

# 폴리이미드 구조변화에 의한 방향족 PBI/PI 블렌드의 상용성 및 상호작용의 세기(II) - DSDA로 합성한 PI들과의 블렌드들 -

안 태 광

혜전전문대학 공업화학과  
(1997년 10월 7일 접수, 1997년 12월 29일 채택)

## Miscibility and Specific Intermolecular Interaction Strength of PBI/PI Blends Depending on Polyimide Structure(II) - Blend Systems with PIs Synthesized by DSDA -

Tae-Kwang Ahn

Dept. of Ind. & Eng. Chemistry, Hyejeon Junior College, Chungnam-do 350-800, Korea  
(Received October 7, 1997, Accepted December 29, 1997)

요 약 : 전편의 연구결과[1]를 토대로 또 다른 방법으로써 폴리이미드의 구조를 변화시켜 방향족 폴리벤즈이미다졸(PBI)과의 블렌드들의 상용성 및 상용성을 가져다 주는 상호작용의 세기를 상대적으로 비교하였다. 이 연구에서 방향족 폴리이미드(PI)는 두 개의 디아민인 4,4'-methylene dianiline(4,4'-MDA)과 4,4'-oxydianiline(4,4'-ODA)을 dianhydride인 3,3',4,4'-diphenylsulfone tetracarboxylic dianhydride(DSDA)와의 축합반응을 통하여 용매인 DMAc로 폴리아믹산(PAA)을 합성한후 열경화하여 얻었다. 이들 폴리아믹산(PAA)을 poly(2,2-(m-phenylene)-5,5'-bibenzimidazole)(PBI)와 용액 블렌딩하여 PBI/PAA 블렌드를 열경화시켜 PBI/PI의 블렌드로 전환시킨후 상용성을 조사하고 전편의 블렌드에 사용된 폴리이미드[1]와 이 연구에 사용된 폴리이미드의 구조변화에 대한 상호작용의 상대적인 크기를 조사하였다. 연구에 사용된 두 가지 블렌드인 PBI/DSDA+4,4'-MDA(Blend-V)와 PBI/DSDA+4,4'-ODA(Blend-VI)는 상용성을 보였다. 이는 성형된 필름이 투명하고, 전 블렌드 조성에 대해서 하나의  $T_g$ 를 가지며, 또한 블렌드 조성에 따른 N-H( $3418\text{ cm}^{-1}$ )와 C=O 스트레칭 밴드( $1730$  및  $1780\text{ cm}^{-1}$ )의 주파수 이동폭이 각각  $39\sim 40\text{ cm}^{-1}$ ,  $5\sim 6\text{ cm}^{-1}$ 와  $3\sim 4\text{ cm}^{-1}$ 이었다. 이 연구에 사용된 블렌드들에 대하여 두 성분 고분자간 상호작용의 세기를 실험치와 Fox식으로 계산된 유리전이온도차로 생긴 면적(A), Gordon-Taylor식에서의  $k$  값, 그리고 관능기인 N-H와 카보닐기의 주파수 이동폭의 변화로 살펴보았다. 이들에 대한 결과로 먼저, 면적(A)와  $k$  값에 있어서 Blend-V와 Blend-VI이 전편의 블렌드[1]인 Blend-III와 Blend-IV에 비해 작은 값을 보였다. 또한 관능기의 주파수 이동에 있어서도 이에 대한 결과와 유사한 결과를 보였다. 따라서 블렌드에 사용된 PI의 구조변화에 따라 상호작용이 다른 것은 PI 합성시에 사용된 서로 다른 dianhydride의 구조에서 페닐링 사이에 존재하는 linkage인 C=O보다  $\text{SO}_2$ 가 존재할 때[Fig. 2] 블렌드를 이루는 두 고분자사이의 상호작용인 수소결합력을 약화시키는 spacer로 작용한 것으로 사료된다. 다시 말하면, 전자가 후자보다 더 큰 입체장애를 일으켰기 때문이라 사려된다.

**Abstract** : On the basis of the previous study[1], miscibility was investigated and intermolecular interaction strength for the miscibility were relatively compared for the blends poly(2,2-(m-phenylene)-5,5'-bibenzimidazole)(PBI) with two aromatic polyimides(PIs) synthesized by another dianhydride. Aromatic PAAs were prepared by the reaction of condensation of two diamines, 4,4'-methylene dianiline(4,4'-MDA) and 4,4'-oxydianiline(4,4'-ODA) with 3,3',4,4'-diphenylsulfone tetracarboxylic dianhydride(DSDA) using DMAc, and then converted into PIs after curing. PBI/PAA blends were prepared by solution blending. Cast films or precipitated powders of the PBI/PAA blends were cured at a high temperature to transform into PBI/PIs blends. Miscibility and specific intermolecular interaction for miscibility in the blends were investigated, and compared with previous polyimide structures of PBI/PIs blends [1]. Two blends, PBI/DSDA+4,4'-MDA(Blend-V) and PBI/DSDA+4,4'-ODA(Blend-VI), were found miscible : the evidences were optically clear films, synergistic single composition dependent  $T_g$ 's, and frequency shifts of N-H stretching band as much as  $39\sim 40\text{ cm}^{-1}$ , and of C=O stretching band near  $1730$  and  $1780\text{ cm}^{-1}$ ,  $5\sim 6$  and  $3\sim 4\text{ cm}^{-1}$ , respectively. The specific intermolecular interactions existing between PBI and PIs were relatively analyzed with the area(A) formed between the  $T_g$ 's of the measured and that of the calculated by the Fox equation at all compositions, the  $k$  values in Gordon-Taylor equation obtained from the measured  $T_g$ 's, and differences of the frequency shifts in the functional N-H and carbonyl stretching band. From the results, the area(A) and the  $k$  values for Blend-V and VI were smaller than those for Blend-III and IV used in previous study[1]. Differences of the frequency shifts in the functional groups(N-H and C=O) also showed similar tendency. Thus, specific intermolecular interaction strength in terms of hydrogen bonding of PBI/PI blends is dependent upon chemical structures of PIs, that is, PIs it seems that  $\text{SO}_2$  group in dianhydride(DSDA) has weaker hydrogen bond strength than those of C=O in BTDA. In other words, it implies that the former occupied bulk space than the latter due to the steric effect.

### 1. 서 론

다양한 디아민과 dianhydride들을 이용하여 합성된 폴리이미드와

방향족 폴리벤즈이미다졸에 대한 특성들은 이미 전편의 연구들에서 이미 살펴본 바 있다[1-3]. 이와 같이 우수한 물성을 갖는 두 고분자에 대한 블렌드를 이용으로써 원래의 순수 고분자들보다 공

정상의 용이성과 경제성 및 물성 향상을 도모하기 위하여 몇 가지 상품화된 수지의 PBI/PI 블렌드가 최근 연구되어 지면서 이들에 대한 상용성 여부를 조사하거나, 상용성을 가져오는 두 고분자 사이에서의 상호작용 등의 연구가 진행되어 왔다[4-9]. 이들 연구에서는 상품화된 특정한 폴리이미드를 사용하였기 때문에 폴리이미드의 화학구조면에서 한계가 있었을 뿐만 아니라 상용성에 영향을 주는 상호작용이 무엇인지에 대해서만 연구되었다. 이들 블렌드들은 일반적으로 상용성을 갖으며 상용성에 영향을 주는 인자는 두 고분자 사이의 카보닐과 N-H기 사이의 수소결합에 기인한다고 보고되고 있다. 뒤이어 PBI와 다양한 구조의 폴리이미드와의 블렌드에 대한 상용성 및 상호작용을 조사하기 위하여 dianhydride인 BTDA를 가지고 4가지의 폴리이미드를 합성하였고, PBI와의 블렌드를 제조하여 상용성을 가져다 주는 상호작용의 상대적인 세기를 폴리이미드 구조에 따라 살펴보았다[1].

본 연구에서는 PBI와 블렌드를 이루는 두 개의 폴리이미드를 합성하였다. 합성에 사용된 dianhydride는 두 개의 페닐링 사이에 섀플론기를 가지고 있는 DSDA를, 그리고 디아민으로는 4,4'-MDA와 4,4'-ODA를 이용하여 폴리(아미드)산을 합성하였다[3, 10]. 전편의 연구에서와 같이 완전히 이미드화된 폴리이미드들도 용매에 대해 난용 또는 불용성을 보이기 때문에 PAA를 PBI와 용액 블렌딩하여 PBI/PAA 블렌드의 분말 및 필름을 제조하여 PBI/PAA를 Fox식에 의하여 계산된 유리전이온도보다 높은 온도에서 열경화시켜 PBI/PI 시스템으로 전환시킨 후 상용성과 상용성을 가져다 주는 상호작용의 상대적인 크기를 DSC 및 FTIR을 이용하여 조사하였다. 이렇게 합성된 폴리이미드는 전편에서의 폴리이미드인 BTDA + 4,4'-MDA와 BTDA + 4,4'-ODA와 비교할 때 dianhydride에서 두 페닐링사이의 linkage만이 다른 상태이다. 따라서 이 연구에서는 Blend-III과 IV를 기준으로 상대적으로 상용성의 세기를 규명하고자 하였다.

블렌드들에 대한 상용성을 가져다 주는 상호작용의 세기를 세 가지 방법으로 살펴보았다. 첫째로 DSC에 의한 블렌드의 조성별 단일 유리전이온도와 Fox식에 의한 유리전이온도의 차이로 계산된 면적(A)이며, 둘째로는 실험으로 얻은 각각의 블렌드의 유리전이온도를 Gordon-Taylor식에 대입하여 얻은  $\kappa$  값이었다. 이들에 대한 관계식은 전편에 수록하였으며  $T_g(K)$ 와  $W_2/W_1(T_{g2}-T_{g1})$ 와 plot을 통해 그 기울기인  $\kappa$  값을 얻었다. 마지막으로 PBI와 PI에 각각 존재하는 관능기인 N-H와 카보닐기의 주파수 이동폭을 관찰하므로써 이들 분자간 상호작용의 세기를 Blend-V와 VI이 전편의 블렌드인 Blend-III과 IV와의 비교를 통해 어떠한 경향을 보이는지에 대하여 상대적으로 비교하였다.

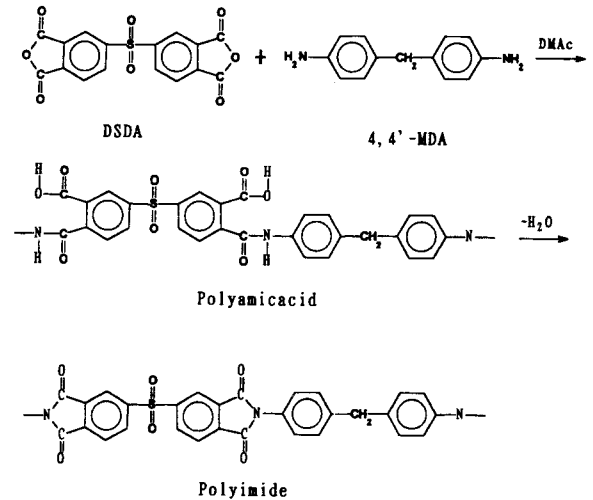
## 2. 실험

### 2.1. 재료 및 시약

PBI는 Celanese 사의 poly(2,2(m-phenylene)-5,5'-bibenzimidazole)을 분말 상태로 구입하여 사용하였으며, 폴리이미드 합성에 사용한 단량체는 dianhydride인 3,3',4,4'-diphenylsulfone tetracarboxylic dianhydride(DSDA)이며, 디아민으로는 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-Dimethyl acetamide (DMAc, Aldrich Co.)를 사용하였다. 이 연구에 사용된 고분자인 PBI와 PI 합성에 사용된 단량체들의 구조식을 Fig. 1에 나타내었다.

### 2.2. 폴리이미드의 합성 및 블렌드 제조

Dianhydride인 DSDA와 두 개의 디아민, 4,4'-MDA와 4,4'-ODA



Scheme 1. Polyimide (DSDA+4,4'-MDA) synthesis scheme.

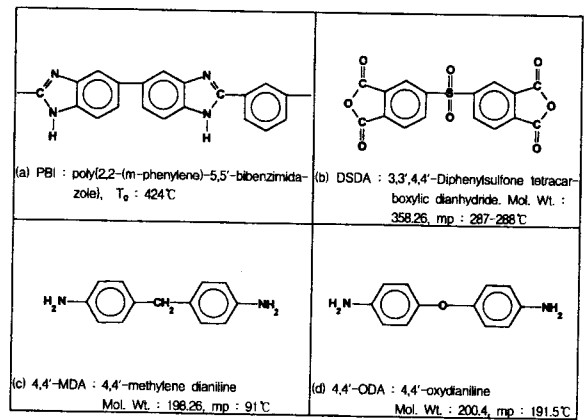
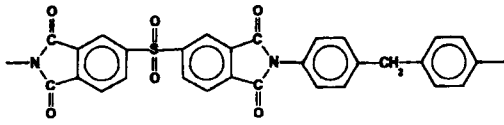


Fig. 1. Chemical structures and characteristics of PBI and monomers.

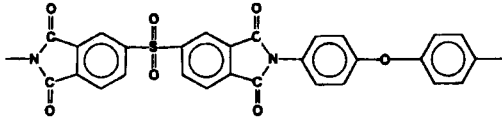
를 각각 사용하여 양론비로 용매인 DMAc에 15 wt% 용액으로 제조하여 24시간 동안 교반 반응시켜 폴리(아미드)산(PAA)을 제조하였다. 이렇게 제조된 PAA 용액은 점성이 커서 비용매에 분산이 용이하도록 희석하여 침전시킨후 미반응 단량체 및 불순물을 제거하였다. 그로부터 얻은 분말시료를 이전의 연구[1, 2]와 동일하게 처리하여 블렌딩할 분말시료와 필름을 제조하였으며, 합성경로는 Scheme 1에, 그리고 합성된 두 개의 폴리이미드인 DSDA+4,4'-MDA와 DSDA+4,4'-ODA의 구조식을 각각 Fig. 2의 (a)와 (b)에, 그리고 BTDA+4,4'-MDA와 BTDA+4,4'-ODA를 각각 (c)와 (d)에 나타내었다.

제조된 PBI 용액을 합성된 두 개의 PAA 용액과 무게 조성비로 혼합하여 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 높은 온도에서 경화시켰다. 여기서 블렌드를 제조할 때 PAA를 사용한 것은 완전히 이미드화된 PI의 경우에 용매에 대한 난용성을 보여 블렌딩을 할 수 없기 때문이다. 이렇게 제조된 블렌드들은 편의상 PBI/DSDA+4,4'-MDA를 Blend-V로, 그리고 PBI/DSDA+4,4'-ODA를 Blend-VI으로 하였다. 또한 비교하기 위하여 전편[1]의 블렌드인 PBI/BTDA+4,4'-MDA인 Blend-III과 PBI/BTDA+4,4'-ODA인 Blend-IV를 다시 열거하였다.

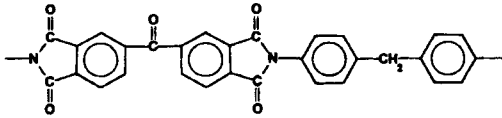
(a) Condensation product of 3,3',4,4'-Diphenylsulfone tetracarboxylic dianhydride (DSDA) and 4,4'-methylene dianiline (4,4'-MDA) ( $T_g$ : 282°C)



(b) Condensation product of 3,3',4,4'-Diphenylsulfone tetracarboxylic dianhydride (DSDA) and 4,4'-oxydianiline (4,4'-ODA) ( $T_g$ : 287°C)



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



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

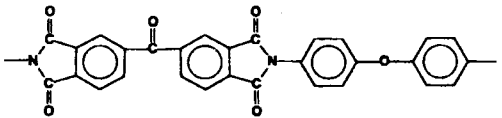


Fig. 2. Polyimides structures synthesized using the DSDA and BTDA with different two diamines of 4,4'-MDA and 4,4'-ODA.

시료는 필름의 경우 DSC 분석을 위해서는 50~80  $\mu\text{m}$ , FTIR 연구를 위해서 Beer-Lambert 법칙[11]이 적용되는 흡수 범위에 있도록 충분히 얇은 필름(수  $\mu\text{m}$ )으로 성형하였다. 그 후 성형된 필름들을 항온조내에서 70~80°C로 온도를 유지시키면서 증류수로 3일 정도를 세척한후 습기를 제거하고나서 진공 건조기를 이용하여 200°C로 올린 후 2~3일간 건조하여 시료내의 잔존 용매를 제거하였다.

2.4. 기기 분석

DSC 실험은 질소 분위기 하에서 Perkin-Elmer DSC-7을 사용하였으며 20 °C/min로 가열하여 원하는 온도까지 주사 후 그 온도에서 10분간 아닐링시킨 후 200 °C/min로 급냉하여 동일한 승온속도로 원하는 온도까지 재차 주사시켰으며, 이때 사용한 시료의 양은 5~20 mg을 사용하여 측정하였다. 재연성을 보기 위하여 각각의 블렌드 구성에 대해서 5회 이상 실험을 실시하였다. 본 연구에서 고분자 블렌드의 상용성을 연구하는데 있어서 유리전이온도는 2차 주사로부터 얻은 값으로 정하였다.

폴리이미드의 합성과 블렌드를 이루는 두 고분자들에 대한 관능기들(N-H와 C=O)의 분광학적 특성을 연구하기 위하여 Fourier-

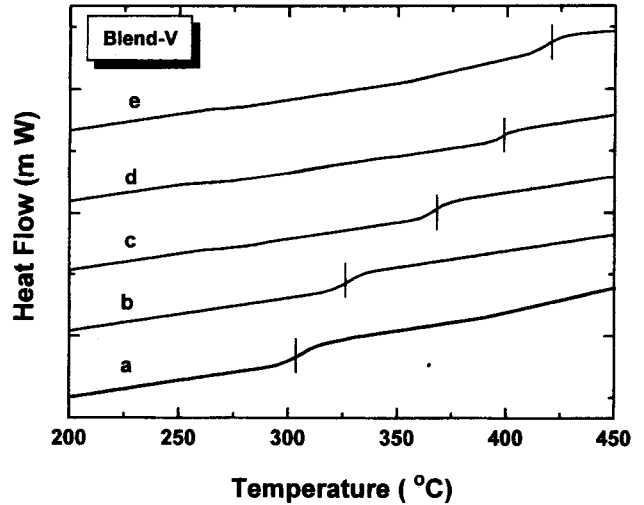


Fig. 3. DSC thermograms of the Blend-V obtained by the second scan: (a) pure PI; (b) 30; (c) 50; (d) 70 wt% PBI; (e) pure PBI.

transform infrared (FTIR) spectroscopy(Brukers IFS-48 Series)를 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/PAA에서 PBI/PI로의 전환 및 유리전이온도( $T_g$ )

Dianhydride인 DSDA와 두 개의 디아민인 4,4'-MDA와 4,4'-ODA를 이용하여 폴리아미산(PAA)을 합성하여 PBI와 혼합하여 PBI/PAA 블렌드를 필름 및 분말 상태의 시료를 제조한 후 두 개의 순수 고분자들의  $T_g$  값을 기준으로 Fox식에 의해 예상되는 값보다 높은 온도에서 열경화시켜 PAA가 PI로 경화된 PBI/PI 블렌드로 전환시킨 후 그 여부를 FTIR로 순수 고분자가 가지고 있는 특성 피이크로 조사되었으며 그 한 예가 전편의 Fig. 4와 같이 조사되었다. PAA의 경우 3500와 1730  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 카르복시산과 카보닐 스트레칭 밴드가 보였으나 경화 후에는 카르복시산 밴드가 사라지고 대신에 카보닐 밴드는 1730  $\text{cm}^{-1}$ 에서와 함께 이미드 고리의 형성으로 인한 헥테로 5-membered 이미드 고리의 카보닐 밴드가 1780  $\text{cm}^{-1}$ 에서 새로이 생겼음을 이전의 연구방법에서와 같이 확인하였다. [1, 3, 10].

순수한 폴리이미드의 유리전이온도가 측정된 후, 1차 단계에서 합성된 PAA와 PBI를 이용하여 PBI/PAA 시스템으로부터 PBI/PI로 전환시켜 PBI/PI 블렌드의  $T_g$ 를 측정하였다. Blend-V의 경우 DSC 2차 주사로부터 얻은 thermogram을 Fig. 3에 나타내었고, 여기서 (a)와 (e)는 각각 순수 고분자인 DSDA+4,4'-MDA와 PBI를, 그리고 (b), (c), (d)는 각각 30, 50, 70 wt% PBI의 DSC thermogram을 각각 나타내고 있다. 전 블렌드 구성에 대해서 하나의 유리전이온도를 가지며, PBI의 함량이 증가함에 따라 그 값이 증가함을 보였다. 이렇게 얻은 유리전이온도를 블렌드 조성비로써 도시하였으며, Blend-III와의 비교를 위하여 Fig. 4 (a)에 보였다. 여기서 채선과 실선으로 나타낸 곡선은 각각 Blend-III와 V에 대한 DSC 2차 주사로부터 얻은 유리전이온도를, 그리고 점선으로 나타낸 곡선은 블렌드를 이루는 두 고분자 사이에 유리전이온도를 예상하는데 쓰이는 Fox식으로 계산된 값을 이은 곡선이다. Blend-V는 Blend-III에 비하여 작은 상승효과를 보이고 있음을 알 수 있

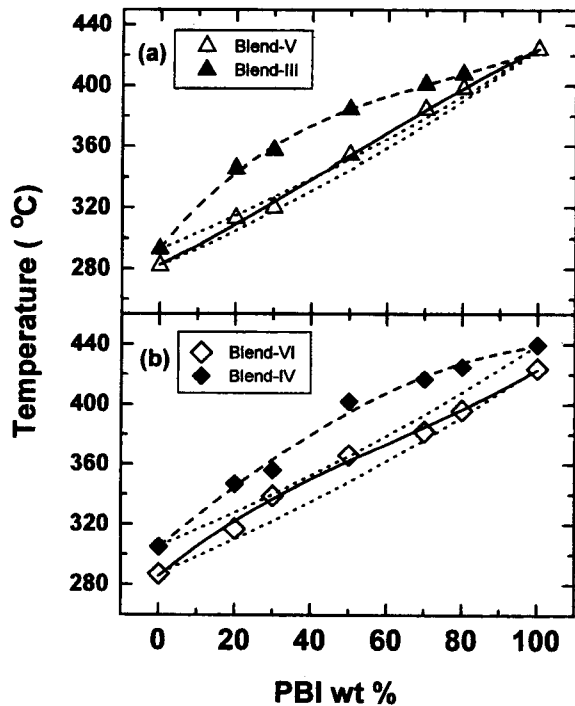


Fig. 4.  $T_g$  diagrams of the blend systems: (a) Blend-V and III; (b) Blend-VI and IV. Solid line denotes Blend-V and VI, dashed line Blend-III and IV, and dotted line  $T_g$ 's by the Fox equation.

다. 이와 같이 블렌드에 있어서 Fox식보다 상회하는 즉 위로 볼록한  $T_g$  곡선을 보이는 이유는 블렌드를 이루는 두 고분자 사이에 특별한 상호작용의 존재로 설명되는데 주로 수소결합, 극성결합, 쌍극자에 의한 결합 등으로 설명되어 왔다[12-13]. Blend-III과 Blend-V에 사용된 폴리이미드 구조에 있어서의 차이는 dianhydride의 구조로부터 발생하고 있다. 즉, dianhydride인 BTDA와 DSDA는 구조에 있어서 각각 페닐링 사이의 linkage가 카보닐과 설폰기가 존재한다. 이러한 사실은 이전의 연구결과에서도 살핀 바 두 고분자 사이에 linkage가 작은 spacer로 작용할 경우에는 특별한 상호작용이 존재하여 상용성을 가져다 주고 있으나[1-3], 커다란 spacer들이 존재할 때는 상용성을 가져다 주는 상호작용이 없어 비상용성을 보임을 알았다[14].

Blend-VI의 경우 DSC 2차 주사로부터 유리전이온도를 얻었으며, Blend-IV와의 비교를 위해 Fig. 4 (b)에 함께 나타내었다. Blend-VI은 Blend-IV와 같이 전 블렌드 조성에 대해서 하나의  $T_g$  값들을 보였으나, Blend-IV에 비해 상승효과가 작았으며, Fox식으로 계산된 곡선과의 차도 작음을 알 수 있다. 따라서 이 블렌드 역시 위의 블렌드와 같이 폴리이미드의 구조에서 두 페닐링 사이에 존재하는 linkage로써 C=O와 SO<sub>2</sub>로 인한 상용성을 가져다주는 특별한 상호작용의 세기의 차이를 만들었다고 사료된다. 이와 같이 동일한 디아민을 사용하고, dianhydride의 구조를 변화시켜 얻은 두 개의 폴리이미드에 대해서 PBI와의 블렌드를 이루었을 때 고분자 사이에 존재하는 상호작용의 세기를 상대적으로 비교하기로 하였다. 이 블렌드들에 존재하는 상호작용으로는 PBI의 N-H기와 PI의 카보닐기 사이의 수소결합으로 인한 현상으로 사려되며 이를 규명하기 위하여 분광학적 특성을 조사하였다. 또한 서로 다른 두 개의 dianhydride를 사용하여 합성한 폴리이미드들과 PBI와의 블렌드들에서 상호작용의 상대적인 크기를 분석하였다

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

Blend system	$T_g$ of the PI (°C)	$A^a$	$\kappa$ Value	band shifts		
				C=O (1731cm <sup>-1</sup> )	C=O (1784cm <sup>-1</sup> )	N-H (3418cm <sup>-1</sup> )
PBI/BTDA+ 4,4'-MDA (Blend-III)	293	182	1.74	7	3	50
PBI/DSDA+ 4,4'-MDA (Blend-V)	282	64	1.12	5	3	40
PBI/BTDA+ 4,4'-ODA (Blend-IV)	294	190	2.13	7	3	53
PBI/DSDA+ 4,4'-ODA (Blend-VI)	287	88	0.93	6	4	39

<sup>a</sup> : Area was calculated by the difference between the experimental  $T_g$ s and the calculated  $T_g$ 's by the Fox equation.

### 3.1.2. 상호작용의 크기 분석

본 연구에 사용된 두 개의 블렌드인 Blend-V와 VI을 구조가 서로 다른 dianhydride로 합성, 블렌딩한 Blend-III과 IV와 각각 비교하기로 하였으며, 상호작용의 크기를 세 가지 방법으로 분석하였는데, 그 하나는 실험치와 Fox식으로 나타난 값과의 차이에서 형성되는 면적 (A)으로 비교하였고, 또 다른 방법은 Gordon-Taylor식에서 두 고분자의 상호작용의 크기를 나타내는  $\kappa$  값을 계산하여 비교하였다. 마지막으로 분광학적 특성에 의해 비교하였는데, 이는 분광학적 거동에서 상세히 다루었다.

먼저 이들을 Fox식에 의한 분석은 Fig. 4에서 보여 주는 바와 같이  $T_g$ -블렌드 조성 그림으로부터 얻어진 결과에 의한 면적으로써 이를 A로 표시하였다. Blend-III과 V, 그리고 Blend-IV와 VI에 대한 면적을 각각 Table 1에 도시하였으며, 그들의 면적은 각각 182과 64, 그리고 190과 88이었다.

두 번째 분석은 실험결과를 토대로 Gordon-Taylor식에 의한  $\kappa$  값[15]을 얻으므로써 분자간의 상호작용을 분석하는 것이다. 이 식에서  $\kappa$  값은  $(\alpha_{r2} - \alpha_{g2}) / (\alpha_{r1} - \alpha_{g1})$  (여기서  $\alpha$ 는 열팽창계수, r과 g는 각각 고무상과 유리상, 그리고 1과 2는 고분자 1과 2를 나타낸다.)로써 분자간의 상호작용에 대한 크기를 나타낸다. 열팽창계수에 대한 데이터가 없는 경우에 Gordon-Taylor식에 실험으로부터 얻은  $T_g$ 를 대입했을 때 가장 잘 성립하는  $\kappa$  값을 Prud'homme et al.[16]에 의하여 얻어졌다.  $\kappa$  값은 상용성을 보이는 고분자 블렌드에서 두 고분자 사이의 상호작용에 대한 크기를 가늠할 수 있다.  $\kappa$  값은 각 블렌드 시스템에 대해서 도시한 Fig. 5로부터 직선의 기울기로 표현될 수 있다. 이 폴리이미드의 구조변화에 따른  $\kappa$  값의 비교를 위해 Fig. 5 (a)에 Blend-III과 V를, (b)에 Blend-IV와 VI을 도시하였다. 이들로부터 얻은  $\kappa$  값을 Table 1에 수록하였다. 최근에 Masson과 Manley의 연구[17]에 따르면 cellulose/poly(4-vinylpyridine)(PVP) 블렌드에 대한 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

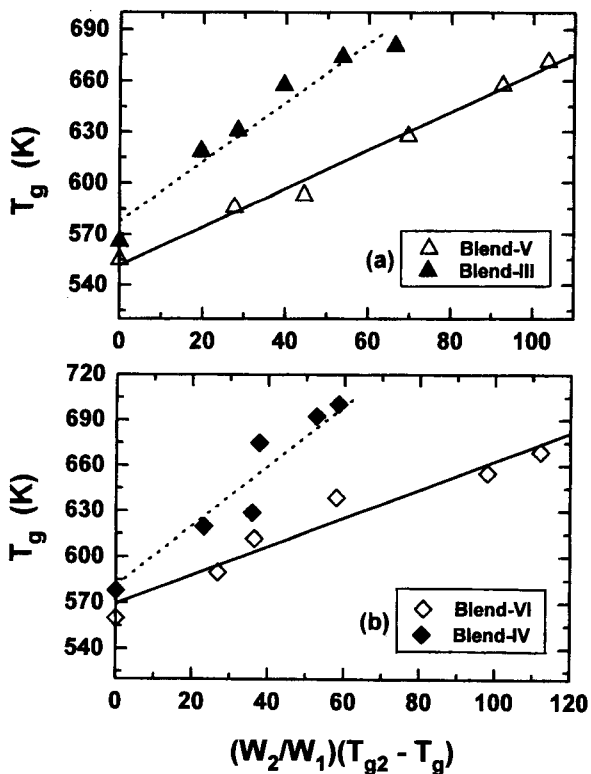


Fig. 5. Evaluation of  $\kappa$  values by the Gordon-Taylor equation for blends where slope of the lines is equal to  $\kappa$  : (a) Blend-V and III ; (b) Blend-VI and IV.

cellulose의 경우 수소결합이 존재하지 않기 때문에 상그림이 negative deviation을 보인다고 해석하였다.

이 연구에 사용된 Blend-V와 VI에 대한 면적 A와  $\kappa$  값을 Blend-III와 IV와 각각 비교하였다. 먼저 Blend-V와 III을 비교할 때 Blend-III에 비해 상당히 작은 값의 면적과  $\kappa$  값을 가짐을 알 수 있었으며, Blend-VI와 IV의 경우에서도 마찬가지로 Blend-VI가 Blend-IV에 비해 작은 면적과  $\kappa$  값을 보였다. 이는 폴리이미드의 구조와 관계가 있음을 전편의 연구 결과[1, 2]에서도 언급한 바 있다. 즉, Fig. 2의 폴리이미드 구조에서 보여지는 바와 같이 Blend-V와 VI에서 사용된 폴리이미드는 페닐링 사이의 linkage인  $SO_2$ 가 존재하는, 그리고 Blend-III과 IV는 C=O이 있는 dianhydride를 사용하여 합성한 고분자들이다. 이는 PBI/PI 블렌드에서 PBI의 N-H와 PI의 C=O사이의 수소결합이란 강한 상호작용이 존재하는데 있어서 카보닐기에 비해  $SO_2$ 가 더 큰 spacer로써 작용하여 상호작용의 크기가 상대적으로 작게 나타난 것으로 사료된다. 이와 유사한 경우로써 폴리이미드의 구조에서 두 개의  $CF_3$ 기를 갖고 있을 때에는 전 블렌드 조성에 대해서 서로 다른 두 개의 유리전이온도를 보여 비상용성을 초래하게 되는 블렌드의 연구도 있었다[14]. 따라서 PBI/PI 블렌드의 상용성을 갖게하는데 요구되는 한계 폴리이미드 구조가 있으리라 예상된다.

### 3.2. 순수 고분자와 블렌드들의 분광학적 거동

사용된 두 개의 PI의 경우(DSDA+4,4'-MDA와 DSDA+4,4'-ODA) 완전히 이미드화 되었을 때 카보닐 스트레칭 밴드가 공통적으로  $1780\text{ cm}^{-1}$ 와  $1730\text{ cm}^{-1}$  부근에서 나타났고, PBI는  $3418\text{ cm}^{-1}$ 와  $3060\text{ cm}^{-1}$ 에서 N-H기와 방향족 C-H 스트레칭 밴드가 보임을 전편의 연구[1]에서와 같이 FTIR을 이용하여 확인하였으며, 연구에 사용된 블렌드에서 상용성을 가져다주는 상호작용이 폴리이미드의 카

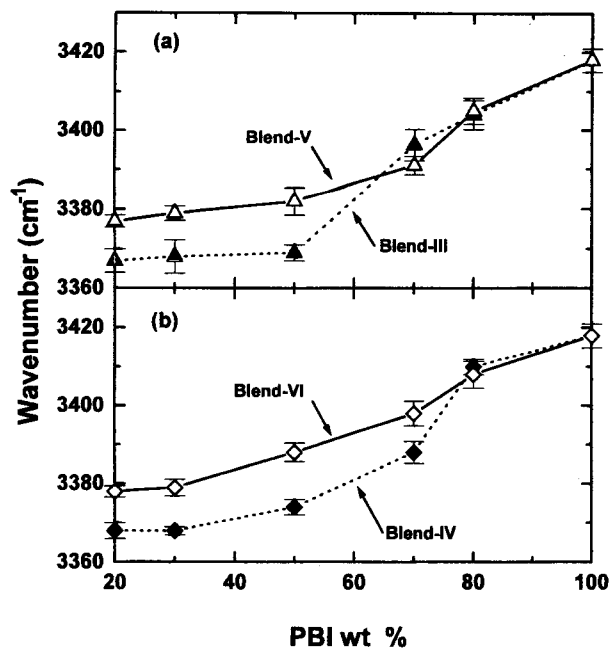


Fig. 6. Frequency shifts of the N-H stretching near  $3418\text{ cm}^{-1}$  in four blends : (a) Blend-V and III ; (b) Blend-VI and IV.

보닐과 PBI의 N-H기 사이에서의 수소결합으로써 사료되어 전편에서와 동일한 방법[1]으로 블렌드 조성의 함수로 이들 관능기의 주파수 이동폭을 조사하였다.

먼저 PBI에 존재하는 N-H 스트레칭 밴드의 이동을 블렌드 조성 함수로써 도식화하여 Fig. 6에 보였다. 여기서 (a)와 (b)는 각각 Blend-V와 VI을 실선으로 나타내고 있으며, 이들을 dianhydride만을 다르게 사용하여 합성, 블렌딩한 Blend-III과 IV와의 비교를 위해 각각 (a)와 (b)에 점선으로 그렸다. Blend-V와 VI에서 공히 N-H 스트레칭 밴드는 순수 PBI는  $3418\text{ cm}^{-1}$ 에서 보였으며 PBI의 함량이 감소함에 따라 선형적으로 감소하여 PBI의 조성이 20 wt% 일 때  $3378$ 과  $3379\text{ cm}^{-1}$ 로 40과  $39\text{ cm}^{-1}$ 의 감소폭을 보인 반면에 Blend-III과 IV에서는 각각 50과  $53\text{ cm}^{-1}$ 가 감소하여 위의 블렌드보다 큰 변화폭을 보였다. 블렌드 조성의 변화에 따른 주파수 이동 현상은 두 고분자 사이에서 상용성을 제공하는 카보닐과 N-H기사이의 수소결합이란 분자간의 상호작용으로 사료된다. 이러한 연구는 Coleman et. al.[18]에 의해서 poly( $\epsilon$ -caprolactone)(PCL)/PVC 블렌드에 대한 FTIR 실험으로부터 PCL내의 카보닐 밴드가 낮은 주파수로 이동하는 현상으로 수소결합의 존재를 확인한 바 있다.

Dianhydride인 DSDA를 이용하여 합성한 폴리이미드는 카보닐 특성 밴드가  $1780\text{ cm}^{-1}$ 와  $1730\text{ cm}^{-1}$  부근에서 보였으며, 이들에 대한 이동을 블렌드 조성 함수로써 Fig. 7에 도시하였으며, 여기서 (a)와 (b)는 각각 Blend-V와 VI을 실선으로 나타내고 있으며, 이들을 N-H기에서와 같이 비교하기 위하여 Blend-III과 IV를 각각 (a)와 (b)에 점선으로 그렸다. Blend-V와 VI에서 순수 폴리이미드가  $1731\text{ cm}^{-1}$ 에서 보이다가 PBI의 함량의 증가에 따라 각각  $1726$ 과  $1725\text{ cm}^{-1}$ 로 5~ $6\text{ cm}^{-1}$ 의 주파수 이동이 있어 Blend-III과 IV보다 이동폭이 작았다. 카보닐기의 경우에서도 마찬가지로 폴리이미드의 구조에 설론기를 가지는 경우가 카보닐기를 가지는 경우보다 작은 주파수 이동을 보였다.

두 번째로  $1780\text{ cm}^{-1}$ 부근에서 보이는 카보닐 밴드의 주파수 이동을 블렌드의 조성 함수로 도시하여 Fig. 8에 나타내었으며, 위와 같이 Blend-III과 IV을 각각 (a)와 (b)에 도시하였다. 이 그림에서

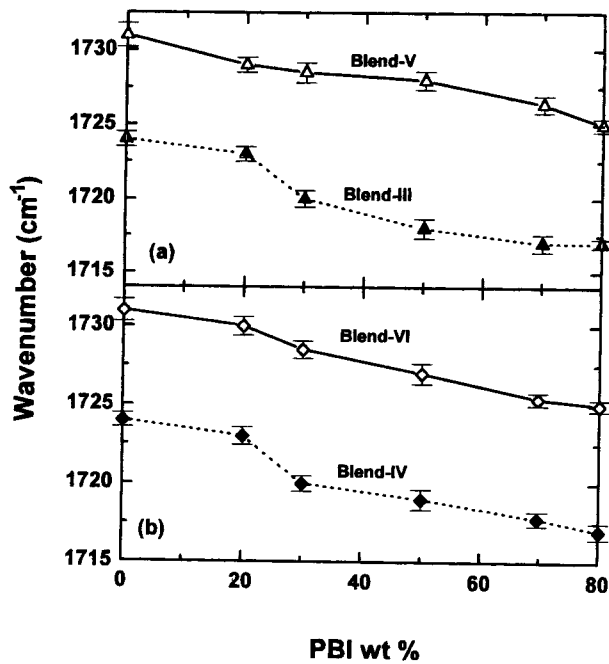


Fig. 7. Frequency shifts of the C=O stretching near  $1730\text{ cm}^{-1}$  in four blends: (a) Blend-V and III; (b) Blend-VI and IV.

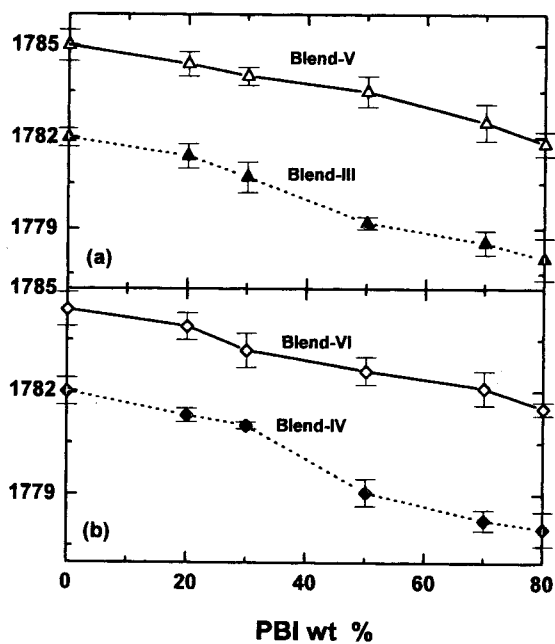


Fig. 8. Frequency shifts of the C=O stretching near  $1780\text{ cm}^{-1}$  in four blends: (a) Blend-V and III; (b) Blend-VI and IV.

Blend-V와 VI은 실선으로, Blend-III과 IV는 점선으로 그렸다. 이들의 경우는 (a)와 (b)에서 공히  $3\sim 4\text{ cm}^{-1}$  정도의 이동을 보여 블렌드를 이루는 폴리이미드의 구조변화에 따른 차이를 볼 수 없었으나, PBI의 조성변화에 따른 주파수 이동으로부터 블렌드를 이루고 있는 두 개의 순수한 고분자 사이에 존재하는 N-H와 카보닐기 사이의 상호작용의 존재를 다시 확인할 수 있었다.

#### 4. 결 론

PBI와 블렌드를 이루는 폴리이미드의 구조변화에 따라 상용성 및 상용성을 가져다 주는 상호작용의 세기를 전편[1]에 이어 연구를 진행하였다. 폴리이미드는 dianhydride인 DSDA로 고정하고 두 개의 아민인 4,4'-MDA와 4,4'-ODA를 사용하여 PAA를 합성한 후 PBI와의 블렌드를 제조하여 각각 Blend-V와 VI으로 나누어 연구하였으며, 이들에 대한 결론을 각각 전편의 블렌드인 Blend-III과 IV를 기준으로 상대적으로 비교하였다.

연구에 사용된 두 개의 블렌드인 Blend-V와 VI은 모두 전 조성에 대해서 상용성을 나타내었는데, 이는 성형된 필름의 투명성과 함께 상승효과가 돋보인 단일 조성의 유리전이온도 및 블렌드 조성에 따른 N-H와 C=O 스트레칭 밴드( $1730$ 과  $1780\text{ cm}^{-1}$ )의 주파수 이동폭이 각각  $39\sim 40\text{ cm}^{-1}$ ,  $5\sim 6\text{ cm}^{-1}$ 와  $3\sim 4\text{ cm}^{-1}$ 로 보인 점을 근거로 판단하였다.

Blend-V와 VI의 상호작용의 세기는 세가지 방법으로 조사하였으며, 먼저 이 두 블렌드의 면적 (A)은 각각 64와 88로 Blend-III과 IV의 182와 190에 비해 작은 값을 보였으며,  $\kappa$  값에서도 Blend-V와 VI은 1.12와 0.93의 작은 값을 보이는 반면에 Blend-III과 IV는 각각 1.74와 2.13의 큰값을 보였다. 이 사실을 FTIR 측정 결과로부터 관능기의 주파수 이동폭으로도 일치하는 결과를 얻을 수 있었다. 즉, Blend-V와 VI은 N-H와 카보닐기에서 Blend-III과 IV보다 작은 이동폭을 보임에 따라 Blend-V와 VI이 Blend-III과 IV에 비하여 상호작용의 세기가 작음을 알 수 있었다. 이와 같은 차이를 낳은 것은 폴리이미드의 구조변화를 가져온 dianhydride의 구조와 관계가 있으며, Blend-V와 VI은 DSDA를, 그리고 Blend-III과 IV는 BTDA를 이용하여 합성한 폴리이미드들을 블렌드에 사용하였다. 따라서 DSDA와 BTDA에 각각 존재하는 linkage인  $\text{SO}_2$ 와 C=O로 인하여 상호작용의 세기를 변화시킨 것으로 사료되며, 전편에서의 결론에서와 같이 설펜기가 카보닐기에 비해 더 큰 spacer로써 작용하여 두 고분자 사이에 존재하는 상호작용의 장애를 가져왔다고 사료된다.

#### 참 고 문 헌

1. T. K. Ahn, *J. of the Korean Ind. and Eng. Chem.*, **9**, 2 (1998).
2. T. K. Ahn, M.-J. Kim, and S. Choe, *Macromolecules*, **30**, 11 (1997).
3. T. K. Ahn, *Ph. D. Thesis*, Inha Univ., 1996.
4. I. Leung, D. W. Williams, F. E. Karasz, and W. J. MacKnight, *Polymer Bull.*, **13**, 1116, 457(1986).
5. G. Guerra, S. Choe, D. J. Williams, F. E. Karasz, and W. J. MacKnight, *Macromol.* **21**, 231(1988).
6. S. Stankovic, G. Guerra, D. J. Williams, F. E. Karasz, and W. J. MacKnight, *Polymer Commun.*, **29**, 14(1988).
7. G. Guerra, D. J. Williams, F. E. Karasz, and W. J. MacKnight, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **26**, 301(1988).
8. 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, NY, 495, 1989.
9. 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.

10. 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).
11. M. M. Coleman and P. C. Painter, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem.*, **C16**, 197(1978).
12. S. P. Ting, E. M. Pearce and T. K. Kwei, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **18**, 201(1980).
13. T. K. Kwei, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **22**, 307(1984).
14. S. Choe and T.K. Ahn, *Polymer (Korea)*, **14**, 115(1990).
15. M. Gordon and J. S. Taylor, *J. Appl. Chem.*, **2**, 495(1952).
16. G. Belorgey and R. E. Prud'homme, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **20**, 191(1982).
17. J. F. Masson and R. S. J. Manley, *Macromolecules*, **24**, 591 (1991).
18. M. M. Coleman and D. F. Varnell, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **18**, 1403(1979).