

폴리아믹산메틸에스테르를 이용한 폴리이미드 블렌드의 제조 및 성질

이동호[†] · 구승영 · 김상태
경북대학교 공과대학 고분자공학과
(1997년 5월 8일 접수)

Synthesis and Properties of Polyimide Blend of Poly(amic methylester)

Dong-ho Lee[†], Seung-Young Koo, and Sang-tae Kim

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

[†]e-mail : leedh@bh.kyungpook.ac.kr

(Received May 8, 1997)

요약: Dianhydride를 메탄올로 에스테르화하고 염소화한 후 diamine과 축중합시켜 poly(amic methylester) (PAME)를 제조하였다. 이렇게 얻은 PAME 및 poly(amic acid) (PAA) 단독중합체 간의 용액블렌드를 행하고 열이미드화로 폴리이미드 블렌드(PIB)를 제조하였다. PAA/PAA 블렌드에서 얻어진 PIB는 하나의 T_g 만 가졌으나, PAA/PAME 및 PAME/PAME 블렌드에서 얻어진 PIB는 2개의 T_g 를 나타내었다. TGA측정에서 PAA/PAME 및 PAME/PAME 블렌드의 PIB는 PAA/PAA 블렌드에서 얻어진 PIB와 비슷한 열안정성을 나타내었다. PAA/PAME 및 PAME/PAME 블렌드에서 얻어진 PIB의 기계적인 성질이 PAA/PAA 블렌드의 PIB보다 상대적으로 우수하였다.

ABSTRACT: Poly(amic methylester) (PAME) was synthesized from dianhydride which was esterificated with methanol and then chlorinated with thionyl chloride followed by reaction with diamine. Polyimide blend (PIB) was obtained by thermal imidization of solution blend of poly(amic acid) (PAA) and PAME. PIB obtained by PAA/PAA blend had only one glass transition temperature (T_g), while that obtained by PAA/PAME and PAME/PAME blends exhibited two T_g . PIB obtained from PAA/PAME and PAME/PAME blends gave a similar thermal stability in TGA measurements and a superior mechanical property in comparison with PIB obtained from PAA/PAA blend.

Keywords: poly(amic methylester) (PAME), polyimide blend (PIB), thermal and mechanical properties.

서 론

1980년 T. Helminiak에¹ 의해 분자복합체 (molecular composite, MC)의 개념이 개척된 이래로 연구되고 있는 폴리이미드의 분자복합체는 기존의 복합재료에 비해 우수한 접착강도와 큰 인장강도를 가지는 장점이 있다. MC는 flexible coil polymer에 rigid rod polymer를 분자상으로 분산시켜 제조한 고분자를 말하며,^{2,3} 블렌드 형태의 MC와 공중합체 형태의

MC가 있다.

폴리이미드 블렌드는 용액상이나 용융상으로 행하는 일반적인 블렌드와는 달리 폴리이미드가 불용이므로 폴리이미드의 전구체 (precursor)인 poly(amic acid) (PAA)의 혼합을 통해서 블렌드를 행한 후 이를 열이미드화하여 폴리이미드 MC를 얻는다.⁴ 하지만, 폴리이미드의 전구체인 PAA 블렌드에 있어서는 교환반응 (transamidation or exchange reaction)에 의해 랜덤공중합체가 형성된다.⁵⁻⁸ PAA 형태에서

의 교환반응은 *o*-carboxylate기의 존재 (촉매효과)로 보다 안정한 five-membered ring을 형성하는 경향성으로 진행되어^{9,10} 초기의 반응물인 anhydride와 amine을 형성하는 역반응에 의해 일어나고, 연속적으로 다른 고리의 말단 anhydride와 amine의 재결합에 의해 교환반응이 일어난다.¹¹⁻¹⁶ 하지만, 일반적인 에스테르 교환반응이나 아미드 교환반응과는 달리 PAA 형태에서의 가역성은 상온에서 천천히 일어나거나 slow curing과정에서도 일어난다.¹⁷ 또한, 교환반응은 분자량의 감소보다는 분자량분포의 변화를 일으킨다고 알려져 있다.¹⁸ 최근에 Volkse,⁵ Tsapovetsky,¹⁷ Smirnova,¹⁹ Fjare,²⁰ Lee²¹ 등이 이러한 교환반응의 현상과 동반되는 문제점에 대한 연구를 발표하였다. 한편, 이러한 교환반응이 일어나는 현상을 막기 위해서 Rojstaczer 등은⁶ 블렌드를 행할 때, PAA의 말단을 에탄올로 에스테르화 시킨 poly(amic ethylester)를 한 성분으로 사용하였다.

본 연구에서는 공정상에서 에탄올보다 유리한 메탄올을 사용하여 pyromellitic dianhydride (PMDA), 3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride (BTDA) 및 3,3',4,4'-diphenylsulfonetetracarboxylic dianhydride (DSDA)를 메탄올로 에스테르화하고 염소화한 후 4,4'-diaminodiphenylether (ODA) 및 2,2'-bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]hexafluoropropane (BDAF)과 축중합시켜 poly(amic methyl ester) (PAME)를 제조하였다. 또한, PMDA, BTDA, DSDA 등의 dianhydride와 ODA 및 BDAF 등의 diamine을 NMP에서 축중합시켜 단독 중합체 및 랜덤공중합체의 PAA를 제조하여 PAME의 경우와 비교 검토하였다. 이렇게 얻은 PAA 및 PAME를 단독 및 용액블렌드한 다음, 필름상으로 열이미드화하여 폴리이미드 (PI) 및 폴리이미드블렌드물 (PIB)을 제조하고, 이들 중합체의 구조와 점도, 열적 성질 및 기계적 성질을 조사하였다.

실 험

시 약. Pyromellitic dianhydride (PMDA; Chrikev, U.S.A), 4,4'-diaminodiphenylether (ODA; Fluka Chemical Co., Switzerland), 2,2'-bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]hexafluoropropane (BDAF; Cen-

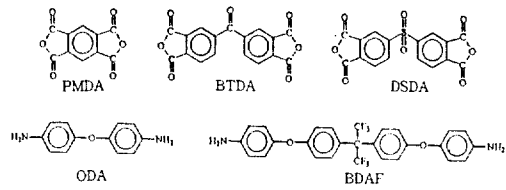
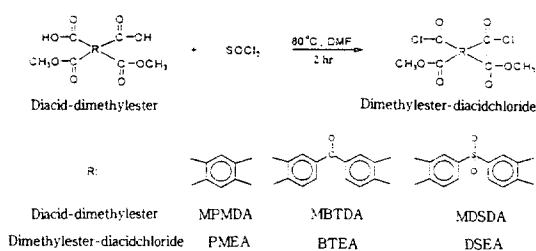


Figure 1. Structure and common symbols of aromatic dianhydride and diamine monomers.

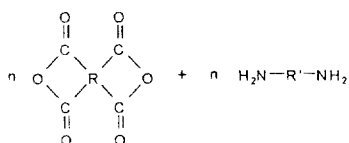
tral Glass Co., Japan) 등은 승화에 의해서 정제하였으며, 3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride (BTDA; Chrikev, U.S.A), 3,3',4,4'-diphenylsulfonetetracarboxylic dianhydride (DSDA; New Japan Chemical Co., Japan)는 acetic anhydride로 재결정하여 사용하였다. 그리고 용매로 사용된 *N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP; Janssen Chemica, Belgium)은 calcium hydride를 넣고²² 감압증류한 후 사용하였다. 메탄올 (Merck Chemical Co., Germany)은 5 Å의 molecular sieve에 침적 보관하여 질소기류하에서 사용하였고, thionyl chloride (Duksan Pharmaceutical Co., Korea)는 quinoline과 linseed oil을 사용하여 정제한 후 사용하였다.²³ Fig. 1에 사용된 dianhydride와 diamine의 구조식과 symbol name을 나타내었다.

Dianhydride의 에스테르화 및 염소화 반응. 예를 들면, 승화정제한 PMDA 10 g (4.59×10^{-2} mol)에 메탄올 100 mL (2.50 mol)을 첨가하고 PMDA가 녹을 때까지 환류시킨 후, 메탄올을 제거하여 얻은 백색 분말을 메탄올로 재결정하여 PMDA의 diacid-dimethylester인 PMDMA를 제조하였다.^{8,24} BTDA 및 DSDA에 대해서도 같은 방법으로 각각의 diacid-dimethylester인 BTDMA 및 DSDMA를 제조하였다. 이렇게 합성한 PMDMA 5 g (1.77×10^{-2} mol)에 thionyl chloride 16.3 mL (1.42×10^{-1} mol)를 넣고 투명해질 때까지 환류시켰으며, 이때 반응속도를 증가시키기 위하여 dimethylformamide (DMF) 1-2방울을 첨가하였다.⁸ 감압하에서 thionyl chloride를 제거한 후 벤젠으로 2회 재결정하여²⁴ PMDA의 dimethylester-diacidchloride인 2,4-dicarbomethoxyisophthalic acid dichloride (PMDMC)를 얻었다. Scheme 1에 제조과정을 나타내었다.

PAA의 제조. PAA 단독중합체는 질소기류하의



Scheme 1



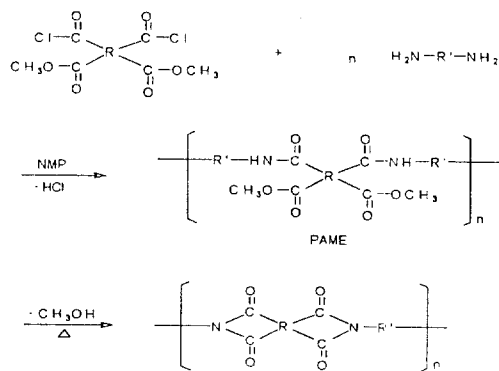
Scheme 2

플라스크 속에 diamine을 넣고 NMP를 주입하여 녹인 다음, 동 물의 dianhydride를 넣고 상온에서 24 시간 동안 교반하여 제조하였으며, 중합이 진행됨에 따라 점성을 가진 용액이 되었다.²⁵ 이때 넣어준 단량체의 양은 15 wt% 정도로 하였다. PAA가 제조되는 반응식을 Scheme 2에 나타내었다.

PAME의 제조. PAA 제조과정과 같은 방법으로 dimethylester-diacidchloride와 diamine을 사용하여 poly(amic methylester) (PAME)를 얻었으며, 그 반응식을 열이미드화 반응과 함께 Scheme 3에 나타내었다.

PAA 및 PAME 블렌드. 두 종류의 PAA를 NMP 용매에 넣어서 상온에서 12시간 동안 잘 교반한 후 casting하여 공기중 70 °C에서 1시간 건조시키고 다시 60 °C에서 24시간 건조시켜 PAA/PAA 블렌드 필름을 얻었다. 또한 PAA/PAME 및 PAME/PAME 블렌드물도 동일한 방법으로 제조하였다. 이때 블렌드물의 조성은 무게비 (wt%)로 하였다.

랜덤PAA공중합체. 예를 들면, BDAF (0.50 g, 9.64×10^{-4} mol)와 ODA (0.193 g, 9.64×10^{-4} mol)를



Scheme 3

각각 동 물로 NMP (11.1 mL)에 녹인 다음, 1.93×10^{-3} mol의 dianhydride를 넣어 반응시켰다. 이때 두 diamine의 전체 몰수와 dianhydride의 몰수가 같도록 하였으며, dianhydride의 종류가 다른 랜덤PAA 공중합체 (RCPAA)용액을 제조하였다. 또한 1종류의 diamine과 2종류의 dianhydride를 사용한 RCPAA도 제조하였다.

열이미드화. 앞에서 얻은 여러 가지 PAA, PAME, 이들의 블렌드물 및 RCPAA 필름의 이미드화 반응은 전기로에서 행하였으며, 효과적인 단계적 가열방식을 택하여 100 °C에서 1 hr, 200 °C에서 1 hr, 300 °C에서 1 hr동안 열이미드화하여 PI, PIB 및 랜덤PI공중합체 (PIC) 등을 얻었다.²⁶ 이때 필름의 수축변형 및 주름을 방지하기 위해서 필름을 링사이에 끼워 클램프로 고정시켰다.

중합체 분석. PAA 및 PAME 등의 고유점도는 NMP에 녹여 Ubbelohde형 점도계를 사용하여 25 °C에서 측정하였다. 중합체의 구조는 적외선 분광계 (MIDAC)로 조사하였다. 중합체의 유리전이온도 (T_g)는 시차 주사열량계 (DuPont 2000)로 구하였다. 이때 모든 시료는 질소분위기하에서 350 °C까지 분당 20 °C로 승온한 후 자연적으로 상온으로 냉각시키고 다시 분당 20 °C로 350 °C까지 승온하여 T_g 를 구하였다. 열안정성은 열무게 분석기 (DuPont 2100)를 사용하여 조사하였으며, 이때 질소기류하에서 30 °C/min의 속도로 승온시키면서 중량감소를 측정하였다. 만능시험기 AGS-500A (Schimadzu)를 사용하여 상온에서 10 mm/min의 속도로 신장하면서 얻어진

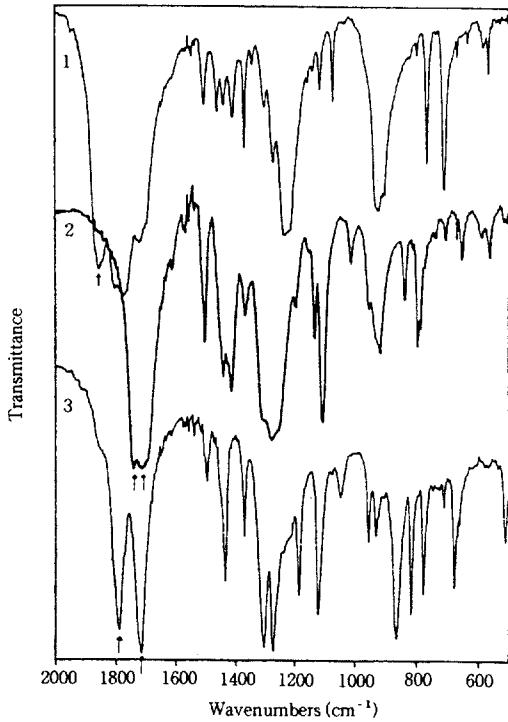


Figure 2. IR spectra of PMDA (1), PMDMA (2), and PMDMC (3).

응력-변형곡선에서 탄성율, 인장강도, 연신율을 구하였다. 이때 5개 이상의 시편을 사용하여 평균값을 구하였다.

결과 및 고찰

PAA/PAA 블렌드가 열이미드화할 때 일어나는 교환반응을 방지하기 위하여 dianhydride를 메탄올로 에스테르화시킨 다음 카르복실기의 반응성을 증가시키기 위해 염소화하여 diamine과 축중합시켜 PMDA, BTDA 및 DSDA의 PAME를 얻었다. 이렇게 얻은 PAA 및 PAME를 각각 블렌드하여 상호 교환반응의 여부를 살펴보았다.

Dianhydride의 에스테르화 및 염소화 반응. PMDA, BTDA 및 DSDA 등의 dianhydride 유도체인 diacid-dimethylester와 dimethylester-diacidchloride의 구조를 FT-IR로 조사하였다. 이 중에서 PMDA, PMDMA 및 PMDMC 유도체에 대한 IR

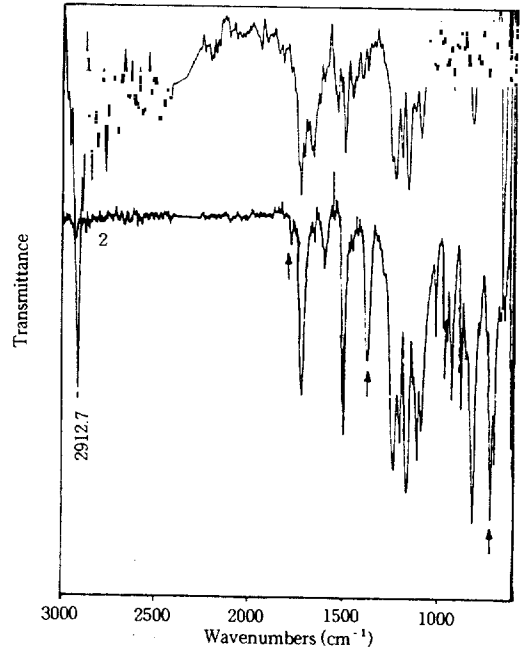


Figure 3. IR spectra of PAME(PMDMC-BDAF) (1) and PI(PMDMC-BDAF) (2).

을 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2의 (1)에서 PMDA의 anhydride stretching 피이크가 1860 cm^{-1} 에 나타나지만, Fig. 2의 (2)에서 PMDA를 메탄올과 반응시켜 얻은 PMDMA의 carbonyl stretching과 카르복실산의 carbonyl stretching이 1730, 1700 cm^{-1} 에서 각각 나타나는 것으로부터 에스테르화 반응이 일어난 것을 확인하였다.²⁷ 그리고 Fig. 2의 (3)에서 PMDMC의 에스테르에 있는 carbonyl stretching 피이크가 1730 cm^{-1} 에 나타나지만, 카르복실산의 carbonyl stretching은 1700 cm^{-1} 에서 1790 cm^{-1} 로 이동된 것으로 보아 -COOH가 염소화된 것을 확인하였다.²⁷

중합체의 확인. PAA의 FT-IR 스펙트럼은 1720 cm^{-1} 에서 carbonyl stretching 피이크와 1650 cm^{-1} 에서 카르복실산의 피이크가 나타나고, 1540 cm^{-1} 에서 2차 아미드의 N-H 피이크, 1300 cm^{-1} 에서 2차 아미드의 C-N stretching 피이크가 나타난다.²⁸ 이를 열이미드화하여 얻은 폴리이미드의 FT-IR 스펙트럼에서는 2차 아미드의 피이크들이 줄어들며, 이미드의 특성 피이크로 1780 cm^{-1} 와

Table 1. Thermal Properties of Homopolyimides and Blends with Various Compositions of BTDA-ODA and BTDA-BDAF Polyamic Acids

composition PIB(BTDA-ODA/ BTDA-BDAF) (wt%/wt%)	$[\eta]^a$ (g/dL)	T_g (°C)	T_{di}^b (°C)	T_{dm}^c (°C)	residue at 900 °C (wt%)
100/0	0.61	266	578	622	62.3
75/25	-	259	576	615	60.8
50/50	-	252	538	598	62.2
25/75	-	248	554	599	60.5
0/100	0.62	242	562	596	58.8

^a Intrinsic viscosity of PAA measured in NMP at 25 °C, ^b Initial decomposition temperature, ^c Maximum decomposition temperature.

1720 cm^{-1} 의 carbonyl stretching 피이크와 C-N stretching 피이크가 1380 cm^{-1} 에서 나타난다.²⁸

PMDMC와 BDAF를 NMP하에서 축중합시켜 얻은 PAME(PMDMC-BDAF)와 이를 열이미드화하여 얻은 중합체인 PI(PMDMC-BDAF)의 IR 스펙트럼을 Fig. 3에 나타내었다.

(1)의 PAME 스펙트럼에서 1720 cm^{-1} 에서 carbonyl stretching 피이크, 1650 cm^{-1} 에서 카르복실산의 피이크, 1540 cm^{-1} 에서 2차 아미드의 N-H 피이크, 1300 cm^{-1} 에서 2차 아미드의 C-N stretching 피이크가 나타나고 에스테르의 메틸기에 의한 C-H stretching이 2913 cm^{-1} 에서 나타나지만, 이를 열이미드화 시켜서 얻은 폴리이미드(2)의 스펙트럼에서는 C-H stretching 피이크가 사라지고 이미드의 특성 피이크가 1780, 1720, 1380 cm^{-1} 에서 나타나는 사실로 PAA에서 얻은 폴리이미드와 같은 중합체가 PAME의 열이미드화에 의해 얻어지는 것을 확인하였다.²⁹

열적 성질.

PAA계 블렌드: 폴리이미드의 상용성은 혼합 PAA 용액의 투명성과 유리전이온도를 조사함으로써 측정하였다. Dianhydride로서는 BTDA를 고정시키고, diamine으로서는 ODA와 상대적으로 flexible한 BDAF를 사용하여 PAA(BTDA-ODA) 및 PAA(BTDA-BDAF)를 합성하였다. 이들의 조성을 달리한 PAA/PAA 블렌드로부터 여러 종류의 PIB를 얻어 Table 1에 나타내었다.

PAA용액의 블렌딩시, 용액이 투명하고 얻어진 필

Table 2. Thermal Properties of Homopolyimides and Blends with Various Compositions of PMDA-BDAF and BTDA-BDAF Polyamic Acids

composition PIB(PMDA-BDAF/ BTDA-BDAF) (wt%/wt%)	$[\eta]^a$ (g/dL)	T_g (°C)	T_{di}^b (°C)	T_{dm}^c (°C)	residue at 900 °C (wt%)
100/0	0.73	319	540	576	57.0
75/25	-	290	544	562	57.8
50/50	-	268	536	598	55.0
25/75	-	256	558	571	57.3
0/100	0.62	242	562	596	58.8

^a Intrinsic viscosity of PAA measured in NMP at 25 °C, ^b Initial decomposition temperature, ^c Maximum decomposition temperature.

름도 투명한 것으로 보아 상용성이 양호한 것으로 생각할 수 있었다. PAA(BTDA-BDAF)의 함량이 25, 50, 75 wt%로 증가함에 따라 PIB(BTDA-ODA/BTDA-BDAF)의 T_g 는 259, 252, 248 °C로 점차적으로 감소하였다. 또한 블렌드된 PIB의 조성에 관계없이 하나의 T_g 가 나타나는 것으로 보아 교환반응이 일어났음을 알 수 있었다.

Diamine으로서 BDAF를 고정시키고, PMDA와 상대적으로 flexible한 BTDA를 사용하여 PAA(PMDA-BDAF) 및 PAA(BTDA-BDAF)를 제조한 후 조성이 다른 블렌드로 제조된 PIB(PMDA-BDAF/BTDA-BDAF)의 열적성질을 Table 2에 나타내었다.

Table 2에서 PAA(PMDA-BDAF)의 함량이 75, 50, 25 wt%로 감소함에 따라 T_g 는 290, 268, 256 °C로 감소하였고 조성에 관계없이 하나의 T_g 를 나타내었다. Table 1과 2에서 알 수 있듯이, 블렌드에 사용된 dianhydride 및 diamine의 종류와 사용된 PAA의 조성에 관계없이 하나의 T_g 가 관측되어지는 것은 PAA사이에서 일어나는 아미드 결합과 카르복실산의 교환반응에¹¹⁻¹⁶ 기인한 것으로 생각되어진다. 또한 PAA/PAA 블렌드에 의해 제조된 각각의 PIB의 열안정성은 PI(BTDA-ODA), PI(BTDA-BDAF) 및 PI(PMDA-BDAF) 등의 단독중합체로 제조된 PI와 큰 차이가 없는 것으로 나타났다.

PAA/PAA 블렌드의 조성비가 50 : 50 wt%인 경우와 이들의 단량체를 이용한 랜덤PI공중합체(PIC)의 열적 성질을 Table 3에 비교해 나타내었다.

Table 3. Comparison of Thermal Properties of Random Copolyimide and Blends of PAA Solutions

components	$[\eta]^a$ (g/dL)	T_g (°C)	T_{di}^b (°C)	T_{dm}^c (°C)	residue at 900 °C (wt%)
PIC(BTDA-ODA/BDAF)	0.81	254	595	662	61.1
PIB(BTDA-ODA/BTDA-BDAF)	-	252	538	598	62.2
PIC(DSDA-ODA/BDAF)	0.60	270	559	602	55.5
PIB(DSDA-ODA/DSDA-BDAF)	-	277	501	555	51.4
PIC(PMDA/BTDA-BDAF)	0.63	264	559	594	58.7
PIB(PMDA-BDAF/BTDA-BDAF)	-	268	536	598	55.0

^a Intrinsic viscosity of PAA measured in NMP at 25 °C, ^b Initial decomposition temperature, ^c Maximum decomposition temperature.

표에서 알 수 있듯이 각각 PAA/PAA 블렌드의 조성비가 50 : 50 wt%인 경우에는 이들의 단량체를 이용한 PIC의 T_g 와 열안정성이 차이가 없는 것으로 보아 PAA간의 블렌드시 교환반응에 의해 구조가 랜덤공중합체로 바뀌었다고 생각되었다.

PAME계 블렌드. PMDA, BTDA, DSDA 등의 dianhydride를 메탄올로 에스테르화한 후 염소화하여 제조한 dimethylester-diacidchloride인 PMDMC, BTDMC, DSDMC를 각각 합성한 다음, ODA 또는 BDAF를 반응시켜 각각의 PAME인 PAME (PMDMC-ODA), PAME (PMDMC-BDAF), PAME (BTDMC-ODA), PAME (BTDMC-BDAF), PAME (DSDMC-ODA) 및 PAME (DSDMC-BDAF)를 제조하였다. 교환반응의 여부를 확인하기 위하여 PAA/PAA, PAA/PAME 및 PAME/PAME 블렌드를 행하고 열이미드화 하였다. DSDA계 및 DSDMC계의 DSC 곡선을 Fig. 4에 나타내었다.

DSDA로 제조한 PI 1과 2의 DSC 곡선과 DSDMC로 제조한 PI 3과 4의 DSC 곡선은 비슷한 형태를 나타내었다. 그리고 PAA/PAA 블렌드인 PIB (DSDA-ODA/ DSDA-BDAF) 블렌드에 의해 얻어진 5의 DSC 곡선은 한 개의 T_g 를 나타내고 있으나, PAA/PAME 블렌드인 6의 PIB (DSDA-ODA/DSDMC-BDAF) 블렌드에서는 두 개의 T_g 를 가진다는 것을 확인할 수 있었다.

DSC와 TGA를 이용하여 이들의 열적 성질을 조사한 결과를 Table 4에 나타내었다.

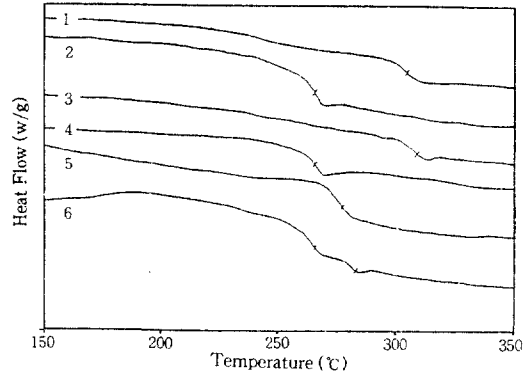


Figure 4. DSC curves of polyimides (PI) and polyimide blends (PIB). 1: PI(DSDA-ODA), 2: PI(DSDA-BDAF), 3: PI(DSDMC-ODA), 4: PI(DSDMC-BDAF), 5: PIB(DSDA-ODA/DSDA-BDAF), 6: PIB(DSDA-ODA/DSDMC-BDAF).

Table 4에서 볼 수 있듯이 블렌드하였을 경우의 열안정성은 단독 중합체에 비해 크게 감소하지는 않았지만, DSC로 측정된 결과 PMDA계의 T_g 를 관찰할 수 없었기 때문에 PMDMC계에서는 교환반응의 여부를 확인할 수 없었다.

유연성기로 카르보닐기를 가지는 BTDA계에서 PI (BTDA-BDAF)의 T_g 는 PI (BTDA-ODA)의 T_g 보다 약 20 °C 낮게 나타났다. PI (BTDA-BDAF)가 PI (BTDA-ODA)보다 에테르 결합을 하나 더 가짐으로 인한 유연성의 증가로 T_g 가 낮아지는 것으로 생각되었다. 메탄올로 에스테르화한 후 염소화하여 제조한 dimethylester-diacidchloride인 BTDMC계 PI의 T_g 는 BTDA계 PI의 T_g 보다 30 °C 정도 높게 나타났지만 그 이유는 명확하지 않다. 50 : 50 wt%로 제조한 PIB (BTDA-ODA/BTDA-BDAF) 블렌드에서는 하나의 T_g 가 나타나는데, 이는 교환반응이 일어나 랜덤 공중합체로 구조가 바뀌었기 때문이라고 생각되었다. 이에 비해 PIB (BTDA-ODA/BTDMC-BDAF), PIB (BTDMC-ODA/BTDA-BDAF) 및 PIB (BTDMC-ODA/BTDMC-BDAF)에서는 두개의 T_g 를 나타내었으며, 이것으로 PAA의 카르복실산을 에스테르로 만들어 줌으로서 교환반응을 방지할 수 있다는 것을 확인할 수 있었다. 또한 BTDMC계 블렌드물의 열안정성은 BTDA계 단독 중합체의 PI의 열안정성과 큰 차이가

Table 4. Thermal Properties of Polyimide, Random Copolyimide, and Blends for PMDA, BTDA and DSDA Systems

components	$[\eta]^a$ (g/dL)	T_g (°C)	T_d^b (°C)	T_{dm}^c (°C)	residue at 900 °C (wt%)
PI(PMDA-ODA)	0.84	377 ^d	584	620	55.0
PI(PMDA-BDAF)	0.77	319	540	576	57.0
PI(PMDMC-ODA)	0.63	ND	598	638	60.5
PI(PMDMC-BDAF)	0.60	ND	567	601	57.0
PIB(PMDA-ODA/PMDA-BDAF)	-	ND	569	640	58.9
PIB(PMDMC-ODA/PMDMC-BDAF)	-	ND	578	652	55.4
PIC(PMDA-ODA/BDAF)	0.81	332	576	654	65.2
PI(BTDA-ODA)	0.61	266	578	622	62.3
PI(BTDA-BDAF)	0.62	242	562	596	58.8
PI(BTDMC-ODA)	0.23	292	578	624	81.2
PI(BTDMC-BDAF)	0.19	286	571	605	61.8
PIB(BTDA-ODA/BTDA-BDAF)	-	252	538	598	62.2
PIB(BTDA-ODA/BTDMC-BDAF)	-	240,278	567	609	61.0
PI(BTDMC-ODA/BTDA-BDAF)	-	241,290	587	654	61.9
PIB(BTDMC-ODA/BTDMC-BDAF)	-	241,292	555	599	66.9
PIC(BTDA-ODA/BDAF)	0.65	254	595	662	61.1
PI(DSDA-ODA)	0.61	304	543	582	52.0
PI(DSDA-BDAF)	0.60	266	535	573	53.9
PI(DSDMC-ODA)	0.30	310	535	630	51.4
PI(DSDMC-BDAF)	0.19	263	552	586	56.8
PIB(DSDA-ODA/DSDA-BDAF)	-	277	501	555	51.4
PIB(DSDA-ODA/DSDMC-BDAF)	-	264,280	527	577	55.7
PIB(DSDMC-ODA/DSDA-BDAF)	-	264,296	560	601	50.6
PIB(DSDMC-ODA/DSDMC-BDAF)	-	270,282	529	594	46.3
PIC(DSDA-ODA/BDAF)	0.60	270	559	602	55.5

^a Intrinsic viscosity of PAA measured in NMP at 25 °C, ^b Initial decomposition temperature, ^c Maximum decomposition temperature, ^d Reference 30. ND: Not detected.

없었다.

슬론기를 가지는 DSDA 계에서도 BTDA계처럼 유연한 에테르결합 효과로 인하여 PI(DSDA-BDAF)

Table 5. Mechanical Properties of Polyimide, Random Copolyimide, and Blends for BTDA and DSDA Systems

components	tensile strength (kgf/mm ²)	modulus (kgf/mm ²)	elongation (%)
PI(BTDA-ODA)	10.7	125	6.7
PI(BTDA-BDAF)	8.3	74	11.3
PIB(BTDA-ODA/BTDA-BDAF)	9.4	107	8.9
PIB(BTDA-ODA/BTDMC-BDAF)	10.9	170	9.3
PIB(BTDMC-ODA/BTDA-BDAF)	11.1	181	16.3
PIC(BTDA-ODA/BDAF)	8.9	96	10.3
PI(DSDA-ODA)	11.2	136	9.8
PI(DSDA-BDAF)	8.7	66	14.4
PIB(DSDA-ODA/DSDA-BDAF)	10.3	124	9.3
PIB(DSDA-ODA/DSDMC-BDAF)	12.5	172	11.1
PIB(DSDMC-ODA/DSDA-BDAF)	12.5	163	13.1
PIC(DSDA-ODA/BDAF)	9.8	142	9.0

와 PI(DSDMC-BDAF)의 T_g 가 PI(DSDA-ODA)와 PI(DSDMC-ODA)의 T_g 보다 40 °C 정도 낮게 나타났다. 또한 PAME계 블렌드물에서는 두개의 T_g 를 나타내는 것은 PAA의 카르복실산을 에스테르로 만들어 줌으로서 교환반응이 일어나지 않았다는 것을 재확인할 수 있었다.

기계적 성질. PI의 여러가지 기계적 성질을 S-S 곡선을 이용하여 구하였다. BTDA 및 DSDA를 사용한 PI, PIC, PAA/PAA 및 PAA/PAME 블렌드에서 얻은 PIB의 인장강도와 연신율의 측정치를 Table 5에 나타내었다.

Table 5에서 볼 수 있듯이 rigid한 diamine 구조인 ODA를 이용한 PI가 flexible한 diamine 구조인 BDAF를 이용한 PI보다 더 큰 인장강도와 탄성율을 가지며 낮은 연신율을 나타내었다. 또한 50 : 50 wt%로 제조한 PAA/PAA 블렌드물의 경우에는 이들을 성분으로 PIC와 비슷한 물성을 나타내었지만, PAA/PAME 블렌드에서 얻은 PIB는 PAA/PAA 블렌드물과 PIC의 경우보다 더 향상된 물성을 가지는 것을

확인할 수 있었다. RCPAA와 PAA간의 블렌드물의 기계적 성질은 단독 PI의 중간정도 성질을 나타내었다.

결 론

본 연구에서 제조한 PAME를 이용하여 PAA/PAME 및 PAME/PAME 블렌드를 행하고, 이를 열이미드화하여 각각의 PIB를 제조하였다. 그 결과 PAA/PAA 블렌드에서는 하나의 T_g 가 나타나는 반면에, PAA/PAME 및 PAME/PAME 블렌드로 얻은 PIB에서는 두개의 T_g 를 나타내었다.

또한 PAA/PAA 블렌딩시 교환반응에 의해 랜덤공중합체로 구조가 바뀌는 것을 조사하기 위해 각각의 dianhydride에 ODA와 BDAF를 사용하여 랜덤공중합체를 제조하였다. 랜덤공중합체와 PAA/PAA 블렌드 (50 : 50 wt%)에 의해 각각 제조된 필름의 T_g 와 열안정성을 상호비교해 본 결과 이들의 성질이 큰 차이를 나타내지 않는 것으로 보아 PAA/PAA 블렌드에 의해 제조된 필름이 열이미드화하는 동안에도 교환반응에 의해 랜덤공중합체를 형성함을 확인할 수 있었다. 이런 결과로부터 PAA의 카르복실산을 에스테르로 blocking함으로써 PAA/PAA 블렌드시 일어나는 교환반응을 방지할 수 있었다.

폴리이미드의 기계적 성질은 50 : 50 wt%로 제조한 PAA/PAA 블렌드 경우, 두 단독폴리이미드의 중간정도 성질을 나타내었으며, 이들을 성분으로 하는 랜덤공중합체와 비슷한 물성치를 나타내었다.

PAA/PAME 블렌드물에서의 기계적 성질은 PAA/PAA 블렌드물이나 PIC보다 더 향상된 물성을 가지는 것으로 나타났다.

참 고 문 헌

1. T. E. Helminiak, C. L. Benner, F. E. Arnold, and G. E. Husman, U.S. Patent 4,207,407 (1980).
2. Y. Oishi, K. Itoya, M. Kamimoto, and Y. Imai, *Polym. J.*, **21**, 771 (1989).
3. D. W. Schaefer and J. E. Mark, "Polymer Based Molecular Composite", Materials Research, Pennsylvania, 1990.
4. M. Ree, D. Y. Yoon, and W. Volksen, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **29**, 1203 (1991).
5. M. Ree, D. Y. Yoon, and W. Volksen, *Polym. Mat. Sci. Eng.*, **60**, 179 (1989).
6. S. Rojstaczer, M. Ree, D. Y. Yoon, and W. Volksen, *J. Polym. Sci.*, **B**, **30**, 133 (1992).
7. C. C. Walker, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **26**, 1049 (1988).
8. J. L. Hedrick, W. Volksen, and D. K. Mohanty, *J. Polym. Sci.*, **A**, **30**, 2085 (1992).
9. M. L. Bender, Y. L. Chow, and F. Chloupet, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 5380 (1958).
10. H. Morawetz and J. Shafer, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3783 (1962).
11. M. Hasegawa, Y. Shindo, T. Sugimura, K. Horie, R. Yokota, and I. Mita, *J. Polym. Sci.*, **A**, **29**, 1515 (1991).
12. T. Miwa and S. Numata, *Polymer*, **30**, 893 (1989).
13. R. Yokota, R. Horiuchi, M. Kochi, H. Soma, and I. Mita, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **26**, 215 (1988).
14. P. R. Dickinson and C. S. P. Sung, *Macromolecules*, **25**, 3758 (1992).
15. C. J. Pryde, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **27**, 711 (1989).
16. P. R. Young, J. R. Davis, A. C. Chang, and J. N. Richardson, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **28**, 3107 (1990).
17. M. I. Tsapovetsky and L. A. Laius, "Polyimide; Materials, Chemistry and Characterization", p. 379, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1989.
18. P. M. Cotts, W. Volksen, and S. Ferline, *J. Polym. Sci.*, **B**, **30**, 373 (1992).
19. V. Y. Smirnova and M. I. Bessonov, *Polym. Sci. U.S.S.R.*, **24**, 1375 (1982).
20. D. E. Fjare, *Macromolecules*, **26**, 5143 (1993).
21. D. H. Lee, S. H. Kim, T. W. Yoo, and S. Y. Koo, *J. Kor. Ind. & Eng. Chem.*, **5**, 756 (1994).
22. D. D. Perrin and W. L. F. Armarego, "Purification of Lab. Chemicals", 3rd Ed., p. 150, Pergamon Press, New York, 1989.
23. D. C. Cottle, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 1380 (1946).
24. S. Nishizaki and T. Moriwaki, *J. Chem. Soc. Japan*, **71**, 1559 (1967).
25. S. Sasaki and K. Nakamura, *J. Polym. Sci.*, **A**, **22**, 831 (1984).
26. D. H. Lee, I. H. Son, J. G. Park, and K. R. Ha, *Polymer*

- (Korea), **13**, 415 (1989).
27. K. Biemann, "Table of Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds", 2nd Ed., Springer-Verlag, Berlin, 1989.
 28. J. A. Kreuz, A. L. Endrey, F. P. Gay, and C. E. Sroog, *J. Polym. Sci.*, **A-1**, **4**, 2607 (1966).
 29. J. F. Rabek, "Experimental Methods in Polymer Chemistry", p. 221, John Wiley & Sons Ltd., New York, 1980.
 30. R. L. Kaas, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **19**, 2255 (1981).