

## Poly(butylene terephthalate-imide)s의 용융 중합 및 열적 성질

박 이 순<sup>†</sup> · 황 진 상 · 이 동 찬

경북대학교 고분자공학과

(1995년 4월 11일 접수)

## Melt Polymerization of Poly(butylene terephthalate-imide)s and Their Thermal Properties

Lee-Soon Park<sup>†</sup>, Jin-Sang Hwang, and Dong-Chan Lee

Dept. of Polymer Science, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

(Received April 11, 1995)

**요약** : Poly(butylene terephthalate-imide) (PBI) 공중합체들을 에스테르 교환반응과 용융 중축합 반응의 두 단계 반응으로 합성하였다. <sup>1</sup>H-NMR 분석으로부터 공단량체 공급비와 공중합체내 조성비가 거의 일치함을 확인하였다. 또 PBI 공중합체들의 분자량은 고온 GPC 분석으로부터  $M_n = 1.4 \sim 2.9 \times 10^4$  g/mol,  $M_w/M_n = 2.27 \sim 2.54$ 의 값을 얻었으며 o-chlorophenol 용매를 사용하여 측정한 고유점도(IV)는 30℃에서 0.60~0.75 dL/g의 값을 나타내었다. 공중합체들의 DSC 분석 결과 이미드 반복단위의 함량이 증가함에 따라  $T_m$ ,  $\Delta H_m$ ,  $T_{mc}$ 는 직선적인 감소를, 그리고  $T_g$ ,  $T_{cc}$ 는 상응하는 증가를 보였다. 이미드 함량에 따른  $T_g$ 의 변화는 Fox equation으로부터 약간의 차이를 보였는데 이는 van Krevelen 식에 의해 계산된 polyesterimide 단일 중합체의  $T_g$ 가 실제값 보다 낮기 때문으로 생각되었다. TGA로부터 이미드 함량이 증가할수록 최대분해온도 및 800℃에서의 잔류량이 증가함을 확인하였다.

**Abstract** : Poly(butylene terephthalate-imide) (PBI) copolymers were synthesized by two-stage esterification and polycondensation reactions. Compositions of PBI copolymers were characterized both by IR and <sup>1</sup>H-NMR. <sup>1</sup>H-NMR analysis showed that the compositions of PBI copolymers were nearly the same as those of oligomer feed ratios. High temperature GPC analysis of PBI copolymers showed  $M_n = 1.4 \sim 2.9 \times 10^4$  g/mol and  $M_w/M_n = 2.27 \sim 2.54$ . The intrinsic viscosities of PBI copolymers were in the range of 0.60~0.75 dL/g in o-chlorophenol at 30 °C. It was found from the DSC experiments that  $T_m$ ,  $\Delta H_m$ , and  $T_{mc}$  of PBI copolymers decreased, while  $T_g$  and  $T_{cc}$  increased with increasing imide content in the copolymer. The change of  $T_g$ 's of copolymers exhibited a little deviation from Fox's equation. This was considered to be due to the underestimation of  $T_g$  value of homo poly(ester-imide) by van Krevelen's equation. The maximum decomposition temperature and char yield at 800 °C from the TGA analysis of PBI copolymers increased as the content of imide unit increased.

**Keywords** : poly(butylene terephthalate-imide), melt polymerization, poly(ester-imide).

## 서 론

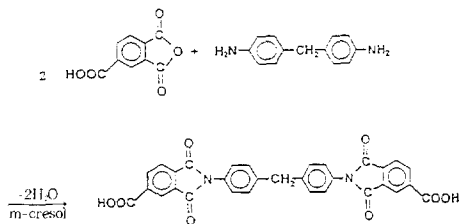
1970년 미국 Celanese 사에 의해 처음 상용화된 열가소성 폴리에스테르 수지인 poly(butylene terephthalate), PBT는 기존의 엔지니어링 플라스틱들에 비해 용점이 낮고 (222 °C ~ 232 °C) 그 범위가 좁으며,<sup>1,2</sup> 결정화를 위한 기핵제나 가소제를 첨가하지 않아도 결정화 속도가 충분히 빠르기 때문에 사출 성형 용도로 많이 쓰이고 있다.<sup>3-6</sup>

폴리이미드는 1960년대부터 개발되기 시작하여 최근에는 우주, 항공산업 및 전기, 전자 분야에서 활용 범위가 점차 확대되고 있다.<sup>7,8</sup> 폴리이미드는 분자 구조적으로 방향족 고리와 이미드기를 동시에 가지고 있어 연화점이 높고 용해도가 좋지 않은 단점이 있다.<sup>9,10</sup> 이러한 폴리이미드의 고내열성과 폴리에스테르의 유연성을 결합한 폴리에스테르이미드가 고내열 절연 코팅제의 용도로 개발되어 사용되고 있다.<sup>11,12</sup> Gedam<sup>13</sup>은 trimellitic anhydride와 아미노 화합물 및 ethylene glycol을 이용하여 용액중합법으로 다양한 구조의 폴리에스테르이미드를 합성하였으며, Kricheldorf<sup>14,15</sup>와 Lenz<sup>16</sup>은 trimellitic anhydride와 4-aminobenzoic acid 및 여러종류의  $\alpha, \omega$ -dihydroxyalkane을 이용하여 액정성을 나타내는 폴리에스테르이미드를 합성하고 물성에 대해 보고하였다.

본 연구에서는 PBT의 열적 성질을 개선하기 위해 주쇄내에 에스테르 및 이미드 연결기를 동시에 가지는 폴리에스테르이미드형 공중합체를 통상의 방향족 폴리에스테르 제조에 널리 쓰이고 있는 용융 중축합법을 사용하여 합성하고, 생성된 공중합체의 조성 및 분자량을 측정하였으며 주쇄내에 강한 이미드 연결기의 포함에 따른 열적 성질의 변화를 조사하였다.

## 실 험

**Materials.** 올리고머의 합성에 사용된 dimethyl terephthalate (DMT)와 1, 4-butanediol (BD)



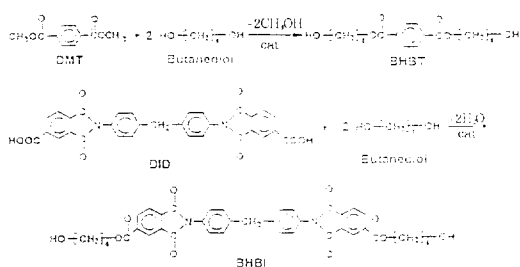
**Scheme. 1.** Synthesis of diimide dicarboxylic acid (DID).

는 (주) 코오롱에서 제공받은 것을 사용하였으며 trimellitic anhydride (TMA)와 methylene dianiline (MDA)는 Aldrich Chemical 사의 시약급을 사용하였다. 에스테르 교환반응의 촉매로 사용된 zinc acetate dihydrate와 중축합 촉매로 사용된 titanium butoxide,  $Ti(OBu)_4$  및 열안정제로 사용된 triphenyl phosphate (TPP)는 Aldrich Chemical 사의 시약급을 정제없이 사용하였다.

**Diimide Dicarboxylic Acid (DID)의 합성.** 일단계 반응에 의한 N,N', (4,4'-diphenylmethane)bistrimellitide (DID)의 합성<sup>17</sup>은 먼저 질소로 치환된 1 L의 반응기에 m-cresol 500 mL를 넣고 온도를 약 160 °C로 승온시킨 후 trimellitic anhydride (TMA) 0.26 mol을 넣고 완전히 용해되어 투명해질 때까지 교반하였다.

TMA가 완전히 용해된 것을 확인한 다음 methylene dianiline (MDA) 0.13 mol을 넣고 160 °C에서 약 6시간 동안 반응시켰다. 이때 노란색의 침전이 생성되어 DID가 생성됨을 확인할 수 있었으며 반응물을 상온까지 서냉시킨 뒤 여과하여 DID와 m-cresol을 분리하고 회수한 DID를 메탄올로 2회 세척하여 여과하고 다시 에틸 에테르로 1회 세척 여과한 후 100 °C에서 감압 건조하였다.

**Esterification 반응.** 4, 4-bis[(4-carboxy-2-hydroxybutoxy) phthalimido]diphenyl methane (BHBI)는 DID와 BD의 비를 1 : 6 (mole ratio)으로 하여 1 L resin kettle에 넣고 질소로 반응기 안을 치환시킨 후, thermocouple이 연결된 온도 조절기로 반응기 내의 온도를 200 °C로 올려 반응



Scheme. 2. Synthesis of BHBT and BHBI.

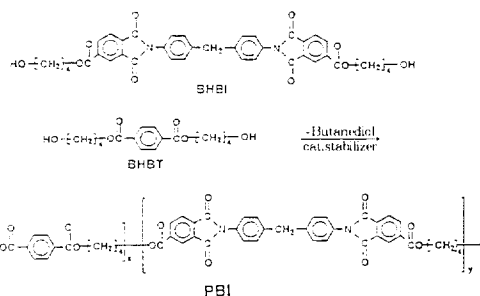
시켰으며, 촉매로서 200 ppm의  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 를 사용하였다 (max.  $T_m=185^\circ\text{C}$ ).

부산물인 물의 회수율이 이론량의 90 % 이상이 되면 반응 종점으로 잡고 60분 정도 더 반응시킨 후 상온까지 서냉하여 반응물을 여과, 회수하였다. 미반응 BD를 제거하기 위해 과량의 메탄올로 수회 세척, 여과한 후 감압건조하였다.

또 DMT (1 mol)과 BD (2.2 mol)를  $220^\circ\text{C}$ 에서 에스테르 교환반응시켜 bishydroxybutyl terephthalate (BHBT)를 얻었으며 촉매로서 zinc acetate dihydrate를 1 mol의 DMT에 대하여 200 ppm의 비로 첨가하였다. 반응 부산물인 메탄올의 회수율이 이론량의 90 % 이상이 되면 60분 정도 더 반응시킨 후 생성된 BHBT ( $T_m=100\sim140^\circ\text{C}$ )를 알루미늄 팬에 부어 고화시켰다.

**Polycondensation 반응.** Esterification 단계에서 제조된 BHBT와 BHBI의 조합을 사용한 PBI 공중합체의 합성은 먼저 BHBT 일정량을 잘게 부수어 BHBI와 함께 유리 반응기에 넣고 중합 촉매로  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$  200 ppm과 열안정제로 TPP 200 ppm을 투입한 후, 온도를  $220^\circ\text{C}$ 로 상승시켜 올리고머들을 완전히 용융시키고, 약 40분에 걸쳐 온도를  $260^\circ\text{C}$ , 진공도를 약 1 mmHg 이하로 조절하였다.

이때부터 일정 시간마다 tachometer로 stirring shaft의 회전속도를 rpm 단위로 측정하였다. 중합에 의한 점도의 증가로 인해 stirring shaft의 교환 속도가 180 rpm에서 50 rpm이 될 때까지 반응을 계속하여 회전속도가 50 rpm으로 떨어지면 교환을



Scheme. 3. Synthesis of PBI copolymer by melt polycondensation of BHBT and BHBI.

중지하고 서서히 진공을 제거한 다음 반응기 아래 부분을 깨뜨린 후 질소 압으로 토출시켜 생성된 중합물을 회수하였다.

**분석 및 물성 측정.** 단량체 및 올리고머 시료들의 IR분석은 KBr 펠렛법으로 Midac FT-IR을 사용하여  $2\text{ cm}^{-1}$ 의 resolution으로 transmission spectra를 얻었으며 signal/noise의 비를 증가하기 위하여 200 scan의 평균값을 취하였다. PBI 공중합체들은 1, 1, 1, 3, 3, 3-hexafluoro-2-propanol에 용해시켜 필름으로 만들어 측정하였다. 공중합체의 조성은  $\text{CF}_3\text{COOH}/\text{CDCl}_3$  (부피비 3 : 1)를 용매로 300 MHz,  $^1\text{H}$ -NMR (Bruker AM 300)를 사용하여 분석하였으며 chemical shift ( $\delta$ )는 tetramethylsilane (TMS)에 대하여 ppm 단위로 나타내었다. 중합된 PBI 공중합체들의 분자량은 GPC (Waters Basic GPC)를 사용하여  $100^\circ\text{C}$ , 0.25 %의 농도에서 o-chlorophenol을 eluent로 하여 측정하였다. 공중합체 시료들의 점도는 o-chlorophenol을 용매로  $30^\circ\text{C}$ 에서 Ubbelohde 점도계를 사용하여 측정하였다. 합성된 단량체 및 공중합체들의 열적성질을 조사하기 위하여 DSC로는 Mettler TA 4000를 사용하였으며 TGA로는 Du Pont 2000 thermal analyzer를 사용하였다.

## 결과 및 고찰

**중합 중간체의 확인.** Diimide dicarboxylic acid (DID)의 IR 스펙트럼을 Fig. 1에 나타내었다.

DID의 IR 스펙트럼에서 이미드 특성 피이크로 1,780, 723  $\text{cm}^{-1}$ 에서 이미드 카르보닐기의 symmetric stretching 피이크와 1,380  $\text{cm}^{-1}$ 에서 cyclic 이미드 C-N 신축띠를 확인하였다. 또한 DSC로 측정된 DID의 용점은 367  $^{\circ}\text{C}$ 였으며, 원소 분석 결과는 C 68.61 %, H 3.37 %, N 4.94 % (실험치), 및 C 68.13 %, H 3.32 %, N 5.13 %, (계산치)였다. BHBI의 합성은  $^1\text{H-NMR}$ 로 확인하였으며 300 MHz  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼을 Fig. 2에 나타내었다. BHBI의 경우 trimellitimide unit의 방향족 수소 피이크(a, b, c)가 diamine unit의 방향족 수소 피이크(d, e)에 비하여 더 낮은 field에서 나타났다.<sup>13</sup> 먼저 TMA unit의 방향족 수소 중에서 카르복실과 이미드 카르보닐에 ortho인 수소 'a'는 8.61 ppm에서 singlet으로, 카르복실에 ortho이고 이미드 카르보닐에 meta인 수소 'b'는 8.58 ppm에서 doublet으로, 카르복실에 meta이고 이미드 카르보닐에 ortho인 수소 'c'는 8.13 ppm에 doublet으로 나타났으며, diamine unit의 방향족 수소 'd'와 'e'는 7.41 ppm과 7.34 ppm에서 doublet으로 각각 나타났다. 또한 3.94 ppm에서

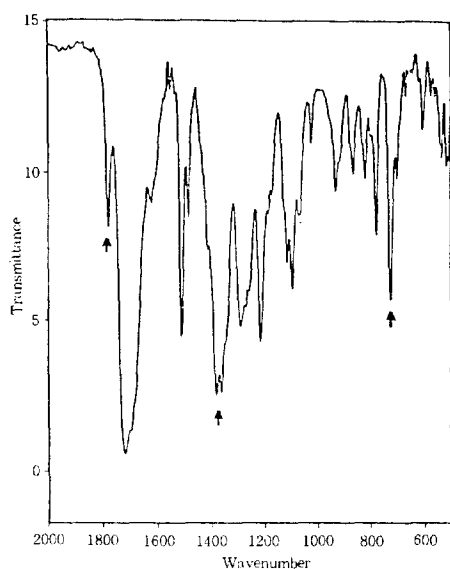


Fig. 1. IR spectrum of diimide dicarboxylic acid (DID).

지방족 수소 'k'의 피이크가 나타났다. BHBI의 원소분석 결과는 C 66.95 %, H 4.44 %, N 4.29 % (실험치) 및 C 67.82 %, H 4.96 %, N 4.06 % (계산치)이었으며 DSC로 측정한 용점은 185  $^{\circ}\text{C}$ 였다.

**공중합체 조성의 확인.** Fig. 3은 PBI 공중합체의 하나인 PBI-09의  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼으로서 8.17 ppm에 나타나 있는 PBT의 방향족 수소에 의한 피이크 외에 이미드 반복단위의 방향족 수소에 의한 피이크가 8.69 및 7.41 ppm에서 나타나고 있다. DMT unit 수소 4개에 해당하는 'a'피이크의 면적과 trimellitimide unit의 'b'피이크, diamine unit의 'c', 'd'피이크의 면적과의 상관 관계로 부터 아래의 식 (1)을 이용하여 PBI 공중합체의 조성을 구하였다. 여기서  $x$ 는 공중합체중 부틸렌테레프탈레이트 반복단위의 몰분율이고,  $m$ 은 8.17 ppm의 피이크 면적이고  $n$ 은 7.41 ppm의 피이크 면적이다.

$$[4x + 2(1-x)] : [8(1-x)] = m : n$$

$$x = \frac{4m - n}{4m + n}$$

$$\text{PBI 공중합체 중 이미드 반복단위의 조성} = (1-x) \times 100 \quad (1)$$

PBT 주쇄에 이미드가 도입된 PBI 공중합체들 IR 스펙트럼을 Fig. 4에 나타내었다. Table 1

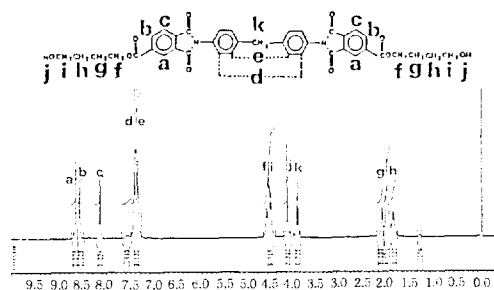


Fig. 2.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of BHBI.

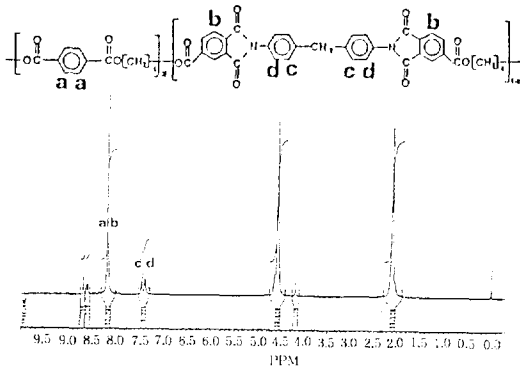


Fig. 3.  $^1\text{H}$ -NMR spectrum of PBI-09.

Table 1. Molar Compositions of PBI Copolymers by  $^1\text{H}$ -NMR

| Sample No. | Feed ratio<br>(mol %) | Composition<br>(mol %) |
|------------|-----------------------|------------------------|
| PBI-03     | BHBT/BHBI=97/ 3       | BHBT/BHBI=97.2/ 2.8    |
| PBI-06     | BHBT/BHBI=94/ 6       | BHBT/BHBI=94.3/ 5.7    |
| PBI-09     | BHBT/BHBI=91/ 9       | BHBT/BHBI=91.3/ 8.7    |
| PBI-12     | BHBT/BHBI=88/12       | BHBT/BHBI=88.3/11.7    |
| PBI-15     | BHBT/BHBI=85/15       | BHBT/BHBI=85.2/14.8    |
| PBI-18     | BHBT/BHBI=82/18       | BHBT/BHBI=82.6/17.4    |
| PBI-20     | BHBT/BHBI=80/20       | BHBT/BHBI=80.5/19.5    |

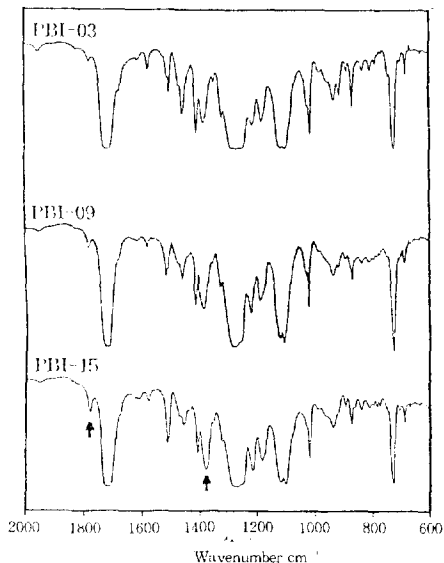


Fig. 4. IR spectra of poly(butylene terephthalate-imide)s.

의 및 Fig. 4로부터 이미드 반복단위의 함량이 증가할수록 이미드 특성 피이크인  $1,780$  및  $1,377\text{ cm}^{-1}$ 의 피이크가 증가하였다. 따라서 공중합체가 합성되었음을 정성적으로도 확인할 수 있었다.

Table 1에  $^1\text{H}$ -NMR 스펙트럼으로 부터 구한 PBI 공중합체들의 조성을 나타내었다.

**공중합체의 분자량 및 점도.** 합성된 공중합체의 분자량 및 분자량 분포는 GPC로부터 구하였으며 고유 점도값을 참고로 하였다. GPC 측정은 *o*-chlorophenol을 eluent로 하고 시료 농도는  $0.25\%$ , 측정온도는  $100^\circ\text{C}$ 의 고온 GPC법으로 하였으며 calibration은 polystyrene standards로 하였다. 전형적인 GPC traces를 Fig. 5에 나타내었다. 고유점도 (IV)는 *o*-chlorophenol을 용매로  $30^\circ\text{C}$ 에서 Ubbelohde 점도계를 사용하여 측정하였다 (Table 2).

공중합체의 조성, 분자량, 분자량 분포 및 IV data를 보면 PBT 분자량 및 IV의 값은 PBT 단독 중합체에 상당하는 값들 보다 약간 저하되었으나 다분산성 지수( $M_w/M_n$ )값은 오히려 더 적은 값을 나타내었다. 이  $M_w/M_n$ 값, 생성된 공중합체들의 *o*-chlorophenol 용매에 대한 완전한 용해성 및 다음 절의 DSC 열적성질의 측정으로부터 PBI 공중합체의 생성을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 DID 중간체가 열적 안정성( $T_m=367^\circ\text{C}$ )이 충

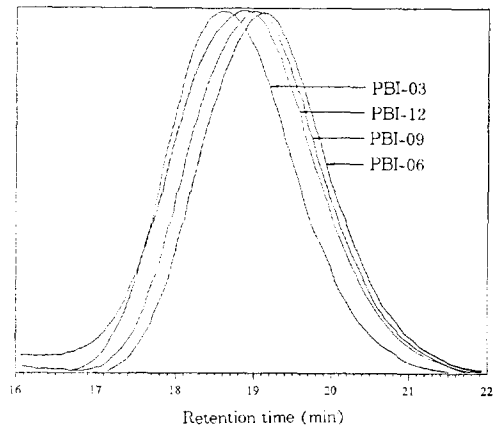


Fig. 5. GPC traces of PBI copolymers.

**Table 2.** GPC and Intrinsic Viscosity (IV) Data of PBI Copolymers

| Sample No. | Composition (mol %) | Molecular weight (by GPC) |       |      | IV<br>(dL/g) |
|------------|---------------------|---------------------------|-------|------|--------------|
|            | BHBT/BHBI (by NMR)  | $M_n$                     | $M_w$ | MWD  |              |
| PBT        | 100 /0              | 35000                     | 89000 | 2.53 | 0.85         |
| PBI-03     | 97.2/2.8            | 29000                     | 66000 | 2.24 | 0.75         |
| PBI-06     | 94.3/5.7            | 16000                     | 41000 | 2.54 | 0.60         |
| PBI-09     | 91.3/8.7            | 21000                     | 47000 | 2.25 | 0.62         |
| PBI-12     | 88.3/11.7           | 24000                     | 59000 | 2.39 | 0.72         |
| PBI-15     | 85.2/14.8           | 16000                     | 37000 | 2.42 | 0.71         |
| PBI-18     | 82.6/17.4           | 20000                     | 46000 | 2.29 | 0.68         |
| PBI-20     | 80.5/19.4           | 14000                     | 31000 | 2.27 | 0.65         |

**Table 3.** DSC Data of PBI Copolymers

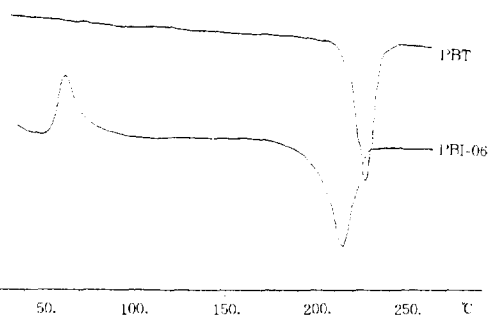
| Sample No. | $T_g$ (°C)         | $T_{cc}$ (°C) | $T_m$ (°C) | $T_{mc}$ (°C) | $\Delta H_m$ (J/g) |
|------------|--------------------|---------------|------------|---------------|--------------------|
| PBT        | 30-50 <sup>a</sup> | —             | 224.8      | 184.3         | 64.1               |
| PBI-03     | —                  | 50.8          | 218.3      | 178.2         | 70.7               |
| PBI-06     | —                  | 61.0          | 212.3      | 171.9         | 68.5               |
| PBI-12     | 57.9               | 93.0          | 201.5      | 140.3         | 40.9               |
| PBI-15     | 60.9               | 105.1         | 195.7      | 129.9         | 41.5               |
| PBI-18     | 70.4               | 134.8         | 190.7      | —             | 29.5               |
| PBI-20     | 69.8               | 134.8         | 186.8      | —             | 28.1               |

<sup>a</sup> From ref. 1.

분히 커 용융 중축합 조건하에서 이미드기의 가수 분해 혹은 가알코올 분해 반응등 부반응이 일어나 지 않으므로 가능한 것으로 생각되었다.

**공중합체의 열적 성질.** 합성된 폴리에스테르이미드 시료들의 열적 성질을 DSC로 조사하였다. 먼저 각 시료들의 열이력 (thermal history)을 제거 하기 위하여 시료들을 10 °C/min의 속도로 280 °C까지 승온한 뒤 5분간 유지하여 결정을 완전히 파괴한 후, 액체질소를 사용하여 급냉하였다. 다시 20 °C로부터 10 °C/min의 속도로 280 °C까지 승 온하여 DSC traces를 얻었다. Table 3에 PBI 공 중합체의 DSC 데이터를 보였으며 Fig. 6에는 PBT와 PBI-06의 DSC traces를 비교하였다.

PBI 공중합체 들의 DSC 데이터를 보면 이미드 반복단위의 함량이 증가함에 따라  $T_g$ 가 증가되었 는데, 이것은 이미드기의 강직성이 에스테르기보다 크기 때문으로 생각되었고,  $T_m$ 의 감소 및  $\Delta H_m$ 의 저하는 이미드 반복단위가 도입됨에 따라 주쇄의 규칙성 상실 및 부피가 큰 방향족 고리들에 의한

**Fig. 6.** DSC traces of PBT and PBI-06 samples.

packing의 방해에 기인한다고 생각되었다.

이미드 함량에 따른  $T_g$ 의 변화를 조사하기 위하여 Fox equation (2)을 사용하였다.

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}} \quad (2)$$

여기서  $T_g$ =공중합체의 유리 전이온도.

$T_{g1}$ ,  $T_{g2}$ =각 homopolymer의 유리 전이온도.

$W_1$ ,  $W_2$ =각 반복단위의 중량 분율.

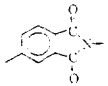
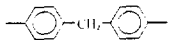
Fox equation을 적용함에 있어서 homo poly (ester-imide)의  $T_g$ 는 지나친 점도 증가때문에 응용 중합법으로는 합성하기가 어려워 van Krevelen equation (3) 및 group contribution constant들로부터 계산하여 구하였으며<sup>18</sup> 계산 과정을 Table 4에 나타내었다.

$$T_g = \frac{Y_g}{M} = \frac{\sum Y_{gi}}{M} \quad (3)$$

여기서  $\sum Y_{gi}$  = group contribution constant들의 합

$M$  = 고분자 반복단위의 분자량

**Table 4.** Calculation of  $T_g$  of Polyesterimide Homopolymer by van Krevelen's Equation

| Group                                                                                      | $Y_{gi}$          | $M_i$ |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|-------|
|          | $2 \times (95)$   | 145.1 |
|         | 65                | 166.2 |
|         | $2 \times (13.3)$ | 44.0  |
|         | $4 \times (4.3)$  | 14.0  |
| <hr/>                                                                                      |                   |       |
| $\sum Y_{gi} = 298.8 \quad M = 600.4$                                                      |                   |       |
| $T_g = \frac{\sum Y_{gi}}{M} = \frac{298.8 \times 1000}{600.4} = 497.67K = 224.52^\circ C$ |                   |       |

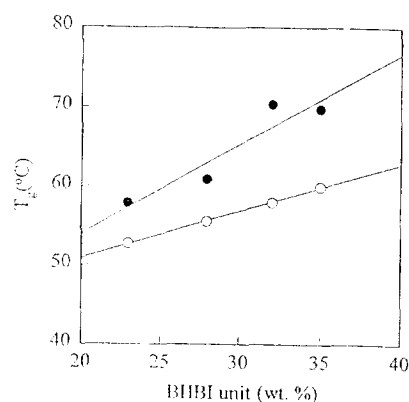
**Table 5.** Comparison of Calculated  $T_g$  and Experimentally Obtained (DSC)  $T_g$  Values of PBI Copolymers

| Sample | Mass Fraction |       | $T_g$ (°C)       | $T_g$ (°C)          |
|--------|---------------|-------|------------------|---------------------|
|        | $W_1$         | $W_2$ | from Fox's eq'n. | by DSC              |
| PBT    | 1             | 0     | —                | 43.0                |
| PBI-12 | 0.77          | 0.23  | 52.8             | 57.9                |
| PBI-15 | 0.72          | 0.28  | 55.6             | 60.9                |
| PBI-18 | 0.68          | 0.32  | 58.0             | 70.4                |
| PBI-20 | 0.65          | 0.35  | 60.0             | 69.8                |
| PBI    | 0             | 1     | —                | 224.52 <sup>a</sup> |

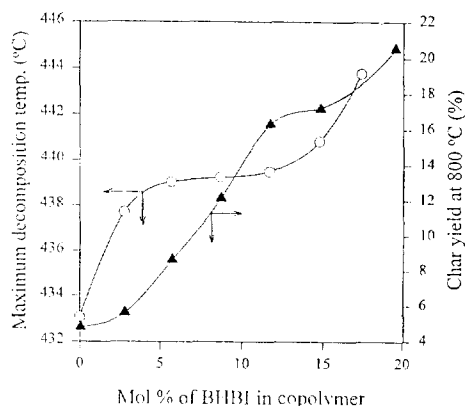
<sup>a</sup> Calculated with van Krevelen and Hoftzyer equations.

PBI 공중합체의 경우 1성분을 BHBT, 2성분을 BHBI 반복단위로 할때, 계산된  $T_g$ 와 DSC로부터의 실험치를 Table 5 및 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에서 PBI 공중합체들의 이미드 함량에 따른  $T_g$ 의 변화가 Fox equation에 의한 것과 유사한 경향을 나타내었으나 약간의 온도 차이를 보이는 것은 van Krevelen식에 의해 계산된 homo poly (ester-imide)의  $T_g$ 가 실제 값보다 낮기 때문으로 생각되었다.

Fig. 8에는 PBI 공중합체들의 TGA data를 도



**Fig. 7.** Effects of imide content on the  $T_g$ 's of PBI copolymers: ○ ; Calculated  $T_g$  from Fox equation and ● ; Experimentally determined  $T_g$ .



**Fig. 8.** Effects of imide content on the maximum decomposition temperature and char yield at 800 °C for PBI copolymers.

시화 하였는데 여기에서 이미드 함량이 증가할수록 최대분해온도 및 800 ℃에서의 잔류량이 비직선적인 증가를 보였으며 800 ℃에서의 잔류량쪽이 직선에 가깝게 증가하였다. 이는 최대분해온도가 열적으로 안정한 이미드 반복단위보다는 불안정한 에스테르 반복단위에 의해 영향을 더 받기 때문으로 생각되었다.

이상의 결과들로부터 단량체 단계에서부터 이미드기를 도입하고 통상의 방향족 폴리에스테르 중합 방법 및 장치를 그대로 적용하여 폴리에스테르이미드 공중합체를 용이하게 합성할 수 있음을 확인하였으며 생성된 공중합체는 향상된 열적 안정성을 나타내었다.

**감사의 글 :** 이 연구는 '94 산학협동재단 및 한국과학기술연구원 (선도기술개발사업)의 연구비 지원에 의해 이루어 졌으며 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. J. Y. Jadhav and S. W. Kantor, "Encyclopedia of Polym. Sci. and Eng.", 2nd Ed., vol. 12, p.75, p.217, Wiley Interscience, New York, 1985.
2. S. Z. D. Cheng, R. Pan, and B. Wunderlich, *Makromol. Chem.*, **189**, 2443 (1988).
3. J. Runt, D. M. Miley, X. Zhang, K. P. Gallagher, K. McFeaters, and J. Fishburn, *Macromolecules*, **25**, 1929 (1992).
4. Y. Onishi and T. Nakai, *Polymer J.*, **24**, 833 (1992).
5. M. E. Nichlos and R. E. Robertson, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **30**, 755 (1992).
6. W. Marrs, R. H. Peters, and R. H. Still, *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 1063 (1979).
7. H. R. Kricheldorf, "Handbook of Polymer Synthesis", p.941, Marcel Dekker Inc., New York, 1992.
8. 井上 和夫, 高分子, **39**, 104 (1990).
9. P. R. Dickinson and C. S. P. Sung, *Macromolecules*, **25**, 3751 (1992).
10. W. A. Feld, B. Ramalingam, and F. W. Harris, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **22**, 831 (1984).
11. J. F. Meyer, U. S. Patent 3, 426, 098 (1969).
12. D. C. Shen, U. S. Patent 4, 362, 861 (1982).
13. V. S. Kishanprasad and P. H. Gedam, *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 1151 (1993).
14. H. R. Kricheldorf and R. Pakull, *J. Polym. Sci. Polym. Lett.*, **23**, 413 (1985).
15. H. R. Kricheldorf and G. Schwarz, *Polymer*, **32**, 5 (1991).
16. R. Pardey, J. Adduci, and R. W. Lenz, *Macromolecules*, **25**, 5060 (1992).
17. P. R. Dickinson and C. S. P. Sung, *Macromolecules*, **25**, 3758 (1992).
18. D. W. Krevelen, "Properties of Polymers", 1st Ed., p.131, Elsevier Science Publishing Co. Inc., New York, 1990.