



저작자표시-비영리-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2014 年 2 月  
博士學位論文

폴리벤즈옥사졸 공중합체의 합성 및  
나노복합재료에 관한 연구

朝鮮大學校 大學院

尖端部品素材工學科

李 應 宰

# 폴리벤즈옥사졸 공중합체의 합성 및 나노복합재료에 관한 연구

Study on the synthesis of polybenzoxazole copolymers  
and their nanocomposites

2014 年 2 月 日

朝鮮大學校大學院

尖端部品素材工學科

李應宰

폴리벤즈옥사졸 공중합체의 합성  
및 나노복합재료에 관한 연구

指導教授 崔 載 坤

이 論文을 工學博士學位 申請論文으로 提出함

2013 年 12 月 日

朝 鮮 大 學 校 大 學 院

尖端部品素材工學科

李 應 宰

# 李應宰의 博士學位論文을 認准함

委員長 朝鮮大學校 教授 柳志江印

委員 公州大學校 教授 方文殊印

委員 朝鮮大學校 教授 洪鎮厚印

委員 朝鮮大學校 教授 金俊燮印

委員 朝鮮大學校 教授 崔載坤印

2013 年 12 月 日

朝鮮大學校 大學院

# 목 차

## LIST OF TABLES

## LIST OF FIGURES

## ABSTRACT

1. 1. 서론	
1. 1. 1 내열성 고분자(Heat resistance polymer)의 필요성	1
1. 1. 2. Polybenzoxazole(PBO)	5
1. 1. 3. 고분자재료의 난연성	11
1. 1. 4. 고분자재료의 연소	11
1. 1. 5. 고분자 나노복합재료 (Polymer Nanocomposite)	14
1. 1. 6. 층상 실리케이트 (Layered Silicate)의 구조 및 유기화	17
1. 1. 7. 고분자 나노복합재료 제조 방법	19
1. 1. 8. 연구 내용 및 목적	21

## 제 1 장 폴리벤즈옥사졸 공중합 전구체 합성 및 특성

1. 2. 실 험	23
1. 2. 1. 시약 및 재료	23
1. 2. 2. 단위체 합성	23
1. 2. 3. 공중합 전구체의 합성	28
1. 2. 4. 공중합 전구체의 특성 조사	34
1. 3. 결과 및 고찰	34
1. 3. 1. 공중합 전구체의 일반적 성질	34
1. 3. 2. 공중합 전구체의 열적 성질	38
1. 3. 3. 공중합 전구체의 kinetics	51
1. 4. 결 론	59

## 제 2 장 Di-imide Ring을 포함한 중합 전구체 합성 및 열적 특성

2. 1. 실험	60
2. 1. 1. 시약 및 기기	60
2. 1. 2. 단위체 합성	60
2. 1. 3. 중합 전구체의 합성	63
2. 1. 4. 중합 전구체의 특성 조사	67
2. 2. 결과 및 고찰	67
2. 2. 1. 중합 전구체의 일반적 성질	67
2. 2. 2. 중합 전구체의 열적 성질	71
2. 3. 결론	84

## 제 3 장 폴리벤즈옥사졸 공중합 전구체 합성 및 나노복합재료 제조

3. 1. 실험	85
3. 1. 1. 시약 및 기기	85
3. 1. 2. 단위체 합성	86
3. 1. 3. 중합 전구체의 합성	86
3. 1. 4. 유기화 점토(OMMT)의 합성	88
3. 1. 5. 나노복합재료 제조	88
3. 1. 6. 중합 전구체의 필름 제조 및 특성 조사	89
3. 1. 7. 나노복합재료의 특성 조사	90
3. 2. 결과 및 고찰	90
3. 2. 1. 중합 전구체의 일반적 성질	90
3. 2. 2. 중합 전구체의 열적 성질	94
3. 2. 3. 중합 전구체의 모폴로지	97
3. 2. 4. 중합 전구체의 기계적 성질	98
3. 2. 5. 중합 전구체의 한계산소지수(LOI)	99
3. 2. 6. XRD를 이용한 점토의 층간거리	100
3. 2. 7. 유기화 점토 합성 확인 및 나노복합재료 제조	102

3. 2. 8. 나노복합재료의 열적 성질 .....	106
3. 2. 9. 나노복합재료의 모폴로지 .....	112
3. 2. 10. 나노복합재료의 기계적 특성 .....	120
3. 2. 11. 나노복합재료의 한계산소지수(LOI) .....	121
3. 2. 12. 나노복합재료의 산소투과도 .....	122
3. 3. 결 론 .....	124

참고문헌



# LIST OF TABLES

Table 1. 1. Chemical structure, Glass Transition Temperature (T <sub>g</sub> ) and Melting Temperature(T <sub>m</sub> ) of Engineering Plastics .....	3
Table 1. 2. Heterocyclic Polymers Derived from Polyimides and Related Polymers .....	4
Table 1. 3. The properties Comparison of Super Fibers .....	7
Table 1. 4. Comparative Resistance to Chemicals of PBO and Kevlar .....	8
Table 1. 5. Pyrolysis & Combustion products of Polymers .....	13
Table 1. 6. LOI and Heat of Combustion .....	14
Table 1. 7. Inherent viscosity and film quality of PHAs .....	36
Table 1. 8. Solubility of the PHAs and PBOs .....	37
Table 1. 9. Thermal properties of the polymers .....	45
Table 1. 10. The Degradation Temperature of PBO 2 at Different Heating rates .....	54
Table 1. 11. The Degradation Temperature of 6F-PBO 2 at Different Heating rates .....	55
Table 1. 12. Calculated Activation energies of PBOs and 6F-PBOs by Ozawa Method .....	58
Table 2. 1. Inherent viscosity and film quality of polymers .....	68
Table 2. 2. Solubility of the polymer precursors and PBOs .....	70
Table 2. 3. Thermal properties of the DPHAs and DPBOs .....	75
Table 2. 4. Thermal properties of DPHA-2 as a function of annealing temperature .....	77
Table 3. 1. Inherent viscosity and film quality of polymers .....	93
Table 3. 2. Solubility of the polymer precursors and PBOs .....	93
Table 3. 3. Thermal properties of the precursors .....	97
Table 3. 4. Tensile strength, initial modulus, and elongation values of PHAs .....	99
Table 3. 5. LOI values of PHAs .....	100
Table 3. 6. XRD results of kunipia F, OMMT, and Cloisite 20A .....	101
Table 3. 7. TGA results of Kunipia F, OMMT, Cloisite 20A, and nanocomposites .....	

.....	109
Table 3. 8. Tensile strength, initial modulus, and elongation values PHAs .....	121
Table 3. 9. LOI values of nanocomposites .....	122
Table 3. 10. O <sub>2</sub> permeabilities of PHA nanocomposite films with different organoclay contents .....	123

# LIST OF FIGURES

Fig. 1. 1. Chemical structures of Super Fibers .....	6
Fig. 1. 2. Properties of the mechanical, thermal, and flame retardant of PBO and other polymers .....	6
Fig. 1. 3. Polymer combustion process .....	12
Fig. 1. 4. Comparison of the heat release rate (HRR) plots for silicate .....	16
Fig. 1. 5. A model for the path of a diffusing gas through polyimide/clay nanocomposite .....	16
Fig. 1. 6. Structure of 2:1 phyllosilicates(layered silicate) .....	17
Fig. 1. 7. Schematic presenting structures alkylammoniums in the basal spacing of clays .....	18
Fig. 1. 8. Schematically illustration of three different types of thermodynamically achievable polymer/layered silicate nanocomposites .....	19
Fig. 1. 9. FT-IR spectrum(KBr) & <sup>1</sup> H-NMR spectrum of 4,4'-(2,3-pyridinedioxy)-dibenzonitrile(CDCl <sub>3</sub> ) .....	26
Fig. 1. 10. FT-IR spectrum(KBr) & <sup>1</sup> H-NMR spectrum of 4,4'-(2,3-pyridinedioxy)-dibenzoicacid(DMSO-d <sub>6</sub> ) .....	27
Fig. 1. 11. FT-IR spectrum(KBr) & <sup>1</sup> H-NMR spectrum of PHA 2(DMSO-d <sub>6</sub> ) .....	32
Fig. 1. 12. FT-IR spectrum(KBr) & <sup>1</sup> H-NMR spectrum of 6F-PHA 1(DMSO-d <sub>6</sub> ) .....	33
Fig. 1. 13. DSC thermograms of PHA 2 at a heating rate of 10°C/min .....	39
Fig. 1. 14. FT-IR spectra of PHA 2 and PBO 2 .....	40
Fig. 1. 15. DSC thermograms of PHAs & 6F-PHAs .....	41
Fig. 1. 16. DSC thermograms of PBOs and 6F-PBOs at a heating rate of 10 °C/min .....	46
Fig. 1. 17. TGA thermograms of PHAs and 6F-PHAs at a heating rate of 10 °C/min; (a) PHA 1, (b) PHA 2, (c) PHA 3, (d) PHA 4, (e) PHA 5, (f) 6F-PHA 1, (g) 6F-PHA 2, (h) 6F-PHA 3, (i) 6F-PHA 4, (j) 6F-PHA 5 .....	47
Fig. 1. 18. TGA thermograms of PBOs and 6F-PBOs at a heating rate of	

10 °C/min; (a) PBO 1, (b) PBO 2, (c) PBO 3, (d) PBO 4, (e) PBO 5, (f) 6F-PBO 1, (g) 6F-PBO 2, (h) 6F-PBO 3, (i) 6F-PBO 4, (j) 6F-PBO 5 .....	48
Fig. 1. 19. Effect of oxygen on thermal decomposition of PHA 3 and PBO 3 at a heating rate of 10 °C/min .....	49
Fig. 1. 20. Effect of oxygen on thermal decomposition of 6F-PHA 5 and 6F-PBO 5 at a heating rate of 10 °C/min .....	50
Fig. 1. 21. The TGA and DTG curves of PBO 2 in nitrogen at different heating rate .....	54
Fig. 1. 22. The TGA and DTG curves of 6F-PBO 2 in nitrogen at different heating rate .....	55
Fig. 1. 23. Plot of $\log \beta$ vs. $1/T$ of PBO 2 and 6F-PBO 2 with different conversion(%) rate ; 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, and 0.3 .....	57
Fig. 2. 1. FT-IR spectrum(KBr) & $^1\text{H-NMR}$ spectrum of the C-1(DMSO- $d_6$ ) .....	62
Fig. 2. 2. FT-IR spectrum(KBr) & $^1\text{H-NMR}$ spectrum of DPHA-1(DMSO- $d_6$ ) .....	65
Fig. 2. 3. FT-IR spectrum(KBr) & $^1\text{H-NMR}$ spectrum of 6F-DPHA-2(DMSO- $d_6$ ) .....	66
Fig. 2. 4. DSC thermograms of DPHAs at a heating rate of 10 °C/min .....	72
Fig. 2. 5. DSC thermograms of DPBOs and 6F-DPBOs at a heating rate of 10 °C/min .....	73
Fig. 2. 6. TGA thermograms of PBO precursors at a heating rate of 10 °C/min; (a) DPHA-1, (b) DPHA-2, (c) DPHA-3, (d) 6F-DPHA-1,(e) 6F-DPHA-2, (f) 6F-DPHA-3 .....	76
Fig. 2. 7. TGA thermograms of the DPHA-2 at different annealing temperature for 1hr .....	77
Fig. 2. 8. DSC thermograms of DPHA-2 cyclized at various temperatures for 1 hr; (e) 330 °C (d) 300 °C (c) 280 °C (b) 250 °C (a) not annealed 25 °C .....	78
Fig. 2. 9. FT-IR spectra of the DPHA-2 as a function of annealing temperature; (a) not annealed, (b) 250 °C, (c) 280 °C, (d) 300 °C,(e) 330 °C for 1hr .....	80
Fig. 2. 10. TGA thermograms of PBOs at a heating rate of 10 °C/min;(a) DPBO-1, (b) DPBO-2, (c) DPBO-3, (d) 6F-DPBO-1, (e) 6F-DPBO-2,	

(f) 6F-DPBO-3 .....	81
Fig. 2. 11. Thermal decomposition of DPHA-2 and DPBO-2 in air and in N <sub>2</sub> atmosphere .....	82
Fig. 2. 12. DSC thermograms of 6F-DPHA-2 cyclized at various temperatures for 1 hr; (d) 320 °C (c) 300 °C (b) 280 °C (a) not annealed 25 °C .....	83
Fig. 2. 13. Cyclization rate of the 6F-DPHA-2 with temperature and time .....	83
Fig. 3. 1. FT-IR spectrum(KBr) & <sup>1</sup> H-NMR spectrum of the CP-5(DMSO-d <sub>6</sub> ) .....	92
Fig. 3. 2. FT-IR spectra of CP-4 and CPBO 4 .....	94
Fig. 3. 3. DSC thermograms of PBO precursors .....	95
Fig. 3. 4. TGA thermograms of PBO precursors at a heating rate of 10 °C/min ..	96
Fig. 3. 5. Scanning electron micrographs of PHAs; (a) CP-1(×30,000), (b) CP-2(×30,000), (c) CP-4(×30,000), (d) CP-6(×30,000) .....	98
Fig. 3. 6. X-ray diffraction patterns; (a) OMMT (b) Na <sup>+</sup> -MMT (c) Cloisite 20A .....	102
Fig. 3. 7. FT-IR spectra of (a) Na <sup>+</sup> -MMT, (b) OMMT and (c) Cloisite 20A(KBr) .. .....	103
Fig. 3. 8. X-ray patterns of CP-5 and PHA/OMMT nanocomposite films .....	104
Fig. 3. 9. X-ray patterns of CP-5 and PHA/Cloisite 20A nanocomposite films .....	105
Fig. 3. 10. FT-IR spectra of PHA/OMMT 2wt% and PBO/OMMT 2wt% nanocomposites .....	107
Fig. 3. 11. TGA thermograms of CP-5 and PHA/OMMT nanocomposites at a heating rate of 10°C/min; (a) 4wt%, (b) 3wt%, (c) 2wt%, (d) 1wt%, (e) CP-5 .....	110
Fig. 3. 12. TGA thermograms of CP-5 and PHA/Cloisite 20A nanocomposites at a heating rate of 10°C/min; (a)4wt%, (b) 3wt%, (c) 2wt%, (d) 1wt%, (e) CP-5 .....	111
Fig. 3. 13. FT-IR spectra of the CP-5 and PHA/Cloisite 20A nanocomposites .....	112
Fig. 3. 14. Scanning electron micrographs of PHA/OMMT nanocomposites .....	114
Fig. 3. 15. Scanning electron micrographs of PHA/Cloisite 20A nanocomposites .. .....	115

Fig. 3. 16. Scanning electron micrographs of PHA/OMMT nanocomposites .....	116
Fig. 3. 17. TEM micrographs of PHA/OMMT nanocomposites .....	118
Fig. 3. 18. TEM micrographs of PHA/Cloisite 20A nanocomposites. ....	119

# ABSTRACT

## Study on the synthesis of polybenzoxazole copolymers and their nanocomposites

by Lee, Eung-Jae

Advisor: Professor Choi, Jae-Kon, PhD

Department of Polymer Science & Engineering

Graduate School, Chosun University

Aromatic polybenzoxazoles (PBOs) are aromatic heterocyclic polymers that show outstanding thermo-oxidative stability, high mechanical properties, good environmental resistance, and superior hydrolytic stability. Thus, the rigid-rod type of PBOs has found promising applications in the fields of high strength and high modulus fibers, aerospace materials, and photosensitive materials. Especially, PBO fibers are super fibers with superior thermal stability, flame resistance, ultra high strength, and high modulus, compared to other super fibers such as Kevlar, Vectran, Dyneema, and steel fiber. Unfortunately, however, it is not easy to produce the PBO fibers using a solution processing method because of the poor solubility of the PBO. Similar to polyimides, most of the PBOs have high melting temperature ( $T_m$ ) and glass transition temperatures ( $T_g$ ) due to the presence of rigid rod polymeric nature, and they show poor solubility in common solvents; they are soluble only in strong acids. Therefore, they cannot be fabricated into flexible, tough films or fibers with ease. This limits their applications of PBOs in a wide range of industrial fields. Thus, scientists keep trying to find methods to increase the solubility of the PBOs in common solvents.

One of the successful approaches to increase solubility and processability of PBOs without sacrificing their properties is the incorporation of flexible groups such as the bulky fluorinated alkyl chain (6F), aryl ether groups, or aryl sulfide groups into PBO

precursors. Then, the PBO precursors are converted into PBO simply by heating via a cyclization reaction. It should be mentioned that released water molecules during the cyclization reaction as by-products act as a flame retardant agent.

In this work, a number of new PBO precursors were synthesized by using low temperature solution polymerization and direct polymerization methods, and the relationship between the chemical structure, processing, and thermal and physical properties of the PBOs were investigated. Firstly, we carried out the synthesis of aromatic PBO precursors, i.e. aromatic poly(*o*-hydroxyamide)s (PHAs) by the low temperature solution polycondensation reaction using two types of bis(*o*-aminophenol)s with various aromatic dicarboxylic acid chlorides and isophthaloyl chloride (IPC). The PHAs exhibited inherent viscosities in the range of 0.32–0.65 dL/g at 35 °C in DMAc solution. The hexafluoropropane (6F)-containing-PHAs derived from the 6F-containing bis(*o*-aminophenol)s showed relatively lower inherent viscosities, which might be attributable to low nucleophilicity of the fluorine-containing monomer caused by the presence of electron-withdrawing 6F groups. All PHAs, except for PHA 4, were readily soluble in aprotic solvents such as NMP, DMAc, and DMF. Only PHA 1 and PHA 2 could afford the flexible and tough film by solution casting. However, the other cast films of PHAs were cracked upon solution casting probably because of low molecular weights. The PBOs were quite insoluble in other solvents, but only partially soluble in sulfuric acid. The thermally converted PBOs showed relatively high  $T_g$  in the range of ca. 265–325 °C by the DSC thermograms. The maximum weight loss temperature and char yields of PHA 3 and 6F-PHA 3 showed the highest values of ca. 670 °C and 58.1% and ca. 575 °C and 55.1 %, respectively. The PBOs and 6F-PBOs did not show significant weight loss below 500 °C under nitrogen or air. On the other hand, PBO 4 and 6F-PBO 4 having less stable aliphatic groups by heating showed dramatic weight loss above 400 °C. The activation energy for the decomposition reaction of the PBOs were in the range of ca. 240–805 kJ/mol, which increased with a conversion rate.

Secondly, a series of aromatic PHAs were synthesized by direct polycondensation of diacides containing di-imide ring with two types of bis(*o*-aminophenol)s including



3,3'-dihydroxybenzidine and 2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane. The PHAs exhibited inherent viscosities in the range of 0.34–0.65 dL/g at 35 °C in DMAc solution. The DPHA 1 and 6F-DPHA 1, introducing o-phenylene unit in the main chain, showed excellent solubilities in aprotic solvents such as NMP. However, the DPHA 3, having p-phenylene unit, was not even dissolved completely in aprotic solvents containing LiCl salt. The 6F-DPHAs were readily soluble at room temperature in that solvent. In addition, the 6F-DPHAs, except for the 6F-DPHA 3 were readily soluble at room temperature in aprotic solvents. However, they showed better solubility than DPHAs. The PBOs exhibited relatively high  $T_g$  in the range of ca. 305–310 °C. The maximum weight loss temperature and char yields of DPHA 3 and 6F-DPHA 3 showed the highest values of ca. 658 °C and 62.6%, and ca. 653 °C, and 62.1 %, respectively.

Thirdly, the PHAs having terephthaloyl chloride and/or 2,5-bis[ $\omega$ -methoxy-poly(ethylene glycol)]terephthaloyl chloride (M-TPC) groups were synthesized by a solution polycondensation reaction at low temperature. The inherent viscosities of the PHAs measured at 35 °C in DMAc or DMAc/LiCl solution were in the range of 0.74–1.42 dL/g. The solubility of the precursors with higher M-TPC unit increased, but the PBOs were nearly insoluble in various solvents. The degradation temperature of the copolymer precursors were recorded in the ranges of ca. 410–665 °C under nitrogen, and char yields showed 13–59% values at 900 °C. The mechanical properties and flame retardancy of copolymer precursors decreased with higher M-TPC unit. The PHAs nanocomposites having various compositions of two different clays, organically modified montmorillonite (OMMT) and Cloisite 20A, were prepared by solution blending. From the TEM images of the materials, we confirmed that the clays were dispersed homogeneously in the PHAs matrix and showed partially exfoliated and intercalated. The thermal stability and char residues of the nanocomposites were increased with increasing the amount of two different organic clays. The tensile strength and initial modulus of the nanocomposite films increased with increasing each clay contents, and were significantly higher, compared to those of CP-5. The tensile strength and initial modulus of the nanocomposite containing 4 wt% OMMT, however, decreased to 3.9 MPa and 0.2 GPa, respectively, compared to 3wt% OMMT because of

the poor dispersion of clays in the PHA matrix. The oxygen transmission rate of the PHA/OMMT decreased with increasing clay content from 1 to 3 wt%, but increased again for the nanocomposite containing 4 wt% clay, which might be due to the clay aggregation. The above results suggested that the nanocomposites prepared by using two different organic clays showed similar flame retardancy. Whereas, it was found that the Cloisite 20A was more effective than the OMMT for the enhancement of the thermal and the mechanical properties of the nanocomposites and the reduction of the oxygen transmission rate.

Key words: poly(hydroxyamide)s, poly(benzoxazole)s, thermal cyclization reaction, activation energy, LOI, nanocomposite

## 1. 1. 서 론

### 1. 1. 1. 내열성 고분자(Heat resistance polymer)

산업 경제의 발전과 더불어 제품의 소형·경량화, 에너지 절감 및 대량 생산에 필요한 가공성 향상 및 제품에 대한 사회적 욕구가 다양화되고 있다. 특히 우리가 일상생활에서 흔히 접하게 되는 고분자 재료는 기존의 무기 및 금속재료가 갖지 못한 우수한 물성을 바탕으로 건축, 의료, 스포츠 용품, 자동차, 전기, 전자 분야, 반도체 및 우주항공 분야의 첨단 소재에 이르기까지 핵심 소재로서 광범위하게 적용되고 있다. 그러나 고분자 소재는 열에 취약한 유기물로 구성되어 있다는 단점으로 인해 내열성이 요구되는 분야에는 치명적인 약점이 되고 있다. 따라서 내열성이 크게 향상된 고분자 재료의 개발은 금속 및 세라믹 재료를 대체하기 위해 필수적으로 해결해야 할 문제로서 전기, 전자 부품 및 우주 항공 산업의 발달과 병행하여 그 수요는 급격하게 증가되고 있다. 전기, 전자 기기에서는 전기 절연 재료가 중요한 구성 요소로 되어 있으며, 전도성 재료, 자성재료, 또는 반도체 소자와 밀착된 상태에서 사용 시 발생하는 열 또는 방전에 의한 내열성이 더욱 필요하다. 더욱이 최근에는 소형화, 경량화 및 대용량화의 추세에 따른 사용 기기의 수명과 신뢰성에 직접적으로 영향을 주고 있다. 내열성 고분자(Heat resistance polymer)는 고온에서도 기계적 물성을 유지할 수 있는 고분자로서 일반적으로 300℃에서 수백 시간, 540℃에서 수분, 760℃에서 수초 동안 기계적 물성을 유지한다고 알려져 있다.<sup>1~7)</sup>

고분자 재료는 고체 형태로 사용되기 때문에 고체의 물리적인 변화 중 가장 큰 변화가 용융이며 용융점 이상의 온도에서는 실질적인 기계적 강도는 없어지게 되므로 급격한 강도 저하가 수반되는 유리전이 온도나 용융 온도 이상에서의 사용은 불가능하다. 따라서 연화온도가 높을수록 내열성이 높다고 할 수 있다.<sup>1)</sup>

따라서 내열성 고분자로서의 내열 연화성이 높아야 하는 것은 필수적인 조건이고, 그 중에서도 분자운동이 활발하게 되는 온도인  $T_g$ 가  $T_m$ 보다 중요한 물리적 척도가 되기

때문에 가능한 한 높은  $T_g$ 를 갖는 고분자가 요구된다. <sup>4~6,18)</sup>

내열성 고분자는 1960년대 이후 주로 전자, 우주, 항공, 자동차 등의 첨단산업 분야에서 새로운 재료의 필요성에 의해 많은 연구가 진행되어 오고 있는데 polyimide(PI), poly(ether ether keton)(PEEK), poly(ether sulfone)(PES), liquid crystalline polymer(LCP), poly(phenylsulfid)(PPS), aromatic polyamide(aramid) 등이 그 예이다.<sup>1,8~10)</sup> 이들 중 방향족 유도체 및 에테르 결합을 갖는 구조의 poly(arylene ether)계 고분자는 내열성뿐만 아니라 기계적 강도, 내구성, 내약품성, 가공성이 매우 우수한 엔지니어링 플라스틱으로 평가되고 있다. Table 1. 1에 열적 변화에 대한 안정성이 좋으며, 격심한 조건에서도 장시간 사용가능한 특성을 지니고 있는 폴리이미드(PI)를 비롯한 대표적인 상업화된 엔지니어링 플라스틱을 나타내었다. 내열성이 우수하다는 것은 고온에서 우수한 기계적 강도, 열분해에 대한 저항력이 커야하며, 산화, 가수분해 등의 화학적 반응이 쉽게 일어나지 않아야 한다. 내열성이 나타내는 척도로는 열 변형 온도(Heat Distortion Temperature :HDT)와 UL(Underwriters Laboratories)온도지수가 보편적으로 사용되고 있는데, HDT는 일정한 하중을 시편에 가했을 때 변형이 시작되는 온도( $18.6\text{kg/cm}^2$ )를 나타내고, UL은 10,000시간 동안 열처리한 후 물성이 50% 유지되는 온도를 나타낸다. 즉, 내열성이 우수하려면 분자가 화학적 및 물리적으로 열에 안정하여야 하기 때문에 강한 화학결합, 재배열이 불가능한 구조, 공명 안정화, 정상 결합각의 고리구조, 다중결합 등의 구조가 요구된다. 최근 polybenzimidazoles, polyoxadiazoles, polybenzothiazoles, polybenzoxazoles, polyquinoxalines, polyimide 등은 기존의 고분자가 가지고 있는 단점인 가열 시 낮은 온도에서 열분해나 산화분해에 의해 분자사슬이 파괴되어 물리적 성질이 변하는 것을 보완한 고성능 내열성을 갖는 특수 고분자들이다. 위의 고분자들은 주 사슬에 방향족 고리나 방향족 헤테로 고리 구조가 도입된 강직한 구조로서 최소의 수소원자를 포함하고 있어 열에너지를 흡수할 수 있으므로 고온에서 산화 안전성을 갖는다. Table 2. 2에는 헤테로 고리 반복단위를 갖는 폴리이미드계의 중간체를 보였는데 이들은 고리화 반응을 일으켜 헤테로 고리계에 이르는 반응에 의해 합성되며 고내열성과 고성능을 갖음으로서 극한의 온도 조건에서도 고성능이 요구되는 우주항공 산업 분야 등에 응용되고 있다.<sup>1~21)</sup>

Table 1. 1 Chemical structure, Glass Transition Temperature (Tg) and Melting Temperature(Tm) of Engineering Plastics <sup>1)</sup>

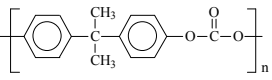
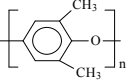
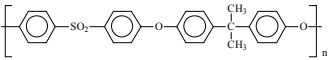
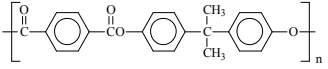
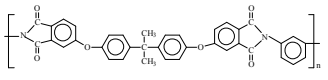
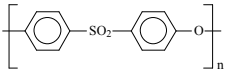
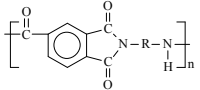
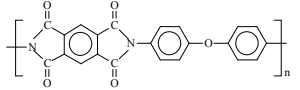
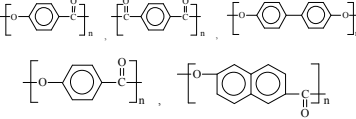
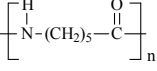
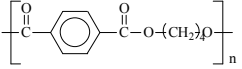
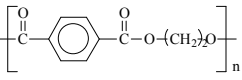
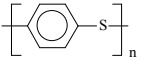
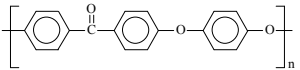
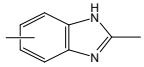
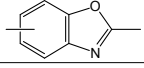
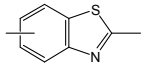
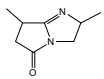
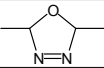
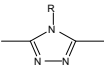
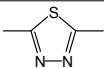
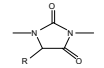
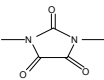
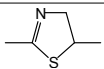
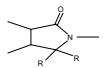
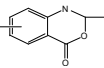
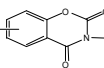
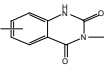
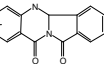
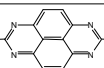
Polymer	Structure	Tg(°C)	Tm(°C)
polycarbonate(PC)		150	-
polyphenyleneoxide(PPO)			
polysulfone(PSu)		189	-
polyarylate(PAr)		190	-
polyetherimide(PEI)		217	-
polyethersulfone(PES)		225	-
polyamideimide(PAI)		260	-
polyimide(PI)		-	-
LCP polyester			400 260
nylon 6(PA-6)		50	260
polybutyleneterephthalate(PBT)		20	224
polyethyleneterephthalate(PET)		70	276
polyphenylenesulfide(PPS)		90	288
polyetheretherketone(PEEK)		143	334

Table 1. 2. Heterocyclic Polymers Derived from Polyimides and Related Polymers

Ring System	Polymer Type	Functional Groups Required	Intermediate Stage
	Polybenzimidazole	Phenyl ester + diamine	Polyimine
	Polybenzoxazole	Phenyl ester + <i>o</i> -aminophenol	Polyamide
	Polybenzothiazole	Phenyl ester + <i>o</i> -aminothiophenol	Polyamide
	Polyimidazopyrrolone	Phenyl ester + diamine	polyamide
	Poly(1,3,4-oxadiazole)	Hydrazide	Polyhydrazide
	Poly(1,2,4-triazole)	Hydrazide + amine	Polyhydrazide
	Poly(1,3,4-thiadiazole)	Thiohydrazide	Polythiohydrazide
	Polyhydantoin	Isocyanate + $\alpha$ -amino acid	Polyurea
	Poly(parabanic acid)	Isocyanate + HCN	Polyurea
	Polythiazoline	Thiourea + alcohol	Polythiourea
	Polyimididine	Lactone + amine	Polyamide
	Polybenzoxazinone	Acid chloride + <i>o</i> -aminobenzoic-acid	Polyamide
	Polybenzoxazinedione	Amine + <i>o</i> -hydroxy benzoate ester	Polyamide
	Polyquinazolidinedione	Isocyanate + <i>o</i> -amino benzoic acid	Polyurea
	Polyisoindoloquinazolinone	Anhydride + <i>o</i> -aminobenzamide	Polyamide
	Polytetraazopyrene	Tetraamine + diphenyl ester	Polyamide

## 1. 1. 2. Polybenzoxazole(PBO)

Polybenzoxazole(PBO)는 polyimide(PI)와 더불어 방향족 폴리 아미드계 고분자에 속하는 대표적인 헤테로 고리 방향족 고분자(heterocyclic aromatic polymer)로서 위에서 언급한 내열성 고분자로서 갖추어야 할 높은  $T_g$ 와  $T_m$ 을 갖으며 벤젠고리가 헤테로 고리의 규칙적인 반복단위로 구성되어 내열성이 뛰어나다. 또한 화학적 안정성과 기계적 성질이 매우 우수하여 유기 고분자 중에서도 가장 우수한 재료로서 평가되고 있다. 또한 ASTM E-1354 시험으로 FAA(미 연방 항공국)에서 정한 화재 시의 방염성 목표인  $50 \text{ kw/m}^2$ 의 열 흐름에서도 연소가 되지 않는 유일한 고분자로 인정되고 있다.<sup>23~25)</sup>

PBO 섬유는 고강도, 고탄성률, 내열성, 내화학성이 뛰어나서 우주항공분야의 첨단복합 재료(Advanced Composite Material/ACM), 자동차의 타이밍 벨트와 무단 변속기용 벨트, 스포츠 분야의 요트의 돛(yacht sail), 정보통신 산업의 광케이블의 tension member(보강재), 선박용, 화재 방지용, 복층 회로판, 안전용 장갑, 인조 펄프를 비롯하여 대기권 최상층인 35km 상공에서 과학관측 목적의 초대형 채공 기구(ballon), 우주 탐사 프로젝트 등의 용도로 사용되고 있다.<sup>28,30)</sup> PBO(Zylon)섬유 개발 연구는 1979년에 미국의 Stanford Rearch Institute(SRI)에서 특허 출원 후, 일본의 Toyobo 사와 미국의 Dow chemical 사가 PBO섬유를 개발하기 위해 공동 연구를 수행하였고 1998년 일본의 토요보사가 처음으로 Zylon이란 상품명으로 상업적으로 생산하였다.

Fig. 1. 1에 Zylon(PBO) 비롯한 몇 가지 슈퍼섬유(Super Fiber ; SF)들의 분자구조 나타내었다. SF는 통상 단면적당 섬유의 인장강도가 2GPa를 초과하거나 무게당 인장강도(비강도)가 20g/d(17.1cN/dtex)인 섬유로서 고강도·고탄성률 섬유 또는 High performance Fiber로도 불리며 내열성이나 내염성 등에 성능에서도 기존의 섬유 특성을 능가한다는 의미에서 슈퍼섬유로 불린다.<sup>30)</sup> 1세대 SF 불려지는 p-아라미드 섬유인 Kevlar의 분자구조는 벤젠고리 1개를 갖는 구조지만, PBO 섬유의 분자구조는 벤젠고리에 두 개의 옥사졸 고리가 결합하여 이루어진 3개 고리의 벤조비스옥사졸 고리로 구성되어 있어 섬유의 강도와 탄성률이 매우 높은 것으로 알려져 있다.

Fig. 1. 2과 Table 1. 3, 1. 4에 PBO fiber를 비롯한 다른 SF 섬유의 기계적, 열적 성질 및 난연 특성 성질을 비교하였는데 인장강도와 탄성률은 Kevlar에 비해 2배 이상, 탄성률은 Carbon fiber의 수준이며, 내열성에 있어서 Kevlar에 비해 분해온도는 100℃ 이상 높은 650℃를 보였고, 산소 한계농도지수 (LOI: Limiting Oxygen Index)에서도 68%로 유기고분자 재료로서는 가장 높은 값을 보임으로써 제2세대 SF로 기대되고 있

다. PBO fiber의 화학적 특성은 aramid 섬유와 매우 흡사하여 상온에서 유기용제나 알칼리에 내성을 지니지만, 강산에는 그리 강하지 않으며, 흡수율(공정수분율) 자체는 아라미드 섬유에 비해 2~3% 정도 낮다.<sup>28,30~31)</sup>

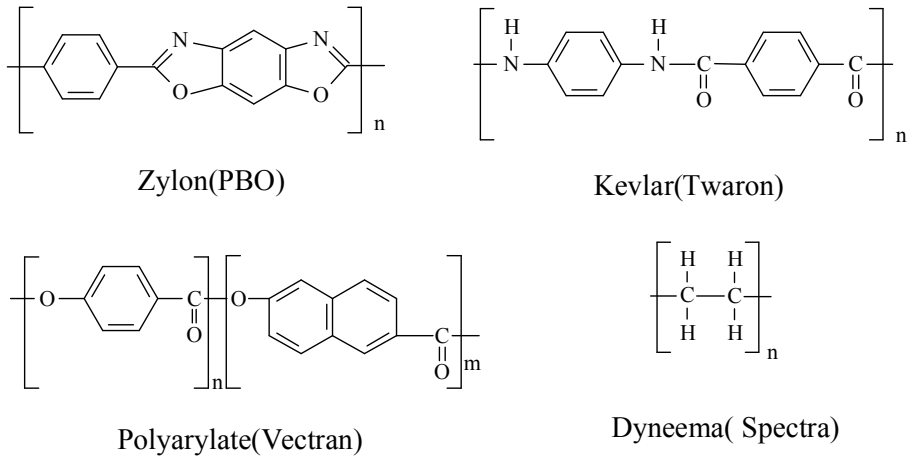


Fig. 1. 1. Chemical structures of Super Fibers

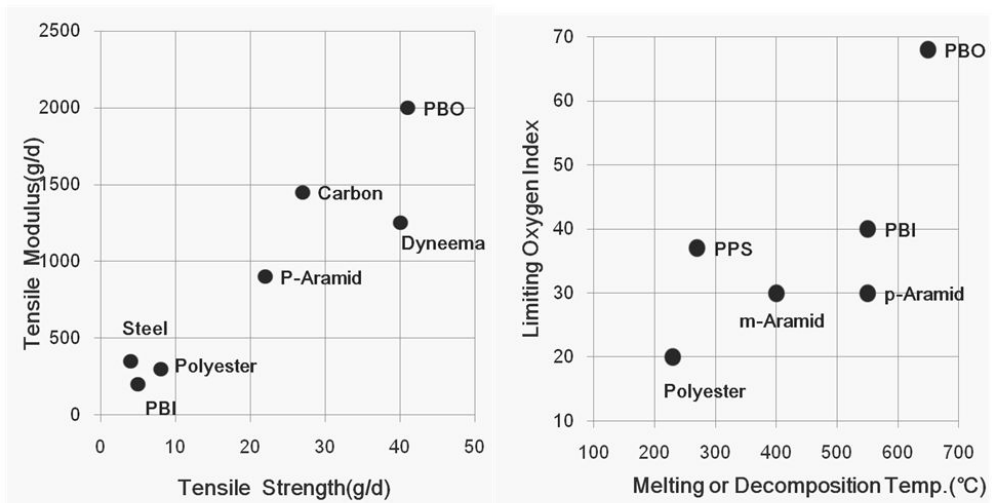


Fig. 1. 2. Properties of the mechanical, thermal, and flame retardant of PBO and other polymers.<sup>31)</sup>



Table 1. 3. The properties Comparison of Super Fibers <sup>30~31,65)</sup>

	Density	Tensile Strength		Tensile Modulus		Elongation at Break	Melting Temp/ Decomposition of Temp( in Air)	LOI	water absorption
	g/cm <sup>3</sup>	(cN/dtex)	(GPa)	(cN/dtex)	(GPa)	(%)	(°C)	%	%
Kevlar 29	1.43	20	2.9	485	70	3.6	550	29	5
Kevlar 49 (p-aramid)	1.45	20	2.9	838	135	2.8	550	29	4
Vectran UM	2.37	22	2.7	880	106	2.4	400	27	0
Vectran HM	1.41	26	3.3	600	75	3.8	400	28	0
Dyneema SK 71	0.97	42	3.6	1400	121	3.5	150	16.5	0
Steel fiber	7.85	4	2.7	290	210	1.9	1600	-	0
Technora	1.39	25	3.3	503	70	4.1	500	25	2
Zylon AS	1.54	37	5.8	1150	180	3.5	650	68	2
Zylon HM	1.56	37	5.8	1720	270	2.5	650	68	0.6
Poly ester	1.38	9	1.1	125	15	25	260	17	0.4

PBO의 합성 및 중합법, 물성, 그리고 morphology에 관한 연구는 1979년에 보고되었고 합성 방법은 다음과 같다. Kubota와 Nakanish<sup>33)</sup>는 두 단계에 걸쳐 PBO를 제조하였는데 1단계는 bis(o-aminophenol)s와 방향족 diacid chlorides의 저온 용액 중축합을 통해 높은 분자량을 가지는 poly(o-hydroxyamide)s(PHAs)를 제조하였고, 2단계로 제조된 PHAs를 열에 의해 PBOs로 전환 시켰다.

Moyer<sup>34)</sup> 등은 방향족 dicarboxylic acid diphenyl ester와 bis(o-aminophenol)s를 고온 용융 중축합법에 의한 1단계로 과정으로 직접적으로 PBOs를 제조하는 방법을 제시하였으며, Iwakura 등<sup>35)</sup>은 polyphosphoric acid(PPA)를 사용한 bis(o-aminophenol)s와 방향족 dicarboxylic acid의 직접 용액 중축합에 의해 방향족 PBOs를 제조하였다.

또한 Ueda 등<sup>36)</sup>은 polyphosphoric acid 대신 phosphorous pentoxide나

methanesulfonic acid를 사용함으로써 PBO 새로운 합성법을 제시하였다.

Table 1. 4. Comparative Resistance to Chemicals of PBO and Kevlar<sup>32)</sup>

Chemical	Concentration (%)	Temperature (°C)	Time (hour)	Percent loss in Breaking Strength of Kevlar	Percent loss in breaking Strength of PBO
Water	100	100	100	1	17
Hydrochloric Acid	37	25	100	75	38
Nitric Acid	10	25	100	41-80**	84
Acetic Acid	100	25	100	2	1
Sulfuric Acid	70	25	100	21-40**	76
Ammounium Hydroxyde	28	25	100	0-10**	6
Sodium Hydroxide	40	25	100	0-10**	0.7
Sodium Chloride	10	121	100	41-80**	62
Sodium Hypochlorite*		25	100	41	48
Toluene	100	25	100	3	2
Xylene	100	25	100	2	5
Methylethylketone	100	25	100	3	9
Kerosine	100	25	100	5	4
Gasoline	100	25	100	4	0.1
Brake Fluid	100	121	100	6	2

\*Chlorox commercial solution

\*\*Data from Dupont

그러나 제조된 PBOs는 매우 강직한 폴리머의 구조적 특징을 갖고 있어서 너무 높은 열안정성으로 인해 용융되지 않으며 유기용제에 녹지 않고 황산 같은 일부 강산에만 용해되어 가공상의 어려움으로 인해 산업 현장에 적용시키는데 많은 애로 사항이 있다.<sup>37~42)</sup> 따라서 고분자의 성형 가공성을 향상시키기 위해서 아래와 같은 방법이 제시되고 있다.

- i) 극성이 작고 굴곡성이 큰 연결기의 도입(예: -CH<sub>2</sub>-, -O-, -S- 등)
- ii) meta 또는 ortho치환체의 도입
- iii) 분자 반복 단위의 규칙성 감소를 위한 copolymerization

iv) 안정하고, 부피가 큰 치환기 도입(예:  $\text{CH}_3^-$ ,  $\text{CF}_3^-$ ) 등을 도입함으로써 결정성 및 고분자 사슬의 패킹 밀도를 감소시켜 용융 유동성 및 용해도를 개선하는 방법 등을 제시하고 있다.<sup>42)</sup>

그러나 위에서 제시된 용해성 및 가공성을 향상시키기 위한 방법에도 불구하고 PBO 구조자체의 강직성으로 인한 가공상의 어려움 많은 것이 사실이다. 이에 많은 연구자들은 PBO의 전구체인 polyhydroxyamide(PHA)의 열적 고리화 반응을 통해 PBO로 전환시키는 방법이 이용되고 있다.<sup>43)</sup>

PHA는 내열성 및 기계적 성질이 우수하며, 열적 고리화 반응 과정에서 큰 흡열반응을 동반하면서 물을 생성하여 화재 발생 시 불꽃을 약화시켜 발화를 지연시킬 수 있고, PHA가 열적 고리화 반응 후 PBO로 전환되면 연소 시 열적으로 매우 안정한 자체 절연층을 형성하여 더 이상의 연소 진행을 억제하는 것으로 알려져 있다.<sup>46~47)</sup> 그러나 PHA 역시 PBO와 마찬가지로 방향족 폴리 아미드계 고분자로서 용매 특성이 좋지 않아 가공하기 어려운 단점을 가지고 있다. 많은 연구자들은 PHA가 가지고 있는 우수한 특성을 변화시키지 않고 PHA의 용매 특성 및 가공성을 향상시키기 위해 주 사슬의 구조 변화를 통해 가공성을 향상시키고자 하는 연구들을 진행하고 있다.

지금까지 발표된 PHAs에 대한 몇 가지 연구 결과를 예로 들면 Ryu 등<sup>49)</sup>은 PHA의 벤젠고리에 alkoxy/dimethylphenoxy 등의 큰 치환체를 도입하여 전구체의 결정화도를 낮추고 가공성, 용매 특성, 난연성 등을 향상시키기 위한 연구 보고를 통해 alkoxy 결사슬 길이가 증가할수록 고리화 반응이 높은 온도에서 일어남으로써 결사슬의 길이가 고리화 반응에 많은 영향을 준다고 보고하였다.

Hsiao 등<sup>50)</sup>은 가공성을 증가시키기 위해 주 사슬에 ether와 1,4-naphthalene 또는 2,6-naphthalene 그룹이 도입된 고분자량의 PHAs를 저온 용액 중축합 방법에 의해 제조하여 용매 특성이 크게 향상되고 flexible하고 tough한 필름을 얻었으며, 또한 PHAs는 열적 고리화 반응에 의해 PBO로 전환되면서 우수한 열 안정성과 높은 char 수득률을 보였다고 보고하였다. Negi 등<sup>51~52)</sup>은 가공성을 향상시키기 위한 방법으로 PBO 주 사슬에 벌키한 2,2-hexafluoroisopropylidene(6F) 그룹을 도입하여 용해도가 크게 향상 되었고, 열산화 안정성과 높은 유리 전이 온도(Tg)는 그대로 유지되었음을 보고하였다.

Liou<sup>53~55)</sup>는 고성능, 내열성 고분자를 제조하기 위해 주 사슬에 methyl기로 치환된 p-phenylene imide 단위가 도입된 여러 타입의 PHAs를 제조하였는데, 벌키하고 유연한 6F그룹이 포함된 PHAs의 경우 사슬 패킹 현상을 방해하고 자유 부피(free

volume)를 얻음으로써 6F를 포함하지 않는 PHAs에 비해 용해도가 크게 증가하였고, 질소 기류 하에서 800 °C 까지 측정된 TGA 분석 결과 제조된 PBOs는 500 °C까지는 무게 손실이 없었으며 char 수득률은 최고 68%로 매우 높은 값을 보였다. 또한 제조된 PBOs의 경우 유리 전이 온도가 poly(amide-imide)보다 약 50 °C 이상 높은 값을 보였다. Park 등<sup>56)</sup>은 triphenylamine을 갖는 bis(o-aminophenol)와 방향족 dicarboxyl acids로 저온 용액 중축합 방법에 의해 PBOs 전구체를 제조하였고, 열적 고리화 반응을 통해 새로운 방향족 PBOs를 얻었다. 이렇게 제조된 고분자량의 PBOs의 경우 m-cresol이나 chlorophenol 등의 유기용매에 잘 용해되었으며 triphenylamine 단위를 갖는 polyimide보다도 우수한 열 안정성과 높은 유리 전이 온도(Tg)을 보임으로써 가공성이 향상된 고성능 고분자로서의 산업 분야에 적용이 가능함을 보고하였다.

위에서 언급한 바와 같이 PHA는 그 자체로 고성능 섬유재료 뿐만 아니라 마이크로일렉트로닉스의 고집적 메모리나 산에 쓰이는 칩 코팅제인 광 가공절연체 (photopatternable insulating materials)로의 이용을 위한 연구도 이루어지고 있으며, 산 민감기가 결합된 페놀기를 포함하는 방향족 폴리아미드계에 최소량의 광 산발생제 (photoacid generator)를 혼합하여 감광성을 부여하는 연구도 진행되고 있다.

Baik 등<sup>57)</sup>은 PHA를 합성하여 용액 상태에서 전기방사(electrospinning)를 통해 PHA 나노웹을 제조하였으며 열처리를 거쳐 PBO 나노웹을 제조하였다. 이렇게 제조된 PBO 나노섬유 웹은 고성능 내열성 PBO나노 섬유로 제조 가능함을 보고하였으며 내열성과 내화학적, 기계적 성질이 우수한 PBO의 경우 전기방사법에 의해 얻어진 나노복합섬유는 고성능 필터 재료나 다공성 격막재로서도 우수한 성능을 갖을 수 있으며 고내열성이 요구되는 많은 분야에 사용이 가능하다.

### 1. 1. 3. 고분자재료의 난연성

고분자 재료는 각종 기기의 경량화 및 다기능화 추세에 맞추어 금속에서 엔지니어링 플라스틱 또는 고분자 alloy로의 변경이 이루어지면서 건축, 자동차, 전자 제품, 항공기 등의 다양한 분야에 이용되고 있지만 탄소, 수소, 산소 등으로 구성된 가연성 유기물질로서 일부 고분자를 제외하고는 자기 소화성이 없어 발화가 되면 화재로 인해 발생하는 인적 및 재산적 피해를 야기시킴으로서 이러한 피해를 최소화하기 위해서 고분자 재료의 난연성은 필수적으로 요구되어지고 있다.<sup>57)</sup>

국내에서는 소방시설 설치 유지 및 안전관리에 관한 법률에서 난연제 또는 방염제의 사용 대상 및 사용 기준에 관해 명시하고 있으며, 대통령령이 정하는 특정소방대상물에서 사용하는 실내장식물과 그외 대통령령이 정하는 방염대상 물품으로 제시되고 있다. 또한 전기용품의 경우도 화재 예방 규정을 전기용품안전관리법에 명시하고 있다. 최근 국내외적으로 화재에 대한 규제가 점차 엄격해지면서 난연규제는 KS, ASTM, JIS, CSA 등 각국의 일반적 규격은 물론이고, 차량제품, 전기전자용품, 선박용품 및 원전설비용품 규격 등 각종용도 규격에 의해서도 난연규제가 이루어지고 있어 고분자재료의 난연화는 점차 중요성을 더해 가고 있다.<sup>58)</sup>

난연재료 개발은 초기의 새로운 난연화 방법 및 난연제의 생산 등에 관해 주로 이루어었다면 최근에는 경제적인 관점과 환경 친화적 관점에서 난연제 및 난연재료에 대한 연구개발이 이루어지고 있다. 현재 사용되는 난연제 중 가장 광범위하게 사용되는 물질 중의 하나인 브롬계 난연제 등의 할로젠계 난연제는 환경 유해성 문제가 대두되어 EU를 중심으로 유해물질 사용 제한 지침(RoHS:The Restriction of Hazardous Substances in electrical and electronic equipment), 전기·전자 제품 폐기물 처리 지침(WEEE: Waste Electrical and Electronic Equipment)등과 같은 협약을 통해 환경적으로 유해한 화학제품으로 분류되어 사용이 제한 또는 금지되고 있다.<sup>59~61)</sup>

### 1. 1. 4. 고분자재료의 연소

고분자의 연소는 가연성 물질인 고분자 재료가 산소와 함께 집화원에 의해 열분해가 이루어지면서 가연성 기체가 발생하는데 이때 산소와 결합하여 산화반응에 의해 연속적인 연소가 이루어진다. 고분자는 유기화합물로서 발화(ignition)가 시작되면 자발적

으로 소화되지 않고 연쇄반응에 의해 계속적으로 연소가 진행되는 과정을 Fig.1. 3에 나타내었다.<sup>62)</sup>

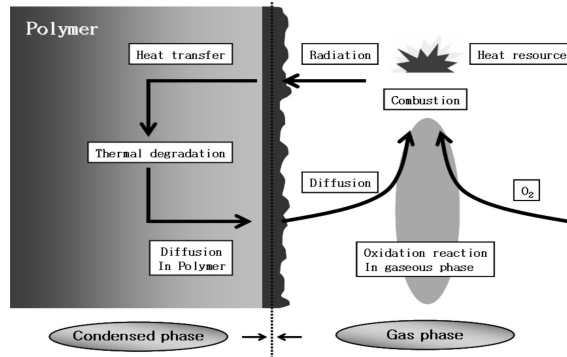


Fig. 1. 3. Polymer combustion process

고분자 연소 거동은 분자 차원의 미시적 관점에서 아래와 같은 5단계로 설명할 수 있다.<sup>61,63~64)</sup>

1단계) 가열(Heating)과정: 고분자의 온도 상승을 유발하지만 물리적인 변화는 수반되지 않는다.

2단계) 전이(Transition)과정: 고분자가 유리 전이 온도(Tg) 영역에서 흐름성의 유체나 고무상으로 변한다

3단계) 노화(Degradation)과정 : 고분자의 형태는 안정한 상태를 유지하지만 약한 결합들의 파괴되는 과정으로 색상 변화를 가져오며 불안정한 결합들의 존재 비율 및 불안정한 결합들이 갖는 분해 잠열이다. 흡열반응의 경우는 열을 흡수하여 고분자의 온도를 낮추고 발열반응은 온도 상승이 있다.

4단계) 분해(Decomposition) : 고분자의 결합 파괴로 인해 부피변화와 물리적인 성질의 저하 및 질량 감소가 일어난다.

5단계) 산화(Oxidation): 연소열 발생 및 기체상의 불꽃으로 나타난다.

Table 1. 5에 주요 고분자에 대한 연소열을 비롯한 기본 특성을 보였다. 고분자는 연소 시 분자내에 포함된 원소에 따라 각종 가스가 생성되는데 hallogen계 가스, HCN, CO, CO<sub>2</sub>, nitrogen계 가스, 유황계 가스, dioxine, furan 등이 대표적이라 할 수 있다. Table 1. 6에 한계 산소 지수(limiting oxygen index: LOI)와 연소열을 비교하였다. LOI란 산소와 질소의 혼합기체를 사용하여 플라스틱을 연소시킬 때의 필요한 산소 농도(V%)를 말하며, 산소 지수(OI)는 플라스틱류, 고무, 섬유 등 연소성을 상대적으로

표시하며 이 수치가 클수록 난연성이 크다고 할 수 있다. 한계 산소 지수가 19이하일 때를 가연성 영역, 20 이상일 때를 난연성 영역이라 한다. PVC의 경우 LOI 값이 45로 난연성이 가장 우수한데 이것은 공기 중의 산소 농도가 45%이하로 줄어들면 열원이 제거 된 후 연소 상태를 지속할 수 없음을 의미한다.<sup>66~67)</sup>

그러나 PVC는 높은 난연성에도 불구하고 연소 시 다량의 HCl, Cl<sub>2</sub>와 같은 가스등의 방출로 인해 건축자재 등의 사용에 한계가 있어 다른 고분자재료로 대체 중에 있다.

Table 1. 5. Pyrolysis & Combustion products of Polymers<sup>63)</sup>

Classification		PE	PP	PS	Nylon 6	PVC	PTFE
Specific heat(cal/g°C)		0.55	0.46	0.32	0.38	0.2~0.28	0.25
Thermal conductivity (10 <sup>-4</sup> cal/sec cm <sup>2</sup> )		8.0~10.0	2.8	1.9~3.3	5.9	3.7~7.0	6.0
Melting temp(°C)		105	176	92(Ts)	225	219	327
Decomposition temp(°C)		335~450	328~410	300~400	310~380	200~300	508~538
Combustion temp(°C)		350	0	495	424	>530	>530
Ignition temp(°C)		340	570	370	420	>530	500~600
Combustion heat(cal/g)		11,367	10,905	10,393	7,357	4,274	1,590
Flame spread velocity (in/min)	in Air	0.014		0.032		non-combustible	
	258 mmHg	0.25		0.80		0.10	
Pyrolysis products		Olefin Parafin Cyclic	Olefin Parafin Cyclic	SM Dimer Trimer	Amine CO CO <sub>2</sub>	HCl aromatic	
Combustion products		CO, CO <sub>2</sub>	CO, CO <sub>2</sub>	CO, CO <sub>2</sub>	CO, CO <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , Amine HCN	HCl, CO, CO <sub>2</sub>	
Surface rate of spread (in/min)		0.3~1.2	0.7~1.6	0.5~2.5	self-extinguish ability	self-extinguish ability	non-combustible

Table 1. 6. LOI and Heat of Combustion<sup>63)</sup>

Polymer	LOI	Heat of Combustion(cal/g)	Note
ABS	18.8	9,486	<b>Flame retardancy</b> <b>PET: LOI 27</b>
Kevlar	28.0	6,410	
Nylon	24.3	7,357	
PC	24.9	7,395	
PE	17.4	11,367	
<b>PET</b>	<b>20.6</b>	<b>5,745</b>	
PMMA	17.3	6,383	
PP	17.4	10,905	
PS	17.8	10,393	
PTFE	95.0	1,590	
<b>PVC</b>	<b>45.0</b>	<b>4,274</b>	Non-combustible <b>Excellent flame retardancy</b>

### 1. 1. 5. 고분자 나노복합재료 (Polymer Nanocomposite)

최근 신소재로서 각광받는 분야 중 나노크기(nanoscale) 물질을 다루는 극미세 영역인 나노과학(nano science)과 나노재료(nanomaterials)분야는 매우 빠른 속도로 발전하고 있으며 차세대 기술혁신을 주도하며 특수한 기능과 특징을 갖는 재료를 창조하고 있다.<sup>68)</sup> 나노복합재료 제조 시 소량의 점토(clay)를 사용함으로써 기존 고분자 소재가 갖는 한계를 극복하며 내충격성, 인성, 및 투명성 손상 없이 기계적 강도 증가, 난연성 증대, 내마모성, 고온 안정성, 차단특성(barrier property)등의 물성이 대폭 향상된 나노기술과 고분자로 대표되는 유기 재료가 결합되어 탄생된 차세대 신소재이다.<sup>69~70)</sup>

고분자 나노복합체(polymer nanocomposite)는 유기 매트릭스인 고분자에 나노복합재료의 특성을 결정짓는 나노크기( $10^{-9}$ m, 또는 10Å)의 무기 충전제(filler)가 균일하게 분산되어 있는 복합재료를 의미한다. 무기 충전제는 삼차원적인 구조 중 충전된 입자의 방향이 적어도 어느 한 방향으로 나노 크기로 충전되어도 고분자의 물성을 크게 변화시킬 수 있다. 또한 나노복합재료는 충전된 입자의 얼마나 많은 방향이 나노 크기의 범위로 존재하는지에 따라 세 가지로 분류할 수 있다. 첫 번째는 졸-겔법에 의한 유기-무기 나노복합재료(구형의 iso-dimentional 나노입자와 반도체 나노클러스터)이다. 두 번째



는 나노 튜브(nano tube)나 위스커(whisker)와 같이 두 방향은 나노크기의 범위이고, 한 방향은 나노크기보다 상대적으로 큰 범위에서 형성된다. 세 번째는 고분자-점토 나노복합재료로서 주로 연구되는 한쪽 방향만이 나노 크기인 것으로 충전제의 크기가 수백에서 수천 나노메타 크기 두께를 가진 하나의 시트(sheet)를 형성하여 존재하는 형태이다.<sup>68,71~72)</sup> 중형비가 큰 실리케이트 판상구조를 갖는 점토(clay)를 이용한 나노복합재료의 경우 다른 나노복합재료와 달리 충전제와 고분자간의 접촉 면적이 넓어져 충전 효과가 기존 복합재료에 비해 훨씬 커지므로 적은 양의 점토를 사용하여 toughness를 저하시키지 않으면서도 높은 인장강도, 인장 모듈러스, 치수안정성, 내열성, 기체투과성, 난연성 등을 크게 향상시킬 수 있다. 소량의 점토를 첨가함으로써 물성 변화를 볼 수 있는 예로 Fig. 1. 4에 폴리프로필렌 나노복합재료의 열방출속도(HRR: heat release rate)을 측정한 값을 보였는데 점토 함량이 커질수록 HRR 값이 현저히 감소함을 볼 수 있다.<sup>73~74)</sup>

Fig. 1. 5에는 소량의 점토를 첨가함으로써 diffusion되는 기체가 박리된 점토층을 통과할 때 tortuosity가 커져 diffusion되는 시간이 길어져 기체투과성이 감소되는 경로에 대한 모델을 보였다.<sup>75~76)</sup>

고분자 층상 실리케이트 나노복합재료(polymer/layered silicate nanocomposite, PLSNs)에 대한 개념은 1961년 초에 Blumstein이 MMT(montmorillonite)clay 안에 삽입된 비닐계 단량체의 중합을 관찰한 논문에서 처음 발표되었으며<sup>68)</sup> 점토를 이용한 고분자 나노복합재료 연구는 세계 최초로 1987년 일본의 Toyota사의 연구진들에 의해 나일론 단량체를 실리케이트 층 사이로 삽입시키고 층간 중합을 통해 실리케이트 층간 거리가 100Å 이상 증가하는 박리 현상이 보고된 이후, 층상 실리케이트를 이용한 유기-무기 나노복합재료에 관한 연구가 활발히 진행되어 polycarprolacton(Nylon), polyimide, Polyaniline, polyurethane(PU), polypropylene(PP), Polybenzoxazole(PBO)등을 포함하는 다양한 시스템으로 확장되어 왔다. 또한 Toyota 연구진은 극히 제한된 중합법의 한계를 극복하기 위해 1997년에 용융 상태의 고분자쇄를 clay 실리케이트층 사이에 삽입시켜 기계적 혼합에 의해 clay 시트를 분산시키는 컴파운딩 방법으로 폴리프로필렌 박리형 나노복합재료(exfoliated nanocomposites) 제조법을 발표하였다.<sup>77~87)</sup>

최근 국내에서도 나노복합재료와, 고분자 나노복합재료의 제조 시 첨가되는 층상실리케이트 개발에 관한 연구가 진행 중이지만 아직까지는 대부분 일본이나 미국에서 수입하고 있는 실정이다. 한편 응용면에서 일본의 Toyota 자동차는 세계 최초로 나노복합재료를 이용하여 자동차 엔진룸의 타이밍 벨트 커버 등 엔진부품을 개발하였다.<sup>88)</sup> 또

한 나노복합재료의 경우 가스차단성이 매우 우수하여 food packing용 film으로서 적용이 가능하며, 금속의 부식 방지를 위한 고분자 나노복합재료에 대한 응용 등이 연구되고 있으며<sup>68,89)</sup> 캐나다 Owatta 대학과 프랑스, 스페인 등에서는 PEO/clay 복합체를 기반으로 한 2차 전지용 고상 전해질 개발에서 많은 성과를 거두었으며 미국 DuPont과 IBM에서는 유기 chromophore를 팽윤성 실리케이트에 흡착시켜 2차 비선형 광학 소자를 얻고자하는 연구 등이 시도되면서<sup>90)</sup> 층상 실리케이트를 이용한 고분자 나노복합재료는 우수한 물질을 만들 수 있다는 점에서 앞으로의 복합체 분야 및 시장에 상당한 영향력을 미치는 핵심 기술이다.<sup>67~90)</sup>

나노복합재료 제조 시 소량의 점토를 첨가함으로써 우수한 물질을 만들 수 있다는 점에서 앞으로의 복합체 분야 및 시장에 상당한 영향력을 미치는 핵심 기술로서 자리하고 있다.<sup>11~32)</sup>

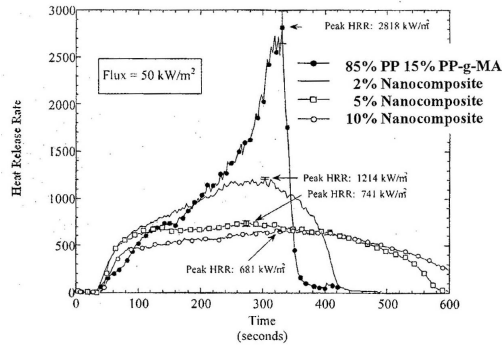


Fig. 1. 4. Comparison of the heat release rate (HRR) plots for silicate.

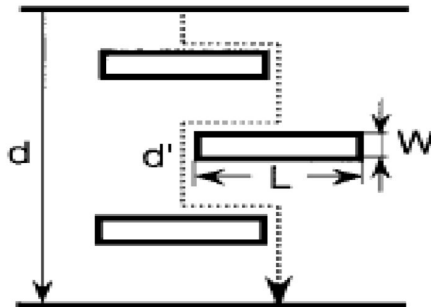


Fig. 1. 5. A model for the path of a diffusing gas through polyimide/clay nanocomposite.<sup>76)</sup>

### 1. 1. 6. 층상 실리케이트 (Layered Silicate)의 구조 및 유기화

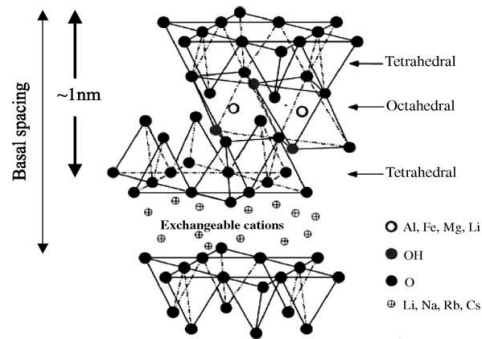


Fig. 1. 6. Structure of 2:1 phyllosilicates(layered silicate).

Fig. 1. 6.에 층상실리케이트의 기본구조를 보였다. 층상 실리케이트는 실리콘, 알루미늄, 마그네슘, 산소 등의 성분으로 구성된 판상의 실리케이트가 층층이 쌓여 이루어진 친수성의 성질을 가지는 무기화합물이다. 기본 구조는 두 개의 tetrahedral sheet와 한 개의 octahedral sheet 조합으로 이루어져있다. 나노복합재료 연구에 대표적인 중심 소재로 활용되는 2:1 층상 실리케이트는 각 층의 성분 및 비, 구조에 따라 montmorillonite, hectorite, asponite, kaolinite, vermiculite, mica, illite, talc 등 다양한 종류가 있는데 고분자 복합체 제조에 주로 쓰이는 물질은 montmorillonite(MMT)이다. MMT는 자연계에서 흔히 존재하는 점토광물 중 smectic 계열로서 탁월한 interaction 성향으로 나노복합재료 연구의 중심 소재로 활용되고 있다. MMT는 각 층의 두께 (thickness, D)는 약 1 nm, 길이 (length, L)는 30~1,000 nm이고 층 사이의 간격 (gallery)은 약 0.2 nm 되는 구조로서 층의 aspect ratio (L/D)는 수십 내지 수백 정도가 된다. MMT 층상 실리케이트는 octahedral 층의  $Al^{3+}$  이온 대신에  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  이온이, tetrahedral 층에서는  $Si^{4+}$  이온 대신에 등방치환 (isomorphous substitution)된 구조로서 전체적으로 음전하를 띄고 있으며 이때 치환된 정도에 따라 MMT의 순수 전하량은 달라진다. 또한 층상 실리케이트는 표면에 많은 양의 극성기가 존재하여 친수성이 매우 커서 층간에는 항상 물 분자가 존재하며 층과 층 사이에는 Van Der Waals 힘이 형성된다.<sup>90~93)</sup>

MMT는 층간 상호작용이 강하여 충전제로 사용하면 소수성의 고분자 matrix에 micro size로 분산하게 되므로 이를 개선하기 위해서 점토를 적절한 화학 처리 방법을 이용

하여 유기 처리하면 친유성으로 전환시킬 수 있다. 친수성인  $\text{Na}^+$ -montmorillonite는 물에 의해 팽윤이 가능하고 1차, 2차, 3차, 4차 alkylammonium 양이온으로 유기화 공정을 거치면 양이온의 head group과 친유성 tail group을 갖는 유기화된 몬모릴로나이트(organo-montmorillonite)로 전환된다. 양이온을 가지는 head 그룹은 실리케이트 층간에 존재하는  $\text{Na}^+$ 이온을 교환하며 친유성의 tail 그룹은 유기물과의 상호작용을 증대시켜 층간 거리를 증가시켜 유기물의 층간 침투를 용이하게 한다. Fig. 1. 7에 층간에 존재하는 alkylammonium의 세 가지 형태인 lateral monolayer, lateral bilayer, paraffin-type bilayer를 보였다. 이러한 구조는 alkylammonium양과 양이온 교환능력(CEC: cation exchange capacity)이 증가 할수록 lateral layer에서 paraffin-type bilayer로 전이된다. 또한 alkyl chain 길이가 길수록 층간 거리(d-spacing)가 증가하게 된다. Fig. 1. 8에 보인 것처럼 고분자/층상실리케이트 나노복합재료는 크게 삽입형 구조(intercalated structure), 응집형(flocculated), 그리고 박리형 구조(exfoliated structure)로 구분된다. 삽입형(intercalated) 나노복합재료는 실리케이트 층간 거리는 그대로 유지하고 있으나, 고분자 사슬이 층간 사이로 삽입된 결과로 층간 간격이 증가한 구조이다. 박리형(exfoliated) 나노복합재료는 실리케이트 sheet가 고분자 matrix내에서 층간 규칙성을 잃어버리고 나노 스케일로 완전 분리되어 분산된 구조이다.

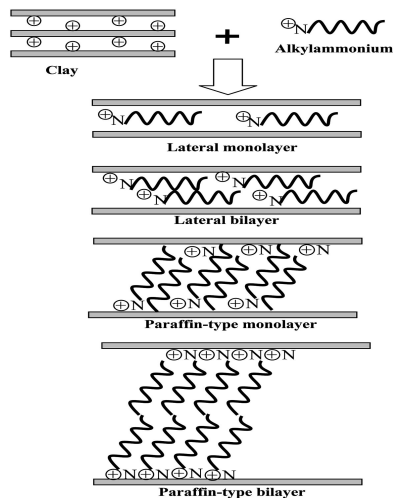


Fig. 1. 7. Schematic presenting structures alkylammoniums in the basal spacing of clays.<sup>94)</sup>

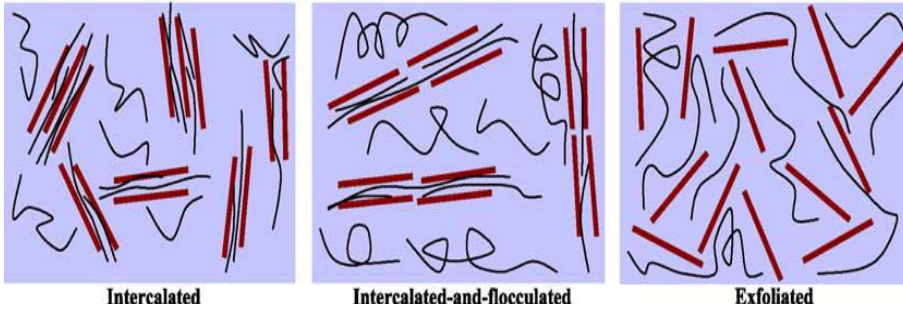
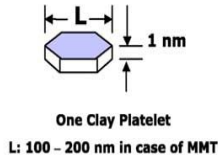


Fig.1. 8. Schematically illustration of three different types of thermodynamically achievable polymer/layered silicate nanocomposites.<sup>95)</sup>

### 1. 1. 7. 고분자 나노복합재료 제조 방법

고분자 나노복합재료 제조는 중합법(in-situ polymerization), 용액법(solution blending), 용융법(melt blending)의 3가지로 크게 구분할 수 있다.<sup>96~101)</sup> 중합법(in-situ polymerization)은 먼저 고분자 단량체를 유기화된 층상 실리케이트 층 사이로 삽입시킨 후 점토 층간에서 중합을 유도하는 방법으로, 저분자량의 단량체를 층상 실리케이트 층간에 삽입시켜 쉽게 박리가 일어나 층상 실리케이트의 분산이 가능한 장점이 있지만 사용 가능한 단량체가 한정되어 있고 제조 공정이 다소 복잡한 단점이 있다. 이 방법으로 제조되는 고분자 나노복합재료로는 Nylon, polycarprolacton, epoxy와 같은 고분자에 적용된다. 용액법 (solution blending)은 DMF와 같은 극성 용매를 이용하는 것으로 층상 실리케이트를 용매에 분산시키고, 고분자를 용매에 용해시킨 용액에 첨가하여 층상 실리케이트 층 사이에 삽입시키고 이를 분산시키는 기술이다. 용액법의 장점은 극성이 낮은 고분자를 삽입형 나노복합재료로 만들 수 있다는 점이며, 단점으로는 상업적인 면에서 유기용매의 사용이 많아져서 환경 친화적이지 못하며 경제적으로도 좋지 못해 크게 환영을 받지 못하고 있다. 또한 고분자량의 고분자를 층 사이로 삽입시키기가 어렵고 최종 제품을 얻기 위해서는 고형분을 용매와 분리시켜야 하는 단점

이 있다. 용융법 (melt blending)은 용매를 사용하지 않는 방법으로서 용융 상태의 고분자와 층상 실리케이트를 혼합하여 제조하는 방법이다. 용융법의 장점은 첫 번째는 기존의 가공 방법을 그대로 사용할 수 있어 상업적인 면에서 가장 바람직하고, 두 번째는 유기 용매를 사용하지 않으므로 용액법에 비해 친환경적인 점이다. 용융법 (melt blending)은 삽입형(intercalated) 뿐만 아니라 박리형 (exfoliated)의 나노복합재료를 형성할 수 있고, 강한 극성의 Nylon에서부터 낮은 극성은 PS까지 적용이 가능하다. 단점으로는 고분자 물질을 고점도의 용융체 상태로 층간 삽입시키기가 매우 어렵다는 점이다. 용융법에 사용할 수 있는 고분자는 내열성이 상대적으로 우수하고 흐름성이 있는 폴리에틸렌(PE, PP) 고분자가 주요 사용되고 있다. 용융법의 핵심은 실리케이트 층과 고분자 수지 간의 상용성으로 인해 초기 단량체와 같은 저분자량에 국한되었지만, 코넬 대학의 Gaannelis 교수팀에 의해 폴리 스티렌 용융체가 직접 삽입이 가능함을 보고 하였으며, 이 후 maleic anhydride와 같은 상용화제나 관능성기를 갖는 고분자를 실리케이트 층간에 침투시켜 확장된 층간 사이로 고분자 수지가 쉽게 침투하는 박리 메커니즘을 고안하게 되었다. 최근 고분자 나노복합재료에 관한 연구는 수용성 고분자-점토 나노복합체, 열성 고분자 복합재료 제조, 생분해성 고분자를 이용한 복합재료 제조, 연료전지용 전해질 막(proton exchange membrane)내 pattern 유도 물질 응용 등이다. 특히 내열성이 요구되는 분야에서의 고분자-점토 나노복합재료의 응용 분야는 최근 우수한 물성의 내열성 고분자 재료가 요구가 크게 증가하고 있어 많은 주목을 받고 있다.<sup>102~105)</sup> Lyu등<sup>106)</sup>은 PI 나노복합재료 제조 시 3wt% 미만의 유기점토(OMMT)를 사용하여 삽입형과 박리형 폴리이미드 나노복합재료를 제조하였는데 순수한 폴리이미드와 비교한 박리형의 나노복합재료 경우 기계적 물성이 우수할 뿐만 아니라, MMT 양이 증가함에 따라 기계적 물성이 증가하였다고 보고하였다. PBO 또한 폴리이미드와 유사한 물성을 갖는 헤테로 고리 내열성 고분자로서 높은 열 안정성, 우수한 기계적 강도 및 내화화성을 갖고 있어 극한 물성이 요구되는 우주항공분야의 첨단복합재료 등으로 사용되고 있다. 또한 PBO는 PI와 달리 주 사슬에 carboxyl group을 갖고 있지 않아서 PI에 비해 낮은 수분 흡수율과 유전상수 값을 갖는다. Hsu<sup>132)</sup> 등은 PBO-clay 나노복합재료에 관한 연구에서 Na<sup>+</sup>-montmorillonite를 dodecylamine salt로 이온교환반응을 통해 OMMT를 합성하였으며, 먼저 합성된 PBO 전구체인 PHA에 OMMT를 첨가하여 삽입형의 PBO/OMMT 나노복합재료를 제조하였다. 제조된 나노복합재료는 유기점토의 함량이 증가함에 따라 열팽창계수가 최대 10%이상 감소하였고, 유리 전이 온도(Tg)와 열안정성이 크게 상승하였음을 보고하였다.

### 1. 1. 8. 연구 내용 및 목적

서론에서 언급한 바와 같이 PBO는 강직한 구조적 특성으로 인해 높은 용융점과 유리전이온도 갖고 있어서 용해도 및 가공성에 대한 한계로 산업현장에 적용하는데 많은 제약이 있다. 따라서 대부분의 PBO는 PHA상태에서 가공한 다음 열적 고리화 반응을 거쳐 PBO로 전환시키고 있다. 그러나 PHA 역시 견고한 구조로서 용매 특성의 한계로 가공성이 제한되어 있기 때문에 이를 개선하기 위해 PHA의 구조적 변화를 통해 가공성을 향상시키기 위한 많은 연구들이 진행되고 있다. 이러한 구조 변화는 낮은 유리전이 온도와 결정화 온도를 낮출 뿐 아니라 용해도를 크게 향상시키며, 기타 다른 가공 특성들을 향상시키는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 PHA가 갖는 문제점들을 해결하기 위한 일환으로 여러 series의 중합 및 공중합 PHAs를 합성하였으며 열적 고리화 반응에 의해 PBOs로 전환시켰다. 또한, 이들 중 선택된 PHA로 나노복합재료를 제조하였다. 본 연구에서 제조된 PHAs는 다음과 같은 방법으로 합성하였다.

첫 번째 series는 3,3'-dihydroxybenzidine과 2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluorpane을 포함하는 두 타입의 bis(o-aminophenol)s을 ether 그룹을 갖는 다양한 구조의 dicarboxylic acid chlorides와 isophthaloyl chloride를 저온 용액중축합 반응에 의해 PHAs 공중합체를 합성하였다. 합성된 PHAs가 열적 고리화 반응에 통한 PBOs로 전환을 확인하였다. 또한 중합 전구체들의 열분해에 대한 kinetics 연구는 동적 TGA 실험을 통하여 Ozawa 식을 이용하였으며 전환율에 대하여  $\log\beta$ 와  $1/T$ 의 관계를 도출하여 기울기로부터 각 전환율에서 활성화 에너지를 구하였다.

두 번째 series는 o-, m- 및 p-phenylene 단위로 연결된 diimide diacid를 3,3'-dihydroxybenzidine과 2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane을 포함하는 두 타입의 bis(o-aminophenol)s와 직접 중축합법을 통해 PHAs를 합성하였고, 이들의 합성 확인과 용해도 및 열적 특성들을 조사하였으며, 열적 고리화 반응에 의해 전환된 PBOs의 특성들 또한 조사하여 도입된 diimide 이성질체의 구조에 따른 상관관계를 조사하였다.

세 번째 series는 3,3'-dihydroxybenzidine과 poly(ethylene glycol)methyl ether(M-TPC) pendant groups을 갖는 diacid chloride 또는 terephthaloyl chloride와의 저온 용액 중합을 이용해 PHAs 중합 및 공중합체를 합성하였다. 중합 및 공중합 전구체들은 필름으로 제조되었으며 UTM을 이용하여 기계적 특성 조사와 LOI를 통한 난연 특성 조사 및 SEM 관찰을 통해 모폴로지를 조사하였다. 또한 제조된 PHAs 중 선택된

PHA(CP-5)를 이용해 나노복합재료를 제조하였다. 나노복합재료에 제조에 사용된 두 종류의 유기 점토 중 OMMT는  $\text{Na}^+$ -MMT(Kunipia F)와 dodecylamine과의 양이온 교환반응을 통해 직접 합성하였고, 또 다른 유기 점토인 Cloisite 20A(southern. co)를 사용하여 유기 점토별 함량을 각각 1~4wt% 달리하여 나노복합재료를 제조하였다. 유기 점토함량에 따른 XRD의 결정성 피크 존재유무와 SEM 분석을 통해 유기점토의 뭉침과 크기 정도로 따른 고분자 matrix에 분산된 분산 정도를 예측하였다. 또한 제조된 나노복합재료에서 유기 점토에 분산된 점토의 분산정도에 따른 삼입형 또는 박리형 인지를 확인하기 위해 TEM을 이용하여 모폴로지를 관찰하였다. TGA, UTM, LOI 및  $\text{O}_2$  투과성 시험을 통해 나노복합재료의 열적 특성, 기계적 특성, 난연성 및 산소 투과능력 등을 조사하였으며, CP-5와의 물성을 비교하고 유기점토함량에 따른 배합, 구조에 따른 물성 관계를 알아보려고 하였다.



# 제 1 장 폴리벤즈옥사졸 공중합 전구체 합성 및 특성

## 1. 2. 실험

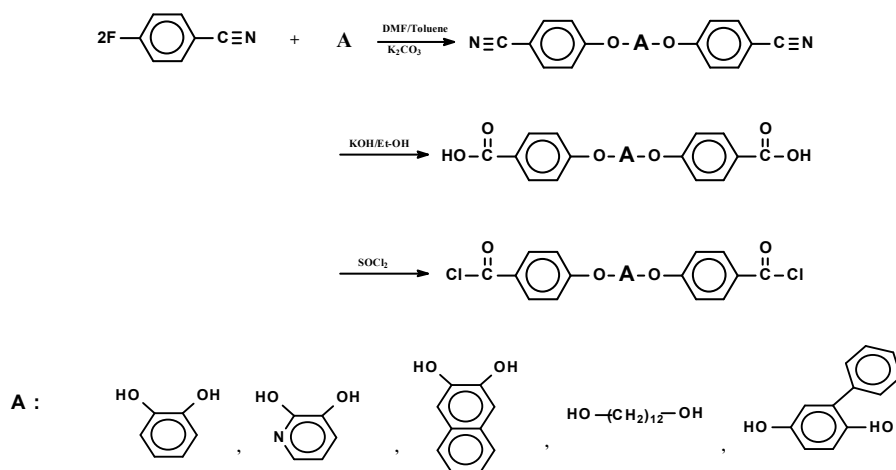
### 1. 2. 1. 시약 및 재료

본 연구에서 사용된 isophthaloyl chloride(IPC), catechol, phenyl hydroquinone은 Aldrich사 제품을 승화 정제하여 사용하였으며, 2,3-dihydroxynaphthalene, 2,3-dihydroxypyridine, dodecane은 Aldrich사 제품을 정제 없이 그대로 사용하였다.

3,3'-dihydroxybenzidine과 2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane은 TCI사 제품을 정제 없이 그대로 사용하였다. CaCl<sub>2</sub>는 Junsei 사의 제품을 48시간 동안 진공 건조하여 사용하였다. Toluene은 sodium과 2시간 동안 교반시킨 후 증류하여 사용하였고 N,N'-dimethylformamide(DMF)와, N,N'-dimethylacetamide(DMAc)는 건조된 MgSO<sub>4</sub>를 넣고 24시간 동안 교반시킨 후 감압 증류하여 사용하였다.

### 1. 2. 2. 단위체 합성

본 연구에서 사용된 단위체인 합성은 기존 연구에서 보고된 Hsiao<sup>107)</sup>의 합성방법을 수정하여 사용하였고, Scheme 1.1에 합성 경로를 나타내었다.



Scheme 1. 1 Synthesis of monomers

## 1) 4,4'-(2,3-pyridinedioxy)dibenzonitrile의 합성

반응기에 2,3-dihydroxypyridine 2.00 g(0.0180 mol)을 넣고 DMF/toluene=5/5(v/v) 60 mL에 용해시킨 후, 이 용액에 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 14.50 g(0.1051 mol)을 첨가하여 시간동안 교반시켰다. 교반시킨 후 140 °C에서 Dean-Stark trap을 이용하여 toluene을 제거한 다음, *p*-fluorobenzonitrile 13.10 g(0.1082 mol)을 첨가하여 150 °C에서 6일 동안 환류시켰다. 반응이 끝난 후 반응물을 차가운 증류수 250 mL에 떨어뜨려 갈색의 침전물을 얻었고, 침전물을 증류수로 수차례 세척하여 미 반응물을 제거하였다. 이렇게 얻어진 생성물은 80 °C 진공건조기에서 12시간 건조시킨 후 메탄올을 이용하여 재결정하였고, 재결정된 생성물은 다시 80 °C에서 12시간 동안 건조시켜 최종 생성물을 얻었다. 합성한 화합물의 확인은 FT-IR과 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼으로 확인하였으며, 이들을 각각 Fig. 1. 9에 나타내었다. 이때의 수득률은 86%였고, 녹는점은 172~175 °C이었다.

FT-IR spectrum (KBr) :

2229 cm<sup>-1</sup>(C≡N, stretching)

1450~1600 cm<sup>-1</sup>(aromatic C=C)

1259 cm<sup>-1</sup>(C-O-C, stretching)

<sup>1</sup>H-NMR spectrum (CDCl<sub>3</sub>):

δ 6.42~6.44 ppm(m, H<sub>b</sub>, 1H)

δ 7.14~7.17 ppm(m, H<sub>d</sub>, 2H)

δ 7.24~7.30 ppm(m, H<sub>e</sub>, 2H)

δ 7.56~7.66 ppm(m, H<sub>f</sub>, H<sub>a</sub>, H<sub>c</sub>, 4H)

δ 7.68~7.86 ppm(d, H<sub>a</sub>, 2H)

## 2) 4,4'-(2,3-pyridinedioxy)dibenzoic acid의 합성

반응기에 4,4'-(2,3-dihydroxypyridine)dibenzonitrile 2.01 g (6.3879 mmol)을 넣은 후

ethanol 60 mL를 넣어 완전히 녹였다. KOH 35.80 g(0.6380 mol)을 에탄올/물=1/1(v/v)의 용매 16 mL에 용해시킨 후, 4,4'-(2,3-dihydroxypyridine)dibenzonitrile 2.01 g(6.387 mmol)용액과 함께 80 °C에서 20시간 동안 환류 시켰다. 반응이 끝난 후 반응물을 여과하여 얻은 여액에 HCl/H<sub>2</sub>O물=1/1(v/v) 용액을 첨가하여 침전물을 얻었다. 얻어진 침전물은 증류수로 수회 세척하여 80 °C 진공건조기에서 12시간 건조시켰다. 재결정은 0.05M NaOH 수용액으로 하였다. 합성한 화합물의 확인은 FT-IR과 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼으로 확인하였으며, 이들을 각각 Fig. 1. 10에 나타내었다. 그리고 화합물의 수득률은 88%였고, 녹는점은 300 °C 이상이었다.

FT-IR spectrum (KBr) :

2450~3150 cm<sup>-1</sup>(O-H, stretching)  
1700 cm<sup>-1</sup>(C=O, stretching)  
1420~1610 cm<sup>-1</sup>(aromatic C=C)  
1220~1265 cm<sup>-1</sup>(C-O-C, stretching)

<sup>1</sup>H-NMR spectrum (CDCl<sub>3</sub>) :

δ 6.39~6.44 ppm(t, H<sub>d</sub>, 1H)  
δ 6.99~7.06 ppm(t, H<sub>f</sub>, 2H)  
δ 7.49~7.52 ppm(m, H<sub>e</sub>, 1H)  
δ 7.57~7.60 ppm(d, H<sub>g</sub>, 2H)  
δ 7.67~7.70 ppm(d, H<sub>c</sub>, 1H)  
δ 7.86~7.92 ppm(d, H<sub>f</sub>, 2H)  
δ 8.04~8.07 ppm(d, H<sub>b</sub>, 2H)  
δ 12.94 ppm(s, H<sub>a</sub>, 2H)

### 3) 4,4'-(2,3-pyridinedioxy)dibenzoic acid chloride의 합성

4,4'-(2,3-pyridinedioxy)dibenzoic acid 0.50 g(1.4242 mmol)을 SOCl<sub>2</sub> 3.52 mL에 2시간

30분 동안 환류 시킨 후, 감압 증류하여 과량의  $\text{SOCl}_2$ 를 제거하여 최종 생성물을 얻었다.

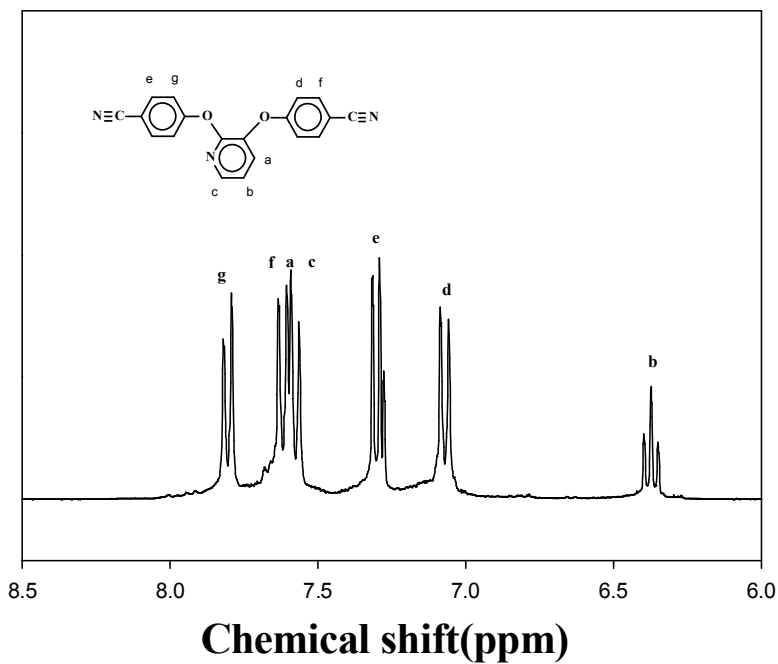
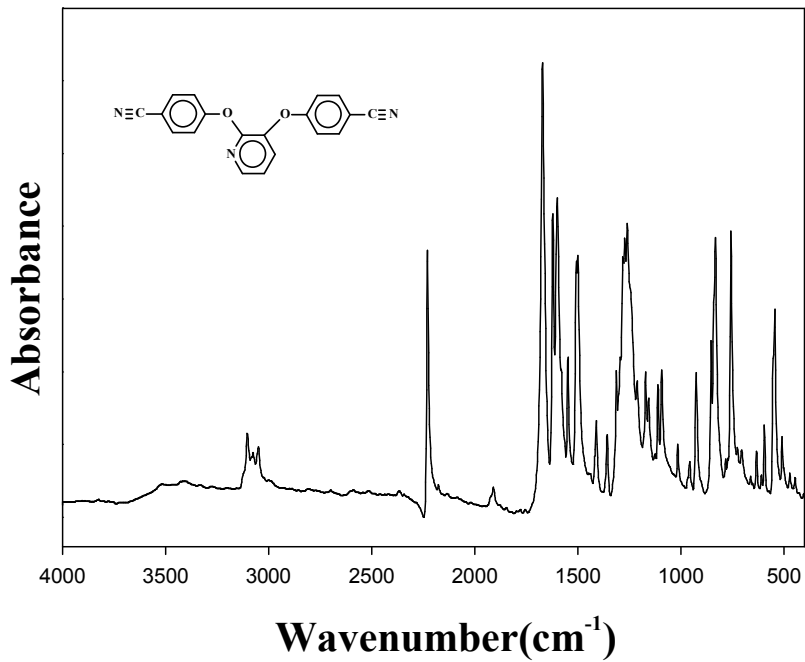


Fig. 1. 9. FT-IR spectrum(KBr) &  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of 4,4'-(2,3-pyridinedioxy)dibenzonitrile( $\text{CDCl}_3$ ).

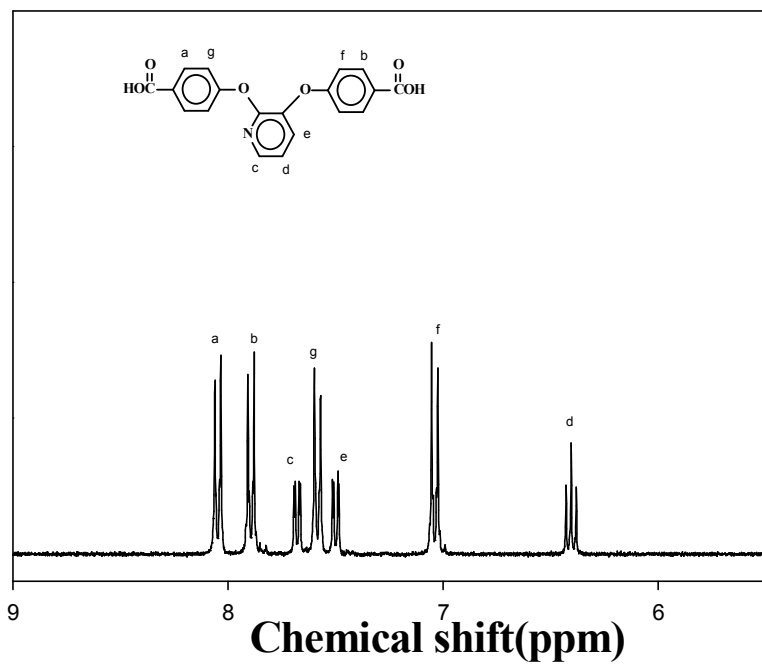
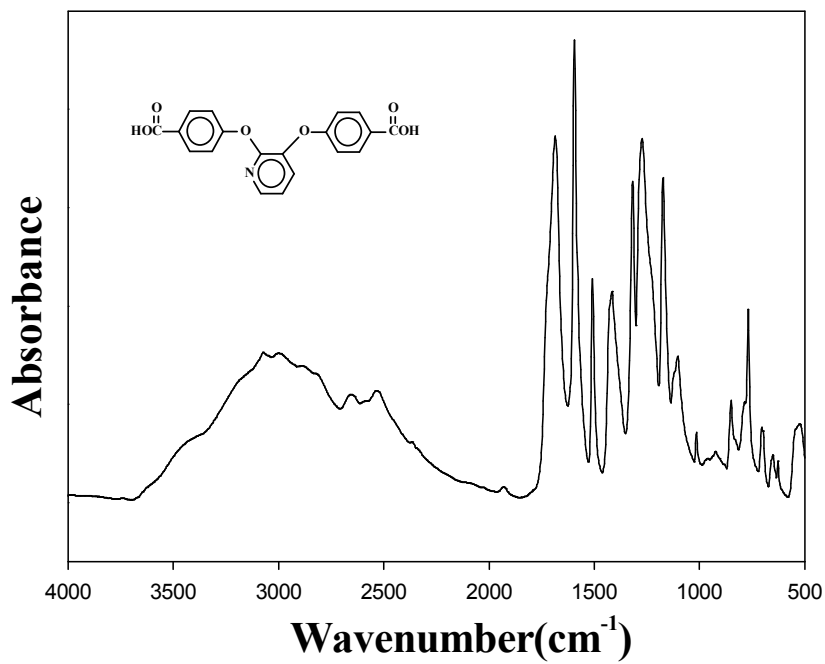


Fig. 1. 10. FT-IR spectrum(KBr) &  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of 4,4'-(2,3-pyridinedioxy)dibenzoic acid(DMSO- $\text{d}_6$ ).

### 1. 2. 3. 공중합 전구체의 합성

본 연구에서 중합한 PBO 전구체인 polyhydroxyamides(PHAs)의 합성경로는 Scheme 1. 2에 나타내었고, 저온 중축합을 이용하여 다음과 같은 방법으로 중합하였다. 공중합 전구체들 중 대표적으로 PHA 2의 합성 방법을 살펴보면 다음과 같다. 먼저 아르곤 분위기 하에서 3구 반응기에  $\text{CaCl}_2$  0.40 g(3.6042 mmol)을 DMAc 3.0 mL와 함께 완전히 용해시켰다. 다음으로 반응기에 3,3'-dihydroxybenzidine 0.7104 g(3.2852 mmol)을 넣은 후, DMAc 2 mL를 첨가하여 완전히 용해시켰다. 용해시킨 용액에 isophthaloyl chloride 0.3334 g(1.6426 mmol)과 4,4'-(2,3-pyridinedioxy)dibenzoic acid chloride 0.6376 g(1.6426 mmol)을 첨가하여 ice bath하에서 4시간 동안 반응시킨 다음, 다시 상온에서 24시간 반응시켰다. 반응이 끝난 후 생성물을 메탄올에 서서히 떨어뜨려 침상의 침전물을 얻었고, 이 침전물을 메탄올과 물로 수회 세척한 후, 60 °C 진공 건조기에 서 24시간 동안 건조하였다. 건조된 중합체는 다시 Soxhlet 장치를 이용하여 1주일 동안 환류시켜 잔류용매 및 저분자화합물을 제거하였고, 80 °C 진공 건조기에서 24시간 건조하여 최종 생성물을 얻었다. 이 때, 공중합 전구체의 수득률은 81%였다. 합성한 공중합 전구체들은 FT-IR과  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼을 이용하여 구조를 확인하였다.

3,3'-dihydroxybenzidine을 이용한 공중합 전구체인 PHA 2의 FT-IR과  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼을 Fig. 1. 11에 나타내었고, 2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane을 이용한 공중합 전구체인 6F-PHA 1의 스펙트럼을 Fig. 1. 12에 나타내었다.

편의상 3,3'-dihydroxybenzidine에 isophthaloyl chloride와 catechol을 도입한 공중합 전구체를 PHA 1, pyridine을 도입한 공중합 전구체를 PHA 2라 하였고, 2,3-dihydroxynaphthalene을 도입한 공중합체를 PHA 3, dodecane을 도입한 공중합체를 PHA 4, phenyl hydroquinone을 도입한 공중합 전구체를 PHA 5라 하였다.

PHA 1이 열적 고리화 반응에 의해 전환된 PBO를 PBO 1로 하였고, 각각 PHA 2~5의 PBO를 PBO 2~5이라 하였다.

FT-IR spectrum (KBr) :

3000~3500  $\text{cm}^{-1}$ (O-H, -NH stretching)

1653  $\text{cm}^{-1}$ (C=O, stretching)

1597 $\text{cm}^{-1}$ (C=N, stretching)

1233 $\text{cm}^{-1}$ (C-O-C, stretching)

$^1\text{H}$ -NMR spectrum (DMSO- $d_6$ ) :

$\delta$  6.42~6.47 ppm(t, H<sub>o</sub>, 1H)

$\delta$  7.13~7.19 ppm(m, H<sub>d</sub>, H<sub>k</sub>, H<sub>e</sub>, 10H)

$\delta$  7.50~7.52 ppm(d, H<sub>h</sub>, 1H)

$\delta$  7.65~7.81 ppm(m, H<sub>c</sub>, H<sub>m</sub>, H<sub>n</sub>, H<sub>j</sub>, 8H)

$\delta$  7.98~8.01 ppm(d, H<sub>g</sub>, 2H)

$\delta$  8.12~8.24 ppm(m, H<sub>i</sub>, H<sub>l</sub> 4H)

$\delta$  8.59 ppm(s, H<sub>f</sub>, 1H)

$\delta$  9.71~9.78 ppm(d, H<sub>b</sub> 4H)

$\delta$  9.92~9.99 ppm(d, H<sub>a</sub>, 4H)

또한, 2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane에 isophthaloyl chloride와 catechol을 도입한 경우 6F-PHA 1, pyridine을 도입한 공중합체는 6F-PHA 2, 2,3-dihydroxynaphthalene을 도입한 공중합체 경우 6F-PHA 3, dodecane을 도입한 공중합체는 6F-PHA 4, phenyl hydroquinone을 도입한 공중합체를 6F-PHA 5라 하였다. 6F-PHA 1~5의 열적 고리화 반응 후, 전환된 6F-PBO를 각각 6F-PBO 1~5로 하였다.

FT-IR spectrum (KBr):

3000~3500  $\text{cm}^{-1}$  (-OH, -NH stretching)

1648  $\text{cm}^{-1}$  (C=O stretching)

1223 $\text{cm}^{-1}$  (C-O-C stretching)

1166cm<sup>-1</sup> (CF<sub>3</sub>-C-CF<sub>3</sub> stretching)

<sup>1</sup>H-NMR spectrum (DMSO-d<sub>6</sub>):

δ 6.94~6.99 ppm(t, H<sub>k</sub>, H<sub>j</sub>, H<sub>i</sub>, H<sub>d</sub>, 12H)

δ 7.29~7.31 ppm(d, H<sub>h</sub>, 4H)

δ 7.61~7.67 ppm(t, H<sub>g</sub>, 4H)

δ 7.83~7.93 ppm(t, H<sub>c</sub>, 2H )

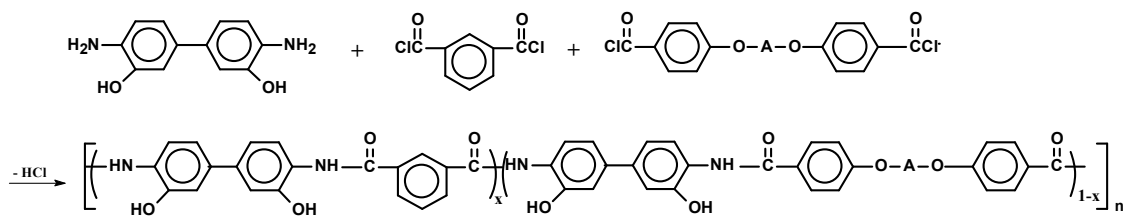
δ 8.10~8.13 ppm(s, H<sub>f</sub>, 4H )

δ 8.47~8.51ppm (s, H<sub>e</sub>, 1H)

δ 9.48 ppm(s, H<sub>b</sub>, 4H)

δ 9.76 ppm(s, H<sub>a</sub>, 4H)





x : 0.5

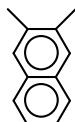
A :



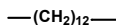
PHA 1



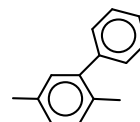
PHA 2



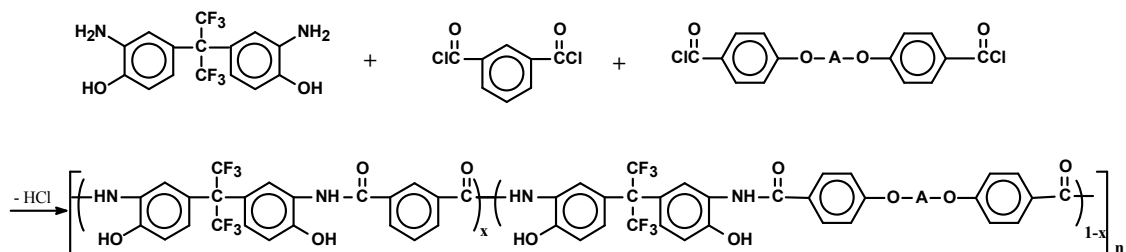
PHA 3



PHA 4



PHA 5



x : 0.5

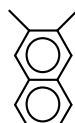
A :



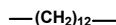
6F-PHA 1



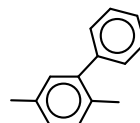
6F-PHA 2



6F-PHA 3



6F-PHA 4



6F-PHA 5

Scheme 1. 2 Synthetic route of PHAs and 6F-PHAs

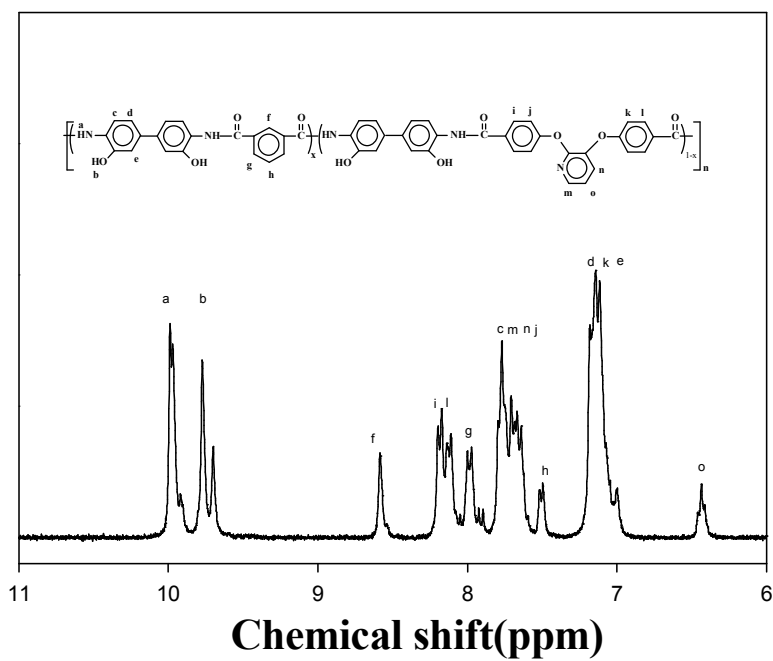
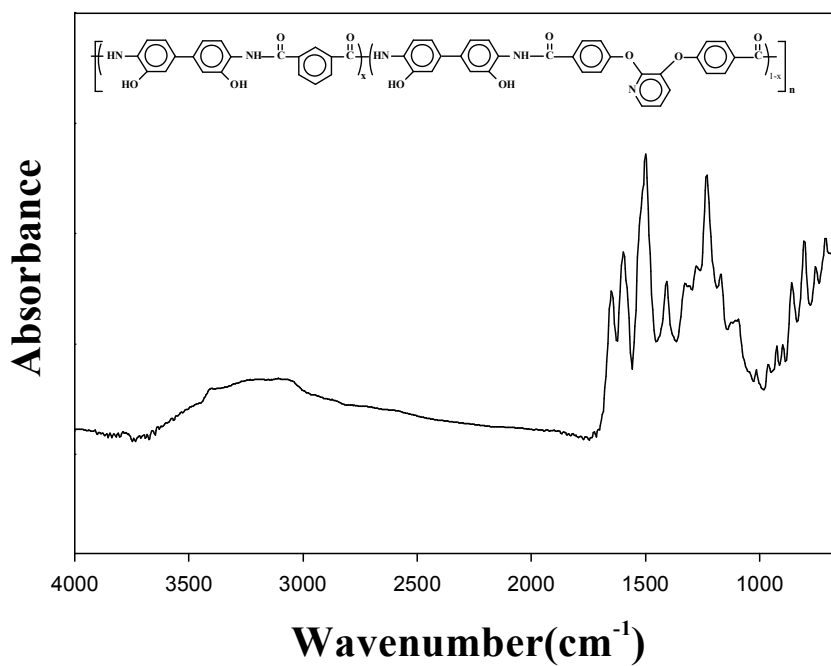


Fig. 1. 11. FT-IR spectrum(KBr) &  $^1\text{H}$ -NMR spectrum of PHA 2( DMSO- $\text{d}_6$ ).

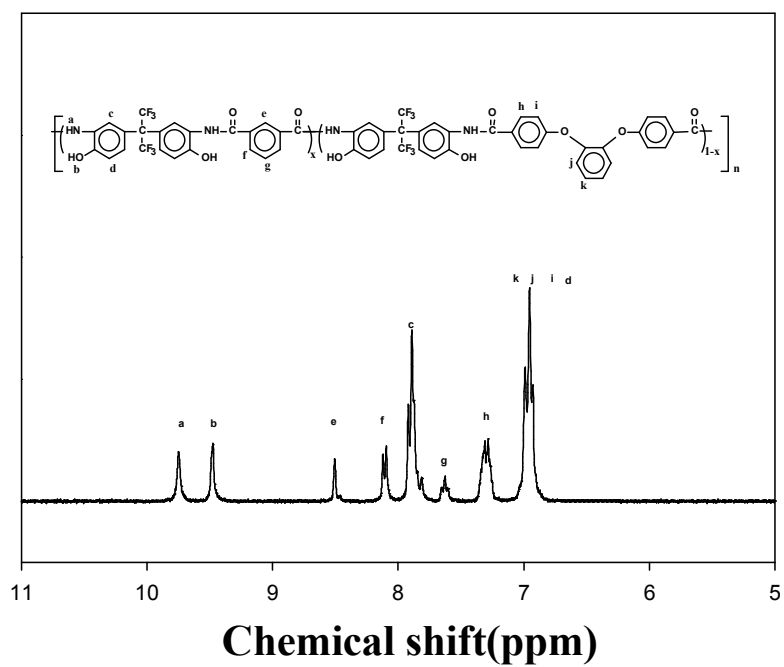
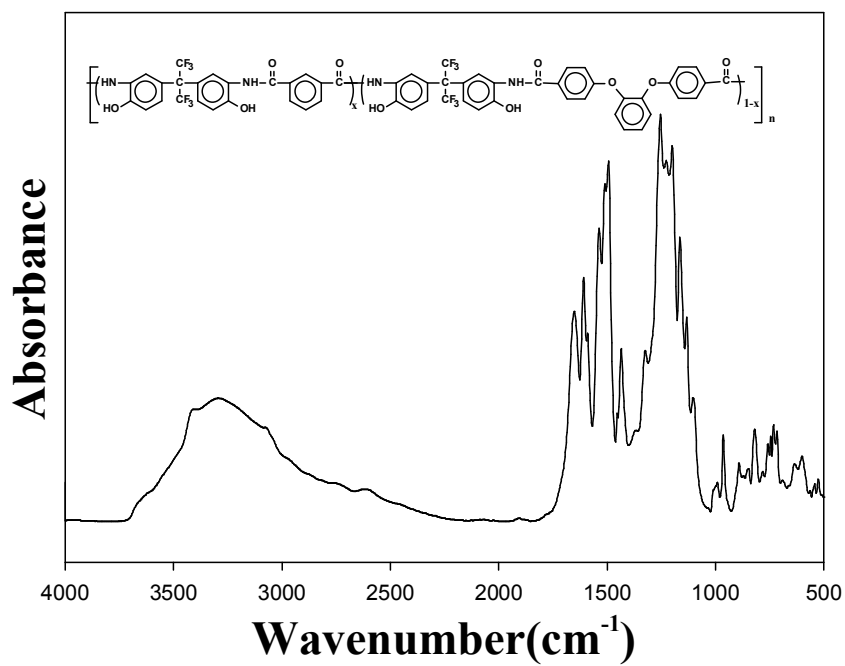


Fig. 1. 12. FT-IR spectrum(KBr) &  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of 6F-PHA 1(DMSO- $\text{d}_6$ ).

#### 1. 2. 4. 공중합 전구체의 특성 조사

본 연구에서 합성된 공중합 전구체들의 합성 확인은 spectrometer(Shidmazu 8601PC)와  $^1\text{H-NMR}$  spectrometer(JEOL JNM-LA 300)을 사용하여 확인하였다. 중합 전구체의 용매 특성은 용매 0.1 mL에 중합체 0.01 g을 녹여서 조사하였다. 고유 점도는 Ubbelohde 점도계를 사용하여 DMAc 용액에서 0.50 g/dL의 농도로 35 °C의 항온조에서 측정하였다. 공중합 전구체들의 열적 특성은 DSC(METTLER New DSC 1)와 TGA(TA TGA 2050)를 이용하여 측정하였으며, 열적 고리화 반응에 의해 나타나는 흡열 피크를 관찰하기 위하여 DSC를 이용하여 질소 분위기 하에서 승온 속도 10 °C/min으로 하여 50~400 °C까지 측정하였고, 열적고리화 반응 후의 구조 결과는 FT-IR을 이용하여 확인하였다. 공중합 전구체들의 열적 고리화 반응에 따른 중량 감소, 최대 분해온도 및 차의 생성량을 조사하기 위해 TGA를 이용하여 질소 및 공기 분위기 하에서 승온 속도는 10 °C/min으로 50~900 °C까지 실험하였다. PBOs의 분해활성화에너지를 구하기 위해 TGA(TGA 2050)를 사용하여 질소 기류 하에서 측정하였으며, 승온 속도는 각각 5, 10, 15, 20 °C/min으로 달리하여 50~900 °C까지 실험하였다.

### 1. 3. 결과 및 고찰

#### 1. 3. 1. 공중합 전구체의 일반적 성질

본 연구에서 합성된 공중합 전구체들은 FT-IR과  $^1\text{H-NMR}$ 을 사용하여 합성된 구조를 확인하였다. Fig. 1. 11에 PHA 2 중합 전구체의 FT-IR 과  $^1\text{H-NMR}$ 의 스펙트럼을 나타내었는데, 특성 밴드인  $3000\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ (-OH, -NH),  $1653\text{ cm}^{-1}$ (C=O),  $1597\text{cm}^{-1}$ (C=N)를 확인함으로써 중합 전구체가 합성되었음을 알 수 있었다.  $^1\text{H-NMR}$ 의 스펙트럼에서는 Pyridine 고리 6, 4 수소 chemical shift가 7.65~7.81 ppm, 5 수소 chemical shift가 6.42~6.47 ppm, isophthaloyl 단위의 2 수소는 8.59 ppm 4, 6 수소는 7.99~8.01, 5 수소는 7.51~7.52, biphenylene 단위의 2, 3, 5, 6 수소 chemical shift는, 8.12~8.24, 7.13~7.19 ppm, dihydroxybenzidine 단위의 2, 5, 6 수소는 chemical shift는 7.13~7.19, 7.65~7.81 ppm, OH의 chemical shift는 9.71~9.78 ppm, -NH의 chemical shift는 9.92~9.99 ppm에서 나타났으며, 각각의 chemical shift의 면적 비가 이론 치와 잘 일치함으로써 중합 전구체가 합성되었음을 확인할 수 있었다.

Fig. 1. 12에 공중합 전구체인 6F-PHA 1의 FT-IR과  $^1\text{H-NMR}$ 의 스펙트럼을 나타내

었는데,  $3000\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ (-OH, -NH),  $2880\text{ cm}^{-1}$ (C-H),  $1649\text{ cm}^{-1}$ (C=O),  $1606\text{ cm}^{-1}$ (방향족 C=C),  $1223\text{ cm}^{-1}$ (C-O-C stretching)의 밴드들을 확인하였고,  $^1\text{H-NMR}$ 의 스펙트럼에서 catechol dioxy 단위에 있는 3, 4 수소 chemical shift는  $7.29\sim 7.31\text{ ppm}$ , biphenylene 단위의 2, 3, 4, 5 수소 chemical shift는  $6.94\sim 6.99, 7.29\sim 7.31\text{ ppm}$ , isophthaloyl 단위의 2, 4, 5, 6 수소의 chemical shift가  $7.61\sim 7.67, 7.83\sim 7.93, 8.47\sim 8.51\text{ ppm}$ , 4-hydroxyphenyl 단위의 3, 4, 6 수소의 chemical shift는  $6.94\sim 6.99, 7.83\sim 7.93\text{ ppm}$ , OH의 chemical shift는  $9.48\text{ ppm}$ , -NH의 chemical shift는  $9.76\text{ ppm}$ 에서 각각의 피크들을 확인하였고, 6F-PHA 1 역시 PHA 2와 마찬가지로 각각의 chemical shift의 면적 비가 이론값과 잘 일치함을 확인함으로써 공중합 전구체가 합성되었음을 확인할 수 있었다. Table. 1. 7에 합성된 공중합 전구체들의 고유 점도 및 제조된 필름 상태에 대하여 나타내었다. 합성된 공중합 전구체들의 고유 점성도 값은 비교적 낮은  $0.32\sim 0.64\text{ dL/g}$ 의 값을 보였다. 열적 고리화 반응에 의해 강직한 구조로 전환된 PBOs와 6F-PBOs의 경우 황산과 같은 강산에 부분적으로는 용해될 뿐, 기타 다른 용매에는 용해되지 않아 고유 점성도를 측정하지 못하였다. 제조된 공중합 전구체들 중 PHA 1과 PHA 2는 유연한 어두운 갈색의 필름으로 제조되었지만, 그 외 모든 공중합 전구체들은 너무 brittle해서 필름으로 제조하지 못하였다. 일반적으로 강직한 방향족 구조인 PHA의 경우 가공성과 용해 특성이 좋지 않아 많은 연구자들은 이를 해결하기 위해 고분자 주 사슬에 벌키한 펜던트 그룹 또는 유연한 연결 그룹 등을 도입함으로써 PHA의 용해도를 증가시키는 노력을 하고 있다.<sup>108~111)</sup>

이러한 관점에서 본 연구에서는 공중합 전구체들의 합성 시 ether 연결고리만을 갖는 PHAs와 벌키한  $\text{CF}_3(6\text{F})$ 그룹과 ether 그룹을 동시에 갖는 6F-PHAs 두 타입의 공중합체를 합성하였다. Table. 1. 8에 공중합 전구체들의 용해도 결과를 나타내었다. 먼저 ether 연결고리를 갖는 PHAs의 용매 특성을 살펴보면, 비록 ether 그룹이 도입되었지만 PHA 4를 제외한 모든 공중합 전구체들은 aprotic 용매인 DMAc, NMP, DMSO, DMF 등에 LiCl의 첨가 없이 잘 용해되어 좋은 용매 특성을 보였다. 그러나 열적 고리화 반응으로 인해 전환된 PBOs의 경우에는 황산을 제외한 어떠한 용매에도 용해되지 않았다.

Table 1. 7 Inherent viscosity and film quality of PHAs

PHAs	$\eta_{inh}^a$	film quality
PHA 1	0.64	Dark brown, flexible
PHA 2	0.57	"
PHA 3	0.35	Brown, brittle
PHA 4	0.65	"
PHA 5	0.54	Brown, brittle
6F-PHA 1	0.42	Light yellow, brittle
6F-PHA 2	0.45	"
6F-PHA 3	0.32	"
6F-PHA 4	0.63	"
6F-PHA 5	0.43	Light yellow, brittle

<sup>a</sup> Inherent viscosity was measured at a concentration of 0.5g/dL in DMAc at 35 °C.

별키한 CF<sub>3</sub> 그룹이 도입된 6F-PHAs 공중합 전구체의 용해도 조사는 다음과 같다. 6F-PHA 1~5의 경우 ether 그룹만을 도입한 중합 전구체보다 더 나은 용매 특성을 보였는데, aprotic 용매인 DMAc, NMP, DMSO, DMF 등에 LiCl의 첨가 없이 전부 잘 용해되었을 뿐만 아니라 앞의 용매들보다 극성이 작은 THF에도 잘 용해된다는 것을 확인할 수 있었다. 위의 고유 점도와 용해도 조사에서 주 사슬에 별키한 CF<sub>3</sub> 그룹이 도입된 PHAs의 경우 6F가 도입되지 않은 PHAs에 비해 낮은 고유 점도 값을 보였다. 하지만 상대적으로 용해도가 크게 향상되었다는 것을 알 수 있는데 이러한 이유는 주 사슬에 도입된 유연한 ether 그룹과 별키한 CF<sub>3</sub> 그룹이 free volume을 유발시켜 사슬 간의 패킹을 방해함으로써 사슬 간의 거리를 증가시키고, 고분자 사슬들 간의 수소결합과 같은 상호작용을 방해하기 때문이라고 알려져 있다.<sup>18,112~113)</sup>

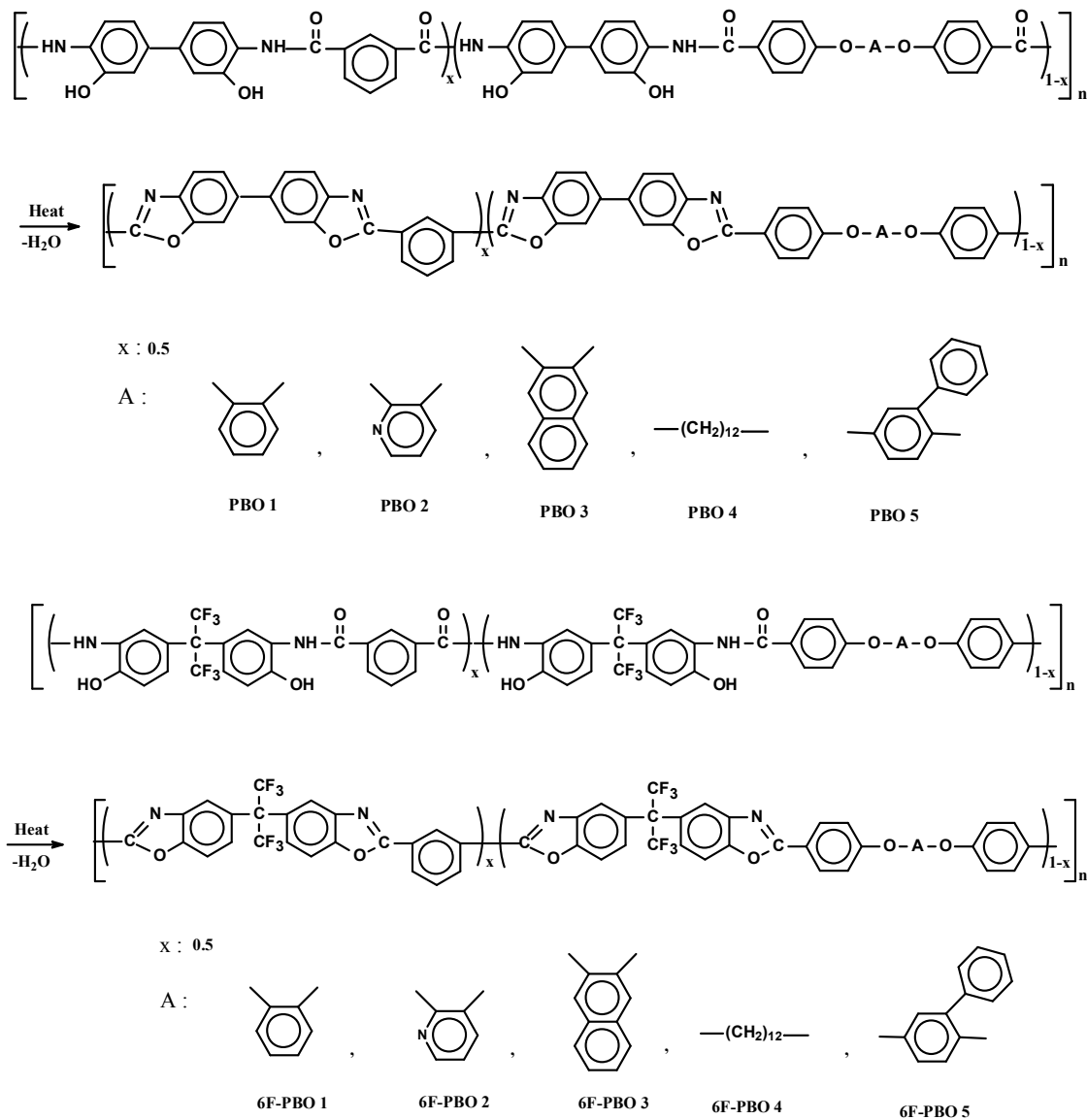
Table 1. 8 Solubility of the PHAs and PBOs

Polymer code	Solvent								
	DMAc	NMP	DMF	DMSO	CHCl <sub>3</sub>	Pyridine	THF	m-cresol	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
PHA 1	○	○	○	○	×	×	×	×	○
PHA 2	○	○	○	○	×	×	×	×	○
PHA 3	○	○	○	○	×	×	×	×	○
PHA 4	○	△(L)	△(L)	△(L)	×	×	△	×	△
PHA 5	○	○	○	○	×	×	△	×	○
6F-PHA 1	○	○	○	○	×	×	○	×	○
6F-PHA 2	○	○	○	○	×	×	○	×	○
6F-PHA 3	○	○	○	○	×	×	○	×	○
6F-PHA 4	○	○	○	○	×	×	○	×	○
6F-PHA 5	○	○	○	○	×	×	○	×	○
PBO 1	×	×	×	×	×	×	×	×	△
PBO 2	×	×	×	×	×	×	×	×	△
PBO 3	×	×	×	×	×	×	×	×	△
PBO 4	×	×	×	×	×	×	×	×	△
PBO 5	×	×	×	×	×	×	×	×	△
6F-PBO 1	×	×	×	×	×	×	×	×	△
6F-PBO 2	×	×	×	×	×	×	×	×	△
6F-PBO 3	×	×	×	×	×	×	×	×	△
6F-PBO 4	×	×	×	×	×	×	×	×	△
6F-PBO 5	×	×	×	×	×	×	×	×	△

○ : soluble, ○(L) : soluble with LiCl △ : partially soluble, × : insoluble, DMAc : N,N'-dimethylacetamide, NMP : N-methyl-2-pyrrolidone, DMF : N,N'-dimethylformamide, DMSO : dimethylsulfoxide, THF : tetrahydrofuran

### 1. 3. 2. 공중합 전구체의 열적 성질

본 연구에서 합성된 공중합 전구체들의 열적 고리화 반응에 의해 PBO로 전환되는 경로는 Scheme 1. 3과 같다.



Scheme 1. 3 Cyclization reaction of PBOs and 6F-PBOs



Fig. 1. 13에 본 연구에서 중합된 공중합 전구체 PHA 2의 1차 및 2차 DSC 열곡선을 나타내었다. 1차 가열 곡선에서는 220 °C 부터 서서히 흡열 피크를 보이다가 292 °C 에서 최대 흡열 꼭지점을 보이며 계속 상승하다가 350 °C 이후부터는 완만한 발열 곡선을 보였다. 이 흡열 피크는 열적 고리화 반응으로 인해 수분이 증발하면서 형성된 피크로서 고리화 반응이 완전히 이루어진 2차 곡선에서는 1차 곡선에서 보였던 흡열 피크가 완전히 사라짐을 확인함으로써 열적 고리화 반응으로 인해 PHA가 PBO로 완전히 전환되었다는 것을 확인할 수 있었다.<sup>111,114)</sup>

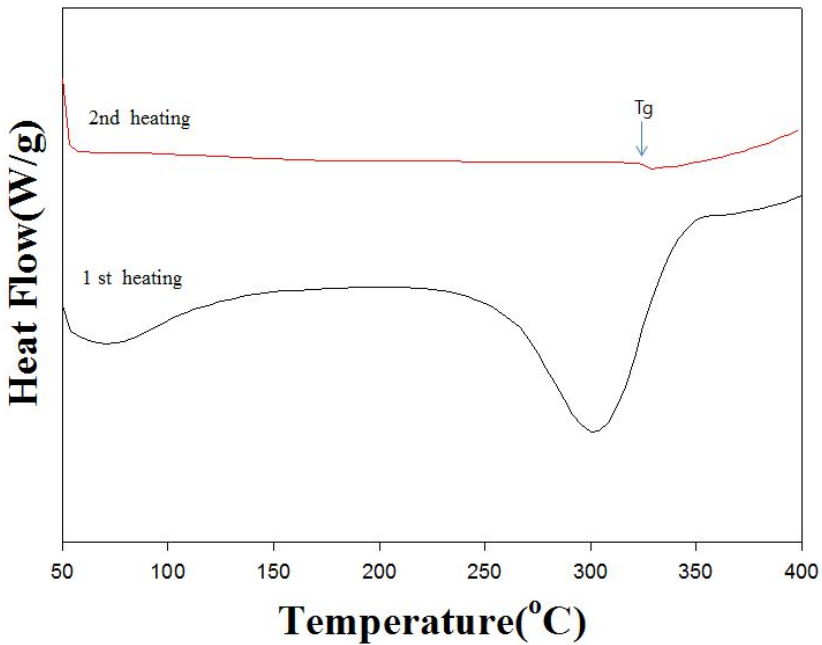


Fig. 1. 13. DSC thermograms of PHA 2 at a heating rate of 10°C/min.

중합 전구체의 열처리 전과 후를 비교하기 위하여 열전기로를 이용하여 PHA 2를 350 °C에서 20 분간 열처리하여 얻어진 시료를 이용하여 FT-IR 결과를 얻어 Fig. 1. 14에 나타내었다. 열처리 전의 PHA 2는 3000~3500  $\text{cm}^{-1}$ (-OH, -NH), 1653  $\text{cm}^{-1}$ (C=O)에서 특성 밴드들이 나타났지만, 열처리 후에는 -OH, -NH, C=O 특성 밴드들이 사라지거나 작아지고, PBO 특성 밴드인 1721  $\text{cm}^{-1}$ (C=N)를 확인함으로써 열적 고리화 반응으로 인해 PHA가 PBO로 전환되었다는 것을 확인할 수 있었다.

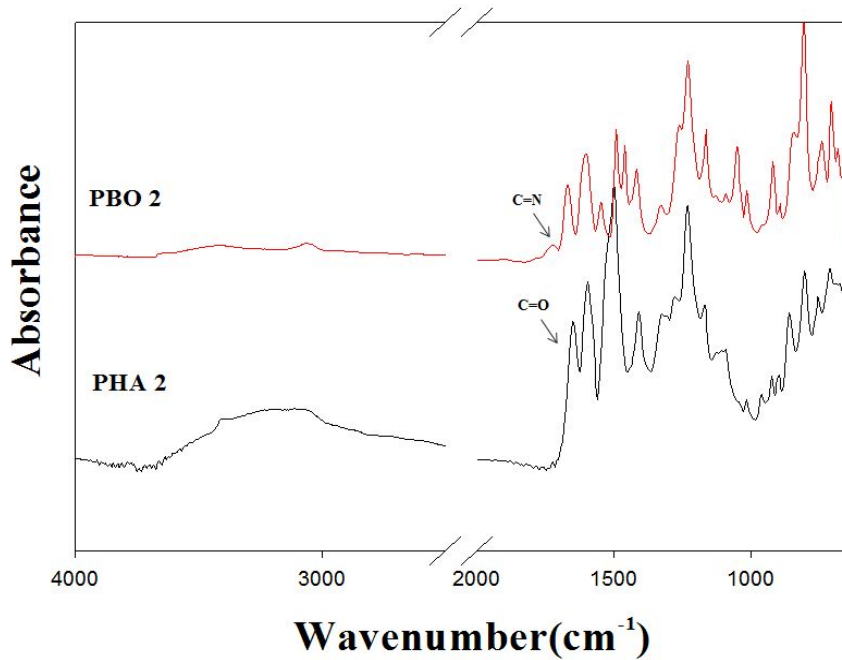


Fig. 1. 14. FT-IR spectra of PHA 2 and PBO 2.

Fig. 1. 15과 Table 1. 12에 각 공중합 전구체들의 DSC 1차 열곡선과 결과들을 나타내었다. 모든 중합 전구체들은 열적 고리화 반응에 해당되는 각각의 흡열피크를 200~360 °C 범위에서 보였다. 이러한 흡열피크는 공중합 전구체들의 열적 고리화 반응에 의해 PBOs로 전환되는 과정에서 발생하는 물 손실에 의해 기인된 피크로써, 열 곡선에서 흡열피크의 꼭지점에 해당되는  $T_p$ 는 PHA 시리즈의 경우 약 251~292 °C의 영역을 보였고, 6F-PHA 시리즈의 경우에는 216~242 °C를 보였다.

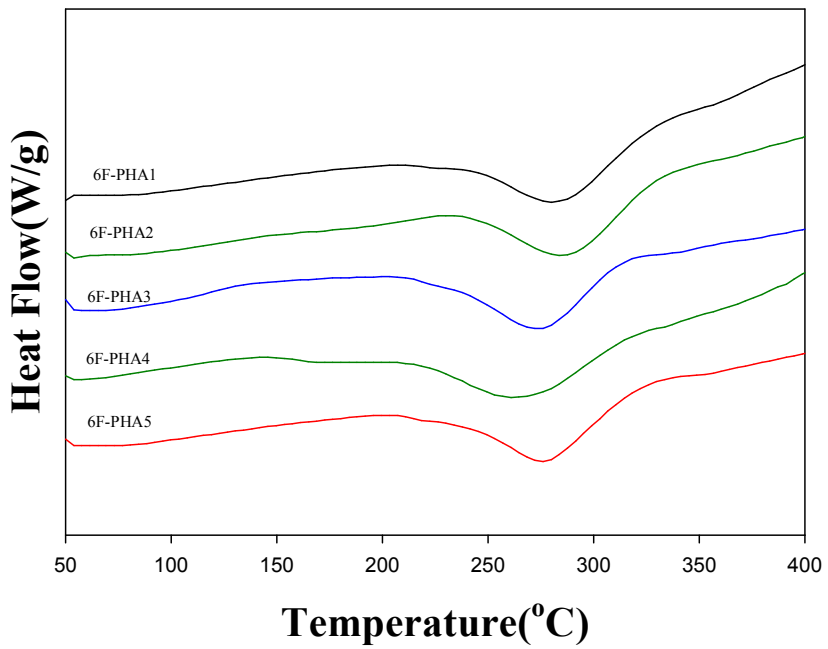
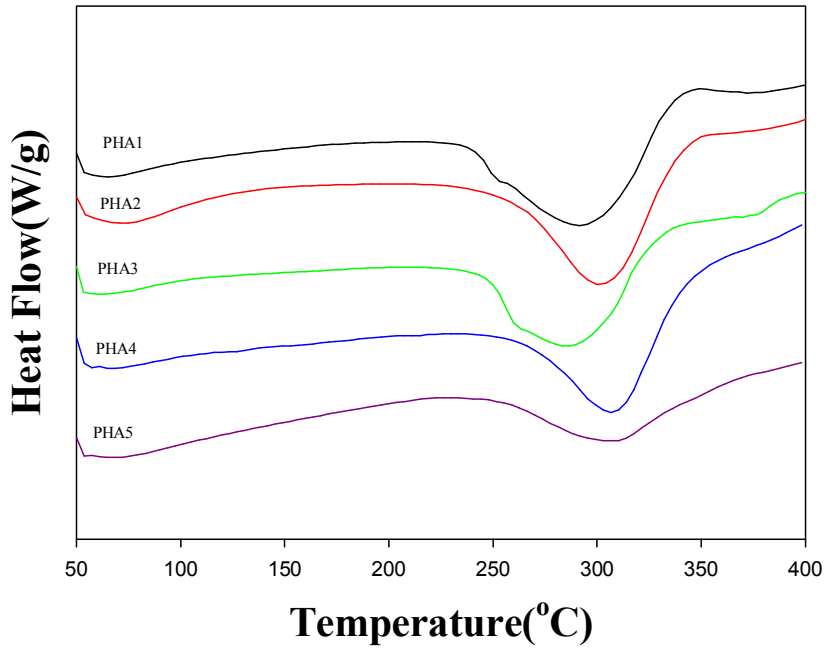


Fig. 1. 15. DSC thermograms of PHAs & 6F-PHAs.

공중합 전구체들의  $T_g$  값을 비교해보면 6F-PHAs 시리즈의 경우 PHA 시리즈에 비해 13~58 °C 더 낮은 값을 보이는데, 이러한 이유는 중합 전구체의 구조 내에 별키한

CF<sub>3</sub> 그룹이 도입된 결과로서 고분자 사슬 간의 상호작용이 감소되어 전반적으로 중합체가 유연해진 결과라고도 생각된다.<sup>112)</sup>

DSC 열곡선에서 보이는 흡열 피크의 엔탈피( $\Delta H$ ) 값들을 Table 1. 12에 나타내었다. 공중합 전구체들의 엔탈피 값은 PHA 시리즈의 경우 140~251 J/g의 값을 보였고, 6F-PHAs 시리즈의 경우 135~187 J/g의 값을 보였다. 합성된 모든 PHA 시리즈가 6F-PHAs 시리즈 보다 높은 값을 보임을 알 수 있었다. 이러한 이유는 공중합체의 분자량에 의해 기인된 것으로 CF<sub>3</sub>가 도입된 6F-PHAs 시리즈의 분자량이 PHAs 시리즈 보다 커짐에 따라 상대적으로 방출되는 수분량과 비례하여 흡열면적이 차이가 나는 것이라 생각된다. 공중합 전구체들의 열적 고리화 현상에 의한 이론적 수분량을 계산하면 6F-PHAs 시리즈의 경우 각각 6.1%, 6.1%, 5.9%, 5.7% 및 5.7%이었고, PHAs 시리즈의 경우는 8.2%, 8.2%, 7.8%, 7.4% 및 7.5%로 PHAs 시리즈의 값들이 높다는 것을 볼 수 있었다. 즉, 중합체에 분자량이 큰 반복단위가 존재할수록 상대적인 수분량도 이에 비례하여 감소함을 알 수 있다.

Fig. 1. 16에 열처리에 의한 열적 고리화 반응으로 전환된 PBOs와 6F-PBOs의 DSC 열 곡선들을 나타내었다. 모든 PBOs는 질소 기류 하에서 열처리 과정을 거쳐 PBO로 전환시켰으며 10 °C/min으로 50~400 °C까지 측정하여 명확한 Tg 값을 얻었다. 먼저 PBOs 에서는 PBO 4를 제외하고는 281~326 °C 범위에서 Tg를 나타냈으며, 피리딘 단위가 도입된 PBO 2의 경우 326 °C로 가장 높은 Tg 값을 보였다. 6F-PBOs에서는 264~311 °C 범위에서 Tg 값을 보였는데, 역시 PBO 2와 마찬가지로 피리딘 단위가 도입된 6F-PBO 2가 311 °C로 가장 높은 Tg 값을 보였고, 반면에 유연한 지방족 사슬 단위를 갖는 6F-PBO 4가 경우 가장 낮은 Tg 값을 보였다. 또한 6F-PBOs가 PBOs 보다 8~25 °C 정도 더 낮은 온도에서 Tg를 보였는데, 이는 주 사슬에 도입된 벌키하고 유연한 CF<sub>3</sub> 영향 때문이라 생각된다. Hsiao<sup>115)</sup>등의 방향족 Poly(ether-benzoxazole)s에 관한 연구에서도 PBO의 강직한 구조를 변환시키기 위해 주 사슬에 CF<sub>3</sub> 와 같은 벌키한 그룹을 도입하여 용해도 향상을 가져왔으며 열적 고리화 반응으로 전환된 PBOs의 Tg 측정에서도 CF<sub>3</sub> 를 도입하지 않는 PBOs에 비해 상대적으로 Tg 값이 낮아짐을 보고하였는데 본 연구 결과와도 잘 일치한다.

Fig. 1. 17에 공중합 전구체들의 TGA 열곡선을 나타내었다. 모든 공중합 전구체들은 전형적인 PHA에서 보여지는 2단계의 분해 단계를 보여 주었다. 첫 번째 중량 손실 단계는 200~400 °C의 온도 구간으로써 PHA에서 PBO로 전환되는 단계이다. 두 번째 중량 손실 단계는 약 400~600 °C의 온도 구간에서 보이며 주로 공중합 전구체의 주 사

슬이 분해되는 단계이다.<sup>116)</sup>

예를 들어 PHA 3을 살펴보면, PHA가 PBO로 전환되는 첫 번째 단계가 약 240 °C의 경우 1차 가열곡선에서 약 240~360 °C에서 보이며, 이 단계는 위에서도 언급했던 바와 같이 PHA가 열에 의해 PBO로 전환되는 반응 단계에 해당하는 것으로 친핵 고리화 반응으로 히드록시기가 카르보닐기를 친핵성 공격함으로써 생성된 물 손실 때문에 나타난다. 이 때 약 8.2%의 무게 손실은 보이는데, 이는 이론 치인 7.8%와 거의 일치함을 보여 주었다. 580 °C 이후에서 보이는 두 번째 단계는 naphthalene 그룹과 함께 주 사슬이 분해되는 단계이다. 첫 번째 단계에서 보이는 실제 물 손실량과 이론 물 손실량의 경우 대부분의 공중합 전구체들이 약 1~2% 정도의 차이를 보이는데, 이러한 이유는 중합에서 사용되었던 용매 등이 세척 및 건조 과정에서 완전히 제거되지 못해 추가로 빠져나갔기 때문이라 생각된다.<sup>116)</sup>

Fig. 1. 18에 본 연구에서 합성된 공중합체들을 열적 고리화 반응에 의해 PBOs로 전환된 TGA 열곡선을 보였으며, Table 1. 9에 모든 공중합 전구체들의 5wt% 무게 손실 온도를 비롯한 900 °C에서의 char 수득률을 나타내었다. 5wt% 무게 손실 온도는 PHA 1~5의 경우 302~320 °C를 보였고, 6F-PHA 1~5의 경우 283~309 °C의 온도 범위를 보였다. 열적 고리화 반응 전과 후의 PHAs와 PBOs, 6F-PHAs와 6F-PBOs의 900 °C에서의 char 수득률을 비교해보면 열적 고리화 반응 후의 PBOs와 6F-PBOs의 값들이 각각 6.4~9.4%, 3.8~5.4%로 PHAs와 6F-PHAs에 비해 더 높은 값을 보였다. 이는 열적 고리화 반응으로 수분이 빠져나가면서 주 사슬이 강직한 PBO로 변환되었기 때문으로 생각된다. 또한, PHA와 PBOs의 char 수득률이 6F-PHAs와 6F-PBOs보다 더 높은 값을 보였는데, 이러한 이유는 고분자 주 사슬에 도입된 벌키한 CF<sub>3</sub> group이 도입됨으로써 고분자 사슬 간 인력이 저하되고, 유연성 증가로 인하여 열 안정성 및 잔유량이 저하된 것이라 생각된다.<sup>117)</sup>일반적으로 900 °C에서의 char는 고분자 물질이 가연성 가스를 방출시 형성이 되고 연소되지 않은 물질 주위에서 열에 대한 방벽 역할을 함으로서 화재가 확대되는 것을 방해한다. 많은 연구자들이 char 생성을 증가시키기 위한 방법으로 분자구조를 바꾸거나 화학 첨가제를 증가시킴으로써 가능하다고 알려져 있다.<sup>118)</sup> 900 °C char 수득률은 PHAs 시리즈 중 나프탈렌과 페닐 단위가 도입된 PHA 3과 5의 경우 58%와 56.6%로 가장 높은 값을 보였고, PHA 4의 경우 41.0%로 가장 낮은 값을 보였다. 이러한 이유는 PHA 3과 5의 경우 공중합 전구체의 주 사슬에 강직한 구조인 나프탈렌과 페닐이 도입되었기 때문이라고 생각되며, 반면에 PHA 4의 경우 열 안정성이 약한 지방족 사슬이 도입되었기 때문이라고 생각된다. 이러한 경향성은

6F-PHAs에서도 나타남을 확인할 수 있었다. 앞선 연구에서 고분자 주 사슬의 구조 변환을 통한 열 안정성과 난연성 향상에 관한 연구에서도 나프탈렌과 페닐 단위가 도입된 PHA의 경우에 열 안정성, 난연성, char 수득률이 가장 우수함을 보고하였는데, 본 연구에서 합성된 공중합 전구체의 연구 결과와도 일치함을 알 수 있었다.<sup>48)</sup>

Fig. 1. 19와 20에는 PHA 3와 PBO 3 및 6F-PHA, 6F-PBO 3의 질소와 공기 중에서 실험한 TGA 열곡선들과 그 결과를 Table 1. 9에 정리하였다. 질소와 공기 중에서의 TGA 열 곡선들을 비교하면 질소 중에서는 PHA 3의 경우 약 580 °C까지 안정하였으며, 6F-PHA 3의 경우 약 530 °C까지 안정한 곡선을 보여 주다가, 이후 서서히 주 사슬이 분해되는 양상을 보여주었다. 반면에 공기 중에서는 PHA 3은 약 470 °C, 6F-PHA 3은 450 °C까지 안정한 곡선을 보이다 560 °C, 550 °C이후 급격한 분해 반응을 보여주었다. 900 °C에서의 char 수득률은 공기 중에서 측정된 경우 PHA 3은 0.5%, 6F-PHA 3은 거의 0.8%에 가까운 값을 보였다. 열적 고리화 반응에 PBO로 전환된 PBO 3과 6F-PBO 5의 경우에도 PHA 3, 6F-PHA 5와 같은 비슷한 열 곡선을 보였다. 공기 중에서 PBO 3과 6F-PBO 5의 경우 470 °C, 460 °C까지 안정화되었지만, 560 °C 이후 급격히 분해되어 900 °C에서의 char 수득률은 각각 3.2%, 2.0%를 보였다. 또한 CF<sub>3</sub> 그룹이 도입된 6F-PHA 5와, 6F-PBO 5의 경우 PHA 3과 PBO 3에 비해 열분해 온도가 낮아지는 것은 고온에서 주 사슬 분해 전에 도입된 할로젠 그룹들이 쉽게 사슬에서 분해되기 때문이다. 또한 공기 중에서 PHAs와 PBOs의 경우 급격한 분해가 시작되고 약 10분 만에 600 °C 정도에서 char 값이 거의 0에 가까워지는 결과로부터 산소는 공중합 전구체들의 초기 열안정성에는 큰 영향을 미치지 않았으나, 약 500 °C 이상의 고온 온도에서는 char를 급격히 분해시켜 낮은 char 수득률을 보임을 알 수 있었다.<sup>111,117,119)</sup>

Table 1. 9 Thermal properties of the polymers

Polymer	$T_p^a$ (°C)	$\Delta H$ (J/g)	$T_g^b$ (°C)	In $N_2$			In air		
				$T_{5\%}^c$ (°C)	$T_d^{maxd}$ (°C)	Residue at 900°C (%)	$T_{5\%}^c$ (°C)	$T_d^{maxd}$ (°C)	Residue at 900°C (%)
PHA 1	255	251		312	598	52.8	263	552	0.4
PHA 2	292	248		317	642	56.3	302	554	1.2
PHA 3	246	198		320	671	58.1	305	548	0.5
PHA 4	263	232		302	487	41.0	279	398	0.1
PHA 5	251	140		304	644	56.6	296	562	1.4
6F-PHA 1	234	187		291	571	52.2	289	572	1.2
6F-PHA 2	242	155		302	573	53.8	293	586	0.3
6F-PHA 3	227	155		309	575	55.1	281	590	0.8
6F-PHA 4	216	149		283	487	31.0	265	406	0.0
6F-PHA 5	230	135		292	572	54.2	289	583	1.2
PBO 1			293	566	603	62.2	481	553	2.1
PBO 2			326	620	641	62.7	519	560	3.5
PBO 3			305	608	670	63.8	521	550	3.2
PBO 4			-	454	489	50.4	350	401	0.2
PBO 5			281	593	650	63.2	490	563	2.2
6F-PBO 1			268	553	571	57.6	489	568	1.5
6F-PBO 2			311	562	576	58.0	496	589	3.2
6F-PBO 3			267	565	573	59.7	508	593	3.1
6F-PBO 4			264	468	486	34.8	346	402	0.1
6F-PBO 5			273	556	573	58.6	522	585	2.0

<sup>a</sup> Endothermic peak temperature of DSC thermograms. <sup>b</sup> Temperature at the middle point of baseline shift on the second DSC heating rate. <sup>c</sup> 5% weight loss temperature in TGA thermograms. <sup>d</sup> Maximum weight loss temperature of DTG thermograms.

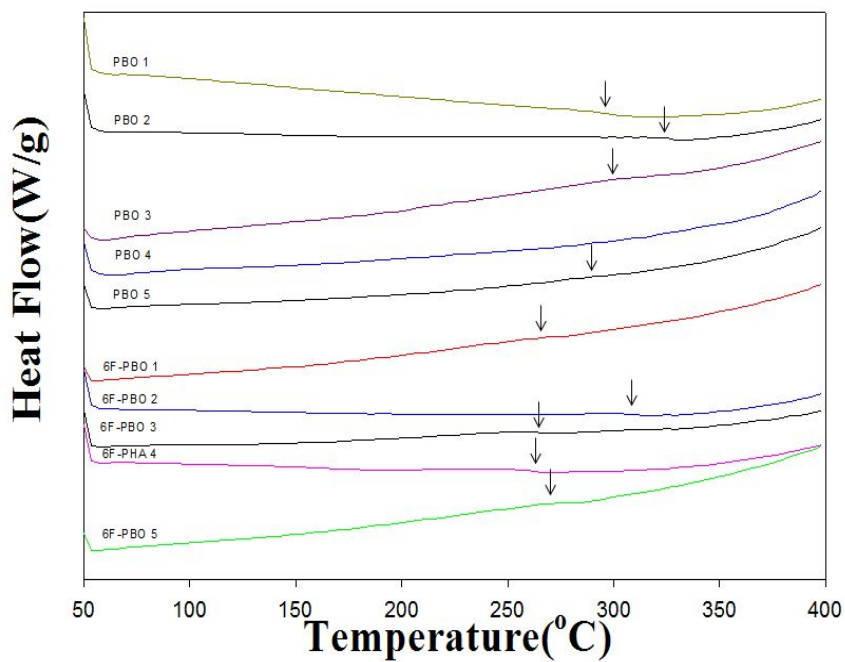


Fig. 1. 16. DSC thermograms of PBOs and 6F-PBOs at a heating rate 10°C/min.



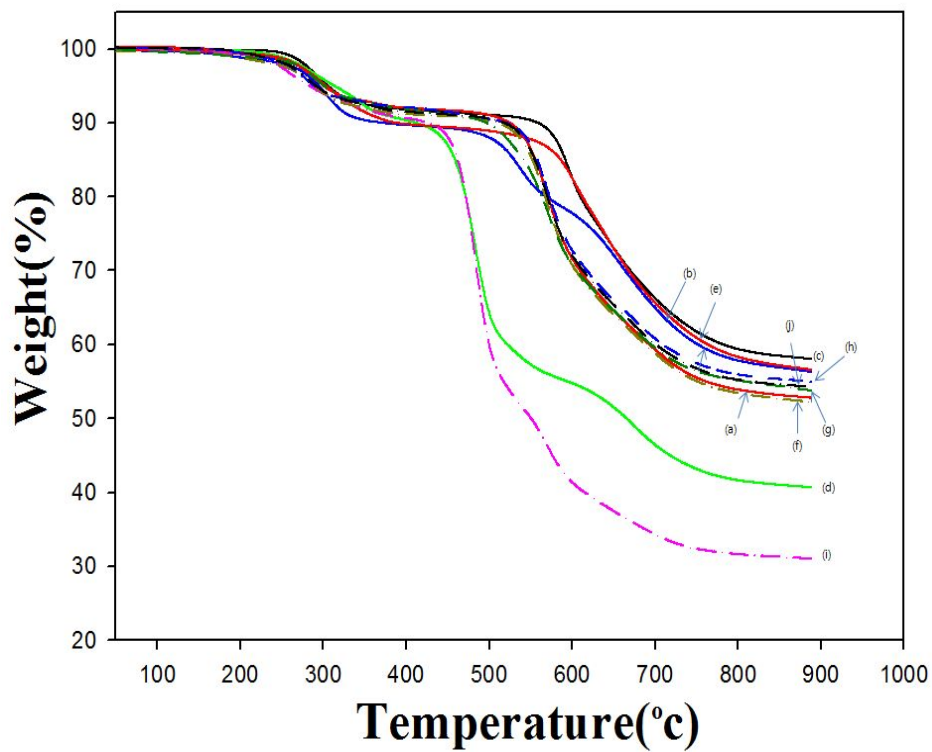


Fig. 1. 17. TGA thermograms of PHAs and 6F-PHAs at a heating rate of 10 °C/min; (a) PHA 1, (b) PHA 2, (c) PHA 3, (d) PHA 4, (e) PHA 5, (f) 6F-PHA 1, (g) 6F-PHA 2, (h) 6F-PHA 3, (i) 6F-PHA 4, (j) 6F-PHA 5.

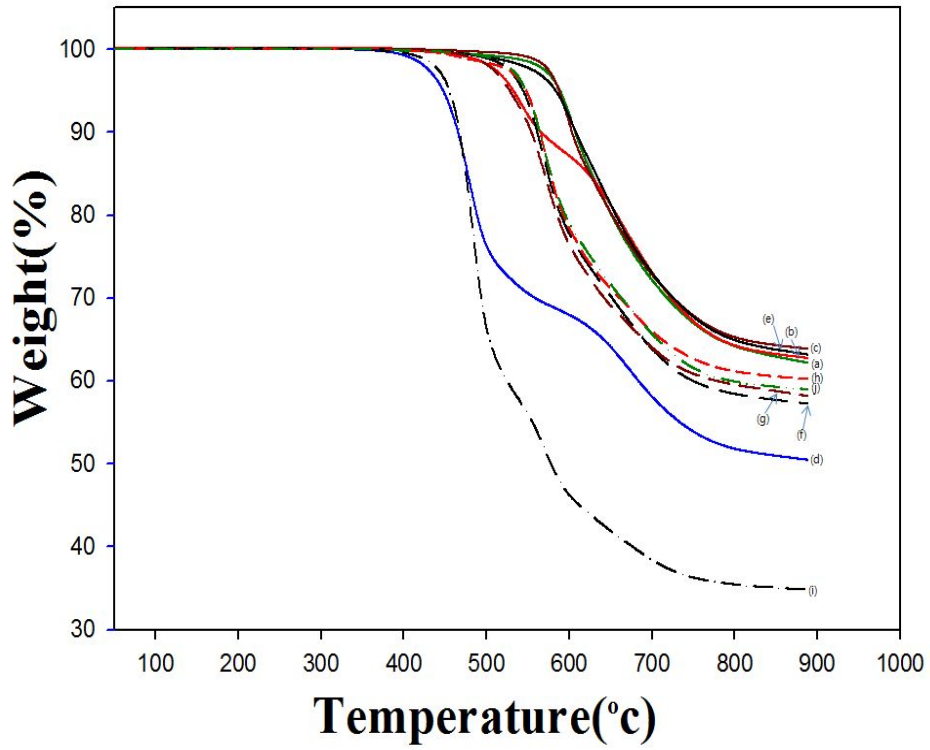


Fig. 1. 18. TGA thermograms of PBOs and 6F-PBOs at a heating rate of 10 °C/min; (a) PBO 1, (b) PBO 2, (c) PBO 3, (d) PBO 4, (e) PBO 5, (f) 6F-PBO 1,(g) 6F-PBO 2, (h) 6F-PBO 3, (i) 6F-PBO 4, (j) 6F-PBO 5.

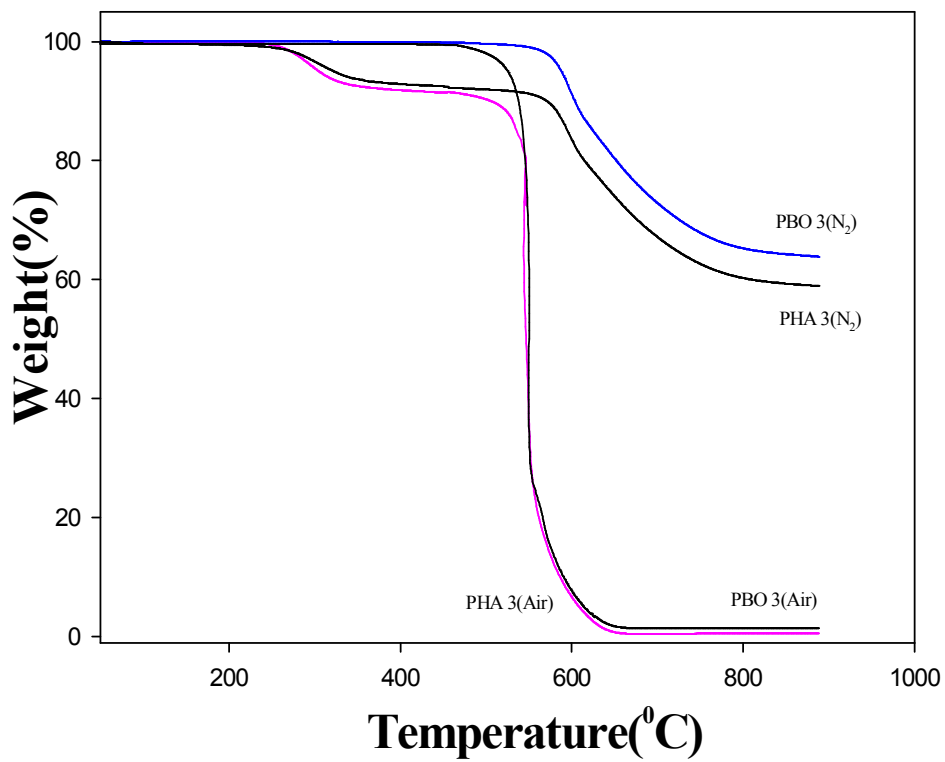


Fig. 1. 19. Effect of oxygen on thermal decomposition of PHA 3 and PBO 3 at a heating rate of 10 °C/min.

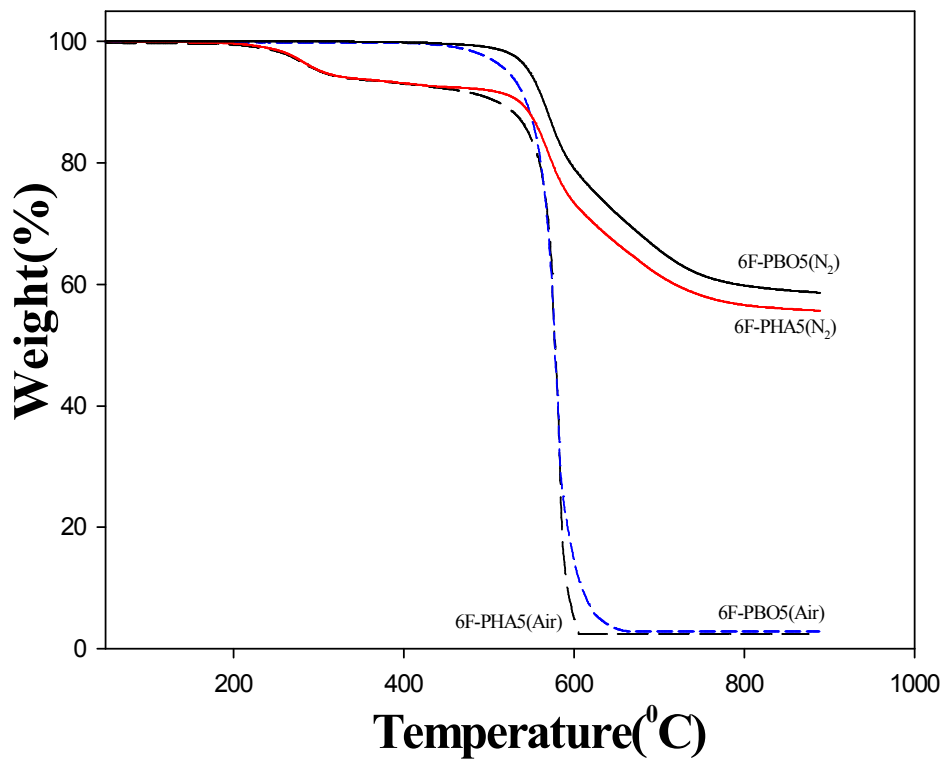


Fig. 1. 20. Effect of oxygen on thermal decomposition of 6F-PHA 5 and 6F-PBO 5 at a heating rate of 10 °C/min.

### 1. 3. 3. 공중합 전구체의 kinetics

공중합 전구체가 외부 열원에 의해 열을 흡수하여 공중합 전구체 분자 간 결합이 분해 될 때 요구되는 에너지 값을 분해활성화에너지( $Ea$ )라고 한다. TGA의 동적실험을 통해 승온 속도 변화에 대한 시료의 무게 변화를 관찰함으로써 얻어진 곡선의 모양으로부터 분해 활성화 에너지 등을 구할 수 있으며 열분해반응에 따른 전환율(conversion rate,  $k$ )은 식 (1)과 같이 정의할 수 있다.

$$k = \frac{\Delta W}{W_0} = \frac{W_0 - W}{W_0} = 1 - \frac{W}{W_0} \dots \dots \dots (1)$$

- $k$  : 전환율
- $W_0$  : 초기 시료무게
- $W$  : 특정 온도에서 시료무게

열분해 반응에서 전환속도,  $\frac{dk}{dt}$  는 식 (2)로 표현할 수 있다.

$$\frac{dk}{dt} = K(T)f(k) \dots \dots \dots (2)$$

- $K(T)$  : 온도의존 상수
- $k$  : 전환율
- $t$  : 반응시간
- $T$  : 절대 온도

전환율 함수  $f(k)$ 는 각 물질들의 특별한 분해 메카니즘에 의존하며, 만약 물질(시료)온도가 일정하게 조절되는 가열속도(  $\beta = \frac{dT}{dt}$  )에 의해 변한다면 전환정도에 변환은 가열의 시간에 대한 의존성이 있는 온도함수로서 (3)식과 같이 정리할 수 있다.

$$\frac{dk}{dt} = \frac{dk}{dT} \frac{dT}{dt} = \beta \frac{dk}{dT} \dots \dots \dots (3)$$

식 (2)와 식 (3)을 조합하면, 다음과 같이 (4)식으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{dk}{dt} = \beta \frac{dk}{dT} = f(k)K(T) \quad (4)$$

또한, 고분자 분해반응이 간단한 n차수 반응이라면 전환율함수  $f(k)$  는 (5)와 같이 표현할 수 있다.

$$f(k) = (1 - k)^n \quad (5)$$

온도 의존성을 나타내는  $K(T)$ 는 Arrhenius 식에 의해 (6)으로 나타낼 수 있다.

$$K(T) = A \exp \frac{-Ea}{RT} \quad (6)$$

식 (4), (5), 그리고 (6)을 조합하여 기본식 (7)로 표현된다.

$$\frac{dk}{dt} = A(1 - k)^n \exp \frac{-Ea}{RT} \quad (7)$$

(7)식을 적분하여 (8)의 Ozawa 식을 얻을 수 있다.

$$\log F(k) \simeq \log \frac{AE}{R} - \log \beta - 2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT} \quad (8)$$

T : 절대온도

n : 반응차수

A : 빈도인자(min<sup>-1</sup>)

R : 기체상수(8.314 J/mol·K)

E : 활성화 에너지(KJ/mol)

$\beta$  : 승온속도(dT/dt)

위의 식(1)~ (8) 정리하면 최종적으로 (9)식을 얻을 수 있다.

$$\log \beta = A - 0.4567 \frac{Ea}{R} \frac{1}{T} \quad (9)$$

T : 절대온도(K)

A : 빈도인자(min<sup>-1</sup>)

R : 기체상수(8.314 J/mol·K)

Ea : 활성화 에너지(KJ/mol)

$\beta$  : 승온속도(dT/dt)

$$\text{기울기} = -0.4567 \frac{Ea}{R}$$

$$Ea = -\text{기울기} \frac{R}{0.4567} \quad (10)$$

Ozawa 식으로부터 전환율에(k) 대한  $\log\beta$  vs.  $1/T$ 의 플롯의 얻어진 기울기 값을 식 (10)에 대입하여 활성화 에너지를 구할 수 있다.<sup>24,120~125)</sup>

본 연구에서 합성된 공중합 전구체들을 열적 고리화 반응에 의해 PBOs로 전환시킨 후 분해 활성화 에너지를 구하였다. PBOs의 분해 활성화 에너지를 구하기 위해 식(9)을 이용하였고, PBOs를 질소 기류 하에서 승온속도를 5, 10, 15, 20 °C/min으로 변화시키며 50~900 °C까지 측정하였다. PBOs 중 대표적으로 PBO 2와 6F-PBO 2의 TGA 및 DTG 곡선을 Fig. 1. 21과 22에 나타내었고, 그 결과를 Table 1. 10과 11에 나타내었다. PBO 2와, 6F-PBO-2의 승온속도에 따라 대한 열분해 온도 곡선에서 약 300 °C까지는 안정화되다 서서히 열분해하여 900 °C에서의 잔류량은 각각 58.6~63.4%와 52.3~56%의 범위를 보여 비교적 높은 값을 보여 주었다. 승온 속도에 따른 최대 분해 온도는 6F-PBO 2의 경우 661~678 °C를 보였고, 6F-PBO 2의 경우는 571~580 °C 범위를 보여 6F가 도입된 PBO의 경우 승온속도에 따른 최대 분해 온도가 PBO에 비해 91~98 °C가 낮아지는 것을 알 수 있었다. 이는 앞선 TGA 열분해 분석에서도 언급했듯이 벌키한 6F가 도입됨으로써 열안정성이 낮아진 결과라고 생각된다. Table 1. 10에는 PBO 2의 승온속도에 따른 최대 분해 온도와 각 무게 손실에 해당되는 분해 온도를 나타내었다. PBO 2의 경우 승온속도가 5, 10, 15, 20 °C로 증가 할수록 최대 분해 온도가 653, 661, 675, 678 °C로 높아지는 것을 알 수 있다. 승온속도에 따른 5%의 무게 손실에서의 분해 온도 또한 승온속도가 증가 할수록 높아지면서 507~536 °C 범위를 보였고, 30% 무게 손실에서는 분해 온도는 687~707 °C의 범위를 보였다. Table 1. 11의 6F-PBO 2의 경우에도 PBO 4와 같은 경향성을 보였다.

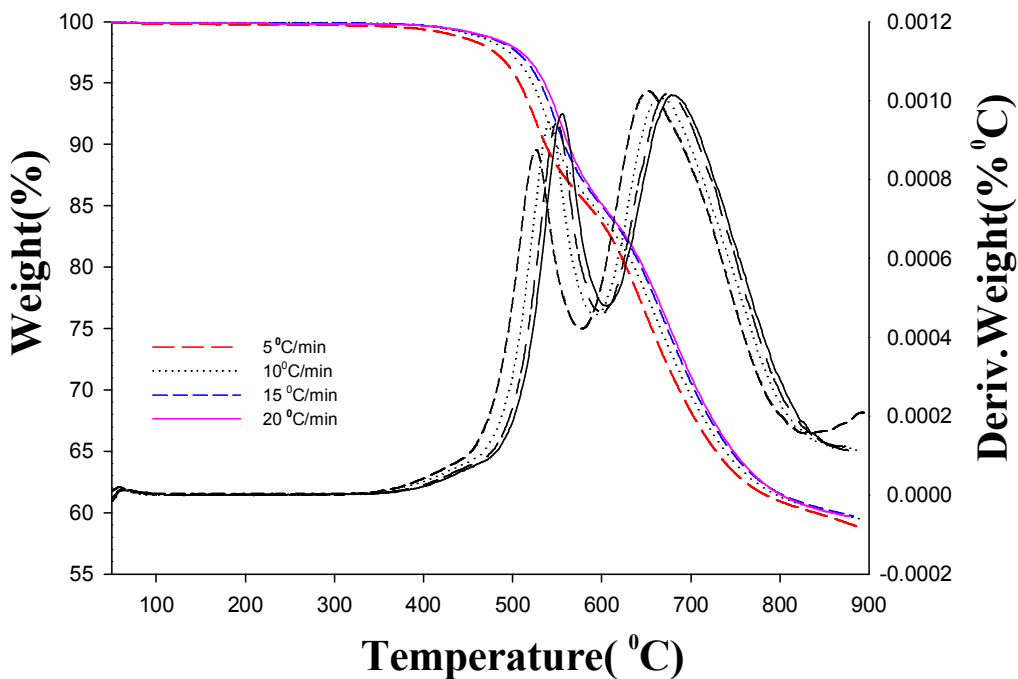


Fig. 1. 21. TGA and DTG curves of PBO 2 in nitrogen at different heating rate.

Table 1. 10 The Degradation Temperature of PBO 2 at Different Heating rates

$\beta$ (°C/min)	$T_p$ (°C)	$T_d$ 5% (°C)	$T_d$ 10% (°C)	$T_d$ 15% (°C)	$T_d$ 20% (°C)	$T_d$ 25% (°C)	$T_d$ 30% (°C)
5	653	507	537	584	628	656	687
10	661	522	550	591	636	657	697
15	675	531	559	600	644	694	704
20	678	536	563	602	647	677	707

$T_i$ : onset temperature of TG     $T_p$  : peak temperature of DTG

$T_d$ : decomposition temperature of loss 5, 10, 15, 20, 25, 30% of the sample weight



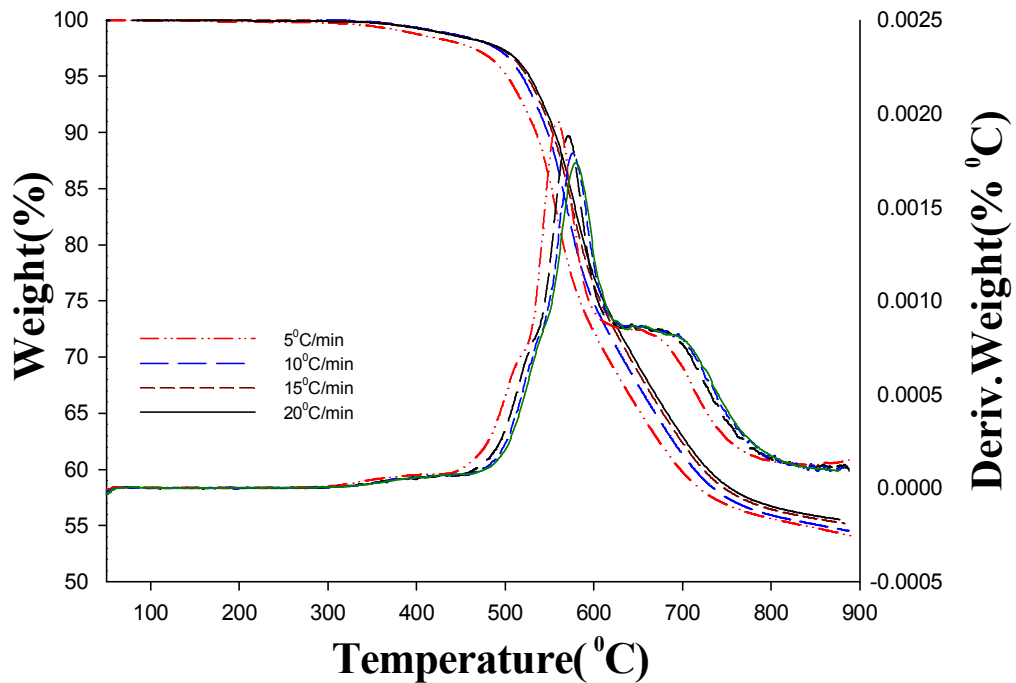


Fig. 1. 22. The TGA and DTG curves of 6F-PBO 2 in nitrogen at different heating rate.

Table 1. 11 The Degradation Temperature of 6F-PBO 2 at Different Heating rates

$\beta$ (°C/min)	$T_p$ (°C)	$T_d$ 5% (°C)	$T_d$ 10% (°C)	$T_d$ 15% (°C)	$T_d$ 20% (°C)	$T_d$ 25% (°C)	$T_d$ 30% (°C)
5	559	502	535	552	566	584	615
10	571	519	548	565	579	599	632
15	577	523	554	571	586	608	641
20	580	553	571	584	560	626	666

$T_i$ : onset temperature of TG     $T_p$ : peak temperature of DTG

$T_d$  : decomposition temperature of loss 5, 10, 15, 20, 25, 30% of the sample weight

Fig. 1. 23에 각각의 승온속도에 따른 중합체의 완전히 분해되기 전까지의 전환율에

해당되는 온도와 승온속도 사이의 좌표점을 얻을 수 있으며, 이들 좌표들로부터  $\log \beta$  를 y축으로,  $1/T$ 을 x축으로 플롯하여 그래프를 얻어서 전환율에 따른 기울기 값들을 계산하였다. 또한, 얻어진 기울기 값을 식 (10)에 대입하여 각각의 활성화 에너지를 구하여 Table 1. 15에 나타내었다. 예를 들어, 6F-PBO 2의 경우, 기울기는 -13,768이었고, 이 값을 식 (10)에 대입하여 251.1 kJ/mol의 활성화 에너지 값을 최종적으로 계산하였다.

Table 1. 12에 보여준 각각의 전환율에 따른 분해활성화에너지 값을 살펴보면, PBO 1~5의 활성화 에너지 값은 240.9~807.2 kJ/mol을 보였으며, 6F-PBO 1~5의 경우에는 250.6~378.9 kJ/mol의 값을 보여 주었다. 각각의 전환율에 따른 분해 활성화 에너지 값은 전환율이 증가함에 따라 증가함을 보였는데, 이러한 이유는 전환율 초기에는 결합에너지가 약한 부분의 탄화수소 화합물이 분해되고, 점차적으로 강직한 구조인 주 사슬이 분해되기 때문이라고 생각된다. Nylon-6의 분해 활성화 연구에서도 전환율이 증가함에 따라 분해 활성화 에너지가 증가하는 것은 반응 초기에 결합에너지가 약한 탄화수소 화합물의 경우 결합에너지가 약해서 먼저 분해되고, 점진적으로 주 사슬이 분해되기 때문인 것으로 생각된다.<sup>122)</sup> PBO 1~5와 6F-PBO 1~5의 분해 활성화 에너지를 비교해보면, PBO 1~5의 값들이 6F-PBO 1~5의 값들보다 더 높은 값을 가지는데, 이러한 이유는 앞선 DSC와 TGA 열곡선 부분부에서 언급했던 바와 같이 6F-PBOs의 주 사슬에 도입된  $CF_3$  그룹 때문이라고 생각된다. PBO 1~5와 6F-PBO 1~5중 PBO 4와 6F-PBO 4의 각각 전환율에 따른 분해 활성화 에너지가 240.9~283.4 kJ/mol, 250.6~257.2 kJ/mol로 가장 낮은 값들을 보이는데, 이러한 이유는 PBO 4와 6F-PBO 4의 주 사슬의 결합에너지가 약한 지방족 그룹들로 이루어져 있기 때문이라고 생각된다.

PBOs 중 PBO 3의 경우 전환율이 증가함에 따라 304.0, 330.6, 383.0, 529.9, 565.6, 807.2 kJ 값을 보였고, 6F-PBOs의 경우에도 6F-PBO 3이 320.3, 336.3, 348.8, 357.0, 362.5, 378.9kJ 값으로서 가장 높은 값을 보였다. 이러한 이유는 공중합 전구체에 도입된 강직한 나프탈렌 그룹의 높은 열안정성 때문인 것으로 생각된다. Yoon<sup>120)</sup>등의 분해활성화에너지 연구에서도 열안정성이 높은 phenoxy 그룹이 도입된 경우 높은 분해활성화 에너지를 갖는다고 보고된 바 있다.

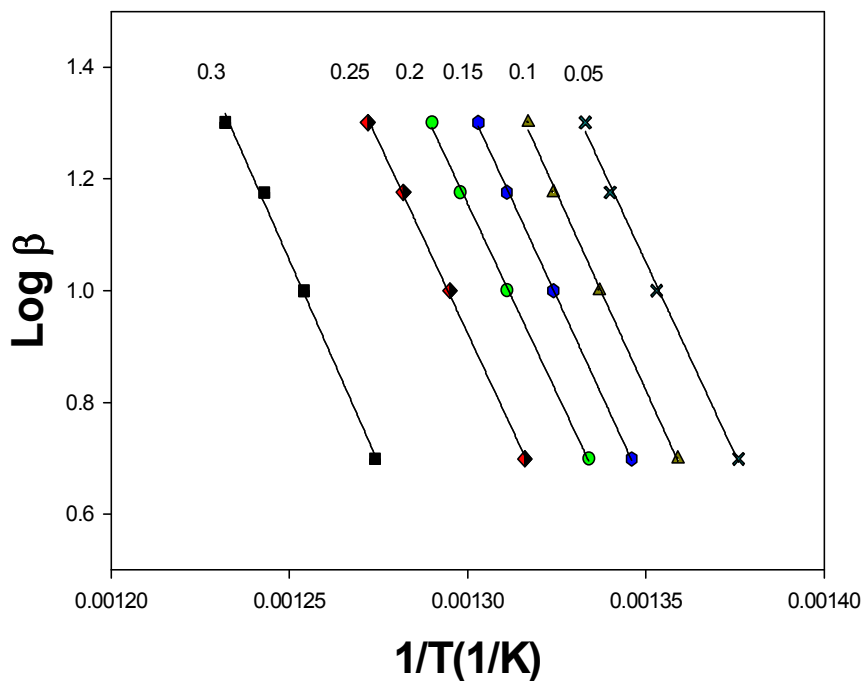
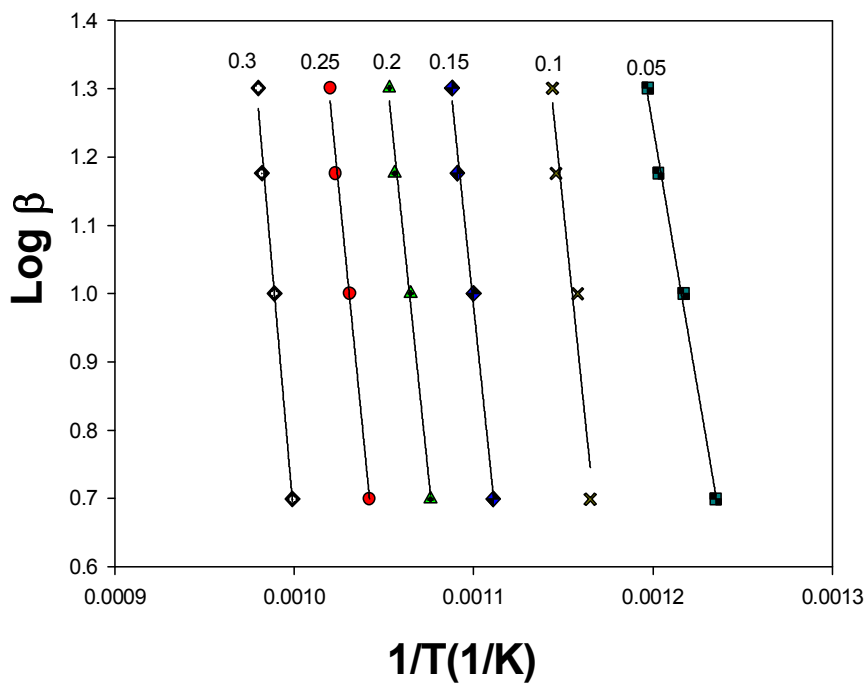


Fig. 1. 23. Plot of  $\log \beta$  vs.  $1/T$  of PBO 2 and 6F-PBO 2 with different conversion(%) rate ; 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, and 0.3.

Table 1. 12 Calculated Activation energies of PBOs and 6F-PBOs by Ozawa Method

Conversion k(%)	Activation energy, $E(\text{kJ/mol})^a$				
	PBO 1	PBO 2	PBO 3	PBO 4	PBO 5
0.05	299.6	248.1	304.0	240.9	295.1
0.10	316.7	280.4	330.6	271.0	365.4
0.15	329.8	457.6	529.9	276.0	458.2
0.20	454.7	457.6	565.6	280.4	501.8
0.25	532.3	463.0	583.0	280.7	585.4
0.30	556.6	482.1	807.2	283.4	744.3

Conversion k(%)	Activation energy, $E(\text{kJ/mol})^a$				
	6F-PBO 1	6F-PBO 2	6F-PBO 3	6F-PBO 4	6F-PBO 5
0.05	300.4	251.1	320.3	250.6	316.2
0.10	309.2	305.9	336.3	251.0	336.6
0.15	336.4	317.7	348.8	252.0	348.2
0.20	345.7	330.6	357.0	252.4	352.7
0.25	360.7	331.5	362.5	253.0	360.0
0.30	365.4	342.4	378.9	257.2	384.7

<sup>a</sup> The  $E_a$  value was calculated by Ozawa equation

#### 1. 4. 결 론

본 연구에서 합성된 공중합 전구체는 ether 연결고리에 여러 방향족 고리들을 갖는 이염기산들을 isophthalic acid와 3,3'-dihydroxybenzidine 또는 2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane과 저온 용액 중합에 의해 두 시리즈의 PHAs와 6F-PHAs를 합성하였으며, 기본 물성 및 열 안정성에 대해 조사한 결과는 다음과 같다. 합성된 공중합 전구체는 FT-IR 및  $^1\text{H-NMR}$  등을 통해 합성을 확인 하였으며, 이들의 고유 점도는 0.32~0.65 dL/g의 값을 보였다. 또한 이들 PHAs는 열적 고리화 반응에 의해 PBOs로 완전히 전환된 것을 FT-IR을 통해 확인하였다. 공중합 전구체들의 흡열 피크에서 꼭지점 온도( $T_p$ )는 약 216~292 °C의 범위를 보였다. 용해도 조사에서는 PHA 4를 제외하고는 모두 NMP와 같은 aprotic 용매에 LiCl 첨가 없이 잘 용해되었으며, 별키한 6F가 도입된 6F-PHAs의 경우에는 상대적으로 극성이 낮은 THF에도 매우 잘 용해되었다. 그러나 열적 고리화 반응에 의해 PBO로 전환된 후에는 황산을 제외한 어떤 용매에도 용해되지 않았다. PBOs의  $T_g$ 는 PBO 4를 제외하고 281~305 °C, 6F-PBOs의 경우는 264~311°C의 범위를 보임으로써 6F-PBOs의 경우 PBO보다 상대적으로 낮은  $T_g$  값을 보였다. 공중합 전구체들의 최대 분해 온도는 질소 기류 하에서 487~671 °C 범위를 보였고, 900 °C에서 char 수득률은 31~58.1% 범위를 보였다. Owaza equation을 사용해 질소 기류 하에서 TGA로 측정된 PBO의 전환율에 따른 공중합 전구체들의 분해 활성화 에너지는 주 사슬에 열 안정성이 약한 지방족 단위가 도입된 PBO 4와 6F-PBO 4가 각각 240.9~283.4 kJ/mol과 250.6~257.2 kJ/mol로 가장 낮은 값을 보였으며, 나프탈렌 단위가 도입된 PBO 3과 6F-PBO 3은 각각 304.0~807.2 kJ/mol과 320.3~378.9 kJ/mol로 가장 높은 분해 활성화 에너지 값을 보였다. 본 연구 결과를 종합해보면 용해도와 가공성 향상을 위해 도입된 6F 그룹을 갖는 6F-PHAs의 경우 PHAs에 비해 상대적으로 우수한 용해도 향상을 보였다. 그러나 PHAs에  $T_g$ 가 상대적으로 낮아지고 열안정성은 떨어지는 결과를 가져왔으며, 특히 지방족 사슬 단위가 도입된 6F-PHA 4의 경우에는 가장 낮은 열 안정성을 보였다.

## 제2장 Di-imide Ring을 포함한 중합 전구체 합성 및 열적 특성

### 2.1. 실험

#### 2. 1. 1 시약 및 기기

##### 시약

2-fluorine-5-nitrobenzen, catechol, o-, m-, 및 p-phenylene diamine, trimellitic anhydride, 5% palladium on activated carbon, hydrazine monohydrate은 Aldrich사와 TCI사 제품을 그대로 사용하였다. 또 3,3'-dihydroxybenzidine과 2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane(6FD)은 TCI사 제품을 정제 없이 그대로 사용하였다. CaCl<sub>2</sub>는 Junsei 사의 제품을 48시간 동안 진공 건조하여 사용하였다. Toluene은 sodium과 2시간 동안 교반시킨 후 증류하여 사용하였고, N,N'-dimethylformamide(DMF)와 N,N'-dimethylacetamide(DMAc)는 건조된 MgSO<sub>4</sub>를 넣고 24시간 동안 교반시킨 후 감압 증류하여 사용하였다.

##### 기 기

본 연구의 실험과 특성 조사를 위해 사용된 기기는 다음과 같다.

<sup>1</sup>H-NMR spectrometer : JEOL JNM-LA300

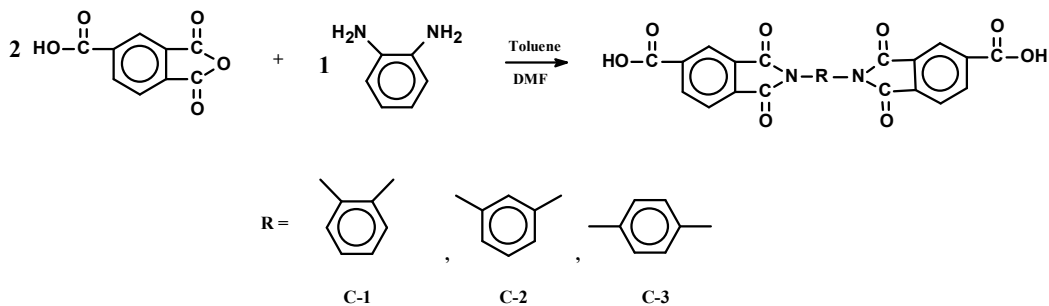
FT-IR spectrometer : Shimadzu 8601PC

DSC : METTLER Co. New DSC 1

TGA : TA Co. TGA 2050

#### 2. 1. 2. 단위체 합성

본 연구에서 사용된 단위체인 1,2-(phenylenediimide) trimellitic acid, 1,3-(phenylenediimide)trimellitic acid 그리고 1,4-(phenylenediimide)trimellitic acid 합성은 각각 Hsiao<sup>111)</sup> 등의 방법을 수정하여 사용하였고, 합성 경로는 Scheme 2. 1과 같다. 대표로 1,2-(phenylenediimide)trimellitic acid 합성 방법을 나타내었다.



Scheme 2. 1. Synthesis of C-1, C-2 and C-3

### 1) 1,2-(phenylenediimide)trimellitic acid 합성(C-1)

1구 반응기에 1,2-phenylene diamine 1.100 g(0.0101 mol)과 trimellitic anhydride 3.908 g (0.0202 mol)을 넣고 DMF 30 mL에 완전히 녹인 다음 60 °C에서 1시간 동안 환류 시켰다. 1시간 뒤 toluene 15 mL를 넣고 150 °C에서 12시간 이상 0동안 환류 시킨 후, dean-stack trap을 사용하여 140 °C에서 H<sub>2</sub>O와 toluene을 제거하고 냉동 보관 후, 침전물을 증류수로 수 회 세척하여 진공 건조기를 이용하여 80 °C에서 8시간 동안 건조시켰다. 건조된 반응물은 DMAc를 이용하여 재결정하였고, 재결정 후 반응물의 수득률은 94%였다. 합성한 화합물의 확인은 FT-IR과 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼으로 확인하였으며 Fig. 2. 1에 나타내었다.

FT-IR spectrum (KBr):

3202 cm<sup>-1</sup>(carboxylic -OH)  
 1777 cm<sup>-1</sup>(imide Asymm stretching C=O)  
 1731 cm<sup>-1</sup>(imide Symm stretching C=O)  
 1625 cm<sup>-1</sup>(aromatic stretching C=C), 1374 cm<sup>-1</sup>(C-N stretching)

<sup>1</sup>H-NMR spectrum (DMSO<sub>d6</sub>):

trimellitoyl unit의 -OH chemical shift 13.8 ppm  
 trimellitoyl unit의 3,5,6 chemical shift 7.97~8.34 ppm  
 benzen unit의 3,4,5,6 chemical shift 7.64~7.72 ppm

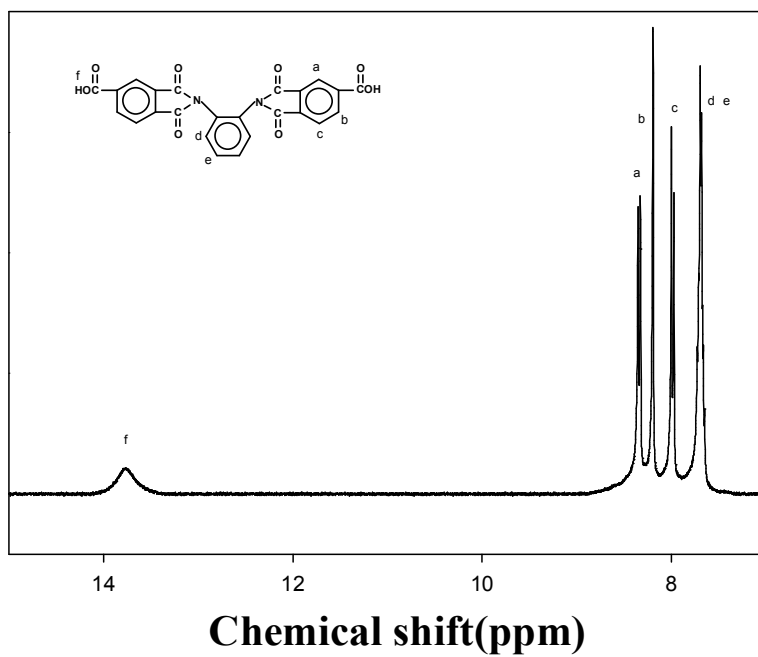
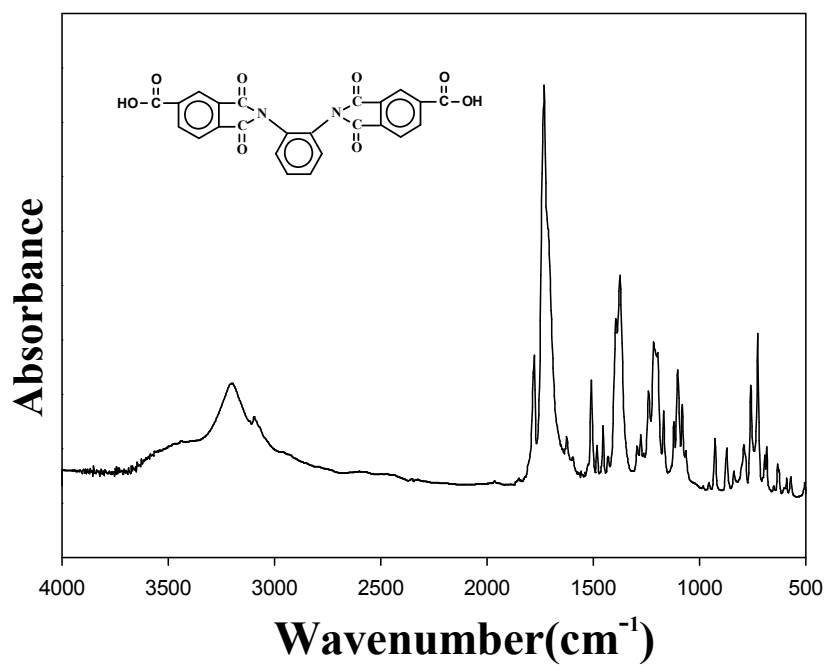


Fig. 2. 1. FT-IR spectrum(KBr) & <sup>1</sup>H-NMR spectrum of the C-1(DMSO-d<sub>6</sub>).

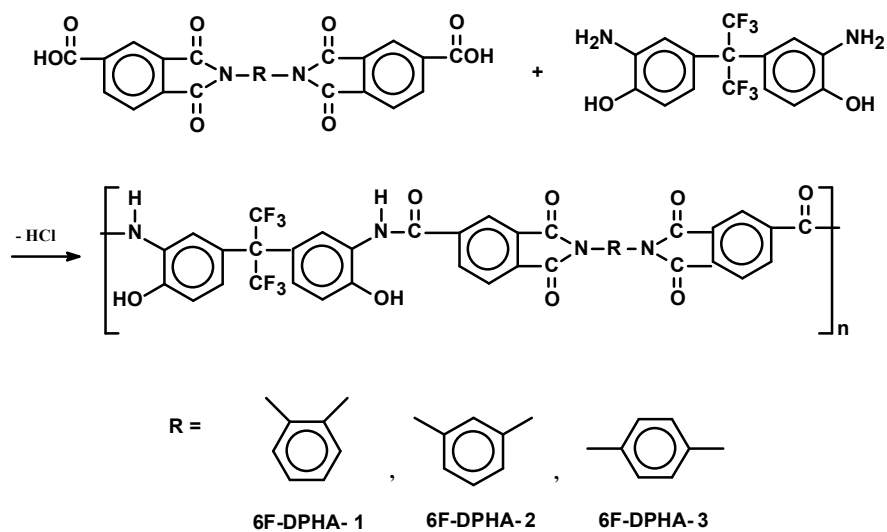
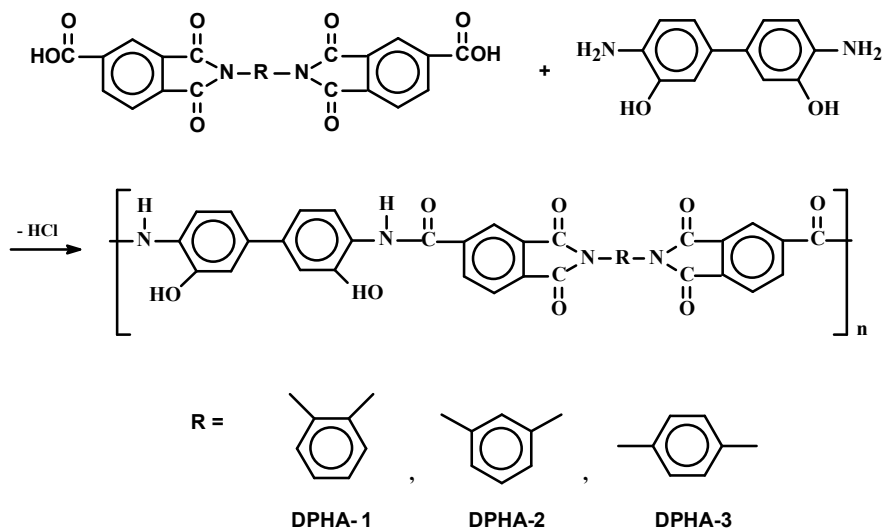


### 2. 1. 3. 중합 전구체의 합성

본 연구에서 합성된 중합 전구체들의 합성 방법은 동일한 방법으로 합성하였고 합성 경로는 Scheme 2. 2에 나타내었다.

먼저 DPHA-1의 합성 방법은 반응기에  $\text{SOCl}_2$  0.4 mL(5.50 mmole)와 NMP 2.4 mL를 넣고 10분 동안 ice bath하에서 교반시켰으며 10분 후 ice bath를 제거하고 실온에서 10분간 추가로 교반시켰다. 1,2-(phenylenediimide)trimellitic acid 0.4812 g(1.0215 mmole)을 NMP 4.0 mL에 녹인 용액을 반응기에 첨가하여 실온에서 30분 동안 교반시킨 후, 미리 준비된 3,3'-dihydroxybenzidine 0.2209 g(1.0215 mmole)과  $\text{CaCl}_2$  0.12 g(1.08 mmole)을 NMP 3.0 mL에 용해한 후 triethylamine 1.20 mL(8.70 mmole)를 추가로 첨가한 용액을 천천히 반응기에 떨어뜨렸다. 80 °C에서 6시간 동안 반응시킨 후, 이 반응물을 메탄올에 떨어뜨려 분말상의 침전된 중합체를 얻었으며, 얻어진 중합체는 메탄올로 수회 세척한 후 진공 건조기 120 °C에서 12시간 건조하여 최종 생성물을 얻었고, 이 때 수득률은 96%였다. 중합 전구체들의 합성은 FT-IR와  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼으로 확인하였으며 각각 Fig. 2. 2에 나타내었다.

6F-DPHA-2의 합성 방법은 다음과 같다. 먼저 1,3-(phenylenediimide)trimellitic acid 0.4812 g(1.0215 mmole)을 NMP 4 mL에 녹인 용액을 반응기에 첨가하여 실온에서 30분 동안 교반시킨 후 미리 준비된 2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane 0.3741 g(1.0215 mmole)과  $\text{CaCl}_2$  0.12 g(1.08 mmole)을 NMP 3 mL에 완전히 용해한 후 triethylamine 1.20 mL( 8.70 mmole)를 첨가한 용액을 천천히 반응기에 떨어뜨렸다. 80 °C에서 6시간 동안 반응시킨 후, 메탄올에 떨어뜨려 분말상의 침전된 중합체를 얻었다. 얻어진 중합체를 메탄올로 수회 세척한 후, 진공 건조기 120 °C에서 12시간 동안 건조하여 최종 생성물을 얻었고, 이 때 수득률은 97%였다. 중합 전구체들의 합성은 FT-IR와  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼으로 확인하였으며 Fig. 2. 3에 그 결과를 나타내었다. 편의상 3,3'-dihydroxybenzidine과 o-phenylene 치환체와의 중합체를 DPHA-1, m-phenylene 치환체와의 중합체를 DPHA-2, p-phenylene 치환체와의 중합체를 DPHA-3라 하였고, 2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane과 o-phenylene 치환체와의 중합체를 6F-DPHA-1, m-phenylene 치환체와의 중합체를 6F-DPHA-2, p-phenylene 치환체와의 중합체를 6F-DPHA-3라 하였고, DPHA 1~3이 열적 고리화 반응 후, 전환된 PBO를 DPBO 1~3, 6F-DPHA 1~3이 열적 고리화 반응 후, 전환된 PBO를 각각 6F-DPBO 1~3으로 하였다.



Scheme 2. 2 Synthesis of PHAs

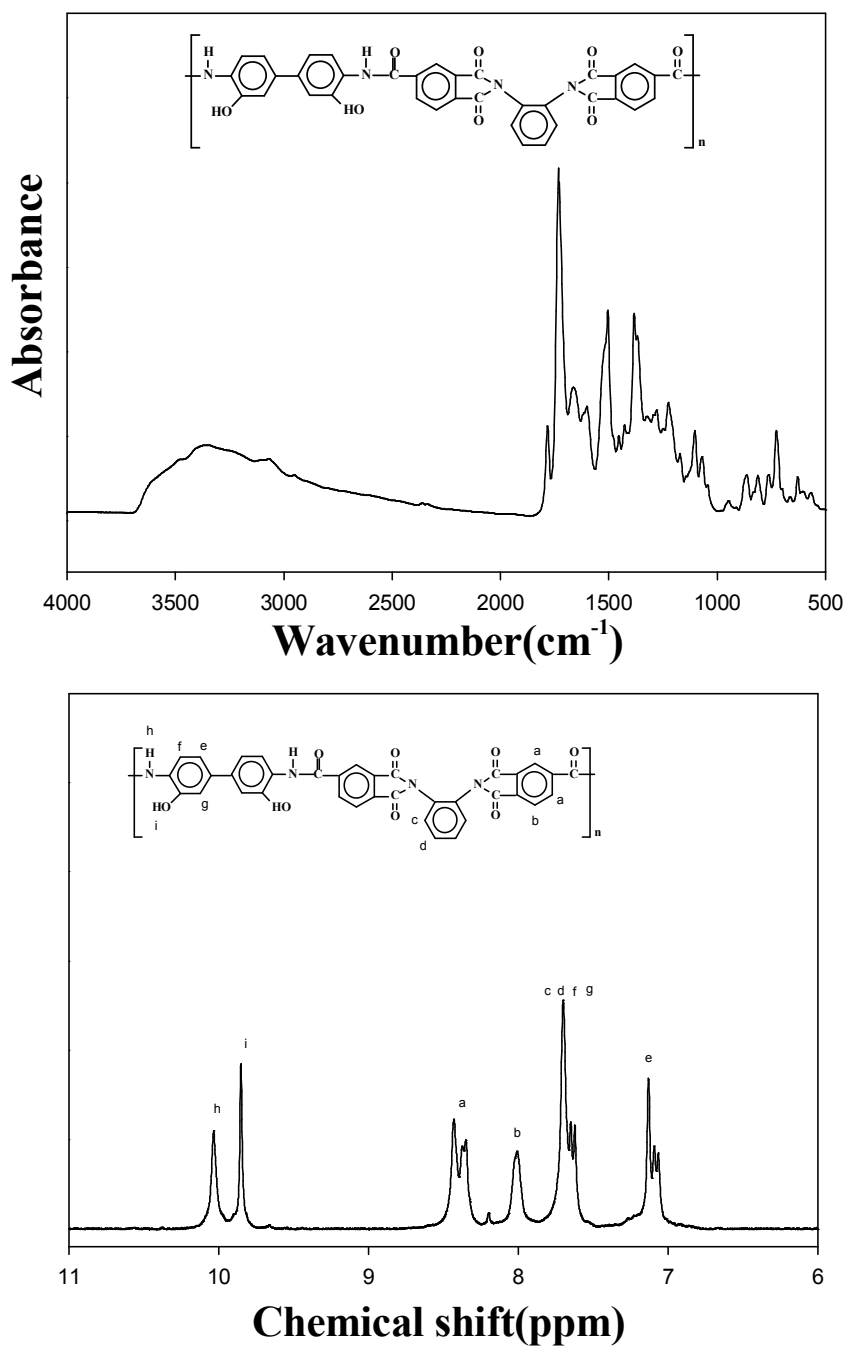


Fig. 2. 2. FT-IR spectrum(KBr) & <sup>1</sup>H-NMR spectrum of DPHA-1(DMSO-d<sub>6</sub>).

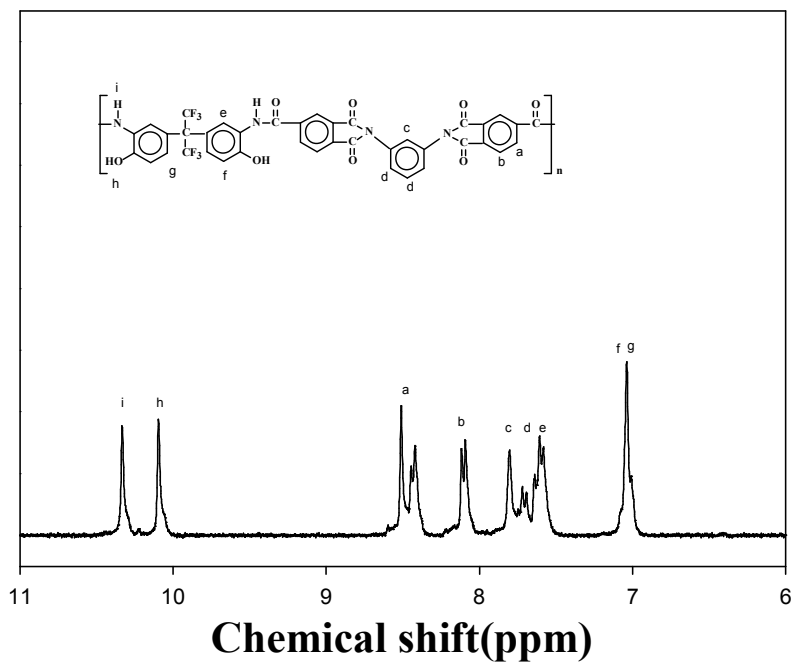
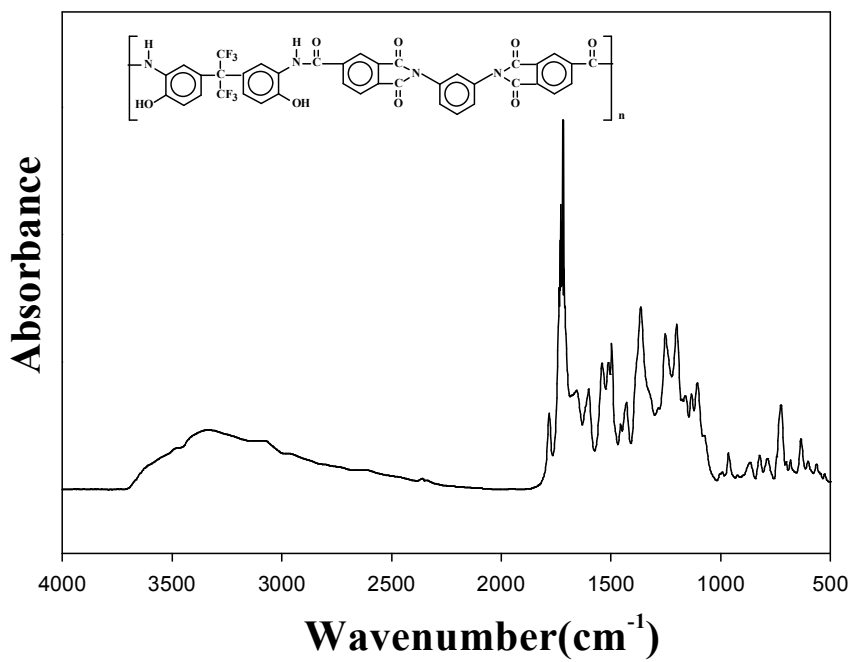


Fig. 2. 3. FT-IR spectrum(KBr) &  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of 6F-DPHA-2(DMSO- $\text{d}_6$ ).

## 2. 1. 4. 중합 전구체의 특성 조사

본 연구에서 합성된 단위체 및 중합 전구체들의 합성 확인은 spectrometer(Shidmazu 8601PC)와  $^1\text{H-NMR}$  spectrometer(JEOL JNM-LA 300)을 사용하여 확인하였다. 중합 전구체의 용매 특성은 용매 0.1 mL에 중합체 0.01 g을 녹여서 조사하였다. 고유 점도는 Ubbelohde 점도계를 사용하여 DMAc 용액에서 0.50 g/dL의 농도로 35 °C의 항온조에서 측정하였다. 중합 전구체들의 열적 특성은 DSC(METTLER New DSC 1)와 TGA(TA TGA 2050)를 이용하여 측정하였으며, 열적 고리화 반응에 의해 나타나는 흡열 피크를 관찰하기 위하여 DSC를 이용하여 질소 분위기 하에서 승온 속도 10 °C/min으로 하여 50~400 °C까지 측정하였고, 열적 고리화 반응 후의 구조 결과는 FT-IR을 이용하여 확인하였다. 중합 전구체들의 열적 고리화 반응에 따른 중량 감소, 최대 분해온도 및 차의 생성량을 조사하기 위해 TGA를 이용하여 질소 및 공기 분위기 하에서 승온 속도는 10 °C/min으로 50~900 °C까지 실험하였다.

## 2. 2. 결과 및 고찰

### 2. 2. 1. 중합 전구체의 일반적 성질

본 연구에서 합성된 중합 전구체들의 구조를 확인하기 위해 FT-IR과  $^1\text{H-NMR}$ 을 사용하여 생성 및 소멸되는 특성 피크를 조사하였다. Fig. 2. 2에 DPHA-1의 FT-IR 스펙트럼을 나타내었는데, 특성 밴드인 2450~3600  $\text{cm}^{-1}$ (-OH, -NH), 1780과 1724  $\text{cm}^{-1}$ (imide C=O), 1662  $\text{cm}^{-1}$ (amide C=O), 1600  $\text{cm}^{-1}$ (방향족 C=C), 1383  $\text{cm}^{-1}$ (C-N)를 확인함으로써 중합 전구체가 합성되었음을 알 수 있었다. DPHA-1의  $^1\text{H-NMR}$ 의 스펙트럼에서는 dihydroxy biphenylene 단위의 2, 6 수소 chemical shift는 7.07~7.14 ppm, 1,2-benzene 단위 3, 4, 5, 6 수소와 dihydroxy biphenylene 단위 5의 수소 chemical shift는 7.63~7.71 ppm, tirmellitoyl 단위 3, 5, 6 수소는 8.01~8.44 ppm, OH 단위의 chemical shift는 9.86 ppm, NH 단위의 chemical shift는 10.04 ppm에서 나타났다. 또한, 각 수소 chemical shift의 면적비가 이론치와 잘 일치함으로써 중합 전구체가 합성되었음을 확인할 수 있었다. Fig. 2. 3에는 6F-DPHA-2의 FT-IR과  $^1\text{H-NMR}$ 의 스펙트럼을 나타내었는데 특성 밴드인 2500~3500  $\text{cm}^{-1}$ (-OH, -NH), 1780  $\text{cm}^{-1}$ 과 1723  $\text{cm}^{-1}$ (imide C=O), 1650  $\text{cm}^{-1}$ (amide C=O), 1594  $\text{cm}^{-1}$ (방향족 C=C), 1380  $\text{cm}^{-1}$ (C-N)의 밴드들을 FT-IR 스펙트럼에서 확인하였다.

<sup>1</sup>H-NMR의 스펙트럼에서 hexafluoroisopropylidene 단위의 5, 6 수소 chemical shift는 7.03 ppm, hexafluoroisopropylidene 단위 2 수소와 1, 3-benzene 단위 2, 4, 5, 6 수소의 chemical shift는 7.58~7.80 ppm, tirmellitoyl 단위 3, 5, 6 수소는 8.01~8.51 ppm, OH 단위의 chemical shift는 10.01 ppm, NH 단위의 chemical shift는 10.33 ppm에서 나타남을 확인하였다. 6F-DPHA-2 역시 DPHA-1와 마찬가지로 각각의 수소 chemical shift의 면적 비가 이론 치와 잘 일치함을 확인함으로써 중합 전구체가 합성되었음을 확인할 수 있었다. Table 2. 1에 합성된 중합 전구체들의 고유 점도 및 제조된 필름 상태에 대하여 나타내었다. 합성된 중합 전구체들의 고유 점도는 0.34~0.75 dL/g 범위를 보였다. 제조된 중합 전구체들의 필름은 DPHA 1~3의 경우 어두운 갈색을 6F-DPHA 1~3의 경우는 연한 노란색을 띄었다. 제조된 필름들의 특성은 DPHA-3과 6F-DPHA-3은 매우 brittle 하였고, DPHA 1, 2 와 6F-DPHA 1, 2의 경우는 brittle 하였지만 그 정도는 매우 약하였다.

Table 2. 1. Inherent viscosity and film quality of polymers

PBO precursors	$\eta_{inh}^a$	film quality
DPHA-1	0.34	Dark brown, Brittle
DPHA-2	0.75	"
DPHA-3	0.53	Dark brown, Brittle
6F-DPHA-1	0.35	Yellow brown, Brittle
6F-DPHA-2	0.56	"
6F-DPHA-3	0.46	Yellow brown, Brittle

<sup>a</sup> Inherent viscosity was measured at a concentration of 0.5 g/dL in DMAc at 35 °C.

Table 2. 2에 합성된 중합 전구체들의 용해도를 조사하여 그 결과를 나타내었다. 본 연구에서 합성한 중합 전구체들은 scheme 2에 보인바와 같이 2단위의 imide 고리 사이에 o-, m-, 및 p-phenylene 단위로 연결된 강직한 방향족 구조를 갖는 PHAs들이다. 3,3'-dihydroxybenzidine과 합성된 DPHA 1~3들의 용해도 조사를 보면, o-phenylene 단위가 도입된 DPHA-1의 경우, CHCl<sub>3</sub>, THF, m-cresol, pyridine 등을 제외한 aprotic 용매에 실온에서 잘 용해되는 특성을 보였다. m-phenylene 단위가 도입된 DPHA-2의 경우 DPHA-1과 달리 피리딘의 경우 LiCl이 첨가 되어야 용해되었으며 DMF 와 DMAc 의 경우 실온에서는 일부만 용해되어 가열 해야만 완전히 용해되

는 등 DPHA-1보다는 약간 낮은 용매 특성을 보였다. p-phenylene 단위가 도입된 DPHA-3의 경우,  $\text{CHCl}_3$ , THF, m-cresol, pyridine 등은 물론이고 aprotic 용매인 DMAc나 DMF에도 실온에서 뿐만 아니라 열을 가하거나 LiCl을 첨가하여도 부분적으로 용해될 뿐 완전히 용해가 되지 않는 가장 낮은 용매 특성을 보였다. 위의 결과를 보면 DPHA-1이 가장 좋은 용매 특성을, DPHA-3이 가장 낮은 용매 특성을 보였는데, 전자는 o-phenylene 단위의 비선형 구조로 인한 인접 사슬 간의 패킹 효과 저하로 인하여 용해도가 증가된 것으로 생각되며, 후자는 p-phenylene 단위의 선형성으로 인하여 사슬 간의 강한 상호작용과 함께 패킹 효과의 증가로, 고분자 사슬 간에 용매 침투의 어려움으로 인하여 가장 낮은 용해도를 보인 것이라 생각된다.  $\text{CF}_3$  기가 포함된 6F-DPHA 1~3의 용해도 결과를 보면, DPHA 1~3의 경우에 용해도가 좋지 않았던 pyridine, THF, m-cresol 등에서 LiCl을 첨가하지 않고서도 잘 용해되는 좋은 용매 특성을 보였다. aprotic 용매의 경우 6F-DPHA 1, 2는 실온에서 용해되었고, 6F-DPHA-3의 경우 LiCl을 첨가하지 않고 가열만으로 용해되는 등 전체적으로 DPHA 1~3 보다는 높은 용매 특성을 보였다. 이는 주 사슬에 벌키하고 유연한  $\text{CF}_3$  기가 도입됨으로써 약한 전하 전달 복합체 형성의 효과로 인해 자유 부피를 얻어 사슬 간의 패킹 효과를 감소시키고, 수소결합을 약화시킴으로서 고분자 사슬 간에 용매가 쉽게 침투하여 용해도를 증가시킨 것으로 생각된다<sup>15</sup>. 한편 열적 고리화 반응에 의해 전환된 모든 PBOs의 용매 특성 조사에서는 PHAs와는 대조적인 면을 보였다. 열적 고리화 반응으로 PBO로 전환된 후에는 황산과 같은 강산에만 일부 용해되었을 뿐, 일반적인 극성이나 비극성 용매에 전혀 용해되지 않음을 보였다. 특히  $\text{CF}_3$ 그룹이 도입된 6F-DPBOs 경우에는 열적 고리화 반응 후에도 용해도의 향상이 기대되었지만, DPBOs 경우와 마찬가지로 용해도 향상에 전혀 도움을 주지 않았음을 확인할 수 있었다.

Table 2. 2. Solubility of the polymer precursors and PBOs

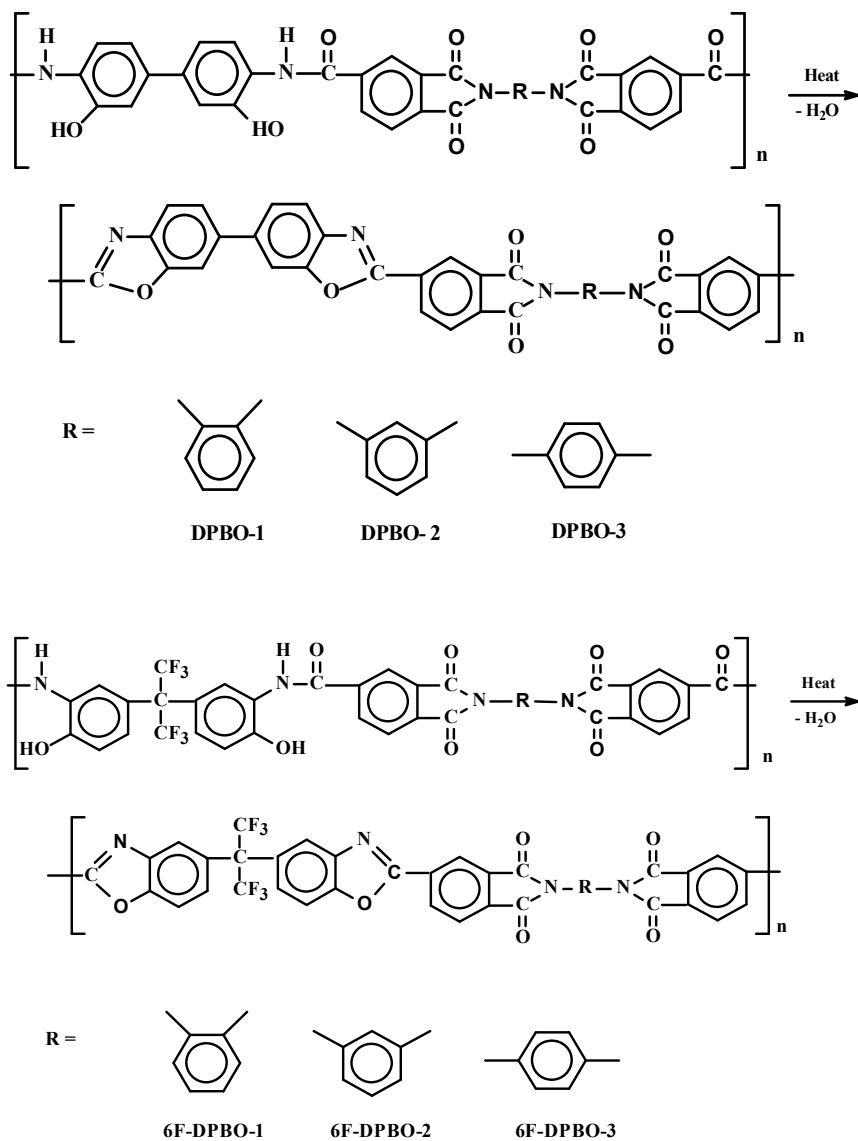
Polymer code	Solvent								
	DMAc	NMP	DMF	DMSO	CHCl <sub>3</sub>	pyridine	THF	m-cresol	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
DPHA-1	○	○	○	○	×	△(H)	×	×	○
DPHA-2	○(H)	○	○(H)	○	×	△(L)	×	×	○
DPHA-3	○(L)	○(L)	△(L)	△(L)	×	×	×	×	○
6F-DPHA-1	○	○	○	○	×	○	△	○(H)	○
6F-DPHA-2	○	○	○	○	×	○	△	○(H)	○
6F-DPHA-3	○(H)	○(H)	○(H)	○(H)	×	○(L)	×	○(L)	○
DPBO-1	×	×	×	×	×	×	×	×	△
DPBO-2	×	×	×	×	×	×	×	×	△
DPBO-3	×	×	×	×	×	×	×	×	△
6F-DPBO-1	×	×	×	×	×	×	×	×	△
6F-DPBO-2	×	×	×	×	×	×	×	×	△
6F-DPBO-3	×	×	×	×	×	×	×	×	△

○ : soluble, ○(L) : soluble with LiCl, ○(H):soluble on heating ,○(△);partially soluble on heating △ : partially soluble, × : insoluble, DMAc : N,N'-dimethylacetamide, NMP : N-methyl-2-pyrrolidone, DMF : N,N'-dimethylformamide, DMSO : dimethylsulfoxide, THF : tetrahydrofuran



## 2. 2. 2. 중합 전구체의 열적 성질

Scheme 2. 3에 본 연구에서 합성된 중합 전구체들의 열적 고리화 반응에 의해 PBO로 전환되는 경로를 나타내었다.



Scheme 2. 3. Cyclization reaction of PBOs

Fig. 2. 4에 중합 전구체들의 DSC 1차 열곡선을 나타내었다. 열곡선상에서 다양한 형태의 흡열 피크들을 보이는데 각 중합체들의 흡열 피크의 꼭지점 온도들은 대략 320~360 °C 범위에서 확인할 수 있었다. 이들은 PHA에서 PBO로 고리화 반응 과정에서 보여지는 흡열 피크들이다. DPHA 1~3의 흡열피크 꼭지점 온도는 327, 338, 360 °C 였지만, 6F-DPHA 1~3의 경우 320, 321, 325 °C로 DPHA 1~3 보다 각각 7, 17, 35 °C 씩 낮아짐을 확인 할 수 있었다. 중합체의 구조와 고리화 반응 온도와의 상관관계에 대해서는 아직까지 명확히 규명되지 않아 정확한 설명은 어렵지만, p-phenylene 단위를 갖는 DPHA-3과 6F-DPHA-3이 o-phenylene 단위를 갖는 DPHA-1과 6F-DPHA-1보다 더 높은 값을 보인 것은 중합체 구조의 견고성과도 관계가 있는 것으로 추측되며 더 많은 연구가 필요할 것이라 생각된다.

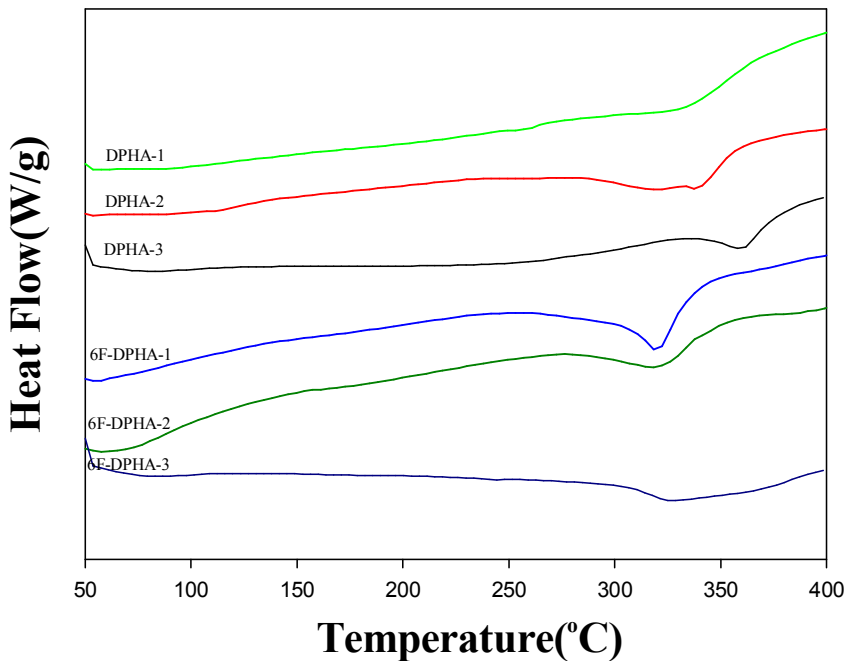


Fig. 2. 4. DSC thermograms of DPHAs at a heating rate of 10 °C/min.

Fig. 2. 5에 열적 고리화 반응으로 전환된 PBOs의 DSC 열 곡선들을 나타내었다. p-phenylene 단위가 도입된 DPHA-3와 6F-DPHA-3을 제외한 모든 DPBOs와 6F-DPBOs는 306~311 °C 범위에서 뚜렷한 유리 전이 온도(Tg)를 보였다.

o-phenylene 단위를 갖는 DPHA-1과 6F-DPHA-1의 Tg가 311℃, 308℃ 였지만, m-phenylene 단위를 갖는 DPHA-2와 6F-DPHA-2의 경우 Tg가 각각 308℃, 306℃ 로 o-phenylene 단위의 DPHAs 보다 3℃ 와 2℃ 더 낮은 Tg 값을 보였다. 이는 중합체 구조상 상대적으로 DPHA-2와 6F-DPHA-2보다는 비선형인 DPHA-1과 6F-DPHA-1이 더 많은 자유부피를 필요로 하는 관계로 더 높은 Tg를 보인 것으로 생각된다.<sup>111)</sup>

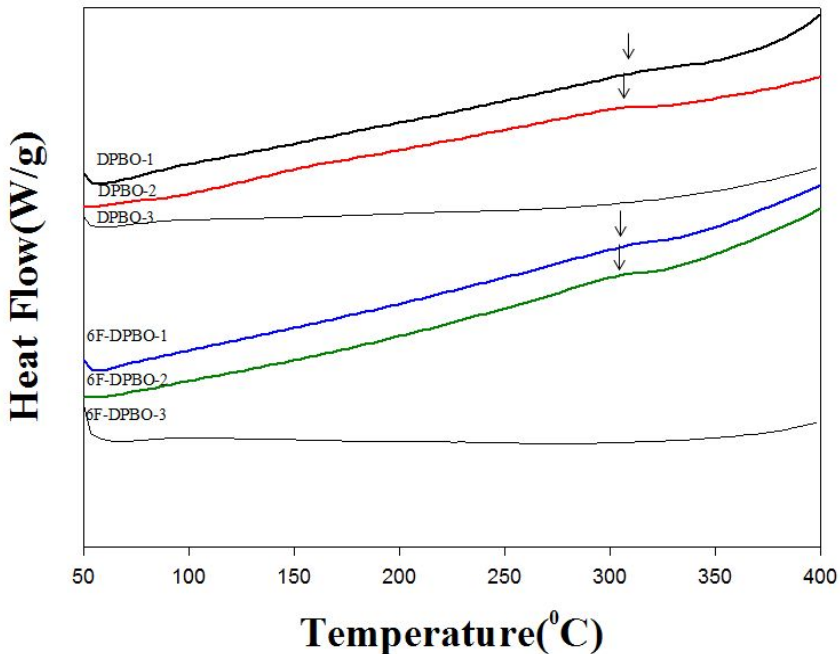


Fig. 2. 5. DSC thermograms of DPBOs and 6F-DPBOs at a heating rate of 10 °C/min.

Table 2. 3에 DSC 흡열 피크 면적으로부터 계산된  $\Delta H$  값을 나타내었다. 중합체들의 흡열 엔탈피 값은 DPHAs는 36~122 J/g을 보였으며, 6F-DPHAs는 16~107 J/g으로 DPHAs 보다 높은 값을 나타내었다. 이는 CF<sub>3</sub>그룹이 도입된 DPHAs의 경우 반복단위 분자량이 DPHAs 보다 커짐으로서 열적 고리화 반응 시 발생하는 수분의 양이 상대적으로 작아지기 때문이다.<sup>117)</sup>

Fig. 2. 6에 중합 전구체들의 TGA 1차 가열곡선들을 나타내었다. 모든 중합전구체들의 TGA 열곡선 상에서 열적 고리화 반응에 의한 1단계 물 손실 단계와 주 사슬 등의 분해에 해당되는 두 번째 단계를 보였다. 중합 전구체들은 대략 200~370 °C구간에서

1단계 물 손실 단계를 보였고, 주 사슬이 분해되는 2단계는 대략 400~600 °C에서 보였다. DPHA-2의 경우 1단계 물 손실에 의한 무게 감량 단계는 200~350 °C에서 일어났으며, 이후 서서히 분해가 시작되어 약 560 °C 이후부터는 주 사슬 분해가 일어나는 두 번째 분해 단계를 관찰할 수 있다. 열적 고리화 반응에 대한 1단계 무게 감량 비를 비교해 보면 DPHAs의 경우 이론값은 약 5.1%지만, 실제 값은 DPHA-1은 7.3%, DPHA-2는 8%, DPHA-3는 8.1%를 보여 2.2, 2.9, 3%의 차이를 보였고, 6F-DPHAs의 경우 이론값은 4.6%지만 실제 값은 6F-DPHA-1은 5.7%, 6F-DPHA-2은 5.5%, 6F-DPHA-3은 4.9%로서 각각 1.1, 0.9, 0.3%의 차이가 난다는 것을 알 수 있는데, 이는 중합 시 사용된 용매나 미 반응 물질 등이 세척과 건조 과정에서 완전히 제거되지 않았기 때문에 발생하는 것으로 생각된다.

Table 2. 3에 합성된 DPHAs 및 6F-DPHAs의 DSC와 TGA 결과를 나타내었다. 합성된 DPHAs의 10wt% 무게 손실 온도는 402~503 °C 범위를 6F-DPHAs의 경우는 519~531 °C를 보였다. 열 중량분석 중 최대 분해 속도를 표시하며, 열 안정성 및 난연성의 척도인 최대 중량 손실 온도는 DPHA 1~3 경우 574, 649 및 658 °C를 보였고, 6F-DPHA 1~3 경우 570, 647 및 653 °C를 보였다. 고분자 주 사슬에 도입된 이성질체 구조에 따른 최대 중량 손실 온도는 DPHAs의 경우 p-phenylene 단위를 갖는 DPHA-3 과 6F-DPHA-3이 가장 높은 값을 보였다. 전방향족 폴리아미드의 경우 para 나 meta 치환된 폴리아미드가 ortho 치환된 폴리아미드보다 더 높은 용융 온도와 함께 열적으로 매우 안정된 사슬 구조를 갖는 것으로 보고된 바와 같이<sup>126~127)</sup>, ortho 치환된 DPHA-1과 6F-DPHA-1의 경우 meta 혹은 para 단위를 갖는 중합체들 보다 더 낮은 열 안정성을 갖는 것으로 생각된다. 6F-DPHA-2와 3이 DPHA-2와 3보다 낮은 최대 중량 손실 온도를 보인 것은 별키한 CF<sub>3</sub> 기가 주 사슬에 도입됨에 따라 사슬 상호간의 인력이 저하되고 유연성 증가로 인하여 열 안정성이 저하된 것으로 생각된다. 900 °C의 char 수득률은 p-phenylene 단위가 도입된 DPHA-3과 6F-DPHA-3이 62.6%와 62.1%로 가장 높은 값을 보였는데, 이는 앞에서 언급한 바와 같이 도입된 사슬의 구조에 따른 열 안정성과 연관이 있을 것이라 생각된다. Char는 고분자 재료의 난연성과 깊은 관계가 있는 중요 인자로 연소 시 고분자 물질의 열분해에 의해 형성된 휘발성 물질의 이탈을 지연시키며 산소와 열을 차단하여 재료의 연소성을 크게 감소시키는 장벽 역할을 하여 내열성 및 난연성을 향상시킨다.<sup>47,126~127)</sup>

Table 2. 3. Thermal properties of the DPHAs and DPBOs

Polymer code	$T_p^a$ (°C)	$\Delta H$ (J/g)	In $N_2$			In air		Char Residual <sup>c</sup> in wt%
			$T_g$ (°C)	$T_{10\%}^b$ (°C)	$T_d^{maxc}$ (°C)	$T_{10\%}^b$ (°C)	$T_d^{maxc}$ (°C)	
DPHA-1	327	110		402	574	398	573	51.6
DPHA-2	338	122		452	649	450	644	56.4
DPHA-3	360	36		503	658	498	589	62.6
6F-DPHA-1	320	85		519	570	511	545	51.1
6F-DPHA-2	321	107		531	647	528	618	55.8
6F-DPHA-3	325	16		524	653	520	561	62.1
DPBO-1			311	556	575	551	571	57.7
DPBO-2			308	604	649	598	644	61.8
DPBO-3			-	634	660	630	650	68.7
6F-DPBO-1			308	555	569	546	542	54.4
6F-DPBO-2			306	579	646	569	622	61.6
6F-DPBO-3			-	574	652	567	565	67.7

<sup>a</sup>Endothermic peak temperature in DSC thermograms, <sup>b</sup>10% weight loss temperature in TGA thermograms, <sup>c</sup>maximum weight loss temperature in DTG thermograms, <sup>c</sup>Char residual at 900 °C in nitrogen

DPHA의 열적 고리화 반응 온도를 알아보기 위해 DPHA-2를 선택하여 전기로에서 250, 280, 300, 330 °C에서 각 1시간 씩 열처리한 후, TGA, DSC 및 FT-IR 을 통해 확인하였으며 그 결과들을 Fig. 2. 7, 8 및 Table 2. 4에 나타내었다.

먼저 Fig. 2. 7의 TGA 곡선에서는 열처리 온도가 250, 280, 300, 330 °C 증가함에 따른 10 wt% 중량 손실 온도는 열처리 전에는 452 °C이었으나, 250 °C에서는 545 °C, 280 °C에서는 576 °C, 300 °C에서는 594 °C, 그리고 330 °C에서는 605 °C를 보임으로서 10 wt% 중량 손실온도가 열처리 전보다 약 153 °C 증가했음을 알 수 있다. 또한 열처리 온도에 따른 900 °C에서의 char 수득률은 열처리 전에는 56.43%였지만, 330 °C에서 열처리 후에는 64.79%로 열처리 후 최대 8.36% 증가했음을 알 수 있다. 열처리 온도에 따른 60 wt% 중량 손실 온도 변화에서도 열처리 전의 온도는 694 °C 였지만, 330 °C는 884 °C로 열처리 전보다 약 190 °C정도 증가함을 보였다. 이처럼 PHA의 열적 특

성 값들이 열처리 시간에 따라서 크게 향상됨을 보여주는 것은 PHA가 열적 고리화 반응을 거쳐 rigid하고 안정된 PBO로 전환되었다는 것을 의미한다고 볼 수 있는데 이에 대한 분광학적인 추가 조사가 필요하다.

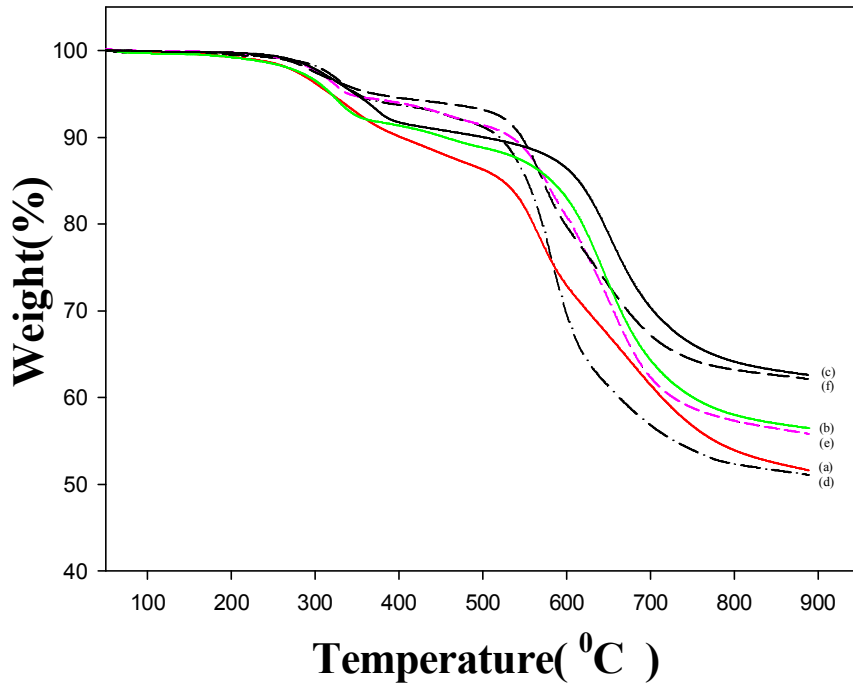


Fig. 2. 6. TGA thermograms of PBO precursors at a heating rate of 10 °C/min; (a) DPHA-1, (b) DPHA-2, (c) DPHA-3, (d) 6F-DPHA-1, (e) 6F-DPHA-2, (f) 6F-DPHA-3.

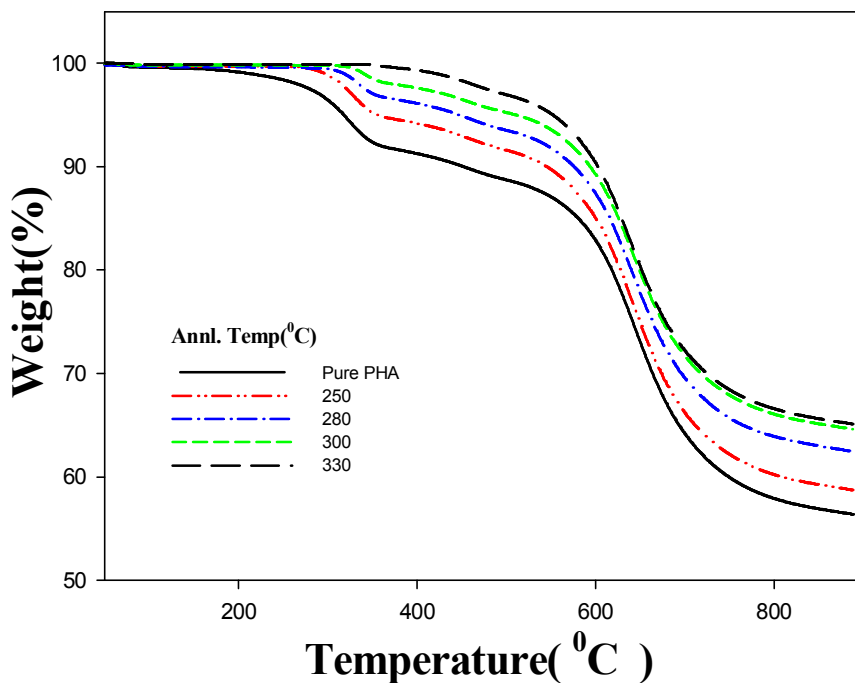


Fig. 2. 7. TGA thermograms of the DPHA-2 at different annealing temperature for 1hr.

Table 2. 4. Thermal properties of DPHA-2 as a function of annealing temperature

Annealing Temperature(°C)	T <sub>10%</sub> <sup>a</sup> (°C)	T <sub>60%</sub> <sup>b</sup> (°C)	T <sub>d</sub> <sup>maxc</sup> (°C)	Char Residual <sup>d</sup> in wt%
not annealed	452	694	649	56
250	545	712	647	59
280	576	756	643	63
300	594	860	645	64
330	605	888	645	65

<sup>a</sup> 10% weight loss temperature in TGA thermograms, <sup>b</sup> 60% weight loss temperature in TGA thermograms, <sup>c</sup> maximum weight loss temperature in DTG thermograms, <sup>d</sup> Char residual at 900 °C in nitrogen

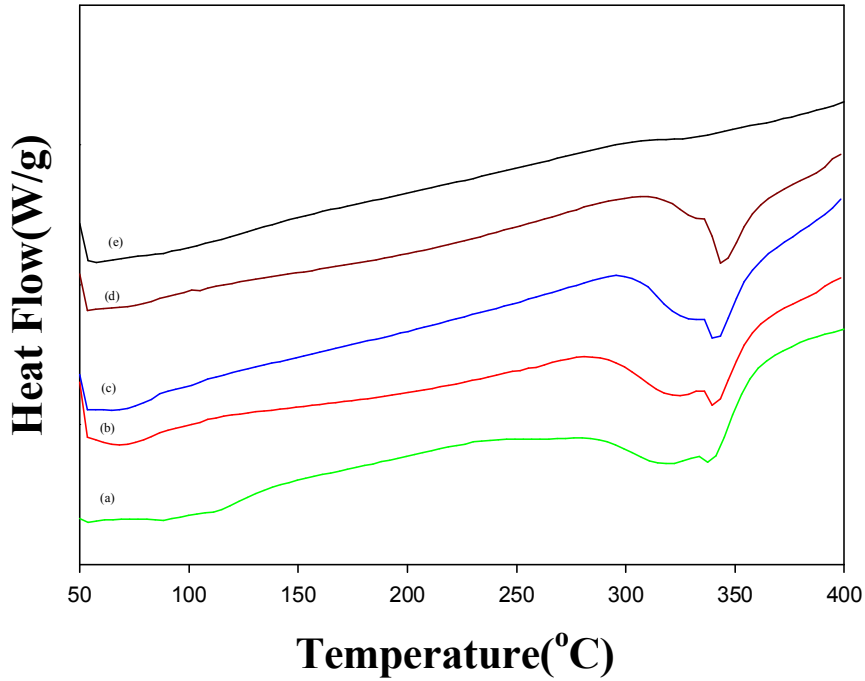


Fig. 2. 8. DSC thermograms of DPHA-2 cyclized at various temperatures for 1 hr; (e) 330 °C (d) 300 °C (c) 280 °C (b) 250 °C (a) not annealed 25 °C.

Fig. 2. 8에는 전기로에서 열처리한 DPHA-2의 DSC 결과를 나타냈다. 열처리 전의 DPHA-2는 280 °C 부근의 온도에서부터 열적 고리화 반응에 의한 흡열 피크가 시작됨을 확인할 수 있었고, 흡열 피크의 엔탈피 값( $\Delta H$ )은 122 J/g임을 확인하였다. 열처리 온도가 250 °C에서 330 °C로 증가함에 따라 열적 고리화 반응에 따른 흡열 피크의 면적이 점차 감소되는 것을 확인할 수 있었고, 흡열 엔탈피( $\Delta H$ )의 경우 열처리 전에는 122 J/g에서 열처리 온도가 상승함에 따라 59, 44, 31 J/g으로 점차 줄어들다가 330 °C에서 열처리하였을 경우에는 PBO로 완전히 전환되어 엔탈피 값이 0을 보였다. 위의 결과로부터 열처리 온도가 증가할수록 흡열 피크 면적이 감소하고 동시에 엔탈피 값이 작아지는 것을 확인할 수 있었다. 이처럼 열처리 온도가 증가할수록 흡열 피크 면적과 엔탈피 값이 작아지는 것은 열적 고리화 반응에 의한 결과로서 PHA가 PBO로 전환됨을 의미한다. 또한 열처리 온도가 증가할수록 최대 흡열 피크 꼭지점이 열처리 전 338 °C에서 340, 342, 344, 358 °C까지 증가하는 것을 알 수 있었다.

Fig. 2. 9에 DPHA-2의 각 단계별 열처리 온도에 따른 FT-IR 스펙트라를 나타내었다. 열처리 전의 DPHA 구조의 특성 밴드인 1721~1779  $\text{cm}^{-1}$ 에서 imide C=O 밴드, 1650



cm<sup>-1</sup> 에서 amide C=O, 1598 cm<sup>-1</sup>에서 aromatic C=C 밴드들을 확인하였지만, 각 단계별 열처리 온도가 증가함에 따라 열처리 전에는 뚜렷이 보였던, 1650 cm<sup>-1</sup>의 amide C=O 밴드는 300 °C 이상의 열처리 온도에서는 완전히 사라지는 것을 확인 할 수 있었다. 또한 열처리 전에는 보이지 않았던 PBO의 특성 피크들이 1620, 1550, 1478, 1001 cm<sup>-1</sup>에서 열처리 온도가 증가함에 따라 나타나는 것을 확인 하였다. 앞선 TGA 결과와 FT-IR 분석결과로부터 열처리 온도 250 °C 이상에서 부터는 DP의 부분적인 열적 고리화 반응이 일어나고, 330 °C 이상에서는 완전한 열적 고리화 반응으로 PBO로 전환된다는 것을 알 수 있다.<sup>7,26)</sup>앞에서 보인 DP-2의 각 단계별 열처리에 의한 결과로부터 열적 고리화 반응을 거쳐 rigid하고 안정된 PBO로 전환되는 것을 참고하여, 나머지 DPHAs에 대해서 전기로에서 흡열 피크 온도를 기준으로 PBOs로 전환시킨 다음 이들의 열적 특성들을 조사하였다.

Fig. 2. 10에 DPBOs와 6F-DPBOs의 TGA 열곡선들을 나타냈다. 열적 고리화 반응에 의해 PBOs로 전환된 후 최대 중량 손실 온도는 569~660 °C로서 p-phenylene 단위가 도입된 DPBO-3이 가장 높은 열 안정성을 보였고, 900 °C 에서의 char 수득률 또한 DPBO-3과 6F-DPBO-3이 각각 68.7%와 67.7%로 가장 높은 값을 보였다. 나머지 중합체들도 DPHAs와 6F-DPHAs에서 보여 주었던 열적 특성들과 같은 경향성을 보여 주었다. 주 사슬에 CF<sub>3</sub> 그룹이 도입된 6F-DPHAs와 6F-DPBOs 경우에도 높은 열 안정성을 보였지만, DPHAs와 DPBOs 보다 약간 낮은 char 값을 보인 것은 CF<sub>3</sub> 그룹에 의한 분자 사슬 간 인력 저하와 유연성 증가에 기인된 것으로 생각된다.

Fig. 2. 11에 합성된 중합 전구체들의 질소와 공기 중에서 열 안정성에 대한 조사를 위해 중합체들 중에서 DPHA-2와 DPBO-2를 선택하여 TGA를 이용한 열 곡선을 나타냈다. DPHA-2의 경우 질소 중에서 약 590 °C까지는 안정된 형태를 보이며, 이후 서서히 분해되는 열 곡선을 보였다. 공기 중에서는 질소 중에서도와 마찬가지로 590 °C까지는 안정된 형태를 보였지만, 약 600 °C 이후 급격히 분해되어 650 °C 정도에서 완전히 분해되어 char 값이 0%에 가까워짐을 알 수 있다. DPBO-2의 경우에서도 DPHA-2와 유사한 경향성을 확인할 수 있었는데 질소 중에서 약 590 °C까지는 안정된 곡선을 보이다 이후 서서히 분해되는 열곡선을 보였지만, 공기 중에서는 약 600 °C 이후 급격히 분해되어 650 °C 정도에서 완전히 분해되는 것을 확인하였다. 이러한 결과로부터 산소가 초기 분해 단계에서는 중합체의 열분해에 큰 영향을 미치지 않지만, 중합체의 두 번째 분해 단계의 끝부분에 해당되는 온도 즉, DPHA-2의 경우 600 °C 이후에서 급격한 산화 반응으로 인해 단 수 분만에 char 수득률이 0%에 가까워짐으로서

재료의 열분해에 있어서 저온보다는 600 °C 이후의 고온 부분에서 산소가 미치는 영향이 매우 큼을 알 수 있었다.<sup>119)</sup>

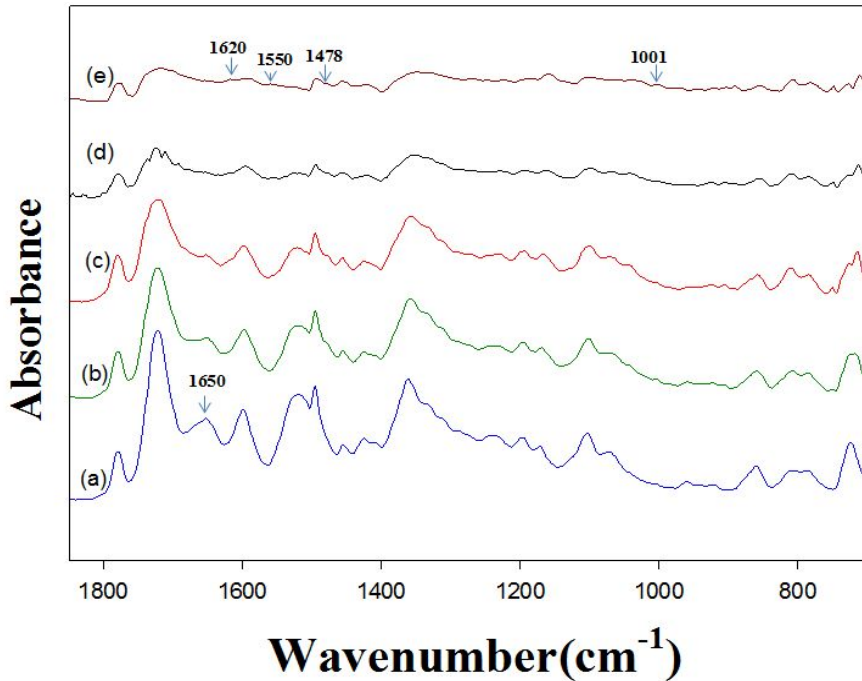


Fig. 2. 9. FT-IR spectra of the DPHA-2 as a function of annealing temperature; (a) not annealed, (b) 250 °C, (c) 280 °C, (d) 300 °C, (e) 330 °C for 1hr.

Fig. 2. 12에 열처리 온도에 따른 열적 고리화 정도를 알아보기 위해 중합체 6F-DPHA-2를 선택하여 각각 다른 온도에서 1시간 동안 열처리해 DSC 열곡선 통해 분석하였다. 중합체는 최대 흡열 피크 온도 327 °C를 기준으로 280 °C, 300 °C, 320 °C에서 1시간 동안 열처리하였고, 이에 따른 열처리 온도가 증가할수록 흡열 피크 면적이 감소하며 열적 고리화 현상이 많이 일어난 것임을 알 수 있다.

Fig. 2. 13에는 열처리 온도와 시간에 따른 열적 고리화 정도를 알아보기 위해 6F-DPHA-2를 선택하여 전기로를 이용하여 280, 300, 320 °C에서 20분, 40분, 80분, 100분, 120분, 150분, 240분, 360분, 560분까지 열처리하여 열적 고리화 반응에 따른 흡열 엔탈피 값을 DSC를 통해 계산하여 나타낸 결과이다. 열적 고리화 정도는 열처리

온도에 따라서 변화었는데 320 °C에서는 120분간 열처리한 후 100% 고리화가 진행되었고, 300 °C에서는 360분간 열처리 후 81%, 280 °C에서는 560분간 열처리 후 71%가 고리화 정도가 진행된 값을 얻을 수 있었다. 열처리 온도가 흡열 피크 꼭지점에 가까워질수록 열적 고리화 정도가 증가하는 것을 알 수 있었다.

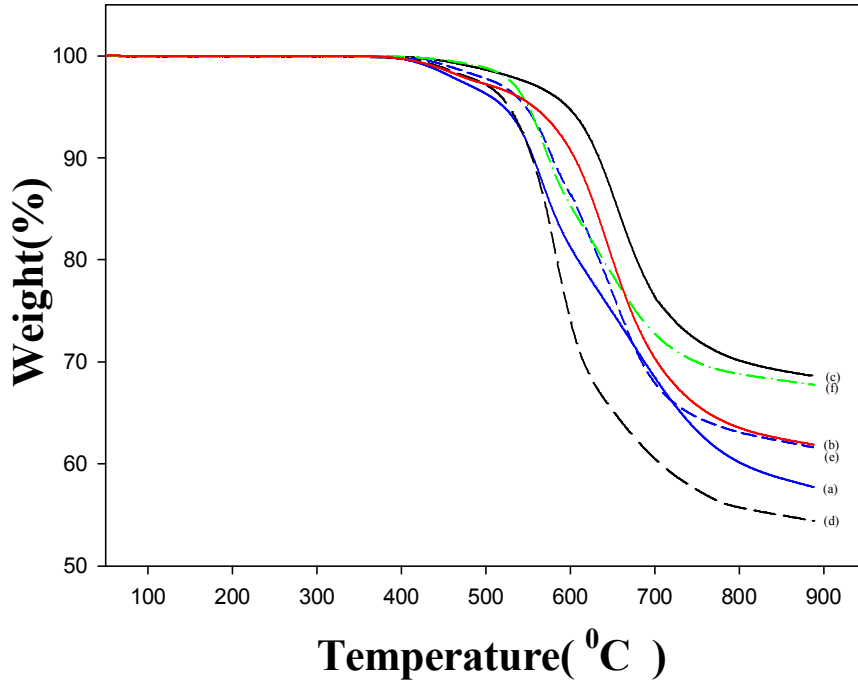


Fig. 2. 10. TGA thermograms of PBOs at a heating rate of 10 °C/min;  
 (a) DPBO-1, (b) DPBO-2, (c) DPBO-3, (d) 6F-DPBO-1,  
 (e) 6F-DPBO-2, (f) 6F-DPBO-3.

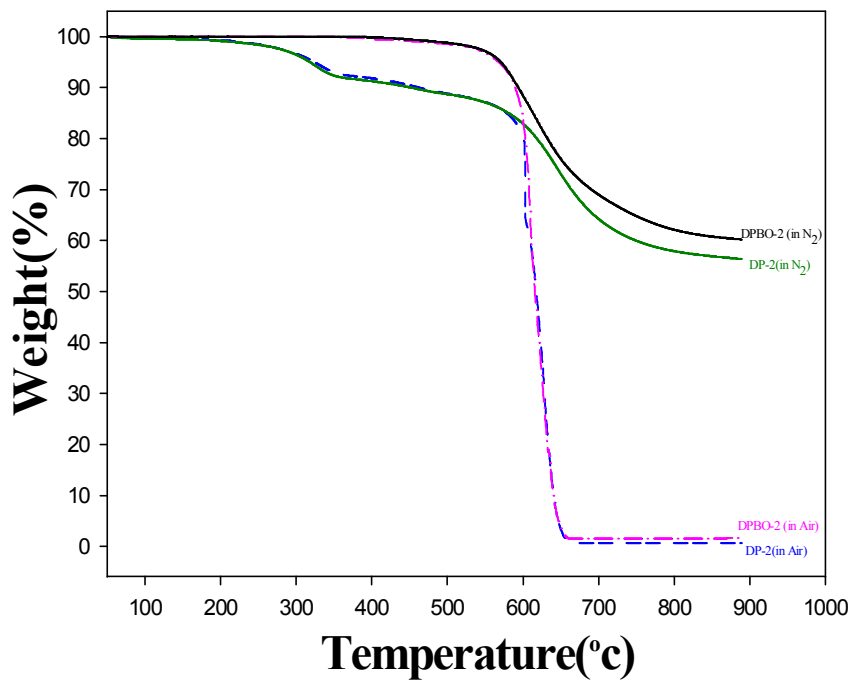


Fig. 2. 11. Thermal decomposition of DPBA-2 and DPBO-2 in air and in N<sub>2</sub> atmosphere.

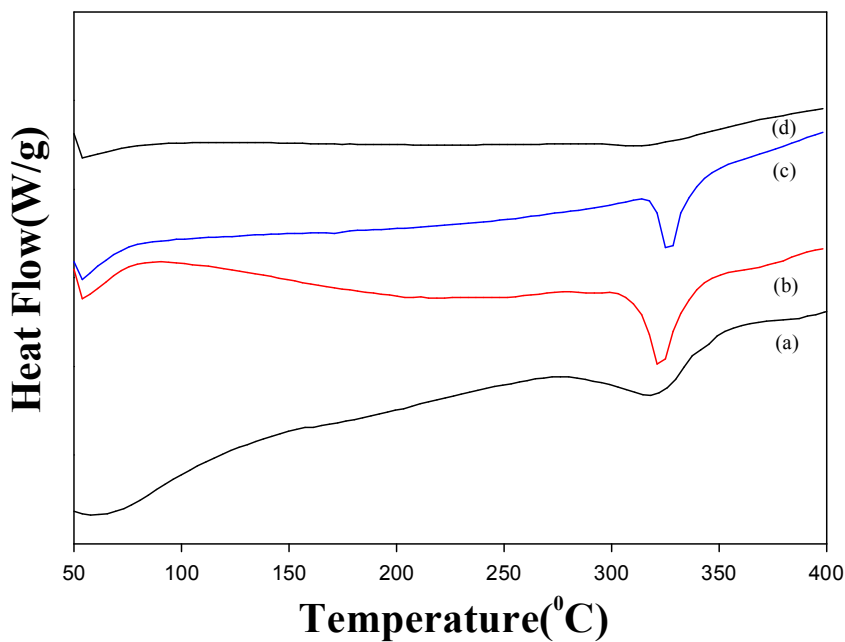


Fig. 2. 12. DSC thermograms of 6F-DPHA-2 cyclized at various temperatures for 1 hr; (d) 320 °C (c) 300 °C (b) 280 °C (a) not annealed 25 °C.

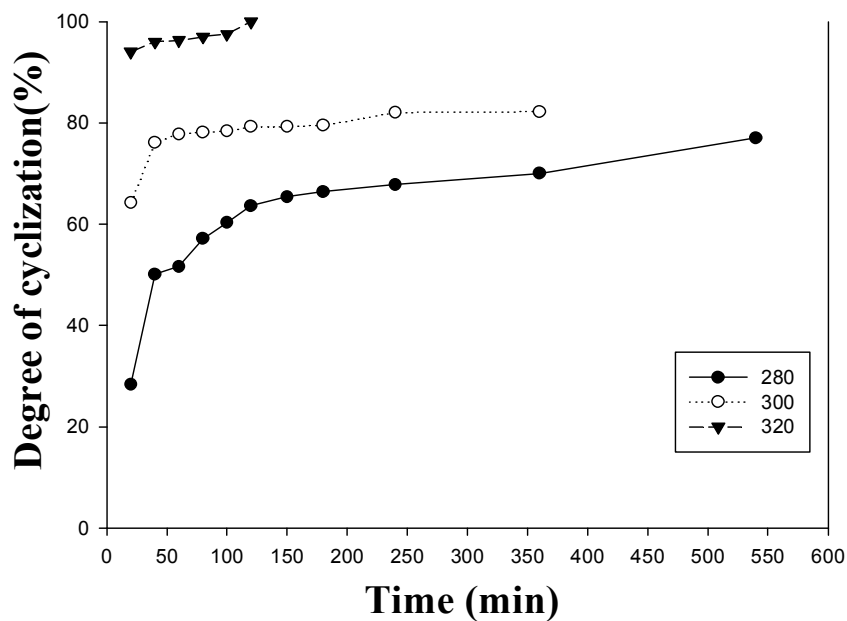


Fig. 2. 13. Cyclization rate of the 6F-DPHA-2 with temperature and time.

### 2. 3. 결론

o-, m- 및 p-phenylene 단위로 연결된 diimide 단위를 갖는 이염기산들과 3,3'-dihydroxybenzidine과 2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane를 각각 직접 중축합 방법에 의해 일련의 전 방향족 PHAs를 합성 하였다. 이들 중합체들은 FT-IR 및 <sup>1</sup>H-NMR 등을 통해 합성을 확인 하였고, 용해도 및 열적 성질 등을 조사한 결과는 다음과 같다. 합성된 PHAs 중에서 o-phenylene 단위로 연결된 DPHA-1은 NMP등의 aprotic 용매에 잘 용해되었지만, p-phenylene 단위로 연결된 DPHA-3의 경우는 aprotic 용매에 LiCl의 첨가에도 완전히 용해되지 않는 등 가장 낮은 용해도를 보였다. 그러나 주 사슬에 CF<sub>3</sub>가 도입된 6F-DPHA 1, 2의 경우 aprotic 용매에 잘 용해되었고, 6F-DPHA-3의 경우도 염의 첨가 없이 가열만으로도 완전 용해되는 등, DPHAs 보다 좋은 용매 특성을 보였다. PBO로 전환된 후에는 황산에 부분적으로 용해될 뿐, 다른 용매에는 전혀 용해되지 않았다. DPBOs 및 6F-DPBOs의 Tg는 비교적 높은 306~311 °C의 범위를 보였다. DPHAs 와 6F-DPHAs의 최대 분해 온도는 각각 574~658 °C와 570~653 °C 범위를 보였는데, DPHA-3 과 6F-DPHA-3이 각각 658 °C 와 653 °C로 가장 높은 최대 분해 온도를 보였다. 900 °C에서 char 수득률은 51.1~62.6% 범위를 보였는데, DPHA-3과 6F-DPHA-3이 각각 62.6 과 62.1%로 가장 높은 값들을 보였다. 본 연구에서 합성된 중합체 시리즈에서 전체적으로 선형성이 가장 큰 p-phenylene 단위가 도입된 DPHA-3의 경우 가장 우수한 열 안정성을 보인 반면에 가장 낮은 용해도를 보였다.

# 제3장 폴리벤즈옥사졸 공중합 전구체 합성 및 나노복합재료 제조

## 3. 1. 실험

### 3. 1. 1. 시약 및 기기

#### 시약

본 연구에서 사용된 시약은 terephthaloyl chloride는 Aldrich사 제품을 승화 정제하여 사용하였고, poly(ethylene glycol)methyl ether (Mn=350), p-toluenesulfonyl chloride, diethyl 2,5-dihydroxyterephthalate는 Aldrich사 제품을 정제 없이 그대로 사용하였다. 3,3'-dihydroxybenzidine은 TCI사 제품을 정제 없이 그대로 사용하였다.

N,N'-dimethylacetamide(DMAc)는 건조된 MgSO<sub>4</sub>를 넣고 24시간 동안 교반시킨 후 감압 증류하여 사용하였으며, thionyl chloride는 triphenyl phosphite와 2시간 동안 환류 시킨 후 증류하여 사용하였다.

본 연구에서 사용한 점토(clay)는 kunipia F(Kuminine Ind. Co)로서 Na<sup>+</sup>로 치환된 montmorillonite(MMT)로 양이온 교환능(CEC, cationic exchange capacity)은 119 meq/100 g이다. 유기-MMT(OMMT) 합성에 사용된 dodecylamine은 Aldrich사의 제품을 사용하였고, HCl은 동양화학 제품을 정제 없이 그대로 사용하였으며, 시판되는 점토는 Cloisite 20A(Southern. co)를 사용하였다.

#### 기기

FT-IR(Shimazu 8601PC)

<sup>1</sup>H-NMR(JEOL JNM-LA300)

DSC(TA Co. DSC 2010)

TGA(TA Co. TGA 2050)

UTM : INSTRON 5569

SEM : Hitach S-4700

LOI tester : Atlas LOI

FE-TEM: JEM-2100F, JEOL

X-ray diffractometer : PANalytical Co.(X' Pert Pro)

OX-TRAN: Model 2/21, Mocon

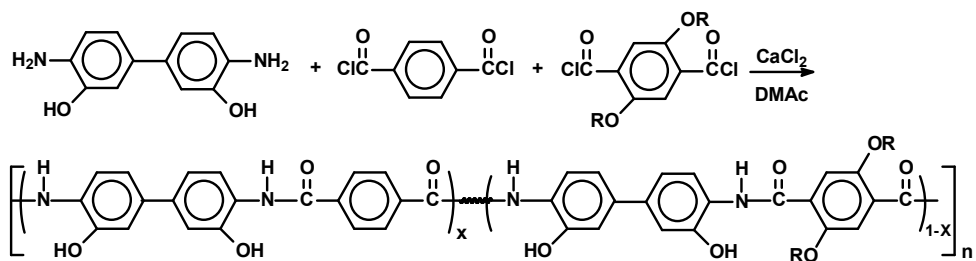
### 3. 1. 2. 단위체 합성

본 연구에서 사용된 2,5-bis[ $\omega$ -methoxy-poly(ethylene glycol)]terephthaloyl chloride(M-TPC, Mn=350)는 Yoon 등<sup>18)</sup>의 방법을 수정하여 사용하였다.

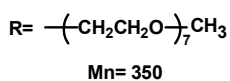
### 3. 1. 3. 중합 전구체의 합성

Scheme 3. 1에 본 연구에서 합성한 PBO 중합 및 공중합 전구체들의 합성 경로를 나타내었다. 모든 중합 및 공중합 전구체들은 저온 용액 중축합 방법에 의한 아래의 방법을 이용하여 합성하였다. 대표적으로 공중합 전구체(CP-5)의 합성 방법은 다음과 같다. CP-5의 합성은 아르곤 분위기 하에서 반응기에 DMAc 5.0 mL와 3,3'-dihydroxybenzidine 1.2140 g(5.6141 mmole), CaCl<sub>2</sub> 0.5g(4.5053 mmole)을 가한 후, ice bath에서 30분간 잘 교반시킨 후, terephthaloyl chloride(TPC) 0.2279 g(1.1228 mmole)을 DMAc 2.5 mL에 용해시킨 용액과 M-TPC 3.9515 g(4.4913 mmole)을 DMAc 2.5 mL에 용해시킨 용액을 차례대로 서서히 떨어뜨려 4시간 동안 얼음 중탕에서 반응시킨 후 20시간 동안 상온에서 반응시켰다. 반응이 끝난 용액을 메탄올에 떨어뜨려 섬유상의 침전물을 얻었고, 얻어진 공중합 전구체를 역시 수 회 메탄올과 증류수로 세척하였다. 세척된 공중합 전구체를 100 °C의 진공 건조기에서 건조하여 최종 생성물을 얻었다. 편의상 1,4-phenylene 단위만을 가진 중합 전구체를 CP-1이라 하였고, oligo(oxyethylene) 치환기만을 가진 중합 전구체를 CP-6이라 하였다. 또한, TPC와 M-TPC의 몰 비가 0.8/0.2, 0.6/0.4, 0.4/0.6, 0.2/0.8인 공중합 전구체를 각각 CP-2, 3, 4, 5라 하였다. 합성된 중합 및 공중합 전구체들은 모두 열적 고리화 반응에 의해 PBO로 전환된다.<sup>18,128)</sup> CP-1이 열적 고리화 반응에 의해 전환된 PBO를 CPBO-1이라 하였고, 각각 CP-2~6의 PBO를 CPBO 2~6라 하였으며, 열적 고리화 반응 경로를 Scheme 3. 2에 나타내었다.

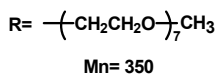
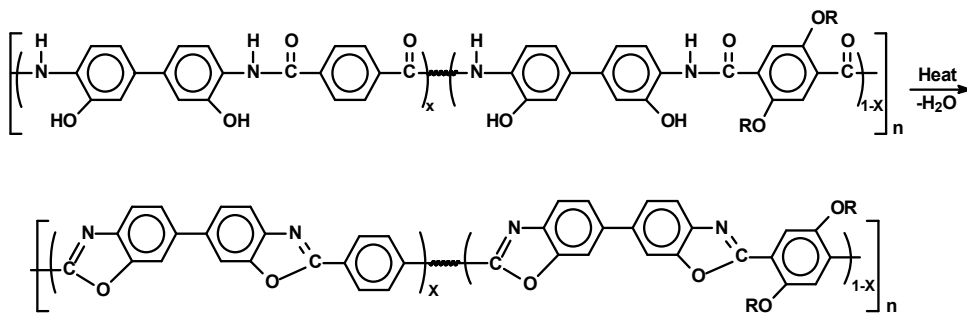




CP-1 X=1  
 CP-2 X=0.8  
 CP-3 X=0.6  
 CP-4 X=0.4  
 CP-5 X=0.2  
 CP-6 X=0



Scheme 3. 1 Synthesis of PHAs



CPBO-1 X=1  
 CPBO-2 X=0.8  
 CPBO-3 X=0.6  
 CPBO-4 X=0.4  
 CPBO-5 X=0.2  
 CPBO-6 X=0

Scheme 3. 2 Cyclization reaction of PHAs

### 3. 1. 4 유기화 점토(OMMT)의 합성

본 연구에서 사용된 OMMT는  $\text{Na}^+$ -MMT(Kunipia F)와 dodecylamine의 이온교환반응을 통해 직접 합성하였으며<sup>18,128)</sup> 합성 방법은 다음과 같다. 300 mL 플라스크에 탈이온수 130 mL와  $\text{Na}^+$ -MMT 2.00 g을 첨가하여 80 °C에서 1시간 이상을 격렬하게 교반하였다. 또한 탈이온수 50 mL에 HCl 1 mL와 dodecylamine 0.80 g을 넣어 교반시켰다. 다음으로  $\text{Na}^+$ -MMT 용액에 dodecylamine 용액을 넣어 1시간 이상 격렬하게 반응시켜 유기화 점토를 얻었다. 얻어진 유기화 점토(dodecyl ammonium montmorillonite:  $\text{C}_{12}$ -MMT)에 남아있는 미 반응  $\text{Cl}^-$ 을 제거하기 위해 물, 에탄올로 수회 세척하였으며, 0.1 M  $\text{AgNO}_3$  용액을 이용하여 이를 최종 확인하였다. 유기화 점토는 다시 진공 오븐에서 24시간 동안 건조 시켰다.

### 3. 1. 5. 나노복합재료 제조

나노복합재료는 OMMT와 Cloisite 20A의 함량을 각각 달리하여 1~4wt%의 조성별로 제조하였다. OMMT 사용하여 나노복합재료들의 제조 방법은 동일하며 대표적으로 PHA/OMMT 3wt% 나노복합재료 제조에 대한 합성 방법은 다음과 같다. 먼저 합성된 PHA(CP-5) 0.29 g(0.2114 mmol)을 DMAc 4.0 mL에 녹인다. 한편으로 삼구 반응구에 OMMT 0.01 g과 DMAc 4.0 mL 넣고 질소 기류 하에서 용액이 완전히 투명해질 때까지 5시간 이상을 계속 분산시켰다. OMMT 용액이 완전히 투명해지면 삼구 반응구에 준비된 PHA 용액을 천천히 가하여 다시 5시간 이상을 상온에서 질소 분위기 하에서 교반시켰다. 혼합 용액의 표면에 부유물이 없는 것을 확인 후, 완전히 분산된 PHA와 OMMT 혼합 용액을 유리판(9×15 cm)에 균일하게 도포하여 80 °C에서 10시간 건조하여 갈색의 투명한 나노복합재료 필름을 얻었다. 제조된 PHA/OMMT 나노복합재료 필름에 남아있는 용매는 초음파 세척기를 이용해서 에탄올로 수회 세척을 반복하였고, 다시 7일 동안 에탄올 용액에 넣어 잔여 용매를 모두 제거하였다. 용매가 제거된 필름의 수축 현상을 방지하기 위해 곧바로 평평한 유리판 사이에 압착시켜, 80 °C의 진공 오븐에서 8h 건조시켜 연한 갈색의 투명한 필름을 얻었다.

한편 유기점토 Cloisite 20A를 사용한 나노복합재료 제조 방법은 OMMT를 이용한 나노복합재료 제조 방법과 유사하지만, Cloisite 20A의 경우 DMAc 용액에 최소 3일 이상을 분산시켜 투명한 용액이 되었을 때 준비된 PHA 용액을 가하여 나노복합재료를

제조하였으며 용매 제거와 건조 과정은 PHA/OMMT 나노복합재료와 동일한 과정을 거쳤다.

### 3. 1. 6. 중합 전구체의 필름 제조 및 특성 조사

합성된 중합 전구체들은 아래의 방법으로 필름을 제조한 후 각각의 특성을 조사하였다. 합성된 중합 전구체 0.50 g을 DMAc 또는 DMAc/LiCl (5 wt%) 10 mL에 녹여 유리판에 도포시킨 후, 건조기에서 80 °C로 4시간 동안 용매를 증발시킨 후 진공건조기 (80 °C)에서 10시간 동안 건조시켰고, 제조된 필름을 초음파 세척기를 이용하여 에탄올로 여러 번 세척하여 용매를 완전히 제거한 후 다시 100 °C의 진공건조기에서 12시간 건조시켰다. 각각의 중합 전구체들은 FT-IR(Shidmazu 8601PC)과 <sup>1</sup>H-NMR(JEOL JNM-LA300)을 이용하여 합성을 확인하였고, 고유 점도는 Ubbelohde 점도계를 사용하여 DMAc 용액에서 0.50 g/dL의 농도로 35 °C의 항온조에서 측정하였다.

또한 중합 전구체들의 열적 특성은 DSC(TA DSC 2010)와 TGA(TA TGA 2050)를 이용하여 측정하였다. 중합 전구체들의 열적 고리화 반응에 의해 나타나는 흡열 피크를 관찰하기 위하여 DSC를 이용하여 질소 분위기 하에서 승온 속도는 10 °C/min으로 하여 50~400 °C까지 측정하였고, 열적 고리화 반응의 결과는 FT-IR을 이용하여 확인하였다. 중합 전구체들의 열적 고리화 반응에 따른 중량감소 및 char의 생성량을 조사하기 위해 TGA를 이용하여 질소 분위기 하에서 승온 속도는 10 °C/min으로 50~900 °C까지 실험을 하였다. 중합 전구체들의 모폴로지는 제조된 전구체 필름을 액체 질소 속에 넣어 충분히 열적 평형이 일어나도록 방치한 후 과단하여 얻은 과단면을 gold sputtering 시킨 후 Hitachi s-4700 SEM을 이용하여 관찰하였다. LOI(산소한계지수) 측정용 시편은 0.02 mm(T)×52 mm(W)×140 mm(L)로 준비하였고, ASTM D 2863에 의해 실시하였으며, 아래의 식으로부터 LOI를 구하였다.

$$LOI(\%) = [O_2 / (O_2 + N_2)] \times 100$$

중합 전구체들의 기계적 성질 등을 조사하기 위하여 UTM(Shidmazu)을 이용하여 crosshead speed를 5 mm/min으로 하여 시편 당 7개씩 측정하여 인장강도, 초기 탄성을 및 신장율 등을 구하였다.

### 3. 1. 7. 나노복합재료의 특성 조사

CP-5와 OMMT 및 Cloisite 20A를 이용해 각 조성별로 제조된 나노복합재료들의 열적 성질 등을 조사하기 위해 TGA(TGA 2050)를 사용하여 질소 기류 하에서 측정하였으며, 승온속도는 10 °C/min으로 50~900 °C까지 실험하였다. 제조된 나노복합재료의 열적 고리화 반응에 의한 구조 확인은 Shimadzu사(Shidmazu 8601PC)의 FT-IR을 사용하여 확인하였다. 제조된 PHA 나노복합재료의 층간 거리를 측정하기 위해 X-ray Diffractometer (PAN-alytical Co)를 이용하여 35 KV, 20mA로 Ni-filtered Cu-K $\alpha$  radiation을 이용하여 2~10°(2 $\theta$ )스캔하여 분당 2°의 속도로 상온에서 측정 하였다. 나노복합재료의 모폴로지 관찰은 제조된 필름을 액체질소 속에서 급냉 시켜 파단된 단면을 주사전자현미경(SEM-Hitach S-4700)으로 관찰하였다. 또한 나노복합재료의 nano-clay이 분산 정도를 알 수 있는 투과전자 현미경(TEM)사진을 얻기 위해 먼저 RMC CRX cryoultramicrotome을 이용하여 얇게(100 nm이하) 시료를 절단하여 제조한 후, 전계 방사형 투과 현미경(FE-TEM, JEOL Co)를 이용하여 가속전압 200KV로 측정하였다. 나노복합재료의 기계적 물성 측정은 UTM(Shimdzu)를 이용하여 각각의 wt% 별로 준비된 시편 8개씩을 분당 5 mm로 측정하여 인장강도, 초기 탄성률과 신장률을 7회 이상 측정하여 최고와 최저값을 버리고 평균값을 취하여 값을 얻었다. 나노복합재료 필름의 기체 차단 특성을 조사하기 위해 산소 투과도(OX-TRAN Model 2/21, Mocon)를 사용하였고, 측정 시의 시편 필름의 면적은 5 cm<sup>2</sup>이고, 측정 온도는 23°C, 압력은 760 mmHg에서 실험하였으며, 각 시료 당 24시간 동안 측정하였다.

제조된 나노복합재료의 한계 산소 지수(Limited oxygen index, LOI)시험기를 사용하였다. LOI 시험용 시편은 0.02 mm(T)×52 mm(w)×140 mm(L)로 ASTM D2863 방법으로 3회 반복 실시하여 한계 산소 지수 값을 얻었다.

## 3. 2. 결과 및 고찰

### 3. 2. 1. 중합 전구체의 일반적인 성질

Fig. 3. 1에 합성된 중합 및 공중합 전구체들 중 CP-5의 FT-IR 과 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼을 나타냈다. 3000~3500 cm<sup>-1</sup>(-NH, -OH), 2880 cm<sup>-1</sup>(C-H), 1640 cm<sup>-1</sup>(C=O), 1601 cm<sup>-1</sup>(방향족 C=C) 밴드가 확인됨으로써 합성을 확인하였다.<sup>6,11)</sup>

CP-5의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼에서는 7.09~7.26 ppm(dihydroxybiphenylene), 8.44 ppm

(1.4-benzene), 2.49~2.51 ppm(PEG-CH<sub>3</sub>), 3.16~3.99 ppm(-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 4.47 ppm(-OCH<sub>2</sub>-PEG), 7.8~8.13 ppm(dialkoxypheylene), 10.49 ppm (OH), 10.59 ppm(NH)에서 각 수소들의 피크를 확인할 수 있었다. 그리고 각각의 피크 면적 비는 이론값과 잘 일치함으로써 중합 전구체가 설계대로 합성되었음을 확인할 수 있었다. 합성된 중합 및 공중합 전구체들의 고유 점성도 및 필름 상태를 Table 3.1에 나타내었다. 중합 및 공중합 전구체들의 고유 점성도 값은 0.74~1.17 dL/g의 값을 보였으며, 모든 중합 및 공중합 전구체들은 어두운 갈색의 유연한 필름을 형성하였다. 합성된 중합 및 공중합 전구체들의 용매 특성을 Table 3. 2에 나타내었다. 중합 전구체들 중 CP-1의 경우 강직한 구조인 1,4-phenylene으로 인해 DMAc, NMP 등의 용매에서는 용해되지 않았지만 DMAc/LiCl 용액에는 잘 용해됨을 확인하였다.

CP-5, CP-6의 경우에는 LiCl 첨가 없이도 aprotic 용매 (DMAc, DMSO, NMP, DMF 등)에 잘 용해됨을 확인하였다. CP-6의 용해도가 높은 이유는, 앞선 연구에서 언급된바와 같이 중합체의 주 사슬에 도입된 oligo(oxy ethylene) 치환기에 의하여 사슬들의 패킹 효율이 감소되었거나 사슬들 간의 수소결합이 약화되어 용해도가 증가되었기 때문이다.<sup>126)</sup> 공중합 전구체들의 경우 CP-2, 3 및 4까지도 CP-1과 거의 같은 용해도를 보여 주었지만 oligo (oxy ethylene) 치환기를 갖는 단위의 조성 농도가 큰 CP-5의 경우에는 CP-6와 같이 LiCl 첨가 없이도 aprotic 용매 (DMAc, DMSO, NMP, DMF 등)에 잘 용해되는 용매 특성을 보였다. 그러나 열적 고리화 반응에 의해 전환된 CPBO의 경우 황산에만 일부 용해되었을 뿐 다른 용매에는 전혀 용해되지 않음을 보여 주어, CPBO로 전환된 경우 주 사슬에 도입된 oligo(oxy ethylene) 치환기가 CPBO의 용해도 향상에 영향을 미치지 못함을 알 수 있었다.

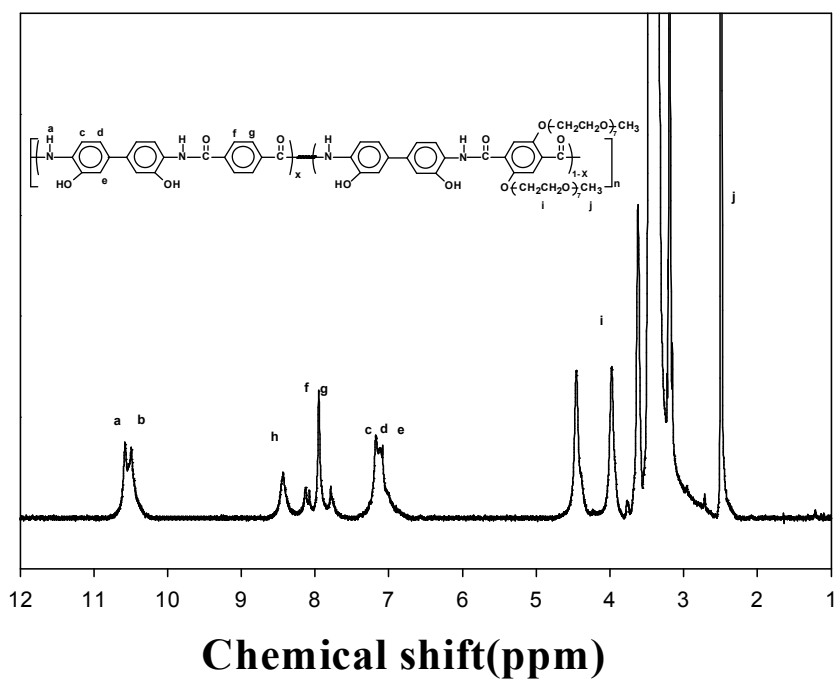
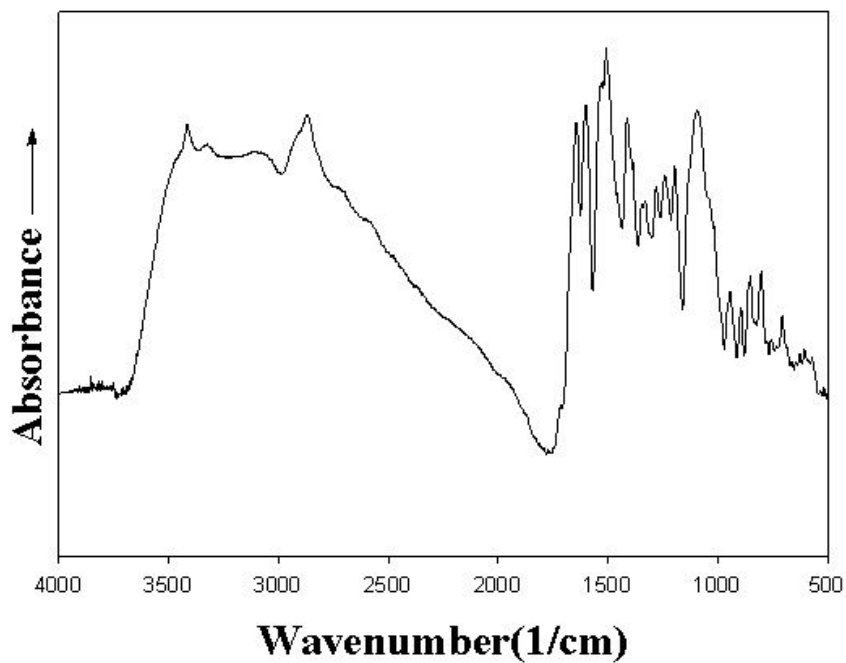


Fig. 3. 1. FT-IR spectrum(KBr) &  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of the CP-5(DMSO- $\text{d}_6$ ).

Table 3. 1. Inherent viscosity and film quality of polymers

PBO precursors	$\eta_{\text{inh}}^{\text{a}}$	film quality
CP-1	1.17	dark brown, flexible
CP-2	1.42	"
CP-3	1.40	"
CP-4	1.80	"
CP-5	0.79	Yellow,flexible
CP-6	0.74	Yellow,flexible

<sup>a</sup> Inherent viscosity was measured at a concentration of 0.5 g/dL in DMAc at 35 °C.

Table 3. 2. Solubility of the polymer precursors and PBOs

Polymer code	Solvent							
	DMAc	NMP	DMF	DMSO	Pyridine	THF	m-cresol	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
CP-1	○(L)	○(L)	○(L)	○(L)	×	×	×	○
CP-2	○(L)	○(L)	○(L)	○(L)	×	×	×	○
CP-3	○(L)	○(L)	○(L)	○(L)	×	×	×	○
CP-4	○(L)	○(L)	○(L)	○(L)	×	×	×	○
CP-5	○	○	○	○	×	△	×	○
CP-6	○	○	○	○	×	△	×	○
CPBO-1	×	×	×	×	×	×	×	×
CPBO-2	×	×	×	×	×	×	×	△
CPBO-3	×	×	×	×	×	×	×	△
CPBO-4	×	×	×	×	×	×	×	△
CPBO-5	×	×	×	×	×	×	×	△
CPBO-6	×	×	×	×	×	×	×	△

○: soluble, ○(L) : soluble with LiCl △ : partially soluble, × : insoluble, DMAc : N,N'-dimethylacetamide, NMP : N-methyl-2-pyrrolidone, DMF : N,N'-dimethylformamide, DMSO : dimethylsulfoxide, THF : tetrahydrofuran

### 3. 2. 2. 중합 전구체의 열적 성질

일반적으로 대부분의 중합 전구체들은 열에 의한 고리화 반응으로 인하여 PBO로 전환된다. 본 연구에서 합성된 PHA 역시 열적 고리화 반응에 의해 PBO로 전환되었으며, 그 반응 경로를 Scheme 3. 2에 나타내었다.

본 연구에서 합성한 공중합 전구체들의 열적 고리화 반응 전과 후를 FT-IR로 조사하여 Fig. 3. 2에 나타내었다. Fig. 3. 3은 CP-4의 열적 고리화 반응 전과 후의 FT-IR 스펙트라로서 PHA의 특성 밴드인 -NH, -OH의 밴드를 3000~3500  $\text{cm}^{-1}$ 에서 C=O의 밴드를 1640  $\text{cm}^{-1}$ 에서 보여 주고 있으며, 이들 중합 전구체의 특성 밴드들은 열적 고리화 반응 후 완전히 사라졌고, PBO 특성 밴드인 C=N 밴드를 1721  $\text{cm}^{-1}$ 에서 확인됨으로써 PHA가 열적 고리화 반응 후 PBO로 완전히 전환되었음을 확인하였다.

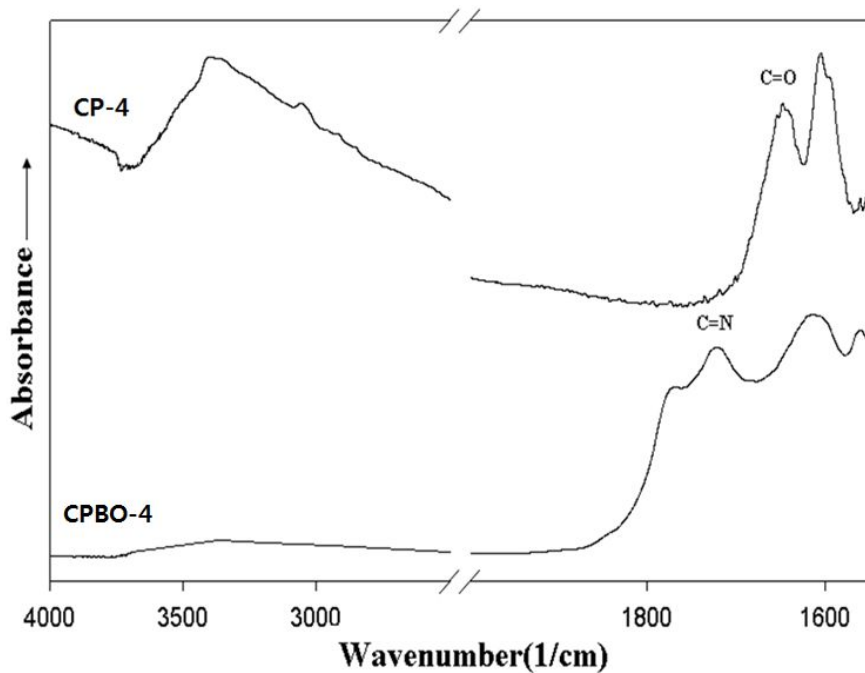


Fig. 3. 2. FT-IR spectra of CP-4 and CPBO-4.



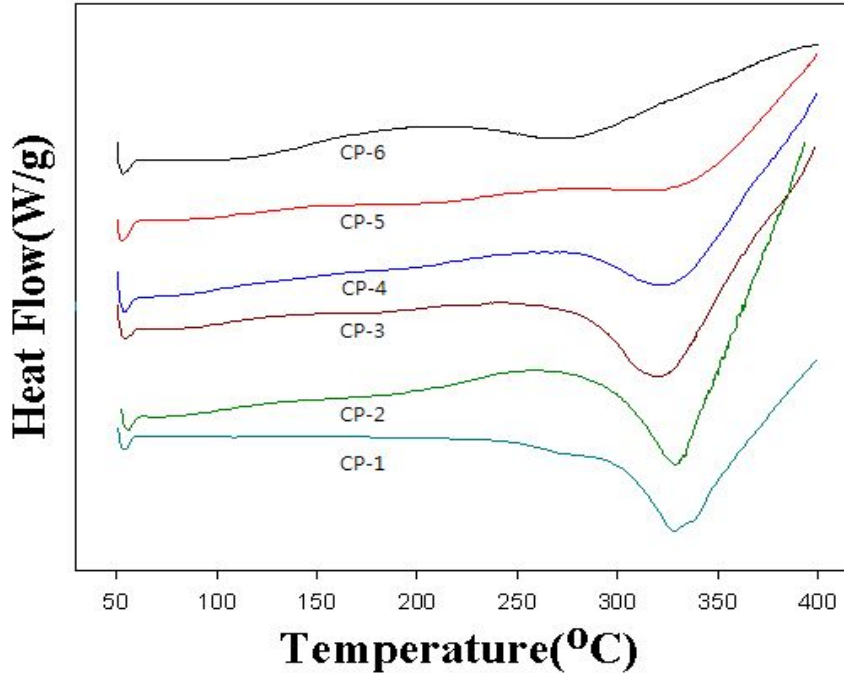


Fig. 3. 3. DSC thermograms of PBO precursors.

중합 및 공중합 전구체들의 DSC 열곡선과 결과들을 Fig. 3. 3와 Table 3. 3에 나타내었다. 모든 PHAs는 앞에서 언급했듯이 DSC 열곡선에서 열적 고리화 반응에 의한 흡열 피크를 보였고, 이 흡열 피크는 열적 고리화 반응에 의해 완전히 사라짐을 확인할 수 있었다.

중합 및 공중합 전구체들의 흡열 피크에서 꼭지점들의 온도인  $T_p$  값은 약 278~329 °C였으며,  $T_p$  이후 안정화되지 않고 계속 분해되는 양상인 발열 곡선을 나타냈다. 흡열 피크들의 엔탈피 변화( $\Delta H$ ) 값들은 약 19~95 J/g의 값을 보였으며, 중합 전구체들의 구조와 관련해서 어떠한 경향성은 보이지 않았다. 중합 및 공중합 전구체들의 TGA 열곡선과 그 결과들을 Fig. 3. 4과 Table 3. 4에 각각 나타내었다. 일반적으로 대부분의 PHA들은 TGA 열곡선 상에서 열적 고리화 반응에 의한 물 손실 단계와 주 사슬 등의 분해 단계를 보인다. 본 연구에서 합성한 oligo(oxy ethylene) 치환기를 포함하지 않은 단독 중합체 CP-1의 경우는 명확한 두 단계의 분해 과정을 보여주고 있다. 첫 번째 분해 단계에서는 물이 빠져나가는 분해 단계로서 10.5%의 무게 손실을 보여주고 있는데 열적 고리화 반응에 의해 빠져나가는 물 손실량이 9.5%로 이론값과 거의 일치함을 확인할 수 있었다. 두 번째 분해 단계는 대략 450~710 °C에서 보이는데 이 분해 단계는 중합체 주 사슬이 분해되는 것으로 생각된다.

oligo(oxy ethylene) 치환기 그룹을 갖지 않는 중합 전구체 CP-1의 경우 명확한 두 단계의 분

해 과정을 볼 수 있었지만, oligo(oxy ethylene) 치환기를 갖는 CP-2~CP-6은 M-TPC 조성비가 커질수록 명확한 두 단계의 분해 과정이 약해지는 양상을 보였다. 특히 CP-5와 CP-6의 경우에는 두 단계의 분해 과정 없이 450 °C까지 바로 분해된 이후 완만하게 분해되는 것을 볼 수 있는데 이것은 용해도 향상을 위해 고분자에 도입된 지방족 사슬인 oligo(oxy ethylene) 치환기 그룹의 약한 열 안정성에 의한 일부 분해와 열적 고리화 반응이 동시에 발생되기 때문인 것으로 생각된다.<sup>126)</sup> PHAs의 최대 중량 손실 온도를 보면 M-TPC의 조성비가 커질수록 425~421 °C로 감소하는 것을 알 수 있는데, 앞에서 언급한 바와 같이 열 안정성이 약한 oligo(oxy ethylene) 치환기 그룹의 영향이라고 생각된다. PHAs의 10wt% 중량 손실 온도와 900 °C에서 char 수득률은 각각 336~431 °C와 13~59%의 값을 보였고, 이들 중 CP-1의 값이 572 °C와 59%로 가장 높은 것을 확인할 수 있었다. 또한 M-TPC의 조성비가 작아질수록 10wt% 중량 손실 온도와 char 수득률 값이 예상했던 바와 같이 조금씩 증가하였다.

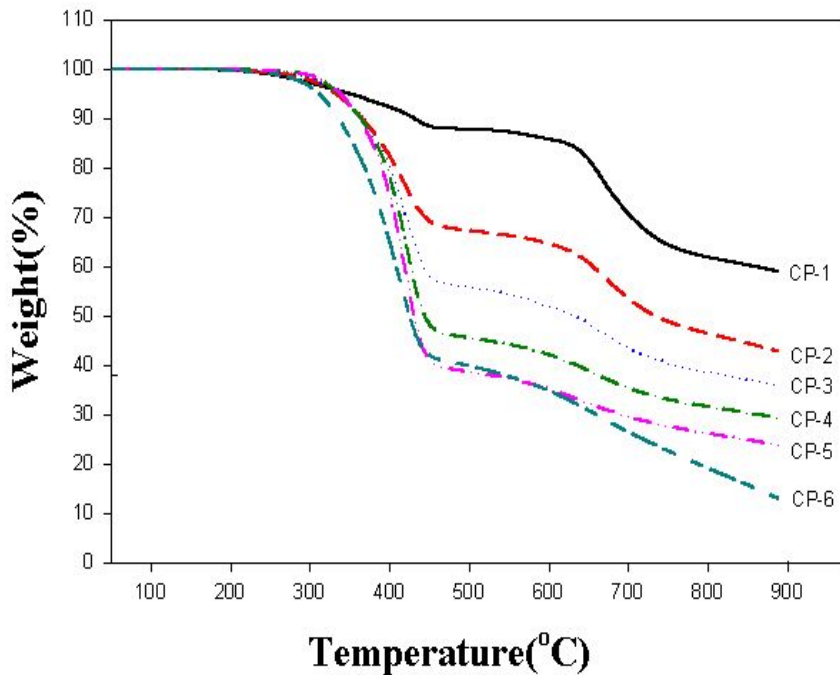


Fig. 3. 4. TGA thermograms of PBO precursors at a heating rate of 10 °C/min.

Table 3. 3. Thermal properties of the precursors

PHA	T <sub>p</sub> <sup>a</sup> (°C)	ΔH (J/g)	T <sub>10%</sub> <sup>b</sup> (°C)	T <sub>d max</sub> <sup>c</sup> (°C)	Residue at 900 °C(%)
CP-1	278	84	431	664	59
CP-2	325	19	365	425	43
CP-3	321	27	364	422	36
CP-4	320	75	363	421	29
CP-5	329	67	361	421	24
CP-6	328	95	336	408	13

<sup>a</sup>Endothermic peak temperature of DSC thermograms. <sup>b</sup>10% weight loss temperature in TGA thermograms. <sup>c</sup> Maximum weight loss temperature of DTG thermograms.

### 3. 2. 3. 중합 전구체의 모폴로지

합성된 공중합 전구체들의 모폴로지는 액체 질소 중에서 파단 시켜 얻은 필름의 절단면을 SEM을 이용하여 관찰하였다.

Fig 3. 5의 (a), (b), (c), (d)에는 각 조성별로 합성된 CP-1, CP-2, CP-4, CP-6의 SEM 사진이다. (a)의 M-TPC가 들어가지 않은 CP-1에서는 전반적으로 거칠고 울퉁불퉁한 면을 보였고, (d)의 TPC가 들어가지 않은 CP-6에서는 매우 잔잔한 물결무늬와 같은 사진을 보였다. (a)와 (d)의 단독 중합체의 경우 파단면이 매우 균일하였지만, (b)와 (c)의 사진에서는 M-TPC의 조성이 증가할수록 (a)에서 볼 수 있는 전형적인 크고 거친 파도와 같이 보였던 면들이 점점 작아지면서 감소하는 특징을 볼 수 있었다. SEM 사진을 통한 모폴로지 관찰을 통해 각각의 조성별로 합성된 중합체 필름의 열적 특성, 용해도, 기계적 특성 및 난연 특성 등과 많은 연관성이 있을 것이라 예상되며 이와 관련하여 지속적인 연구가 필요할 것으로 생각된다.

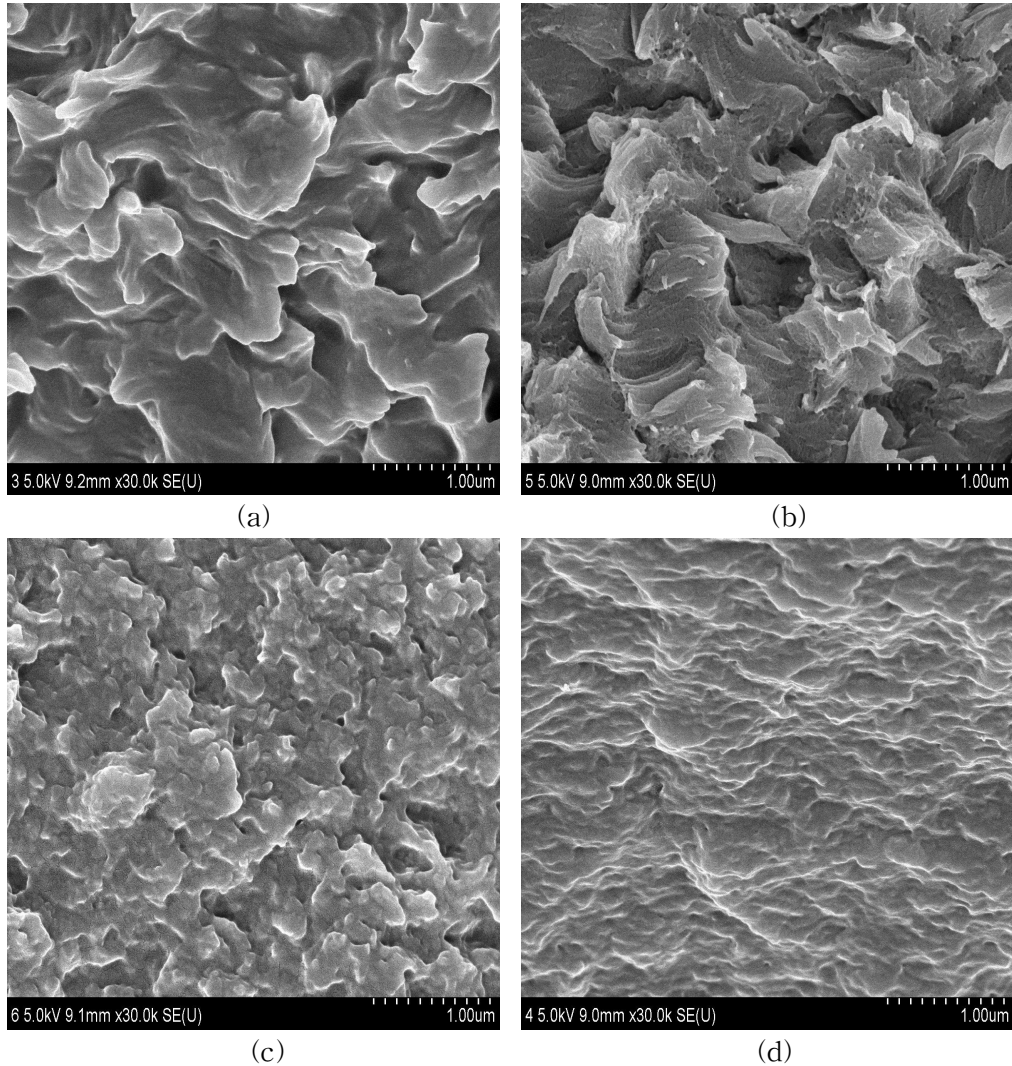


Fig. 3. 5. Scanning electron micrographs of PHAs; (a) CP-1( $\times 30,000$ ), (b) CP-2( $\times 30,000$ ), (c) CP-4( $\times 30,000$ ), (d) CP-6( $\times 30,000$ ).

### 3. 2. 4. 중합 전구체의 기계적 성질

Table 3. 4에 중합 전구체들의 기계적 물성 결과를 나타내었다. TPC만을 갖는 CP-1의 경우 제조된 필름이 너무 brittle해 기계적 성질을 측정하지 못하였다. 그러나 일반적으로 강직한 구조를 가지는 PHA의 경우 우수한 인장강도 및 초기 탄성을 그리고 열적 성질이 높다고 알려져 있다. 예를 들면 3, 3'-dihydroxybenzidine과 isophthaloyl

chloride에 의해 합성된 PHA의 경우 상온에서 137 MPa의 인장강도를 갖으며, 초기 탄성율은 5.94 GPa의 값을 갖는다.<sup>127)</sup>

중합체들의 각 조성별 인장강도와 탄성율을 비교해 보면, TPC의 조성이 증가함에 따라 인장강도가 증가하였다. TPC/M-TPC=0.2/0.8의 조성인 CP-5의 경우 35.03 MPa과 1.85 GPa의 값을 보였으나, TPC/M-TPC=0.8/0.2의 조성인 CP-2의 경우 58.09 MPa과 5.81 GPa로써 인장강도는 약 1.66배 그리고 탄성율은 3.14배 증가하였다. 이러한 이유는 강직한 구조인 TPC의 영향 때문이라고 생각된다. 중합체들의 각 조성별 신장률은 M-TPC의 조성비가 커질수록 증가함을 보였는데 CP-2의 경우 5.80%에서, CP-5 경우 36.01%로 30.21% 증가한 값을 보였다. 중합체들의 기계적 성질은 M-TPC의 조성비가 적을수록 인장강도와 초기 탄성 값이 증가함을 알 수 있었다. 이는 앞에서 보인 DSC 열곡선과 TGA 결과에서 보듯이 중합체의 용해도 향상을 위해 도입된 벌키한 M-TPC 그룹 내의 oligo(oxy ethylene)의 영향 때문이며 이들의 조성비가 커질수록 기계적 특성이 저하된 것이라 생각된다.<sup>18)</sup>

Table. 3. 4. Tensile strength, initial modulus, and elongation values of PHAs

	Initial Modulus(GPa)	Strength(MPa)	Elongation(%)
CP-1	-	-	-
CP-2	5.81	58.09	5.80
CP-3	3.20	53.86	13.57
CP-4	2.10	47.56	21.16
CP-5	1.85	35.03	36.01
CP-6	0.56	19.77	51.89

### 3. 2. 5. 중합 전구체의 한계산소지수(LOI)

제조된 중합 및 공중합 전구체들의 난연성을 측정하기 위해 LOI 시험기를 이용하여 한계 산소 지수(limited oxygen index ; LOI)를 측정하였다. LOI란 고분자 물질의 난연 특성을 평가하는 지수로서 고분자 시료가 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 혼합 가스 내에서 연소할 때 불꽃이 사라지는 산소의 부피 퍼센트를 말하는데 산소 지수가 클수록 난연 특성이 우수함을 의미한다.<sup>18,26,119,126)</sup>

Table 3. 5에 중합 및 공중합 전구체들의 LOI 측정 결과를 나타내었다. CP-1은 필름 자체가 brittle한 관계로 필름을 제작할 수 없어 측정할 수 없었다. 공중합 전구체들의 LOI 값은 oligo (oxy ethylene) 치환기를 갖는 단위의 조성이 커질수록 LOI 값이 작아지는 것을 확인할 수 있었는데, oligo(oxy ethylene) 치환기를 갖는 단위의 조성이 가장 적은 CP-2의 경우 LOI 값은 26.5%를 보였고, CP-6의 경우 18로 가장 낮은 값을 보였다. 이처럼 CP-6의 LOI 값이 가장 낮은 이유는 oligo(oxyethylene) 단위에 있는 지방족 사슬의 높은 가연성 때문이다. 참고로 지방족 고분자인 폴리에틸렌과 방향족 고분자인 polyphenyleneoxide(PPO)의 경우 LOI 값이 각각 17, 28<sup>129)</sup>로 방향족 고분자가 훨씬 높음을 알 수 있다. 여기에서 LOI 값 1의 증가나 감소는 매우 작은 값으로 여겨지지만 난연 재료를 다루는 현장에서는 매우 중요한 값으로 인정 된다.<sup>47)</sup> 따라서 CP-5의 경우 LOI 값이 23.7%로 CP-6보다 5.7%가 증가한 것으로 이는 난연성 측면에서는 매우 크게 증가한 것으로 판단된다.

Table 3. 5. LOI values of PHAs

PHAs	LOI
CP-1	-
CP-2	26.5
CP-3	25.7
CP-4	25.2
CP-5	23.7
CP-6	18

### 3. 2. 6. XRD를 이용한 점토의 층간거리

먼저 본 연구에서 나노 복합재료 제조에 사용된 순수한 점토( $\text{Na}^+$ -MMT), dodecyl ammonium salt로 유기화 공정을 거쳐 합성된 OMMT, 그리고 시판되는 Cloisite 20A의 X-선 회절도(XRD)결과를 Fig. 3. 6과 Table 3. 6에 나타내었다.

Fig. 3. 6에서 순수한 점토인  $\text{Na}^+$ -MMT는  $2\theta$  값은  $7.16^\circ$ 에서 강한 피크를 보이며 층간 거리가  $12.33\text{\AA}$  보였다. 한편 유기화 공정을 거쳐 합성된 OMMT  $2\theta$  값은  $5.58^\circ$ 에서 강한 흡수 피크를 보이며 층간 거리는  $15.83\text{\AA}$ 로서 OMMT 층간 거리가 순수한

Na<sup>+</sup>-MMT의 7.16°에 비해 3.5Å 증가했으며, 2θ 값이 낮은 쪽으로 이동했다는 것을 알 수 있다. 이것은 친수성의 순수한 MMT가 긴 사슬을 가진 dodecyl ammonium salt 과 이온교환 반응을 통해 유기 점토로 개질되어 MMT 층간 거리가 증가한 결과로서 유기 점토가 합성되었다는 것을 의미하는 것이며, 합성된 유기 점토가 고분자와의 상용성을 증가시켜 점토 층 간에 고분자 사슬의 삽입을 더 쉽게 이루어지도록 한다. Cloisite 20A의 경우 2θ 값은 3.68°에서 완만한 회절 피크를 보여 OMMT보다 1.9° 더 낮은 쪽으로 이동하였으며 층간 거리도 24.04Å으로 OMMT보다 층간거리가 8.22Å이 더 증가했다는 것을 알 수 있다. 이러한 사실로 부터 OMMT 보다 더 큰 층간거리를 갖는 Cloisite 20A의 경우 고분자 사슬의 삽입을 쉽게 할 수 있을 것이라 예상 할 수 있다.<sup>130~133)</sup>

Table 3. 6. XRD results of kunipia F, OMMT, and Cloisite 20A

	2θ	d-spacing(Å)
Na <sup>+</sup> -MMT	7.16	12.33
OMMT	5.58	15.83
Cloisite 20A	3.68	24.04

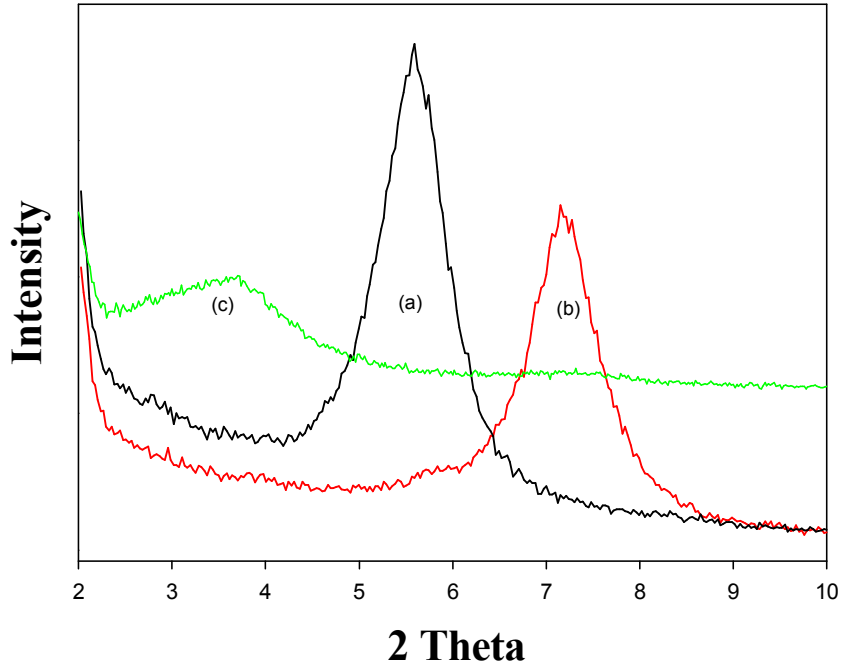


Fig. 3. 6. X-ray diffraction patterns; (a) OMMT (b) Na<sup>+</sup>-MMT (c) Cloisite 20A.

### 3. 2. 7. 유기화 점토 합성 확인 및 나노복합재료 제조

본 연구에서 제조된 유기화 점토와 나노복합재료의 합성을 확인하기 위해 FT-IR을 이용하여 확인하였다. Fig. 3. 7에 순수한 점토(Na<sup>+</sup>-MMT)와 OMMT의 FT-IR 스펙트럼 결과이다. 먼저 (a)의 순수한 점토에서는 무기물의 특성 밴드를 1039 cm<sup>-1</sup>(Si-O), 521 cm<sup>-1</sup>(Al-O), 460 cm<sup>-1</sup>(Mg-O)에서 각각 보이고 있다. (b)의 유기화 과정을 거친 OMMT 스펙트럼에서는 2853 cm<sup>-1</sup>~2928 cm<sup>-1</sup>(CH stretching), 1469 cm<sup>-1</sup>(CH bending), 1040 cm<sup>-1</sup>(Si-O stretching) 밴드를 확인함으로써 유기화 점토가 합성되었음을 확인하였다. 또한 (c)의 Cloisite 20A의 스펙트럼 관찰에서도 OMMT에서 확인한 특성피크들을 확인 할 수 있었다.<sup>134~136)</sup>



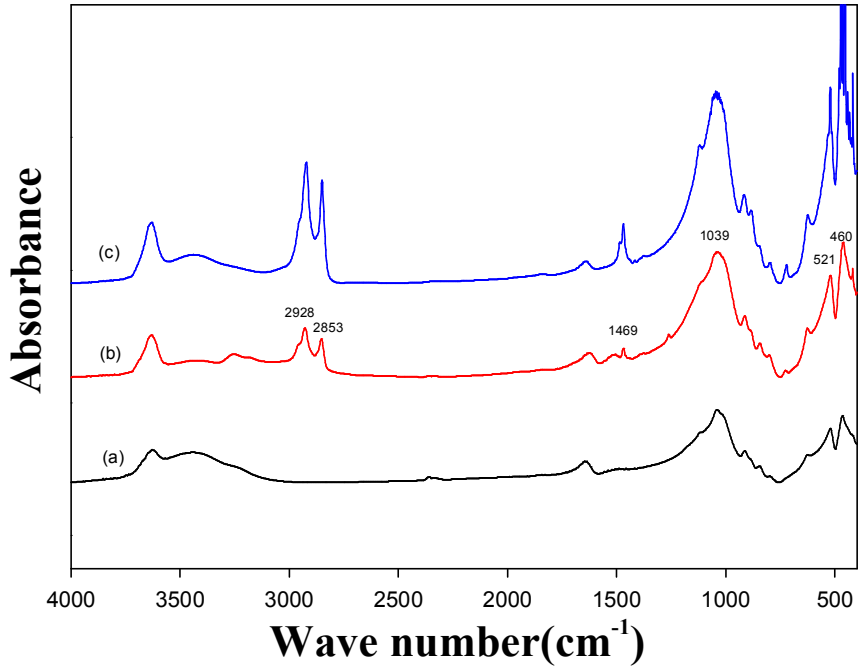


Fig. 3. 7. FT-IR spectra of (a) Na<sup>+</sup>-MMT, (b) OMMT and (c) Cloisite 20A(KBr).

Fig. 3. 8과 Fig. 3. 9에 CP-5와 각각의 유기 점토의 함량에 따라 제조된 나노복합재료 필름 XRD 결과를 나타내었다.

Fig. 3. 8에 OMMT를 이용해 제조한 PHA/OMMT(1~4wt%)의 나노복합재료 필름과 CP-5의 XRD 결과이다. CP-5의 경우 2θ 값이 4.62°에서 회절피크를 보였는데 이것은 고분자 사슬에 도입된 지방족 사슬인 oligo(oxy ethylene)치환기 그룹에 의해서 기인된 특성 피크로서 층간 거리는 19.12Å을 보였다. 하지만 OMMT 함량을 각각 달리하여 제조된 나노복합재료 필름의 경우 점토 함량이 증가했음에도 불구하고 XRD 결과에서는 결정성에 해당되는 어떠한 특성 피크도 보이지 않았다.

Fig. 3. 9에 Cloisite 20A를 이용해 점토의 함량을 각각 달리하여 제조한 PHA/Cloisite 20A(1~4wt%) 나노복합재료 필름의 XRD 결과를 나타내었다. OMMT를 함유한 나노복합재료와 마찬가지로 Cloisite 20A 함량이 4wt%까지 증가함에도 불구하고 어떠한 회절 피크도 보이지 않아 고분자 사슬들이 유기 점토 층간 사이로 삽입이 잘되었다고 할 수 있다. 일반적으로 점토의 함량이 적을수록 분산이 쉽고, 점토 함량이 증가함에 따라 점토의 분산이 잘되지 않아, 점토의 일정 농도 이상에서는 뭉침 현상이 발생한다

고 알려져 있지만<sup>133)</sup> 위의 XRD 결과로부터 유기 점토가 나노스케일로 잘 분산되어 유기 점토 실리케이트 층간 사이로 고분자 매트릭스가 삽입된 완전 박리형의 나노복합재료가 제조되었음을 예상할 수 있다.<sup>106)</sup> 하지만 점토의 분산 정도와 뭉침 정도 등에 대한 정확한 정보는 SEM과 TEM 분석에서 다시 확인할 필요가 있다.

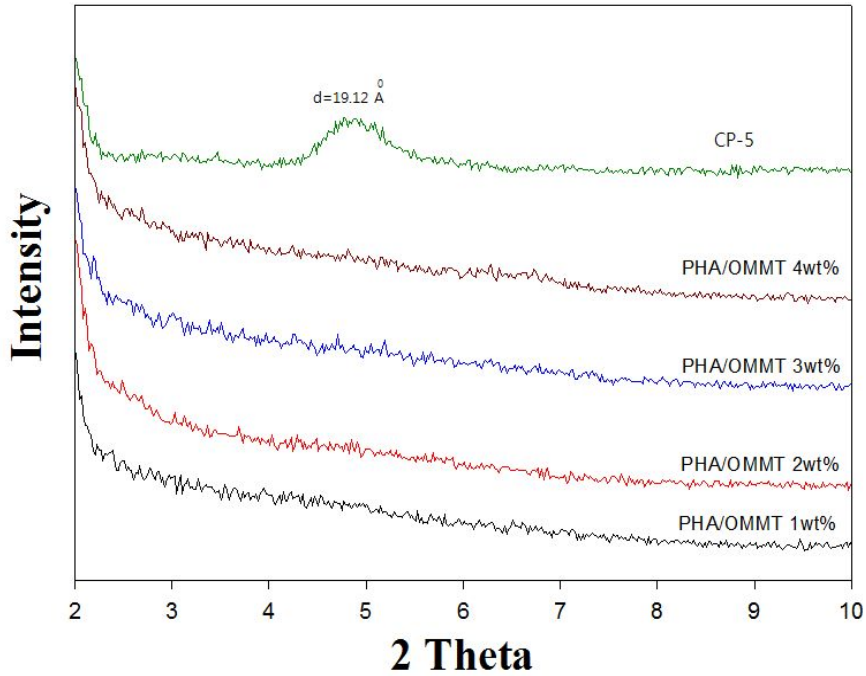


Fig. 3. 8. X-ray patterns of CP-5 and PHA/OMMT nanocomposite films.

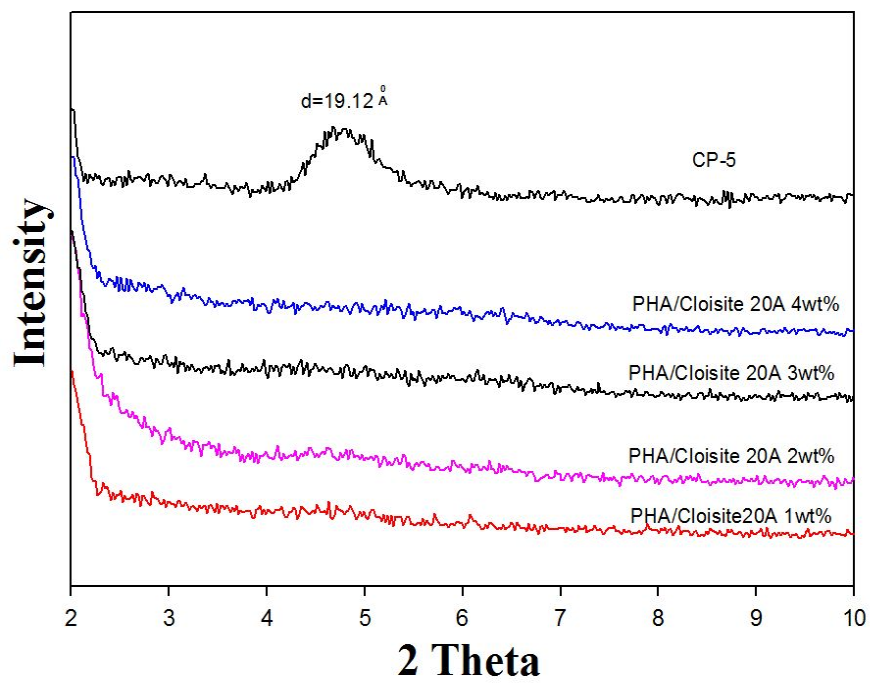
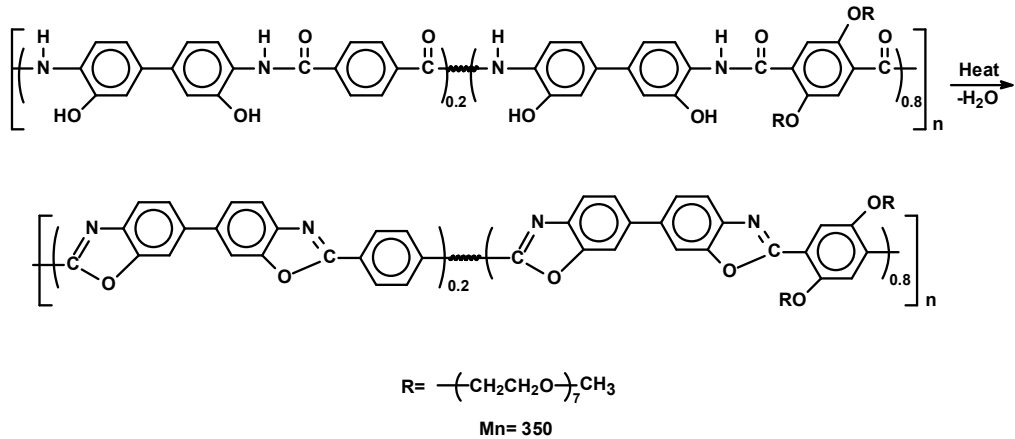


Fig. 3. 9. X-ray patterns of CP-5 and PHA/Cloisite 20A nanocomposite films.

### 3. 2. 8. 나노복합재료의 열적 성질

Scheme 3. 3에 본 연구에서 합성한 PHA(CP-5)의 열적 고리화 반응에 의한 PBO로 전환되는 경로를 보였으며 각각의 유기화 점토를 첨가해 제조된 나노복합재료의 확인은 FT-IR을 이용해 확인하였다.



Scheme 3. 3. Synthesis of PHA(CP-5)

Fig. 3. 10에 CP-5와 OMMT 2wt%를 첨가해 제조된 PHA 나노복합재료와 전기로를 이용하여 300 °C에서 30분간 열처리해 열적 고리화 반응에 의해 PBO로 전환된 나노복합재료 필름의 FT-IR 스펙트라를 보였다.

PHA/OMMT 2wt% FT-IR 결과에서는 OH와 NH<sub>2</sub>의 특성 밴드가 3000~3600 cm<sup>-1</sup>에서 C=O 특성 밴드 1641 cm<sup>-1</sup>에서, 그리고 C-H 특성 밴드를 2879 cm<sup>-1</sup>, 1509 cm<sup>-1</sup>에서 확인할 수 있었으며, 나노복합재료의 경우 CP-5에서 볼 수 없었던 Si-O의 피크를 1041 cm<sup>-1</sup>확인함으로써 나노복합재료가 제조되었음을 확인하였다. 열적 고리화 반응에 의해 PBO로 전환된 나노복합재료의 경우, 각각의 PHA 나노복합재료에서 관찰되었던 OH와 NH<sub>2</sub>의 특성 밴드와 C=O 특성 밴드가 사라졌으며, PBO의 특성 밴드인 1722 cm<sup>-1</sup>(C=N)을 확인함으로써 유기화 점토에 삽입된 CP-5가 열적 고리화 반응에 의해 PBO로 전환되었음을 확인할 수 있었다. <sup>134~135,141)</sup>

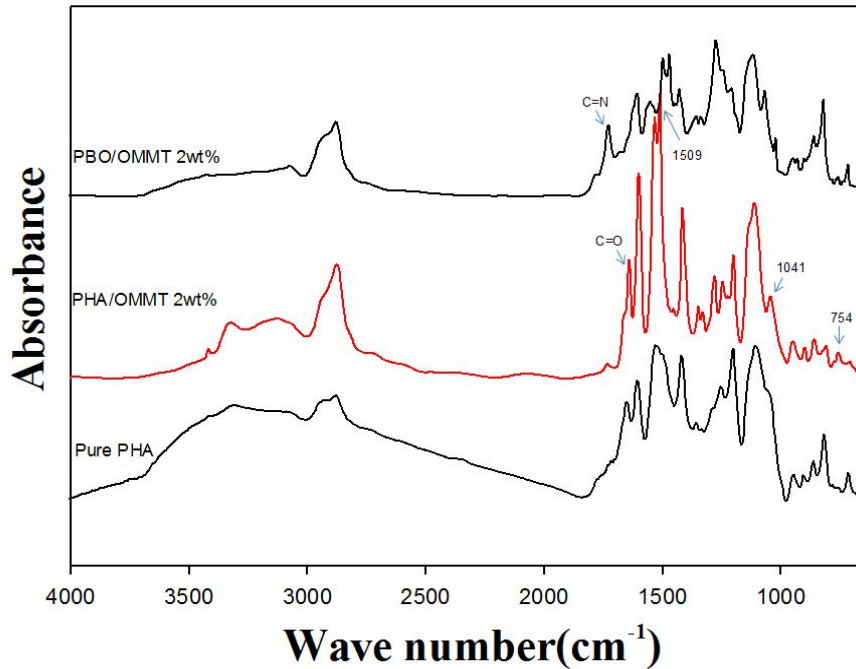


Fig. 3. 10. FT-IR spectra of PHA/OMMT 2wt% and PBO/OMMT 2wt% nanocomposites.

Fig. 3. 11와 12에 순수한 점토인  $\text{Na}^+$ -MMT, 유기화 공정을 거쳐 제조된 OMMT, Cloisite 20A 및 OMMT 함량에 따라 제조된 나노복합재료 TGA 열 곡선을 나타내었다. CP-5와 각각의 유기화 점토의 함량에 따라 제조된 나노복합재료의 열적 특성을 비교하였고, Table 3. 7에 나노복합재료들의 분석 결과를 나타내었다.

먼저 Fig. 3. 11에 OMMT 함량에 따라 조성별로 제조된 나노복합재료의 TGA 열 곡선을 보였다. 초기 300 °C까지 분해 온도를 보면 CP-5에 비해 OMMT 함량이 1~4wt%로 증가할수록 열분해가 가속되어 기울기가 조금씩 완만해지는 것을 알 수 있다. 이것은 유기화 공정을 통해 치환된 dodecyl ammonium의 약한 열 안정성 때문인 것으로 유기화 점토의 함량이 증가 할수록 기울기가 완만해지는 것으로 생각된다. 또한 제조된 나노복합재료의 TGA 열곡선에서는 450 °C까지 바로 분해된 후 완만하게 다시 분해되는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 앞선 공중합 전구체의 CP-5의 열분해 곡선에서 설명했듯이 용해도 향상을 위해 고분자 사슬에 도입된 열 안정성이 약한 지방족 사슬인 oligo(oxy ethylene)치환기 그룹의 영향 때문으로 일정 온도 이상에서 열적 고리화 반응과 동시에 분해가 발생되기 때문인 것으로 생각된다.<sup>18,48,116)</sup>

Fig. 3. 12에 Cloisite 20A가 첨가된 나노복합재료 TGA 열곡선 결과를 보였다. OMMT 나노복합재료의 경우 초기 300 °C까지 OMMT함량이 커질수록 열 안정성이 약한 dodecylammonium의 영향으로 분해가 가속되어 완만한 기울기를 보였지만, Cloisite 20A가 첨가된 나노복합재료의 경우에는 OMMT가 첨가된 나노복합재료와는 달리 유기 점토 함량이 증가 할수록 열 안정성이 증가하는 경향성을 알 수 있었다. 이것은 서로 다른 유기 점토의 구조적 차이로 인해 기인한 것으로 예측되는데 정확한 것은 추가 연구가 필요할 것으로 생각된다. Cloisite 20A 나노복합재료의 경우도 유기 점토 함량이 증가 할수록 역시 곡선의 기울기가 조금씩 완만해지면서 450 °C까지 급격히 분해되는 것을 알 수 있었다. TGA 열분석 실험 결과에서 각각의 유기화 점토가 함유된 나노복합재료의 경우 CP-5에 비해 유기화 점토의 함량이 커질수록 우수한 열적 특성을 보여주고 있다. 먼저 10wt% 무게 손실 온도를 보면 CP-5의 경우 357 °C 였지만, OMMT가 첨가된 나노복합재료의 경우 점토 함량이 증가함에 따라 357, 357, 358, 360 °C로 증가하였다. Cloisite 20A가 첨가된 나노복합재료의 경우도 점토의 함량이 증가함에 따라 370, 373, 374, 375 °C로 증가했는데, OMMT와 Cloisite 20A가 4wt% 첨가된 경우 CP-5에 비해 3 °C, 18 °C 각각 증가했음을 알 수 있다. 일반적으로 고분자 물질의 내열성의 기준으로 5wt% 무게 감량이 발생하는 온도를 측정하지만,<sup>137)</sup> 본 연구에서는 PHA 중합 시 미처 제거되지 못한 용매나, PHA가 열적 고리화 반응에 의해 수분이 제거되는 무게 감량을 계산하여 10wt%의 무게 감량 손실 온도를 측정하였다. 열 중량분석 중 최대 분해 속도를 표시하며, 열 안정성 및 난연성의 척도인 최대 중량 손실 온도( $T_d^{max}$ )는 CP-5의 경우 421 °C 였지만, OMMT 함량이 1~4wt%로 증가 할수록 428, 428, 428, 429 °C를 보였으며, 4wt%인 경우 최대 중량 손실 온도가 8 °C 증가했음을 알 수 있다. Cloisite 20A의 함량에 따른 TGA 열분석 결과에서도 유기 점토의 함량이 증가 할수록 최대중량손실온도가 427, 428, 429, 428 °C를 보여 4wt%인 경우에 최대중량손실온도가 CP-5에 비해 9 °C가 증가했음을 알 수 있다. 이와 같이 소량(5wt%이하)의 유기화점토를 첨가함으로써 나노복합재료의 내열성이 증가했다는 연구결과들이 발표되었는데 이러한 현상은 고분자 매트릭스에 잘 분산된 유기화점토가 휘발성 물질의 확산을 억제하기 때문으로 알려져 있다.<sup>137)</sup> 900 °C char 수득률은 CP-5의 경우 24%를 보였지만, OMMT가 첨가된 나노복합재료의 경우에는 32~35% 까지 증가한 값을 보였으며, 점토 함량이 4wt% 경우는 CP-5에 비해 11% 증가했음을 알 수 있었다. Cloisite 20A가 첨가된 나노복합재료의 경우도 점토의 함량이 증가함에 따라 34~39% 값을 보였고, 점토 함량이 4wt% 첨가된 경우에 char 수득률이 15%가 증

가하였다. 점토 함량이 커짐에 따라 char 생성량이 증가하는 것은 가열 시 고분자 매트릭스와 점토가 분해됨으로서 발생하는 gas 버블이 점토의 조핵제 역할을 도와 나노 크기로 분산된 점토층들을 기질 표면위에 공간적으로 더 균일하고 두껍게 형성됨으로써 물질에 대한 산소와 열의 이동을 차단시켜 지속적인 연소를 방해하고 불완전연소를 유도하는 물질로서 char 값이 클수록 난연성이 크다고 할 수 있다.<sup>136,138)</sup> 위의 TGA 열 분석 결과에서는 Cloisite 20A가 첨가된 경우 열안정성과 900 °C char 수득률 등이 OMMT가 첨가된 경우보다 더 우수한 물성을 보임을 알 수 있다. 이는 앞선 XRD 결과에서도 예측하였듯이 나노스케일의 유기점토 층간 거리가 크게 증가함으로서 유기점토 층간에 고분자 사슬이 OMMT의 경우보다도 더 쉽게 삽입되었을 것으로 생각된다. Polyimide 나노복합재료에 관한 연구에서도 유기화 점토의 조성 함량이 증가함에 따라 열 안정성과 기계적 특성 등이 증가함을 보고하였는데, 이는 무기물로 구성된 점토 자체가 높은 열 안정성을 갖고 있어서 나노 스케일로 분산된 유기화 점토가 고분자 매트릭스와의 상호 인력을 증대시켜 고분자 사슬의 유동성을 억제하는 역할을 하기 때문에 나노복합재료의 열 안정성이 증가된 것으로 생각된다.<sup>139~142)</sup>

Table. 3. 7. TGA results of Kunipia F, OMMT, Cloisite 20A, and nanocomposites

Compositions	T <sub>10</sub> <sup>a</sup> (°C)	T <sub>d</sub> <sup>maxb</sup> (°C)	residue(%) at 900°C
Kunipia F	-	754	94
OMMT	378	390	78
Cloisite 20A	323	342	70
CP-5	361	421	24
PHA/OMMT (1wt%)	357	428	32
PHA/OMMT (2wt%)	358	428	32
PHA/OMMT (3wt%)	358	428	33
PHA/OMMTy(4wt%)	360	429	35
PHA/Cloisite 20A(1wt%)	370	427	34
PHA/Cloisite 20A(2wt%)	373	428	35
PHA/Cloisite 20A(3wt%)	374	429	38
PHA/Cloisite 20A(4wt%)	375	428	39

<sup>a</sup>10% weight loss temperature in TGA thermograms, <sup>b</sup>maximum weight loss temperature in DTG thermograms

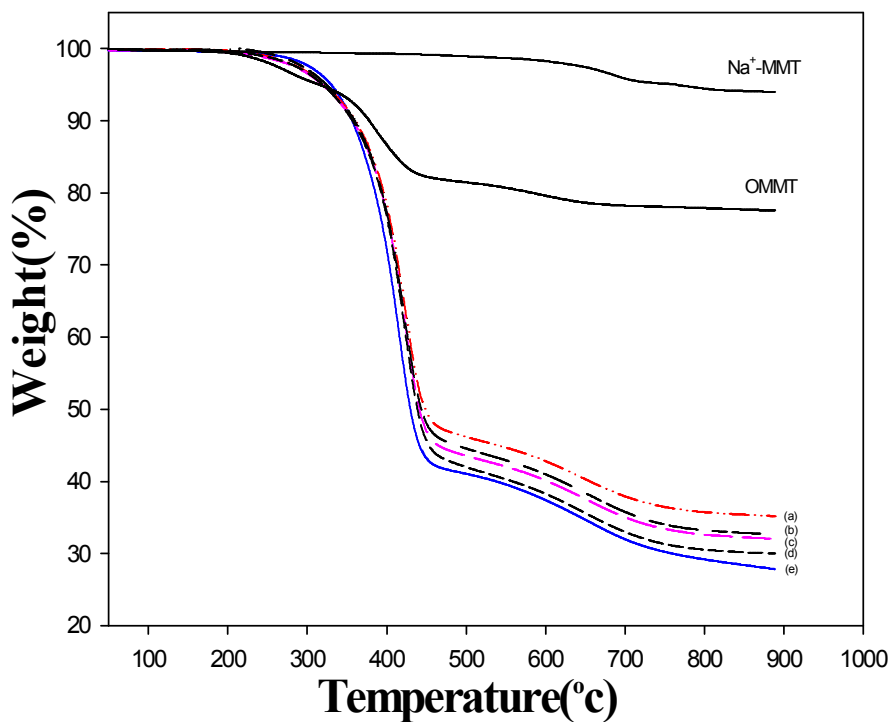


Fig. 3. 11. TGA thermograms of CP-5 and PHA/OMMT nanocomposites at a heating rate of 10°C/min; (a) 4wt%, (b) 3wt%, (c) 2wt%, (d) 1wt%, (e) CP-5.



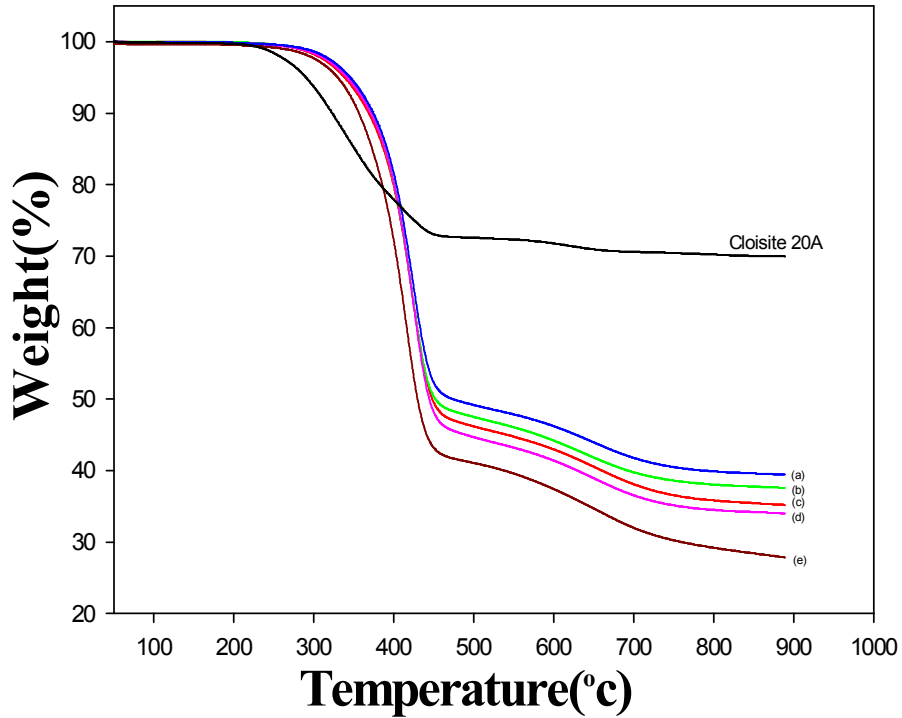


Fig. 3. 12. TGA thermograms of CP-5 and PHA/Cloisite 20A nanocomposites at a heating rate of 10°C/min; (a)4wt%, (b) 3wt%, (c) 2wt%, (d) 1wt%, (e) CP-5.

Fig. 3. 13에 유기 점토 Cloisite 20A를 이용해 조성별로 제조된 PHA/Cloisite 20A 나노복합재료의 FT-IR 결과를 보였다. FT-IR 스펙트라에서 유기 피크 특성 밴드인 C-H( $2874\text{ cm}^{-1}$ ,  $1509\text{ cm}^{-1}$ )와 무기 피크의 특성 밴드인 Si-O( $1052\text{ cm}^{-1}$ )를 확인할 수 있으며, 더불어 유기화 점토의 함량이 증가함에 따라 이러한 흡수 강도 세기가 커지는 것을 확인할 수 있다.<sup>134~136)</sup>

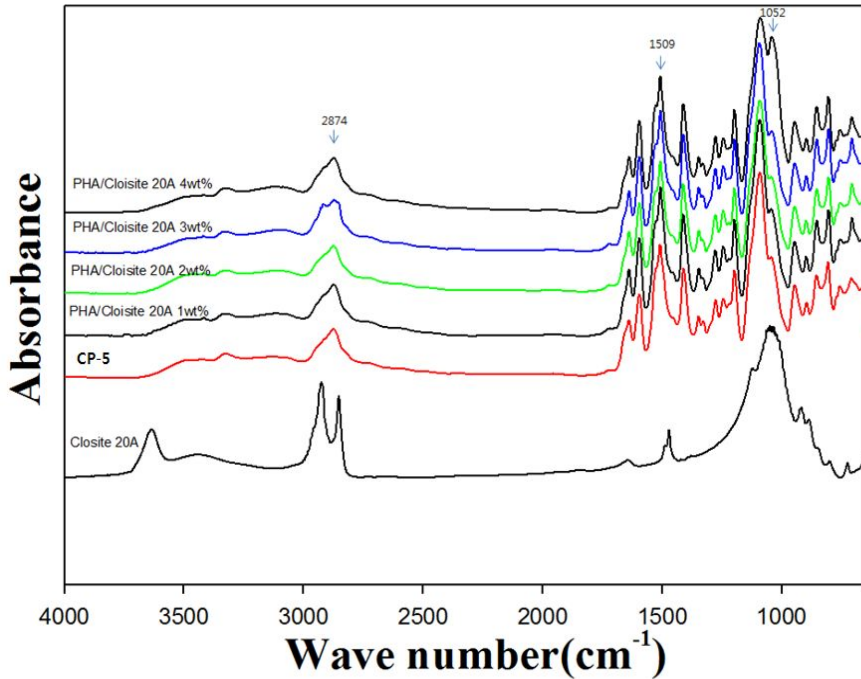


Fig. 3. 13. FT-IR spectra of the CP-5 and PHA/Cloisite 20A nanocomposites.

### 3. 2. 9. 나노복합재료의 모폴로지

앞선 XRD 실험 결과에서 서로 다른 유기화 점토를 사용하여 각각의 조성별로 제조된 나노복합재료에서 어떠한 결정성 피크도 보이지 않아 박리형의 나노복합재료가 제조되었음을 예측하였다. 이에 제조된 나노복합재료의 모폴로지 관찰을 통해 고분자 매트릭스에 분산된 유기 점토의 분산 정도를 확인하여 박리형 또는 삽입형의 나노복합재료들이 제조되었는지 알아보려고 SEM과 TEM을 이용하여 관찰하였다.

Fig. 3. 14과 15에 OMMT 그리고 Cloisite 20A의 함량에 따라 제조된 나노복합재료의 SEM 사진을 보였다. Fig. 3. 14에서 OMMT가 1~4wt% 까지 첨가된 (a), (b), (c), (d) 사진에서는 점토 함량이 증가 할수록 필름의 파단면이 조금씩 일정한 패턴으로 작게 뭉쳐지는 현상을 확인할 수 있다. 점토함량 1wt%인 사진 (a)에서는 파단면에서는 분산된 점토(화살표 표시)가 가장 적게 관찰되었지만 전체적으로 점토의 분산된 정도가 매우 양호하였다. 그러나 점토 함량이 가장 큰 4wt% 사진 (d)는 1wt%인 (a)에 비해 파단면에서 점토가 부분적으로 서로 뭉쳐있거나(화살표 표시) 분산이 잘되지 않았다는 것을 확인할 수 있다. 또한 작고 둥글둥글한 형태의 돌기 같은 모양이 1wt%에 비해

훨씬 작아지면서 일정한 방향성을 보이고 있음을 관찰할 수 있었다.

Fig. 3. 15에는 Cloisite 20A가 첨가된 나노복합재료의 사진을 보였다. 앞선 OMMT 나노복합재료에서는 유기화 점토 함량이 증가함에 따라 동굴 동글한 형태의 돌기 모양이 많이 관찰되었지만, Cloisite 20A가 첨가된 나노복합재료의 경우에는 이러한 돌기 형태는 관찰되지 않았으며 점토의 함량이 1~4wt%로 증가함에 따라 사진에서 보이는 파단면의 큰 물결무늬와 같은 모양이 점점 작아지면서 작은 물결무늬와 같은 형태를 보여주고 있다. 점토 함량이 4wt%인 사진 (d)는 점토 함량 1wt%인 사진 (a)와 비교 시 파단면의 물결무늬가 크게 작아지는 것이 관찰되었다. 하지만 OMMT가 첨가된 나노복합재료와는 달리 Cloisite 20A wt% 함량이 증가함에 따른 파단면에서 보이는 거친 정도가 OMMT가 첨가된 나노복합재료에 비해 훨씬 적어지면서 하얗게 보이는 점토의 뭉쳐진 부분(화살표 표시)이 훨씬 적어 분산성은 Cloisite 20A가 더 양호하다는 것을 알 수 있었다. 또한 제조된 나노복합재료들은 SEM 분석과 관찰을 통해 점토의 함량이 증가함에 따라 점토가 부분적으로 뭉쳐서 분산이 좋지 않음을 알 수 있었다.

Fig. 3. 16에 OMMT가 3wt%와 4wt% 들어간 나노복합재료의 EDs 분석과 함께 보여진 SEM 사진들이며 Si, Fe, Mg, Al 등의 피크를 확인함으로써 나노복합재료가 제조되었음을 확인하였다.<sup>143)</sup>

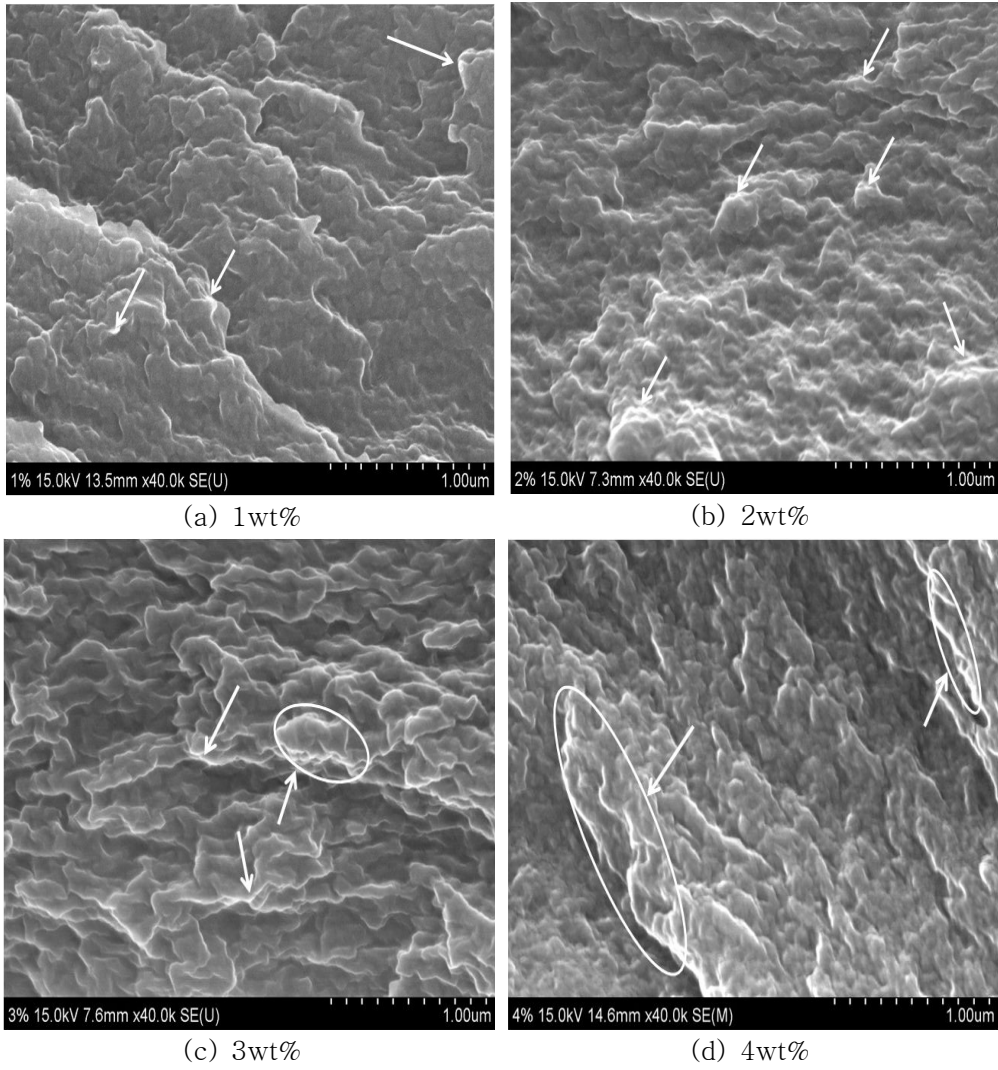


Fig. 3. 14. Scanning electron micrographs of PHA/OMMT nanocomposites.

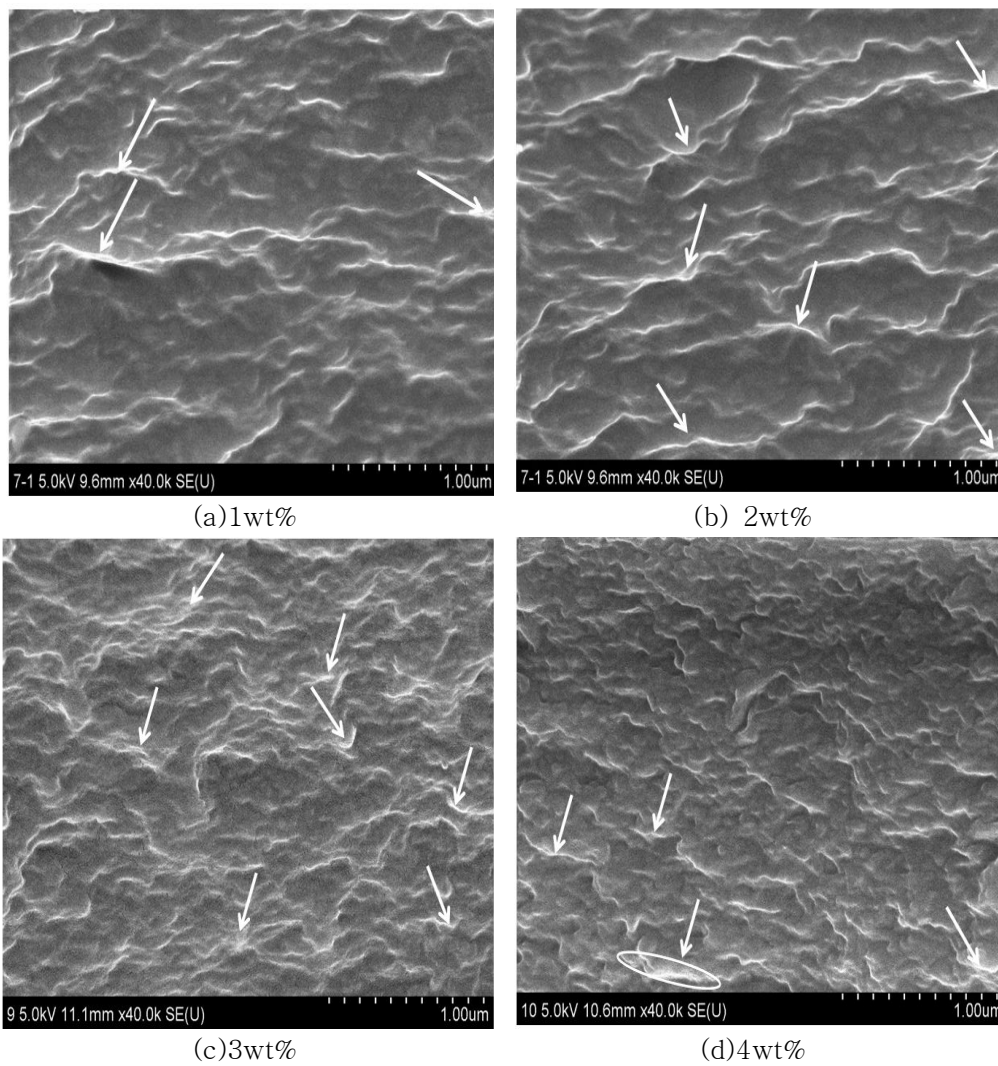


Fig. 3. 15. Scanning electron micrographs of PHA/Closite 20A nanocomposites.

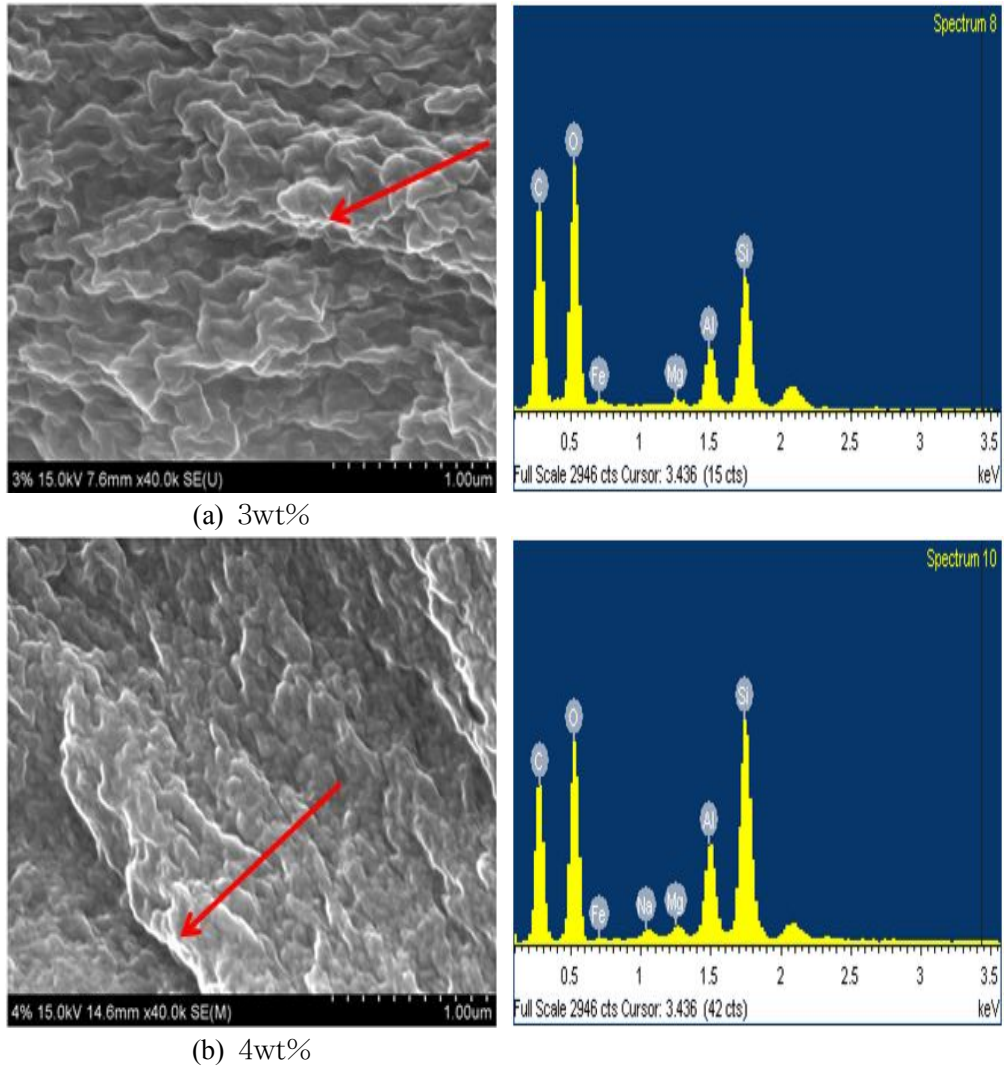


Fig. 3. 16. Scanning electron micrographs of PHA/OMMT nanocomposites.

본 연구에서 제조된 나노복합재료의 고분자 매트릭스 내에서 실리케이트 분산 정도를 직접 관찰을 통해 박리형 또는 삽입형인지를 더 정확히 알아보기 위해 RMC CRX cryoultramicrotome을 이용하여 film을 절단하여 시편을 제조하였고 JEOL사의 TEM을 통해 관찰하였다.

Fig. 3. 17에 OMMT가 3wt%, 4wt% 첨가되었을 때의 나노복합재료의 TEM 사진을 보였다. 사진에서 보이는 검은 머리카락과 같은 부분이 고분자 매트릭스에 분산된 점토의 실리케이트 층이다. 먼저 점토가 3wt% 함유된 사진 (a), (b)에서는 실리케이트

층이 부분적으로 뭉쳐있거나 완전 박리된 형태의 사진을 확인할 수 있다. (b)의 사진은 (a)의 일부를 고배율로 확대한 것으로서 실리케이트 층간에 고분자 사슬이 완전 박리된 형태를 보이고 있으며, 전체적으로 실리케이트 층들이 균일하면서도 불규칙한 방향으로 분산되어 있음을 알 수 있다. 사진(c)의 OMMT가 4wt% 첨가되었을 때의 TEM 사진에서 실리케이트 층들이 두께 10-50 nm 이하의 크기로 뭉쳐있는 부분들이 많이 관찰되었으며 3wt%와는 달리 일정한 방향성을 가지며 전체적으로 실리케이트 층들의 뭉쳐있는 부분들이 많다는 것을 확인할 수 있었다. 특히 고배율 사진 (d)에서는 3wt%에서는 관찰되지 않았던 실리케이트 층들의 뭉침 현상이 더 많이 관찰되었다. Fig. 3. 18에 Cloisite 20A가 3wt%, 4wt% 첨가되었을 때의 나노복합재료의 TEM 사진에서도 역시 점토의 wt%가 증가 할수록 실리케이트 층의 뭉침 현상이 많아짐을 확인할 수 있었지만, OMMT 4wt%에 비해 이러한 뭉침 현상이 적다는 것을 TEM 사진을 통해 확인하였다. 사진 (c)의 점토 함량 4wt% 고배율 사진(d)에서 실리케이트 층들의 뭉침 현상이 3wt%에 비해 많긴 하지만, OMMT 4wt%에 비해 뭉친 실리케이트 층의 두께가 20 nm 이하의 크기로 전체적으로 일정하면서도 불규칙한 방향성을 갖고 분산되었음을 알 수 있다. 서로 다른 유기화 점토를 이용해 조성별로 제조된 나노복합재료들의 TEM 사진의 결과로부터 OMMT의 경우 4wt% 이상에서는 실리케이트 층의 뭉침 현상이 커짐을 알 수 있었고, Cloisite 20A의 경우에는 OMMT의 경우보다 뭉침 현상이 훨씬 양호함을 알 수 있었다. 앞선 XRD 관찰을 통해 제조된 나노복합재료에서 어떤 결정성 피크도 발견되지 않아 완전 박리된 나노복합재료가 제조되었음을 예상하였지만, 실제 TEM 관찰을 통해 박리형과 삽입형이 동시에 존재한다는 것을 확인하였다. 위의 TEM 사진 결과로부터 박리형과 삽입형 나노복합재료에 대한 보다 정확한 정보를 얻을 수 있었는데, 앞선 XRD 실험 결과의 결정성 피크 유무로써 박리형 또는 삽입형의 나노복합재료가 제조되었다고 판단하는 것은 한계가 있음을 알 수 있었다. TEM 관찰을 통해 확인된 이러한 점토의 뭉침 현상은 앞의 SEM 분석에서도 언급했듯이 나노복합재료의 경우 점토 함량이 증가할수록 고분자 매트릭스에서 점토가 서로 뭉쳐서 고분자와의 상용성을 떨어뜨려 기계적 특성에서 인장강도가 저하되는 원인으로 작용한다.<sup>144~145)</sup>

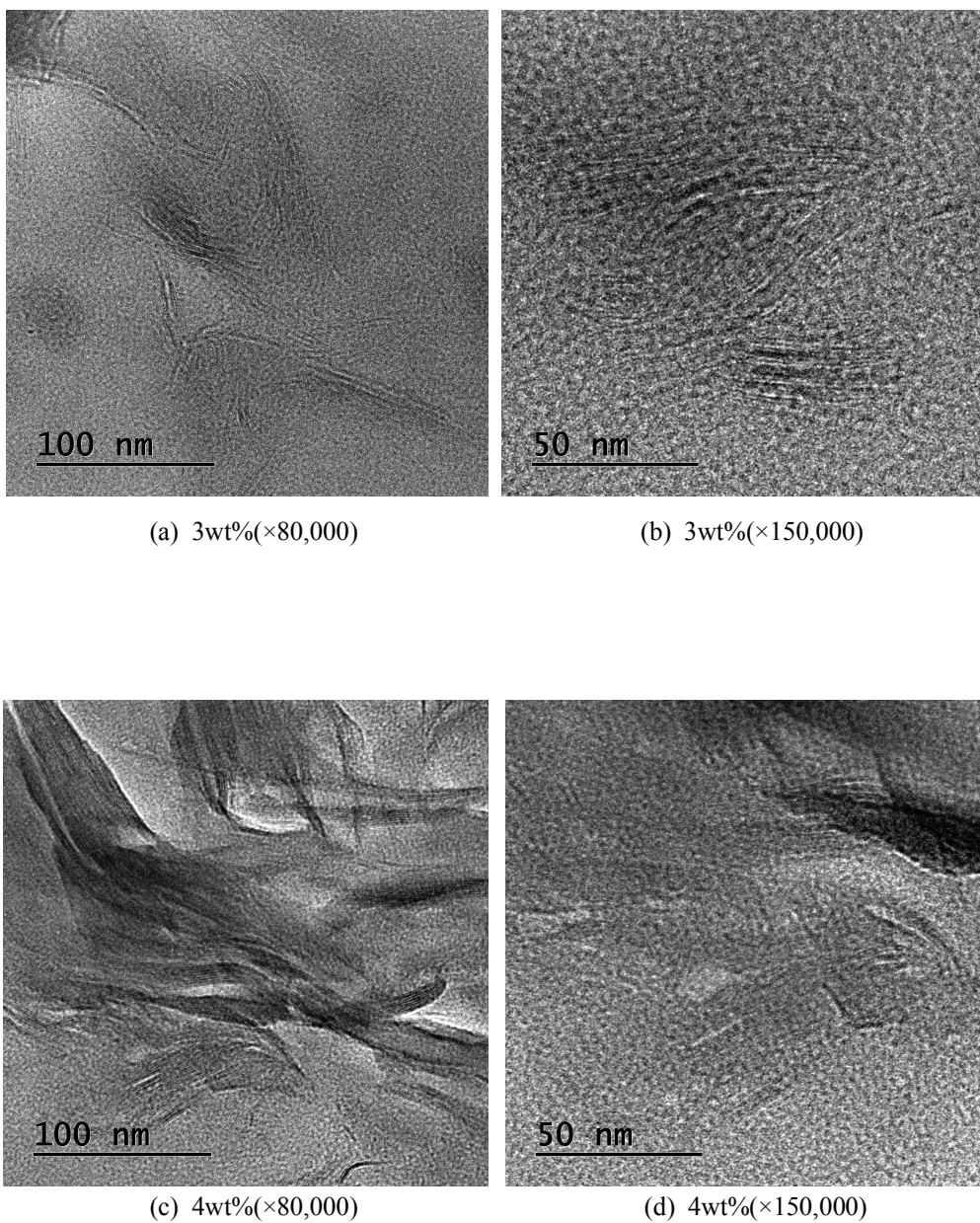
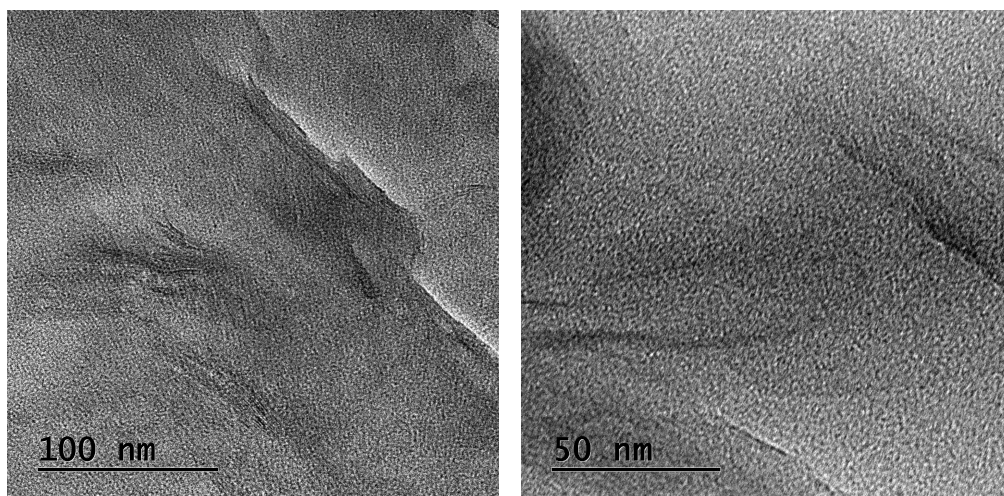


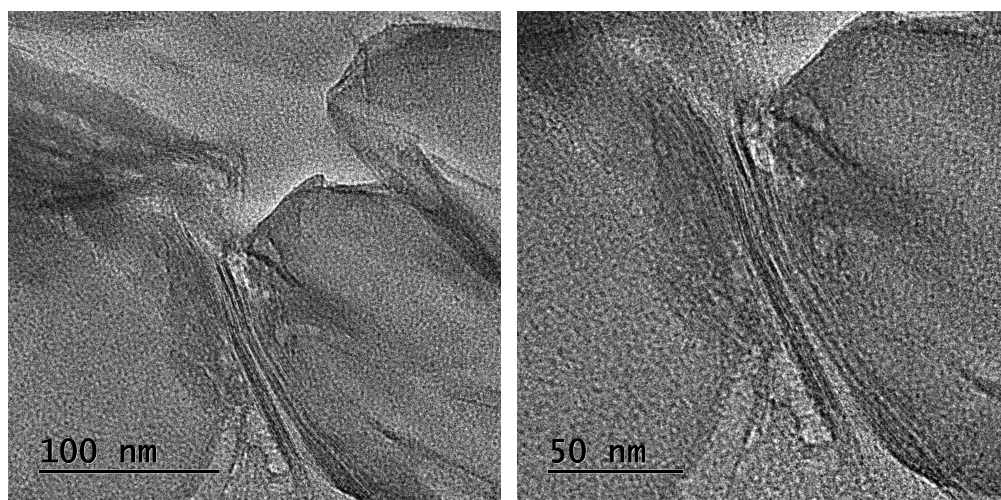
Fig. 3. 17. TEM micrographs of PHA/OMMT nanocomposites.





(a) 3wt% ( $\times 80,000$ )

(b) 3wt% ( $\times 150,000$ )



(c) 4wt% ( $\times 80,000$ )

(d) 4wt% ( $\times 150,000$ )

Fig. 3. 18. TEM micrographs of PHA/Cloisite 20A nanocomposites.

### 3. 2. 10. 나노복합재료의 기계적 특성

Table 3. 8에 CP-5와 각각의 유기 점토를 사용해 제조된 나노복합재료의 기계적 특성을 나타내었다. 각 조성별 제조된 나노복합재료는 CP-5의 경우에 비해 OMMT의 양이 증가함에 따라 기계적 특성이 증가함을 알 수 있다. 먼저 CP-5의 경우 인장강도, 초기 모듈러스, 신장률이 35.03 MPa, 1.85 GPa, 36.01%를 보였지만, OMMT가 3wt% 첨가된 경우 47.54 MPa, 2.89 GPa로, 19.30%를 보여 12.5 MPa, 1.04 GPa 증가하였으며 신장률은 16.71% 감소하였다. 하지만 OMMT 함량이 4wt%일 때의 인장강도와 초기 모듈러스 값은 OMMT 양이 증가했음에도 불구하고, OMMT 3wt%가 첨가되었을 때보다 오히려 기계적 특성이 43.42 MPa, 2.62 GPa로 4.1 MPa, 0.27 GPa 감소함을 보였으며 신장률은 3.2% 증가하였다. Cloisite 20A가 첨가된 나노복합재료의 경우에 wt% 함량이 커짐에 따라 인장강도, 초기 모듈러스가 점차 증가함을 보였다. 3wt%가 첨가된 경우에 46.34 MPa, 2.97 GPa, 신장률은 18.90%를 보였지만, 4wt%가 첨가된 경우는 51.64 MPa, 3.12 GPa를 보였으며, 신장률은 16.53%를 보여서 3wt%에 비해 인장강도와 초기모듈러스가 각각 5.3 MPa, 0.2 GPa 증가하였지만 신장률은 2.39% 감소한 값을 보였다. OMMT가 첨가된 나노복합재료와는 달리 Cloisite 20A 나노복합재료의 경우 유기 점토의 함량이 4wt%로 증가하였음에도 불구하고 기계적 특성 저하를 가져오지 않았음을 알 수 있다. OMMT 4wt% 나노복합재료의 경우는 제조 시 첨가되는 점토가 임계농도 이상에서 서로 뭉쳐 고분자 매트릭스에 점토의 분산이 좋지 않아 초기 모듈러스와 강도의 저하 원인이 되었다고 생각된다.<sup>135)</sup> 또한 앞선 TEM 결과에서도 확인 했듯이 본 연구에서 제조된 나노복합재료는 완전 박리된 구조가 아닌 점토의 분산정도에 따라 삽입형과 박리형이 동시에 존재하는 나노복합재료가 제조되었기 때문일 것이라 생각된다. 박리형 나노복합재료와 삽입형 나노복합재료의 기계적 특성 비교에서 이러한 결과는 일반적이라 할 수 있다. Sur등도 박리형 폴리이미드 나노복합재료 특성에 관한 연구에서 박리형 나노복합재료의 경우 친유성으로 치환된 MMT 실리케이트 층이 고분자 매트릭스에 나노 스케일로 분산됨으로써 고분자와의 친화력이 커져 기계적 물성이 증가하지만, 삽입형의 나노복합재료인 경우에는 점토 양에 따른 기계적 특성 변화에 영향이 없음을 보고한 바 있다.<sup>106)</sup>

Tasy<sup>135)</sup> 등의 폴리이미드 나노복합재료에 관한 연구에서도 유기점토의 함량이 일정 농도 이상 초과 시 유기 점토의 뭉침 현상으로 인해 기계적 물성 저하를 초래하여 초기 탄성률과 인장강도가 저하됨을 보고하였는데 이를 해결하기 위한 효과적인 방법은 폴

리이미드 매트릭스에 유기 점토의 분산이 잘 이루어진 박리형 나노복합재료가 제조되어야 한다고 보고하였다.

Table 3. 8. Tensile strength, initial modulus, and elongation values PHAs

Content(wt%)	Initial Modulus(GPa)	Strength (MPa)	Elongation (%)
CP-5	1.85	35.03	36.01
PHA/OMMT 1wt%	2.48	45.31	21.12
PHA/OMMT 2wt%	2.75	45.63	19.23
PHA/OMMT 3wt%	2.89	47.54	19.34
PHA/OMMT 4wt%	2.62	43.42	22.54
PHA/Cloite 20A 1wt%	2.53	45.62	19.42
PHA/Cloite 20A 2wt%	2.83	45.81	18.50
PHA/Cloite 20A 3wt%	2.97	46.34	18.92
PHA/Cloite 20A 4wt%	3.12	51.64	16.53

### 3. 2. 11. 나노복합재료의 한계산소지수(LOI)

나노복합재료의 난연성을 측정하기 위해 LOI 시험기를 이용하여 한계산소지수 (Limited oxygen index ; LOI)를 측정하였다.

Table 3. 9에 LOI 측정 결과를 나타내었다. CP-5의 LOI 값은 23.7을 보였다. OMMT 함유량에 따라 조성별로 제조된 나노복합재료의 경우는 25.3~29.4 값을 보여 CP-5에 비해 OMMT가 4wt%인 경우 5.7이 증가함으로써 점토의 함량이 증가 할수록 난연성이 향상된다는 것을 확인할 수 있었다. 소량의 OMMT를 첨가함으로써 나타나는 이러한 현상은 앞선 TGA 실험에서 char 값이 유기 점토 함량에 따라 증가한 결과와 일치하는 것으로서 무기 입자인 유기화 점토에 의한 PHA/OMMT 나노복합재료의 연소성을 감소시켜 나노복합재료의 열적 성질 및 난연 특성이 올라가기 때문이라고 생각된다. Cloisite 20A가 첨가된 나노복합재료의 경우 LOI 값은 26.3~ 29.8% 범위를 보여 CP-5에 비해 최대 6.1%가 증가하였고, OMMT 나노복합재료의 LOI 값보다 약간 높은 결과를 보였다.

Song 등<sup>147)</sup>은 epoxy 수지의 난연성 향상을 위해 MMT를 혼합하여 난연 특성을 조사

하였는데 첨가되는 MMT의 함량이 증가 할수록 재료의 피막형성 및 산소와 열을 차단할 수 있는 탄화층이 증가하여 난연성이 향상되었음을 보고하였다.

본 연구에서 제조된 PHA/OMMT 나노복합재료의 경우 앞선 기계적 특성 조사에서 첨가되는 점토가 4wt% 이상에서 부분적으로 점토가 뭉치면서 기계적 특성이 감소하는 현상을 보여 한계 산소 농도 지수에서도 난연성이 감소할 것이라 예상하였지만, 실제 난연성 조사에서는 점토의 뭉침 현상이 영향을 주지 않는다는 것을 알 수 있었다. Okamoto<sup>148)</sup> 등은 난연성 향상에 있어서 분산되는 점토가 반드시 박리되지 않아도 난연성 효과가 증가된다고 발표하였는데, 난연성 메카니즘은 연소 중에 물질 표면에서 고성능의 char를 형성하여 내부물질을 보호하고 분해 생성물의 질량 감소 속도를 늦추기 때문이라 하였다.

본 연구에서 제조된 박리형과 삽입형이 동시에 존재하는 나노복합재료의 경우도 점토 함량이 증가함에 따라 난연성이 증가함으로써 위의 발표 내용과 일치하다는 것을 알 수 있다.

Table 3. 9. LOI values of nanocomposites

Nanocomposite	LOI(%)
CP-5	23.7
PHA/OMMT 1wt%	25.3
PHA/OMMT 2wt%	27.3
PHA/OMMT 3wt%	27.7
PHA/OMMT 4wt%	29.4
PHA/Cloisite 20A 1wt%	26.3
PHA/Cloisite 20A 2wt%	27.5
PHA/Cloisite 20A 3wt%	27.6
PHA/Cloisite 20A 4wt%	29.8

### 3. 2. 12. 나노복합재료의 산소투과도

Table 3. 10에 CP-5와 OMMT와 Cloisite 20A 점토의 함량별로 제조된 PHA 나노복합재료의 필름의 산소 투과도 결과를 나타내었다. 먼저 OMMT를 함유한 나노복합재

료의 경우 CP-5의 1888 cc에서 wt% 함량이 증가함에 따라 1560, 955, 875 cc로 가스 차단성이 증가하여 산소 투과도가 감소하였지만, 4wt%에서는 오히려 940 cc로 3wt%에 비해 산소 투과량이 65 cc 증가하였다. 이것은 앞선 TEM 분석에서도 확인했듯이 고분자 매트릭스에 분산된 유기화 점토가 서로 뭉치면서 발생하는 현상으로 효과적인 분산이 이루어지지 않아 기체 투과성이 증가한 것으로 생각된다. Chang 등도 Mica와 Cloisite 25A 유기화 점토를 이용한 나노복합재료 필름의 산소 투과도 조사에서도 점토함량이 커질수록 점토의 뭉침 현상 증가로 인해 가스 차단성이 증가함을 발표하였다.<sup>22)</sup>

한편 Cloisite 20A를 함유한 나노복합재료의 경우에도 점토 함량이 증가 할수록 1227, 987, 854, 495 cc로 가스차단성이 증가하여 산소투과도가 현격히 감소되었다. Cloisite 20A나노복합재료의 경우 OMMT 나노복합재료에 비해 가스차단성이 우수하다는 것을 알 수 있었고, 이와 같은 현상은 매트릭스 고분자에 잘 분산된 점토의 실리케이트 판상들이 산소의 이동경로를 방해하여 기체 확산거리가 증가하여 산소투과를 차단한 것으로 생각된다.<sup>148)</sup>

Table 3. 10. O<sub>2</sub> permeabilities of PHA nanocomposite films with different organoclay contents.

OMMT(wt%)	O <sub>2</sub> TR (cc/ [m <sup>2</sup> -day] )	
	OMMT	Cloisite 20A
0(CP-5)	1888	1888
1	1560	1227
2	955	987
3	875	854
4	940	495

### 3. 3. 결론

본 연구에서 합성된 중합 및 공중합 전구체들의 물성 및 난연성에 대해 조사한 결과는 다음과 같다. 합성된 PHAs는 FT-IR 및  $^1\text{H-NMR}$ 등을 통해 합성을 확인 하였다. 이들의 고유 점도는 0.74~1.17 dL/g의 값을 보였고, 이들 PHAs는 열적 고리화 반응에 의해 PBOs로 완전히 전환된 것을 FT-IR을 통해 확인하였다. 중합 및 공중합 전구체들의 흡열 피크에서 꼭지점들의 온도인  $T_p$ 는 약 278~329  $^{\circ}\text{C}$ 의 범위를 보였다. oligo(oxy ethylene) 치환기를 갖는 단위가 증가함에 따라 용매 특성이 증가하였으며, CP-5의 경우에는 CP-6과 마찬가지로 LiCl의 첨가 없이 aprotic 용매에 잘 용해되었지만 PBO로 전환된 후에는 황산과 같은 강산에 부분적으로 용해될 뿐 어떤 용매에도 용해되지 않았다. 합성된 PHAs의 최대 분해 온도는 질소 기류 하에서 408~664  $^{\circ}\text{C}$  범위를 보였고, 900  $^{\circ}\text{C}$ 에서 char 수득률은 13~59%를 보였다. 기계적 특성에서는 oligo(oxy ethylene)치환기를 갖는 단위가 증가함에 따라 초기 탄성률 및 강도가 저하됨을 확인할 수 있었다. 또한, 한계 산소 지수는 oligo (oxy ethylene) 치환기를 갖는 단위의 함량 증가와 함께 LOI 값은 감소함을 확인하였는데, CP-5의 경우 23.7%로 CP-6보다 5.7%가 증가함을 보였다. 본 연구 결과를 종합해보면 공중합 전구체를 통해서 특히 CP-5의 경우 다른 중합 및 공중합 전구체들에 비해 열 안정성과 기계적 특성에서는 약간 미흡하지만, oligo(oxy ethylene)만을 갖고 있는 CP-6에 비해서 기계적 강도가 초기 탄성율이 3.0배 이상, 인장강도는 약 1.8배 증가하였으며, 난연성 측면에서도 1.3배 이상이 증가하는 좋은 결과를 보였다.

본 연구에서는 합성한 CP-5를 선택하여 서로 다른 유기화 점토 OMMT와 Cloisite 20A의 함량을 달리하여 용액 중합에 의해 나노복합재료들을 제조하였다. 각 유기화점토의 분산성, 모폴로지, 열적 특성, 기계적 특성, 산소 투과 시험 등을 통해 다음과 같은 결론을 얻었다. OMMT와 Cloisite 20A를 사용해 제조된 나노복합재료들의 XRD 관찰을 통해 어떠한 특성 피크도 관찰되지 않아 박리형의 나노복합재료가 제조되었음을 예상하였지만, SEM 및 TEM 관찰을 통해 부분적으로 박리형과 삽입형이 동시에 존재하는 나노복합재료가 제조되었음을 확인하였다. 또한 각각의 점토 첨가량이 커질수록 분산성이 저하되고 점토의 뭉침 현상이 커지는 것을 확인 하였다. 제조된 나노복합재료들의 열적 특성은 TGA를 사용해 질소 기류 하에서 50~900  $^{\circ}\text{C}$ 까지 측정하였다. CP-5의 경우 최대 분해 온도가 421  $^{\circ}\text{C}$ 를 보였지만, PHA/OMMT 나노복합재료의 경우 점토 농도가 증가 할수록 최대 분해 온도는 428~429  $^{\circ}\text{C}$  범위를 보였고,

PHA/Cloisite 20A 나노복합재료의 경우 427~429 °C 범위를 보여 CP-5에 비해 6~8 °C 증가하였다. 900 °C에서 char 수득률은 CP-5의 경우 24%였지만, PHA/OMMT 나노복합재료의 경우 32~35% 범위를 보였고, PHA/Cloisite 20A 나노복합재료의 경우 34~39% 보여 최대 15%가 증가하였다. 제조된 나노복합재료의 기계적 특성 조사에서는 유기 점토의 농도가 증가함에 따라 초기 탄성률과 및 강도가 커짐을 확인할 수 있었지만, PHA/OMMT 나노복합재료의 경우 점토 농도가 4wt%에서는 오히려 초기 탄성률과 강도가 3wt%에 비해 0.2 GPa, 3.9 MPa로 감소하였다. 한계 산소 농도 지수 조사에서 나노복합재료에 각각의 점토 농도가 증가할수록 LOI 값이 상승하였는데, PHA/OMMT와 PHA/Cloisite 20A의 경우 4wt%일 때 29.4%와 29.8%로 CP-5의 23.7%에 비해 각각 5.7%, 6.1%가 증가하여 점토 농도에 따른 난연성이 향상되었음을 확인할 수 있었다. 제조된 나노복합재료들에 대한 산소투과시험에서는 점토 농도가 증가 할수록 가스차단성이 증가하여 산소투과도가 감소하는 것을 알 수 있었지만, PHA/OMMT 4wt%의 경우에는 점토의 뭉침 현상이 커져 오히려 산소투과도가 증가함을 확인하였다. 본 연구에서 나노복합재료제조에 사용된 시판되는 Cloisite 20A와 유기화 공정을 거쳐 제조된 OMMT가 여러 특성을 비교한 결과 한계산소지수(LOI)는 큰 차이가 없었지만, 열적 특성, 기계적 특성 조사, 그리고 산소투과도 실험에서는 Cloisite 20A가 좀 더 우수한 물성을 보였다.

## 참고 문헌

1. J. M. Kim and J. B. Kim, "내열성 고분자", *Polymer Science and Technology* **Vol. 1**, No. 1. Jan. 1990.
2. 최길영, 이재홍, 박인환, 신동근 등: *고온구조용 고분자 개발연구·고내열성 고분자 소재개발연구*: 과학기술처, 50, 1994.
3. D. H. Lee, *Polymer(korea)*, **11**, 206, 1987.
4. Y. Maruyama, Y. Oishi, M. Kakimoto, Y. Iami, *Macromolecules*, **21**, 2305, 1988.
5. J. G. Hilborn, J. W. Labadie, J. L. Hedrick, *Macromolecules*, **23**, 2854, 1990.
6. J. L. Hedrick, J. G. Hilborn, T.D. Palmer, J. W. Labadie, and W. Volksen, "Imide-aryl ether benzoxazole block copolymers", *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **Vol. 28**, No. 9, pp. 2255- 2268, 1990.
7. D. H. Baik, E. K. Kim ,and M. K. Kim, "Preparation of New Heat-resistant Fiber Materials Using Polymeric Precursors to Polybenzoxazoles( I )", *J. of the Korean Fiber Society*, **Vol. 40**, No. 1, pp. 13-20, 2003.
8. M. H. Yi, K. Y. Choi, "Heat Resistance Polymer, Polyimide" *Polymer Science and Technology* **Vol. 11**, No. 6. Dec 2000.
9. M. H. Yi, "Development of Wolly Aromatic Polyimides for Moldings", *Polymer Science and Technology*, **Vol. 18**, No. 1, February. 2007.
10. M. I. Bessonov, M. M. Koton, V. V. Kundryavtsev and L. A. Laius : *Polyimides* : Consultants Bureau, 1987.
11. 김성철, 정인재, 박정기, 박오옥, "내열 고강도 고분자 개발을 위한 기초연구", 한국과학기술원, 11, 1989.
12. Stevens, Malcolm P., 1934- *Polymer Chemistry : an introduction* / Malcolm P. Stevens. - 3<sup>rd</sup> ed.
13. 최길영, 이광섭, 진문영 : *이미드계 내열·고강도 고분자 개발*, 한국과학기술연구원, 34, 1992.
14. C. E. Sroog : *J. of Polymer Sci., Macromol., Rev.*, **11**, 161, 1976.
15. C. E. Sroog : *J. of Polymer Sci., Part C*, **19**, 1191, 1967.



16. R. S. Irwin and W. Sweeny : *J. Polym. Sci., Part C*, **19**, 41, 1967.
17. 손태원, 이철주, 민병길 : *폴리이미드 고성능 소재의 합성 및 기초연구*, 한국과학기술원, **11**, 1989.
18. D. S. Yoon, J. K. Choi, and B. W. Jo, "Syntheses and Characterization of PBO Precursors Containing Dimethylphenoxy and/or MPEG Pendant Groups", *Polymer(Korea)*, **29**, 493, 2005.
19. J. C. Won, M. H. Yi, Y. T. Hong, K. Y. Choi : High Temperature Specialty Films, *Polymer Science and Technology*, **14**, 2, 2003.
20. 김낙중: *내열성 엔지니어링 플라스틱*, 한국과학기술원.
21. 김낙중: *특수 엔지니어링 플라스틱*, *Polymer Science and Technology*, **Vol. 1**, No. 3, May 1990.
22. M. H. Jung, J. C. Kim, and J. H. Chang, "Polyethylene Nanocomposite Films : Thermomechanical Property, Morphology, and Gas Permeability" *polym(kor)*, **Vol. 31**, No. 5, pp 28-435, 2007.
23. D. H. Baik and W. O. Lee "A study on the High Performance nanocomposite Fibers Based on Polybenzoxazoles( I )" *Textile Science and Engineering* **Vol. 42**, No. 5, 2005.
24. D. S. Yoon, 펜단트 그룹을 갖는 폴리벤즈옥사졸 전구체의 합성 및 응용, 박사학위 논문, 조선대학교, 2007.
25. D. H. Baik and S. J. Im "Preparation of Nanofibers Using Precursor Polymers to Polybenzixazoles" *Textile Science and Engineering* **Vol. 43**, No. 3. 2006.
26. G. S. Liou, "New Rigid-rod Poly(benzoxazoleimide)s Containing Chloro-Substituted p-Phenylene Units in the Main Chain", *J. Polym. Sci : Polym. Chem*, **Vol. 37**, 4151-4158(1999).
27. Y. Oishi, M. Kakimoto, and Y. Imai, *Macromol.* **Vol. 21**, NO. 8, 1998.
28. 한국과학기술정보교육원: *산업용 첨단섬유 소재* .
29. S. H. Kim, *Polymer science and Technology* **Vol. 7**, No. 1 Feb 1996.
30. 한국섬유개발연구원섬유정보팀: *수퍼섬유와 그 용도 전개* . www. textopia. or. kr.
31. 백두현, 이민호, "초고성능 PBO 섬유", *Fiber Technonogy and Industry*, **Vol. 11**,

No. 4, 2007.

32. Evelyne Orndoff Development and Evaluation of Benzoxazole Fibrous Structure, Technical Memorandum 104814 . 1995.
33. T. Kubota, R. Nakanish, *Polym. Sci., Part B*, **2**, 655, 1964.
34. W. W. Moyer, C. Cole, T. Anyos, *J. Polym. Sci., Part A*, **3**, 2107, 1965.
35. Y. Imai, I. Taoka, K. Uno, Y. Iwakura, *Mackromol. Chem.*, **83**, 167, 1965.
36. M. Ueda, H. Sugita, M. Sato, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. ED.*, **24**, 1019, 1986.
37. G. S Liou, *Macromol. Chem. Phys.* **201**, 1141-1147(2000).
38. C. Arnold, *J. Polym. Sci. Part D : Macromol. Rev*, **14**, 265, 1979.
39. P. E. Cassidy, "*Thermally Stable Polymers*", Dekker, New York, 1980.
40. R. C. Evens, F. E. Arnold, and T. E. Helminiak, *Macromolecules*, **14**, 925, 1981.
41. J. F. Wolfe, *Encycl. Polym Sci. Eng.*, **11**, 601, 1988.
42. H. H. Yang, "Aromatic High-strength Fibers", *John Wiley and sons*, New York, 1989.
43. D. H. Baik, H. Y. Kim, M. K. Kim and S. W. Kantor," "Synthesis and cyclization of aromatic polyhydroxyamides)( I ): Model compound study " *Proc. Ann. Meeting korean Fiber Soc.*, No. 2, pp. 37-40(1998).
44. C. Gao and S. W. Kantor, "Synthesis of Precursor Flame Suppressing Polymers" *Spring SPE Meeting in Indianapolis* May 8, 54th(Vol. **3**), pp 3072-3073(1996).
45. J. H. Chang, M. J. Chen, and R. J. Farris, *Polymer*, 1998, 39, 5649-5654
46. J. Preston, W. Dewiator, and W. B. Black, "Benzheterocycle-imide and amide-imide fibers derived from diacid chlorides containing preformed imide groups " , *J. Polym. Sci.*, Vol. **10**, No. 5, pp. 1377-1389, 1972.
47. G. S. Liou, and S-H. Hsiano, "Preparation and characterization of aromatic polybenzoxazoles bearing ether and 1,4-naphthalene or 2,6-naphthalene units in the main chain " , *Macromol. Chem. Phys.*, Vol. **201**, No. 1, pp. 42-48, 2000.
48. J. Y. Sohn, S. C. Moon, D. S. Yoon, and J. K. Choi, "Preparation and Properties of Aromatic Polybenzoxazoles with high char yields " , *Elastomer*,

- Vol. 42, No. 4, pp. 238-248, 2007.
49. B. Y. Ryu, D. S. Yoon, S. K. Choi, J. K. Choin, and B. W. Jo, "Polybenzeno-  
oxazole Precursors with Dimethylphenoxy/Alkoxy Pendant Groups for Flame  
Retarding Applications " *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, Vol. 12, No. 6, pp.  
700-704, 2001.
  50. G. S. Liou, S. H. Hsiao, *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 42, 2000.
  51. Y. S. Negi, Y. Suzuki, I. Kawamura, M. Kakimoto, Y. Imai, *J. Polym. Sci.  
Part A : Polym. Chem.* **34**, 1663(1996).
  52. F. W. Mercer, M. T. Makenzie, M. Bruma, B. Schulz, *High Perform. Polym.*  
**8**, 395(1996).
  53. G. S. Liou, *Macromol. Chem. Phys.* **201**, 1141-1147(2000).
  54. C. P. Yang, G. S. Liou, C. C. Yang, N. W. Tseng, *Polym. Bull. (Berlin)* **42**(1),  
1(1999).
  55. C. P. Yang, G. S. Liou, C. C. Yang, S. H. Chen, *Polym. Sci., Part A: Polym.  
Chem.* **24**, 1019(1986).
  56. K. H. Park, M-A. Kakimoto, Y. Imai, *Journal of Polym. Sci., Part A: Polym  
Chem*, Vol **36**, 1987-1994(1998).
  57. M. S. Lee and J. H. Kim, Recent Development on the Flame Retardants for  
Polymer, *Prospective of Industrial Chemistry*, Vol **8**, No. 6, 2005.
  58. 한국소방학회지 9권 2호(통번 20호) 1995. 11.
  59. J. Green, in *Fire Retardancy of Polymeric Materials*, A. F. Grand and C. A.  
Wilkie, Editors, New York: Marcel Deeker, **Chap. 5** (2000).
  60. G. L. Nelson, in *Fire and Polymers II*, G. L. Nelson, Editor, *ACS Symposium  
Series*, **599**, 579 (1995).
  61. B. N. Jand and J. H. Choi, *Polymer science and Technology* Vol. **20**. No. 1,  
February 2009.
  62. 고병열외, 난연제, KISTI, 2002.
  63. A.R.Horrocks et. al., *Polymer Degradation and Stability*, **88**(3). 2005.
  64. 중앙소방학교 화재성상매커니즘 연구. 1.
  65. 데라모토 요시히코, 차세대 슈퍼섬유개발과 제조방법, 1998. 5.
  66. K. W. Kim, "난연성 고분자 개발을 위한 난연제 개발 동향", *Fiber Technology*

- and industry*, **Vol. 11**, No. 2, 2007.
67. T. S. Hwang, B. J. Lee, Y. K. Yang, J. H. Choi, and H. J. Kim, *The R&D Trends of polymer Flame retardants Prospectives of industrial Chemistry*, **Vol 8**, No. 6. 2005.
  68. J. S. Park, J. W. Rhim, H. S. Goo, I. H. Kim, and S. Y. Nam, "Membrane Application of Polymer/Layered Silicate Nanocomposite" *Membrane Journal* **Vol. 15**, No. 4, December, 2005, 255.
  69. J. U. Park, K. H. Ahn, and S. J. Lee, "Microstructure Formation of Polymer/Clay Nanocomposites under Electric Field" *Polymer Science and Technology* **Vol. 16**, No. 2, April 2005.
  70. S. S. Shin, S. H. Park, and Y. S. Lee " Preparation and Nylon/Clay Nanocomposites" *J. Korean Society of Industrial Application*, **Vol. 12**, No. 1, 5-10, Feb, 2009.
  71. N. Herron and D. L. Thorn, "nanoparticles. Uses and relationships to molecular clusters", *Adv, Mater.*, **10**, 1173-1184(1998).
  72. M. Ogawa and K. Kuroda, "Preparation of inorganic-organic nanocomposites through intercalation of prganoammonium ions layered silicates", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **70**, 2593-2618(1997).
  73. D. Porter, E. Metcalfe, M. J. K. Thomas, "Nanocomposite fire retardants a review", *Fire Mater.*, **24**, 45, 2000.
  74. J. Zhu, C. A. Wilkie, "Thermal and fire studies on Polystyrene-clay nanocomposite", *Poly. Inter.*, **49**, 1158, 2002.
  75. Y. S. Choi, and I. J. Chung, "Comprehending Polymer-Clay Nanocomposites and Their Future Works" *Korean Chem. Eng. Res.*, **Vol. 46**, No. 1, February, 2008, pp. 23-36.
  76. Yano. K., Usuki, A., Okada, A., Kurauchi, T. and Kamigaito, O., "Synthesis and Properties of Polyimide-Clay Hybrid," *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **31**(10), 2493-2498(1993).
  77. M. B. Ko and J. K. Kim, "Clay-Dispersed Polymer Nanocomposites " *Polymer Science and Technology* **Vol. 10**, No. 4, August 1999.
  78. R. Krishnamoorti, R. A. Vaia, E. P. Giannelis, "Structure and Dynamics of

- Polymer-Layered Silicate Nanocomposite”, *Chemistry of Materials*, **8**, 1728, 1996.
79. G. Lagaly, "Interaction of Alkylamines with Different Types of Layered Compounds", *Solid State Ionics*, **22**, 43, 1986.
  80. T. D. Fornes, P. J. Yoon, D. L. Hunter, H. Keskkula and D. R. Paul, "Effect of organoclay structure on nylon 6 nanocomposite morphology and properties", *Polymer*, **43**, 5915, 2002.
  81. X. Liu, Q. Wu, "PP/clay nanocomposites prepared by grafting-melt intercalation," *Polymer*, **42**, 10013, 2001.
  82. Hu Y, Song L, JXu L, Chen Zuyao, Fan Weicheng. "Synthesis of polyurethane /clay intercalated nanocomposites", *Colloid Polym Sci*, **279**, 819, 2001.
  83. K. N. Park, K. H. Yoon, and D. S. Bang, "Morphology and Mechanical Properties of Polyurethane/Organoclay Nanocomposites", *Elastomer* **Vol. 42**, No. 4, pp 224-231(2007).
  84. M. O. Abdalla, D. Dean, and S. Campbell, "Viscoelastic and mechanical properties of thermoset PMR-type polyimide-clay nanocomposites", *polymer*, **43**, 5887(2002).
  85. F. Gardebien, A. Gaudel-Siri, J. L. Bredas, and R. Lazzaroni, "Molecular dynamics simulations of intercalated poly( $\epsilon$ -carprolactone)-montmorillonite clay nanocomposites", *J. Phys. Chem.. B*, **108**, 10678(2004).
  86. W. J. Bae, K. H. Kim, W. H. Jo, and Y. H. Park, "Expoliated nanocomposites from polyaniline graft copolymer/clay", *Macromolecules*, **36**, 9851(2003).
  87. A somwangthanaroj, E. C. Lee, and M. J. Solomon, "Early stage quiescent and flow-induced crystallization of intercalated polypropylene nanocomposites by time resolved light scattering", *Macromolecules*, **36**, 2333(2003).
  88. T. J. Pinnavaia, and G. W. Beal., "Poymer /Clay Nanocomposites", *Wiley Series in Polymer Science*, pp. 101.
  89. Y. Kojima, A. usuki, M. Kawasumi, Y. Fukushima, A. Okada, T.Kurauchi, nd O. Kamigaito, *J. Mater. Res.*, **8**, 1174,(1993).
  90. S. S. Lee, M. Park, S. H. Lim, J. K. Kim, and J. T. Hwang " Development and Application of Nanoclay Polymer Nanocomposite" *Polymer Science and Technology* **Vol. 18**, No. 1. February 2007.

91. S. G. Lyu, D. Y. Park, Y. S. Kim, Y. C. Lee and G. S. Sur, "A Study on the Preparation of the Exfoliated Polyimide Nanocomposite and Its Characterization", *Polymer(Korea)*, **26**, 375, 2002.
92. J. H. Lee, J. H. Nam, D. H. Lee, M. D. Kim, J. H. Kong, Y. K. Lee and J. D. Nam, "Flame Retardancy of Polypropylene/Montmorillonite Nanocomposites with Halogenated Flame Retardants" *Polymer (Korea)*, **27**, 569, 2003.
93. M. S. Cho and Y. H. Lee," Polymer Nanocomposites Using Nano Clay", *Prospective of Industrial Chemistry*, **Vol. 9**, No. 6, 2006.
94. Y. S. Choi, and I. J. Chung, "Comprehending Polymer-Clay Nanocomposites and Their Future Works" *Korean Chem. Eng. Res.*, **Vol. 46**, No. 1, February, 2008, pp. 23-36.
95. Vaia, R. A., Teukolsky, R. K. and Giannelis, E. P., "'Interlayer Structure and Molecular Environment of Alkylammonium Layered Silicates,'" *Chem. Mater.*, **6**(7), 1017-1022(1994).
96. T. Kashiwagi, R. H. Harris Jr, X. Zhang, R. M. Briber, B. H. Cipriano, S. R. Raghavan, W. H. Awad, J. R. Shields, "Flame retardant mechanism of polyamide 6-clay nanocomposites", *Polymer* **45**, 881, 2004.
97. M. Alexandre, P. Dubois, T. Sun, J. M. Garces, and R. Jerome, "Polyethylene-layered silicate nanocomposites prepared by the polymerization-filling technique : synthesis and mechanical properties", *Polymer*, **43**, 2123, 2002.
98. K. H. Wang, M. H. Choi, C. M. Koo, M. Xu, I. J. Chung, M. C. Jang, S. W. Choi, and H. H. Song, "Morphology and Physical Properties of Polyethylene/Silicate Nannocomposite Prepared by Melt Intercalation " , *J. of Polym. Sci.,: Part B: Polym. Physic.*, **40**, 1454, 2002.
99. M. Alexandre, G. Beyer, "One-pot Preparation of Polymer/clay Nanocomposites Starting from Na<sup>+</sup> Montmorillonite. 1. Melt Intercalation of Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer", *Chem. Mater.*, **13**, 3830, 2001.
100. J. W. Gilman, "Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nanocomposites", *Appl Clay Sci*, **15**, 31, 1999.
101. G. Beyer, "Flame Retardant Properties of EVA-nanocomposites and Improvements by Combination of Nanofillers with Aluminium Trihydrate", *Fire Mater.*, **25**, 193, 2001.

102. M. Cho and Y. K. Lee, "Polymer Nanocomposites Using Nano Clay", *Prospectives of Industrial Chemistry*, **Vol 9**, No. 6, 2006.
103. E. P. Giannelis, R. Krishnamorti, and E. Manias, *Adv. Polym. Sci.*, **138**, 108(1999).
104. R. A. Vaia, H. Ishi, and E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, **5**, 1694 (1993).
105. M. Kawasumi, N. Hasegawa, M. Kato, A. Usuki, and A. Okada, *Macromolecules*, **30**, 6333(1997)
106. S. G. Lyu, D. Y. Park, Y. S. Kim, Y. C. Lee. and G. S. Sur, "A Study on the Preparation of Exfoliated Polyimide Nanocomposite and Its characterization" *Polymer(Korea)* **Vol. 26**, NO. 3. pp 375-380(2002).
107. S-H. Hsiao, C. F. Chang, S. H. Chen, "Synthesis and properties of ortholinked polyamides based on a bis(ether-carboxylic acid) or a bis(ether amine) derived from 4-tertbutylcatechol", *polymer*, **41**, 6537(2000).
108. J. G. Hilbon, J. W. Labadie, and J. L. Hedrick " Poly (aryl ether-benzoxazoles) " *Macro*, **Vol. 23**, No. 11, 1990.
109. J. L. Hedrick, J. G. Hilborn, T. D. Palmer, J. W. Labadie, and W. Volksen, "Imide-aryl ether benzoxazole block copolymers", *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.*, **Vol. 28**, No. 9, pp. 2255-2268, 1990.
101. G. Maglio, R. Palumbo, and M. Tortora, "Aromatic poly(benzoxazole)s from multiring diacids containing (phenylenedioxy)diphenylene or (naphthalenedioxy)diphenylene groups: Synthesis and thermal properties", *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **Vol. 38**, No. 7, pp. 1172-1178, 2000.
111. S-H. Hsiao, C. F. Chang, "Synthesis and properties of aromatic polyamides based on 4,4'- [1,4(1,3 or 1,2)-phenylenedioxy] dibenzoic acid", *Macromol. Chem. Phys.* **197**, pp. 1255-1272 1996.
112. S-H. Hsiao, W. T. Chen, "Syntheses and properties of new aromatic polybenzoxazoles bearing ether and phenylethylidene or 1-phenyl-2,2,2-trifluoroethylidene linkages" *J. of Polym. Sci: Part A: Polym. Chem.* **41**, 914, 2003.
113. S-H. Hsiao, W. T. Chen, "Syntheses and properties of Novel Fluorinated Polyamides Based on a Bis(ether -carboxylic acid) or a Bis(etheramine) Extended from Bis(4-hydroxyphenyl)phenyl-2,2,2-trifluoroethane" *J. of Polym.*

- Sci: Part A: Polym. Chem.* **41**, 420–431( 2003).
114. N. Avella, G. Maglio, R. Palumbo, F. Russo, and M. C. Vignola,  
"Novel aromatic polyamides based on "multing" flexible diamines and diacids,  
*Macromol ,Chem., Rapid Commoun.* **14**, pp. 545–549, 1993.
115. S-H. Hsiao, M-H. He, "Synthesis and Properties of Novel Cardo Aromatic  
Poly(ether-benzoxazole)s" *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer  
Chemistry*, **Vol. 39**, 4014–4021(2001).
116. E. J. Lee, D. S. Yoon, M. S. Bang, and J. K. Choi "Synthesis and  
Characterization of Polybenzoxazole Precursors having Oligo(oxy ethylene)-  
pendant" *J of the korea Academia-Indusrtrial cooperation Society.* **Vol. 14**,  
No. 5 pp. 2550–2558, 2013.
117. D. Y. Wee, J. K. Choi, and C. H. Lee "Synthesis and Thermal Properties of  
Aromatic Polyhydroxyamides Containing Imide Ring in the main chain",  
*Elastomer and Composites*, **Vol. 46**, No. 4, pp 295–303 (2011)
118. S. M. Lomakin, J-E. Brown, R-S. Breese, and M-R. Nyden, "An investigation  
of thermal stability and char-forming tendency of cross-linked PMMA polymer  
degradation and stability" *polymer degradation and stability* **41**(1993) 229–243
119. H. Zhang, R. J. Farris, and P. R. Westmoreland, "Flammability and Thermal  
Decomposition Behavior of Poly(3,3'-dihydroxybiphenylisophthalamide) and Its  
Derivatives ", *Macromolecules*, **36**, 3944(2003).
120. D. S. Yoon, J. K. Choi, and B. W. Jo, "Physical Properties and Flame  
Retardancy of Polyhydroxyamides(PHAs) Having Pendant Groups in the Main  
Chain, *Polymer(korea)*, **Vol. 30**, No. 6,pp 478–485, 2006
121. H. Lin, Q. Zhung, J. Cheng, Z. Liu, and Z. han "Kinetics of thermal  
Degradation of Poly(p-phenylene benzobisoxazole", *Journal of Applied  
Polymer Science.* **Vol. 103**, 3675–3679(2007).
122. M. S. Kim, S. C. Oh, H. P. Lee, H. T. Kim, and K. O. Yoo, "A study on the  
kinetics of thermal Degradation of Polyethylene", *J. Korean Ind. Eng.  
Chem.*, **Vol. 10**, No. 4, June 1999, 548–556.
123. S. S. Kim and Y. J. Chung, "Pyrolysis Characteratics of Nylon-6 from Fishing



- Nets", *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **Vol. 14**, No. 6, October 2003, 793–798.
124. R. Hooper, L. J. Lyons, M. K. Mapes, D. Schumacher, D. A. Moline, and R. West, *Macromolecules*, **34**, 931, 2001.
125. H. Zhao, Y. Z. Wang, D. Y. Wang, B. Wu, D. Q. Chen, X. L. Wang, K. K. Yang, *Polymer Degradation and Stability*, **80**, 135, 2003.
126. M. P. Stevens, "Polymer Chemistry an Introduction", 3rd Ed. P. 375, *oxford University Press Inc.*, New York, 1999.
127. J. Preston, W. Dewiator, and W. B. Black, "Benzheterocycle-imide and amide-imide fibers derived from diacid chlorides containing preformed imide groups", *J. Polym. Sci.*, **Vol. 10**, No. 5, pp. 1377–1389, 1972.
128. Y. U. An, J. H. Chang, Y. H. Park and J. M. Park, *Polymer(korea)*, **26**, 381, (2002).
129. J. S. Yeom, J. K. Choi, and C. H. Lee, "Preparation and Flame retardancy of Poly(benzoxazole imide) Having Trifluoromethyl Group in the main Chain" *Elastomers and Composites* **Vol. 47**, No. 4, pp. 355–363, 2012.
130. S-H. Hsiao, G. S Liou, L. M Chang, *J of App Polymer science*, **Vol. 80**, 2067–2072 (2001).
131. Z-M. Liang. J. Yin, H. J. Xu "Polyimide/montmorillonite nanocomposites based on thermally stable, rigid-rod aromatic amine modifiers" *polymer* **44**(2003) 1391–1399.
132. S. L-C. Hsu, K-C. Chang "Synthesis and of properties of polybenzoxazole-clay nanocomposites" *polymer* **43**, (2002) 4097–4101.
133. M. H. Jung and J. H. Chang "Poly(ethylene terephthalate) Nanaocomposite Fibers with Thermally Stable Organoclays" *polym(korea)*, **Vol. 31**, No. 6, pp 518–525, 2007.
134. Y. Mansorri, S. Hemmati, P. Eghbali, M. R. Zamanoo and G. Imanzadeh " Nanocomposite materials based on isosorbide methacrylate/Closite 20A" *polym. Int* 2013; **62**: 280–288.
135. S-Y. Tsay, B-K. Chen, C-P. Chen "Synteesis and Properties of Polyimide-(Containing Naphthalene)Nanocomposites with Organo-Modified Montmorill-

- onites" *Journal of Applied Polymer Science*, **Vol. 99**, 2966–2972 (2006).
136. P. S. G. Krishnan, A. E. Wisanto, S. Osiyemi and C. Ling :Synthesis and Properties of BCDA-based polyimide-clay nanocomposites" *Polym Int* **56**: 787–795(2007).
137. S. G. Lee, J. C. Won, J. H. Lee and K. Y. Choi " Flame Retardancy of Polypropylene/Montmorillonite Nanocomposites" *Polymer (korea)*, **Vol. 29**, No. 3, pp 248–252, 2005.
138. M. Aslzadeh, M. Abdouss, G. M. Sadeghi " Preparation and Characterization of New Flame Retardant Polyurethane Composite and Nanocomposite" *J. Appl. Polym. Sci.* 2013, DOI: 10.1002/APP. 37809.
139. Z. M. Liang, J. Yin, H. J. Xu, "Polyimide/montmorillonite based on thermally stable, rigid-rod aromatin aminie modifiers, *Polym*, **44** (2003)1391–1399
140. Huang, Zi-kang Zhu, Jiee Yin, Xue-feng Qian, Yang-Yang Sun, *polymer* **42**(2001) 873–877.
141. C. U. Lee, K. S. Bae, H. K. Choi, J. H. Lee, and G. S. Sur, *polymer(korea)* **Vol. 24**. No. 2. pp 228–236(2000).
142. B. S. Seo and J. H. Chang, *polymer(korea)* **vol. 25**. No. 6. pp 876–883(2001).
143. W. S. Chow, Z. A. Mohd Ishak, J. Karger-kocsis, A. A. Apostolov, U. S. Ishiaku, *Polymer*, **44**, 7427, 2006.
144. J. H. Chang, D. K. Park, and K. J. Ihn, "Polyimide Nanocomposite with a Hexadecylamine Clay: Synthesis and Characterization", *J. Polym. Sci.*, **Vol. 84**, 2294–2301(2002).
145. M. H. Jung, J. C. Kim, and J. H. Chang "Ultra High Weight Polyethylene Nanocomposite Films : Thermal Property, Morphology, and Gas Permeability" *Polymer(korea)*, **Vol. 31**, No. 5, pp 428–435, 2007.
146. Y-H. Song, and K-S, Chung, "Improvement the Flame Retardancy of Epoxy Resin by the Addituon of Montmorillonite" *J. of korean Institute of Fire Sci. & Eng.* **Vol. 22**, No. 3, 2008.
147. Ray, s. s.; Okamoto, M. *Prog. Polym. Sci.* 2003, **28**, 1359.
148. Miran. Ham, J. C. Kim, and J. H. Chang "Characterization of Poly(vinylalcohol)Nanocomposite Films with Various Clays" *Polymer(korea)*, **Vol. 37**, No. 2,

pp 225-231. 2013.