

Polyimide 전구체에 따른 Polyimide/Polyamideimide 복합체의 형태학 및 인장 특성

김진봉[†] · 최윤희* · 임병탁** · 박준상**

전남대학교 고분자공학과, *금호산업, **금호석유화학
(2000년 7월 29일 접수)

Morphology and Tensile Properties of Polyimide/Polyamideimide Composites from Different Polyimide Precursors

Jin-Bong Kim[†], Yun-Hee Choi*, Byoung-Tak Yim**, and Jun-Sang Park**

Department of Polymer Engineering, Chonnam National Univ., Gwangju 500-757, Korea

*Kumho Industry Ltd., 555, Sochon-dong, Kwangsangu, Gwangju, Korea

**Kumho Petroleum Chemical Co., Hwam-dong, Yuseung, Taejon, Korea

[†]e-mail : jbkim7@chonnam.chonnam.ac.kr

(Received July 29, 2000)

요약: 특성이 서로 다른 polyimide (PI) 전구체와 polyamideimide (PAI) 블렌드물을 solvent casting법으로 제조한 후 열처리하여 다양한 조성의 PI/PAI 복합체를 제조하였다. Poly(amic acid) (PAA)를 전구체로 사용한 PAA/PAI 복합체의 경우 산-염기에 의한 ionic force 또는 수소 결합에 의한 분자간력으로 인하여 좋은 혼화성을 나타냈지만, poly(amic dimethyl ester) (PAME)를 전구체로 사용한 PAME/PAI 복합체는 약화된 분자간력으로 인하여 상분리가 뚜렷하게 발생함을 편광 현미경을 통해 관찰하였다. 전구체의 종류에 관계없이 이미드화된 복합체의 인장 탄성 계수는 선형치보다 증가하였으나 PAI 매트릭스 영역에서의 인장강도 및 전 혼합 조성에서의 파단 변형률은 감소하였다. 상대적으로 낮은 유리 전이 온도를 가진 PAI에 의한 가소화 때문에 열적 이미드화 과정 중에 PI 분자쇄의 재정렬이 촉진됨을 편광현미경 및 X-선 회절 결과로부터 확인하였다.

ABSTRACT: The various compositions of polyimide (PI)/polyamideimide (PAI) composites were prepared by heat treatment of the solvent cast PI precursors/PAI blends. The optical micrographs showed that a good compatibility was observed between poly(amic acid) (PAA) and PAI, but in the case of PAME/PAI mixtures, a phase separation apparently occurred due to the absence of ionic and/or H-bonding forces. Regardless of PI precursors, the similar tensile properties were observed. The tensile modulus of the composites were higher than that of the neat polyimide. The X-ray diffraction patterns of the composites showed that the chain rearrangement of PI was increased due to the plasticizing effect of PAI, which has lower glass transition temperature than that of PI, during thermal imidization process.

Keywords: polyimide precursor, polyimide, polyamideimide, phase separation, tensile property.

서 론

폴리이미드계 고분자들은 방향족환과 헤테로환으로 이루어져 있어 화학적으로 내열성이 매우 우수한 것으로 알려져 있다.¹ 일반적으로 무정형이거나 결정화도가 낮은 구조를 갖고 있기 때문에 우수한 잠재력에도 불구하고 여러 가지 고강도 특성면에서 한계를 나타내고 있다. 그러므로 고분자 구조의 결정화도를 향상시키거나 도입할 수 있는 방법이 모색된다면 기계적 물성이 크게 향상될 수 있을 것으로 예측할 수 있다. 고분자(A)-고분자(B) 블렌드에서 A와 B의 유리 전이 온도의 중간 온도로 열처리할 경우, 고분자(A)는 블렌드계에서 유연한 고무상 상태로 존재하므로 가소제로의 작용이 가능하여 고분자(B)의 유동성을 증가시키고, 이종간의 수소결합 혹은 벤젠링 사이의 분자간력에 의한 재정렬을 유도할 수 있다. 이런 분자간력으로 인하여 이종간 상분리 현상은 이미드화 과정 중에 최대한 억제될 수 있다. 복합체 내에서 치밀한 분자 충전과 부분적으로 규칙적인 거대 구조의 형성에 따른 구조변화는 기계적 물성의 강화 또는 감쇄 효과를 나타내는데 중요한 요인이 될 수 있다.²

본 연구에서는 폴리이미드계 고분자에 있어서 이미드화 과정중 발생하는 구조 변화에 따른 물성 변화를 조사하기 위해 최종 이미드화 후에는 같은 성분과 조성을 갖게 되나 블렌드 과정중에는 혼화성이 서로 다른 폴리이미드 전구체인 폴리아믹산(PAA)과 분자 내 -COOH가 에스터화된 폴리아믹에스테르(PAEs)를 각각 합성하였다. 이들 폴리이미드(PI)전구체를 폴리아미드이미드(PAI)와 용액 블렌딩하여, 필름 캐스팅 후 PAI 유리 전이 온도 이상의 온도에서 열처리하여 얻어진 PI/PAI 복합체의 기계적 물성 변화를 조사하였다. PI/PAI 복합체에서 PI 전구체 차이 및 반응 경로 차이에 의한 모폴로지와 물성을 비교 검토하였다. 또한 PI 전구체/PAI 복합체에서 수소결합 효과,³ 분자간 상호작용 효과 및 경로 차이에 따른 이미드화 후의 PI/PAI 복합체의 형태학적 변화에 따른 물성 변화를 조사하였다.

실 험

Poly(amic acid)의 합성.⁴⁻⁶ 폴리이미드의 전구체인

poly(amic acid)(PAA)를 합성하기 위하여 P_2O_5 를 건조제로 사용하여 분별 증류한 DMAc를 용매로 사용하였으며, 180 °C에서 승화 정제한 pyromellitic dianhydride(PMDA, 0.03 mole)와 진공건조한 oxydianiline (ODA, 0.03 mole)를 이용하여 25 °C에서 15 wt% 농도로 용액 증축합하였다.

Poly(amic dimethyl ester) 합성.⁷⁻⁹ DMAc 용매 하에서 PMDA에 과량의 MeOH을 사용하여 50 °C에서 12시간 동안 반응시켜 diacid diester isomer로 PMDA를 개질하였다. 개질된 PMDA와 과량의 oxalyl chloride ($C_2O_2Cl_2$)를 50 °C에서 8시간 동안 반응시킨 후 그 생성물을 진공 건조하여 diacid diacylchloride pyromellites를 합성하였다. NMP를 용매로 하여 diacid diacylchloride pyromellites (0.02 mol)과 oxydianiline (0.02 mol)을 저온(-5~0 °C)하에서 용액 증축합하여 폴리이미드 전구체인 poly(amic dimethyl ester) (PAME)를 합성한 후 증류수를 이용하여 침전, 여과, 세척한 후 상온에서 12시간 이상 진공 건조하여 최종 생성물을 얻었다.

Polyamideimide 합성.^{10,11} 50 °C 진공하에서 승화 정제한 trimellitic anhydride (TMA, 0.01 mol)와 methanophenylene diisocyanate (MDI, 0.01 mol)을 70 °C 온도 조건하에서 DMAc를 용매로 사용하여 4시간 동안 용액 증축합하여 PAI를 합성하였다. 또한 부반응을 억제하기 위하여 반응 온도는 200 °C를 넘지 않도록 하였다.

복합체의 제조. 위에서 합성한 각각의 폴리이미드 전구체를 사용하여 PAA/PAI의 무게비를 0/100, 10/90, 20/80, 30/70, 40/60, 50/50, 60/40, 70/30, 80/20, 90/10, 95/5, 그리고 100/0이 되도록 하였으며 고형분의 농도는 15 wt%로 조절하였다. 유리판 위에 위의 용액을 캐스팅하여 50 °C 진공 오븐에서 12시간 동안 충분히 건조한 후에 200 °C에서 1시간, 300 °C에서 1시간 동안 열처리하여 전구체의 이미드화 반응을 완결하여 복합체를 제조하였다. 또한 PAME/PAI의 무게비는 0/100, 20/80, 50/50, 80/20, 그리고 100/0이 되도록 하여 PAA/PAI와 동일한 방법으로 복합체를 완성하였다.

인장 물성 및 형태학적 특성 분석. 밀도 측정은 25 °C에서 물-ZnCl₂ 혼합용액을 사용한 밀도 구배관을 이용하여 측정하였다. 모폴로지 특성을 조사하기

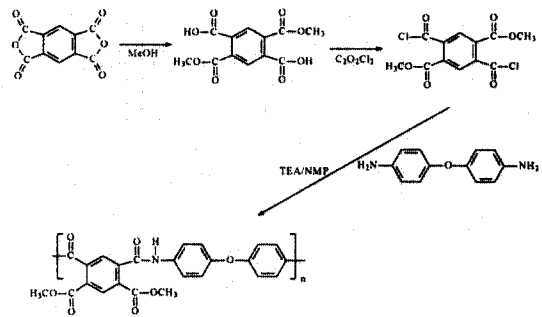
위하여 X-선 회절 분석기 (D/max-1200, Rigaku), 주사 전자 현미경 (JXA-840A, JEOL) 그리고 광학 현미경 (TELAVAL 31, ZEISS)을 이용하였고, 인장 물성은 만능시험기 (Model AGS-5000, Shimadzu)를 사용하였다. 이때 만능 시험기의 crosshead 속도는 10 mm/min이었으며 load cell의 용량은 5 Kgf였다.

결과 및 고찰

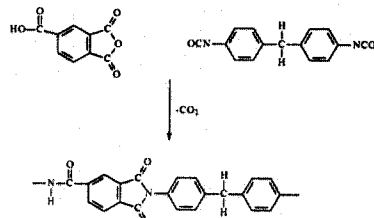
PI/PAI 블렌드 및 복합체의 형태학적 고찰. 이중의 고분자 블렌드의 경우 상용성이 존재하지 않으면 복합체의 물성은 선형적인 값보다 감소하는 것이 일반적이다. 특히 분자간 응집에너지의 차가 클수록 그 정도는 심하며 상분리 정도도 더욱 심해진다.^{12,13} 그러나 분자간 자기 응집 (self-aggregation)을 억제하기 위해 관능기 혹은 극성기를 도입하여 분자간 친화력을 향상시키면 상분리 현상 및 물성 저하를 보다 완화시킬 수 있다. 본 연구에서는 PAI는 말단에 -COOH기를 갖고 있어 수소결합이 가능한 PAA와 PAA에 알킬에스테르기를 도입하여 수소결합 능력을 저하시킨 PAME를 전구체로 사용하여 PI/PAI 복합체를 제조하였다. 따라서 전구체 상태에서의 분자간 상호작용 정도가 최종 복합체의 모폴로지에 미치는 영향을 살펴볼 수 있다.

Figure 2는 50/50 PAA/PAI와 50/50 PAME/PAI를 이미드화하여 얻어진 PI/PAI 복합체의 편광 현미경 사진들이다. 두 경우 모두 이미드화 되어 PI로 변화한 후에는 PAI와 상용성이 없어 상분리된 구조를 보인다. 예상대로 -COOH의 수소를 메틸기로 치환한 PAME의 경우 10~20 μm 정도의 커다란 grain들이 관찰 (Figure 2b)되나, PAI와 수소결합을 할 수 있는 PAA 전구체로부터 제조된 복합체의 경우 (Figure 2a)는 상분리된 구조를 보이는 하나 domain 크기가 PAME에 비해 매우 작다. 결국, 이미드화 전의 전구체 블렌드의 경우에 존재하는 분자간 상호작용이 이미드화를 거치면서 PI로 전환하는 동안에 macrophase-separation에 영향을 주고 있음을 알 수 있다.

광학 현미경에 의해 관찰된 상호작용력의 존재에 따른 형태학적 특징은 주사 전자 현미경 (SEM)을



(a) Poly(amic dimethyl ester) (PAME)



(b) Poly(amideimide) (PAI)

Figure 1. Reaction schemes for PAME and PAI.

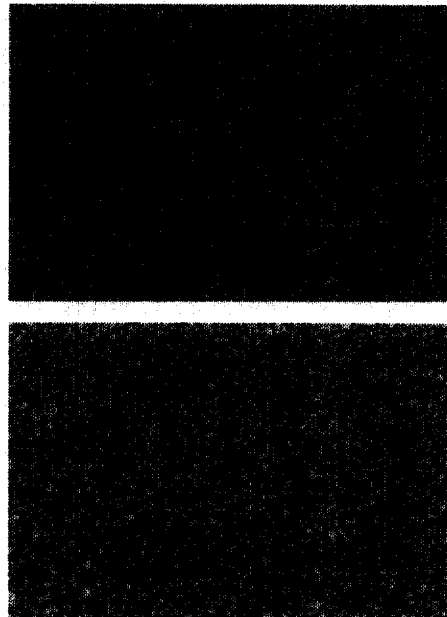


Figure 2. Optical micrographs of 50/50 PI/PAI composites, imidized (a) from PAA and (b) from PAME, respectively.

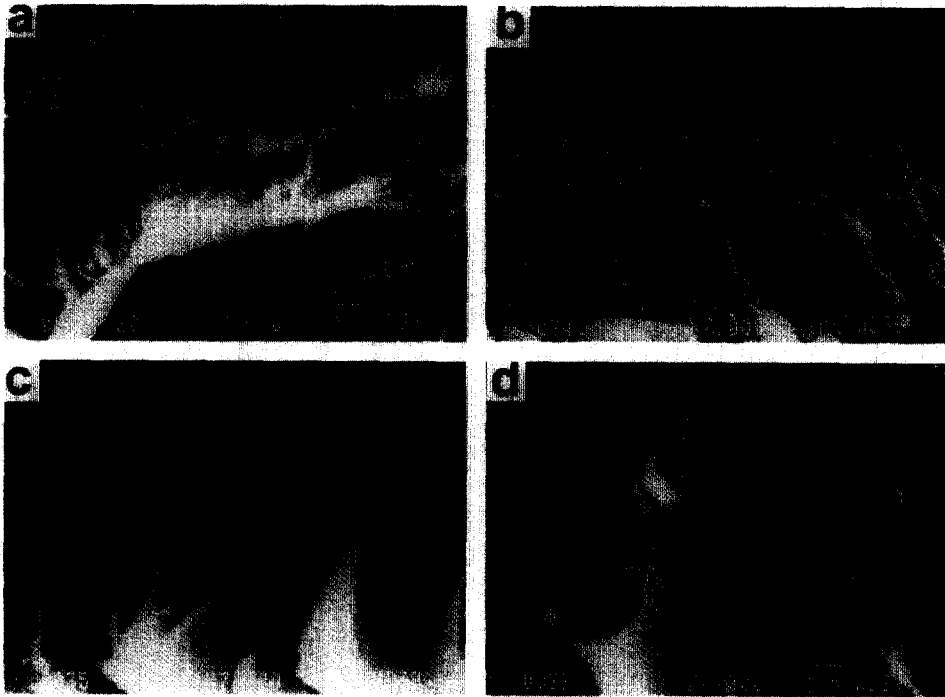


Figure 3. SEM micrographs of the cryofractured surfaces of the PI/PAI composites, imidized from PAA: (a) 20/80 PI/PAI; (b) 50/50 PI/PAI; (c) 80/20 PI/PAI; and (d) neat PAI, respectively.

이용하여 보다 확대된 배율에서 관찰할 수 있다. Figure 3과 4는 전구체로부터 제조된 PI/PAI 복합체를 액체 질소에서 동결·파단된 단면의 SEM 사진들이다. 파단시 발생한 delamination 때문에 광학 현미경에서 보여진 표면특성의 차이를 명확히 구별하기는 곤란하다. 그러나 PI가 매트릭스로 작용하는 80/20 블렌드를 보면 PAA 경우 (Figure 3c)가 PAME (Figure 4c)의 경우보다 보다 매끈한 표면을 가지고 있으며 또한 분산상의 크기도 작다 (SEM에서의 scale bar의 크기는 1 μm 이다).

광학 및 전자 현미경에서 관찰된 형태학적 특징의 실험 결과는 용해도 상수 (δ)를 이용하여 어느 정도 설명할 수 있다. Hoy에 의해 제안된 방법에 따라 계산된 PAA, PAME, PAI의 δ 값들은 각각 25.74, 25.18, 24.04 ($\text{J}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$)이었다. 고분자의 δ 값 계산에 필요한 성분별 δ 값들은 Table 1에 제시하였다. 예상대로 PAA, PAME, PAI중에서 PAA가 수소결합에 의해 가장 큰 용해도상수 성분 (δ_h)값을 갖는

다. 조성 고분자 사이의 혼화성은 용해도 상수의 차 ($\Delta\delta$)에 반비례하는데 $\Delta\delta$ 은 Hoy의 방법에 따라 다음식을 이용하여 계산할 수 있다.

$$\Delta\delta = [(\delta_{d, \text{PI}} - \delta_{d, \text{PAI}})^2 + (\delta_{p, \text{PI}} - \delta_{p, \text{PAI}})^2 + (\delta_{h, \text{PI}} - \delta_{h, \text{PAI}})^2]^{1/2} \quad (1)$$

단, $\delta_{d, \text{PI}}$ 는 고분자 i의 분산력에 의한 용해도 상수, $\delta_{p, \text{PI}}$ 는 극성에 의한 용해도 상수, $\delta_{h, \text{PI}}$ 는 수소결합에 의한 용해도 상수를 나타낸다. 식 (1)과 Table 1로부터 계산된 PAI와 PAA 및 PAME 사이의 $\Delta\delta$ (PAA/PAI)와 $\Delta\delta$ (PAME/PAI)는 각각 4.9와 6.3이다. $\Delta\delta$ 가 작을수록 고분자간의 친화력 및 혼화성이 좋은 것이므로 PAME/PAI 사이보다 PAA/PAI 사이의 친화력이 더 좋은 것으로 예측된다. Fedros에 의해 제안된 용해도 상수값을 또한 Table 1에 나타내었다. Hoy의 방법에 따라 계산된 결과와 마찬가지로 Fedros의 값을 이용하여 계산된 PAA/PAI 복합체의 $\Delta\delta$ 값이 PAME/PAI의 값보다도 작

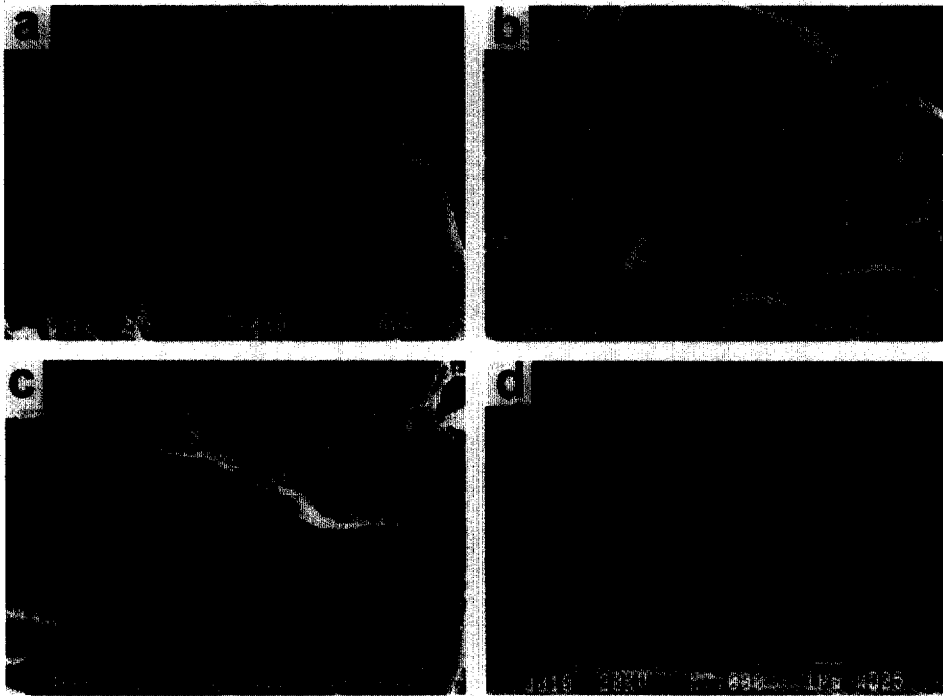


Figure 4. SEM micrographs of the cryofractured surfaces of the PI/PAI composites, imidized from PAME: (a) 20/80 PI/PAI; (b) 50/50 PI/PAI; (c) 80/20 PI/PAI; and (d) neat PI, respectively.

Table 1. Solubility Parameter of Polymers Calculated From Hoy & Fedros

polymers	δ_h (J ^{1/2} /cm ^{3/2})	δ_p (J ^{1/2} /cm ^{3/2})	δ_d (J ^{1/2} /cm ^{3/2})	δ_{Hoy} (J ^{1/2} /cm ^{3/2})	δ_{Fedros} (J ^{1/2} /cm ^{3/2})
PAA	13.41	14.15	16.80	25.74	33.36
PAME	13.11	17.47	12.53	25.18	29.39
PAI	8.68	15.30	16.39	24.04	32.94

다. 결국 용해도 상수로부터의 예측, 즉, PAA/PAI 복합체가 PAME/PAI 복합체에 비해 보다 큰 혼화성을 보이며 최종 복합체에서 보여지는 상의 크기도 보다 작아 실제 실험 결과와 잘 일치함을 알 수 있다.

복합체의 결정화도. 복합체 제조시 구성 물질인 PI 전구체는 열처리에 의해 고리화 되어 PI로 전환되는데 이들은 결정화가 아주 낮거나 거의 무정형을 유지하는 것으로 알려져 있다. 또한 PAI 역시 결정성이 낮은 열가소성 특성을 나타내는 고분자로 알려져 있다. 복합체를 구성하는 이들 고분자들은 열적인 물성,

특히 유리 전이 온도 ($T_g(\text{PI})=377\text{ }^\circ\text{C}$; $T_g(\text{PAI})=277\text{ }^\circ\text{C}$)가 서로 다르기 때문에 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 복합체를 열처리하게 되면 PAI는 고무상 상태로 PI는 유리상 상태에서 열처리되게 된다. 그러므로 열처리시 PAI는 가소제로 작용할 가능성이 있으며 이로 인해 PI가 유연해져 PI 분자쇄의 재정렬이 가능해진다. 또한 PI와 PAI 계면에서의 수소결합으로 인하여 치밀한 분자 충전과 결정화도 증가가 일어날 수도 있다.

Figure 5는 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 1시간 열처리에 의해 80/20 PAME/PAI 블렌드의 모폴로지가 어떻게 변화하였는가를 보여주는 편광 현미경 사진들이다. 이미드화에 의해 상분리가 더욱 진행되지만 전체적으로 보다 규칙적인 구조 (ordered structure)를 형성하고 있음을 알 수 있다. 또한 결정성에 의한 것으로 보이는 작은 광학 이방성 반점들이 관찰되는 것으로 보아 분자 정렬 구조가 열처리에 의해 증가되었음을 알 수 있다.

Figure 6은 PAA 및 PAME 전구체 블렌드로부

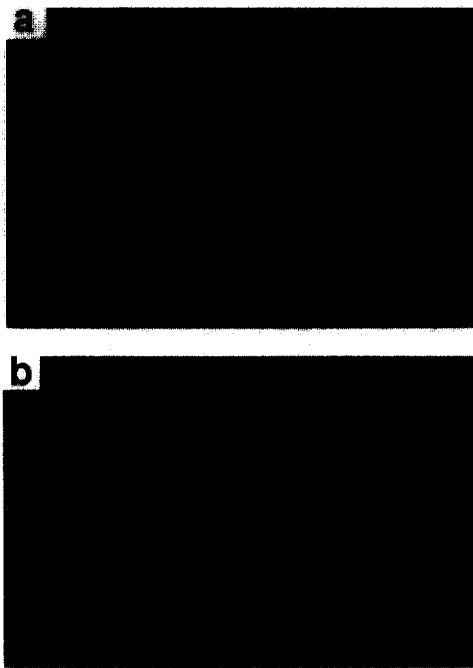


Figure 5. Optical micrographs of 80/20 PAME/PI composite film before (a) and after (b) imidization at 300 °C for 1 hr.

터 제조된 PI/PAI 복합체의 X-선 회절 패턴을 보여 준다. 모든 경우 조성 고분자에 해당하는 피크들이 그대로 관찰되며 새로운 피크가 생겨나지는 않는 것으로 보아 단독 중합체를 제외한 관찰된 모든 시료들이 상분리된 구조를 갖고 있음을 확인할 수 있다. 그러나, PI 단독 중합체에서는 잘 관찰되지 않던 25°에서의 피크가 복합체에서는 비록 shoulder라 할지라도 보다 명확히 관찰된다. 따라서 열처리 동안에 PAI에 의해 PI의 분자 배향이 보다 증가하고 결정화가 잘 되어 있음을 알 수 있다.

복합체의 기계적 물성. PI/PAI 복합체는 상분리된 구조를 지닌다는 사실을 광학 및 주사 전자 현미경을 통하여 확인할 수 있으며, 또한 PI 전구체의 종류에 따라 상분리의 크기가 달라진다는 사실을 알 수 있다. 이러한 형태학적인 특성이 복합체의 기계적 물성에 어떻게 영향을 끼치는지를 인장 실험을 통해 살펴 보았다.

Figure 7은 PI의 조성에 따라 인장강도 (Figure 7a), 초기 탄성계수 (Figure 7b), 및 파단신장률

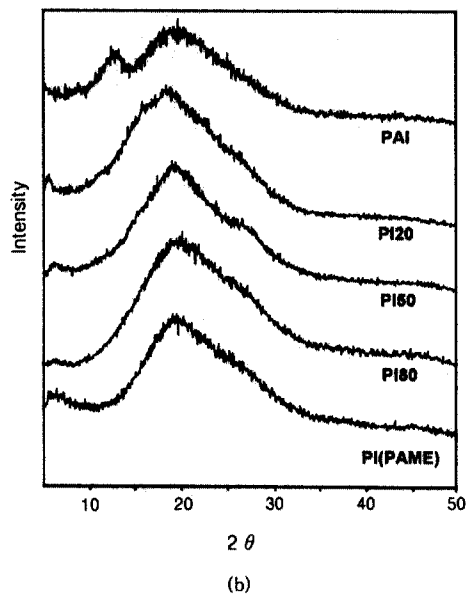
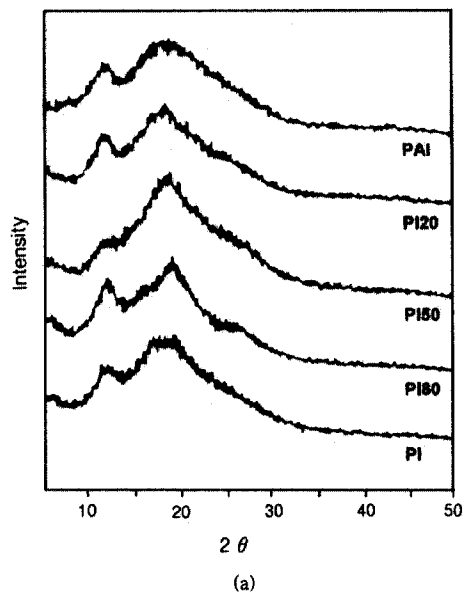


Figure 6. X-ray diffraction patterns of PI/PAI composites, prepared from PAA (a) and PAME (b) precursor, respectively.

(Figure 7c)이 어떻게 달라지는가를 보여준다. 초기 탄성계수를 제외한 인장강도 및 파단 신장률 모두 선형치보다 감소한 값을 보인다. 이와 같은 현상은 비

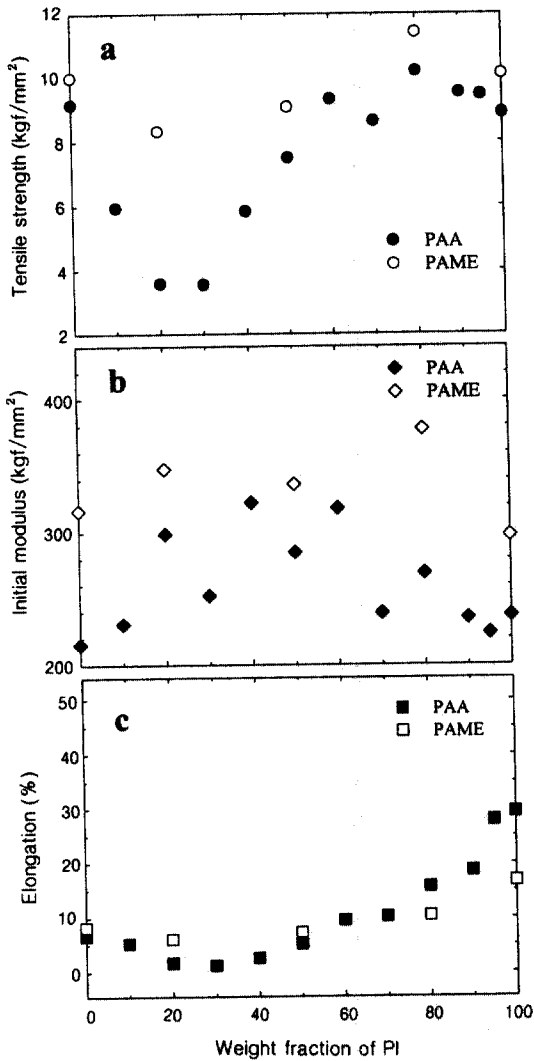


Figure 7. Tensile properties of PI/PAI composites: (a) tensile strength; (b) initial modulus; and (c) elongation at break, respectively.

상용성을 보이는 고분자 블렌드계에서 보이는 것과 동일한 현상으로 편광 및 주사 전자 현미경에서 관찰된 상분리된 구조의 결과로 이해할 수 있다. 특이한 점은 PAME 전구체로부터 얻어진 복합체가 오히려 PAA 전구체로부터 제조된 경우보다 보다 높은 물성치를 보인다는 점이다. 이는 전구체 블렌드에서 보이는 분자간 상호작용력이 이미드화된 후의 물성에는

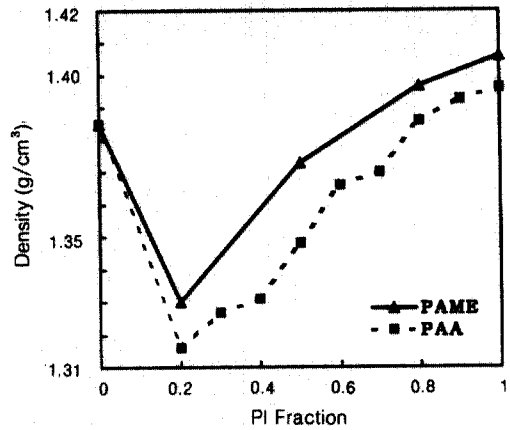


Figure 8. Variation of densities of PI/PAI composites with blend composition.

긍정적으로 작용하고 있지 못함을 의미한다. 결국, 전구체 상태에서의 분자간 상호작용력은 단지 이미드화 후의 블렌드의 상분리 또는 모폴로지에 영향을 주고 있을 뿐 두 상간의 계면 접착력에는 차이가 없음을 알 수 있다. 블렌드의 매트릭스와 분산상간의 계면 접착력의 정도는 블렌드 조성에 따른 인장 탄성계수의 변화로부터 어느 정도 예측할 수 있다. Figure 7b의 인장 탄성 계수의 결과에서 볼 수 있듯이 두 경우 모두 전 블렌드 조성에서 선형치보다 높은 인장 탄성 계수 값을 보이며 전구체에 따른 차이는 그리 크지 않다. 결국, PI의 제조 경로와 무관하게 PI와 PAI 사이의 계면 접착력에는 차이가 없으며 또한 그 둘 사이의 계면 접착력은 나쁘지 않음을 인장 탄성 계수의 결과가 잘 보여주고 있다.

밀도 구배관을 이용하여 블렌드 조성에 따른 밀도의 변화를 측정하여 Figure 8에 나타내었다. 열처리 동안에 PAI가 가소제로 작용하여 PI의 분자 배향을 증가시킨다는 Figure 6의 X-선 회절 결과와는 달리 복합체의 밀도는 전 조성에서 선형치보다 감소된 값을 보인다. 전구체의 종류에 따른 밀도 감소 정도는 차이가 없다. 블렌드시 밀도가 감소, 즉 부피가 증가하는 현상은 분자간 상호작용력이 존재하지 않는 비상용 블렌드 계에서 관찰되는 일반적인 현상이다. 따라서 Figure 8에서 보여지는 결과는 상분리된 구조에서 기인한다고 생각된다. X-선 회절 결과에서 보이는 분자배향 증가에 의한 효과는 밀도 증가에 기여

할 지 모르나 그 정도는 전체적인 경향을 바꿀 정도로 크지는 않다.

결 론

PAI와 분자간 상호작용력의 세기가 다른 두 종류의 전구체인 PAA와 PAME를 PAI와 용액 블렌딩한 후 이미드화하여 PI/PAI 복합체를 제조하였다. PAI와 분자 상호작용력의 세기가 큰 PAA 전구체 블렌드로 제조된 복합체의 경우가 이미드화 과정 동안에 상분리가 억제되어 PAME의 경우보다 grain 및 분산상의 크기가 더 작았다. PI가 매트릭스 영역에서는 다소의 분자 정렬 구조의 증가로 인한 인장 강도의 향상이 관측되나, 형태학적인 차이는 인장 성질에 큰 영향을 주지 못하였다. 인장 탄성 계수를 제외하고는 PAI가 매트릭스 영역의 인장 강도 및 파단 변형률 모두 선형치보다 낮은 값을 보였으며, 전구체의 종류에 따른 차이도 그리 크지 않았다. 전구체 상태에서의 혼화성 차이가 이미드화 과정에 영향을 주어 모폴로지에서의 차이를 줄 수는 있으나, 이미드화 후에는 동일한 화학 구조를 가지게 되어 계면 특성이 동일하게 되기 때문에 인장 성질은 유사한 결과를 보이는 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

1. K. Yamada, T. Mitsutake, M. Takayanagi, and T. Kajiyama, *J. Macromol. Sci.*, **A26**, 891 (1988).
2. J. B. Kim, B. T. Yim, and S. H. Park, *Polymer(Korea)*, **19**, 179 (1995).
3. S. S. Hirsch, *J. Polym. Sci., A-1*, **7**, 15 (1969).
4. W. N. Edward, U.S. Patent 3, 179, 514 (1963).
5. A. I. Endyey, U.S. Patent 3, 179, 663 (1965).
6. A. I. Endyey, U.S. Patent 3, 179, 633 (1965).
7. F. M. Houlihan, B. J. Bachman, C. W. Wilkins, Jr., and C. A. Prycle, *Macromolecules*, **22**, 4477 (1989).
8. S. B. Rhee, J. W. Park, B. S. Moon, and J. Y. Chang, *Macromolecules*, **26**, 404 (1993).
9. N. C. Stoffel, E. J. Cramer, W. V. Volksan, and T. P. Russell, *Polymer*, **34**, 4524 (1993).
10. S. Murayama, H. Nishisawa, K. Ebisawa, T. Tamuma, and S. Tanaka, Jpn. Pat. 75, 139, 829 (1976).
11. H. Witt and D. Dieterich, Ger. Patent 1, 282, 962 (1966).
12. L. Kleiner, F. E. Karasz, and W. J. MacKnight, *Polym. Eng. Sci.*, **19**, 519 (1979).
13. D. W. Bartlett, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 2351 (1982).
14. Van Krevelen, "Properties of Polymers", p. 190, Elsevier Science Publishers, New York, 1990.