



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0115278
 (43) 공개일자 2013년10월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
D01F 6/74 (2006.01) *D02J 13/00* (2006.01)
D01D 10/02 (2006.01) *D01H 1/42* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-7011698
 (22) 출원일자(국제) 2011년10월05일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2013년05월06일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2011/054863
 (87) 국제공개번호 WO 2012/047960
 국제공개일자 2012년04월12일
 (30) 우선권주장
 12/899,770 2010년10월07일 미국(US)

(71) 출원인
이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니
 미합중국 델라웨어주 (우편번호 19898) 월밍톤시
 마아켓트 스트리트 1007
 (72) 발명자
테니스, 티., 조셉
 미국 19365 펜실베니아주 파크스버그 웨스트 에잇
 쓰 애비뉴 425
크리쉬나무르티, 락쉬미
 미국 19808 델라웨어주 월밍톤 비데르 드라이브
 2825
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
김영, 양영준, 양영환

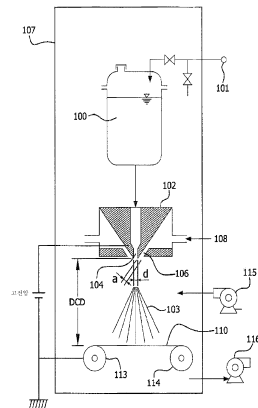
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **폴리아믹산 섬유용의 폴리이미드 섬유로의 신속한 열적 전환**

(57) 요약

본 발명은 폴리아믹산 섬유를 제1 온도 내지 제2 온도 범위의 온도로 5초 내지 5분 범위의 시간 동안 가열하여 폴리이미드 섬유를 형성하는 단계를 포함하는 방법을 제공하며, 여기서, 제1 온도는 폴리아믹산의 이미드화 온도이며, 제2 온도는 폴리이미드의 분해 온도이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

시몬즈, 글렌, 에드워드

미국 19311 펜실베이니아주 아본데일 원우드 드라이브 139

프리스크, 시몬

미국 19711 델라웨어주 뉴어크 콜게이트 레인 710

특허청구의 범위

청구항 1

폴리아믹산 섬유를 제1 온도 내지 제2 온도 범위의 온도로 5 초 내지 5 분 범위의 시간 동안 가열하여 폴리이미드 섬유를 형성하는 단계를 포함하며, 여기서, 제1 온도는 폴리아믹산의 이미드화 온도이고, 제2 온도는 폴리이미드의 분해 온도인 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 폴리아믹산 섬유를 제1 온도 내지 제2 온도 범위의 온도에서 가열하는 단계 이전에, 폴리아믹산 섬유를 실온 내지 제1 온도 범위의 온도에서 예열하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 폴리아믹산 섬유를 임의의 온도로 가열하는 단계는 폴리아믹산 섬유를 60℃/분 내지 250℃/초 범위의 속도에서 가열하는 것을 포함하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 폴리아믹산 섬유를 가열하는 단계는 폴리아믹산 섬유를 적외선 오븐에서 가열하는 것을 포함하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 폴리아믹산 섬유는 완전 방향족 폴리아믹산 섬유를 포함하는 것인 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 완전 방향족 폴리아믹산 섬유는 PMDA/ODA를 포함하는 것인 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 폴리이미드 섬유는 PMDA/ODA를 포함하는 것인 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 폴리아믹산 섬유는 복수의 폴리아믹산 나노섬유를 포함하는 것인 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 복수의 폴리아믹산 나노섬유는 폴리아믹산 나노웹의 형태인 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 폴리아믹산 섬유를 임의의 온도로 가열하는 단계 이전에, 폴리아믹산 나노웹을 캘린더링하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 폴리아믹산 섬유는 수 평균 섬유 직경이 10 마이크로미터 이하인 방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 폴리아믹산 섬유는 수 평균 섬유 직경이 1500 nm 이하인 방법.

청구항 13

제1항에 있어서, 폴리아믹산 섬유는 수 평균 섬유 직경이 100 nm 내지 1000 nm 범위인 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 출원은 2010년 10월 7일자로 출원된 미국 출원 제12/899,770호로부터 외국 우선권 및 이득을 주장하며, 이것은 모든 목적을 위해서 참고로 본 출원의 일부로서 전체적으로 포함된다.

[0002] 관련 출원

[0003] 본 출원은 2009년 12월 15일자로 출원된 공히 계류중인 미국 가특허 출원 제61/286618호, 제61/286628호, 및 제61/286623호의 발명 주제에 관한 것이다.

[0004] 본 발명은 폴리아믹산 섬유, 나노섬유, 또는 나노웹을 각각 폴리이미드 섬유, 나노섬유, 및 나노웹으로 신속하게 열적 전환시키는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0005] 폴리이미드 (PI)는 고성능 중합체의 중요한 부류이며, 매우 다양한 응용, 예를 들어 마이크로일렉트로닉스, 항공 산업, 분리 막, 배터리용 분리기에서 사용된다. PI는 전통적으로 2 단계 방법으로 합성된다. 먼저, 비양성자성(aprotic) 극성 용매 중에서 테트라카르복실산 이무수물과 유기 다이아민을 저온 중축합시켜 폴리아믹산을 제조한다. 이어서, 이렇게 제조된 폴리아믹산을 열적으로, 화학적으로, 또는 이들 둘의 조합을 사용하여 폴리이미드로 전환시킨다. 문헌 [Bryant, R. G., Polyimides, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 2006]에서 논의된 바와 같이, 폴리아믹산의 폴리이미드로의 전환의 기저 메커니즘에 따르면, 이미드화의 속도는 중합체의 낮은 Tg 및 폐환(ring closure)을 돕는 용매의 높은 이용가능성으로 인해서 전환의 초기 단계에서 더 빠르다. 그러나, 전환의 증가로 인해서, 중합체의 Tg가 증가하고, 용매의 이용가능성이 감소하기 때문에, 이미드화 속도는 감소된다. 이러한 2 단계 속도 효과는 섬유 (높은 표면적) 및 캐스트(cast) 필름에서 관찰되며, 필름이 두꺼울수록 초기 이미드화 속도가 빠르다. 추가로, 표면 대 부피 비율이 최고인 무수 폴리아믹산 분말은 가장 느리게 이미드화된다. 문헌에 개시된 폴리아믹산의 폴리이미드로의 열적 전환은 어디에서도 20분 내지 수시간이 걸릴 정도로 오래 걸린다.

[0006] 문헌 [Huang et al., *European Polymer Journal* 42 (2006) 1099-1104]에는 100°C 내지 450°C 범위의 온도에서 진공에서 3시간을 넘는 총 시간 동안, 열적 어닐링(annealing)하여 전기방사(electrospinning)된 BPDA-PDA 폴리아믹산을 이미드화시킴으로써 BPDA-PDA 폴리이미드 필름 및 전기방사된 나노섬유 시트를 제조하는 것이 개시되어 있다.

[0007] 문헌 [Zhang et al., *The 2006 International Conference on MEMS, NANO and Smart Systems*]에는 80°C 내지 300°C에서의 일련의 순차적인 열 처리로 PMDA-ODA PAA 전기방사된 섬유를 폴리이미드로 전환시키는 것이 개시되어 있으며, 총 4시간 30분의 시간이 필요하다.

[0008] 문헌 [Jirsak et al., *Journal of Nanomaterials*, doi:10.1155/2010/842831]에는 60°C 내지 300°C의 온도 범위에서 총 6시간 동안의 일련의 열적 어닐링 단계에 따라서 ODA-PDA 폴리아믹산의 전기방사된 섬유의 박층을 열적으로 이미드화시키는 것이 개시되어 있다.

[0009] PAA의 PI로의 전환을 위한 긴 이미드화 시간은 전체 제조 비용의 증가를 유발하며, 이것은 결국 이윤 폭에 영향을 미칠 수 있다. 따라서, 폴리아믹산의 폴리이미드로의 열적 전환을 위해서 짧은 시간을 사용하여 폴리아믹산 섬유로부터 폴리이미드 섬유를 제조하는 신규한 방법이 필요하다.

발명의 내용

[0010] 일 양태에서, 본 발명은 폴리아믹산 섬유를 제1 온도 내지 제2 온도 범위의 온도로 5초 내지 5분 범위의 시간 동안 가열하여 폴리이미드 섬유를 형성하는 단계를 포함하는 방법을 제공하며, 여기서, 제1 온도는 폴리아믹산의 이미드화 온도이며, 제2 온도는 폴리이미드의 분해 온도이다.

도면의 간단한 설명

[0011] <도 1>

도 1은 예시적인 전기블로잉(electroblowing) 장치의 도식 예시이다.

<도 2>

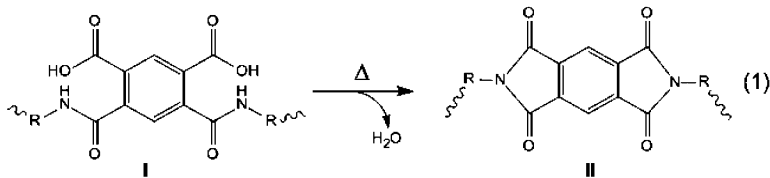
도 2는 예시적인 적외선 오븐의 일부의 도식 예시이다.

[발명의 상세한 설명]

본 발명에 따라서, 폴리아미산 (PAA) 섬유를 제1 온도 내지 제2 온도 범위의 온도로 5초 내지 5분 범위의 시간 동안 가열하여 폴리이미드 섬유를 형성하는 단계를 포함하는 방법을 제공하며, 여기서, 제1 온도는 폴리아미산의 이미드화 온도이며, 제2 온도는 폴리이미드의 분해 온도이다.

본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "섬유"는 수 평균 직경이 10 마이크로미터 미만, 심지어는 3 마이크로미터 미만, 심지어는 1500 nm 미만인 섬유를 지칭한다. 추가로, 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "나노섬유"는 수 평균 직경이 1000 nm 미만, 심지어는 800 nm 미만, 심지어는 50 nm 내지 500 nm, 심지어는 100 내지 400 nm인 섬유를 지칭한다. 비-원형 단면의 나노섬유의 경우, 본 명세서에 사용된 바와 같이, 용어 "직경"은 최대 단면 치수를 말한다.

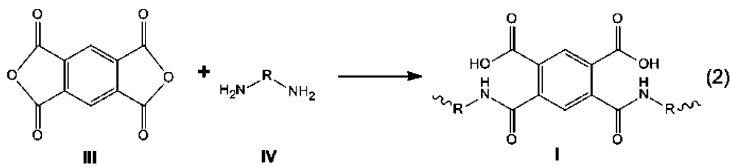
하기 반응식 (1)에 나타낸 바와 같이, 폴리아미산 I을 열적으로, 화학적으로 또는 이들 둘의 조합을 사용하여 폴리이미드 II로 전환시킬 수 있다. R기의 본성에 따라서, 폴리이미드 II는 부분적으로 방향족이거나 또는 완전히 방향족일 수 있다. PAA I 섬유를 PI II 섬유로 전환시키는 본 명세서에 개시된 바와 같은 본 발명은 단지 열적 전환에 중점을 둔다. 그러나, 본 명세서에 개시된 바와 같은 PAA I의 PI II로의 열적 전환은 화학적 전환과 조합되어 전환 시간을 추가로 감소시키고 방법을 최적화할 수 있다.



폴리아미산 섬유는 임의의 적합한 방법으로 제조할 수 있다. 본 발명에 적합한 일 방법에서, 폴리아미산 섬유는 하기에 상세히 기재된 바와 같이, 폴리아미산의 용액을 전기블로잉하여 수득된다. 다른 방법에서, 폴리아미산 섬유는 폴리아미산의 용액을 전기방사하여 수득된다. 전기방사는 본 기술 분야에 널리 공지되어 있으며, 문헌 [Huang et al., *Adv. Mat.* DOI: 10.1002/adma.200501806]에는 폴리아미산 용액을 전기방사하여 폴리아미산 나노섬유의 매트를 형성하는 것이 개시되어 있다. 그러나, 펠트 블로잉(melt blowing)과 같은 다른 섬유 제조 기술을 사용할 수 있다. 일 실시양태에서, 폴리아미산 섬유는 폴리아미산 나노섬유를 포함한다. 다른 실시양태에서, 폴리아미산 나노섬유는 폴리아미산 나노웹의 형태이다. 일 실시양태에서, 나노웹은 복수의 폴리아미산 나노섬유를 포함한다.

본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "나노웹"은 "부직포" 용품의 하위부류를 나타내며, 여기서, 섬유는 수 평균 단면 직경이 1000 nm 미만인 것을 특징으로 하는 "나노섬유"를 나타낸다. 본 발명의 목적을 위해서, 용어 "부직포" 용품의 ISO 9092 정의를 사용해야 한다: 추가로 바느질되는지의 여부에 관계없이, 종이, 및 제직되거나, 편성되거나, 터프팅(tufting)되거나, 스티치-결합된 혼입 결합 안(stitch-bonded incorporating binding yarn) 또는 필라멘트이거나, 또는 습식-밀링에 의해서 펠팅된 제품을 제외한, 마찰 및/또는 응집 및/또는 접촉에 의해서 결합된 방향성 있게 또는 랜덤하게 배향된 섬유로 제조된 시트, 웹 또는 매트. 섬유는 천연 유래이거나 또는 합성 유래일 수 있다. 이들은 스테이플 또는 연속적인 필라멘트일 수 있거나, 또는 동일계(in situ)에서 형성될 수 있다". 본 명세서에서 사용된 나노웹은 비교적 편평하고, 가요성이고 다공성인 평면 구조를 한정하며, 하나 이상의 연속적인 필라멘트의 레이-다운(layer-down)으로 형성된다.

상기에 기재된 전기블로잉 및 전기방사에서 사용되는 폴리아미산 I은, 반응식 (2)에 도시된 바와 같이, 저온 내지 중간 온도에서 비양자성 극성 용매 중에서 테트라카르복실산 이무수물 III을 유기 다이아민 IV와 반응시켜서 수득될 수 있다.



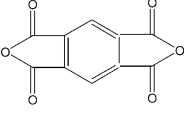
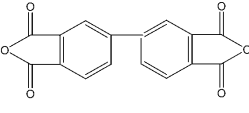
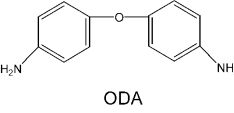
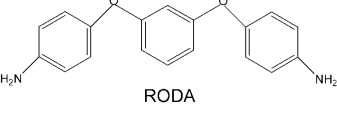
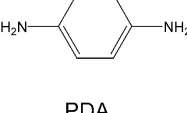
반응 (2)에서 테트라카르복실산 이무수물 III 및 유기 다이아민 IV의 몰비는 0.2 내지 6, 또는 0.5 내지 2.0 또는 0.9 내지 1.0이다.

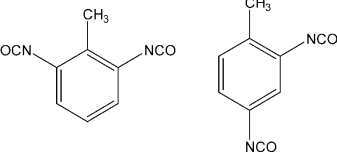
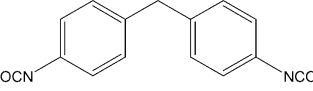
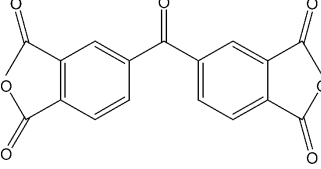
임의의 적합한 테트라카르복실산 이무수물 III을 반응식 (2)에서 사용할 수 있으며, 이의 예에는 피로멜리트산 이무수물 (PMDA); 바이페닐테트라카르복실산 이무수물 (BPDA); 3,3',4,4'-벤조페논 테트라카르복실산 이무수물 (BTDA); 2,3,6,7-나프탈렌 테트라카르복실산 이무수물; 3,3',4,4'-테트라카르복시바이페닐 이무수물; 1,2,5,6-테트라카르복시나프탈렌 이무수물; 2,2',3,3'-테트라카르복시바이페닐 이무수물; 2,2-비스(3,4-다이카르복시페닐) 프로판 이무수물; 비스(3,4-다이카르복시페닐) 설펜 이무수물; 비스(3,4-다이카르복시페닐) 에테르 이무수물; 나프탈렌-1,2,4,5-테트라카르복실산 이무수물; 나프탈렌-1,4,5,8-테트라카르복실산 이무수물; 피라진-2,3,5,6-테트라카르복실산 이무수물; 2,2-비스(2,3-다이카르복시페닐) 프로판 이무수물; 1,1-비스(2,3-다이카르복시페닐) 에탄 이무수물; 1,11-비스(3,4-다이카르복시페닐) 에탄 이무수물; 비스(2,3-다이카르복시페닐) 메탄 이무수물; 비스(3,4-다이카르복시페닐) 메탄 이무수물; 벤젠-1,2,3,4-테트라카르복실산 이무수물; 3,4,3',4'-테트라카르복시벤조페논 이무수물; 페틸렌-3,4,9,10-테트라카르복실산 이무수물; 비스-(3,4-다이카르복시페닐) 에테르 테트라카르복실산 이무수물; 및 그의 혼합물이 포함되지만, 이로 제한되는 것은 아니다.

적합한 유기 다이아민 IV에는 옥시다이아닐린 (ODA), 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠 (RODA), 및 1,4-페닐렌다이아민 (PDA); m-페닐렌다이아민; p-페닐렌다이아민; 4,4'-다이아미노다이페닐 프로판; 4,4'-다이아미노다이페닐 메탄 벤지딘; 4,4'-다이아미노다이페닐 설파이드; 4,4'-다이아미노다이페닐 설펜; 4,4'-다이아미노다이페닐 에테르; 1,5-다이아미노나프탈렌; 3,3'-다이메틸 벤지딘; 3,3'-다이메톡시 벤지딘; 비스-(파라-메타-아미노-t-부틸페닐)에테르; 1-아이소프로필-2,4-m-페닐렌다이아민; m-자일렌다이아민; p-자일렌다이아민; 다이(프라이미노 사이클로헥실) 메탄; 헥사메틸렌다이아민; 헵타메틸렌다이아민; 옥타메틸렌다이아민; 데카메틸렌다이아민; 노나메틸렌다이아민; 4,4-다이메틸헵타메틸렌다이아-2,11-다이아미노도데칸; 1,2-비스(3-아미노프로폭시에탄); 2,2-다이메틸프로필렌다이아민; 3-메톡시헥사메틸렌다이아민; 2,5-다이메틸 헥사메틸렌다이아민; 3-메틸헵타메틸렌다이아민; 피페라진; 1,4-다이아미노 사이클로헥산; 1,12-다이아미노 옥타데칸; 2,5-다이아미노-1,3,4-티아디아졸; 2,6-다이아미노안트라퀴논; 9,9'-비스(4-아미노페닐 플로렌); p,p'-4,4-비스(아미노페녹시); 5,5'-다이아미노-2,2'-바이피리딜설파이드; 2,4-다이아미노아이소프로필 벤젠; 및 그의 혼합물이 포함되지만, 이에 제한되는 것은 아니다.

본 발명의 목적을 위해서, 표 1에 폴리이미드 분야에서의 실시와 일치하는, 일반적으로 사용되는 이무수물 III 및 다이아민 IV 중 일부의 약어 및 명칭을 나타낸다.

[표 1]

약어	화학명	화학 구조
PMDA	피로멜리트산 이무수물	 PMDA
BPDA	바이페닐테트라카르복실산 이무수물	 BPDA
ODA	옥시다이아닐린	 ODA
RODA	1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠	 RODA
PDA	1,4-페닐렌다이아민	 PDA

TDI	2,4-톨루엔 다이아이소시아네이트 및 2,6-톨루엔 다이아이소시아네이트	
MDI	메틸렌 다이페닐 4,4'- 다이아이소시아네이트	
BTDA	3,3',4,4'-벤조페논 테트라카르복실산 이무수물	

임의의 적합한 비양성자성 극성 용매를 반응식 (2)에서의 폴리아미산 I의 합성에서 사용할 수 있다. 적합한 유기 용매는 폴리아미산, 및 반응물의 적어도 하나를 위한 용매로서 작용한다. 적합한 용매는 반응물 (이무수물 III 또는 다이아민 IV)에 불활성이다. 일 실시양태에서, 용매는 폴리아미산, 및 이무수물과 다이아민 모두를 위한 용매이다. N,N-다이알킬카르복실아미드 부류의 일반적으로 액체인 유기 용매를 본 발명의 방법에서 용매로서 사용한다. 예시적인 용매에는 N,N-다이메틸포름아미드 및 N,N-다이메틸아세트아미드 (DMAC), N,N-다이에틸포름아미드 (DMF), N,N-다이에틸아세트아미드, N,N-다이메틸메톡시아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈, N-메틸카프로락탐 등이 포함되지만, 이에 제한되는 것은 아니다. 본 발명에서 사용될 수 있는 다른 용매는 다이메틸설폭사이드, 테트라메틸 우레아, 피리딘, 다이메틸설포, 헥사메틸포스포르아미드, 테트라메틸렌 설포,

포름아미드, N-메틸포름아미드, 부티로락톤, 및 N-아세틸-2-피롤리돈이다. 용매는 단독으로, 용매의 조합으로, 또는 빈 용매(poor solvent), 예컨대 벤젠, 벤조니트릴, 다이옥산, 자일렌, 톨루엔, 및 사이클로헥산과의 조합으로 사용될 수 있다.

반응식 (2)로부터 수득된 폴리아믹산 I의 분자량은 몇가지 인자, 예컨대 단량체의 순도, 수분 차단 정도, 용매의 선택, 및 저온 내지 중간 온도의 유지에 좌우된다. 반응 (2)는 175°C 이하, 바람직하게는 75°C 미만의 온도에서 수행할 수 있다. 온도 한계값은 분자량을 제한할 3가지의 가능한 반응으로부터 기인한다: (a) 폴리아미드로의 부분적인 전환, 폴리아믹산 I을 가수분해할 물을 방출함; (b) 100°C 초과에서 폴리아미드 II로의 과도한 전환, 이것은 가수분해 이외에, 반응 매질로부터 저분자량 중합체의 미성숙 침전을 유발할 수 있음; 및 (c) 용매와의 가능한 트랜스아미드화.

본 발명의 방법은 이렇게 수득된 폴리아믹산 섬유를 제1 온도 내지 제2 온도 범위의 온도로 5초 내지 5분 범위 또는 5초 내지 4분, 또는 5초 내지 3분, 또는 5초 내지 30초의 시간 동안 가열하여 폴리아미드 섬유를 형성하는 단계를 포함한다. 제1 온도는 폴리아믹산의 이미드화 온도이다. 본 발명의 목적을 위해서, 소정의 폴리아믹산 섬유를 위한 이미드화 온도는 500°C 미만이며, 이 온도에서는 50°C/분의 가열 속도에서 수행된 열중량 분석법(TGA)에서, % 중량 손실/°C (정밀도 $\pm 0.005\%$ (중량%) 및 $\pm 0.05^\circ\text{C}$)가 1.0 미만, 바람직하게는 0.5 미만으로 감소한다. 제2 온도는 소정의 폴리아믹산 섬유로부터 형성되는 폴리아미드 섬유의 분해 온도이다. 추가로, 본 발명의 목적을 위해서, 폴리아미드 섬유의 분해 온도는 이미드화 온도를 초과하는 온도이며, 이 온도에서는 열중량 분석법(TGA)에서, % 중량 손실/°C (정밀도 $\pm 0.005\%$ (중량%) 및 $\pm 0.05^\circ\text{C}$)가 1.0을 초과하게, 바람직하게는 0.5를 초과하게 증가한다.

본 발명의 실시예에 적합한 일 방법에서, 폴리아믹산 섬유를 이미드화 온도 내지 분해 온도 범위의 온도에서 가열하는 단계 이전에, 폴리아믹산 섬유를 실온 내지 이미드화 온도의 범위의 온도에서 예열한다. 이미드화 온도 미만으로 예열하는 이러한 추가적인 단계는 폴리아믹산 섬유 중에 존재하는 잔류 용매의 느린 제거를 가능하게 하여, 이미드화 온도 이상에서 가열되는 경우의 용매 증기의 급격한 제거 및 고 농축으로 인한 돌발 화재의 가능성을 방지한다.

폴리아믹산 섬유의 폴리아미드 섬유로의 열적 전환 단계는 임의의 적합한 기술을 사용하여, 예컨대 대류 오븐, 진공 오븐, 적외선 오븐 내에서, 공기 중에서 또는 아르곤 또는 질소와 같은 불활성 분위기 중에서 가열하여 수행할 수 있다. 적합한 오븐은 단일 온도로 설정될 수 있거나, 상이한 온도로 설정된 각각의 영역을 갖는 다수의 온도 영역을 가질 수 있다. 실시양태에서, 가열은 배치식 방법으로 수행되는 바와 같이 단계적으로 수행될 수 있다. 다른 실시양태에서, 가열은 연속식 방법으로 수행될 수 있는데, 여기서, 샘플은 온도 구배를 겪을 수 있다. 특정 실시양태에서, 폴리아믹산 섬유를 60°C/분 내지 250°C/초, 또는 250°C/분 내지 250°C/초 범위의 속도로 가열한다.

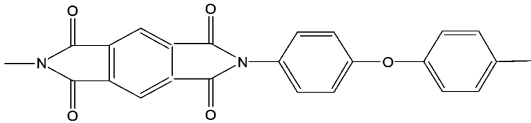
일 실시양태에서, 폴리아믹산 섬유를 상이한 온도로 설정된 각각의 영역을 갖는 다-영역 적외선 오븐 내에서 가열한다. 대안의 실시양태에서, 영역 모두는 동일한 온도로 설정된다. 다른 실시양태에서, 적외선 오븐은 컨베이어 벨트 위와 아래에 추가로 적외선 가열기를 포함한다. 본 발명에서 사용하기에 적합한 적외선 오븐의 추가의 실시양태에서, 각각의 온도 영역은 실온 내지 제4 온도 범위의 온도로 설정되며, 여기서, 제4 온도는 제2 온도보다 150°C 높다. 도 2는 하기에 상세하게 기재된, 예시적인 6개 영역 적외선 오븐의 일부를 도식적으로 예시한다. 각각의 영역의 온도는 특정 폴리아믹산, 노출 시간, 섬유 직경, 방출체(emitter) 대 방출체 거리, 잔류 용매 함량, 퍼지(purge) 공기 온도 및 유동, 섬유 웹 평량 (평량은 제곱미터 당 그램으로 나타낸 재료의 중량임)에 의해서 결정됨을 주목해야 한다. 예를 들어, 종래의 어닐링 범위는 PMDA/ODA에 대해서 400 내지 500°C이지만, BPDA/RODA에 대해서는 대략 200°C이고; 400°C로 가열하면 BPDA/RODA는 분해될 것이다. 또한, 노출 시간을 줄이지만, 적외선 오븐의 온도를 증가시킬 수 있고, 이 반대도 가능하다. 일 실시양태에서, 섬유 웹은 컨베이어 벨트 상에서 오븐을 통과하고, 컨베이어 벨트의 속도에 의해서 설정되는, 5 초 내지 5 분 범위의 총 시간 동안 각각의 영역을 지난다. 다른 실시양태에서, 섬유 웹은 컨베이어 벨트에 의해서 지지되지 않는다.

폴리아믹산 섬유를 제1 온도 내지 제2 온도 범위의 온도에서 가열하는 방법은 하기에 정의된 이미드화도 (DOI)를 적어도 0.51, 바람직하게는 DOI를 적어도 0.54, 가장 바람직하게는 DOI를 적어도 0.57이 되게 한다. 대부분의 환경 하에서, 분석 방법은, 심지어는 오랜 이미드화 시간 이후에도 완전한 이미드화는 좀처럼 달성되지 않는다는 것을 나타낸다. 실시의 목적을 위해서, 완전한 이미드화는, %이미드화 대 시간 곡선의 기울기가 본 발명의 실시자의 필요에 따라서 결정될 일부 선택된 시간 간격에 걸쳐서 0에 도달할 때 성취된다.

일 실시양태에서, 폴리아믹산 섬유는 폴리아믹산 나노섬유를 포함한다. 다른 실시양태에서, 폴리아믹산 나노섬

유는 폴리아미산 나노웹의 형태이다. 본 발명의 실시예에 적합한 방법에서, 폴리아미산을 폴리아미드로 전환시키기 위해서 폴리아미산을 제1 온도 내지 제2 온도 범위의 온도에서 가열하는 단계 이전에, 폴리아미산 나노웹을 캘린더링한다.

폴리아미드는 전형적으로 단량체 단위를 형성하는 축합 반응물의 이름에 의해서 지칭된다. 이 실시예는 본 명세서에 따를 것이다. 따라서, 단량체 단위인 피로멜리트산 이무수물 (PMDA) 및 옥시-디아아닐린 (ODA)으로부터 형성되고, 하기 구조식으로 표현되는 폴리아미드를 PMDA/ODA로 지칭한다.



일 실시양태에서, 폴리아미드 나노웹은 본질적으로 상기에 기재된 방법을 사용하여, 단량체 단위인 피로멜리트산 이무수물 (PMDA) 및 옥시-디아아닐린 (ODA)으로부터 형성된 폴리아미드 나노섬유로 구성된다.

다른 실시양태에서, 본 발명의 폴리아미드 섬유는 80 중량% 초과, 하나 이상의 완전 방향족 폴리아미드, 90 중량% 초과, 하나 이상의 완전 방향족 폴리아미드, 95 중량% 초과, 하나 이상의 완전 방향족 폴리아미드, 99 중량% 초과, 하나 이상의 완전 방향족 폴리아미드, 99.9 중량% 초과, 하나 이상의 완전 방향족 폴리아미드, 또는 100 중량%의 하나 이상의 완전 방향족 폴리아미드를 포함한다. 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "완전 방향족 폴리아미드"는 구체적으로 1500 cm^{-1} 에서의 p-치환된 C-H 적외선 흡광도에 대한 1375 cm^{-1} 에서의 이미드 C-N 적외선 흡광도의 비율이 0.51을 초과하는 폴리아미드를 지칭하며, 여기서, 중합체 골격에서 인접한 페닐 고리 간의 연결의 적어도 95%가 공유 결합 또는 에테르 연결에 의해서 달성된다. 연결의 25% 이하, 바람직하게는 20% 이하, 가장 바람직하게는 10% 이하는 지방족 탄소, 설파이드, 설펜, 포스파이드, 또는 포스폰 관능기 또는 이들의 조합에 의해서 달성될 수 있다. 중합체 골격을 구성하는 방향족 고리의 5% 이하는 지방족 탄소, 설파이드, 설펜, 포스파이드, 또는 포스폰의 고리 치환체를 가질 수 있다. 바람직하게는, 본 발명에서 사용하기에 적합한 완전 방향족 폴리아미드는 지방족 탄소, 설파이드, 설펜, 포스파이드, 또는 포스폰을 함유하지 않는다.

실시예

시험 방법

이미드화도 (DOI)의 측정

소정의 샘플의 적외선 스펙트럼을 측정하였고, 1500 cm^{-1} 에서의 p-치환된 C-H 흡광도에 대한 1375 cm^{-1} 에서의 이미드 C-N 흡광도의 비율을 계산하였다. 이 비율을 이미드화도 (DOI)로 하였다. 최대 이미드화를 성취하는데 필요하다고 생각되는 시간을 상당히 초과하는 시간 동안 이미드화 조건에 적용된 PMDA/ODA 폴리아미산 나노웹은 DOI가 0.57을 나타내는 것을 발견하였다. 비교를 위해서, PMDA/ODA 필름 샘플은 DOI가 0.65였다. 이러한 차이는 샘플 효과, 예컨대 필름에는 존재하지 않는 나노섬유에서의 배향에 기인할 수 있다.

본 발명의 목적을 위해서, 완전 이미드화 나노웹은 1375/1500 cm^{-1} 피크 비율 (DOI)이 0.51을 초과하는 것이다.

본 발명의 폴리아미드 나노웹을 니콜렛 마그나(Nicolet Magna) 560 FTIR (써모피셔 사이언티픽(ThermoFisher Scientific)) 상의 두라샘플(DuraSample) IR (ASI 어플라이드 시스템즈(ASI Applied Systems)) 약세사리를 사용하여 ATR-IR에 의해서 분석하였다. 4000 내지 600 cm^{-1} 로부터의 스펙트럼을 수집하였고, ATR 효과 (투과 깊이 대 주파수)에 대해서 수정하였다.

결정화도 지수(Crystallinity Index) 방법

본 명세서에서 사용된 바와 같이, 파라미터 "결정화도 지수"는 광각 X-선 회절 (Wide-Angle X-ray Diffraction, WAXD)로부터 측정된 상대적인 결정화도 파라미터를 지칭한다. 구리 방사선을 사용하여, 포물선 X-선 거울(Parabolic X-ray Mirror) 및 평행한 플레이트 콜리메이터(Parallel Plate Collimator)가 장착된 PAN알리티컬 엑스퍼트(PANalytical X'Pert) MPD로 X-선 회절 데이터를 수집하였다. 얇은 필름을 총 두께가 대략 0.7 mm이도록 적층하여 전파(transmission) 기하학적 구조에 대한 샘플을 제조하였다. 증분 크기 0.1도로 3 내지 45도의 2 θ -범위에 걸쳐서 데이터를 수집하였다. 0.1 회전/초의 속도에서 전파 측에 대해서 회전하는 샘플

을 사용하여, 데이터 지점 당 카운트 시간은 최소 10 초였다.

이렇게 생성된 WAXD 스캔은 하기 3가지 기여로 구성되었다: 1) 배경 신호; 2) 정렬된(ordered) 비정질 구역으로부터의 산란; 및 3) 결정질 구역으로부터의 산란. 다항식(polynomial) 배경을 회절 데이터의 기준선에 맞췄다. 배경 함수는 $2-\theta$ 회절각 변수에서 3차 다항식으로 선택되었다. 이어서, 배경 제외 데이터는 정렬된 비정질 또는 결정질 성분을 나타내는 일련의 가우시안(Gaussian) 피크로 피팅된 최소 제곱법이었다. 동일한 조성이지만, 결정화도가 매우 상이한 다수의 샘플로 경험된 바에 기초하여, 어느 피크가 결정질 구역을 나타내는지를 결정하였다. 배경을 제외한 전체 스캔 곡선 아래의 적분값에 대한 이렇게 선택된 결정질 피크 아래의 적분값의 비율이 결정화도 지수였다.

표 2에 나타난 피크는 PMDA-ODA 폴리이미드에 대해서 수득하였다.

결정질 상의 일부로 간주되어야 하는 충분히 뾰족한 피크의 측정이 다소 임의적이기 때문에, 샘플의 절대 결정질 함량은 여전히 알지 못한다. 그러나, 이러한 방식으로 측정된 결정화도 지수는 동일한 중합체 유형의 2종의 중합체의 상대적인 결정화도 지수를 비교하는 것을 가능하게 한다.

[표 2]

WAXD (2- θ 각도)
11.496
15.059
16.828
22.309

점도 측정

RV/HA/HB-5 또는 -6 스피들(spindle)이 장착된 브룩필드 엔지니어링(Brookfield Engineering) HADV-II+ 프로그램머블 점도계(Programmable Viscometer)를 사용하여 용액 점도를 측정하고, NIST 추적가능한 실리콘 유체를 사용하여 보정하였다. 액체 수준이 스피들을 잠기게 할 때까지, 스피들을 실온에서 중합체 용액에 담겼다. 10 내지 20% 공칭 토크를 생성하도록 설정된 RPM으로 모터를 켜다. 40 내지 70 포아즈(poise)의 용액의 경우, RV/HA/HB-5 스피들로는 10 내지 20 rpm이 적절하고, RV/HA/HB-6 스피들에 대해서는 20 rpm이 적절함을 발견하였다.

섬유 크기 측정

하기 방법을 사용하여 섬유 직경을 측정하였다.

1. 나노웹 표면의 하나 이상의 SEM (주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscope)) 이미지를 20 내지 60개의 측정가능한 섬유를 포함하는 배율에서 찍었다.
2. 육안 관찰로 보이는 각각의 이미지 상의 세 지점을 선택하여 나노웹의 평균 외향을 나타내었다.
3. 이미지 분석 소프트웨어를 사용하여 60 내지 180개 섬유의 섬유 직경을 측정하였고, 선택된 면적으로부터 평균값을 계산하였다.

중합체 제조

폴리(아믹산) 용액 1 (PAA-1)

379 L (100 갤론(Gallon))의 교반되는 스테인레스강 반응기 내에서 PMDA (듀폰 미쯔비시 가스 엘티디.(DuPont Mitsubishi Gas Ltd.)) 34.10 kg을 DMF (듀폰(DuPont)) 234.33 kg 중에서 4,4-ODA (와카야마 세이카(Wakayama Seika)) 32.19 kg 및 프탈산 무수물 (알드리치 케미컬(Aldrich Chemical)) 1.30 kg과 배합하였다. 먼저 ODA를 DMF에 첨가하고, 이어서 PMDA를 첨가하고, 마지막으로 프탈산 무수물을 첨가하여, 30시간 동안 실온에서 교반하면서, 이들을 혼합하고, 반응시켜서 폴리아믹산을 형성하였다. 생성된 폴리아믹산은 실온 용액 점도가 68 포아즈였다.

유사한 절차를 사용하여 다른 두개의 폴리아믹산 용액, PAA-2 및 PAA3을 형성하였다. 표 3에 사용된 반응물, 이들의 몰비, 각각의 폴리아믹산 용액의 중량% 고체, 및 점도를 요약한다.

[표 3]

샘플 #	단량체 (몰비)			폴리아미산 용액		
	PMDA	ODA	프탈산 무수물	용매	중합체 중량%	점도 (포아즈)
PAA-1	0.97	1.0	0.06	DMF	22.4	68
PAA-2	0.98	1.0	0.04	DMF	23.7	72
PAA-3	0.97	1.0	0.06	DMF	23.5	67

나노웹 제조

장치

전기블로잉을 도입하여 얇은 섬유의 전기방사에서의 생산성 문제를 극복하였다. 전기블로잉에서, 섬유가 방사될 때 난류 공기 흐름을 섬유로 향하게 해서, 목적하는 표면 상에 블로잉된 중합체 섬유의 "클라우드(cloud)"를 형성할 뿐만 아니라 정전기적으로 모이게 한다. 블로잉 및 정전기력의 조합이 시스템의 생산성을 크게 증가시킨다. 전기블로잉은 미국 특허 출원 공개 제20050067732호에 상세하게 기재되어 있다.

전기블로잉에 의해서, 상기에 제조된 폴리아미산 용액으로부터 나노웹을 제조하였다. 도 1은 적합한 전기블로잉 장치의 일 실시양태를 도시한다. 수동으로 주사기 (도시되지 않음)를 사용하여 중합체 용액을 250 ml 호크 실린더(Hoke cylinder) (100)에 넣었다. 가압 질소 공급기 (101)를 사용하여 용액을 각각 직경이 0.38 mm이고, 길이가 3.8 mm이고, 1 cm 이격되어 배열되고, 방사구(spinneret)의 중심에 있는 3개의 노즐을 갖는 10 cm의 넓은 방사구 (102)로 전달하였다. 가열된 압축 공기 (108)를 방사구에 공급하고, 슬롯 (106)을 통해서 배출하였다. 섬유 (103) 모두를 공기에 의해서 블로잉하고, DC 전압 전위에 의해서, 배터리로 작동되는 와인드업 (battery operated windup) (113)에 대한 접지 접속부를 유지하는 금속성 플레이트 수집기 (110)에 모이게 하였다. 스크림 재료 (114)의 롤을 플레이트 수집기의 단부에 장착하였다. 대안적인 구성에서, 금속성 플레이트 수집기 (110), 배터리로 작동되는 와인드업 (113), 및 스크림 재료 (114)를 제거하고, 접지부에 연결된 회전식 드럼 수집기 (도시되지 않음)로 교체하였다. 가열된 가압 공기 (115)를 또한 전체 방사 장치를 포함하는 렉시클라스(Plexiglas)® 인클로저(enclosure) (107)로 블로잉하였다. 배기 블로우어(exhaust blower) (116)를 사용하여 인클로저 내부에서 대기 압력을 유지시키고, 모든 증발된 용매를 제거하였다.

나노웹 제조

나노웹 #3 (NW - 1)

60 cc의 PAA - 1을 수동으로 도 1에 도시된 장치에 충전하였다. 노즐 (104)로부터 금속성 플레이트 수집기 (110)까지의 거리는 35.6 cm이고, 인가된 노즐과 벨트 사이의 전위차는 110 kV였다. 용액 방출 압력은 393 kPa (57 psig)였고, 공정 기체 유동은 23°C의 온도에서 0.425 m³/분 (15 cfm)이었다. 보조(auxiliary) 공기 공급기 (115)를 55°C로 가열하고, 0.283 m³/분 (10 삼제곱피트/분)의 유속에서 섬유 방사 챔버 (107) 내로 블로잉하였다. 나노웹 구조물을 회전식 드럼 수집기 상에서 수집하였다.

나노웹 #2-6 (NW 2-5)

NW-1을 제조하는데 사용된 장비 및 절차를 사용하여, PAA-2 내지 PAA-6을 나노웹 제조에서 사용하였다. NW-1 내지 NW-6을 제조하는데 사용되는 구체적인 조건을 표 18에 요약한다.

이어서, 나노웹을 BF 퍼킨스 캘린더(Perkins calender) 상에서 표 4에 표시된 압력 (파운드/선형 인치) 및 실온에서, 단단한 강철 롤과 면으로 피복된 롤 사이에서 캘린더링하였다.

[표 4]

샘플 #	중합체 용액	용액 온도, °C	용액 공급 압력, kPa (psi)	공정 기체 온도, °C	공정 기체 유동, m ³ /분 (cfm)	보조 공기 온도, °C	보조 공기 유동, m ³ /분 (cfm)	캘린더 압력, kN/m (pli)
NW-1	PAA-1	26	393 (57)	23	0.425 (15)	55	0.283 (10)	2181 (1245)
NW-2	PAA-1	27	517 (75)	24	0.481 (17)	75	0.283 (10)	2181 (1245)
NW-3	PAA-2	25	621 (90)	22	0.510 (18)	110	0.283 (10)	2181 (1245)
NW-4	PAA-3	30	896 (130)	24	0.510 (18)	130	0.283 (10)	1454 (830)
NW-5	PAA-3	30	896 (130)	24	0.510 (18)	130	0.283 (10)	1454 (830)

폴리이미드 나노웹 제조

이어서, 동일한 패널이 나노웹의 위와 아래에 위치하도록 배열되고, 방출체 대 방출체 거리가 22.9 cm (9 인치)인 가열 패널을 갖는 글렌로 라드플레인(Glenro Radplane)® 적외선 오븐을 통과시켜서, 캘린더링된 폴리아믹산 나노웹(NW-1 내지 NW-5)을 가열하였다. 도 2는 적외선 오븐 (200)의 일부의 도식 예시를 나타낸다. 오븐 인클로저 (222)는 각각 3개의 분리 온도 영역으로 분할된 4개의 가열 패널 (223)을 포함하였다. 나노웹 (221) 위와 아래의 온도가 동일하도록 패널 (223)에서 서로에 대면하는 영역을 제어하여, 오븐 (200) 내에서 총 6개의 온도 영역을 생성하였다. 오븐 (200) 내의 총 가열 길이는 121.9 cm (48 인치)였다. 오븐 (200)은 또한 도 2에 도시된 바와 같이 나노웹 (221)을 위한 임의적인 지지 매체 (225)를 가졌다. 나노웹 NW-1 및 NW-2는 스크림 또는 지지 재료로서 나노웹과 함께 이동하는 제직 섬유유리 직물 (225)에 의해서 오븐 내에서 지지되었다. 나노웹 NW-3, NW-4, 및 NW-5는 지지되지 않았다. 적외선 오븐 (200)은 또한 배기 시스템을 가져서 용매 증기가 실험 장비로 들어오는 것을 방지한다. 실온 공기는 입구를 통해서 들어오고, 오븐 (200)의 개구부로 나가고, 플레넘(plenum) (224)을 통해서 배기된다. 각각의 온도 영역 내의 방출체의 온도 및 오븐 (200)을 통과하는 나노웹의 총 체류 시간을 표 5에 요약한다. 나노웹의 온도는 측정하지 않았다.

[표 5]

이미드화 및 어닐링 조건								
실시예	폴리아믹산 나노웹	영역 1 온도, °C	영역 2 온도, °C	영역 3 온도, °C	영역 4 온도, °C	영역 5 온도, °C	영역 6 온도, °C	체류 시간, 초
PI-NW-1	NW-1	400	500	550	606	650	650	6
PI-NW-2	NW-2	400	400	450	500	550	550	16
PI-NW-3	NW-3	400	500	550	606	650	650	16
PI-NW-4	NW-4	400	500	550	606	650	650	35
PI-NW-5	NW-5	400	500	550	606	650	650	16

가열 이후에, 샘플을 나노웹으로부터 절단하고, 상기에 기재된 시험 방법에 따라서 이미드화도 및 결정화도에 대해서 분석하였다. 이미드화도 및 결정화도에서 임의의 변동이 있을 경우, PI-NW 1.1, 1.2, 및 3.1로부터 다수의 샘플을 취하여 측정하였다. 이것은 특히 섬유유리 지지 웹을 사용하여 가공된 실시예에서 특히 중요하였다. 이 경우, 다수의 샘플을 취한것 이외에, 장치 내에서 위 또는 아래로 대면하는 샘플을 사용하여 분석을 수행하였다. "상부"로서 언급되는 것은 가공 동안 섬유유리 지지체로부터 떨어져서 대면하는 표면을 사용하여 분석된 샘플이었고, "하부"로서 언급되는 것은 오븐 내에서 지지체를 접촉한 표면을 사용하여 분석된 것이었다. 평량은 그램/제곱미터로 표현되는 나노웹의 중량이다. 주사 전자 현미경 이미지를 관찰하고, 이미지 분석 소프트웨어를 사용하여 100개 섬유의 직경을 산출함으로써 평균 섬유 직경을 측정하였다. 결과를 하기에 나타낸 바와 같은 표 6에 요약한다.

[표 6]

실시예	이미드화/어닐링 시간, 초	샘플	DOI, IR 피크 비율	결정화도 지수	평균, g/m ²	평균 섬유 직경, nm
PI-NW-1	6	A 상부	0.58	0.35	측정하지 않음	665
		B 상부	0.57	0.43		
		C 상부	0.58	0.39		
		A 하부	0.59	0.43		
		B 하부	0.53	0.33		
		C 하부	0.59	0.40		
PI-NW-2	16	A 상부	0.60	0.29	12.2	910
		B 상부	0.60	0.31		
		C 상부	0.61	0.32		
		A 하부	0.61	0.24		
		B 하부	0.59	0.28		
		C 하부	0.59	0.32		
PI-NW-3	16	A	0.59	0.31	10.3	876
PI-NW-4	35	A	0.59	0.44	12.8	1077
		B	0.59	0.29		
PI-NW-5	6	A	0.57	0.38	14.4	1077

상기에 기재된 신속한 가열 방법 동안 나노웹 온도를 직접 측정할 수는 없지만, 이것은 대류 손실 및 불완전한 적외선 흡수로 인해서 적외선 방출체의 온도 미만이라고 예측하는 것이 타당하다.

표 6은, 6초의 동일한 시간 동안 이미드화할 경우, PI-NW-5 (DOI 0.57) (직경 1077 nm)는 PI-NW-1 (DOI 0.53 내지 0.59 범위) (660 nm 직경)과 유사한 정도로 이미드화될 수 있음을 나타낸다. 추가로, 마이크로미터 미만 및 마이크로미터 크기의 섬유는 초 단위 정도의 매우 짧은 시간에서 이미드화될 수 있다. 예를 들어, 평균 섬유 직경이 1077 nm인 PI-NW-5는 2 내지 3 마이크로미터만큼 큰 섬유 및 100 nm 만큼 작은 섬유를 소량 갖는 섬유 크기의 분포를 가짐에도 불구하고, PI-NW-5는 6초의 매우 짧은 시간에 완전히 이미드화될 수 있다.

더 긴 가열 시간을 사용하는 비교예 AA 및 BB

PMDA 0.98 몰, ODA 1 몰, 및 프탈산 무수물 0.04 몰을 사용하여 DMF 중의 PMDA, ODA, 및 프탈산 무수물의 폴리 아믹산 용액을 형성하였다. 22 중량% 고체를 갖는 폴리아믹산 용액을 하기 표 21에 기재된 조건에 따라서 도 1의 장치를 사용하여 나노웹으로 방사하였다.

[표 7]

샘플 #	용액 온도, °C	용액 공급 압력, kPa (psi)	공정 기체 온도, °C	공정 기체 유동, m ³ /분 (cfm)	보조 공기 온도, °C	보조 공기 유동, m ³ /분 (cfm)	캘린더 압력, kN/m (pli)
NW-AA	24	621 (90)	25	0.481 (17)	102	0.396 (14)	2189 (1250)
NW-BB	23	345 (50)	25	0.481 (17)	80	0.396 (14)	2628 (1500)

나노웹 NW-AA 및 NW-BB를 핸드 시트로 절단하고, 캘린더링하였다. 핸드 시트를 표 7에 기재된 시간 동안 표 7에 기재된 온도로 설정된 대류 오븐에 넣었다. 오븐이 설정 온도까지 가열되기 때문에, 다양한 온도에서 샘플을 대류 오븐으로부터 제거하였다. 이어서, 이미드화도를 상기에 기재된 바와 같이 측정하였다.

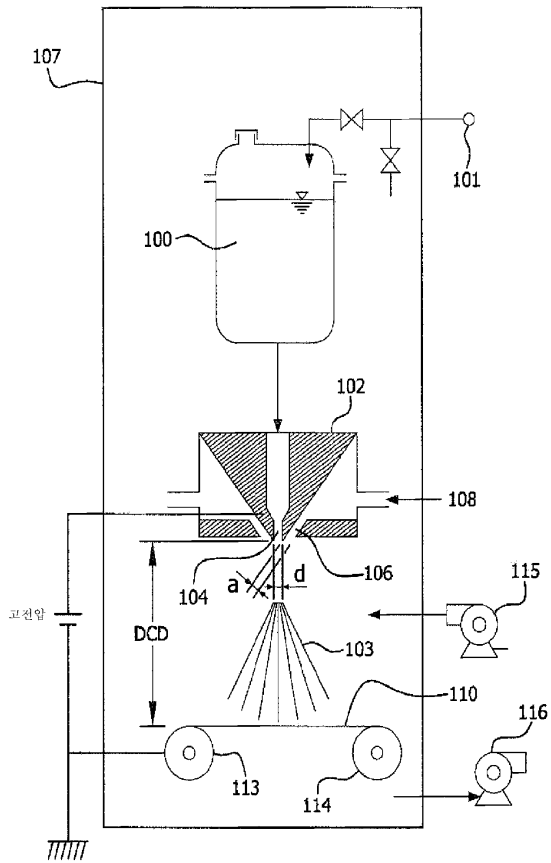
[표 7]

샘플	열적 이미드화 절차	DOI, 피크의 비율
NW-AA-a	200℃, 2 분 동안; 350℃, 4 분 동안	0.55
NW-AA-b	200℃, 2 분 동안; 350℃, 4 분 동안; 400℃, 2 분 동안	0.57
NW-AA-c	200℃, 2 분 동안; 350℃, 2 분 동안; 450℃, 2 분 동안	0.57
NW-AA-d	200℃, 2 분 동안; 500℃, 2 분 동안; 450℃, 2 분 동안;	0.57
NW-BB-a	175℃로 램핑(ramping), 30 분 동안 유지; 475℃로 램핑, 30 분 동안 유지 (총 시간: 79 분)	0.56
NW-BB-b	475℃, 30 분 동안	0.62
NW-BB-c	175℃로 램핑, 30 분 동안 유지; 350℃로 램핑, 30 분 동안 유지	0.55
NW-BB-d	350℃, 30 분	0.55

이들 비교예는, 긴 가열 시간에서, 또한 다양한 가열 단계에 대해서, 이미드화도에서 일부 변화가 존재한다는 것을 나타낸다. 실시예 NW-BB-a와 NW-BB-b의 비교는, 두 샘플이 475℃에서 30분 동안 유지되었지만, 샘플 NW-BB-a (유지 전에 그 온도로 램핑함)는, 샘플 NW-BB-b (온도 램핑 없이 바로 475℃에서 대류 오븐에 놓음) 보다 이미드화도가 낮은 것으로 측정되었다는 것을 나타낸다. 이들 결과를 사용할 때, 본 발명자들은 실시의 목적을 위해서, 1375 cm⁻¹에서의 피크/1500 cm⁻¹에서의 피크의 비율이 0.51 (이것은 0.57의 90%임)을 초과하는 폴리이미드 나노웹의 임의의 적외선 분석은 완전히 이미드화된 것으로 간주될 수 있다고 언급할 수 있다.

도면

도면1



도면2

