

# 폴리이미드의 구조에 따른 방향족 PBI/PI 블렌드의 상용성 및 상호작용의 세기

안 태 광

대전과학기술대학교 공업화학부

(1997년 9월 22일 접수, 1998년 2월 23일 채택)

## Miscibility and Specific Intermolecular Interaction Strength of PBI/PI Blends Depending on Polyimide Structures

Tae-Kwang Ahn

Dept. of Ind. & Eng. Chemistry, Hyejeon Junior College, Chungnam-do 350-800, Korea

(Received September 22, 1997, Accepted February 23, 1998)

**요 약 :** 네 종류의 폴리아미드(PAA)은 서로 다른 구조의 디아민들인 3,3'-diaminodiphenyl sulfone(3,3'-DDSO<sub>2</sub>), 4,4'-diaminodiphenyl sulfone(4,4'-DDSO<sub>2</sub>), 4,4'-methylene dianiline(4,4'-MDA) 및 4,4'-oxydianiline(4,4'-ODA)와 디안하이드라이드인 3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride(BTDA)를 용매인 DMAc를 이용하여 합성되었다. 이들의 폴리아미드(PAA)를 이용하여 poly[2,2-(m-phenylene)-5,5'-bibenzimidazole](PBI)와 용액 블렌딩하여 Blend-I, II, III, 그리고 IV로 칭하였으며, 이에 대한 시료를 필름이나 분말로 제조한 PBI/PAA 시스템을 예상된 T<sub>g</sub>보다 높은 온도에서 열경화시켜 PBI/PI 블렌드로 전환시킨 후 PI 합성시 사용된 디아민의 분자구조 변화에 따른 블렌드의 상용성과 그 상호작용의 상대적인 세기를 살폈다. 이로 부터 본 연구에서 이용된 네 개의 블렌드들은 상용성을 보였으며, 이들 상용성을 가져다주는 상호작용의 세기는 Blend-III와 Blend-IV가 Blend-I와 Blend-II보다 큼을 보였다. 이와 같이 블렌드에 사용된 PI의 구조변화에 따라 상호작용이 다른 것은 PI합성시에 사용된 디아민의 구조에서 페닐링 사이에 존재하는 linkage인 O나 CH<sub>2</sub>보다는 SO<sub>2</sub>가 존재할 때 블렌드를 이루는 두 고분자사이의 상호작용인 수소결합력을 약화시키는 spacer로 작용하였다고 판단된다.

**Abstract :** Four kinds of polyamicacids(PAAs) were prepared by the condensation reaction of four diamines with different linkages, 3,3'-diaminodiphenyl sulfone(3,3'-DDSO<sub>2</sub>), 4,4'-diaminodiphenyl sulfone(4,4'-DDSO<sub>2</sub>), 4,4'-methylene dianiline (4,4'-MDA), and 4,4'-oxydianiline(4,4'-ODA), and dianhydride, 3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride(BTDA) using the solvent, dimethylacetamide(DMAc). These four PAAs were blended with poly[2,2-(m-phenylene)-5,5'-bibenzimidazole](PBI) from the solution blending. Then called as Blend-I, II, III, and IV, respectively. Cast films or precipitated powders of the PBI/PAA blends were cured at a higher temperature than expected T<sub>g</sub> to transform into PBI/PIs blends. Miscibility, specific intermolecular interaction for miscibility and their relative strength as a function of polyimide chemical structure with different four diamines in the PBI/PI systems were investigated. Four blends used in this study were all miscible, and the specific intermolecular interactions existing in these blends was thought to be the hydrogen bonding between the N-H of PBI and the C=O of PIs. The hydrogen bonding in the blends were shown to be stronger in the Blend-III and IV than in the Blend-I and II. It is speculated that the differences of hydrogen bonding strength of PBI/PI blends are dependent upon chemical structures of PIs, that is, PIs consisting of SO<sub>2</sub> group have a weaker hydrogen bonding strength than those of O or CH<sub>2</sub> group because the former has a larger spacer than the latter.

### 1. 서 론

방향족 디안하이드라이드와 디아민으로부터 합성된 폴리이미드는 우수한 열 안정성, 산화 안정성, 기계적 특성 및 내약품성을 지니고 있기 때문에 [1] 전기, 전자, 항공 우주산업 및 포장 산업 등의 유리나 금속 대체 신소재로서 각광을 받고 있다 [2]. 예로서, 미국의 NASA나 미공군연구소에서는 비행기의 내장재료 [3], IBM이나 AT&T Bell 연구소 등에서는 컴퓨터나 반도체 산업용 소재로 사용하기 위하여 수년간 연구를 계속하고 있다 [4]. 또한 방향족 폴리벤즈이미다졸은 Celanese사에서 제조되고 있는 신소재로서 높은 열 안정성, 난연성, 내약품성 및 우수한 기계적 특성을 가지고 있기 때문에 소방 의류, 우주선의 승무원 의류 및 그 외에 내열성, 내약품성 등이 요구되는 산업에 응용되고 있으며, 앞으로 고온 접착제, 이온교환 수지 및 흡수용 비즈 등으로의 응용연구가 진행되고 있다 [5]. 이와 같이 우수한 물성을 갖는 두 고분자가 블렌드를

이룸으로써 원래의 순수 고분자들보다 공정상의 용이성과 경제성 및 물성의 향상을 도모하기 위하여 몇 가지 상품화된 수지의 PBI/PI 블렌드가 최근 연구되어 지면서 이들에 대한 상용성 여부를 조사하거나, 상용성을 가져오는 두 고분자사이에서의 상호작용 등의 연구가 진행되어 왔다. 이들 연구에 의하면 이들 블렌드는 일반적으로 상용성을 갖으며 상용성에 영향을 주는 인자는 두 고분자사이의 카보닐기와 N-H기사이의 수소결합에 기인한다고 보고되고 있다 [6-11]. 위에서 언급한 기존의 연구보고는 상품화된 특정 폴리아미드를 사용하였기 때문에 폴리이미드의 화학구조면에서 한계가 있었을 뿐만 아니라 상용성에 영향을 주는 상호작용이 무엇인지에 대해서만 연구되었었다.

본 연구에서는 방향족 PBI와 PI의 블렌드에 있어서 폴리이미드의 합성에 사용된 디아민의 여러 분자구조에 따른 상용성 및 상용성을 가져다 주는 분자간의 상호작용에 대한 상대적인 크기를 규명해 보고자 하였다. 블렌드에서 상용성을 가져다 주는 상호작용의

세기는 크게 세 가지 방법으로 조사하였는데, 그 첫째로  $T_g$ -블렌드 조성 그림에서 Fox식에 의해 예상된 값과 실험으로 얻은 값사이의 면적을 조사하였고, 둘째로 아래의 Gordon-Taylor식[16]에서 (식 1)  $\kappa$ 에 관해 정리하여 식 (2)에 나타내고 정리하면 식 (3)과 같이 표현되며, 이 식으로부터  $W_2/W_1(T_{g2}-T_g)$ 와  $T_g$ 를 plot하였을 때의 기울기가  $\kappa$  값인 상호작용인자가 얻어진다. 여기서  $\kappa$ 는 interaction parameter를,  $T_g$ 는 블렌드의 유리전이온도, 그리고,  $T_{g1}$ 는 각각 성분 고분자의 유리전이온도를 가리킨다. 마지막으로 두 고분자사이에 존재하는 관능기인 N-H와 C=O기의 주파수 이동 정도로 그 상호작용의 세기를

$$T_g = \frac{W_1 T_{g1} + \kappa W_2 T_{g2}}{W_1 + \kappa W_2} \quad (1)$$

$$\kappa (T_{g2} - T_g) = \frac{W_1}{W_2} (T_g - T_{g1}) \quad (2)$$

$$\kappa = \frac{1}{\frac{W_2}{W_1} (T_{g2} - T_g)} (T_g - T_{g1}) \quad (3)$$

조사하였다. 특히 본 연구는 폴리이미드의 구조가 다양하게 설계될 수 있고 그에 따른 블렌드를 제조하였을 때 그 구조변화에 따른 상용성의 한계를 규명하고자 계속적으로 연구를 진행하고 있다.

합성된 폴리이미드는 용매에 대해 난용 또는 불용성 때문에 폴리믹산(PAA)을 이용하여 PBI와 용액 블렌딩한 후 이를 열경화시켜 PBI/PI 시스템으로 전환시켰다. 합성된 폴리이미드의 단량체로는 디안하이드라이드로써 페닐링사에 카보닐기가 존재하는 BTDA를 사용하였고, 네 개의 서로 다른 디아민인 3,3'-DDSO<sub>2</sub>, 4,4'-DDSO<sub>2</sub>, 4,4'-MDA, 4,4'-ODA를 용매인 DMAc를 사용하여 폴리믹산을 합성하고[12] PBI와 용액 블렌딩하여 PBI/PAA 블렌드의 분말 및 필름을 제조하여 PBI/PAA를 Fox식에 의하여 계산한 유리전이온도보다 높은 온도에서 열경화시켜 PBI/PI 시스템으로 전환시킨 후 완전히 이미드화 반응이 일어난 것을 확인한 후 블렌드 시스템별로 상용성, 상용성에 영향을 주는 상호작용 및 그들의 상대적인 세기를 DSC, DMTA, 그리고 FTIR을 이용하여 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 재료 및 시약

PBI는 Celanese사의 poly[2,2(m-phenylene)-5,5'-bibenzimidazole]을 분말 상태로 사용하였으며, 폴리이미드 합성에 사용한 단량체는 디안하이드라이드인 3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride(BTDA)이며, 디아민은 3,3'-diaminodiphenyl sulfone(3,3'-DDSO<sub>2</sub>), 4,4'-diaminodiphenyl sulfone(4,4'-DDSO<sub>2</sub>), 4,4'-oxydianiline(4,4'-ODA)은 Chriskev Co., (Kansas City, USA)로부터 구입하였으며, 4,4'-methylene dianiline(4,4'-MDA)는 일본의 Hodogaya Co. 제품을 사용하였고, 용매는 N,N-Dimethylacetamide(DMAc)를 사용하였다. 이 연구에 사용된 고분자, PBI와 PI 합성에 사용된 단량체들의 구조식을 Fig. 1에 나타내었다.

### 2.2. 폴리이미드의 합성

디안하이드라이드인 BTDA와 네 개의 서로 다른 구조를 가지고 있는 디아민인 3,3'-DDSO<sub>2</sub>, 4,4'-DDSO<sub>2</sub>, 4,4'-MDA, 그리고 4,4'-ODA를 각각 사용하여 양론비로 용매인 DMAc에 15 wt% 용액으로 제조하여 24시간 동안 교반 반응시켜 폴리믹산(PAA)을 제조하였다. 그 후 폴리믹산 용액을 비용매인 증류수에 침전시켜 미반응 단량체 및 불순물을 제거한 후 여과하여 이미드화가 일어

나지 않도록 60°C에서 충분한 시간 동안 진공 건조기에서 완전히 수분을 제거한 후 용매인 DMAc에 녹여 필름이나 분말 상태의 시료를 얻어 열경화시켜 폴리이미드를 얻었다. 이들 합성된 네 개의 폴리이미드 구조식을 Fig. 2에 나타내었다.

### 2.3. 블렌드 시료 제조

PBI는 고압 반응기(40 psi)를 이용하여 DMAc를 용매로 225°C에서 30분동안 가열·용해시켜 PBI 용액을 제조하였다. 또한 이 연구로부터 합성된 PI의 경우 완전히 이미드화된 PI들은 유기 용매에 난용성을 보여 일관된 블렌드로 제조할 수 없으므로 이미드화 제 1 단계에서 합성된 PAA과 PBI를 무게 조성별로 혼합하여 3시간 동안 교반시킨 후 필름 및 분말 상태의 시료로 제조하였다. 이들은 PBI/PAA 블렌드이기 때문에 PBI/PI 상태로 경화시키기 위하여 블렌드계에서의  $T_g$ 를 예측할 때 사용하는 Fox식으로부터 계산된 값들보다 50°C 높은 온도에서 경화시켰다. 이들 블렌드들은 PBI/BTDA + 3,3'-DDSO<sub>2</sub>(Blend-I), PBI/BTDA + 4,4'-DDSO<sub>2</sub>(Blend-II), PBI/BTDA + 4,4'-MDA(Blend-III) 그리고 PBI/BTDA + 4,4'-ODA(Blend-IV)로써 이하에서는 Blend-I, II, III, 그리고 IV로 칭한다. 또한 블렌드 시료의 조성비는 PAA에서 PI로의 경화시에 미량의 수분이 탈수되는 현상이 있으나 편의상 PBI/PAA의 조성비를 PBI/PI 블렌드 조성비로 사용하기로 한다.

사용 목적에 따라 필름의 두께를 달리하였는데, DMTA 연구를 위하여는 100~200  $\mu$ m, DSC 분석을 위해서는 50~80  $\mu$ m, FTIR 연구를 위해서 Beer-Lambert 법칙[13]이 적용되는 흡수 범위에 있도록 충분히 얇은 필름(수  $\mu$ m)으로 성형하였다. 그 후 성형된 필름들을 항온조내에서 70~80°C로 온도를 유지시키면서 증류수로 3일 동안 세척한 후 습기를 제거하고 나서 진공 건조기를 이용하여 10 mmHg 하에서 200°C로 올린 후 2~3 일간 건조하여 시료 내의 잔존 용매를 제거하였고, 계속하여 동일한 건조기내에 시료를 넣은 후 질소를 채워 재차 건조시켰다.

### 2.4. 기기 분석

시차주사열분석(DSC) 실험은 질소 분위기 하에서 Perkin-Elmer DSC-7을 사용하였으며 20°C/min으로 가열하여 450°C까지 주사후 그 온도에서 10분간 어닐링시킨 후 200°C/min으로 급냉하여 동일한 승온속도로 450°C까지 재차 주사시켰다. 이때 사용한 시료의 양은 5~20 mg을 사용하여 측정하였다. 재연성을 보기 위하여 각각의 블렌드 조성에 대해서 5회 이상의 실험을 실시하였다. 본 연구에서 고분자 블렌드의 상용성을 연구하는데 있어서의 유리전이온도는 잔존하고 있는 저분자량의 용매나 함수로 인한 수분의 영향으로 인한  $T_g$ 의 저하를 우려하여 2차 주사로부터 얻은 값으로 정하였다.

Dynamic Mechanical Thermal Analyzer(DMTA)은 Polymer Lab.사의 DMTA MK-III를 사용하여 인장 모드를 이용하여 5°C/min, 5Hz, 1%의 변형율을 가하면서 분석하였으며 이때의 필름의 두께는 100~200  $\mu$ m 범위 내로 하였다. 재현성을 검토하기 위하여 블렌드 조성에 대해 5회 이상 실시하여 2차 주사로부터 얻은  $\tan \delta$  피크온도를 유리전이온도로 하였다.

폴리이미드의 합성과 블렌드를 이루는 두 고분자들의 관능기들(N-H와 C=O)의 분광학적 특성을 연구하기 위하여 Fourier-Transform Infrared(FTIR) Spectroscopy는 Brukers IFS-48 Series를 사용하여 해상도 2 $\text{cm}^{-1}$ , 20회 이상 주사시켜 평균치로 얻었다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 순수 고분자와 블렌드들의 열적 특성

#### 3.1.1. PBI/PAA system을 PBI/PI블렌드로의 전환

연구에 사용된 네 가지 폴리이미드들과 블렌드에 대해서 PBI/

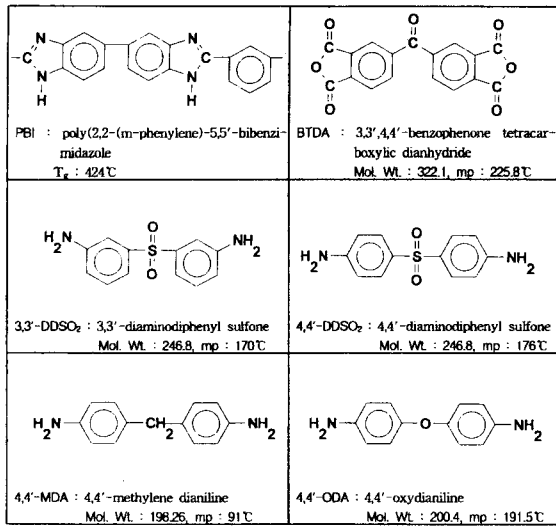
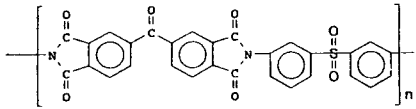
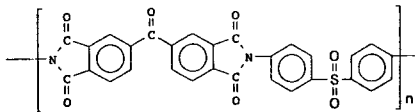


Fig. 1. Chemical structures and characteristics of monomers and PBI.

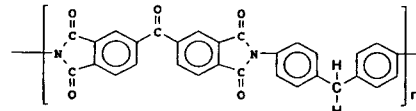
Condensation product of 3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride (BTDA) and 3,3'-diaminodiphenyl sulfone (3,3'-DDSO<sub>2</sub>) ( $T_g$  : 273°C)



Condensation product of 3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride (BTDA) and 4,4'-diaminodiphenyl sulfone (4,4'-DDSO<sub>2</sub>) ( $T_g$  : 329°C)



Condensation product of 3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride (BTDA) and 4,4'-methylene dianiline (4,4'-MDA) ( $T_g$  : 293°C)



Condensation product of 3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride (BTDA) and 4,4'-oxydianiline (4,4'-ODA) ( $T_g$  : 294°C)

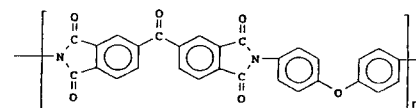


Fig. 2. Polyimides structures synthesized using the BTDA and four different diamines.

PAA가 PBI/PI 블렌드로 전환된 것을 FTIR의 특성 피이크로 조사되었으며 그 한 예를 Fig. 3에서 보여주고 있다. 여기서 (a)와 (b)는 각각 순수 고분자인 PBI와 PI(BTDA+4,4'-ODA)의 스펙트라를 보이고 있으며 (c)와 (d)는 각각 PBI/PAA(BTDA+4,4'-ODA), 50/50과 PBI/PI(BTDA+4,4'-ODA), 50/50의 스펙트라를 나

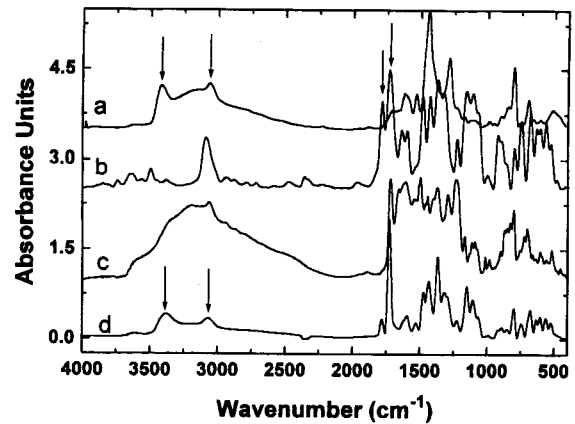


Fig. 3. Representative FTIR spectra of the Blend-IV in 4000~400cm<sup>-1</sup>: (a) PBI, (b) PI(BTDA+4,4'-ODA), (c) PBI/PAA, 50/50, and (d) PBI/PI, 50/50 wt% blend.

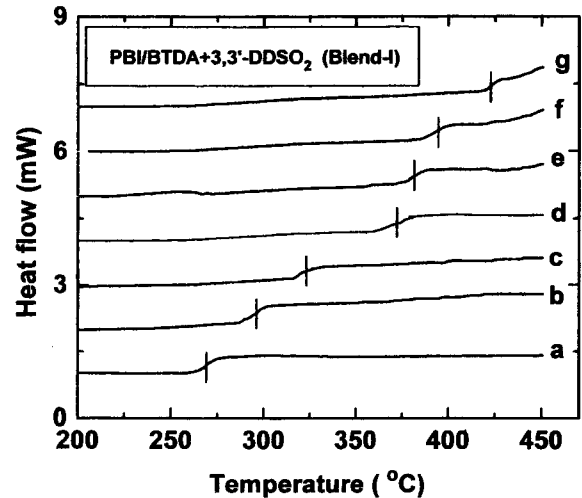


Fig. 4. DSC thermograms of the Blend-I obtained by the second scanning : (a) pure PI; (b) 20; (c) 30; (d) 50; (e) 70; (f) 80 wt% PBI; (g) pure PBI.

타낸다. 순수 고분자인 PBI 특성 피이크가 3418과 3065 cm<sup>-1</sup>에서 N-H와 방향족 C-H 스트레칭 밴드가 각각 관찰되었으며, 순수 PI로부터 1724와 1782 cm<sup>-1</sup>에서 카보닐 스트레칭 밴드가 나타났다. 또한 (c)와 (d)의 스펙트라는 각각 50/50 블렌드에 대한 열경화 전후의 스펙트라 중, 경화하기 전에는 3500 cm<sup>-1</sup> 부근에서의 카르복시산 스트레칭 밴드가 (c)에서 보였으나 경화 후에는 카르복시산 밴드가 사라지고 대신에 1780 cm<sup>-1</sup>에서의 새로운 카보닐 스트레칭 밴드가 (d)에서 나타났다. 또한 1500 cm<sup>-1</sup> 부근의 방향족 C-C 결합을 기준으로 한 1780과 725 cm<sup>-1</sup>의 피이크의 크기비로 100% 이미드화도의 정도를 확인한 바 있다[12, 14]. 일반적으로 PAA의 카르복시 밴드와 카보닐 스트레칭 밴드는 각각 3500과 1720 cm<sup>-1</sup> 부근에서 관찰된다. PAA 상태에서 이미드화가 진행된 후에는 카르복시기가 사라지고, 카보닐 밴드의 경우 1724 cm<sup>-1</sup>에서와 함께 이미드 고리의 형성으로 인한 헥사 5-membered 이미드 고리인 카보닐 밴드가 1780 cm<sup>-1</sup>에서 새로이 생긴다.

### 3.1.2. 유리전이온도( $T_g$ )

블렌드를 만들기전에 PAA를 합성한 후 열경화로부터 순수 PI를

제조한 후 이들의 유리전이온도를 DSC 또는 DMTA를 이용하여 측정하였으며 잔존하고 있는 미량의 저분자량 용매와 수분에 대한 영향을 최소화하기 위하여 2차주사로부터 얻은 값을 사용하였다.

순수한 폴리이미드의 유리전이온도가 측정된 후, 1차 단계에서 합성한 PAA와 PBI를 이용하여 PBI/PAA 시스템으로부터 PBI/PI로 전환시켜 PBI/PI 블렌드의  $T_g$ 를 측정하였다. Blend-I의 경우 DSC 2차 주사로부터 얻은 thermogram을 Fig. 4에 나타내었고, 여기서 (a)와 (g)는 각각 순수 고분자인 BTDA+3,3'-DDSO<sub>2</sub>와 PBI를, 그리고 (b)~(f)는 각각 20, 30, 50, 70, 80 wt% PBI의 thermogram들을 보이고 있다. 블렌드 조성에 따라 하나의 유리전이온도를 보였으며 PBI의 함량이 증가함에 따라 그 값이 증가함을 보이고 있다. 이렇게 얻은 유리전이온도를 블렌드 조성에 따라 도시하여 Fig. 5(a)에 보였다. 여기서 원으로 나타낸 곡선은 DSC 2차 주사로부터 얻은 유리전이온도를, 그리고 점선으로 나타낸 곡선은 블렌드를 이루는 두 고분자사이에 유리전이온도를 예상하는데 쓰이는 Fox식으로 계산된 값들을 보이는데 전 블렌드 조성에 대해서 예상된 값들보다 높아 위로 볼록한 상승(synergistic)효과가 보였으며, 특히 50 wt% PBI 블렌드가 다른 블렌드 조성에 비해 큰 차를 보임으로써 이 블렌드 조성이 두 고분자사이에 분자간의 상호작용이 가장 컸다고 사려된다. Fox식보다 상회하는 즉 위로 볼록한  $T_g$  곡선을 보이는 이유로서 두 고분자 사이에서의 특별한 상호작용으로 설명되는데 주로 수소결합, 극성결합, 쌍극자에 의한 결합 등으로 설명되어 왔다. 예로, poly(styrene-co-vinyl phenyl-hexafluorodimethyl carbinol)(PHFA)/bisphenol A polycarbonate (BAPC)와 PHFA/polybutylmethacrylate(PBMA) 시스템들[15], 또는 Novolac A/a-, iso-, and syndiotactic PMMA와 Novolac B/and a-, iso-, and syndiotactic PMMA 시스템들[16]을 들 수 있다. 여기서 Kwei는 각 성분의  $T_g$ 에 대한 무게 평균 값으로부터 파라미터,  $q$ 인 양의 편차를 계산하여 블렌드에서의 특별한 상호작용을 해석하였는데, 파라미터인  $q$ 값이 크면 클수록 두 고분자 사이의 상호작용이 더 강하게 작용하고 있다고 제안하였다.

Blend-II의 경우에 있어서 각각의 블렌드 조성에 대하여 하나의 유리전이온도를 갖는 상용성을 보이고, 이들의 유리전이온도를 블렌드 조성에 따라 Fig. 5(b)에서와 같이 도시하였다. 여기서 실선으로 나타낸 곡선은 DSC 2차 주사로부터 얻은 결과를, 그리고 점선은 Fox식으로부터 예상된 값들을 나타낸다. 측정된 유리전이온도는 예상된 값들보다 높게 나타났으며 Blend-I에서와 같이 두 고분자 사이에서의 상용성을 주는 특별한 상호작용이 있음을 예상할 수 있다.

Blend-III의 경우도 DSC를 이용하여 분석하여 유리전이온도를 얻었으며 전 블렌드 조성에 대해서 하나의 유리전이온도를 보여 상용성을 가지는 블렌드임을 알 수 있었으며, 블렌드 조성에 따라 유리전이온도를 도시하면 Fig. 5(c)와 같다. 이 블렌드 역시 위로 볼록한 형태의 곡선을 보여 두 고분자 사이의 특별한 상호작용이 상용성을 가져다 주었다고 사려된다.

Blend-IV의 경우 DSC로써 유리전이온도가 측정되지 않아 DMTA를 이용하여 유리전이온도를 얻었다. 이들로부터 얻은 값들 역시 전 블렌드 조성에 대해서 하나의 유리전이온도를 보임과 아울러 예상된 값들보다 상회하고 특히 50/50 블렌드 조성에서 제일 큰 차를 보이면서 위로 볼록한 곡선을 Fig. 5(d)에 나타내었다. 이 블렌드 시스템도 다른 시스템과 같이 상용성을 가져다주는 특별한 상호작용이 있다고 여겨진다. 이와 같이 이 연구에 사용된 블렌드들은 공히 예상된  $T_g$ 보다 상회하는 값들을 보임에 따라 두 고분자 사이의 상호작용이 작용하고 있으며 이들 상호작용중에서 PBI의 N-H기와 PI의 카보닐기 사이의 수소결합으로 인한 현상으로 사려되며 이를 규명하기 위하여 분광학적 특성을 조사하였다. 또한 서

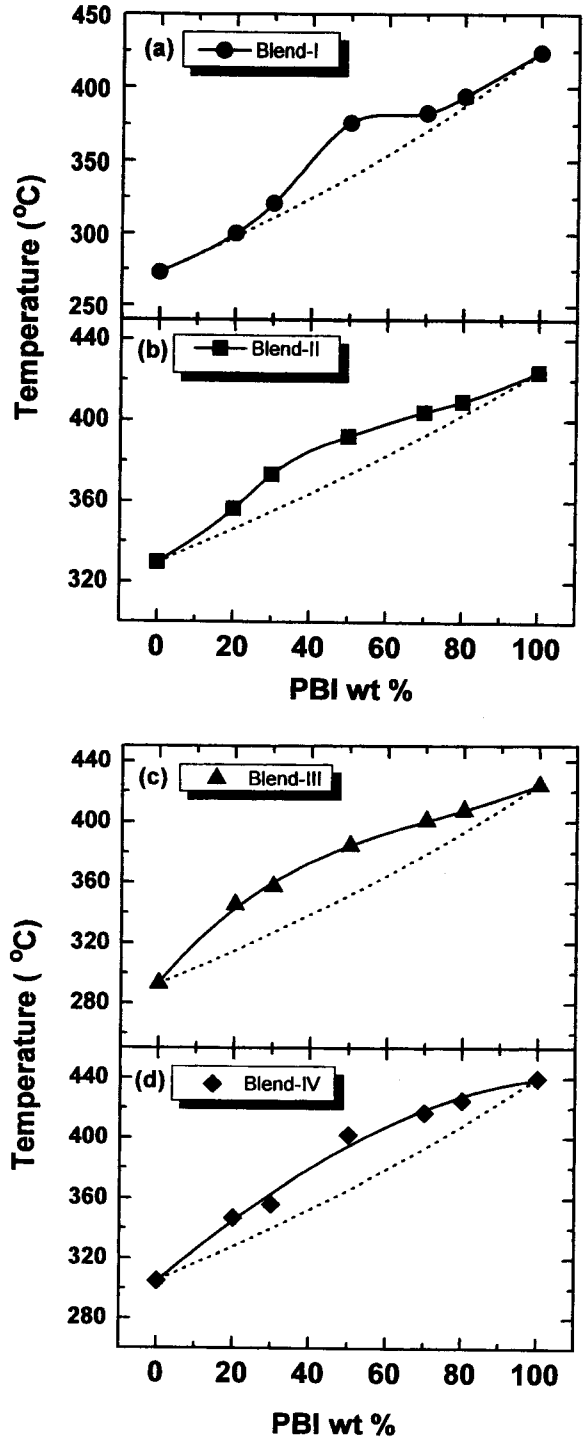


Fig. 5.  $T_g$ 's of the blend systems : (a) Blend-I ; (b) Blend-II ; (c) Blend-III ; (d) Blend-IV. Solid line represents  $T_g$ 's obtained by the experiments and dotted line  $T_g$ 's predicted by the Fox equation.

로 다른 네 종류의 디아민을 사용하여 합성한 폴리이미드들과 PBI와의 블렌드들에서 상호작용의 상대적인 크기를 분석하였다.

3.1.3. 상호작용의 크기 분석

본 연구에 사용된 네 개의 블렌드인 Blend-I, II, III, 그리고

Table 1. Characteristics of PBI/PI Blend Systems Used in This Study

Blend system	T <sub>g</sub> of the PI (°C)	A <sup>a</sup>	κ Value	band shifts		
				C=O (1724cm <sup>-1</sup> )	C=O (1780cm <sup>-1</sup> )	N-H (3418cm <sup>-1</sup> )
PBI/BTDA+ 3,3'-DDSO <sub>2</sub> (Blend-I)	273	118	1.02	9	4	53
PBI/BTDA+ 4,4'-DDSO <sub>2</sub> (Blend-II)	329	115	1.41	9	4	52
PBI/BTDA+ 4,4'-MDA (Blend-III)	293	182	1.74	7	3	50
PBI/BTDA+ 4,4'-ODA (Blend-IV)	294	190	2.13	7	3	53

<sup>a</sup>: Area was calculated by the difference between the experimental T<sub>g</sub>s and the calculated T<sub>g</sub>s by the Fox equation.

IV를 대상으로 상호작용의 크기를 세 가지 방법으로 분석하였는데, 그 하나는 T<sub>g</sub>-블렌드 조성 그림으로부터 실험치와 Fox식으로 나타난 값과의 차이에서 형성되는 면적(A)으로 비교하였고, 두 번째 방법은 Gordon-Taylor식에서 두 고분자의 상호작용의 크기를 나타내는 k 값을 계산하여 비교하였다. 세 번째로 분광학적 분석을 이용하여 블렌드를 이루는 성분고분자의 관능기(카보닐과 N-H기)의 주파수 이동을 조사함으로써 이들의 이동폭의 차를 이용, 블렌드들간의 상호작용의 세기를 비교하였다.

먼저 T<sub>g</sub>-블렌드 조성 그림으로부터 얻어진 결과에 의한 면적으로서 이를 A로 표시하였다. Blend-I, II, III 와 IV에 대한 면적을 Table 1에 실었으며, 그들의 면적은 각각 118, 115, 182, 190이었다.

두 번째 분석은 실험 결과를 토대로 Gordon-Taylor식에서 얻은 κ 값[17]을 얻으므로써 분자간의 상호작용을 분석하는 것이다. 이 식에서 κ 값은  $(\alpha_{r2} - \alpha_{g2}) / (\alpha_{r1} - \alpha_{g1})$  (여기서 α는 열팽창계수를, r과 g는 각각 고무상과 유리상을, 그리고 1과 2는 고분자 1과 2를 나타낸다.) 분자간의 상호작용에 대한 크기를 나타낸다. 열팽창계수에 대한 데이터가 없는 경우에 Gordon-Taylor식에서 실험으로부터 얻은 T<sub>g</sub>를 대입했을 때 가장 잘 성립하는 κ 값을 Prud'homme et. al.[18]에 의하여 얻어졌다. κ 값은 상용성을 보이는 고분자 블렌드에서 두 고분자사이의 상호작용에 대한 크기를 가늠할 수 있다. κ 값의 결정은 각 블렌드 시스템에 대해서 도시한 Fig. 6으로부터 각각 직선의 기울기로 표현될 수 있다.[서론의 (3) 식으로부터  $W_2/W_1(T_{g2} - T_g)$ 와 T<sub>g</sub>를 plot 했을 때의 기울기] 이 그림의 (a), (b), (c) 그리고 (d)는 각각 Blend-I, II, III, 그리고 IV를 나타낸다. 이들로부터 얻은 κ 값을 Table 1에 수록하였다. 최근에 Masson과 Manley의 연구[19]에 따르면 cellulose/poly(4-vinylpyridine)(PVP) 블렌드에 대한 유리전이온도가 예상된 값들보다 큰값들을 나타내어 상그림이 위로 볼록한 형태의 상승효과를 나타내는 반면, methyl cellulose/PVP 블렌드는 예상치보다 작은 아래로 오목한 negative deviation을 보임을 관찰하였다. 이러한 결과는 cellulose/PVP 블렌드가 cellulose의 OH와 PVP의 N 원자사이에 강한 분자간의 상호작용인 수소결합을 형성하고 있기 때문이며, cellulose의 OH기를 CH<sub>3</sub>기로 치환시킨 methyl cellulose의 경우 수소결합이 존재하지 않기 때문에 상그림이 negative deviation을 보인다고 해석하였다.

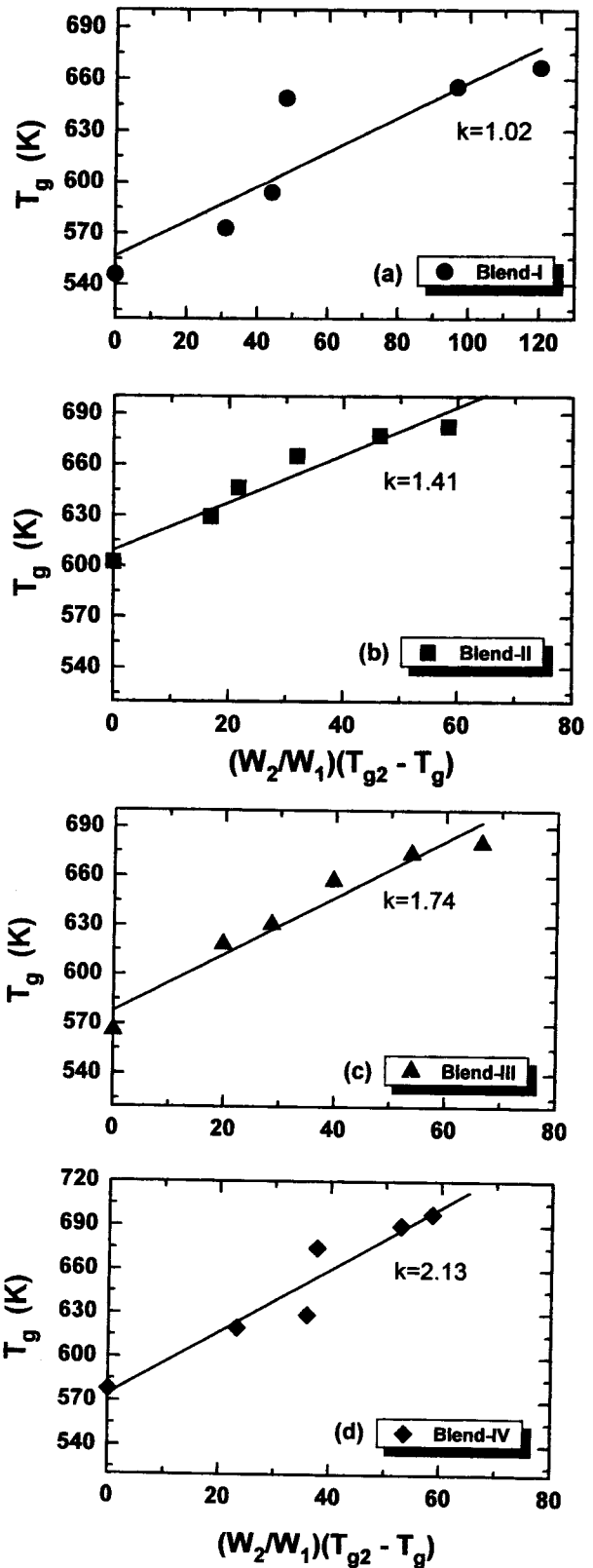


Fig. 6. Evaluation of κ values by the Gordon-Taylor equation for blends where slope of the lines is equal to κ : (a) Blend-I; (b) Blend-II; (c) Blend-III; (d) Blend-IV.

이 연구에 사용된 네 블렌드 시스템을 비교해 보면 면적 A의

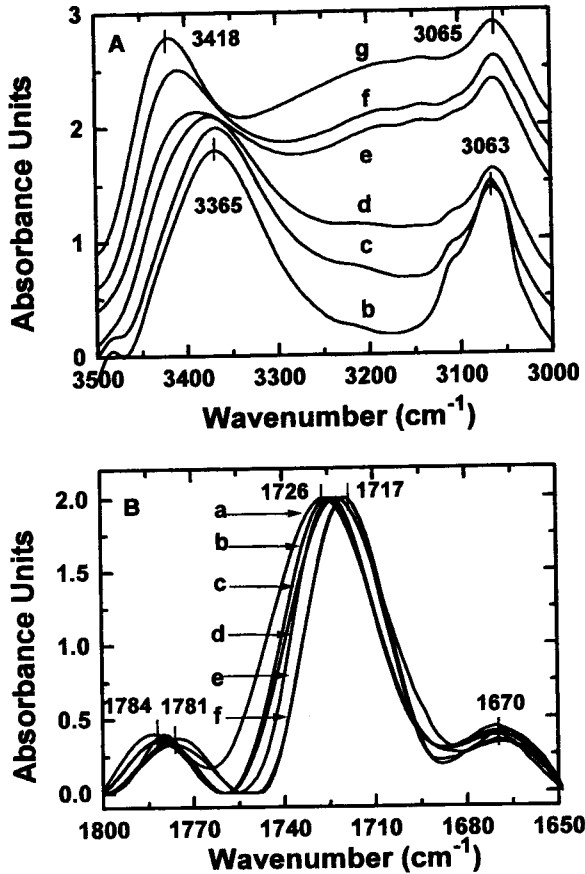


Fig. 7. Representative FTIR spectra in the 3500-3000 (N-H) (A) and 1800-1650  $\text{cm}^{-1}$  (C=O) (B) regions of the Blend-I : (a) pure PI; (b) 20; (c) 30; (d) 50; (e) 70; (f) 80 wt% PBI; (g) pure PBI.

결과와  $\kappa$  값의 결과로볼 때 블렌드에 사용된 폴리이미드의 구조와 관계가 있음을 알 수 있으며, 이들의 구조는 PI 합성시 사용된 디아민의 구조와 깊은 관계가 있음을 알 수 있다. 즉, Blend-I 과 II 에 사용된 디아민의 구조에서 페닐링사이에 존재하는 linkage인  $\text{SO}_2$ 기가 O나  $\text{CH}_2$  존재시보다 면적과  $\kappa$  값에 있어서 작은 수치를 나타내었다. 이는 PBI/PI 블렌드에서 PBI의 N-H와 PI의 C=O사이의 수소결합이란 강한 상호작용이 존재하는데 있어서 O나  $\text{CH}_2$ 에 비해  $\text{SO}_2$ 가 더 큰 spacer로써 작용하여 상호작용의 크기가 상대적으로 작게 나타난 것으로 사료된다. 이러한 spacer에 의한 영향으로 특히 커다란  $\text{CF}_3$ 을 가지는 PI와 PBI 블렌드에서 비상용성을 갖게 되는 블렌드를 이전에 연구한 바 있었다[20]. 따라서 PBI/PI 블렌드에서 PI의 구조에 따라 상용성/비상용성을 가져오는 한계 spacer가 존재하리라 본다. 분광학적 분석을 통해 상용성을 가져다 주는 상호작용과 그 상대적인 세기를 측정하였다.

3.2. 순수 고분자와 블렌드들의 분광학적 거동

FTIR을 이용하여 순수한 성분 고분자와 블렌드들의 특성 피크에 대한 분석을 실시하였으며, 사용된 PI의 경우 완전히 이미드화 되었을 때 카보닐 스트레칭 밴드가 공통적으로 1780과 1720  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 나타나고 있음을 알 수 있었으며, PBI의 경우 3418과 3065  $\text{cm}^{-1}$ 에서 N-H기와 방향족 C-H 스트레칭 밴드가 보임을 Fig. 3에서도 확인할 수 있다. 이들의 스펙트라에서 볼 수 있듯이 우리가 관심을 가지는 특성 밴드는 PI의 카보닐과 PBI의 N-H 스트레

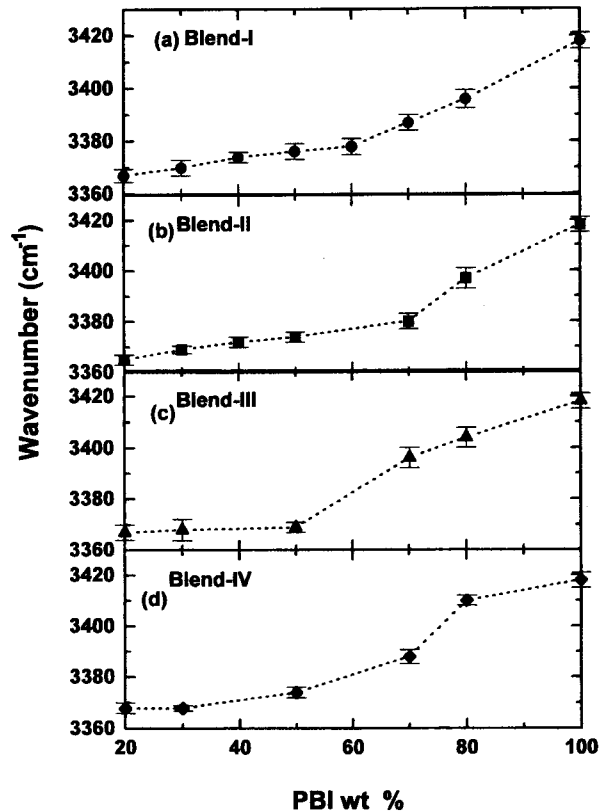


Fig. 8. Frequency shifts of the N-H stretching near 3418  $\text{cm}^{-1}$  in four blends : (a) Blend-I; (b) Blend-II; (c) Blend-III; (d) Blend-IV.

칭 밴드로써 이들을 블렌드 조성에 따라 어떻게 변하는지를 살폈다. 먼저 Blend-I에 대한 N-H 스트레칭 밴드 영역인 3000~3500  $\text{cm}^{-1}$ 에서의 FTIR 스펙트라를 Fig. 7 (A)에 도시하였다. 여기서 (a)는 순수 PBI를, 그리고 (b)~(f)는 각각 80, 70, 50, 30, 20 wt% PBI 블렌드를 보여 주고 있다. 순수 고분자인 PBI에서는 N-H와 방향족 C-H 밴드가 각각 3418과 3065  $\text{cm}^{-1}$ 에서 보여지며, 블렌드에서 PBI의 조성이 감소함에 따라 N-H 스트레칭 밴드는 낮은 주파수쪽으로 이동하여 PBI의 조성이 20 wt% 까지 감소하면 3365  $\text{cm}^{-1}$ 로 이동하는 반면에 방향족 C-H 스트레칭 밴드는 3063  $\text{cm}^{-1}$ 으로 거의 변화가 없음을 볼 수 있다. 이와 같은 N-H 스트레칭 밴드의 주파수 이동을 연구에 사용한 네 개의 블렌드들을 대상으로 블렌드 조성에 따라 도식화하면 Fig. 8과 같다. 네 개의 블렌드에 대하여 공히 N-H 스트레칭 밴드는 순수 PBI는 3418  $\text{cm}^{-1}$ 에서 보였으며 PBI의 함량이 50 wt.%까지 감소함에 따라 급격하게 감소하다가 그 이하의 조성에서는 거의 변하지 않게 되어 Blend-I, II, III와 IV 블렌드에 대하여 각각 53, 52, 50, 53  $\text{cm}^{-1}$ 의 주파수 이동이 일어나 상용성을 보이는 이전의 블렌드[7, 21]와 같은 주파수 이동 현상을 보였다. 블렌드 조성의 변화에 따른 주파수 이동은 두 고분자 사이의 상용성을 주는 카보닐과 N-H 스트레칭 밴드사이의 수소결합에서 비롯되며, 또한 블렌드 조성에 따른 밴드의 이동 현상이 50 wt%까지 급격히 이동하다가 포화되는 현상은 두 고분자 사이에 있는 관능기의 양론비가 한계 당량까지만 요구되기 때문으로 생각된다. BTDA를 이용한 PI에는 두 가지 형태의 카보닐 특성밴드를 가지고 있는데 이는 프탈이미드의 5-membered 이미드 고리에 있는 카보닐기와 벤조페논 카보닐기이다. 전자는 1780과 1726  $\text{cm}^{-1}$  근처에서 보이고 후자는 일반적으로 1670  $\text{cm}^{-1}$ 에서 특성 밴드를 나타낸다. PI의 카보닐 특성 밴드에 대해서 1800~1650  $\text{cm}^{-1}$ 에서의 순수

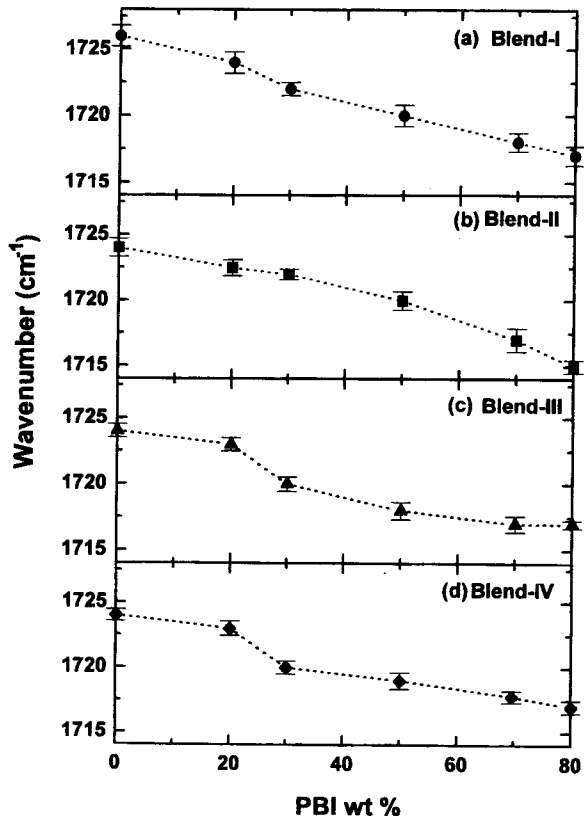


Fig. 9. Frequency shifts of the C=O stretching near  $1720\text{ cm}^{-1}$  in four blends : (a) Blend-I ; (b) Blend-II ; (c) Blend-III ; (d) Blend-IV.

고분자 및 블렌드 조성에서의 Blend-I에 대한 FTIR 스펙트라를 Fig. 7 (B)에서 보여 주고 있다. 여기서 (a)는 순수 고분자인 PI, (b)~(f)는 각각 PBI가 20, 30, 50, 70, 80 wt% PBI 블렌드들의 스펙트라다. (a)의 순수한 PI의 경우  $1726\text{ cm}^{-1}$ 에서 보이던 특성 밴드가 PBI의 함량이 증가하여 80 wt% PBI 블렌드 조성에서는  $1717\text{ cm}^{-1}$ 로  $9\text{ cm}^{-1}$  정도의 주파수 이동이 일어났다. 연구에 이용한 네 개의 블렌드에 대하여 카보닐 스트레칭 피크의 변화폭을 블렌드 조성의 함수로 나타내면 Fig. 9와 같다. 또한  $1784\text{ cm}^{-1}$ 의 카보닐 밴드는  $1781\text{ cm}^{-1}$ 로  $3\text{ cm}^{-1}$  만큼 낮은 주파수 쪽으로 이동되었다. 카보닐 스트레칭 밴드의 주파수 이동을 블렌드 조성 함수로써 Fig. 10에 도시하였다. 이들 블렌드들에 있어서의 카보닐 밴드는 공히 PBI의 조성이 50 wt%까지 증가함에 따라 크게 변하고 그 이상의 PBI 조성에 대해서는  $1\sim 2\text{ cm}^{-1}$  정도의 주파수 이동만이 관찰되는 완만한 이동을 보여 PBI의 N-H 밴드와 같은 양상으로 함께 한계 농도까지의 유효농도를 가지는 현상으로 생각된다. 연구에 이용된 네 개의 블렌드 시스템에 대한 전체적인 카보닐 밴드의 주파수 이동폭을 Table 1에 나타내었다. 또 다른 카보닐 밴드는 벤조페논의 특성 밴드로서  $1670\text{ cm}^{-1}$  근처에서 나타내고 있으나 전 블렌드들에 대해 블렌드 조성에 관계없이 주파수 이동이 관찰되지 않으므로 벤조페논의 카보닐 밴드는 PBI의 N-H 밴드와의 수소결합에는 참여하지 않는 것으로 사료된다. 이 연구에서 사용된 블렌드들이 상용성을 갖게 되는 요인은 두 고분자 사이의 관능기에 기인된 수소결합으로써 상당한 결합력을 지니고 있다고 생각된다. 이와 같이 상용성을 가져다 주는 요인은 수소결합이며, 관능기들의 이동폭은 네 블렌드들에서 공히 근소한 차이만을 보일뿐 Blend-III과 IV/Blend-I과 II사이의 구분이 확실하지 않았다. 따라서 상호작용의 상대적인

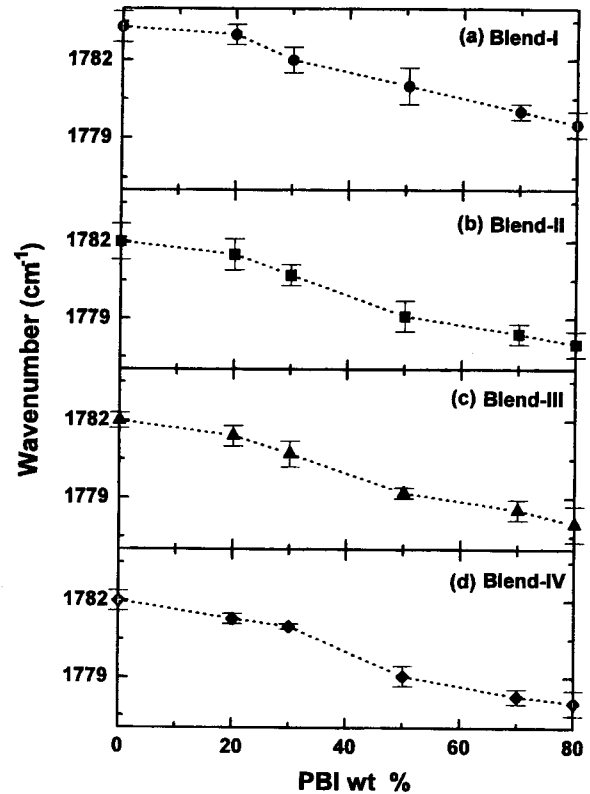


Fig. 10. Frequency shifts of the C=O stretching near  $1780\text{ cm}^{-1}$  in four blends : (a) Blend-I ; (b) Blend-II ; (c) Blend-III ; (d) Blend-IV.

세기는 위의 두 방법을 중심으로 해석하였다.

#### 4. 결 론

특수 엔지니어링 플라스틱인 PBI와 PI들의 블렌드로부터 합성된 PI의 화학구조식에 따라 상용성, 상용성을 주는 상호작용 및 그 상대적인 세기를 연구하였다. 네 개의 디아민인 3,3'-DDSO<sub>2</sub>, 4,4'-DDSO<sub>2</sub>, 4,4'-MDA와 4,4'-ODA, 그리고 디안하이드라이드인 BTDA를 이용하여 PAA를 합성한 후 제조한 블렌드를 각각 Blend-I, II, III 그리고 IV로 나누어 연구하였으며, 이들에 대한 결론을 블렌드별로 나타내었다.

연구에 사용된 네 개의 블렌드인 Blend-I, II, III과 IV는 모두 전 블렌드 조성에 대해서 상용성을 나타내었는데, 이는 성형된 필름의 투명성과 함께 상승효과가 돋보인 단일 조성 의존성의 유리전이온도 및 블렌드 조성에 따른 N-H와 C=O 스트레칭 밴드 ( $1720$ 과  $1780\text{ cm}^{-1}$ )의 주파수 이동폭이 각각  $50\sim 53\text{ cm}^{-1}$ ,  $7\sim 9\text{ cm}^{-1}$ 와  $3\sim 4\text{ cm}^{-1}$ 로 보인 점을 근거로 판단하였다.

이들의 관찰로부터 상용성을 이루는 PBI와 서로 다른 구조의 합성된 PI사이의 분자간 상호작용을 분석한 결과로 그 첫 번째는 DSC나 DMTA에 의한 블렌드의 조성별 단일 유리전이온도 값과 Fox식에 의한 유리전이온도의 차이로 계산된 면적(A)이며, 둘째로는 실험에 의해 얻은  $T_g$ 값을 Gordon-Taylor식에 대입하여  $k$ 값을 계산하였다. 세째로는 FTIR로 측정된 N-H와 카보닐기의 주파수 이동폭을 분자간 상호작용인 수소결합력의 상대적인 크기로 비교했다. 네 개의 블렌드인 Blend-I, II, III 그리고 IV에 대해서 각각 118, 115, 182과 190을 보였으며, 둘째로 실험치를 근거로 얻은  $k$ 값

을 보면 Blend-I, II, III 그리고 IV에 대해서 각각 1.02, 1.41, 1.74 과 2.13을 보여 PI를 합성할 때 사용된 디아민의 분자구조에 따라 그 상호작용의 크기가 다르게 나타났음을 보여주고 있다. 세번째로 FTIR에 의한 관능기인 N-H와 C=O 스트레칭 밴드의 주파수 이동 폭을 블렌드별로 비교, 조사하여 이들에 대한 결과를 뒷받침 해주 려고 하였으나 Table 1에 나타낸 것과 같이 미미한 차이만을 보여 블렌드들사이의 뚜렷한 차이가 없었다. 따라서 위에서 얻은 면적, A와  $\kappa$  값을 비교할 때 Blend-III과 IV가 Blend-I과 II에 비해 상대적으로 작은 수치를 보였다. 이는 블렌드를 이루는 고분자인 PI에 있어서 PI의 구조변화를 가져다준 디아민들의 두 페닐링사이의 linkage인 SO<sub>2</sub>기가 O나 CH<sub>2</sub> 보다 더 큰 spacer로 작용하여 두 고분자인 PBI와 PI사이에서의 수소결합력을 약화시켰다고 판단된다.

### 참 고 문 헌

1. F. A. King and J. J. King, "Engineering thermoplastics", Marcel Dekker Inc., NY, 1985, pp 315~316.
2. K. L. Mittal, Ed., "Polyimides", Vol. 1 & 2 Plenum Press, NY, 1984.
3. A. K. St. Clair, T. L. St. Clair, W. S. Slemp and K. S. Ezzell, NASA TM-87650 report, 1985.
4. J. L. Hedric, J. W. Labadie, T. D. Palmer and T. P. Russell, pp. 61 in "Polyimides: Material, Chemistry and Characterization", Ed. by C. Feger, Elsevier Sci. publishers B.V., Amsterdam, 25, 1989.
5. H. H. Levine, "Polybenzimidazole", p. 188~232 in "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", F.H. Mark, G.G.Norman and M.B. Norbert, Eds., Vol. 11, Wiley Interscience, NY, 1969.
6. I. Leung, D. W. Williams, F. E. Karasz, and W. J. MacKnight, *Polymer Bull.*, 1311 16, 457(1986).
7. G. Guerra, S. Choe, D. J. Williams, F. E. Karasz, and W. J. MacKnight, *Macromol.* 21, 231(1988).
8. S. Stankovic, G. Guerra, D. J. Williams, F. E. Karasz, and W. J. MacKnight, *Polymer Commun.* 29, 14(1988).
9. G. Guerra, D. J. Williams, F. E. Karasz, and W. J. MacKnight, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 26, 301(1988).
10. S. Choe, F. E. Karasz, and W. J. MacKnight, in Contemporary Topics in Polym Science, Vol. 6, "Multiphase Macromolecular Systems", B.M. Cullbertson Ed., 495, Plenum press, NY, 1989.
11. S. Choe, W. J. MacKnight, and F. E. Karasz, page 25 in "Polyimides; Material, Chemistry and Characterization", Ed. by C. Feger, Elsevier Sci. Publishers B. V., Amsterdam, 1989.
12. S. K. Kim, J. H. Jung, H. S. Kim, and S. Choe, *Polmer (Korea)*, 16, 3,249(1992); J. H. Jung, J. M. Hwang, H. J. Choi, and S. Choe, *Polmer(Korea)*, 18, 5,677(1994).
13. M. M. Coleman and P. C. Painter, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem.*, C16, 197(1978).
14. P. E. Cassidy, "Thermally Stable Polymers", Marcel Dekker, Inc., New York, 1980.
15. S. P. Ting, E. M. Pearce and T. K. Kwei, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 18, 201(1980).
16. T. K. Kwei, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 22, 307(1984).
17. M. Gordon and J. S. Taylor, *J. Appl. Chem.*, 2, 495(1952).
18. G. Belorgey and R. E. Prud'homme, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 20, 191(1982).
19. J. F. Masson and R. S. J. Manley, *Macromolecules*, 24, 591(1991).
20. S. Choe and T. K. Ahn, *Polymer (Korea)*, 14, 115(1990).
21. T. K. Ahn, M-J Kim, and S. Choe, *Macromolecules*, 30, 11, 3369(1997).