무색투명 폴리에테르이미드의 합성 및 PET 블렌드

양우재 · 장진해†

금오공과대학교 고분자공학과 (2015년 2월 13일 접수, 2015년 5월 1일 수정, 2015년 5월 4일 채택)

Synthesis of Colorless and Transparent Poly(ether imide)s and Their PET Blends

Woo-Jae Yang and Jin-Hae Chang[†]

Department of Polymer Science and Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Gumi 730-701, Korea (Received February 13, 2015; Revised May 1, 2015; Accepted May 4, 2015)

초록: 기존 소재로 사용되어온 폴리에테르이미드(PEI)인 Ultem®의 대체 소재로 사용하기 위해 메틸렌기를 포함하는 서로 다른 세 가지의 디아민인 ethylenediamine, 1,4-diaminobutane, 그리고 1,6-diaminohexane 등을 이용하여 새 로운 PEI를 합성하였다. PEI 중 메틸렌기 수가 증가할수록 열적 성질은 감소하였으나, 이와는 반대로 광학 투명성은 향상되었다. 세가지 디아민 중 1,6-diaminohexane을 이용하여 합성된 PEI와 다양한 함량의 폴리(에틸렌 테레프탈 레이트) (PET)를 용액 블렌딩 방법을 이용하여 블렌드를 제조하였다. 언어진 PEI 블렌드들은 열 압축 성형기를 이용하여 필름 형태로 제조하였으며 PET의 함량에 따른 물성을 조사하였다. PEI/PET 블렌드 필름에서는 전 조성을 통해 PEI와 PET의 섞임성은 좋지 않았으며, PET의 함량이 증가할수록 열적 성질 및 광학 투명성은 감소하였으며 PET가 25 wt%일 때 블렌드의 기계적 성질이 가장 높은 값을 나타내었다.

Abstract: To replace Ultem[®], new poly(ether imide)s (PEIs) were synthesized using three types of diamine monomers: ethylenediamine, 1,4-diaminobutane, and 1,6-diaminohexane. On increasing the number of methylene groups in PEI structures, their thermal properties were deteriorated while their optical transparencies were improved. Among the three diamines, PEI containing 1,6-diaminohexane was blended with poly(ethylene terephthalate) (PET) in various concentrations by a solution blending method. To examine their properties, the blends were processed into films using a hot press. In PEI/PET blends, PET was not dispersed homogeneously in PEI at any concentrations tested. The thermal properties and optical transparency of the blends decreased with increasing PET contents, while the maximum enhancement in the mechanical property was observed at 25 wt% PET loading.

Keywords: poly(ether imide), poly(ethylene terephthalate), blend, film.

서 론

고분자 블렌딩은 고분자의 물성 및 가공 등의 문제를 개선 시키기 위해 광범위하게 연구되고 있다. 특히 무정형 고분자 와 반결정성 고분자와의 블렌딩이 최근 많이 연구되고 있다.¹⁴ 블렌딩을 함으로써 우선은 내열성, 내구성, 충격강도, 내연성 등을 증가시키기도 하지만, 성형성 및 가공성의 증가도 중요 하다.⁵⁻⁸

폴리에테르 이미드((poly(ether imide), PEI)는 우수한 난연 성, 내열성과 높은 균형의 기계적 특성을 가지고 있다. 또한 전기적 특성, 환경특성, 내약품, 내가수 분해성 등이 매우 우 수하다. 대표적으로 미국의 GE사가 개발한 Ultem®이라는 상 품명을 지닌 PEI가 있다. 이 PEI는 높은 가공온도(340~425 ℃) 와 불용성으로 인해 적용 분야가 매우 제한되고 있어 PEI를 이용한 블렌딩은 이와 같은 문제점을 극복하기 위한 좋은 방 법으로 제시되고 있다.⁹⁻¹¹ 특히 현재 널리 사용되고 있는 PEI 중에서 Ultem® 9085은 황갈색과 검은색이며, 내열성과 내화 학성이 요구되는 곳에 많이 사용되고 있으며,^{12,13} 황갈색의 Ultem[®] 1010은 내열성, 내화학성 및 인장강도를 요구하는 곳 에 사용되고 있다.¹⁴ 비록 Ultem[®]이 고강도 및 고탄성 재료로 많은 분야에서 주목을 끌지만, 유리 전이온도(glass transition temperature, *T_g*)가 200 ℃ 이상이고, 가공온도 또한 300 ℃이 상이며 얻어진 가공물은 진한 갈색이나 검정색을 띠고 있으 며 투명하지 못하여 범용 소재로 널리 사용을 하기에는 매우 어려운 점이 많다.

엔지니어링 플라스틱 중 매우 잘 알려진 폴리(에틸렌 테레

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: changjinhae@hanmail.net

^{©2015} The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

프탈레이트)(poly(ethylene terephthalate); PET)는 열가소성 플 라스틱이며 대표적인 폴리에스터 고분자이다. PET는 반결정 성 고분자이며 낮은 T_g를 가지며 적당한 용매 저항성을 나타 낸다. 강성, 전기적 성질, 내후성, 내열성이 좋고 고온 하에서 장기간 노출해도 인장강도의 저하는 상당히 적으며, 디젤유 같은 기름에 대한 내성도 우수하다. 그러나 PET는 분자 사 슬이 가지고 있는 에스터 결합으로 인해, 성형된 제품을 높 은 온도와 장시간 동안 산, 알카리에 처리하면 변화되기 쉬 운 경향도 있다.¹⁵⁻¹⁷

본 연구에서는 고강도 고탄성을 가지는 PEI의 높은 가공온 도 및 부족한 광학 투명도를 개선하기 위해 다양한 알킬기를 가진 세 가지 아민 단량체인 ethylenediamine anhydrous(EDA), 1,4-diaminobutane(DAB), 및 1,6-diaminohexane(DAH)을 이 용해서 무색 투명한 PEI를 합성하여 메틸렌기 개수의 변화 에 따른 물성을 조사하였다. 또한 PEI의 용도를 넓히기 위해 이미 PEI 합성에 사용된 3 가지 단량체 중에서 가공성 및 광 학 투명도가 가장 우수한 DAH 단량체를 선택해서 얻은 PEI 를 범용성 엔지니어링 플라스틱으로 널리 사용되고 있는 PET 와 용액 블렌딩 방법을 사용하여 PET/PEI 블렌드를 제조하 였다. 제조된 PEI 블렌드 필름은 PET 함량에 따른 열적 성 질, 광학 투명도, 및 기계적 성질들을 서로 비교하였다.

실 험

재료. 본 연구에서 사용된 무수물인 4,4'-(4,4'-isopropylidenediphenoxy)-bis(phthalic anhydride)(BPADA)는 Aldrich(Seoul, Korea)사에서 구입하여 사용하였고, 아민 단량체로 사용된 EDA, DAB, 및 DAH는 TCI(Tokyo, Japan)사에서 각각 구입 하여 사용하였다. 용매로 사용된 *N*,*N*-dimetylacetamide(DMAc) 는 Junsei(Tokyo, Japan)사로부터 구입하여 molecular sieve (4 Å)를 넣어 수분을 제거한 후 사용하였으며, 1,1,2,2-tetrachloroethane(TCE)와 페놀은 ㈜대정화금(대전, 한국)에서 구매해 서 특별한 정제를 거치지 않고 사용하였다. 그리고 PET는 ㈜ 코오롱(용인, 한국)으로부터 공급받았다.

PAA의 합성 및 PEI 필름 제조. Scheme 1에 본 연구에서 사용된 PEI 단량체의 구조 및 합성 과정에 따른 PEI의 구조 적 변화를 나타내었다. 메틸렌기의 종류에 따른 세가지 아민 을 사용한 PEI 합성 방법은 거의 동일하므로 여기서는 DAH 를 사용한 방법만 설명한다. 예를 들어, BPADA와 DAH를 이용한 폴리아믹산(poly(amic acid); PAA)의 합성 방법은 다 음과 같다. DAH 3.59 g(3.05×10⁻² mol)과 DMAc(80 mL)를 시료 병에 넣고 0℃에서 30분간 교반하였다. 이 용액에 BPADA 16.40 g(3.05×10⁻² mol)과 DMAc(80 mL)의 혼합물을 합하여 함께 30분을 더 교반하였다. 이후 실온에서 18시간 더 강하게 교반하였다. 이때 PAA의 고형분은 약 12.5 wt%를 유지하였다. 얻어진 PAA 용액을 유리판 위에 부은 후에 진



Scheme 1. Synthetic route to PEIs with various diamines.

Table 1. Heat Treatment Conditions of PEI Films

Sample	Temperature (°C)/Time (h)/Pressure (torr)			
PAA	$0/1/760 \to 25/18/760 \to 50/1/1 \to 70/1/1$			
PI	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			

공오븐에 넣어 50 °C에서 1시간, 70 °C에서 1시간 동안 DMAc 를 제거하면서 PAA를 안정화시켰다. 이후 질소를 주입한 후 에 순차적으로 100, 130, 160, 190, 220, 그리고 250 °C로 각 온도당 30분씩 단계적인 열처리를 통해 PEI를 합성하였다. PEI의 자세한 합성 조건을 Table 1에 나타내었다.¹⁸

용액 블렌딩. 25 wt% PET를 포함한 PEI 블렌드의 방법을 설명하겠다. PET 1.5 g과 PEI 4.5 g을 100 ℃의 TCE/페놀 (50/50 wt%) 혼합 용매(120 mL)에 동시에 녹인다. 이때 용액 중 뭉침을 방지하기 위해 용액은 5 wt% 이하의 농도로 묽게 한다. 완전히 녹인 후 24시간 동안 교반기를 이용해 높은 회 전속도로 교반시켰다. 그런 다음 블렌딩된 용액을 메탄올에 천천히 떨어뜨린다. 생성된 침전물을 걸러준 후에 80 ℃의 진 공오븐에서 24시간 동안 건조하였다. PEI에 투입된 PET의 함량은 각각 0(순수 PEI), 25, 50, 75그리고 100 wt%(순수 PET) 등 5가지 시료를 합성하였다.^{19,20}

PET/PEI 필름 제조. 블렌딩 과정을 통해 얻은 고체 시료 는 열 압축 성형기를 이용해서 280 ℃에서 압력을 0, 5, 그리 고 10 MPa으로 순차적으로 가하여 필름을 제조하였다. 얻은 필름은 대개 60~63 μm의 비교적 고른 두께 값을 보였다.

특성조사. 제조된 필름의 열적 특성을 조사하기 위하여 시

차주사 열량계(differential scanning calorimetry, DSC) (NETZSCH DSC 200F3)와 열 중량 분석기(thermogravimetric analysis, TGA) (TA instrument TA Q-502)를 이용하였으며, 승온 속도는 20 °C/min으로 질소분위기 하에서 측정을 실시 하였으며, 시차주사 열량계는 1차와 2차 가열 모두 10~300 °C 까지 실시하였다. PEI 필름의 열-기계적 성질을 조사하기 위 하여 열-기계 분석기(thermomechanical analysis, TMA) (SEIKO TMA/SS100)를 이용하여 0.1 N의 하중으로 5 °C/min 으로 승온시켜서 50~100 °C까지 선 팽창 계수(coefficient of thermal expansion, CTE)를 계산하였다.

광학적 특성 중 색차계(spectrophotometer)(KONICA MINOLTA CM-3600D)로 황색지수(yellow index, Y.I.)를 측정 하였으며, 동일한 시료를 가지고 UV-vis spectrometer (MECASYS OPTIZEN-3220)를 사용하여 cut-off wavelength (λ₀) 및 300~800 nm 영역에서의 광 투과도를 측정하였다.

필름의 단면을 관찰하기 위하여 필름 형태의 시료를 액체 질소 속에 넣고 급냉시켜 분절시킨 후 전계 방사형 주사 전 자현미경(field emission scanning electron microscopy, FE-SEM; JSM-6500F)으로 측정하였다. 기계적 인장특성을 관찰 하기 위하여 만능인장 시험기(universal tensile machine, UTM) (SHIMADZU JP/AG-50KNX)를 사용하여 샘플을 5 mm/min 의 crosshead 속도로 측정을 하였으며, 10회 이상의 측정 후 최소값과 최대값을 제외한 평균으로 결과 값을 얻었다.

결과 및 토론

PEI 필름의 열적 특성. 합성된 PEI 중에서 메틸렌기의 개 수에 따라 얻어진 A, B, 및 C등 3종류 PEI의 T_g 값은 각각 168, 140, 및 123 ℃에서 나타났다(Table 2 참조). A 구조의 경우 3종류의 PEI 중 디아민의 메틸렌 수가 2개로 가장 쫣 아 B, C에 비해 분자사슬의 유동성이 떨어지므로 사슬이 움 직이는데 더 많은 에너지를 필요로 하게 되어 T_g가 다른 구 조보다 더 높은 T_g 값(168 ℃)을 나타내었으며 C의 경우는 메 틸렌기의 수가 6개로 가장 긴 사슬을 가지며 위와는 반대로

Table 2. Thermal Properties of PEI Films with Various Diamines

Monomer in PEI	$\eta_{ ext{inh}}{}^a$	$T_{\rm g}$ (°C)	$T_{\rm D}^{\ ib}$ (°C)	$w t_{\rm R}^{600c}$ (%)	CTE ^d (ppm/°C)
А	0.57	168	444	34	63
В	0.80	140	461	17	82
С	1.34	123	463	12	82

 $^{\alpha}$ Inherent viscosity was measured at 30 °C at a concentration of 0.1 g/ dL in a phenol/TCE = 50/50 (wt/wt) mixture.

^bInitial decomposition temperature at 2% weight loss.

"Weight residue at 600 °C.

^dCoefficient of thermal expansion for 2nd heating is 50~100 °C.

사슬의 움직임이 가장 자유로워 결국 가장 낮은 온도에서 *T*g (123 ℃)를 나타내었다.²¹ PEI의 각 단량체 구조에 따른 DSC 결과를 Figure 1에 보였다.

TGA에 의한 열 분석 그림은 Figure 2에 나타내었고, 그 값 을 Table 2에 정리하였다. 3 종류의 PEI 모두 400 ℃ 이상에서 2% 손실 시 초기 분해온도(initial decomposition temperature, T_D)를 나타내었다. 시료 A, B, C는 각각 444, 461 및 463 ℃ 를 나타냈으며 T_a 값과는 반대로 메틸렌의 수가 증가할수록 더 높은 7, 값을 가졌다. 이 결과는 고분자 주사슬 중에 알킬 기의 함량이 일정한 범위까지 증가하면 사슬간 반데르발스 (van der Waals) 힘으로 인한 분자간 힘이 커져서 열 안정성 이 더 커지게 된다.²² 600 °C에서의 잔존량(wt_R⁶⁰⁰)이 메틸렌기 함량 증가에 따라 감소하는 경향을 나타내는 것은 A에서 C 가 될수록 주시슬에 포함된 알킬기의 함량이 많아지고, 상대 적으로 사슬의 단위 길이당 벤젠의 함량이 감소하게 되어 높 은 온도에서 차르(char)가 형성되는 벤젠 함량이 상대적으로 적기 때문이다.23 즉, 시료 A, B, C의 주시슬에서 벤젠의 함량 은 각각 57.4%, 54.6%, 및 52.0%이었다. 이론값과 실험치가 정확하게 일치하지는 않지만, wtR⁶⁰⁰는 벤젠 함량이 감소에 따 라 각각 34-12%의 값을 보였다(Table 2 참조).



Figure 1. DSC thermograms of PEIs with various diamines.



Figure 2. TGA thermograms of PEIs with various diamines.



Figure 3. TMA thermograms of PEIs with various diamines.

TMA를 이용한 열 기계 분석 결과를 역시 Table 2에 정리 하였다. 50~100 ℃ 사이의 온도 구간에서 2차 가열 곡선의 결과 값은 63~82 ppm/℃ 사이의 값을 보였다. 3 종류 PEI 중 메틸렌기의 수가 가장 적은 A가 63 ppm/℃ 값의 가장 낮은 CTE 값을 보였으며 메틸렌기 수의 증가로 강직성 및 열 저 항성이 약해진 B와 C는 82 ppm/℃로 같은 수치를 나타내었 다. Figure 3에 온도 변화에 따른 열 팽창 그래프를 보였다.

PEI 필름의 광학 특성. 제조된 PEI 필름은 균일한 조건에 서 물성 측정을 위해 모든 필름의 두께는 60-61 μm로 비슷 하게 하였고, 구조 변화에 따른 UV-vis. 및 황색 지수를 측정 하여 그 결과를 Table 3에 정리하였다. 얻어진 PEI 필름 A~C 의 λ₀는 대체적으로 369~374 nm 값을 보이므로, 가시광선 영 역인 400 nm 이전에 이미 빛의 투과가 시작되었다. 그리고 500 nm에서의 투과율은 A~C가 모두 86~87%로 전체적으로 높은 투과율을 확인하였다. Figure 4에 PEI 필름의 UV-vis 결과를 보였다.



Figure 4. UV-vis. transmittances of PEIs with various diamines.

Table 3. Optical Properties of PEI Films with VariousDiamines

Monomer in PEI	Film thickness (µm)	λ_0^a (nm)	500 nm ^{trans.} (%)	Y.I. ^b
А	61	374	86	4.83
В	60	372	87	2.27
С	60	369	87	2.18

^{*a*}Cut off wavelength. ^{*b*}Yellow index.



Figure 5. Photographs of PEI films with various diamines.

필름의 황색 지수를 나타내는 Y.I. 값을 역시 Table 3에 나 타내었다. 일반적으로 PI 계통의 필름이 짙은 갈색을 띠는 이 유는 곧은 고분자 시슬이 가지는 전하이동착체(charge transfer complex, CT-complex)의²⁴ 영향을 받아 고분자 사슬 내의 π 전자들이 가시광선 영역의 빛을 흡수하여 대체로 갈색을 띠 게 된다. 그러나 본 연구에서 제조된 PEI 필름의 경우에는 무 수물 단량체인 BPADA와 알킬기를 포함한 아민 단량체를 사 용하여 시슬 내에 에테르²⁵ 구조와 메틸렌기를 도입하여 π 전 자들에 의한 전하이동착체 형성을 막아, 결과적으로 2.18~4.83 사이의 매우 낮은 Y.I. 값을 보이게 되었다. Y.I.의 값이 가장 높은 A의 구조는 메틸렌의 수가 적어서(2개) 사슬과 사슬 사 이에 쌓임이 좋아지고 전하이동착체 효과가 증가하여 메틸렌 의 수가 많아(6개) 상대적으로 유연한 사슬 구조를 가지는 C 에 비해 Y.I. 값이 높게 나타났다. 일반적으로 Y.I. 값이 5이 하일 때에는 모두 무색투명하기 때문에 무색투명한 정도의 차이를 육안으로 구별하기가 쉽지 않다. 따라서 본 결과에서 얻은 필름의 무색투명도를 확인하기 위해 실제 제조된 PEI 필름의 사진을 Figure 5에 보였다. 비록 Y.I. 값에는 큰 차이 가 있었지만 모든 필름이 무색투명하였으며 제조된 PEI 필 름을 통해 글씨를 읽는 데에는 전혀 문제가 없었다.²⁶

PET/PEI 블렌드 필름의 모폴로지. PET/PEI 블렌드 필름 의 파단면을 관찰하기 위해 SEM 이미지를 얻었으며 그 결 과를 Figure 6에 나타내었다. Figure 6의 (a)와 (e)는 각각 순 수한 PEI와 순수한 PET이다. 순수한 고분자인 (a)와 (e)에서 는 파단면이 깨끗한 것을 확인하였다. 그러나 PEI에 대해 PET 의 조성%가 (b) 25 wt%와 (c) 50 wt%로 증가하면 구형 모양 의 PET가 점점 커졌다. 또한 (d) 75 wt% PET의 경우에는 PET 함량이 증가된(PET-rich) 상에 대해 PEI가 매우 뭉쳐있



Figure 6. SEM micrographs of PEI blends containing (a) 0 (pure PEI); (b) 25; (c) 50; (d) 75; (e) 100 wt% PET (pure PET).

는 형태를 보였다. (b) 25 wt% PET 경우는 입자의 평균 직 경이 약 0.5~2 μm이며, PET가 75 wt%로 증가하면 입자의 직 경은 약 3~6 μm로 증가하였고(Figure 6(d)) 한 곳에 따로 뭉 쳐진 상태를 확인하였다. 이는 PET의 함량이 증가함에 따라 PEI와 PET간의 섞임성(miscibility)이나 상용성(compatibility) 이 전혀 없어 일어나는 일반적인 현상이다.^{27,28}

PET/PEI 블렌드 필름의 열적 특성. PET/PEI 블렌드 필름 의 DSC에 의한 열적 특성 결과들은 Table 4에 나타내었다. 순수한 PEI 필름의 T_e는 124 ℃이며 용융전이온도(melt

 Table 4. Thermal Properties of PEI Blend Films with Various

 PET Contents

PET in PEI (wt%)	T_{g_1} (°C)	Т _{g2} (°С)	<i>T</i> _m (°C)	T _d ^{ia} (°C)	$w t_{\rm R}^{600b}$
0 (pure PEI)	N.O ^c	124	N.O.	463	12
25	78	118	255	392	13
50	77	118	255	391	12
75	76	117	254	390	14
100 (pure PET)	76	N.O.	256	389	13

aInitial decomposition temperature at 2% weight loss.

^bWeight residue at 600 °C. ^cNot observed.



Figure 7. DSC thermograms of PEI blends with various PET contents.



Figure 8. TGA thermograms of PEI blends with various PET contents.

transition temperature, *T*_m)는 나타나지 않았다. 순수한 PET 필름의 *T*g는 76 °C이며 *T*m은 256 °C의 값을 보였다. PET/PEI 블렌드 필름에서 PET 성분을 나타내는 *T*gl 값은 76~78 °C이 었고, PEI 성분을 나타내는 *T*gl 값은 117~118 °C 사이의 일 정한 값을 각각 나타내었다. 결국 PET/PEI 블렌드 필름은 PET 성분에 따른 각각의 분리된 *T*gl과 *T*g2 등 두 개의 *T*g 값 을 가졌다. 이러한 결과는 이미 Figure 6에서 확인하였듯이, PEI와 PET의 블렌드가 섞임성이 매우 좋지 못한 계 (immiscible system)임을 알려준다.²⁹ *T*m의 경우에는 *T*m이 나 타나지 않은 PEI를 제외한 모든 필름이 254~256 °C 사이에 서 나타났으며 큰 변화를 관찰할 수 없었으나, PET의 함량 이 증가할수록 *T*m의 피크 강도(intensity)는 점점 증가하는 것을 확인하였다(Figure 7 참조). 이는 PEI 중 PET의 함량이 증가 함에 따라 PET 특성의 결정성도 함께 증가함을 알 수 있다. PET/PEI 블렌드 필름의 TGA에 의한 열 분석 결과, 순수

한 PEI 필름의 경우 PET보다는 열 안정성이 상대적으로 높 아 *T*_D는 463 ℃ 값을 나타내었지만, 순수한 PET 및 PET/PEI 블렌드에서는 모든 필름이 389~392 ℃로 큰 차이가 없는 값 을 나타내었다(Table 4 참조). Figure 8에서 보이듯이 PET/ PEI 블렌드 필름의 경우, PET의 분해가 먼저 시작되었고 그 후에 PEI의 분해가 일어나 결국 제조된 블렌드는 모두 2단 계로 분해가 되는 것을 확인하였다. 또한 600 ℃에서의 잔류 량은 12~14%로 비슷한 값을 나타내었다.^{30,31}

PET/PEI 블렌드 필름의 광학 특성. 블렌드 필름들의 광 학 특성을 같은 조건으로 비교하기 위해서 필름의 두께는 모 두 60~63 um로 제조하였다. PET/PEI 블렌드 필름에서 PET 함량에 따른 UV-vis 및 Y.I.를 Table 5에 나타내었다. 순수한 PET의 λ 는 312 nm로 가장 작은 값을 가졌으며, 순수한 PEI 와 PET의 블렌드 필름은 366~370 nm로 거의 비슷한 값을 나타내었다. 500 nm에서의 투과율은 순수한 PEI와 PET의 경 우 각각 87과 84%로 높은 값을 나타냈지만, PET가 25에서 75 wt%까지 분산된 PEI 블렌드 필름의 경우 PET 함량이 증 가할수록 40에서 11%로 투과율이 급격히 낮아지는 것을 확 인하였다. 이것은 이미 Figure 6의 전자 현미경 결과에서 확 인했듯이 본 연구에서 사용된 PET와 PEI가 서로 섞임성과 상용성이 좋지 않아 PET의 함량이 증가하면 계면에서의 불 균일한 상태로 인해 투과율이 급격히 낮아졌다. Figure 9는 PET 조성별 PEI 블렌드 필름의 투과 스펙트럼의 결과를 보 였다.

황색 지수의 경우 순수한 PEI와 PET는 Y.I.가 2.18과 0.18 로 거의 무색에 가까운 값을 보였다(Table 5 참조). 그러나 50 wt% PET/PEI, 75 wt% PET/PEI 블렌드 필름의 경우 각각 2.55와 2.25의 값을 나타냈으며 PEI 필름에 비해 크게 차이 나지 않은 값을 보였지만, 상대적으로 PET 함량이 적은 25 wt% PET/PEI 블렌드 필름의 경우, 4.68로 가장 높은 Y.I. 값을 나타냈다. 25 wt% PET/PEI 블렌드 필름의 경우 50와 75 wt% PET/PEI 블렌드 필름의 SEM 이미지와는 달리 PET 입자의 크기가 작고 조밀하게 분포되어 많은 층의 고분자 사 슬 사이에서 전하이동착체의 형성이 용이하게 되고 이로 인 해 필름의 황색 지수는 더 높은 값을 갖게 된다(Figure 6 참 조).³²

실제 제조된 PET/PEI 블렌드 필름의 사진을 Figure 10에

Table 5. Optical Properties of PEI Blend Films with VariousPET Contents

PET in PEI (wt%)	Film thickness	$\lambda_0^a(nm)$	500 nm ^{trans}	Y.I. ^{<i>b</i>}
0 (pure PEI)	60	369	87	2.18
25	61	370	40	4.68
50	61	369	22	2.55
75	63	366	11	2.25
100 (pure PET)	62	312	84	0.18

^aCut off wavelength. ^bYellow index.



Figure 9. Transmittances of PEI blends with various PET contents.



Figure 10. Photographs of PEI blend films containing (a) 0 (pure PEI), (b) 25; (c) 50; (d) 75; (e) 100 wt% PET (pure PET).

보였다. Figure 10에서 보이는 바와 같이 25-75 wt% PET/PEI 블렌드 필름의 경우 필름을 통해서 글씨를 보는데 전혀 지장 이 없었으며 색상을 판독하기가 쉽지는 않으나 25 wt%의 경 우에는 다른 블렌드 필름보다 약간 진한 색상을 보였다(Figure 10(b)).

PET/PEI 블렌드 필름의 기계적 성질. UTM을 이용하여 PET/PEI 블렌드 필름의 최종 인장 강도(ultimate tensile strength), 초기 인장 탄성률(initial tensile modulus), 그리고 파단 신도(elongation percent at break)를 측정하였고, 그 얻 어진 결과를 Table 6 및 Figure 11에 정리하였다. 순수한 PEI 와 PET 필름의 최종 강도는 각각 56과 32 MPa이었고, 초기 탄성률은 1.67과 1.50이었다. 블렌드 필름의 최종 강도와 초

Polymer(Korea), Vol. 39, No. 5, 2015

Table 6. Mechanical Properties of PEI Blend Films withVarious PET Contents

PET in PEI (wt%)	Ult.Str. (MPa)	Ini.Mod. (GPa)	E.B. ^{<i>a</i>} (%)
0 (pure PEI)	56	1.67	84
25	75	2.47	11
50	56	2.05	5
75	45	2.02	2
100 (pure PET)	32	1.50	2

^aElongation percent at break.



Figure 11. Effect of PET contents on the mechanical tensile properties of PET/PEI blend films.

기 탄성률은 25 wt%의 PET가 분산된 PEI 블렌드 필름이 여 러 조성 중에서 가장 높은 값을 나타내었지만, PET의 양이 75 wt%로 증가할수록 점점 감소하였다. 즉, PET가 25 wt%까 지는 PET가 PEI와의 계면에서 약간의 강화효과를 내는 충진 제로서의 역할을 하기 때문인 것으로 생각된다. 그러나 PET 가 임계농도인 25 wt%를 넘어 75 wt%까지 증가하면 최종 인 장 강도는 75에서 45 MPa로, 초기 탄성률은 2.47에서 2.02 GPa 로 각각 감소한다. 이 결과는 PET/PEI 블렌드의 전자현미경 결과로 얻어진 Figure 6의 결과와도 일치한다.³³

파단 신도는 블렌드 중 PET의 영향을 받아 PEI 블렌드 필 름의 경우 대개 2-11%의 낮은 값을 가졌으며, PEI의 경우는 구조에 유연한 메틸렌 기의 포함으로 PI 계열 고분자에서는 보기 드물게 인장 신도가 84%의 높은 값을 보였다.

결 론

본 연구에서는 에테르 결합과 메틸렌기를 포함한 PEI 필름 을 열적 이미드화 방법을 사용하여 제조하였고, 만들어진 PEI 필름 중 가공성 및 광학 투명도가 가장 우수한 재료를 선택 하여 PET를 이용한 PET/PEI 블렌드 필름을 제조하였다. PEI 필름에 사용된 아민 단량체의 메틸렌 수가 증가할수록 *T*g는 감소하는 경향을 보였고, 반대로 *T*b는 증가하는 것을 확 인하였다. 광학 투명도는 아민 단량체의 메틸렌기 수가 증가 할수록 광학 투명도가 더 높아지는 것을 확인하였다. 이러한 특징을 가진 PEI를 PET와 블렌드하여 제조된 필름은 SEM 을 통해 서로 상용성이 좋지 않아 pull-out된 이미지를 확인 하였으며 동시에 열 안정성과 광학 투명도 역시 감소하는 경 향이 나타났다. 그에 반해, 기계적 성질은 순수한 PEI나 PET 필름에 반해 25 wt%의 PET가 포함된 PEI 블렌드 필름에서 가장 우수한 기계적 성질을 보였다.

본 연구 결과로부터 얻은 PEI는 기존에 사용되고 있는 불 투명하고 진한 색의 Ultem 보다 가공 온도가 낮고 무색 투 명하였고, 또한 PET를 사용한 PET/PEI 블렌드 역시 Ultem 보다 가공성이나 광학 투명성이 우수하여 기존에 사용가능 하다는 것을 확인하였다.

참 고 문 헌

- D. R. Paul and S. Newman, *Polymer Blends*, Academic Press, New York, 1978.
- O. Olabisi, L. M. Robeson, and M. T. Shaw, *Polymer Polymer Miscibility*, Academic Press, New York, 1979.
- D. C. Wahrmund, R. E. Bernstein, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *Polym. Eng. Sci.*, 18, 677 (1978).
- 4. R. M. Briber and F. Khoury, Polymer, 28, 38 (1987).
- 5. T. P. Russell, H. Ito, and G. D. Wignall, *Macromolecules*, **21**, 1703 (1988).
- B. Hahn, J. H. Wendorff, and D. Y. Yoon, *Macromolcules*, 18, 718 (1985).
- Y. S. Chun, H. S. Lee, W. N. Kim, and T. S. Oh, *Polym. Eng. Sci.*, 36, 2694 (1996).
- H.-L. Chen, J. C. Hwang, C.-C. Chen, R.-C. Wang, D.-M. Fang, and M.-J. Tsai, *Polymer*, 38, 2747 (1997).
- D. Espalin, D.W. Muse, E. M. Donald, and R. B. Wicker, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, 72, 963 (2014).
- C. R. Rocha, A. R. T. Perez, D. A. Roberson, C. M. Shemelya, E. M. Donald, and R. B. Wicker, *J. Mater. Res.*, **29**, 1859 (2014).
- R. J. Varley, A. M. Groth, and K. H. Leong, *Polym. Int.*, 57, 618 (2008).
- D. Espalin, D. W. Muse, E. M. Donald, and R. B. Wicker, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, **72**, 963 (2014).
- C. R. Rocha, A. R. T. Perez, D. A. Roberson, C. M. Shemelya, E. M. Donald, and R. B. Wicker, *J. Mater. Res.*, 29, 1859 (2014).
- R. J. Varley, A. M. Groth, and K. H. Leong, *Polym. Int.*, **57**, 618 (2008).
- D. Ma, G. Zhang, Y. He, J. Ma, and X. Luo, J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys., 37, 2960 (1999).
- A. M. Sukhadia, D. Done, and D. G. Baird, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 519 (1990).
- P. Zhuang, T. Kyu, and J. L. White, *Polym. Eng. Sci.*, 28, 1095 (1988).

- C. H. Choi, Y. M. Kim, and J.-H. Chang, *Polym. Sci. Tech.*, 23, 296 (2012).
- 19. J. Jang and K. Sim, Polymer, 38, 4043 (1997).
- 20. J. Jang and K. Sim, Polym. Test., 17, 507 (1998).
- 21. I. H. Choi and J.-H. Chang, Polym. Korea, 34, 480 (2010).
- R. T. Morrison and R. N. Boyd, *Organic Chemistry*, Prentice Hall Inc., New Jersey, Chapter 3 (1992).
- 23. Y. K. Kim and J.-H. Chang, Appl. Chem. Eng., 23, 266 (2012).
- 24. M. Hasegawa and K. Horie, Prog. Polym. Sci., 26, 259 (2001).
- C.-P. Yang, S.-H. Hsiao, and Y.-C. Chen, J. Appl. Polym. Sci., 97, 1352 (2005).
- 26. C. H. Choi and J.-H. Chang, Polym. Korea, 37, 618 (2013).

- 27. A. Nuzzo, E. Bilotti, T. Peijs, D. Acierno, and G. Filippone, *Polymer*, **55**, 4908 (2014).
- 28. G. Verfaillie, J. Devaux, and R. Legras, Polymer, 40, 2929 (1999).
- 29. P. P. Lizymol and S. Thomas, *Polym. Degrad. Stab.*, **41**, 59 (1993).
- J.-H. Chang, S.-M. Lee, N.-J. Park, B.-W. Jo, and M.-S. Bang, *Polym. Korea*, 18, 966 (1994).
- 31. G. H. Bae, M. J. Ham, and Y. H. Kim, *Text. Sci. Eng.*, **47**, 352 (2010).
- 32. U. K. Min and J.-H. Chang, Polym. Korea, 34, 495 (2010).
- J.-H. Chang, K. M. Park, C.-S. Kang, and H.-K. Jeong, J. Appl. Polym. Sci., 80, 2746 (2001).