

초내열성 고분자 블렌드 필름의 제조

강영구 · 송종혁*

호서대학교 안전시스템공학과 · *호서대학교 벤처전문대학원

1. 서 론

Polymer blend는 구조적으로 다른 동종의 homopolymer나 copolymer를 혼합하여 고성능 polymer의 새로운 기능을 창출함으로써 복합특성을 구현하는데 의의가 있으며 고분자 블렌드를 제조하는 주된 이유는 제조공정 및 성능 면에서 원하는 물성을 갖는 물질을 제조하고자 하는 것 외에 낮은 cost로 고부가가치의 고분자를 제조하는데 그 목적이 있다.^{1,2)} Polyimide는 물리·화학적 특성 및 내열성, 기계적 강도 특성이 특히 우수한 고분자 소재로 우주·항공용 성형체, 전자재료 관련 film, gas separation membrane 등의 기능성 소재로 각광받고 있으나 원료 자체가 매우 고가이기 때문에 제한된 분야에서 사용되고 있다. polysulfone은 polyimide와 같은 super engineering plastic으로서 우수한 내열특성 및 기체 투과성과 투과 선택성들을 가지고 있고 상대적으로 낮은 가격으로 인해 membrane material로서 널리 통용되고 있다.³⁾

이에 본 연구에서는 두 polymer를 blend film으로 제조하여 morphological, thermodynamic measurements를 통해 compatibility를 관찰하고 제조된 blend film의 mechanical strength test와 flammability test를 통해 formulation에 따른 물리적 특성을 시험하여 안전소재용 초내열성 점·접착 film으로의 적용가능성을 검토하고자 한다.

2. Polymer Blend & Alloy

Polymer alloy는 일반적으로 polymer blends, block-graft copolymer, interpenetrating polymer networks(IPNs)의 세가지 category로 분류된다. Polymer blends는 가장 간편하고 경제적으로 polymer의 properties를 향상시킬 수 있는 방법이며 polyimide의 blends에는 두가지 type이 있다. 하나는 molecular structure가 서로 다른 polyimide/polyimide의 blend이며 다른 하나는 polyimide와 high-performance polymer의 blend이다. Flexible polyimide/polyimide blends와 fluorine-containing polyimide blends⁴⁾에 있어서 어떠한 blend system의 경우 분자수준으로 miscible하지만 rod-like polyimide와 flexible fluorine-containing polyimide의 blend는 상분리 현상이 나타난다.⁵⁾ Intermolecular charge-transfer interaction은 blend의 miscibility에 중요한 역할을 하며 miscibility는 DSC, SEM, DMA, FT-IR과 C CPMA NMR⁶⁾등의 장비를 이용해 분석된다. DSC와 DMA 측정을 통해 blend의 Tg가 오직 하나만이 존재할 경우

이 blend는 miscible 한 것이며 X-ray diffraction method는 polyimide blends의 miscibility를 간편하게 알 수 있는 방법으로 알려져 있다.⁷⁾ Polyamic acid/polyimide blend의 miscibility는 imidization method에 의존하며 blends가 thermal imidization 되었을 경우 miscible 하지만 chemical imidization은 상분리가 발생한다. Polyimide와 high-performance polymer의 miscible blend에는 polybenzimidazole (PBI)/polyimide blends⁸⁾, polyethersulfone/ polyimide blends, PBI/polyimidesulfone⁹⁾, aramide/polyimide, LC polymer(LCP)/polyimide blends¹⁰⁾ 등이 있다.

3. 실험

제조한 polymer solution 중의 불순물을 완전하게 제거하기 위해 magnetic stirrer를 이용하여 상온에서 24시간 동안 교반한 후 conditioning mixer를 이용하여 용액내의 기포를 완전히 제거하였다. 제조한 polyimide solution과 polysulfone solution을 clean solution과 oven을 이용해 불순물과 수분을 완전히 제거한 glass plate 위에 coating bar(20.6 μ m)를 이용하여 20~30 μ m 두께로 casting 하였다. 모든 solution은 polymer의 농도를 10wt(%)로 하였고 polyimide-polysulfone blend solution의 경우 polyimide와 polysulfone을 75:25, 50:50, 25:75의 함량비로 혼합하여 solution을 제조한 후 casting 하였다. Polyimide film의 경우 casting 후 24Hr 동안 상온에서 용매를 증발시킨 다음 80 $^{\circ}$ C의 Vacuum Drying oven에서 진공 건조시켜 film 내의 고분자 농도가 70~80wt% 인 polyamic acid film를 얻었으며 이를 250 $^{\circ}$ C의 vacuum drying oven에서 imidization 시켜 polyimide film을 제조하였다. Polyimide/Polysulfone blend film은 polyimide와 같은 방법으로 예비 건조한 후 polyimide와 polysulfone의 함량비가 4:1, 5:5는 220 $^{\circ}$ C, 함량비 1:4의 blend film과 polysulfone film은 190 $^{\circ}$ C의 온도로 24Hr 동안 Curing하고 vacuum drying oven의 온도를 3Hr 동안 천천히 내려 Cooling 하였다.

4. 결과 및 고찰

가. 블렌드 필름의 상용성(Compatibility)

본 연구에서는 polyimide와 polysulfone film과 polyimide/polysulfone blend film(PI/PSF proportion : 75:25, 50:50, 25:75)의 DSC 분석을 시행하였다. DSC analysis는 polymer blend의 compatibility를 고찰하기 위한 한 방법이며 측정 결과 세가지 혼합비에서 모두 Tg value가 하나만 존재하였다. 이는 miscible blend임을 의미하며 Fig. 1은 Polyimide와 polysulfone의 혼합비가 50:50인 blend film의 DSC 측정결과를 나타낸 것이다. SEM을 이용한 blend film의 morphology 분석 결과 film 가공을 위한 blend solution 제조 시 polyimide의 trans-imidization 반응으로 인해 Fig. 2(a)에서와 같이 film의 상분리가 나타났으나 이를 방지하기 위해 온도조건과 교반조건을 수정한 결과

상분리가 없는 homogeneous film(Fig. 2(b))을 제조할 수 있었다.

나. 블렌드 필름의 기계적 강도 및 난연특성

시험 결과 polyimide film의 경우 $1,183\text{kg/cm}^2$, polysulfone film의 경우 486kg/cm^2 의 인장강도 특성을 나타내었다. blend film의 경우 polyimide의 함량이 많을수록 인장강도 특성이 우수하였는데 polyimide 함량이 100wt%를 기준으로 할 때 50wt%까지는 인장강도의 저하가 크지 않았으나 50wt%이하에서는 인장강도가 현저히 저하됨을 알 수 있었다. 이는 curing 온도 조건의 차이로 인해 polyimide의 함량이 낮은 blend film의 경우 imide화가 완전히 이루어지지 않은 것으로 사료된다.

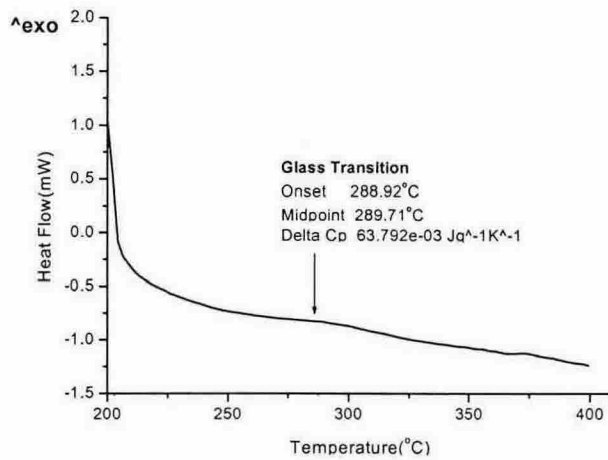
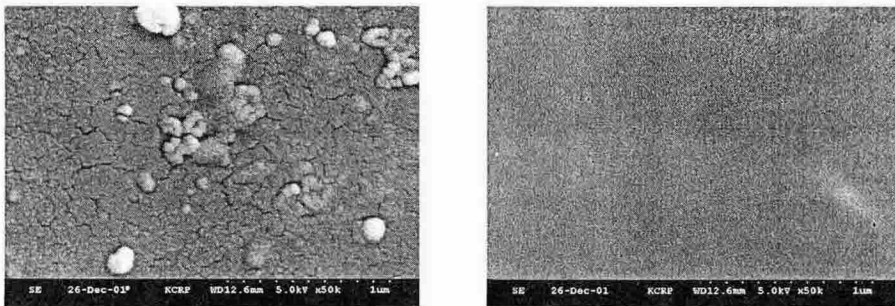


Fig. 1. DSC Curve of PI/PSF(50:50) Blend Film



a) Phase separation

b) Homogeneous

Fig. 2. SEM Photographs of PI/PSF(50:50) Blend Film

난연성 시험 결과 film의 경우 UL94V test는 polyimide와 polysulfone의 함량비에 관계없이 모두 UL94V-0등급을 나타내었으며 LOI는 29~37을 나타내었다. LOI test의 경우 blend film의 인장강도 시험결과와 마찬가지로 polyimide의 함량이 50wt% 이상에서는 polyimide 함량의 감소에 따른 LOI값의 감소폭이 작았으나 50wt% 이하에서는 LOI값이 현저히 감소하는 결과가 나타났다. Table 2.는 polyimide와 polysulfone의 함량비에 따른 blend film의 기계적 강도 및 난연특성 시험 결과를 나타낸 것이다. 이상의 결과 polyimide 함량이 50wt% 미만일 경우 현저히 물성이 저하되었으며 경제성과 물성의 balance를 고려할 때 PI/PSF proportion이 1/1인 blend가 가장 적합함을 확인할 수 있었다.

Table 1. Mechanical Strengths and Flammabilities of PI/PSF Blend Film

PI/PSF Proportion	Tensile strength	Elongation	UL94 Rating	LOI ASTM D2863
	kgf/cm ²	%		
ASTM D882-91 method A				
100:0	1,183	27.8	V-0	37.0
75:25	986	26.7	V-0	36.5
50:50	811	24.9	V-0	35.5
25:75	591	21.8	V-0	31.5
0:100	486	24.2	V-0	29.0

참고문헌

1. L. A. Utracki, *Polymer Alloys and Blends*, New York: Hanser, 1990.
2. Paul. D. R., Barlow, J. W. and Keskkuula, H. in '*Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*' (Eds. H. F Mark et al), 2nd Ed. Vol. 12, p.399, 1988.
3. R. B. Seymour, G. s. Kirshenbawm : *High Performance Polymers: Their Origin and Development*, Elsevier, Amsterdam, 1986.
4. T. S. Chung, R. H. Vora and M. Jaffe, Fluoro-containing polyimide blends: preparation and experiments, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* 29, 1207, 1991.
5. K. Liang, J. Grebowicz, E. Valles, F. E. Karasz, and W. J. Macknight, Thermal and rheological properties of miscible polyethersulfone/polyimide blends, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* 30, 465, 1992.
6. H. R. Kricheldorf and R. Pakull, Liquid-crystalline poly(ester imides) derived from trimellitic acid, α,ω -diaminoalkanes, and 4,4'-dihydroxybiphenyl, *Macromolecules* 21, 551, 1988.
7. J. H. Jou and P. T. Huang, X-ray diffraction study of polyimide blends

- compatibility, *Polym. J.* 22, 909, 1990.
8. P. Musto, F. E. Karasz, and W. J. MacKnight, Hydrogen bonding in polybenzimidazole/poly(ether imide) blends: a spectroscopic study, *Macromolecules* 24, 4762, 1991.
 9. D. S. Lee and G. Quin, Miscibility of polybenzimidazole/polyimidesulfone and related copolymer blends, *Polymer J.* 21, 751, 1989.
 10. Y. Seo, S. M. Hong, S. S. Hwang, T. S. Park, K. U. Kim, S. Lee, and J. Lee, Morphological and mechanical properties of the in situ composites system, *Polymer* 36, 525, 1995.