며, 고분자량의 폴리이미드를 제조할 수 있다. 또한, 물이 아닌 유기용매를 사용하는 경우 과도한 점성의 문제가 있고, 결정성이 증가되어 판상형을 제조하기 어려운 문제가 있다.
- [0036] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 a)의 다이안하이드라이드 및 다이아민은 각각 물 100 중량부 대비 다이안하이드라이드 1 내지 10 중량부 및 다이아민 1 내지 10 중량부일 수 있다. 다이안하이드라이드 및 다이아민은 판상형 분말 형태의 폴리이미드를 제조하기 위하여, 상기 범위 내에서 조절될 수 있다.

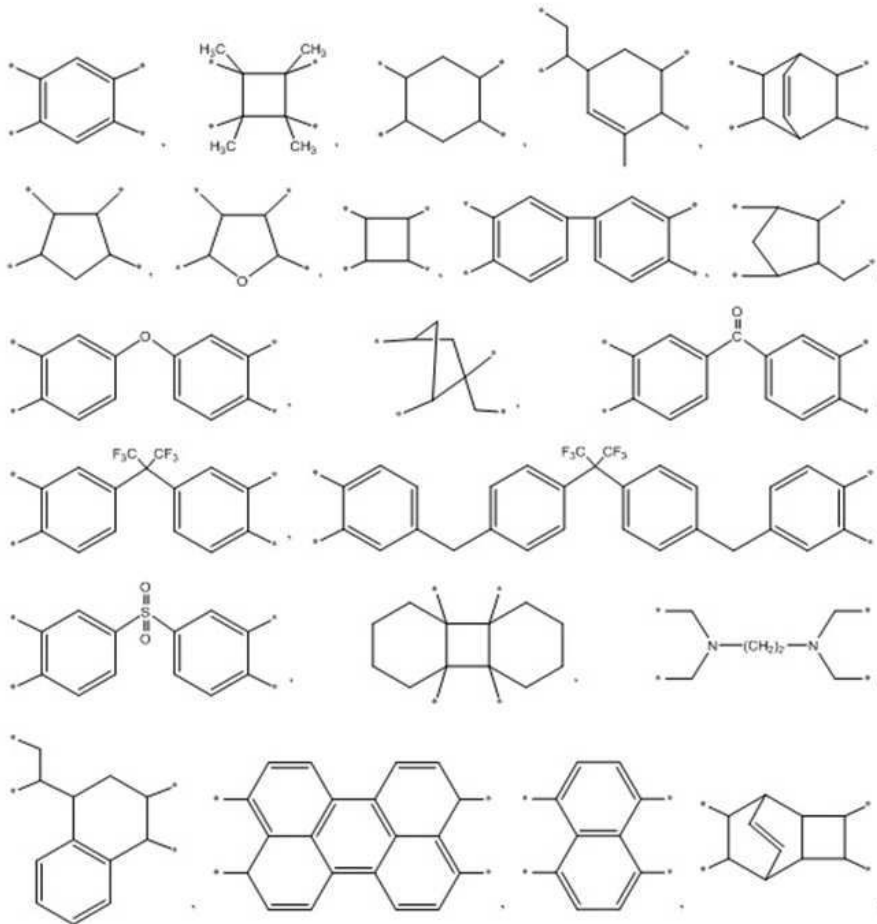
[0037] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 a)의 다이안하이드라이드는 하기 화학식 1로 표시된다.



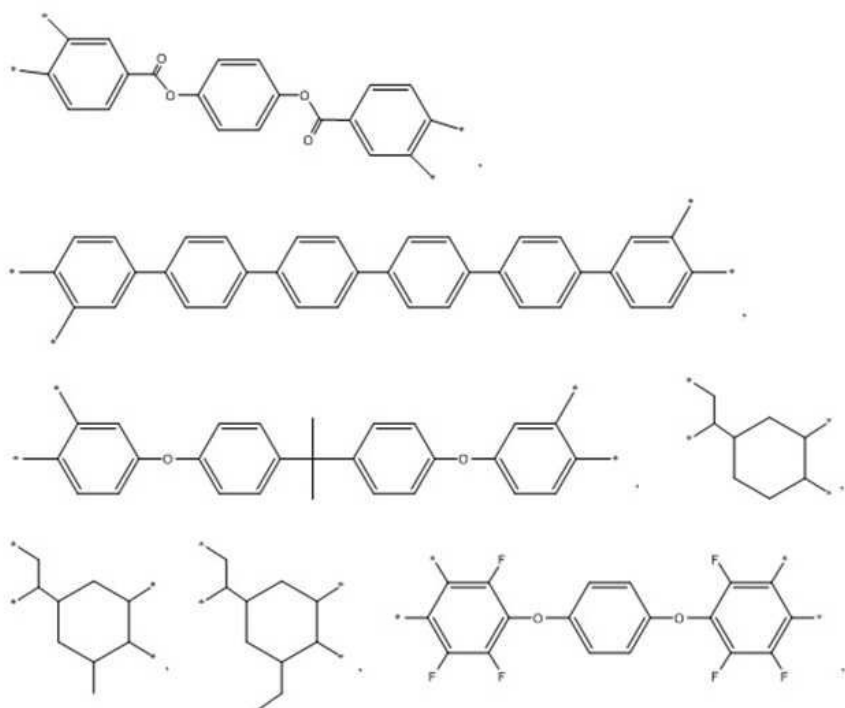
[0038]

[0039] <화학식 1>

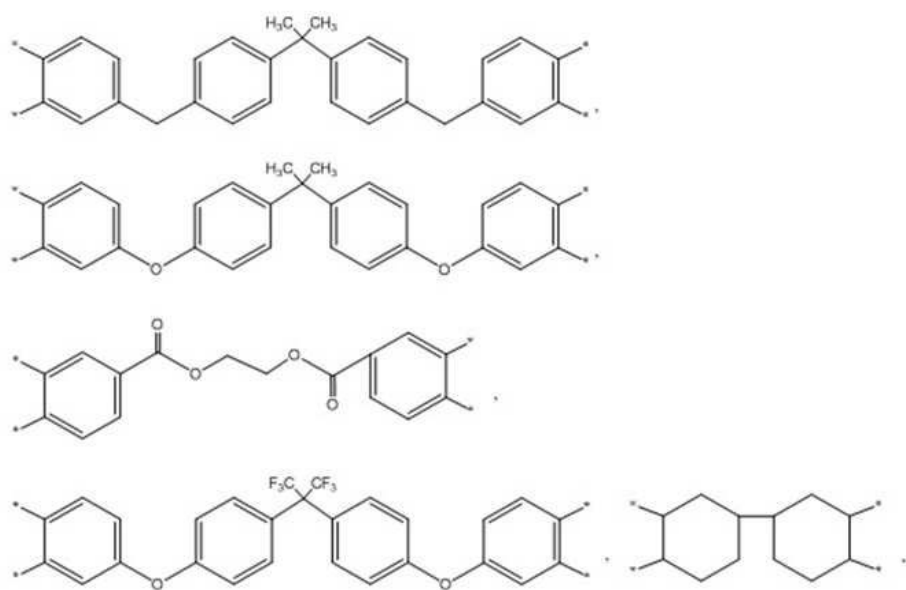
[0040] 상기 화학식 1에서 R₁은 아래의 화학구조



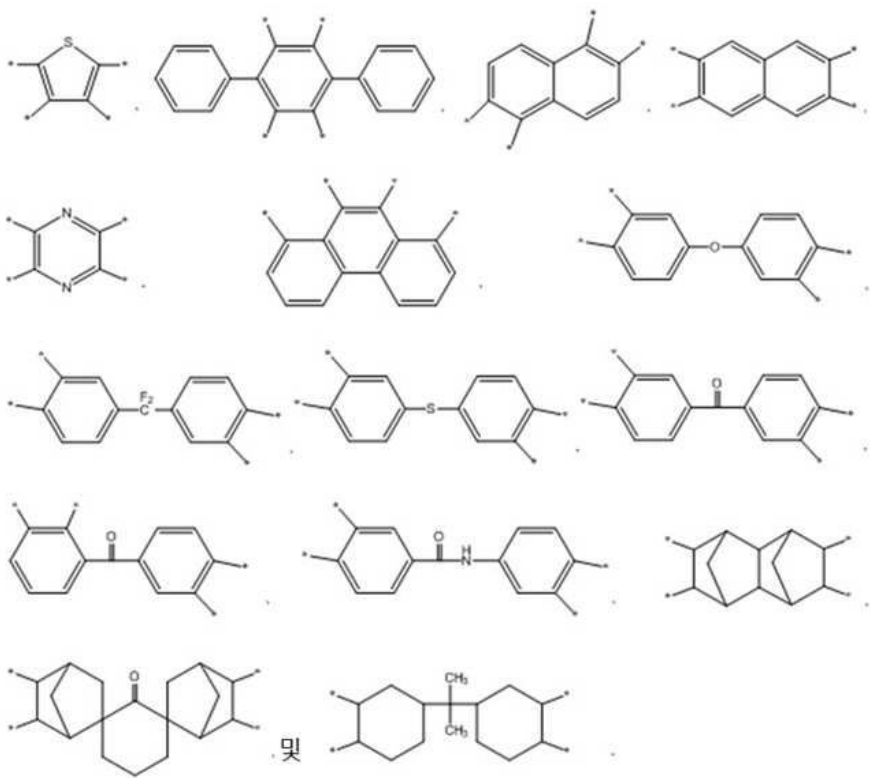
[0041]



[0042]



[0043]

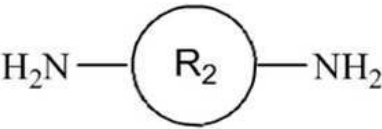


[0044]

[0045]

[0047]

로 이루어지는 군에서 선택된다.
또한, 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 a)의 다이아민은 하기 화학식 2로 표시된다.

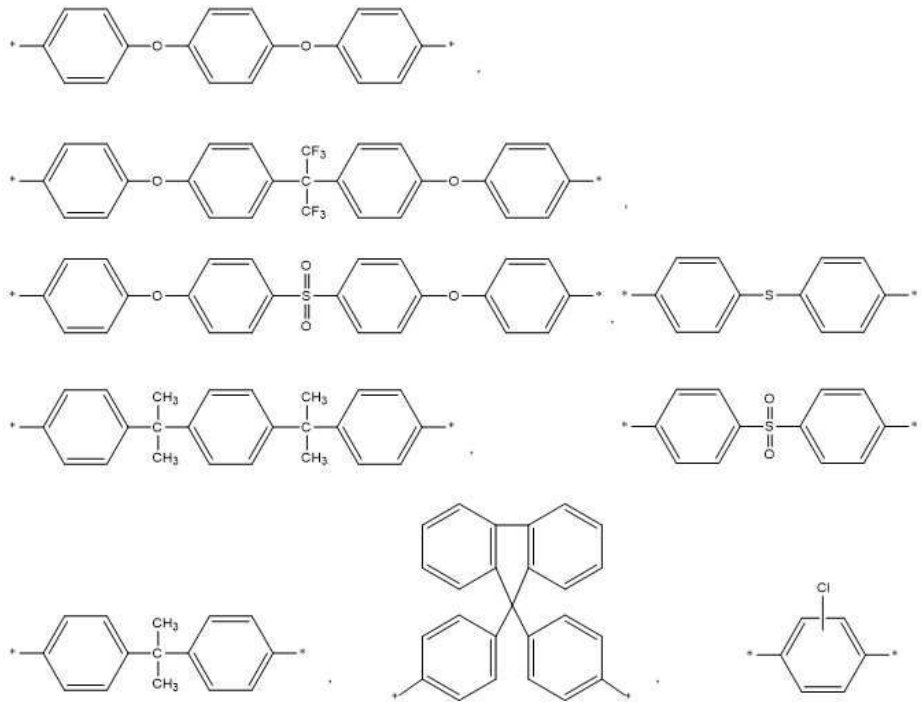


[0048]

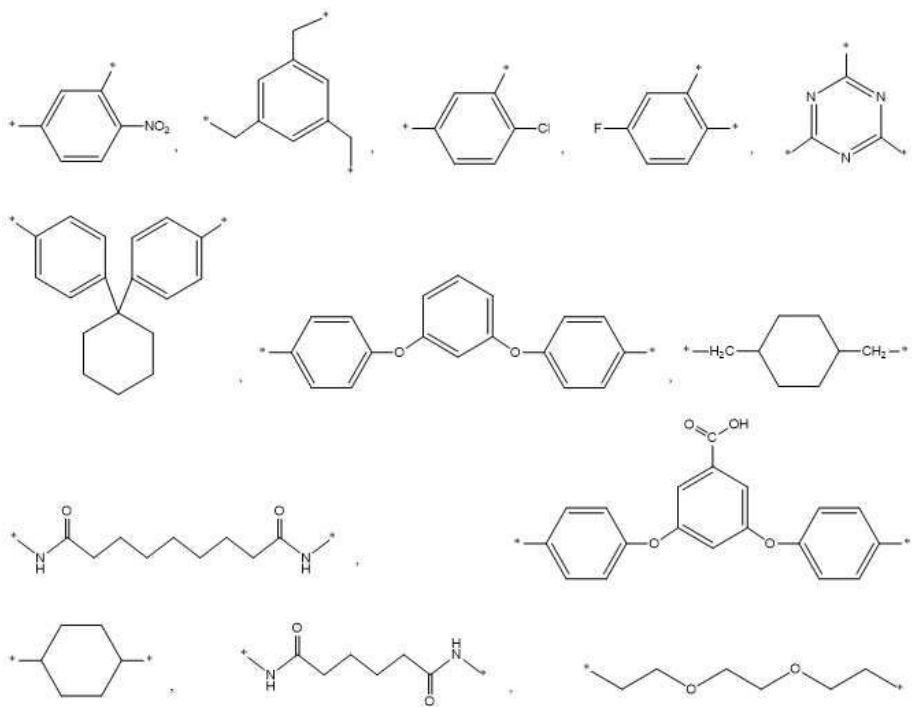
[0049]

<화학식 2>

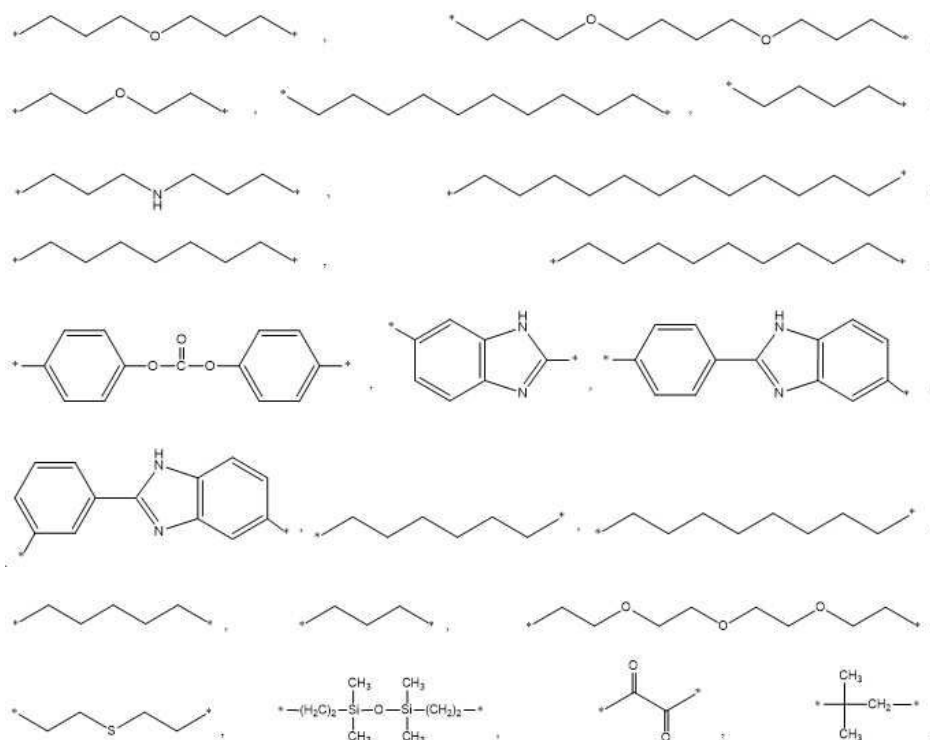
[0050] 상기 화학식 2에서 R₂는 아래의 화학구조



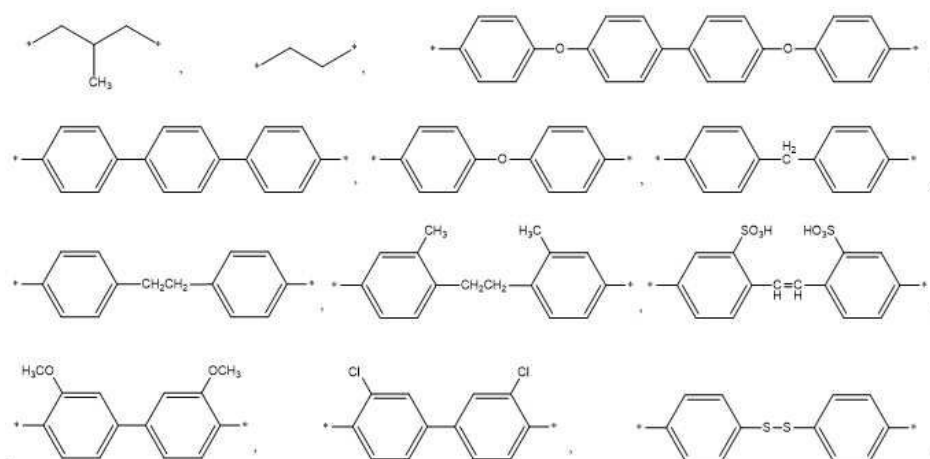
[0051]



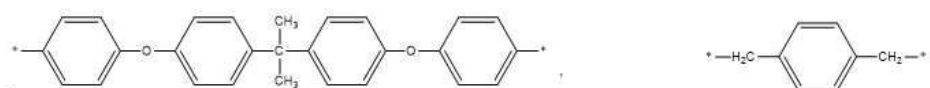
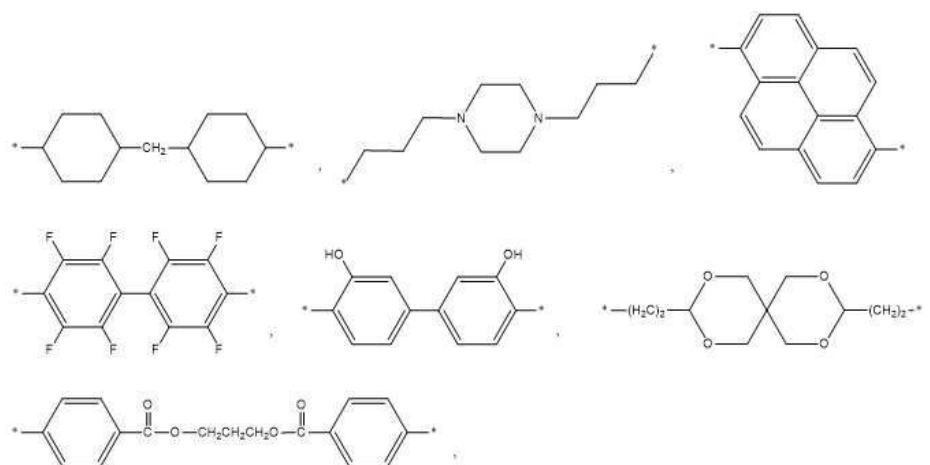
[0052]



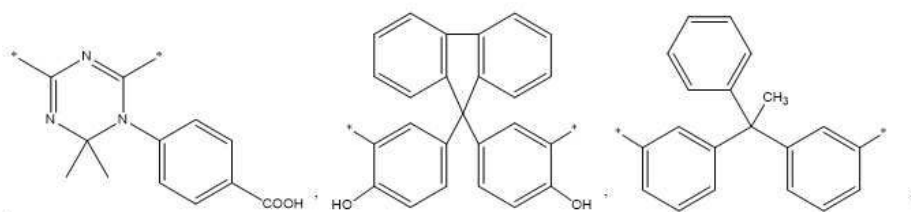
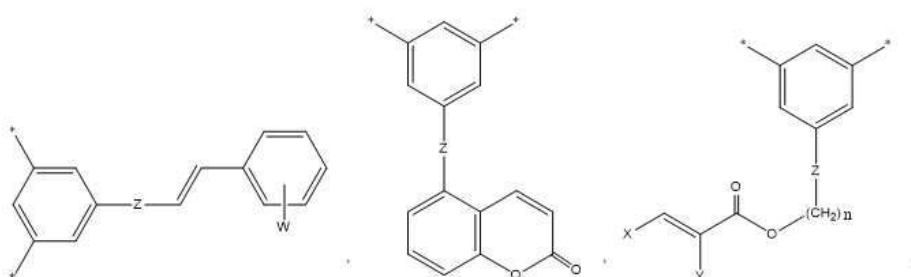
[0053]



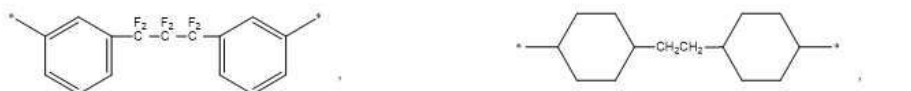
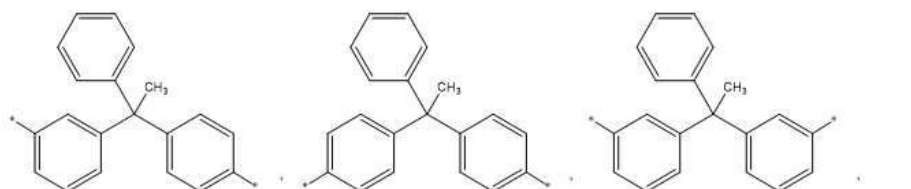
[0054]



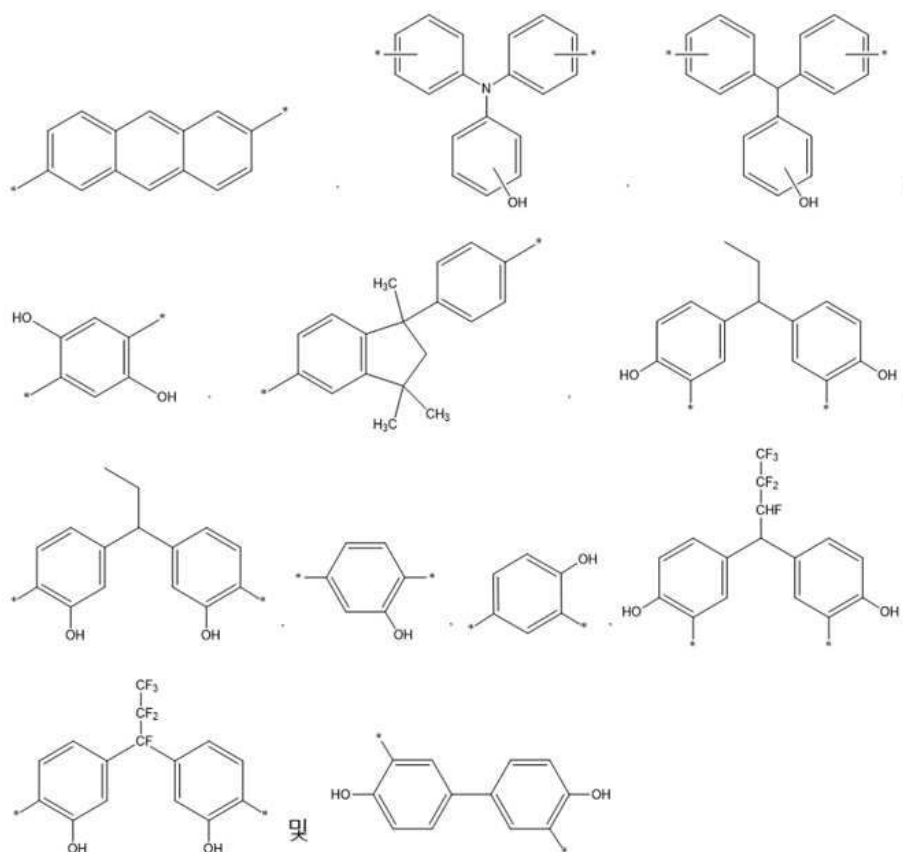
[0055]



[0059]



[0060]



[0061]

[0062]

로 이루어지는 군에서 선택된다. 여기에서, 상기 x 는 $1 \leq x \leq 50$ 을 만족하는 정수이고, 상기 n 은 1 내지 20 범위의 자연수이며, W, X, Y는 각각 탄소수 1 내지 30 사이의 알킬기 또는 아릴기이고, Z는 에스테르기, 아미드기, 이미드기 및 에테르기로 이루어지는 군에서 선택된다.

[0063]

다이아하이드라이드 및 다이아민은 상기 군에서 선택되어 폴리이미드 분말을 형성할 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니나 예를 들면, 상기 물 100 중량부에 피로펠리틱 다이아하이드라이드 1 내지 10 중량부 및 4,4'-옥시다이아닐린 1 내지 10 중량부를 분산하게 되면 전방향족 폴리이미드 분말이 합성된다.

[0065]

본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 b)에서 이미드화는 120 내지 250 °C에서 1 내지 20시간 동안 이루어질 수 있다. 구체적으로, 이미드화 시 온도는 130 내지 240 °C, 140 내지 230 °C, 150 내지 220 °C, 160 내지 220 °C, 180 내지 220 °C일 수 있다. 또한, 구체적으로 이미드화 시간은 2 내지 19 시간, 3 내지 18시간, 4 내지 17 시간, 5 내지 16 시간, 6 내지 15 시간일 수 있다. 또한, 구체적으로 이미드화는 180 내지 220°C에서 6 내지 15시간 동안 이루어질 수 있다.

[0066]

또한, 이미드화 온도 및 시간은 폴리이미드 분말의 구체적인 형태에 영향을 주어, 120 내지 220 °C의 범위에서 2 내지 15 시간동안 이루어지는 경우에, 폴리이미드의 분말의 형태가 판상형에 해당할 수 있다. 구체적으로 120 °C이하의 온도에서 이미드화가 이루어지는 경우, 분말의 고체상중합이 충분히 이루어지지 않아 폴리이미드 분말의 형태가 불특정된 다수의 형태로 형성되며, 220°C이상의 온도에서 이미드화가 이루어지는 경우, 급격한 고체상중합에 의해 폴리이미드 분말의 상대결정화도가 너무 커질 수 있다.

[0067]

또한, 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 b)에서 이미드화는 2 내지 30 bar 압력조건에서 이루어지는 것일 수 있다. 구체적으로, 이미드화 시 압력은 5 내지 28 bar, 8 내지 26 bar, 10 내지 25 bar에서 이루어질 수 있다. 보다 더 구체적으로 이미드화는 10 내지 25 bar, 11 내지 25 bar, 12 내지 24 bar, 13 내지 24 bar, 14 내지 23 bar, 15 내지 23 bar, 16 내지 22 bar 압력조건에서 이루어질 수 있다.

[0068]

또한, 상기 단계 b)에서 이미드화는 상기 온도 및 압력의 조건을 동시에 적용하여 제조할 수 있으며, 구체적인 온도 및 압력은 상기 범위 내에서 통상의 지식을 가진 자가 변경가능한 범위에서 선택하여 반응시킬 수 있으며, 상기 온도 및 압력 범위로 사용함에 따라, 물을 용매로 하여 폴리이미드 분말을 제조할 수 있다. 상기 온도, 압력 및 시간 범위에서 이미드화를 진행하여, 단계 d)의 열처리를 거쳐 판상형 폴리이미드 분말을 제조할 수 있다.

- [0069] 본 발명에서, 상기 단계 b)을 거쳐 폴리이미드 분말을 제조할 수 있으며, 단계 b)에서 상기 온도 및 압력 조건 하에서 교반하는 단계를 추가하여 폴리이미드 분말을 제조할 수 있다. 교반은 특별히 제한되는 것은 아니나 예를 들면, 500 rpm의 조건 하에서 교반하여 폴리이미드 분말을 제조할 수 있다.
- [0071] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 c)의 건조는 40 내지 120 ℃에서 15 내지 40시간 동안 이루어지는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 단계 c)의 건조는 45 내지 100 ℃에서 18 내지 35시간 동안 이루어질 수 있고, 보다 더 구체적으로 건조는 50 내지 80 ℃의 온도에서 20 내지 30 시간 동안 이루어질 수 있다.
- [0072] 또한, 상기 단계 c)의 과정으로 진행되는 건조 단계가 완료되면 폴리이미드 분말의 표면에 잔존하는 불순물 및 수분이 제거된다.
- [0074] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 d)의 열처리는 200 내지 500 ℃에서 이루어지는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 단계 d)의 열처리 온도는 200 내지 450℃, 210 내지 440 ℃, 220 내지 430 ℃, 230 내지 420 ℃, 240 내지 410 ℃, 250 내지 400 ℃에서 이루어질 수 있고, 보다 더 구체적으로 열처리는 260 내지 400 ℃에서 이루어질 수 있다.
- [0075] 본 발명에서, 상기 단계 d)의 열처리를 거침으로써 판상 형태가 더 첨예한 형태로 형성될 수 있다. 구체적으로, 200 ℃ 이상의 온도에서 단계 d)의 열처리를 거침으로써, 판상형 폴리이미드 분말의 비표면적이 10 내지 80 m²/g, 더 구체적으로 20 내지 75 m²/g, 30 내지 70 m²/g를 달성할 수 있다.
- [0077] 본 발명은 상기 제조 방법에 의해 제조된 폴리이미드를 제공할 수 있으며, 판상형은 면 방향 장축 기준 평균 길이와 두께의 비율을 대비하여 평균 길이가 2배 이상인 형태를 의미한다. 이에 제한되는 것은 아니나, 예를 들어 폴리이미드 분말을 SEM으로 측정하여 면 방향 장축의 평균 길이가 두께 대비 2 내지 30배에 해당하는 경우, 판상형 폴리이미드에 해당할 수 있다.
- [0078] 본 발명의 일 양태에서, 상기 판상형 폴리이미드 분말은 고유점도가 0.5 내지 1.0일 수 있다. 보다 구체적으로 0.6 내지 1.0, 0.65 내지 1.0일 수 있으며, 단계 b) 및 단계 c)에서 이미드화 및 열처리 정도에 따라 조절될 수 있다.
- [0079] 또한, 본 발명의 일 양태에서, 상기 판상형 폴리이미드 분말은 비표면적이 10 내지 80 m²/g일 수 있다. 구체적 인 본 발명의 일 양태에서, 상기 판상형 폴리이미드 분말은 비표면적이 20 내지 75 m²/g일 수 있고, 더 구체적으로, 비표면적이 30 내지 70 m²/g일 수 있다.
- [0080] 본 발명에서, 판상형 폴리이미드 분말은 상기 비표면적 범위를 가짐으로써, 판상형을 나타내며, 압축성형 시 폴리이미드 분말 입자들 간의 쌓임이 효율적으로 발생하여 우수한 기계적 강도를 갖는 성형품을 제공하게 된다.
- [0081] 보다 구체적으로, 폴리이미드 분말의 제조시 비표면적이 20 m²/g 이하로 측정되는 경우, 압축성형 과정에서 판상형 폴리이미드 분말 입자들 간의 쌓임이 충분히 이루어지지 않으며, 비표면적이 80 m²/g 이상으로 측정되는 경우, 폴리이미드 분말 표면 간의 효율적인 쌓임 보다는 뭉침 현상이 발생 할 수 있다.
- [0083] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 상세히 설명한다.
- [0084] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 실험예에 한정되는 것은 아니다.
- [0086] <실시예 1> 전방향족 판상형 폴리이미드 분말의 제조
- [0087] 증류수 300 mL를 압력반응기에 넣은 후 피로멜리틱 다이안하이드라이드 17.4 g과 4,4'-옥시디아아닐린 16.0 g을 투입하여 분산시키고, 압력반응의 내부를 질소가스로 치환한 후, 압력반응기의 온도를 190℃로 상승시켜 18 bar의 압력 상태에서 500 rpm의 속도로 교반하면서 12시간 동안 반응시켜 폴리이미드 분말을 제조하고, 제조된 폴리이미드 분말을 여과하여 회수한 후에 60℃의 온도에서 24시간 동안 건조하고, 건조된 폴리이미드 분말을 400 ℃ 온도에서 추가 열처리하여 전방향족 판상형 폴리이미드 분말을 제조하였다.
- [0089] <실시예 2> 부분방향족 판상형 폴리이미드 분말의 제조
- [0090] 증류수 300mL를 압력반응기에 넣은 후 피로멜리틱 다이안하이드라이드 17.4 g과 4,4'-옥시디아아닐린 16.0 g을 투입하여 분산시키고, 압력반응기 내부를 질소가스로 치환한 후, 압력반응기의 온도를 210℃로 상승시켜 20 bar

의 압력 상태에서 500 rpm의 속도로 교반하면서 12시간 동안 반응시켜 폴리이미드 분말을 제조하고, 제조된 폴리이미드 분말을 여과하여 회수한 후에 60℃의 온도에서 24시간 동안 건조하고, 건조된 폴리이미드 분말을 400℃ 온도에서 추가 열처리하여 전방향족 판상형 폴리이미드 분말을 제조하였다.

[0092] <비교예 1> 전방향족 판상형 폴리이미드 분말의 제조

[0093] 증류수 300 mL를 압력반응기에 넣은 후 피로멜리틱 다이안하이드라이드 17.4 g과 4,4'-옥시디아닐린 16.0 g을 투입하여 분산시키고, 압력반응기의 내부를 질소가스로 치환한 상태에서 반응기의 온도를 190℃로 상승시키고 18 bar의 압력 상태에서 500 rpm의 속도로 교반하면서 12시간 동안 반응시켜 폴리이미드 분말을 제조하고, 제조된 폴리이미드 분말을 여과하여 회수한 후에 60℃의 온도에서 24시간 동안 건조하여 전방향족 판상형 폴리이미드 분말을 제조하였다.

[0095] <실험예 1> 판상형 폴리이미드의 제조 확인

[0096] <실시예 1>을 통해 제조된 판상형 폴리이미드 분말을 적외선 분광광도계를 이용하여 적외선 흡수 스펙트럼을 측정하였다. 측정결과는 도 2에 나타난 바와 같으며, 도 2에 나타난 바와 같이 1777 cm^{-1} 와 1721 cm^{-1} 에서 이미드기의 C=O 흡수띠, 1377 cm^{-1} 에서 이미드기의 C-N 흡수띠 및 724 cm^{-1} 에서 이미드 링 C=O가 관찰되어 폴리이미드가 제조된 것을 확인하였다.

[0098] <실험예 2> 판상형 폴리이미드 분말의 특성 측정

[0099] 상기 <실시예 1>, <실시예 2> 및 <비교예 1>에 따라 제조된 판상형 폴리이미드 분말의 고유점도, 비표면적, 상대결정화도 및 인장강도를 측정하였다. 측정결과는 하기 표 1에 나타난 바와 같다.

표 1

[0100]

구분	실시예 1	실시예 2	비교예 1
고유점도 (dL/g)	0.755	0.689	0.293
비표면적(m^2/g)	41.5	44.9	62.1
상대결정화도(%)	40.0	46.1	51.9
인장강도(MPa)	56.8	52.3	25.5

[0101] 고유점도는 캐논-웬스케 점도계를 이용하여, 30℃에서 고유점도를 측정하였다. 측정결과는 표 1에 나타난 바와 같으며, <실시예 1> 및 <실시예 2>의 판상형 폴리이미드가 고유점도가 높아 고분자량을 나타내는 것을 확인하였다.

[0102] 비표면적은 BET 법에 의해 측정하였으며, 폴리이미드 분말을 비표면적 측정 장치(시바타 화학사 제조, SA-1100)를 사용하여, 질소 흡착에 의한 BET 법에 의해 측정하였다. 측정결과는 표 1에 나타난 바와 같으며, <실시예 1> 및 <실시예 2>의 판상형 폴리이미드가 비표면적이 낮아 판상형에 해당하는 것을 확인하였다.

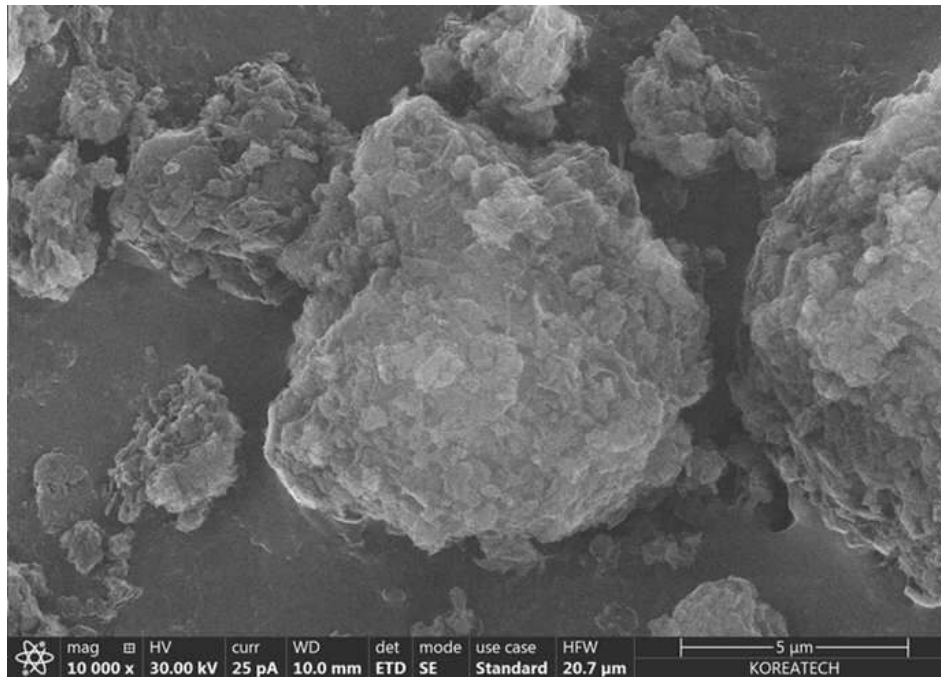
[0103] 상대결정화도는 XRD 분석을 통해 관련 데이터를 수집하고, 데이터에서 결정성 피크의 면적과 무결정 피크의 면적 총합에 대한 결정성 피크의 면적 비율을 계산하여 나타내었다. XRD 분석 데이터는 도 3에 나타난 바와 같으며, 계산 결과는 표 1에 나타난 바와 같다. 표 1에 나타난 바와 같이, <실시예 1> 및 <실시예 2>의 판상형 폴리이미드가 상대결정화도가 낮아 결정성이 낮아 판상형에 해당하는 것을 확인하였다.

[0104] 인장강도는 ASTM 1708 시험방법에 의해 측정하였다. 표 1에 나타난 바와 같이, <실시예 1> 및 <실시예 2>의 판상형 폴리이미드가 판상형으로써 입자들 간에 효율적으로 쌓여 인장강도가 현저히 우수하게 나타나는 것을 확인하였다.

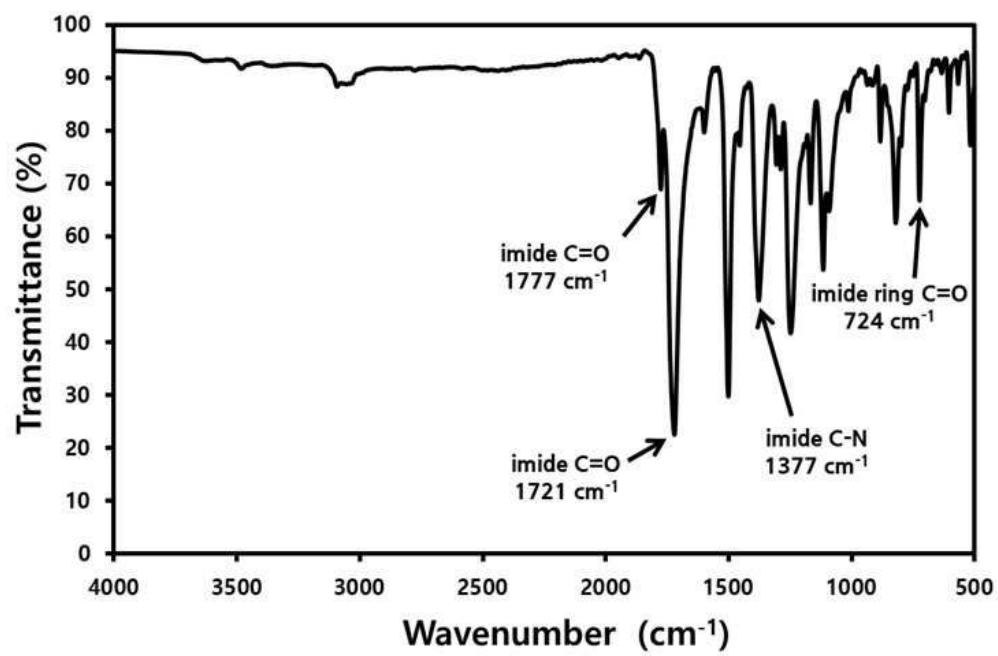
[0106] 따라서, 본 발명에 따른 판상형 폴리이미드 분말의 제조방법은 분자량, 인장강도 측면에서 기계적 물성이 특별히 우수할 뿐만 아니라, 판상형에 해당함으로써, 압축성형 시 입자들 간의 쌓임이 효율적으로 발생하여 성형품 제조에 용이한 형태에 해당한다는 점에서 우수하다.

도면

도면1



도면2



도면3

