

방향족 폴리벤즈이미다졸과 합성한 폴리이미드의 블렌드에 대한 상용성

안 태 광·최 순 자[†]

인하대학교 화학공학과, 고분자연구소

(1995년 5월 27일 접수)

Miscibility in Polybenzimidazole with Synthetic Polyimides Blends

Tae-Kwang Ahn and Soonja Choe[†]

Institute of Polymer Engineering

Department of Chemical Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

(Received May 27, 1995)

요 약 : BTDA (3,3',4,4',-benzophenone tetracarboxylic anhydride)와 두 종류의 diamine인 2,4-TDA (2,4'-toluene diamine)과 4,4'-MDA (4,4'-methylene dianiline)를 용매 DMAc (dimethyl-acetamide)속에서 반응시켜 폴리아미드(PAA)를 합성하였으며, 이들 두 종류의 PAA를 고내열성, 무정형 고분자인 poly[2,2'-(m-phenylene)-5,5'-bibenzimidazole : PBI]와 각각 용액 블렌딩하여 PBI/PAA 분말 및 필름으로 제조한 후 각각 블렌드의 T_g 보다 높은 온도에서 수분을 빼면서 경화시킨 PBI/PI 시료를 DSC (differential scanning calorimeter) 와 FT-IR (fourier transform-Infrared spectroscopy)를 사용하여 상용성과 상변이 현상 그리고 TGA로 열안정성을 조사하였다. 두 블렌드 시스템, PBI/BTDA + 2,4'-TDA (blend I)와 PBI/BTDA + 4,4'-MDA (blend II)는 광학적으로 투명한 필름과, 전 블렌드조성에서 하나의 유리전이온도를 나타내므로써 상용성을 가지고 있으며 어닐링 온도를 변화시키면서 측정한 T_g 로부터의 상평형 그림은 전형적인 LCST 형의 상분리 현상을 보였다. 또한 FT-IR로 폴리이미드의 C=O와 PBI의 N-H그룹의 band가 낮은 주파수쪽으로 이동하는 현상으로부터 폴리이미드와 폴리벤즈이미다졸사이의 수소결합이 상용성을 가져다 주는 요인으로 사려된다.

Abstract : Polyamicacids using BTDA (3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride) with 2,4-TDA (2,4'-toluene diamine) and 4,4'-MDA (4,4'-methylene dianiline) were synthesized by condensation polymerization. Blend solutions of poly[2,2'-(m-phenylene)-5,5'-bibenzimidazole](PBI) and the above synthesized polyamicacids were prepared by using a cosolvent, DMAc and cast film or precipitated into powder, then cured at higher temperatures than the estimated T_g 's. Miscibility and the specific interactions responsible for miscibility were investigated using DSC and FT-IR. Phase diagram was obtained by DSC and thermal stability of the blends was also studied using TGA. Both the blend systems, PBI/BTDA + 2,4'-TDA (blend I) and PBI/BTDA + 4,4'-MDA (blend II) are miscible; evidences for miscibility were optically clear films and single composition dependent T_g 's intermediate between those of the homopolymers. LCST type phase behavior was obtained by DSC annealing study and thermal stability was enhanced in these blend systems. From FT-IR studies, carbonyl stretching band of PIs and N-H stretching band

of PBI shifted to lower frequencies about $7\sim 10\text{ cm}^{-1}$ and $50\sim 55\text{ cm}^{-1}$, respectively. Thus hydrogen bonding between carbonyl arised from 5-membered ring solely and N-H is responsible to bring a miscible system.

Keywords : polybenzimidazole, aromatic polyimide, polymer blend, miscibility, hydrogen bonding.

서 론

방향족 dianhydride와 diamine으로부터 합성된 폴리아미드(PI)들은 우수한 열안정성, 산화안정성, 기계적특성 및 내약품성을 지니고 있기 때문에¹ 필름, 펠렛, 판상 및 용액 등으로 제조되어 전기, 전자, 항공우주산업 및 포장산업 등의 유리나 금속대체 신소재로써 각광을 받고 있다.² 예로서 미국의 NASA나 미공군 연구소에서는 비행기의 내장재로써,³ IBM이나 AT&T Bell 연구소 등에서는 컴퓨터나 반도체 산업의 응용소재로 사용하기 위하여 수 년간 연구를 계속하고 있다.⁴

방향족 폴리벤지미다졸(PBI)은 NASA와의 단독계약으로 Celanese사에서 제조되고 있는 신소재로써 높은 열안정성(T_g : 420°C), 난연성, 내약품성 및 기계적 특성을 가지고 있기 때문에 소방의류, 우주선 승무원들의 의류 및 그외의 내열성, 내약품성 등이 요구되는 산업에 응용되고 있으며, 앞으로 고온접착제, 이온교환수지나 microporous absorbent beads 등으로의 사용이 예상되고 있다.⁵

방향족 PBI와 다양한 구조식을 갖는 PI와의 블렌드에 대한 상용성 연구로 과거 수 년간 PI의 여러가지 화학 구조식과 블렌드 조성비, 또는 온도변화에 따른 상용성과 상변화 또는 상용성을 가져오는 특별한 상호작용 등을 연구한 결과들^{6~12}이 있는데, 불투명한 필름과 함께, 두 개의 T_g 및 FT-IR 상에서 매우 미미한 정도의 활성기의 이동으로부터 비상용성의 블렌드 시스템¹²이 있는 반면에 블렌드의 조성비에 따른 하나의 유리전이온도나 성형된 필름의 투명성 등으로 상용성을 갖는 시스템이 있었다. 또한 연구한 PBI/PI 블렌드 중 PI의 화학구조에 극히 극성인 활성기를 갖고 있지 않은

PI와의 시스템은 대부분 상용성을 보였는데, PBI에 있는 N-H기와 PI의 C=O기 사이의 수소결합이 상용성을 가져오는 가장 중요한 인자로 보고되었다.^{7,10~13}

PBI/PI 블렌드에 대한 초기의 연구는 상업화된 PI를 이용하는데 국한되었으나, 근래 몇 년간 여러가지 화학 구조식을 갖는 PI를 합성하면서 이미 경화시킨 PI의 빈약한 용해도에서 벗어나는 단점을 보완하여 PAA를 합성한 후 PBI와 용액 블렌딩한 후 경화시킨 시스템을 이용한 상용성 연구가 활발히 진행되어 왔다.^{9,13}

일반적으로 PI의 합성에 필요한 단량체는 대체로 고가이기 때문에 경제성이 없을 뿐더러 이에 대한 기술축적이 미비하여 현재 국내에서는 전량을 수입에 의존하고 있는 실정에 있다. 단량체 중 diamine인 MDA와 TDA가 국내에서 생산되고 있기 때문에 모노머 공급시의 경제성을 고려하여 이들 단량체를 합성에 선택하여 PI를 합성하고, 이들 시스템의 열적·기계적 특성을 증가시키기 위하여 폴리벤지미다졸과 블렌딩한 시료가 상용성을 보이는가, 상용성을 보인다면 상용성을 가져오는 상호작용이 무엇인가를 밝히려는데 연구목적을 두었다.

본 연구에서는 합성된 PI가 용매에 잘 용해되지 않으므로, 단량체인 dianhydride와 diamine을 용매인 DMAc를 사용하여 PAA를 합성하여^{14,15} PBI와 용액블렌딩을 하여 PBI/PAA상의 분말과 필름으로 제조한 후, Fox 식에 의하여 예상되는 유리전이온도보다 높은 온도에서 경화시켜 이미드화하여 PBI/PI 시스템의 상용성 조사, 상평형 그림의 확립 및 상용성을 가져오는 주요인자를 찾고자 하였다.

실 험

시료의 합성 및 블렌드 제조. 합성에 사용된 단량체로 BTDA (3,3', 4,4',-benzophenone-tetracarboxylic dianhydride, T_m : 225.4°C; Lot. No. AH-006-0)와 2,4-TDA (2,4'-toluene diamine, T_m : 99°C; Lot. No. 95-80-7)는 Chris Kev Co.로부터, 4,4'-MDA (4,4'-methylene dianiline, T_m : 91°C)는 일본의 Hodogaya Co.로부터 구입하였으며 이들에 대한 구조식을 Fig. 1에 수록하였다. PBI는 Celanese Fiber Corporation으로부터 구입한 Lot. No. 90330을 사용하였으며, 모든 단량체, 특히 dianhydride는 공기중에서 산기로 환원될 수 있으므로, 폴리머는 실험하기전 진공건조기에서 건조한 후 사용하였다.

PI의 합성은 이들 단량체들을 이용하여 정확한 당량비로 용매인 DMAc(N,N-dimethylacetamide, b.p; 165°C)에 15 wt.% 용액으로 제조하여 24시간동안 교반시켜 폴리아미산(PAA)을 제조한 후 미반응된 단량체와 불순물을 제거하기 위하여 비용매인 증류수에 침전시켜 분말로 제조한 후 일주일 동안 진공건조기에서 완전히 수분을 제거한 다음 용매인 DMAc에 녹여 PAA 3 wt.% 용액을 제조하였다.

완전히 이미드화된 PI는 용매에 난용성을 보여 용액블렌딩에 의해 시료를 만들수 없기 때문에 PAA 상태로 PBI와 블렌딩하였다. 이밖에 자세한 내용은 참고문헌 14와 15에 수록되어 있다. 그 한 예로 PI의 합성 메카니즘은 Fig. 2와 같다. PBI는 공용매인 DMAc에 넣어 고압 반응기(Parr Instrument Co., 미국)내에서 225°C, 40 psi의 압력 하에서 30분간 가열하여 용액을 제조하였고, 이를 여과시켜 용해되지 않은 양 만큼을 보정하여 3 wt.% PBI용액을 제조하였다. 이렇게 제조된 순수한 두가지의 PAA용액을 PBI용액과 무게비로 혼합하여 3시간 동안 교반시킨 후 비용매인 증류수에 침전시켜 분말로 만들거나, 블렌드 조성별로 혼합한 용액을 유리접시에 넣어 질소분위기하에서 필름

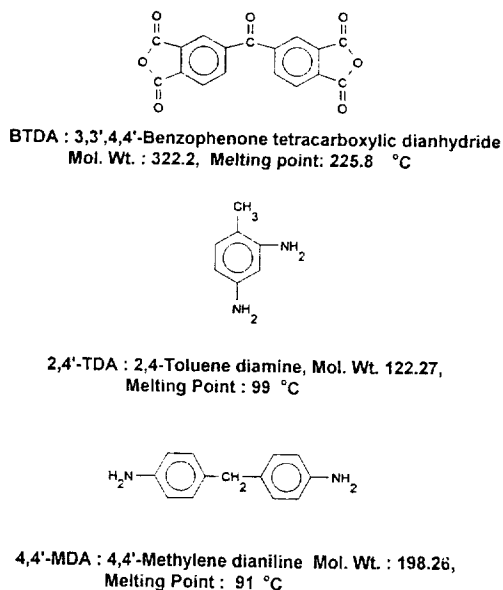


Fig. 1. Chemical structures and physical properties of monomers.

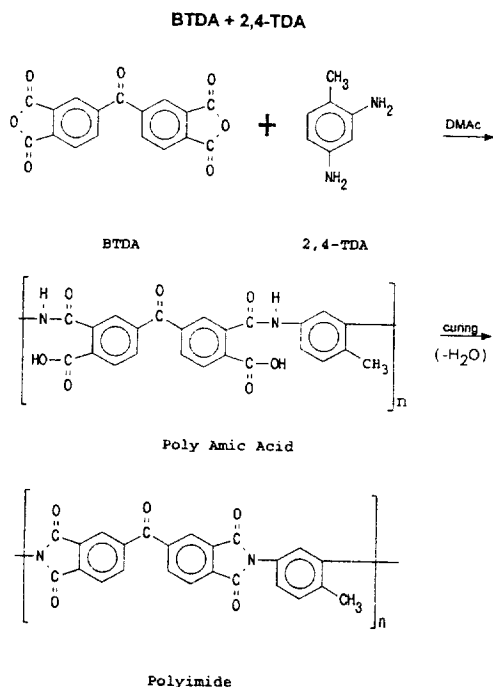


Fig. 2. Reaction mechanism of polyimide synthesis.

을 성형하였다. 제조된 분말이나 필름은 PBI와 PAA의 블렌드이기 때문에 PAA를 PI로 경화시키기 위하여 각 시료들을 블렌드계에서의 T_g 를 예측할 때 사용하는 Fox 식으로부터 구한 T_g 보다 높은 온도에서 건조, 경화시켜 PBI/PI 블렌드를 제조하였다. PBI/PAA 블렌드가 PBI/PI 시스템으로 경화된 것은 DSC의 T_g 조사 이외에도 FT-IR로 $1,780\text{ cm}^{-1}$ 의 stretching band 그리고 $3,400\text{ cm}^{-1}$ 부근의 수분이 제거된 후의 band와 순수한 PBI가 나타내는 band와 비교하여 완전히 이미드화된 것을 관찰함으로써 확인하였다. 이 두 블렌드들은 PBI/BTDA+2,4-TDA (블렌드 I), PBI/BTDA+4,4-MDA (블렌드 II)이며, 블렌드 시료는 흡습성이 있는 관제로 분석할 때까지는 데시케이터에서 보관하였다. 또한 FT-IR용 필름을 성형할 때에는 Beer-Lambert 법칙에 따르는 흡수범위 이내에 있도록 충분히 얇게 제조하였다.¹⁰

분 석. DSC 실험은 질소분위기하에서 Perkin-Elmer DSC-7을 사용하여 시료 10~20 mg을 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 50°C 부터 원하는 온도까지 주사하고 그 온도에서 10분간 열처리한 후 $200^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 급냉하여 다시 안정화시킨 다음 동일한 승온속도로 원하는 온도까지 2차 주사하였다. 하나의 블렌드조성에 대하여 5회이상 실시하여 재현성을 확인하였으며, 이들의 평균값을 자료로 이용하였다. 또한 열처리 온도를 변화시킴에 따라 하나 혹은 두개의 T_g 를 보이는 결과를 토대로 블렌드의 상분리 현상을 살피고 상평형 그림을 얻었다.

TGA (Thermogravimetric analysis) 실험은 질소분위기하에서 Perkin-Elmer TGA-7을 이용하여 시료 5~10 mg을 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 $50^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ 까지 승온시켜 블렌드 조성별의 질량감소곡선을 얻었다. 이때의 시료는 분말을 사용하였으며 수분에 의한 영향을 최소화하기 위하여 보관 중의 시료를 다시 200°C 에서 30분간 건조 후 분석하였다.

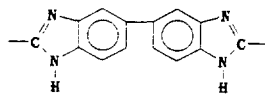
FT-IR분석은 독일 Brukers사의 FTS-48을 이용하여 해상도 0.2 cm^{-1} 으로 10회 이상 실시하여

평균하였다. 시료는 성형된 블렌드 조성별로 1~5 μm 두께의 필름으로써 사용하였으며 필름의 수분에 의한 영향을 최소화하기 위하여 분석전에 200°C 에서 30분간 가열하여 건조하였다.

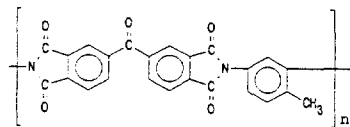
결과 및 고찰

순수고분자와 블렌드의 열적 특성. 순수한 두개의 PI, BTDA+2,4-TDA와 BTDA+4,4-MDA, 그리고 PBI의 구조식은 Fig. 3에 그려져 있다. 유리전이 온도 측정에 사용한 PI는 합성하여 PAA의 상태에서 열경화로 이미드화하여 얻어진 분말의 시료를 사용했으며, 질소기류하에서 승온속도 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 가열하여 400°C 에서 10분간 열처리한 후 상온까지 급냉하여 안정화시킨 다음 다시 400°C 까지의 2차 주사 사이에 얻어진 T_g 를 자료로 사용했으며 시료의 변화 등을 관찰하기 위하여 3차까지 주사하였다. 합성한 PI 이외에 블렌드에 대한 T_g 의 측정도 블렌드조성에 따라 위와 동일한 방법으로 주사하였는데, Fig. 4와 Fig. 5는 각각 블렌드 I 과 블렌드 II의 DSC 2차 주사시의

Poly(2,2'-(m-phenylene)-5,5'-bibenzimidazole)
(Celanese Corporation: PBI (T_g : 424°C))



Condensation product of 3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride(BTDA); 2,4'-toluenediamine(2,4'-TDA) (T_g : 297°C); PI I



Condensation product of 3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride(BTDA); 4,4'-methylenedianiline(4,4'-MDA) (T_g : 276°C); PI II

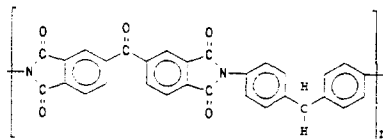


Fig. 3. Structures of the homopolymers used in PBI/PI's blends.

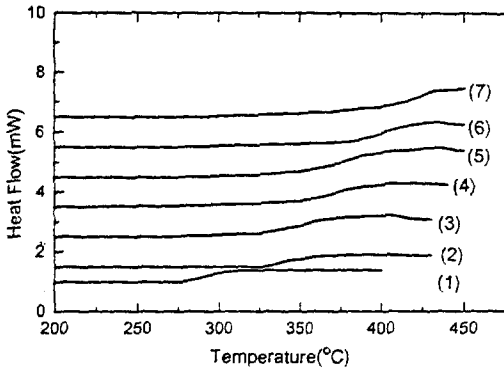


Fig. 4. DSC thermograms of Blend I obtained by the DSC 2nd scan; (1) pure PI, (2) 20, (3) 30, (4) 50, (5) 70, (6) 80 wt.% PBI, and (7) pure PBI.

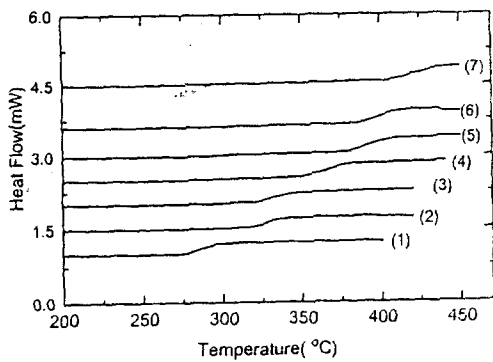


Fig. 5. DSC thermograms of Blend II obtained by the DSC 2nd scan; (1) pure PI, (2) 20, (3) 30, (4) 50, (5) 70, (6) 80 wt.% PBI, and (7) pure PBI.

thermogram을 보여 주고 있다. 여기서 (1)과 (7)은 공히 순수고분자인 PI와 PBI를, (2)부터 (6)은 각각 20, 30, 50, 70, 80 wt.% PBI가 함유된 블렌드조성에 대한 thermogram을 보여주고 있는데 블렌드 I과 블렌드 II에서 공통으로 PBI의 조성이 증가함에 따라 유리전이온도가 높아짐과 동시에 전 블렌드조성에 대하여 하나의 유리전이온도를 보이고 있다. 이들의 thermogram으로부터 얻은 유리전이온도를 블렌드 조성별로 블렌드 I과 블렌드 II를 도시한 것이 각각 Fig. 6와 Fig. 7에 나타나 있다. Fig. 6에서 DSC 2차주사로부터 전 블렌드조성에 대하여 얻어진 유리전이온도는 블

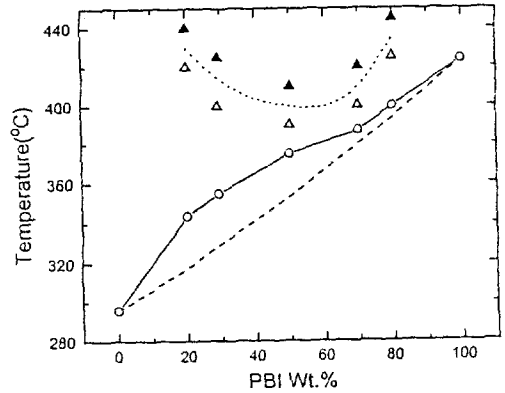


Fig. 6. T_g and phase diagram of Blend I obtained from the DSC 2nd scan (○; T_g 's obtained experimentally, ---; T_g 's by Fox equation, ...; phase separation temperature, △; one T_g 's, ▲; two T_g 's).

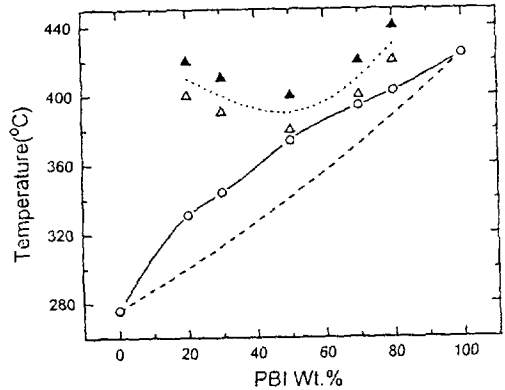


Fig. 7. T_g and phase diagram of Blend I obtained from the DSC 2nd scan (○; T_g 's obtained experimentally, ---; T_g 's by Fox equation, ...; phase separation temperature, △; one T_g 's, ▲; two T_g 's.)

렌드의 T_g 를 예상하기 위하여 사용한 Fox 식에 의해 계산된 값보다 상회하여 위로 볼록한 형태의 diagram이 관찰되었으며, Fig. 7에서도 이론식에 의해서 예상되었던 유리전이온도보다 높은 값들을 나타내었다. 블렌드의 조성에 따른 유리전이온도 곡선이 볼록한 형태가 되는 이유로써 두 성분 고분자들 사이의 특별한 상호작용이 있다고 언급된 바 있는데¹⁴ 수소결합, 극성결합 등이 이들에 속한다. 이와 같은 상호작용 중에서 특히 PBI/PI 블렌드에

서는 PI의 C=O와 PBI의 N-H사이의 수소결합이 한 요소가 된다고 생각되어 FT-IR분석으로 이들 사이의 상호작용을 규명한 연구 결과가 보고되었다.^{7,11~13} Poly(styrene-co-vinylphenylhexafluorodimethyl-carbinol) (PHFA)/bisphenolA-polycarbonate (BAPC) 블렌드계와 PHFA/polybutylmethacrylate (PBMA) 블렌드계,¹⁶ novolac A/a-, iso-, 그리고 syndiotactic PMMA 블렌드와 novolac B/a-, iso-, 그리고 syndiotactic PMMA 블렌드계에 대해서도 볼록한 유리전이온도-조성곡선이 나타남을 발표된 바 있다.¹⁷

또한 Fig. 6와 Fig. 7에서 그림 상단에 아래로 볼록한 곡선(점선)은 상분리를 나타내는 영역을 도시한 것으로 열처리 온도를 증가시키에 따라 어느 온도까지는 하나의 유리전이온도를 보이다가 어느 한계 온도 이상에서 각각의 성분고분자가 고유로 갖고 있는 서로 다른 두개의 유리전이온도를 보이는 영역을 곡선화 한 것이다. 열린 세모형은 하나의 T_g 를, 까만 세모가 나타내는 영역은 두개의 T_g 를 보이는 열처리 온도를 표시한 것으로 PBI와 PI의 두 상이 분리된 것으로 이해되며 그 사이의 점선이 상평형 그림을 나타낸다. 블렌드 I 과 II에서 공히 낮은 온도에서 단일상이 존재하다가 온도가 증가함에 따라 두 상으로 분리되는 전형적인 LCST¹⁸ 거동을 보였다. 또한 상분리 온도가 블렌드의 유리전이온도보다 월등히 높은 본 블렌드계에서는 이전의 PBI/Ultem 1000(PEI) 블렌드보다 넓은 가공온도 범위를 보여주고 있다.¹¹

두 성분 고분자와 블렌드에 대한 열안정성은 50℃에서 900℃ 사이에서의 질량감소와 900℃에서 남은 잔유물에 대하여 도시한 결과를 블렌드 I 과 II에 대하여 각각 Fig. 8과 Fig. 9에 나타내었다. 흡습으로 인한 무게감량 현상을 없애기 위하여 각 블렌드 시료인 분말을 200℃에서 30분간을 건조한 후 주사시켰음에도 불구하고 두 블렌드들에 있어서 450℃ 이전까지는 1~2% 정도의 무게 감소 현상이 나타났는데 이 감소는 수분의 영향보다는 잔존 용매와 같은 이물질에 의한 영향이라고 사려

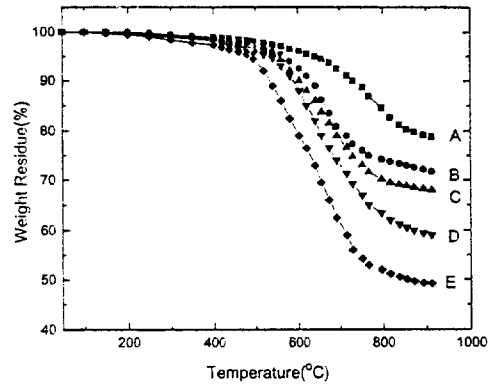


Fig. 8. Representative weight residues of PBI/BTDA + 2,4'-TDA (Blend I): (A) pure PBI, (B) 70, (C) 50, (D) 30 wt.% PBI, and (E) pure PI.

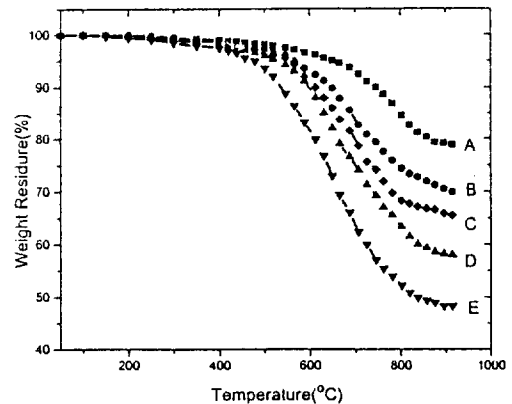


Fig. 9. Representative weight residues of PBI/BTDA + 4,4'-MDA (Blend II): (A) pure PBI, (B) 70, (C) 50, (D) 30 wt.% PBI, and (E) pure PI.

된다. Fig. 8의 블렌드 I에서 보는 바와 같이 블렌드조성에 따른 열안정성을 살펴보면 PI의 최종 잔여물이 49%이고 PBI의 함량이 증가함에 따라 높은 열안정성을 보이며 순수한 고분자인 PBI의 최종잔여물은 79%이었다. 또한 분해온도(T_d : 5% 무게감량온도) 역시 순수한 고분자인 PI의 경우에 560℃로 측정되었으며, PBI의 함량이 30%, 50%, 70%로 증가함에 따라 565℃에서 590℃까지 증가함을 보였다. Fig. 9의 블렌드 II에서도 마찬가지로 순수한 고분자인 PI (BTDA + 4,4'-

MDA) 경우에 900℃까지 승온시켰을 때 45%의 최종잔여물이 남았고 블렌드 I에서와 마찬가지로 PBI의 함량이 증가함에 따라 최종잔여물이 증가하고 있음을 알 수 있다. 열분해 온도도 PI는 540℃이었으며, PBI의 함량이 30~70%로 증가함에 따라 550~575℃로 높아졌다. 블렌드 I에 비하여 블렌드 II의 분해온도나 최종잔여물의 함량이 낮은 것은 블렌드에 사용된 PI인 BTDA+4,4'-MDA가 블렌드 I의 폴리이미드인 BTDA+2,4'-TDA보다 diamine에 방향족 탄소보다는 열에 대한 취약성을 나타내는 linkage인 지방족 CH₂를 갖고 있어, MDA가 함유된 PI의 T_g 가 TDA계보다 낮게 측정되어 일관성을 보이는 결과라 생각된다.

블렌드들의 FT-IR 분광학적 특성. 블렌드를 제조하는데 사용한 순수 고분자들의 FT-IR 스펙트라를 Fig. 10에 도시하였으며, 그림에서 보는 바와 같이 (a)는 PBI를, (b)와 (c)는 각각 PI(BTDA+2,4'-TDA)와 PI(BTDA+4,4'-MDA)를 나타내고 있으며, (a)에서 주파수 3,420 cm⁻¹에 N-H stretching과 3,060 cm⁻¹에 방향족 C-H stretching band를, (b)와 (c)에서 1,780 cm⁻¹과 1,720 cm⁻¹ 부근의 카보닐 stretching band를 볼 수 있었다. 이 때 사용한 PI 시료는 PAA의 상태에서 제조된 필름을 DSC로부터 얻은 유리전이

온도를 이용하여 $T_g+20^{\circ}\text{C}$ 에서 2시간 동안 경화하여 완전히 이미드화된 시료이다. 따라서 PAA의 스펙트럼에서 보이던 3,500 cm⁻¹ 부근의 카르복실산 band가 사라지고 1,780 cm⁻¹에서의 헤테로 사이클릭 5-membered imide band의 피크크가 나타난 것으로써 확인되었다.¹⁵ 본 연구에서는 PBI의 3,420 cm⁻¹에서의 N-H stretching과 3,060 cm⁻¹에서의 방향족 C-H stretching band, 그리고 1,780 cm⁻¹과 1,720 cm⁻¹의 5-membered 카보닐 stretching band와 1,670 cm⁻¹의 벤조페논 카보닐 band를 블렌드 조성변화에 따른 주파수이동의 표본으로 여기고 조사하였다.

Fig. 11과 Fig. 12는 각각 블렌드 I과 II에 대하여 주파수 3,500 cm⁻¹~2,950 cm⁻¹ 범위에서의 FT-IR 스펙트라를 보여준다. 여기서 A는 순수 PBI를, B에서 F는 각각 PBI의 함량이 80, 70, 50, 30, 20%에 해당되는 스펙트라인데 블렌드 I과 블렌드 II에 대하여 공히 PBI의 함량이 감소함에 따라 즉, PI의 함량이 증가함에 따라 PBI나 PI의 방향족 C-H band는 3,063 cm⁻¹에서 일정하게 유지되는 반면에 N-H기는 블렌드 I에서 50 cm⁻¹, 블렌드 II에서 53 cm⁻¹ 만큼 낮은 주파수쪽으로 이동함을 볼 수 있다. Fig. 11에서 본 주파수의 이동 상황을 블렌드조성에 따라서 도식화 해 보면

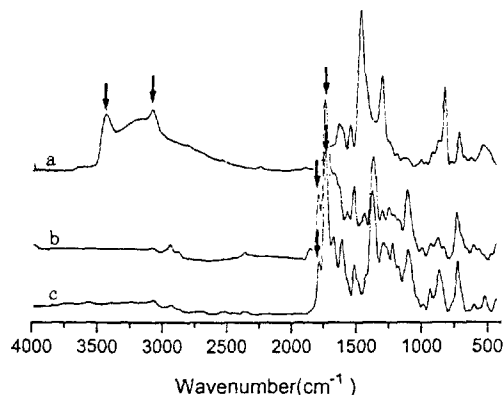


Fig. 10. Representative FT-IR spectra in 4000~400 cm⁻¹ region of homopolymers; (a) PBI, (b) PI(BTDA+2,4'-TDA), and (c) PI(BTDA+4,4'-MDA).

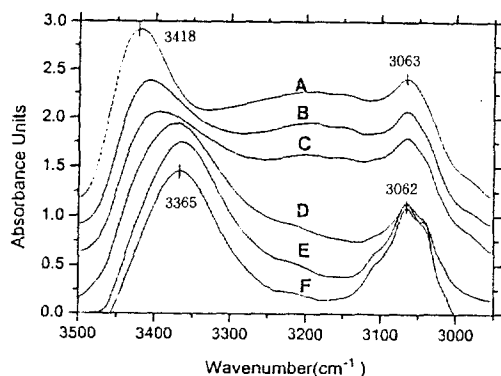


Fig. 11. Representative FT-IR spectra in 3500~2950 cm⁻¹ region of Blend I; (A) pure PBI, (B) 80, (C) 70, (D) 50, (E) 30, (F) 20 wt.% PBI.

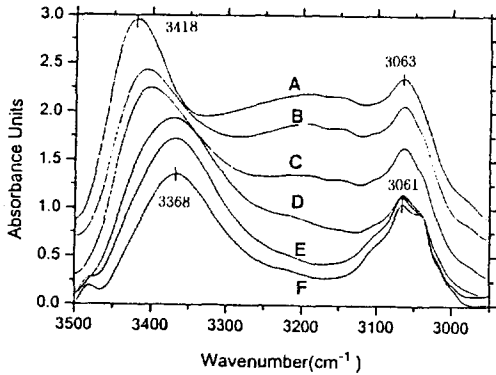


Fig. 12. Representative FT-IR spectra in 3500~2950 cm^{-1} region of Blend II; (A) pure PBI, (B) 80, (C) 70, (D) 50, (E) 30, (F) 20 wt.% PBI

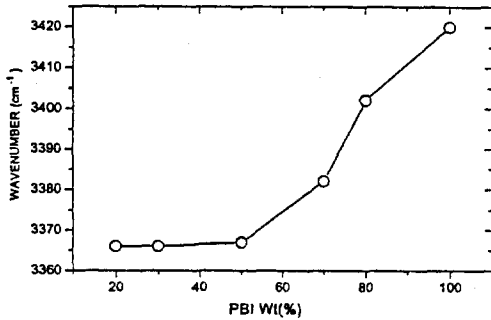


Fig. 13. Location of the maxima as a function of the blend composition for the N-H stretching band of PBI in Blend I.

Fig. 13과 같이 PBI의 함량이 감소함에 따라 낮은 주파수 방향으로 급격히 이동하다가 PBI가 50 wt. % 이하로 되는 조성부터는 거의 변화가 일어나지 않음을 볼 수 있다. 이와 같은 현상은 블렌드 II 계를 나타내는 Fig. 14에서도 같은 결과를 보이고 있는데, 이는 상용성을 갖는 블렌드를 형성하는데 참가하는 N-H기가 C=O기와 수소결합을 이루는데 어느 한계 당량까지만 사용되고 있음을 보여주는 듯 하다.

또한 PI의 카보닐 stretching에 대해서도 1,800 cm^{-1} ~1,650 cm^{-1} 범위에서의 FT-IR 스펙트라를 Fig. 15와 Fig. 16에 나타내었다. Fig. 15는 블렌드 I 시스템을 나타낸 것으로서 PI에는 모두

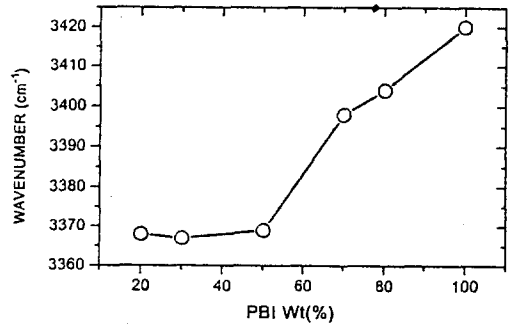


Fig. 14. Location of the maxima as a function of the blend composition for the N-H stretching band of PBI in Blend II.

두가지 종류의 카보닐기가 있는데 프탈이미드의 5-membered ring에 있는 카보닐기와 벤조페논 카보닐이 그들이다. 전자의 카보닐기는 1,780 cm^{-1} 과 1,725 cm^{-1} 부근에서, 그리고 후자는 1,670 cm^{-1} 근처에서 각각 그 특성 피크를 나타낸다. A는 순수 PI를, B에서부터 F는 20, 30, 50, 70, 80 wt.% PBI 블렌드에 대한 스펙트라인데 순수한 고분자인 PI의 경우 1,726 cm^{-1} 에서 보이던 카보닐 특성 피크가 PBI의 함량이 증가하여 80 wt.%의 PBI 블렌드 조성에서는 1,716 cm^{-1} 으로 낮은 주파수쪽으로 선형적으로 이동하고 있음을 보여준다. 블렌드 II에 대해서도 1,724 cm^{-1} 에서 나타났던 순수 PI의 카보닐 band가 80 wt.%의 PBI에서는 1,717 cm^{-1} 로 감소하고 있음을 Fig. 14에서 보여주고 있다. 카보닐 스펙트럼은 순수 PI의 경우 약 1,724~1,726 cm^{-1} 에서 나타나는 것 이외에도 1,780 cm^{-1} 부근에서도 보이는데, 블렌드 I의 경우 순수 PI가 1,783.5 cm^{-1} 에서 나타났던 카보닐기의 stretching이 80 wt.% PBI가 함유된 블렌드에서는 1,779.5 cm^{-1} 로, 블렌드 II의 경우는 1,783 cm^{-1} 에서 1,780 cm^{-1} 로 이동하고 있음을 보여주고 있다. 이들의 주파수 이동관계를 Fig. 17(블렌드 I 계)과 Fig. 18(블렌드 II 계)에 각각 도시했는데 전자의 경우 1,726 cm^{-1} 주변의 카보닐 stretching은 약 10 cm^{-1} , 1,780 cm^{-1} 주변의 카보닐기는 약 4 cm^{-1} 만큼 이동한 반면에 블렌드 II의 경우에 전자는 7 cm^{-1} ,

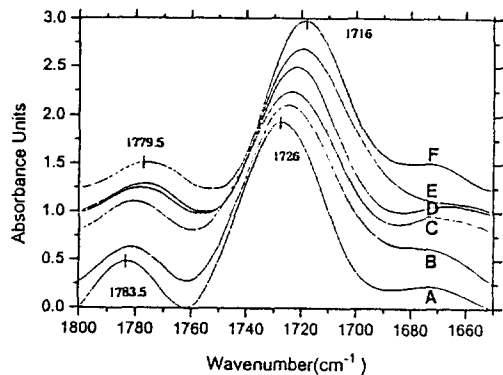


Fig. 15. Representative FT-IR spectra in 1,800 ~ 1,650 cm^{-1} region of Blend I; (A) pure PI, (B) 80, (C) 70, (D) 50, (E) 30, and (F) 20 wt.% PBI.

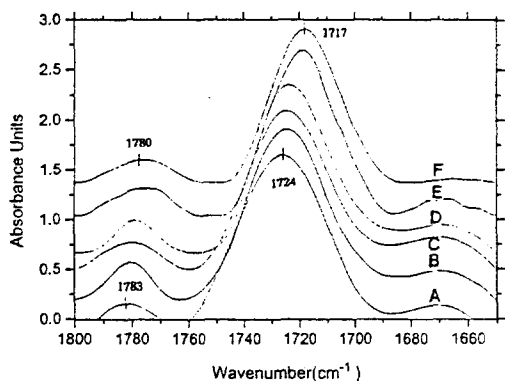


Fig. 16. Representative FT-IR spectra in 1,800 ~ 1,650 cm^{-1} region of Blend II; (A) pure PI, (B) 80, (C) 70, (D) 50, (E) 30, (F) 20 wt.% PBI.

후자는 3 cm^{-1} 만큼 각각 이동하였다. 앞에서도 언급했듯이 BTDA의 벤조페논 카보닐 band는 1,670 cm^{-1} 부근에서 그 특성 피크가 나타나는데 본 연구에 사용된 두개의 시스템에서는 이 부근의 피크가 블렌드 조성에 관계없이 주파수의 이동이 없는 것으로 보아 N-H와의 수소결합에는 아무런 영향을 끼치지 않는 것으로 보인다. 이는 벤조페논의 카보닐기보다는 5-membered 이미드 linkage 내의 질소원자가 갖고 있는 비공유 전자쌍으로 인하여 바로 그 옆에 있는 카보닐기가 수소결합을 하는데 유리한 환경을 제공했기 때문으로 사려된다.

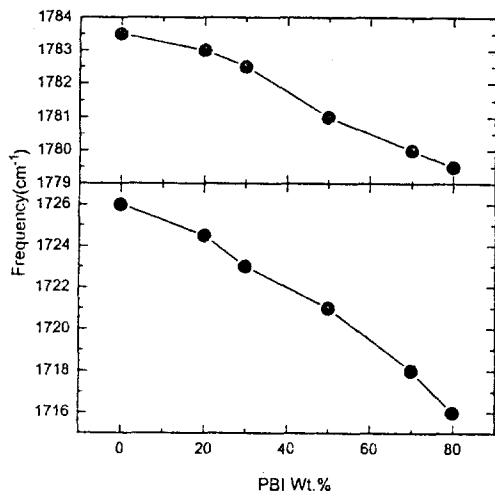


Fig. 17. Frequency shifts of the carbonyl stretching near 1,725 cm^{-1} and 1,780 cm^{-1} in blend I.

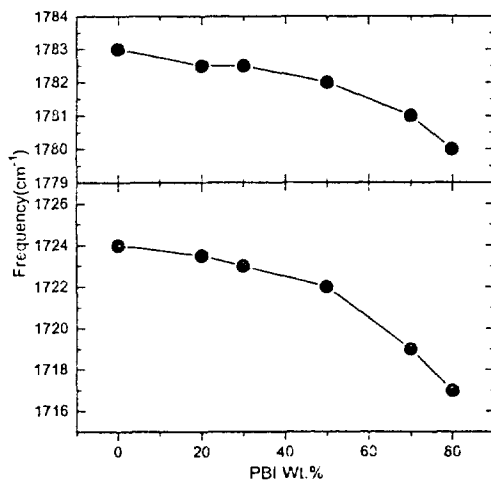


Fig. 18. Frequency shifts of the carbonyl stretching near 1,725 cm^{-1} and 1,780 cm^{-1} in blend II.

이와 같이 PBI의 N-H와 PI의 카보닐기의 이동현상은 이전의 상업화된 PI를 이용하여 연구한 PBI와의 블렌드^{6~11}에서 관찰된 결과와 비슷하고, 특히 본 연구와 같이 PBI/PAA 블렌드를 경화하여 PBI/PI계로 만든 다음 상용성을 연구한 이전의 결과^{12,13}와 흡사함을 보였다. 그러므로 PBI/PAA 블렌드를 경화시켜 PBI/PI 시스템으로 가져와도 PBI/PI계는 상용성을 보이는 블렌드이며, 이 상용

성을 가져다주는 주요 인자는 PBI의 N-H기와 PI의 5-membered ring의 카보닐기 사이의 수소결합이 강하게 작용하고 있다고 볼 수 있다.

결 론

폴리아믹산을 합성하여 PBI와의 블렌드를 만든 후, 경화하여 이미드화 시킨후 DSC, TGA 및 FT-IR을 이용하여 이 블렌드의 상용성과 상변화 및 상용성을 가져오는 주요인자에 관하여 연구하였다. 두 블렌드계에서 공히 필름을 성형했을때 모두 투명하며, 전 블렌드조성에 대하여 하나의 유리전이온도를 나타내므로 상용성을 갖는 블렌드계라 여겨진다. 상용성을 가져다 주는 주요 인자가 수소결합이라 가정하여 FT-IR분석으로 PBI의 N-H기와 PI의 C=O기 band의 주파수 이동을 블렌드조성에 따라 관찰하였다. 블렌드 I에서는 N-H band가 PI의 함량이 증가함에 따라 낮은 주파수쪽으로 50 cm^{-1} , 블렌드 II에서는 53 cm^{-1} 만큼 이동하였다. 또한 PI의 $1,725\text{ cm}^{-1}$ 과 $1,780\text{ cm}^{-1}$ 부근의 C=O band도 블렌드 I은 각각 10 cm^{-1} 와 4 cm^{-1} 만큼 낮은 주파수 쪽으로 이동했으며, 블렌드 II에 대해서는 각각 7 cm^{-1} 와 3 cm^{-1} 의 주파수 이동이 있었는데 이는 프탈이미드의 5-membered ring에서 비롯된 특성 band이었으며, $1,670\text{ cm}^{-1}$ 근처의 벤조페논 카보닐 특성 band는 전혀 주파수 이동이 없음이 확인되었다. 이로써 상용성을 가져다주는 주요 인자는 두 순수고분자 사이에 존재하는 N-H와 프탈이미드링에 있는 C=O기 사이의 수소결합이라고 사려된다.

이들 두 블렌드들의 상용성은 온도가 올라감에 따라 상이 분리되는 전형적 LCST 거동이 관찰되었으며, PBI의 함량이 증가함에 따라 블렌드의 열안정성 또한 증가하였다.

참 고 문 헌

1. F. A. King and J. J. King, "Engineering thermoplastics", pp. 315~316, Marcel Dekker Inc., N. Y., 1985.
2. K. L. Mittal, Ed., "Polyimides", vol. 1 & 2, Plenum Press, N. Y., 1984.
3. A. K. St.Clair, T. L. St.Clair, W. S. Slemph and K. S. Ezzell, NASA TM-87650 report, 1985.
4. J. L. Hedric, J. W. Labadie, T. D. Palmer and T. P. Russell, "Polyimides: Material, Chemistry and Characterization", Ed. by C. Feger, pp. 61, Elsevier Sci. publishers B. V., Amsterdam, 1989.
5. H. H. Levine, "Polybenzimidazole", in "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", F. H. Mark, G. G. Norman, and M. B. Norbert, Eds., vol. 11, pp. 188~232, Wiley Interscience, N. Y., 1969.
6. L. Leung, D. W. Williams, F. E. Karasz, and W. J. MacKnight, *Polymer Bull.*, **16**, 457 (1986).
7. G. Guerra, S. Choe, D. J. Williams, F. E. Karasz, and W. J. MacKnight, *Macromolecules*, **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, pp. 495, "Multiphase Macromolecular Systems", B. M. Cullbertson Ed., Plenum Press, New York, 1989.
11. S. Choe, W. J. MacKnight, and F. E. Karasz, "Polyimides; Material, Chemistry and Characterization", ed. by C. Feger, pp. 25, Elsevier Sci. Publishers B. V., Amsterdam, 1989.
12. S. Choe and T. K. Ahn, *Polymer (Korea)*, **14**, 115 (1990).
13. S. Choe and T. K. Ahn, submitted to *Macromolecules*.

14. 최순자, 안태광, *Polymer (Korea)*, **15**(1), 57 (1991).
15. 김상진, 정중하, 김현상, 최순자, *Polmer (Korea)*, **16**(3), 249 (1992).
정중하, 황정민, 최환재, 최순자, *Polmer (Korea)*, **18**(5), 677 (1994).
16. S. P. Ting, E. M. Pearce, and T. K. Kwei, *J. Polm. Sci., Polm. Lett. Ed.*, **18**, 201 (1980).
17. T. K. Kwei, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **22**, 307 (1984).
18. D. Patterson, *Polym. Eng. Sci.*, **22**, 64 (1982).