

방향족 Polybenzimidazole/Polyetherimide 블렌드의 상용성

최 순 자 · 안 태 광

인하대학교 화학공학과

(1990년 10월 8일 접수)

Miscibility in Aromatic Polybenzimidazole/Polyetherimide Blends

Soon Ja Choe and Tae-Kwang Ahn

Dept. of Chemical Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

(Received October 8, 1990)

요 약 : 방향족 폴리벤지미다졸(PBI), poly[2,2'-(m-phenylene)-5,5'-bibenzimidazole]과 방향족 폴리에테리미드(PEI), poly[2,2'-bis(3,4-dicarboxyphenoxy) phenyl propane-2-phenylene bisimide]로 만들어진 블렌드의 열적, 기계적 물성 및 FTIR 분광학적 특성에 미치는 온도 의존성을 조사하였다. 블렌드 전 조성에 걸쳐 하나의 T_g 를 가지나 높은 온도로 가열됨에 따라 두개의 상으로 분리되었으며, 블렌드의 내열성은 PEI 단일성분에 비해 월등히 양호한 것으로 관찰되었다. 블렌드 조성에 따라 실온에서 PBI의 N-H 스트레칭 band와 PEI의 C=O 스트레칭 band는 각각 55cm^{-1} 와 7cm^{-1} 씩 낮은 주파수 쪽으로 이동이 관찰되었으며 높은 온도에서 annealing함에 따라 주파수 이동이 사라졌는데 이는 두 고분자들 사이의 분자간 상호작용이 더 이상 존재하지 않는 결과로 추정된다. FTIR상에서 관찰된 열적으로 야기된 상분리 현상은 DSC로 얻어진 상분리 온도와 잘 일치됨을 보였다. Instron을 이용하여 실온에서 측정한 blends의 stiffness, yield stress 및 modulus는 순수한 고분자의 측정값보다 높은 양상을 보여 두 고분자들 사이에 존재하는 분자간 상호작용을 다시 확인하였다.

Abstract : Thermal, mechanical properties and temperature dependent fourier transform infrared (FTIR) spectroscopic behaviors of blends from an amorphous polybenzimidazole, poly[2,2'-(m-phenylene)-5,5'-bibenzimidazole] (PBI), and an amorphous polyetherimide, poly[2,2'-bis(3,4-dicarboxyphenoxy) phenyl propane-2-phenylene bisimide] (PEI) have been investigated. A single composition dependent T_g disappears at high temperature, which implies two phase regime. Thermal properties of the blends showed higher weight retention and residue compared to those of PEI homopolymer. Frequency shifts of up to 55cm^{-1} in the N-H stretching band of PBI and of up to 7cm^{-1} in the carbonyl stretching band of PEI at room temperature indicating specific intermolecular interactions involved in this blend system have ostensibly been altered due to annealing at higher temperature. Thermally induced phase separation obtained using FTIR is in good agreement with the previous DSC results. Mechanical properties obtained using Instron at room temperature showed high stiffness, yield stress and modulus for the blends, which suggest specific intermolecular interactions between the constituents.

서 론

광범위한 화학 구조식에 따라 thermoplastic과 thermosetting으로 구분되며, 사용범위가 넓은 방향족 polyimide가 근래에 각광받는 신소재로 부각된 것은 물질고유의 견고성, 유연성, 낮은 밀도 및 우수한 열 안정성과 물성 등의 좋은 특성을 갖고 있기 때문이다.¹ Main chain에 aliphatic기를 갖고 있는 polyester나 polyimide의 부족한 열안정성에 비해 aromatic기로 대체한 polyimide는 고 내열성 물질로 항공우주산업의 내장재와 산업용 electromagnetics 분야의 응용에 매우 중요한 신소재로 이용되어 왔다.² 특히 미국의 예를 보면 NASA나 미공군 연구소등에서는 비행기의 내장재³로, IBM이나 AT & T Bell 연구소 등에서는 컴퓨터나 반도체 부분의 응용소재로 수년간 연구되고 있다.⁴

방향족 polybenzimidazole(PBI)은 NASA와의 계약으로 미국 Celanese사에서 단독 제작되고 있는 소재로 높은 유리전이온도(420°C)를 보이는 무정형 물질로 우수한 내열성, 내산화성과 내연성을 갖고 있다.⁵

방향족 PBI와 다양한 구조를 갖는 방향족 PI의 blend는 최근 몇 년 동안 광범위한 PI 구조식과 blend 조성비, 또는 온도범위에서 상용성을 보인다고 보고되었는데,^{6~11} 이들의 상용성은 주로 조성비에 따른 하나의 T_g 나 생성필름의 투명성 등으로 확인하고 있다.

본 연구에서는 film casting과 molding processing을 통하여 제조한 방향족 polybenzimidazole과 방향족 polyetherimide(PEI ; 상품명 : General Electric Co.의 Ultem 1000) blend의 온도의존성 FTIR 분광학적 연구와 기계적 특성을 조사하였다.

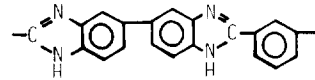
실 험

시편 제조

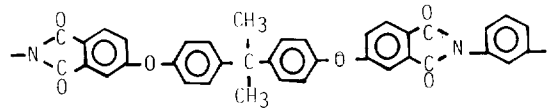
사용된 시료의 화학 구조식과 상품명을 Table 1에 수록하였다. Celanese Fiber Corporation(lot NO.

Table 1. Chemical Structures of PBI and PEI Ultem 1000 Chemical Name/Source : Common Name (T_g) Structure

- a) Poly(2,2'-(m-phenylene)-5,5'-bibenzimidazole)
(Celanese Corporation : PBI (T_g =420°C))



- b) Poly(2,2'-bis(3,4-dicarboxyphenoxy)phenylpropane-2-phenylene bisimide)
(General Electric Company : Ultem 1000 (T_g =220°C))



90330)에서 구입한 PBI는 건조시킨 후 Aldrich産(미국)의 N,N-dimethylacetamide(DMAc ; bp=165~166°C)에 넣어 high pressure vessel(Parr Instrument Co., 미국)내에서 230°C, 40psi의 압력하에서 30분간 가열하여 그 용액을 여과하면 약 2.5 wt%의 PBI 찌꺼기가 남는데 이를 보정하여 약 3%의 PBI 용액을 만든다. PEI Ultem 1000은 구입된 것을 진공오븐에서 건조시킨 후 DMAc에 녹여 여과하여 PBI와 같은 농도의 용액을 만든다. 두가지 순수한 고분자 용액을 무게비로 넣어 2시간 동안 교반하여 혼합하고 이들을 비 용매인 증류수나 메틸알코올(약 10배의 부피)에 침전시키고 걸러내어 공기중에서 몇 시간 건조시킨 후 알코올을 날려 보내고 180~200°C의 진공 오븐에서 24시간 정도 건조시킨다. 높은 비율의 PBI가 함유된 blends는 약 250°C의 진공 오븐에서 12시간 건조시켰다. 이 섬유상 침전물은 TGA와 Instron에 이용할 molding process에 쓰였다.

Instron에 사용할 시료는 0.1mm~0.3mm로 두껍기 때문에 molding process로 시편제작이 어려운 경우 혼합용액으로 부터 film casting하는 방법을 사용하였다. 형성된 film은 24시간 동안 증류수로 씻어

내고 진공오븐에서 24시간동안의 건조를 필요로 한다. 건조된 필름으로 Instron용 시료를 제조할 때는 film이 brittle 하므로 crack이 생기는 것을 최소로 방지한다. 시료의 규격은 ASTM standard D-638에 따른 dumbell type 시편(1호형)을 제조하여 기계적 특성을 조사하였다.

IR 연구를 위한 시료는 위에서 혼합된 용액을 각 blend의 조성비에 따라 유리접시에 넣고 질소를 통한 오븐에서 80°C로 가열하여 film casting하여 제조하였다. DSC, TGA와 FTIR을 이용한 각 시료의 두께는 사용목적에 따라 100 μ m~1 μ m까지 변화를 주었다. 위에서 만들어진 시료는 수분의 방해를 최소화하기 위하여 사용하기 전까지 desiccator에 보관하였으며, 사용전에 진공오븐으로 옮겨져 150°C에서 2시간 동안 가열하였다.

분석

DSC 실험은 질소 분위기에서 3700 PC가 장착된 Perkin-Elmer DSC 7을 사용하였으며 승온속도를 20°C/min으로 하여 원하는 온도까지 주사하고 그 온도에서 10분간 annealing 시킨 뒤 200°C/min로 상온까지 급냉한 후 1차 주사와 동일한 승온속도로 원하는 온도까지 재차 주사시켰다. 재현성을 보기 위하여 각각의 블렌드 조성에 대해서 5회 이상의 실험을 실시하였다. Annealing후의 2차 주사에서의 T_g 는 1개 혹은 2개가 관찰되었고 블렌드의 상용성은 T_g 의 조성 의존성으로 결정하였다.

질량 감소의 곡선은 조성별 시료 2~5mg을 10°C/min의 승온속도로 50°C에서 1,000°C까지 가열하여 얻었고, 질소분위기하에서 Dupont TGA-951을 사용하였다.

또한 IBM IR/30 분광분석기를 이용하여 액체질소의 분위기하에서 실온과 높은 온도에서 적외선 분광 거동을 관찰하였으며 이때 해상도 2 cm^{-1} 로서 30번의 scan을 평균하였다. K-type thermocouple이 연결된 Spectra-tech의 고온용 cell을 분광기에 장착시키고, 고온용 Omega 온도조절기와 연결하였다. 고온용 cell에 흡수되어 있는 수분의 영향을 최소화하기 위해 시행될 최고의 온도로 빈 cell을 가열하였다. Spectra

상의 1645 cm^{-1} 에서 나타나는 DMAc의 carbonyl band의 결여로 solvent 영향이 없음이 입증되었다. 온도 fluctuation을 적게 하고 시료의 온도를 평형상태에 도달시키기 위하여 높은 온도로 올라갈수록 느린 승온속도로 변화를 주었다.

Tensile tester로는 Personal computer가 장착된 INSTRON 6027 Mechanical tester를 사용하여 기계적 성질을 측정하였다. 이들의 실험은 25°C, 60%의 상대습도하에서 실시하였다. Tensile test시에 측정된 모든 data는 5mm/min의 constant cross head speed와 extensometer를 사용하여 측정하였다. 최소한 한 시료당 5개 이상의 시편의 측정치를 평균하여 data 처리에 사용하였다.

결과 및 토론

Thermal Properties of Homopolymers and Blends

순수한 PBI와 PEI의 유리전이온도를 측정하기 위하여 각 시료를 20mg 정도 취하여 3700 PC가 연결된 Perkin-Elmer DSC-7으로 측정하였다. 구입한 그대로와 DMAc에 녹여 메탄올에 침전시킨후 건조된 시료를 사용했으며, 질소기류하에서 승온속도 20°C/min으로 가열하여 450°C에서 5분간 annealing한 후 상온까지 급냉한 후 다시 첫번째의 주사온도까지 올리고 3차 이상을 주사하였다. 각 시료에 대한 주사 회수에 따른 T_g ($T_{g \text{ midpoint}}$)의 값과 그밖의 properties를 Table 2에 기록하였다. 대부분의 시료에 대해 첫번째 주사시 T_g 부근에서 나타나는 발열 peak는 solvent나 다른 이물질로 인한 relaxation process라고 생각된다.⁷

블렌드 조성비에 따른 시료에 대한 DSC의 T_g 측정은 이 이전의 실험결과와 유사했다.¹⁰ 본 실험과 참고문헌 (10)의 결과가 Fig. 1에 비교되었다. 각 블렌드의 T_g ($T_{g \text{ onset}}$) 측정시 함께 관찰된 ΔC_p ($C_{p(\text{liquid})} - C_{p(\text{glass})}$)와 ΔT_g ($T_g - T_{g \text{ onset}}$)의 값은 블렌드에서 일반적으로 나타났던 혼합 법칙과 무관한 양상을 보였다(Fig. 2). 비열의 상승 즉 양의 ΔC_p 는

Table 2. Some Properties of PBI and PEI

1) PEI : $\bar{M}_n=12,000$, $\bar{M}_w=30,000$

: Thermal expansion coefficient(at 20°C)

: $3.1 \times 10^{-5}/^\circ\text{C}$

Sample	As received ^a $T_g(^\circ\text{C})^c$	Reprecipitated ^b $T_g(^\circ\text{C})$	No. of scans	ΔC_p (J/g·°C)
PEI	224	222~3	1	0.2~0.24
	225	225	2	

^a pellet form

^b dissolved in DMAc, precipitated into MeOH and washed with H₂O.

2) PBI : $\bar{M}_n=10,500$, $\bar{M}_w=80,000$

Sample	$T_g(^\circ\text{C})^c$	No. of scans ^d	ΔC_p (J/g·°C)	Comments
PBI	406~7	1	0.39	① as received powder
	418	2	0.24	(endotherm peak)
	420	3	0.20	② ΔC_p decreases
	420	4	0.16	0.39→0.16 J/g°C
PBI	403	1	0.7	① dissolved in DMAc
film	410	2	0.8	② ΔC_p varies from
	412	3	0.8	0.08~0.14 J/g°C
	415	4	0.1	
	417	5	0.11	
	419	6	0.12	
	420	7	0.14	

^c T_g 측정 : heating rate 20°C/min under N₂ purge.

^d No. of thermal scans : heated from 50 to 450°C, annealed for 5min at 450°C quenched to 50°C and rescanned to 450°C.

입자의 ordering에서 직접적인 에너지의 현저한 변화를 나타내므로 액체상태의 공정을 이해하는데 중요한데, 일반적으로 블렌드의 비열은 각 순수 고분자의 무게비에 비례하는 $C_p = w_1 C_{p1} + w_2 C_{p2}$ (여기서 w_i 는 i 성분의 무게비율, C_{pi} 는 i 성분의 비열이다)을 보여 혼합법칙에 따르는 현상을 보였다.¹² Kwei¹³는 $T_g = (w_1 T_{g1} + kw_2 T_{g2}) / (w_1 + kw_2) + qw_1 w_2$ 로 표기되는 방정식에서 오른쪽 두번째 항 $qw_1 w_2$ 는 blend

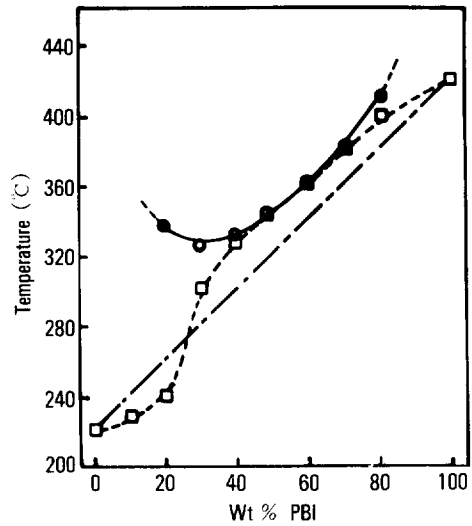


Fig. 1. T_g 's of PBI/PEI blends and their phase separation temperature : open circle ; T_g 's of the blend in this study, triangle ; T_g 's of the blend (ref 10), solid circle ; phase separation temperature (ref 10).

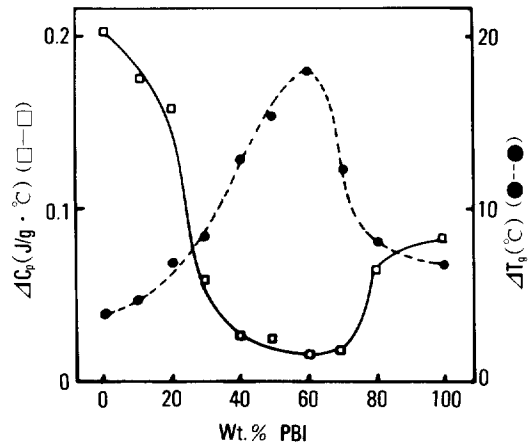


Fig. 2. ΔC_p and ΔT_g of various PBI/PEI compositions.

에서 작용하는 interaction으로 기인되는 것으로 q 가 양의 값을 보일 때 혼합법칙¹²에 의해 계산된 T_g 보다 높은 T_g 를 나타내며 이때 blend의 synergistic 특성이 보인다고 보고했다.

위에서 열거한 일반적인 결과와 상이한 본 연구에

서의 ΔC_p 의 감소와 ΔT_g 의 증가(Fig. 2)현상은 상 변화에 기인된 것이라고 사려된다. Fig. 1에서 보듯이 PBI/PEI blend에서 40%~80wt%의 PBI에서는 블렌드의 T_g 와 상분리온도가 거의 비슷하다. 이는 상분리가 일어나지 않는 온도에서 annealing한 시료의 T_g 는 하나이나 상분리되는 온도에서 annealing한 시료는 각 순수 고분자의 T_g 에 해당되는 온도 부근에서 두 T_g 를 나타낼 것이므로, 상분리온도 전후에서의 T_g 는 microphase의 상분리로 부터 transition이 넓게 분포되면서(ΔT_g 가 큰 값을 보임) ΔC_p 가 0에 가까운 값을 나타낸다고 생각된다.

Microphase separation이 일어날 경우 transition region이 넓어진다는 것은 phase homogeneity에 근거를 두어 설명하거나¹⁴ chain segment의 상호작용의 fluctuation 등으로 해석되고 있다.¹⁵ 즉 이 블렌드의 부분적인 조성에서는 상분리 온도가 blend의 T_g 근처이거나 T_g 보다 낮아서 일어나는 현상이라고 생각된다. 이를 개략적으로 표시하면 Fig. 3과 같다.

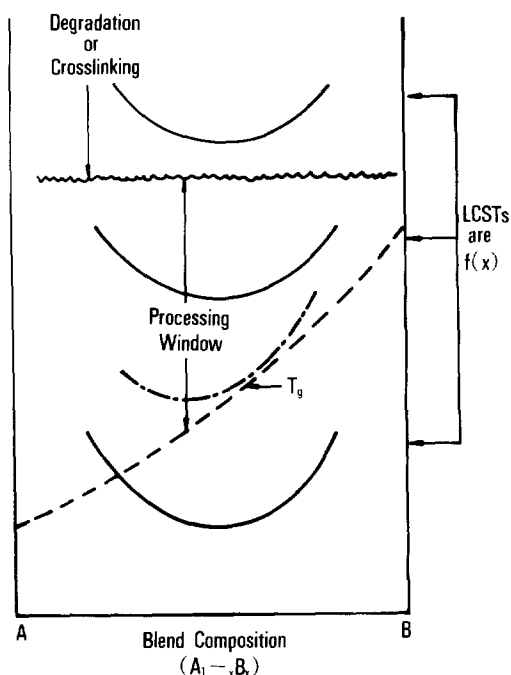


Fig. 3. Schematic phase diagram and T_g 's of blends (a) schematic phase boundary in this blend system.

순수 고분자와 고분자 블렌드에 대한 열 안정성은 PBI를 제외한 모든 조성의 PBI/PEI 블렌드가 400°C 이하에서 1% 이내의 질량 감소를 나타내었는데 이 감소는 blend에 있는 이물질 즉, solvent나 다른 휘발성 물질 때문이며, PBI가 약 2%의 질량감소를 보인 것은 PBI 시료에 작용한 DMAc solvent와 수분의 영향이라고 생각된다. 이 현상은 다른 논문에서도 고찰된 바 있다.⁶ Blends 중 최소의 잔유물은 약 68% (PEI)이고, 최고의 잔유물은 92% (PBI)를 보였다. 고온(500°C 이상)에서 낮은 비율의 잔유물 비율을 보인 PEI에 비해 PBI와 PBI/PEI 30/70wt% 이상의 blend는 질량감소율이 현격히 줄어드는 좋은 열안정성을 보였는데, 이들에 대한 열 안정도의 그림을 Fig. 4에 도시하였다.

Temperature Dependent FTIR Spectroscopic Properties

실온에서 Fourier Transform Infrared(FTIR)를 이용한 PBI와 PEI의 순수 고분자에 대한 스펙트럼을 Fig. 5a와 5b에 각각 도시하였다. 3420cm⁻¹에서 PBI의 N-H stretching과 aromatic C-H stretching이 3063cm⁻¹에, 그리고 1780cm⁻¹와 1726cm⁻¹에서 PEI의 carbonyl stretching과 1238cm⁻¹에서 PEI의 ether oxygen stretching이 나타났으며, 블렌드의 온도의존성 연구에서는 주로 이들 활성기들의 주파수 이동 관계를 관찰하였다.

Figs. 6와 7에 각각 PBI와 PEI를 실온에서 450°C

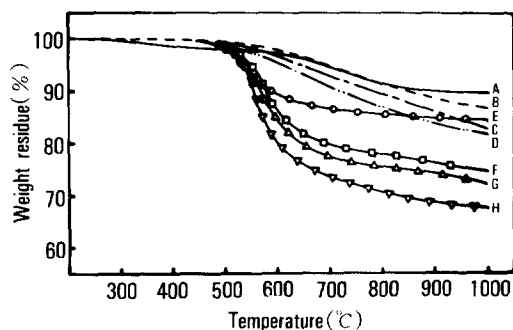


Fig. 4. Weight loss and residue of PBI/PEI wt.% blends : (A) pure PBI, (B) 80/20, (C) 70/30, (D) 50/50, (E) 30/70, (F) 20/80, (G) 10/90, (H) pure PEI.

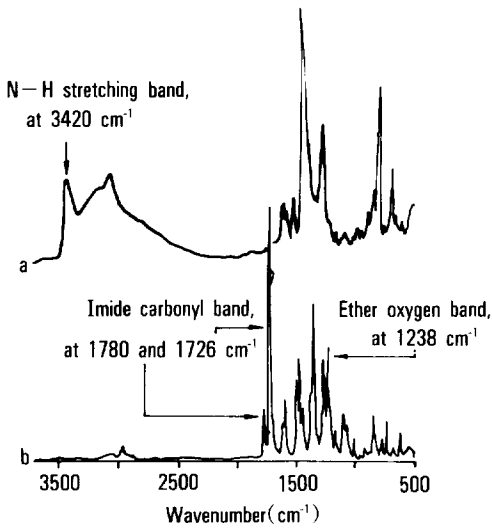


Fig. 5. FTIR spectra of pure PBI and PEI at 500~3700cm⁻¹.

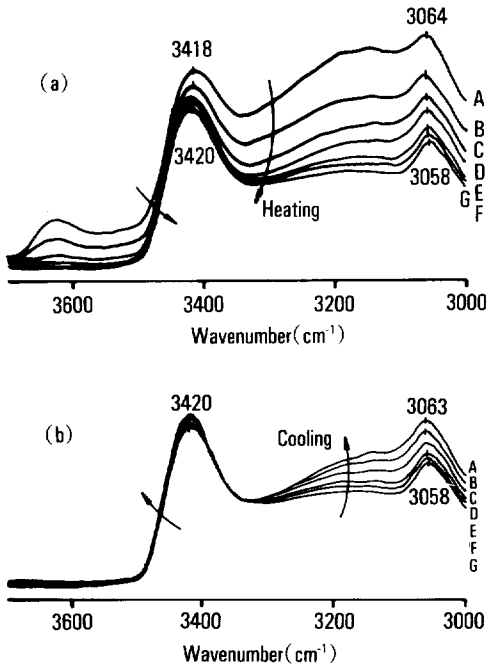


Fig. 6. Temperature dependent FTIR spectroscopic behavior of PBI : (a) heating cycle, (b) cooling cycle. Temperatures at 30°C (A) and 150, 250, 300, 350, 400, 450°C (B through G, respectively).

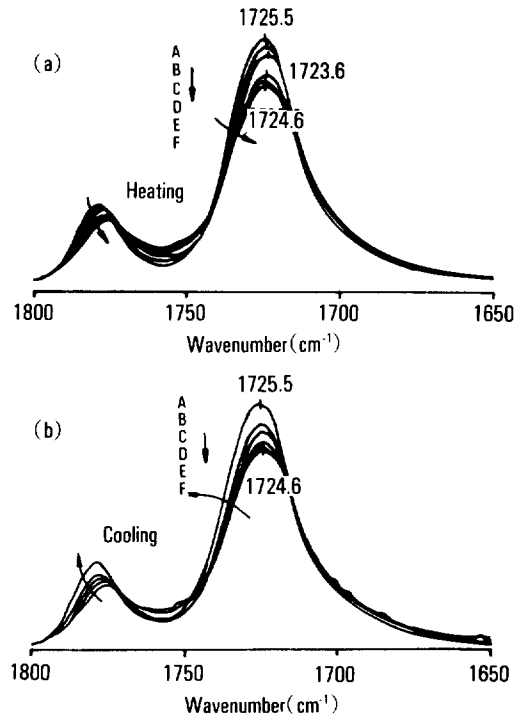


Fig. 7. Temperature dependent FTIR spectroscopic behavior of PEI : (a) heating cycle, (b) cooling cycle. Temperatures at 30°C (A) and 150, 250, 350, 400, 450°C (B through F, respectively).

까지 가열하고 450°C에서 5분간 annealing한 후 실온으로 서서히 냉각시킨 각각의 과정에서 측정된 온도의존성 spectrum을 도시하였다. Fig. 6에 그려진 PBI의 경우 3000cm⁻¹~3700cm⁻¹의 peak의 intensity가 heating cycle에서 서서히 감소했으나 cooling cycle에서 얼마큼 다시 증가되었는데(2차주사에서도 intensity는 reversible 함) 이는 가열할 때 200°C 정도에서 감소된 intensity와 유사했다. 이 현상은 수분에 예민한 PBI 시료가 FTIR기기로 이송도중 흡수된 미량의 수분의 OH기가 3100cm⁻¹ 이상에서 기존 band에 광범위하게 영향을 주다가 수분이 제거된 온도이후(약 150°C)에서는 더 이상의 -OH기의 영향을 받지 않고 고정된 intensity를 보인다고 생각된다. 그리고 각 온도에서 측정된 peak의 intensity가 높은 온도에서 낮은 것은 각 활성기의 서로 다른 extinc-

tion coefficient가 온도가 증가함에 따라 감소하기 때문이라 여겨진다.¹⁶ 또한 3624cm^{-1} 근처의 peak가 150°C 이상에서 사라지고, 3180cm^{-1} 근처의 peak의 intensity가 3063cm^{-1} 의 방향족 C-H stretching보다 낮아지는 것은 앞에서 설명했듯이 -OH기의 영역권인 3100cm^{-1} 이상의 주파수에서 시료에 전반적으로 영향을 주는(PBI의 공기중 수분 흡수율은 14%) 수분의 -OH기가 가열됨에 따라 사라짐을 의미하며, PBI가 450°C 의 높은 온도로 가열되었음에도 열적 안정성이 우수해 화학구조에 어느 변화도 일어나지 않는 가역적 반응을 보임을 나타낸다. Fig. 7의 PEI의 경우도 1780cm^{-1} 와 1726cm^{-1} 의 carbonyl peak가 450°C 까지의 온도변화에 아무런 변화를 나타내지 않음을 보여준다. 그림에 도시되지 않은 1238cm^{-1} 의 ether oxygen기의 peak는 온도변화에 거의 영향을 받지 않음이 관찰되었다.

혼합 조성비가 서로 다른 blend들에 대한 온도 의존성 연구는 특별한 경우를 제외하고 각각의 spectrum을 실온, 150°C , 250°C , 300°C , 350°C , 400°C , 450°C 에서 측정했고, 이전의 DSC 연구로부터 얻은 상분리 온도 data¹⁰를 이용해, 가열하는 최고의 온도를 상 분리가 일어나는 온도의 전과 후까지 올려주어 FTIR 상에서의 상분리를 관찰하였다. 한 예로 Fig. 8a에 있는 PBI/PEI가 40/60 wt%인 blend에서 3373cm^{-1} 에 나타나는 PBI의 N-H의 peak나 1724cm^{-1} 에서 시작된 carbonyl peak(Fig. 8b)가 온도가 상승함에 따라 낮은 주파수 쪽으로 이동하다가 상분리 온도인 300°C 와 350°C 사이에서 갑자기 높은 주파수 쪽으로 이동하고, cooling cycle에서는 blend의 조성비에 따른 주파수 값과 관계없이 순수한 PBI의 N-H peak인 3420cm^{-1} 부근과 순수한 PEI의 carbonyl peak인 1726cm^{-1} 쪽으로 이동되므로써 상분리 현상이 관찰됨을 알 수 있었다. DSC를 이용한 연구¹⁰에서 고찰되었듯이, PBI/PEI miscible blend의 상분리는 높은 온도로 가열될 때 두 분자사이에 존재하던 분자간 상호작용(특히 수소결합 측면에서 연구됨)이 파괴되는 현상이라 생각된다. 이런 양상으로 관찰된 blend의 조성비에 따른 주파수 이동현상과 상

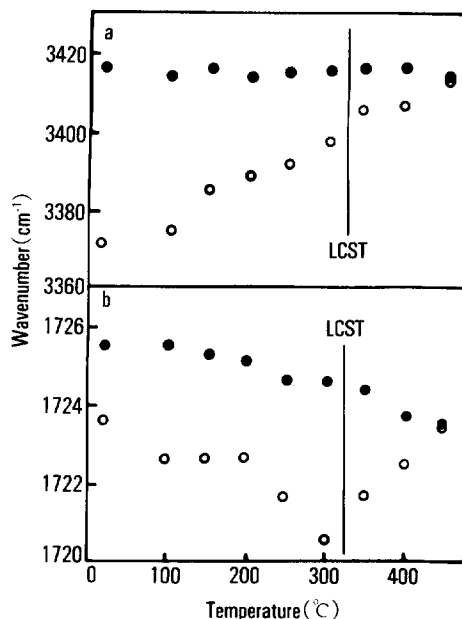


Fig. 8. Phase separation temperatures obtained from frequency shifts of PBI/PEI 40/60 wt% blends.

분리 온도를 도표로 만들었고, 이 도표를 근거로 하여 PBI/PEI blend의 상분리 전후의 온도로 부터 한 개의 상과 두 개의 상 사이의 가운데 온도를 miscibility-immiscibility phase boundary로 하여 Fig. 8에 도시하였다.

PBI/PEI blend의 온도 의존성 고찰(Fig. 8)로부터 얻은 결과와 DSC의 thermal study(Fig. 1)로부터 얻은 상분리 온도를 비교하여 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 8의 점선이 참고문헌 (10)으로 부터 도입한 결과의 phase boundary인데 이는 FTIR로 관찰된 결과와 비슷한 양상을 보여 두 결과가 잘 일치됨을 보여준다. 단지 FTIR로 부터 얻은 상분리 온도가 DSC의 결과보다 일반적으로 높은 값을 보이는데, 이는 고온용 IR cell의 thermocouple이 시료의 온도를 정확히 읽지 못하거나, 평형상태에 도달하지 못한 시료의 온도를 읽어서 기인된 것이라고 생각된다.

PBI/PEI의 온도의존성 연구로 각각의 순수고분자가 보이는 peak에 대한 band assignment를 해 보았으며 이들을 Table 3에 정리하였다.

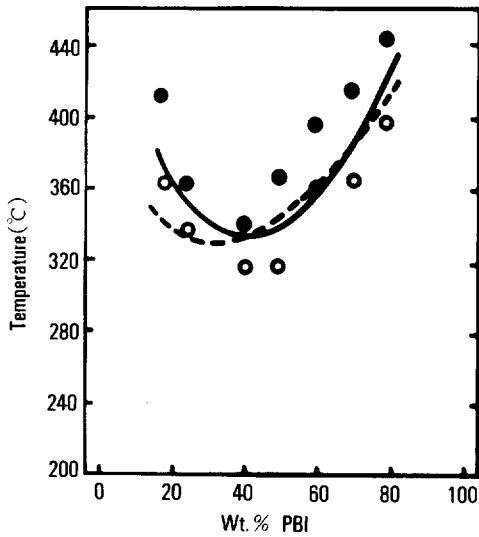


Fig. 9. Miscibility-immiscibility phase boundary (solid line) obtained for FTIR study : open circle ; one phase regime, solid circle ; two phase regime, dotted line ; phase separation temperature from DSC study (ref 10).

Table 3. Absorption Band Assignments for PBI and PEI Ultem 1000

Material	Frequency (cm ⁻¹) (cm ⁻¹) ^a	Tentative Assignments ^b
PBI	3624 W	v (H) hydroxyl
	3620 M	v (N-H) intrachain hydrogen-bonded
	3148 SH	v (NH) interchain hydrogen-bonded
	3063 M	v (C-H) aromatic
	1612 M	v (C=N) in benzene ring, v (C=C) in benzimidazole ring or N-H deformation
	1535 M	δ (N-H)
	1444 VS	v (C-C) in benzene ring
	1287 S	v (C-N) and δ (N-H)
	1230 W	v (C-N) + δ (N-H)
	820 S	τ (C-H) aromatic
	730 M	τ (N-H)

Ultem	1780 M	v (C=O) in-phase
1000	1726 VS	v (C=O) out-of phase
	1617 W	v (C=C) in benzene ring
	1601 M	v (C=C) in benzene ring
	1496 M	δ (CH ₃) aliphatic
	1443 W	v (C-C) in benzene ring, v (C-N)
	1359 S	v (CH ₃) aliphatic, v (C-N)
	1276 S	v (C-N)
	1238 S	v (C-O-C) in aromatic ether
	1020 W	β (C-H) aromatic
	850 W	τ (C-H) aromatic

^a Relative intensity based on sample at room temperature W=weak ; M=strong ; VS=very strong ; SH=shoulder

^b v=stretching ; δ=bending ; β=in plane bending ; τ=out of plane bending

Mechanical Properties of Homopolymers and Blends

Fig. 10에서 보는 바와 같이 homopolymer들의 stiffness는 블렌드 조성에 있어서 PBI의 양이 30wt %에서 70wt %로 증가됨에 따라 절단형태가 현저히 ductile하게 되었고, PBI/PEI 50/50wt %에서 가장 큰 ductile property가 보여짐으로써 이들 두 homopolymer들의 brittle한 특성때문에 갖던 공정상의 난이성을 해결할 수 있는 방안을 관찰하게 되었다. 블렌딩시의 ductility 현상은 PBI와 PEI 사이의 관능기에 의한 분자간 상호작용에 의한 것으로 간주할 수 있다.¹⁷

PBI/PEI blends의 전 조성에 대한 yield stress의 관계를 Fig. 11에 도시하였는데, 여기서 homopolymer인 PBI와 PEI의 stress는 각각 4.85kg/mm²(47.5 MPa)과 7.3kg/mm²(71.5 MPa)인 반면 이들 두 물질의 블렌드는 이 수치보다 상당히 큰 stress를 보이며 그래프상의 PBI/PEI 50/50 wt %와 70/30 wt %의 stress가 다른 블렌드 조성에 비해 비교적 적은 값을 나타내나 대체적으로 위로 볼록한 포물선 형태

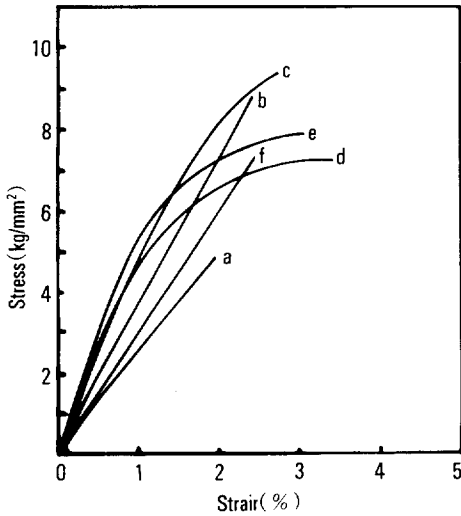


Fig. 10. Representative stress-strain curves of PBI/PEI blends : (a) pure PBI, (b) PBI/PEI, 20/80wt% blend, (c) PBI/PEI, 30/70wt% blend, (d) PBI/PEI, 50/50wt% blend, (e) PBI/PEI, 70/30wt% blend, (f) pure PEI.

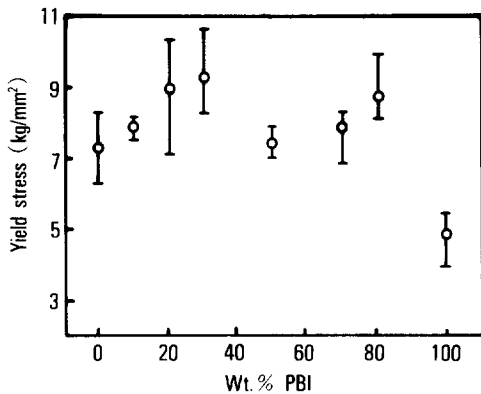


Fig. 11. Tensile stress at yield point vs. compositions of the blend.

의 synergistic 양상을 보였다. 또는 PBI/PEI가 80/20 wt%의 블렌드 조성과 순수 PBI 사이에 커다란 stress차 현상이 나타나는데 이는 Fig. 10에서 살펴본 바와 같이 블렌딩으로 인한 분자간 상호작용으로 뿐만 아니라 순수 고분자인 PBI의 brittle한 film을 sampling하는 과정에서 미세한 흠이 생성되었을 가능성도 배제할 수 없다. 이와 같이 블렌딩하였을

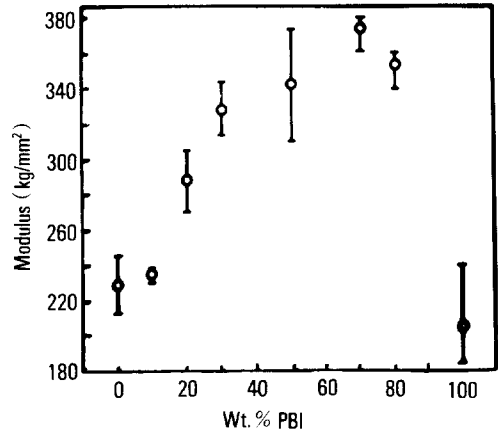


Fig. 12. Modulus vs. compositions of the blend.

때 더 큰 stress 현상을 나타내고 있지만 불균일 블렌드에서도 두 물질들 사이에 충분한 분산이 이루어지면 이와 유사한 결과를 가져올 수 있으므로 이는 상용성 블렌드의 절대적인 특성으로 간주할 수 없기 때문에 modulus를 측정하여 블렌드 조성에 따른 고유특성을 조사하였다.

PBI/PEI blend 전 조성에 대한 modulus(stress-strain curve의 초기 기울기)를 Fig. 12에 도시하였는데, modulus에 대해서도 homopolymer보다는 이들 블렌드가 매우 큰 값을 가졌으며 특히, PBI/PEI 70/30 wt%의 최대탄성률값은 homopolymer의 약 2배이었다. 이러한 현상은 분자간 상호작용으로 해석될 수 있는데,¹⁸ PS/PPO 블렌드에서 50/50 wt%의 최대탄성률현상이 나타나는 것은 PS와 PPO의 π - π electron transfer¹⁹ 상호작용으로 chain의 association을 최대로 하기 위해 chain segment를 align하려는 경향의 결과로 사슬이 stiff해지고 그로 인해 분자 mobility가 감소하게 된다고 설명하였다. 이와 유사하게 이 연구에서는 PBI와 PEI 사이의 N-H기와 carbonyl기 사이의 상호작용으로는 수소결합, charge transfer complexation, 그리고 π -transfer complexation 등이 작용함을 제시하거나^{10, 11, 20} 수소결합측면을 관찰한 바 있으므로^{10, 11} 이들의 상호작용으로 분자이동을 억제하게 되어 modulus를 증가시키는 것이라 생각된다.

이 연구는 1989년도 문교부 학술진흥재단 신소재 분야 연구의 지원으로 수행되었기에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. K. L. Mittal Ed., "Polyimides" vol. 1 & 2, Plenum press, New York, 1984.
2. E. J. Powers and G. A. Serad, Division of Chem., ACS Preprint, 27, No. 1. 495(1984) ; V. L. Bell, *J. Polm. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **14**, 225 (1976).
3. A. K. St. Clair, T. L. St. Clair, W. S. Slemph. and K. S. Ezzell, NASA TM-87650 report, 1985.
4. J. L. Hedrick, J. W. Labadie, T. D. Palmer, and T. P. Russell, page 61 in ref. 11.
5. A. Buckley, D. E. Stuetz, and G. A. Serad, Celanese Research Report, 1985.
6. L. Leung, D. J. 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. Culbertson Ed. Plenum press, New York, 495, 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, 25, 1989.
12. P. R. Couchman, *Annals New York Academy of Sci.*, 371 (1981). C. Pugh and V. Percec, *Macromol.*, **19**, 65 (1986).
13. T. K. Kwei, *J. Polym. Sci. : Polym. lett. Ed.*, **22**, 307 (1984).
14. L. E. Nielsen, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1435 (1953). R. Buchdahl and L. E. Nielsen, *J. Polym. Sci.*, **15**, 1 (1955).
15. R. E. Wetton, W. J. MacKnight, J. R. Fried, and F. E. Karazy, *Macromol.*, **11**, 150 (1978).
16. L. J. Bellamy, "The Infrared Spectra of Complex Molecules", N. Y. John Wiley & Son, Inc., 1958.
17. D. Patterson, *Polym. Eng. Sci.*, **22**, 64 (1982).
18. 진병철, *Polymer(Korea)*, **13**, 479 (1989).
19. S. Krause, *J. Macromol. Sci., Macromol. Chem.*, **7**, 251 (1982).
20. 崔順子, 安泰光, *Polymer(Korea)*, **14**, 115 (1990).