[UCI]I804:24011-200000234245

2007 年 2 月
博士學位論文

펜단트 그룹을 갖는 폴리 벤즈옥사졸 전구체의 합성 및 응용

朝 鮮 大 學 校 大 學 院

高 分 子 工 學 科

尹 斗 秀

펜단트 그룹을 갖는 폴리 벤즈옥사졸 전구체의 합성 및 응용

Syntheses and Application of Polybenzoxazole Precursors

2007 年 2 月 日

朝 鮮 大 學 校 大 學 院

高 分 子 工 學 科

尹 斗 秀

펜단트 그룹을 갖는 폴리
벤즈옥사졸 전구체의 합성 및 응용

指導敎授　曺　秉　旭

이 論文을 工學博士學位 申請論文으로 提出함.

2006 年 10 月 日

朝 鮮 大 學 校 大 學 院

高 分 子 工 學 科

尹 斗 秀

尹 斗 秀의 博士學位論文을 認准함

委員長 韓國科學技術阮 敎 授 沈 弘 求 印

委 員 公州大學校 敎 授 方 文 殊 印

委 員 朝鮮大學校 副敎授 柳 志 江 印

委 員 朝鮮大學校 敎 授 崔 載 坤 印

委 員 朝鮮大學校 敎 授 曺 秉 旭 印

2006 年 12 月 日

朝鮮大學校 大學院

목 차

LIST OF TABLES

LIST OF FIGURES

ABSTRACT

제 1 장 MPEG와 디메틸페녹시 펜단트를 갖는 폴리히드록시아미드의 합성 및 특성

1. 1. 서 론 1

1. 1. 1. 내열성 고분자 설계 3

1. 1. 2. 방향족 헤테로 고리를 갖는 polybenzoxazoles(PBOs)와 그 전구체 . 4

1. 1. 3. 폴리이미드(PIs, polyimides)와 전구체 10

1. 1. 4. 고분자나노복합체(Polymer/clay nanocomposite) 11

1. 1. 5. 층상 실리케이트(Layered Silicate)의 구조 및 성질 14

1. 1. 6. 층상 실리케이트의 유기화 15

1. 1. 7. 고분자 나노복합체 제조방법 17

1. 1. 8. 분해 활성화 에너지(Ea) 계산 20

1. 1. 9. 연구의 목적 23

1. 2. 실 험 25

1. 2. 1. 시약 및 기기 25

1. 2. 2. 단위체 합성 26

1. 2. 3. 중합 전구체의 합성 36

1. 2. 4. 중합 전구체의 필름 제조 및 특성조사 43

1. 3. 결과 및 고찰 45

1. 3. 1. 중합 전구체의 일반적 성질 44
1. 3. 2. 중합 전구체의 열적 성질 49
1. 3. 3. 중합 전구체의 flammability 73
1. 3. 4. 중합 전구체의 kinetics 79
1. 3. 5. 중합 전구체의 동역학적 특성 86

1. 4. 결 론 88

제 2 장 PHA와 PAA 블렌드 제조 및 나노복합체

2. 1. 실 험 89
2. 1. 1. 시약 및 기기 89
2. 1. 2. 단위체 합성 90
2. 1. 3. 중합 전구체의 합성 90
2. 1. 4. 유기화 점토 합성 90
2. 1. 5. 블렌드의 필름 제조 및 특성조사 94
2. 1. 6. 나노복합체의 제조 및 특성조사 94

2. 2. 결과 및 고찰 97
2. 2. 1. 중합 전구체의 일반적 성질 97
2. 2. 2. 블렌드의 열적 성질 99
2. 2. 3. 블렌드의 기계적 성질 109
2. 2. 4. 블렌드의 모폴로지 112
2. 2. 5. 유기화 점토의 확인 115
2. 2. 6. 나노복합체의 열적 특성 115
2. 2. 7. XRD에 의한 나노복합체의 구조분석 119

2. 2. 8. 나노복합체의 모폴로지 121
2. 2. 9. 나노복합체의 TEM 123
2. 2. 10. 나노복합체의 LOI 127

2. 3. 결 론 129

참고문헌

LIST OF TABLES

Table 1. 1. Structure and Thermal stability of Engineering plastics 3
Table 1. 2. Properties of the PBO 7
Table 1. 3. Comparison of properties of high performance fibers 7
Table 1. 4. Inherent viscosity and film quality of PHAs 46
Table 1. 5. Solubility of the Polymer Precursors and PBOs 48
Table 1. 6. Thermal properties of PBO Precursors 55
Table 1. 7. Thermal properties of PHA 2 annealed at 300℃ 64
Table 1. 8. Thermal properties of PHA 4 annealed at 290 ℃ 66
Table 1. 9. Interchain distance of the PHA 2, 4, 6, and 8 69
Table 1. 10. Flammability of the polymer precursors 74
Table 1. 11. Flammability of PHA 4 annealed at 290 ℃ 78
Table 1. 12. Degradation activation energy of PBO precursors 83
Table 2. 1. XRD results of kunipia F, organoclay 92
Table 2. 2. TGA results of kunipia F and organclay 93
Table 2. 3. General properties of the Polymer Precursors 98
Table 2. 4. Solubility of polymer precursors and blends 98
Table 2. 5. TGA results of blends 104
Table 2. 6. Tensile strength, initial modulus, and elongation values of blends 111
Table 2. 7. TGA results of nanocomposites 118
Table 2. 8. LOI values of PAA/PBO/clay nanocomposites 128

LIST OF FIGURES

Fig. 1. 1. Structure of PHA and PBO 5
Fig. 1. 2. Heat release rate of polypropylene nanocomposite 6
Fig. 1. 3. Heat release rate of polypropylene nanocomposite 13
Fig. 1. 4. Structure of layered silicate (A) basic structure, (B) montmorillonite 15
Fig. 1. 5. The structures of polymer/nanocomposites (A) intercalation, (B) exfoliation 16
Fig. 1. 6. Schematic representation of various methods and structure of polymer nano-composites 19
Fig. 1. 7. FT-IR spectra of the compound (1), (2), (3)(Mn=350, n=7)(KBr) 30
Fig. 1. 8. ^{1}H-NMR spectra of the compound (1), (2), (3)(Mn=350, n=7) 31
Fig. 1. 9. FT-IR spectra of the compound (5), (6)(KBr) 34
Fig. 1. 10. ^{1}H-NMR spectra of the compound (5), (6)(Acetone-d6) 35
Fig. 1. 11. FT-IR spectrum of the PHA 2(KBr) 39
Fig. 1. 12. ^{1}H-NMR spectrum of the PHA 2(DMSO-d_6) 40
Fig. 1. 13. FT-IR spectrum of the PHA 3(KBr) 41
Fig. 1. 14. ^{1}H-NMR spectrum of the PHA 3(DMSO-d_6) 42
Fig. 1. 15. DSC thermograms of PHA 3 at a heating rate of 10 ℃/min 50
Fig. 1. 16. IR spectra of PHA 3, and PBO 3 51
Fig. 1. 17. DSC thermograms of PBO precursors (a) PHA 1, (b) PHA 2, (c) PHA 4, (d) PHA 6, and PHA 8. 53
Fig. 1. 18. TGA thermograms of PBO precursors at a heating rate of 10 ℃/min 56
Fig. 1. 19. Thermal decomposition of PHA 1 and PHA 4 in air or in N_2 atmosphere 58
Fig. 1. 20. DSC thermograms of PHA 2 annealed at 1hr 60
Fig. 1. 21. DSC thermograms of PHA 3 annealed at 1hr 61

Fig. 1. 22. IR spectra of PHA 2 annealed at 300 ℃ (a) 0h, (b) 2h, (c) 4h, (d) 6h, and (e) 8h 63
Fig. 1. 23. TGA thermograms of PHA 2 annealed at 300 ℃ (a) 0h, (b) 2h, (c) 4h, (d) 6h, and (e) 8h 64
Fig. 1. 24. TGA thermograms of PHA 4 annealed at 290 ℃ 66
Fig. 1. 25. FT-IR specta of PHA 4 annealed at 290 ℃ 67
Fig. 1. 26. XRD patterns of the PHA 2, 4, 6, and 8 69
Fig. 1. 27. XRD patterns of PHA 2 (a) not annealed, (b) annealed at 240 ℃ for 1h, (c) annealed at 260 ℃ for 1h, (d) annealed at 280 ℃ for 1h, and (e) annealed at 300 ℃ for 1h 70
Fig. 1. 28. XRD patterns of PHA 4 annealed at 290 ℃ 72
Fig. 1. 29. Heat release rate curves for the homopolymers, PHA 1, 2, 4, 6, and 8 75
Fig. 1. 30. Heat release rate curves for the homopolymers, PHA 3, 5, 7, and 9 76
Fig. 1. 31. Heat release rate curves for polymer precursors 77
Fig. 1. 32. TGA thermograms of PHA 5 at different heating rate 81
Fig. 1. 33. Plot of log β vs. 1/T of MP-PHA 2 with different conversion(%) rate : 0.5, 0.4, 0.3, 0.25, 0.2, and 0.1 82
Fig. 1. 34. Calculated activation energy at different conversions for PHA 2, 4, 6, 8 84
Fig. 1. 35. Calculated activation energy at different conversions for PHA 3, 5, 7, 9 85
Fig. 1. 36. Tensile modulus and displacement of PBO precursors at 1Hz. (A) PHA 2, 4, 6, and (B) PHA 3, 5, 7 87
Fig. 2. 1. X-ray pattern of (a) Kunipia F, and (b) organoclay 92
Fig. 2. 2. TGA thermograms of (a) Kunifia F, and (b) organoclay 93
Fig. 2. 3. Schematic diagrams of nanocomposites 96

Fig. 2. 4. DSC thermograms of PAA/M-PHA blends 100
Fig. 2. 5. FT-IR spectra of (a) PAA, (b) M-PHA, and (c) PAA/M-PHA=5/5 after 3rd step (KBr) 102
Fig. 2. 6. TGA thermograms of PAA/M-PHA blends 105
Fig. 2. 7. TGA thermograms of PAA/MP-PHA 1 blends 106
Fig. 2. 8. TGA thermograms of PAA/M-PHA=5/5 as annealing time 108
Fig. 2. 9. Scanning electron micrographs of (a) PAA, (b) M-PHA 113
Fig. 2. 10. Scanning electron micrographs of (a) PAA/M-PHA=8/2(×10,000), (b) PAA/MP-PHA=5/5(×30,000), (c) PAA/MP-PHA=7/3(×40,000), (d) PAA/M-PHA=5/5(×30,000) 114
Fig. 2. 11. FT-IR spectra of the nanocomposite(organoclay 3wt%) (a) 1st step, (b) 2nd step, (c) 3rd step(KBr) 116
Fig. 2. 12. TGA thermograms of nanocomposites 118
Fig. 2. 13. XRD patterns of the nanocomposites, (a) organoclay, (b) PAA/M-PHA=8/2, (c) 1 wt%, (d) 2 wt%, (e) 3 wt%, and (f) 4 wt% 120
Fig. 2. 14. Scanning electron micrographs of nanocomposite, (a) 2 wt%(×10,000), (b) 2 wt% (×40,000), and (c) 2 wt%(×80,000) 122
Fig. 2. 15. TEM micrographs of nanocomposite, (a) 3 wt%(×10,000), (b) 3 wt% (×25,000), and (c) 3 wt%(×50,000) 125
Fig. 2. 16. TEM micrographs of annealed nanocomposite, (a) 3 wt% (×10,000), (b) 3 wt%(×25,000), and (c) 3 wt%(×50,000) 126
Fig. 2. 17. Limiting oxygen index vs. clay content of the PAA/PBO/clay nanocomposite 128

ABSTRACT

Syntheses and Application of polybenzoxazoles precursors

by Yoon, Doo-Soo
Advisor : Prof. Jo, Byung-Wook, Ph. D.
Department of Polymer Science & Engineering
Graduate school, Chosun University

Aromatic polybenzoxazoles(PBOs) have been known since 1960's as high-performance polymers with excellent thermal stability, mechanical properties, and good chemical resistance. The excellent thermal stability and high flame resistance of PBO make it the material of choice for high-temperature application, for example, high modulus and high strength fibers, nonlinear optical materials, aerospace, photosensitive materials, and other industries.

However, as with aromatic polymers they are generally difficult to process because of their high melting and glass-transition temperatures(T_g) and poor solubility in conventional organic solvents. As a consequence, potential applications have been limited. Therefore, attempts have been made to modify the backbone structure and improve their processibility. One successful approach is to introduce flexible linkages or bulky side groups into the polybenzoxazole backbone in order to increase processibility. These modifications lower the melting temperature and lead to soluble and amorphous polymers. In general, amorphous polymers have lower softening temperature and improved solubility compared to crystalline analogues, thus they may open applications in the area of films, coatings, engineering plastics, polymer blends, and composites.

Aromatic PBOs were commonly prepared by either of two methods. The first is a two step method that involves the poycondensation of bis(o-aminophenol)s or their trimethylsilylated

derivatives with aromatic dicarboxylic acid chlorides giving precursor poly(o-hydroxyamide)s, followed by thermal solid-state or solution cyclodehydration yielding PBOs. The second is a one-step process directly producing PBOs by the melt polycondensation of bis(o-aminophenol)s with aromatic dicarboxylic acid diphenyl esters and by the solution polycondensation with aromatic dicarboxylic acids in acidic media like polyphosphoric aicd.

Precursors polymers have the advantage that they are easier to process, do not require strong solvents and can absorb large amounts of heat energy during cyclization process. When cyclized they liberate water or a flame retardant during the cyclization. Hence, the precursor will be converted to a high temperature heterocyclic polymer possibly containing a flame retardant.

Polyhydroxyamides(PHAs) having poly(ethylene glycol)methyl ether(MPEG) and/or dimethyl-phenoxy pendant groups were synthesized by solution polycondensation at low temperature. This precursor polymers were studied by FT-IR, ^{1}H-NMR, DSC, and TGA, Pyrolysis Combustion Flow Calorimeter(PCFC) and X-ray diffractometer.

The inherent viscosities of the PHAs measured at 35 ℃ in DMAC or DMAc/LiCl solution were in the range of 0.51～2.31 dL/g. Solubility of the precursors with higher MPEG unit was increased, especially the polymer having MPEG(Mn=1100) was soluble or partially soluble in ethanol, methanol, and water as well as aprotic solvents, but the PBOs were nearly insoluble in a variety of solvents. PHAs were converted to polybenzoxazoles(PBOs) by thermal cyclization reaction with heat of endotherm. In case of the precursors having MPEG unit, the precursor polymers with a higher Mn were fully cyclized at a lower temperature than one with a lower Mn.

The degradation temperatures of the polymers were recorded in the ranges of 396~482 ℃ in N_2, and 276~397 ℃ in air. PCFC results showed that the heat release(HR) capacity and total heat release(total HR) values of the PHAs were increased with increasing molecular weight of MPEG. In case of PHA 4 annealed at 290 ℃, the values of HR capacity were siginificantly decreased from 253 J/gK to 42 J/gK, and 60% weight loss temperatures

increased from 408 ℃ to 856 ℃ with an annealing temperature. The activation energy for the decomposition reaction of the PHAs showed in the range of 129.3～235.1 kJ/mol, which increased with increasing conversion. Tensile modulus of PHAs were decreased as increasing chain of MPEG, and showed an increase more than initial modulus after converted to PBOs.

The blend of Poly(amic acid) and polyhydroxyamide having pendent was studied by thermal properties, mechanical properties, and morphology. Solubility of the blend was soluble in polar aprotic solvents such as DMAc, DMF, and DMSO. The 5% and max degradation temperatures of the blends were recorded in the ranges of 348～407 ℃ and 589～615 ℃in N_2, as they were increased with increasing PAA content. After annealing, tensile strength and initial modulus of blend were showed in the ranges of 64.63～97.50 MPa, and 2.11～2.67 GPa, as they were increased with increasing PAA content. As morphology of blends, the domain size of PHA was 0.025～0.05 ㎛, degree of dispersion showed uniformly well, interfacial compatibility of two phase confirmed good.

Nanocomposite was prepared from a PI and PBO precursor, PAA, PHA, and an organoclay. The nanocomposite were characterized by FT-IR, TGA, X-ray diffraction, sacnning electron microscopy(SEM), transmission electron microscopy(TEM), limitting oxygen index(LOI). The organoclay was formed by a cation exchange reaction between a Na^+-montmorillonite clay and an ammonium salt of dodecylamine. The thermal decomposition temperature of nanocomposite was improved after adding an organoclay. X-ray diffraction, SEM, and TEM analyzes showed that a formation of nanocomposite as the organoclay was dispersed in the PAA matrix as a nanometer scale. The LOI values of nanocomposite showed in the range of 40～41.3, as they were increased with increasing an organoclay content.

Key words: poly(hydroxyamide)s, poly(benzoxazole)s, poly(amic acid), thermal cyclization reaction, activation energy, heat release rate, blend, nanocomposite

제 1 장 곁사슬에 MPEG/디메틸페녹시를 갖는 폴리벤즈옥사졸 전구체의 합성 및 특성

1. 1. 서 론

현대를 고분자 시대라고 할 만큼 많은 종류의 고분자가 우리 생활에 이용되고 있으며 해가 갈수록 그 종류와 용도가 다양화되고 있다. 또한, 전자, 우주・항공, 정보산업 등과 같은 첨단산업이 고도로 발전함에 따라 우수한 물성과 경량성을 겸비한 고성능 고분자 신소재 개발의 필요성이 급격히 증가하고 있다. 유기 고분자는 금속이나 무기재료에 비해 내열성 및 강도에서 떨어지기 때문에 오랫동안 그 용도가 저온영역으로 제한되어 왔다. 그러나 고분자는 무기재료에 비하면 강인성과 탄성이 우수할 뿐만 아니라 금속재료보다 훨씬 가볍다는 장점을 가지고 있어 비교적 광범위한 분야에서 사용되고 있다. 특히 최근에 이르러서 내열성이 크게 향상된 고분자 재료가 다수 출현함에 따라 고온영역에까지 그 이용이 확대되고 있는 추세이다. 일반적으로 고분자의 내열성이 요구되는 분야는 고온의 환경에서 사용되는 경우, 소재의 사용시 열이 발생하는 경우(내마모재 등), 전자재료 등과 같이 부품의 제작시 고온을 필요로 하는 경우로 분류될 수 있다. 이러한 내열성 고분자들은 제품의 소형화, 고성능화에 필수적인 소재로서 필름, 도료, 접착제, 성형품, 적층폼, 섬유 등 다양한 형태로서 우주・항공, 전기・전자, 자동차, 정밀기계 등 광범위한 산업분야에 사용되고 있다.

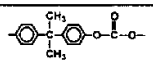
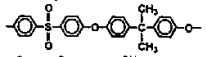
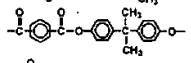
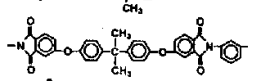
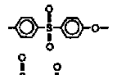
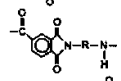
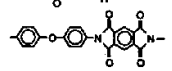
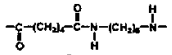
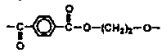
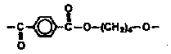
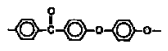
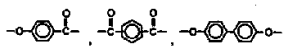
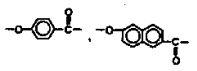
고온에서 사용될 수 있는 고분자는 높은 연화점과 유리전이온도(T_g)를 가져 역학성질에 유지되어야 하며, 열분해에 큰 저항성과 산화나 가수분해와 같은 화학변화에 대한 저항성 등을 갖추어야 한다. 이러한 요구를 만족시키기 위해서는 강한 화학결합, 재배열이 불가능한 구조, 공명 안정화, 정상 결합각의 고리구조, 다중결합 등의 구조가 바람직하다. 그러나 내열성 중합체의 약점은 열안정성과 가공성이 서로 반대로 작용한다는 것으로 내열성을 가진 화학구조는 불용해성과 불용융성도 가지고 있다는 사실이다. 따라서 가공이 가능하도록 여러 가지 방법으로 구조를 변

형시켜야 된다.[1, 2)]

일반적으로 유기물질로 구성된 대부분의 고분자 재료를 가열하면 낮은 온도에서도 열분해나 산화분해가 일어나서 분자사슬이 절단되어 물리적 성질이 변하게 된다. 이러한 단점을 보완하기 위하여 열적, 기계적, 물리적 성질 등이 일반 고분자보다 우수한 방향족 고리 또는 방향족 헤테로 고리 구조를 분자사슬에 도입한 내열성 고성능 고분자가 개발되고 있다.[3~5)] 이러한 강직한 구조를 갖는 polybezimidazoles, polyoxadiazoles, polybenzothiazoles, polybenzoxazoles, polyquinoxalines, polyimide 및 epoxy 등은 최소의 수소원자를 포함하고 있어 열에너지를 흡수할 수 있으므로 높은 열 또는 산화 안전성을 가지고 있다. 그러나 단지 강직한 구조만을 가지는 고분자 재료들은 열안정성이 너무 높아 성형하기에 어려움이 있고 고 순도의 원료를 사용하여 전구체 고분자 기법으로 제조되기 때문에 경제성과 가공성에 문제가 있다. 그래서 용융점을 낮추어 가공성을 향상시키기 위하여 유연한 그룹 등을 도입하는 연구들이 진행되어 왔다.[6~8)]

Table 1. 1에 방향족 폴리이미드, 폴리아미드이미드, 폴리에테르이미드를 비롯하여, 방향족 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리술폰, 폴리에테르에테르케톤 등이 일반 나일론이나 폴리에스테르보다 유리전이온도 등 열적변화에 대한 안정성이 좋으며, 격심한 조건에서도 장시간 사용가능한 특성을 지니고 있다.[9~12)]

Table 1. 1. Structure and Thermal stability of Engineering plastics[12)]

Materials	Structure	Tg (℃)	Tm (℃)
polycarbonate		150	
polyphenylene ether		(210)	
polysulfone		189	
polyarylate		190	
polyetherimide		217	
polyethersulfone		225	
polyamideimide		260	
polyimide			
polyamide		50	260
polyesters	 (PET)	70	260
	 (PBT)	20	224
polyphenylene sulfide		90	288
polyetherether ketone		143	334
LCP polyesters			400
			260

1. 1. 1. 내열성 고분자 설계

고분자의 구조에 기인한 기본적인 내열성은 그 고분자의 고유의 유리전이온도(T_g), 융점(T_m) 및 열분해 개시온도 등에 의해 평가된다. 내열성 고분자의 필수 조건은 T_g와 T_m이 충분히 높아야하고, 고온 연화에 견디어야 하며(내열 연화성), 동시에 화학변화를 수반하는 열분해 개시온도 값이 높아서 고온 열화에 안정해야 하는 것

등이다. 그러나 실용적인 측면에서 보면 고분자 재료의 내열성을 이와 같은 온도만으로는 나타낼 수 없으며, 대개 온도와 시간과의 관계로서 표시된다. 고분자의 내열성은 단기 내열성과 장기 내열성으로 구분하여 평가할 수도 있다. 여기서 단기 내열성이라 함은 고분자가 고온에서 연화되어 탄성치 등의 물성이 한계치 이하로 떨어져서 고체 재료로서 사용할 수 없게 되는 경우로서, 냉각에 의해 원래의 상태로 돌아가는 가역성이 있기 때문에 물리적 내열성이라고 부르기도 한다. 한편 장기 내열성은 고온에서 장시간 방치하여, 산화, 열분해 등으로 고분자가 열화하는 현상으로 화학적으로 내열성이라 부른다. 그러나 일반적으로 내열 고분자 재료라 함은 150 ℃ 이상의 온도에서 장기 연속 사용이 가능한 재료를 가리키며 따라서 이러한 재료들은 내열 연화성이 높아야 하는 것은 필수적인 조건이고, 그중에서도 분자운동이 활발하게 되는 온도인 T_g가 T_m보다 중요한 물리적 척도가 되기 때문에 가능한한 높은 T_g를 갖는 고분자가 요구된다.

앞에서 언급한 바와 같이 T_g 및 T_m이 높은 고분자를 얻기 위해서는 고분자 주쇄에 방향족 고리가 도입되는 것이 유리하며, 기본적인 분자설계 지침으로 다음 4가지를 들 수 있다.

1) 고분자 주쇄에 분자간 인력이 큰 연결기의 도입
2) 고분자 주쇄에 대칭성이 우수한 방향족 고리 도입
3) 고분자 측쇄에 bulky 그룹 도입
4) 고분자 주쇄에 double bond의 도입 등이다.

뿐만 아니라, 내열성의 향상을 위한 또 다른 방법으로서, 3차원적 구조를 도입하는 것도 매우 유효한 방법이 될 수 있다. 즉 앞에서 설명한 바와 같이 선형 내열성 고분자를 골격으로 하고, 이것을 서로 가교함으로서, 보다 우수한 내열성을 갖는 고분자를 제조할 수 있다.[13)]

1. 1. 2. 방향족 헤테로 고리를 갖는 polybenzoxazoles(PBO)와 그 전구체(PHAs)

방향족 헤테로 고리를 갖는 PBOs(polybenzoxazoles)는 1960년대부터 고성능을 가

지는 내열성 고분자로서 내열성이 우수하고 기계적 성질이 뛰어난 고분자로서 주로 고강도, 고탄성율의 fiber, non-linear optical, photosensitive 물질[14~22] 등에 이용되고 있고, 우주·항공의 중요한 재료로 사용된다고 알려져 왔고, PBO는 ASTM E-1354 시험으로 FAA(미 연방항공국)에서 정한 화재 시의 방염성 목표인 50 kW/m^2의 열흐름에서도 불이 붙지 않는 유일한 고분자로 인정되고 있다.[23,24]

최근 일본 도요보사에서 슈퍼 섬유의 하나로 알려진 PBO를 섬유화한 Zylon이 큰 각광을 받고 있는데, 지금까지 슈퍼 섬유라고 알려진 ρ-Aramid 섬유에 비해 PBO 섬유는 인장강도 및 탄성계수가 더 크고 유기 고분자 섬유 중에서는 가장 우수한 열안정성 및 방염성을 보며, 주로 보호용 의복, 스포츠 용품, 항공기용 복합소재/열기구, 산업용 재료 등에 사용되고 있다.

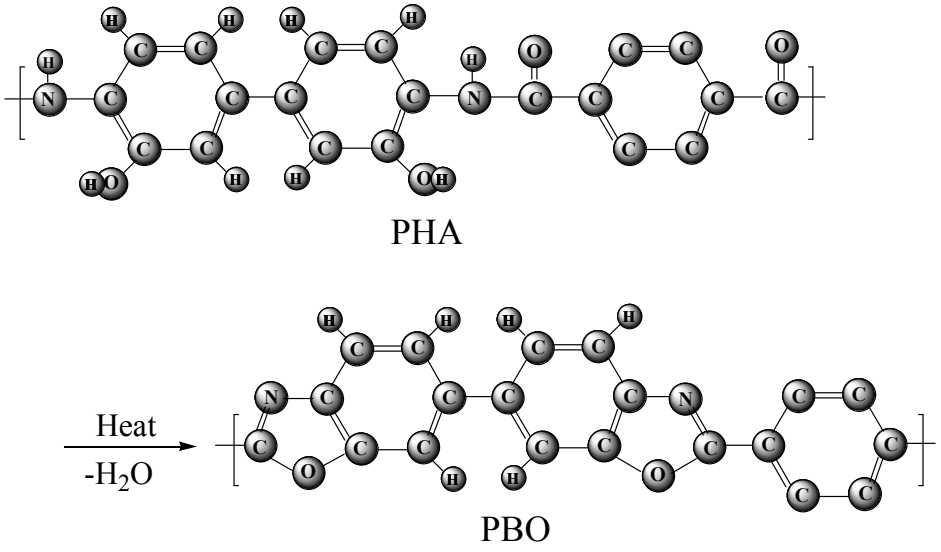


Fig. 1. 1. Structure of PBO and PHA

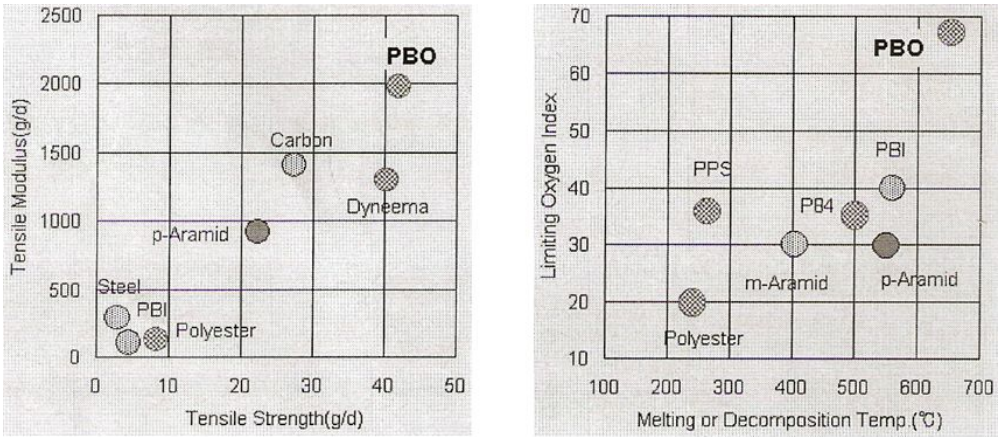


Fig. 1. 2. Comparison of PBO and other polymers.

또한, PBO 섬유는 크리프, 화학안정성, 고온 마모성, 절단/마찰 저항성도 우수하고 수분 흡수율이 0.6%로 낮아 습도에 대한 뛰어난 치수 안정성을 보임을 Table 1. 2에 나타내었다. 매우 뛰어난 역학적 성질에도 불구하고 PBO는 아주 유연하며 부드러운 편이며, 필라멘트장섬유, staple fiber, spun yarn, woven and knitted fabrics, chopped fiber, pulp 등이 형태로 가공이 가능하다. 또한, Table 1. 3에 PBO 섬유와 다른 섬유의 기계적 성질 및 열적 성질을 비교해 놓았는데, 인장강도와 모듈러스는 Cabon fiber와 같이 가장 높은 값을 보였으며, 열에 대한 저항성도 650 ℃로 가장 높은 값을 보였다.

Table 1. 2. Properties of the PBO

Properties	Unit	Regular	High Modulus
		AS	HM
Filament decitex	dtex	1.7	1.7
Density	g/cm^3	1.54	1.56
Moisture Regain (65% RH)	%	2.0	0.6
Tensile Strength	cN/dtex / GPa	37 / 5.8	37 / 5.8
Tensile Modulus	cN/dtex / GPa	1150 / 180	1720 / 270
Elongation at Break	%	3.5	2.5
Melting Temperature	℃	none	none
Decomposition of Temperature in Air	℃	650	650
Cofficient of Thermal Expansion	ppm/℃	-	-6
Limiting Oxygen Index	-	68	68
Dielectric Constant at 100kHz	-	-	3.0
Dissipation Factor	-	-	0.001

Table 1. 3. Comparison of properties of high performance fibers

	Tensile strength	Tensile modulus(GPa)	Elongation Break(%)	Density(g/㎖)	Heat resistance(℃
PBO	5.8	180～270	3.5～2.5	2.0～0.6	650
p-Aramid	2.8	109	2.4	1.45	550
m-Aramid	0.65	14	22	1.38	400
Steel Fiber	2.8	200	1.4	7.8	-
Carbon Fiber	3.5～5.8	200～304	1.5	1.76～1.80	-
PBI	0.4	5.6	30	1.4	550
Polyester	1.1	15	25	1.38	260

방향족 PBOs는 일반적으로 세 가지 방법으로 제조하는데 , 그 중 첫 번째는[25~27] bis(o-aminophenol)s와 방향족 diacid chlorides의 저온 용액 중축합을 통해 높은 분자량을 가지는 poly(o-hydroxyamide)s(PHAs)를 제조한 후 열에 의해 PBOs로 전환시키는 방법이고, 두 번째는[28] bis(o-aminophenol)s와 방향족 diacid diphenyl esters의 고온 용융 중축합으로 PBOs를 제조하는 방법, 그리고 마지막 세 번째는[11, 29~31] polyphosphoric acid를 사용한 bis(o-aminophenol)s와 방향족 diacid의 직접 용액 중축합에 의해 방향족 PBOs를 제조하는 방법이다.

본 연구에서는 첫 번째 방법을 이용하여 3,3′-dihydroxybenzidine과 방향족 dicarboxylic acid chlorides와의 저온 용액 중축합에 의해 PBOs의 중합 전구체인 poly(o-hydroxyamides)(PHAs)를 제조하였다.[32] 이렇게 만들어진 PHA는 방향족 폴리아미드계 고분자로서, 극성 유기용제에 잘 용해되고 성형성이 우수하고 내열성 및 기계적 성질이 우수하기 때문에 섬유와 필름 등으로 사용될 수 있고[23,24], 열에 의한 고리화 반응으로 큰 흡열반응을 동반하면서 물을 생성하여 가연성 기체의 농도를 희석시키거나 발화를 지연시킬 수 있으며 고리화 반응후 PBO로 전환되며 연소될 경우 열적으로 매우 안정한 자체 절연층을 형성하여 더 이상의 연소 진행을 억제하는 것으로 알려져 있다. 그러나 이와 같은 전구체들 역시 방향족 PBOs와 마찬가지로 용매특성이 좋지 않아 가공하기 어렵다는 단점을 가지고 있다.[33~35]

대부분의 방향족 헤테로 고리를 갖는 PBOs는 특히 열안정성이 뛰어나 높은 유리전이온도(T_g), 높은 녹는점을 가지거나 녹는점이 없을 뿐만 아니라 주사슬의 강직성 때문에 대부분의 유기용매에 녹지 않고 황산과 같은 일부 강산에만 용해된다는 특징을 가지고 있어 가공하기 어렵다는 단점을 가지고 있다.[15,19,20,36~40] 그래서 이러한 단점을 해결하기 위해서 많은 연구자들은 PBOs의 주사슬에 유연한 그룹 또는 벌키한 그룹을 도입하여 열 또는 유기용매에 녹임으로써 가공성을 향상시키는 연구들이 진행되고 있다.[6~8,41~53]

Y. Imai 등[18]은 trimethylsilyl이 치환된 bis(o-aminophenol)s와 aromatic dicarboxylic acid chlorides의 저온 용액 중축합을 이용하여 중합 전구체(PHA)를 합성한 후 두 단계의 silylation 방법에 의해 PBO 필름을 제조하였고, PBO의 T_g가 275~375 ℃였

고, 기계적 강도가 매우 높음을 보고하였다. Liou 등[34]은 가공성을 증가시키기 위해 주사슬에 ether와 naphthalene 그룹을 가지는 중합 전구체(PHA)를 합성한 후 용매특성이 향상되었고, 쉽게 필름을 casting할 수 있을 뿐만 아니라 열적 고리화 반응후 PHA가 PBO로 전환되면서 우수한 열안정성을 갖는다고 보고하였다.

Hsiao 등[46~48]은 주사슬에 헥사플루오로이소프로필리덴(hexafluoroisopropylidene)을 도입하여 PHAs의 용매특성이 향상되었고 PBO의 유리전이온도가 218～231 ℃, 10 wt% 중량 손실 온도가 553～607 ℃임을 보고하였다. 또한, 이들은 PBO의 가공성과 용매특성을 향상시키기 위하여 주사슬에 에테르와 페닐렌디옥시(*o*-phenylenedioxy) 그룹을 갖는 중합체를 합성하여 PBO의 유리전이온도가 200～232 ℃, 연화온도가 250～256 ℃이었고, 공기나 질소 분위기하에서 500 ℃까지 안정함을 보고하였다.

또한, 이들은 diphenoxybenzene 그룹을 도입하여 방향족 poly(ether benzoxazoles)s를 합성하여 열에 의해 PHA가 PBO로 완전히 전환되었고 PHA와 PBO의 용매특성이 크게 향상되었음을 보고하였다. 그러나 용매특성을 향상시키기 위해 hexafluoroisopropylidnen 또는 2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)-1,1,1,3,3,3-hexafluoropropane 등을 이용하여 제조한 PBOs는 전자를 빼앗는 hexafluoroisopropylidene 그룹의 존재로 인해 fluorine을 함유한 화합물의 낮은 nucleophilicity 때문에 높은 분자량을 가진 PBOs의 합성이 어렵다는 단점을 가지고 있다고 보고하였다.

Chen 등[52]은 가공성 및 용매특성을 향상시키기 위해 주사슬에 플루오린을 가지는 중합 전구체인 PHA를 2,2'-bis-(3-amino-4-hydroxy-phenyl)hexafluoropropane과 isophthaloyl chloride에 의해 저온 중축합으로 합성하였으며, 이 합성된 PHA는 열적 고리화 반응에 의해 PBO로 전환되었으며 높은 열안정성을 가진다고 보고하였다. Angel 등[53]은 주사슬에 1,3-벤즈옥사졸(1,3-benzo-xazole)을 도입한 새로운 방향족 폴리(아미드-벤즈옥사졸)(poly(amide-benzoxazole)s)의 기계적 성질이 높고, 300 ℃ 이상의 유리전이온도(T_g)를 가지며 우수한 열안정성을 보임을 보고하였다.

1. 1. 3. 폴리이미드(PIs, polyimides)와 전구체

지금까지 개발된 수많은 고내열성 수지 중에서 가장 기술집약적이고 부가가치가 높으며, 내열성을 비롯한 기타 제반 물성이 탁월한 것 중의 하나가 폴리이미드(이하 PI라 표시함) 수지이다. PI는 우수한 열안정성, 산화안정성, 기계적 특성 및 내약품성, 치수안정성 등의 특성을 지니고 있기 때문에[54], 항공우주산업 분야에서 전선이나 케이블의 피복 또는 절연막으로 사용되고, 전기, 전선분야, 접착제, 복합재 등의 포장산업 분야에서 유리나 금속 대체 신소재로써 각광을 받고 있다.[55] 예로서, 미국의 NASA나 미공군연구소에서는 비행기의 내장재[56]로 IBM이나 AT&T Bell 연구소 등에서는 컴퓨터나 반도체 산업용 소재로 사용하기 위하여 수년간 연구를 계속하고 있다.[57]

PI는 지방족 또는 방향족 anhydride를 출발물질로 하는 지방족 계열과 방향족 계열로 나누어 질 수 있다. 그러나 일반적으로 방향족 계열의 PI가 내열성 및 기계적 물성이 우수하여 대부분의 연구방향 및 상용화된 PI는 방향족 계열이다. 그러나 방향족 PI는 고리구조와 탄소-탄소의 결합 등으로 구성되어 있어 구조적으로 강성하기 때문에 T_g가 높으며 가공이 어렵거나 불가능하다. 그래서, 이러한 가공성을 개량하기 위하여 많은 연구가 진행되어 왔으며, 이중 PI의 전구체인 PAA를 제조하여 열에 의한 고리화 반응으로 인해 PI로 제조하는 방법 등이 많이 사용되고 있다. 또한, 방향족 PI는 중합형태에 따라 축합형 열경화성, 부가형 열경화성, 축합형 열가소성 등으로 분류된다. 축합형 열경화성 PI는 방향족 diamine과 dianhydride를 용액중합으로 poly(amic acid) 형태로 성형한 다음 화학적 또는 열적 이미드화된 고분자로 불용성과 난연성이 우수한 고분자이다. 그러나 가공성 측면에서는 많은 문제점을 가지고 있다. 부가형 열경화성 PI는 bismaleimide와 diamine과 부가반응을 이용하여 제조하는 방법과 acetylene을 말단기로 갖고 있는 이미드의 prepolymer를 제조한 후 가열 경화시킴으로써 성형되는 PI이다. 이 계열의 PI도 내열성은 증가하나 가공성의 한계때문에 넓은 용도로 사용되지 못하고 있다. 축합형 열가소성 PI는 전방향족, 열경화성 PI보다는 내열특성이 좋지 않은 반면, 가공성 개선을 위해 만들어진

고분자로 이와 같은 구조의 PI로서는 poly(amide-imide), poly(ether-imide), poly(ester-imide) 등이 있다.

전방향족(fully aromatic) PI계 수지는 1962년 최초로 미국의 Du Pont사에 의해 상품화되었는데 Du Pont사가 시판하고 있는 PI계 수지로는 성형재료인 Vespel SP, 필름용인 Kapton, 코팅 prepreg인 Pyralin 및 Pyre-ML 등이 있다. 특히 Kapton TP 필름은 수년전 특허가 만료되기 전까지만 해도 오랫동안 전 세계적으로 내열성 필름시장에서 독보적인 존재였다. 그러나 1989년에 일본의 Ube Industries의 Upilex와 Kanegafuchi Industry의 Apical 등이 생산됨으로써 강력한 도전을 받고 있다. 뿐만 아니라, 미국의 NASA를 중심으로 PI 수지의 성형성 개선을 위한 연구노력의 결과, nadic acid의 부가반응을 이용한 PI 수지가 개발되었으며, 1968년 미국의 TRW사에 의해 P13N이란 상품명으로 시판되었고, 계속하여 PMR-15, LARC-160 등의 개량 grade가 개발되었다. 또한 1973년 프랑스의 Rhone-Poluenc사에서는 bisnaleimiderP(이하 BMI라 함) 저온성형성 PI 수지인 Kerimid 601을 개발, 시판하였는데 BMI계 PI 수지는 nadic acid계에 비하여 내열성은 뒤떨어지지만 epoxy 수지의 성형온도와 거의 비슷한 180～190 ℃ 정도의 온도에서 성형이 가능하므로 최신 내열성 전기·전자 재료용 복합재료 matrix 수지로서 주목 받고 있다. 한편 1975년에는 acrtylene을 말단기로 갖는 새로운 부가경화형 수지인 HR-600이 Hughes Aircraft사에 의해 개발되었는데 그 후 이 기술은 Gulf Oil사에 제공되어 Thermid 600이란 상품명으로 공업화되었다. 이와 병행하여 다수의 용융성형이 가능한 열가소성(TP) PI계 수지가 개발되었으며 이들 열가소성 수지는 저비점 용매에 쉽게 용해되거나 비교적 안정된 온도에서 용융가공이 가능한 특징을 가지고 있다.[58)]

1. 1. 4. 고분자 나노복합체(Polymer/Clay nanocomposite)

최근 들어 나노(nano)에 관한 관심이 증가하면서 나노기술(nanotechnology), 나노복합체(nanocomposite), 나노입자(nanoparticle), 그리고 나노구조(nanostructure) 등의 연구나 응용에 대한 관심 역시 크게 증가하고 있다. 여기에서 나노란 십억분의 일이

란 의미로써, 물질의 존재 개념에서 크기를 나타내는 나노미터(nanometer)는 십억분의 일미터로 나노기술의 기본이 되는 것이라 할 수 있다. 그리고, 물질의 고유 물성을 잃지 않는 최소 단위는 분자 단위인데, 이 분자 단위의 크기가 나노미터이므로 즉, 나노기술은 분자 단위의 물리적 응용기술을 의미한다고 할 수 있다.

고분자 나노복합체(polymer nanocomposite)는 유기 매트릭스인 고분자와 나노크기의 무기충전제로 이루어진 복합재료를 의미하며 무기충전제는 삼차원적인 구조 중 어느 한 방향이 나노 크기가 되어도 상관이 없다. 분자단위로 화학반응을 하는 고분자와 달리 충진제인 무기물을 나노 크기로 만들기는 굉장히 힘들고 만들더라도 많은 비용이 소요된다. 그러므로 나노 크기의 충전제는 자연물질에서 찾게 되었고 이중 가장 경제적이고 구조적인 특성을 잘 지닌 물질이 바로 clay로 자연에 풍부하고 기계적 강도가 높기 때문에 고분자 나노복합체에 많이 사용된다.[59~69)]

고분자 나노복합체의 개념은 1961년 Blumstein이 비닐 단량체 중합과정에서 montmorillonite를 층간삽입 시킴으로써 처음 발표되었으며, 1987년 일본의 Toyota사의 연구진들이 나일론 단량체를 분산입자의 층간에 삽입시킨 후 층간에서의 중합에 성공한 후 전 세계적으로 활발한 연구가 진행되고 있으며, 1993년 코넬대 연구팀이 폴리스타이렌 용융체를 직접 삽입시켜 층간복합재료를 제조하였고,[70)] 1997년 일본 Toyota Central R & D Lab Inc.에서 컴파운딩에 의한 박리형 폴리프로필렌 나노복합체의 개발 성공을 발표함으로써 이에 대한 연구가 전 세계적으로 진행되고 있다.[71~80)]

고분자 나노복합체는 기존의 복합체에 비해 소량의 충진재(filler)로도 기계적 특성(인장강도, 인장 탄성율, 치수안정성 등)등의 향상, 열변형 온도나 난연성을 부여하는 열적 특성 및 수분이나 가스의 투과능을 억제하는 barrier 역할을 기대할 수 있는 것으로 알려져 있다. 나노복합체의 난연성을 향상시키는 예로서, Fig. 1. 3에 불에 잘 타는 폴리프로필렌(PP)를 나노복합체화하면 열방출 속도(heat release rate)가 현저히 감소한다고 보고되어 있다.[81,82)] 따라서 고분자 나노복합체는 층상 실리케이트를 5 % 정도의 소량 사용하면서도 특성을 대폭 향상시킬 수 있는 장점이 있고, 특히 소량의 충진제 사용으로 인한 경량성 및 경제성으로 인해

상업적인 활용가능성에 대한 연구들이 활발히 진행되어지고 있다. 일본 Toyota사에서는 나일론 나노복합체를 이용하여 자동차 타이밍 벨트 덮개를 제작하였으며, Ube Industry는 Toyota와 합작으로 food packing 및 다른 응용들을 위해 나노복합체 barrier film을 개발하고 있다. 미국 Montell사와 GM사는 PP 나노복합체를 이용하여 자동차 외문을 제작하였고, 또한 미국 Triton systems사와 Honeywell plastics사는 폴리에스터 나노복합체를 이용하여 식품용기 및 PET병을 제작한 것으로 발표한 바 있다. 이들 모두 기존의 플라스틱 재료와 비교 시 소량의 분산입자의 첨가만으로 기계적 물성뿐만 아니라 열안정성, 액체 및 기체투과성, 난연성 등이 우수한 것으로 알려져 있다. 고분자 나노복합체는 앞서 열거한 예들뿐만 아니라 비행기 내장재, 연료 탱크, 전기 전자 부품, 브레이크 그리고 타이어 등 다양한 분야에 응용될 수 있는 잠재력을 가지고 있다.[70,78~80,83~89]

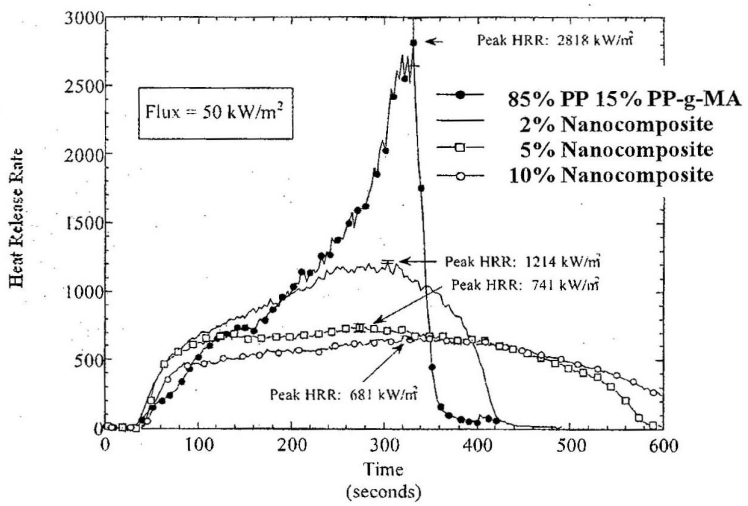


Fig. 1. 3. Heat release rate of polypropylene nanocomposite.

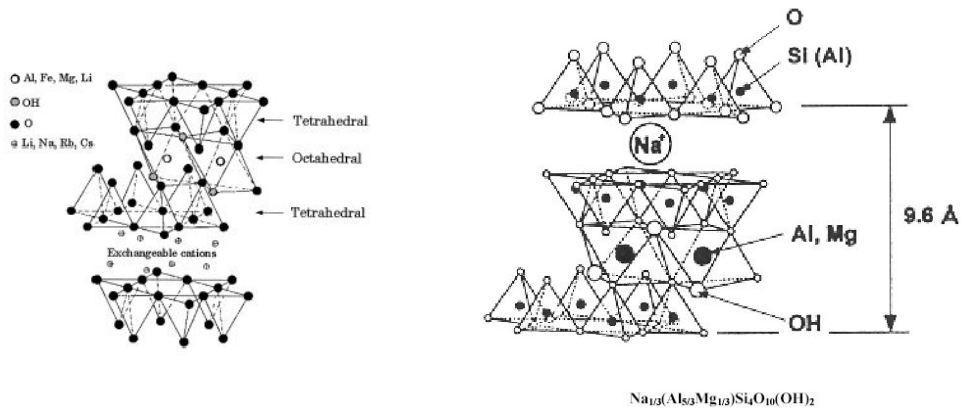
1. 1. 5. 층상 실리케이트(Layered Silicate)의 구조 및 성질

고분자 나노복합체 제조에 사용되는 나노크기의 입자 즉, 충진재 또는 보강제로는 다음과 같이 층상 실리케이트(phyllosilicate 또는 layered silicate), POSS, 카본나노튜브(CNT), 금속 또는 무기물의 나노입자 등 다양한 물질들이 사용될 수 있으며 이중에서 고분자 나노복합체에 가장 많이 활용되고 있는 입자로는 층상 실리케이트를 들 수 있다.[71~77)]

층상 실리케이트는 친수성의 성질을 가지는 무기물질로써, 실리콘, 알루미늄, 마그네슘, 산소 등의 성분으로 구성된 판상의 실리케이트가 층층이 쌓여 이루어진 무기화합물이며, 그 기본구조는 두 개의 tetrahedral 층과 한 개의 octahedral 층의 조합으로 이루어진다. 층상 실리케이트는 각 층의 성분 및 비, 구조에 따라 montmorillonite, asponite, hectorite, vermiculite, mica, illite, talc, kaolinite 등 여러 가지 종류가 있으며, 이 층상 실리케이트중 고분자 복합재료 제조에 주로 쓰이는 것은 montmorillonite이다. 층상 실리케이트의 각 층은 van der waals 인력에 의해 약 1 nm 정도의 간격을 유지하면서 응집되어 있고, 층의 표면은 양이온이나 히드록시 그룹으로 이루어져 있기 때문에 친수성이 매우 큰 특징을 갖고 있다. 층상 실리케이트는 실리카로부터 합성도 가능하며 합성 층상 실리케이트는 종류 및 순도 등을 쉽게 조절할 수 있는 장점이 있다. 고분자 나노복합체용 층상 실리케이트로는 자연계에서 얻을 수 있는 층상 실리케이트를 분리, 정제 후 여러 과정을 거쳐 합성된 합성 층상 실리케이트가 사용되고 있으며, 고분자 나노복합체 제조시 층상 실리케이트의 형태, 양이온의 종류 및 함량, 전하 밀도, aspect ratio(L/D), 색상, 순도 등을 고려해서 사용해야 된다.[71~77)]

Fig. 1. 4에 판상 실리케이트 기본구조와 고분자 나노복합체 제조에 가장 많이 쓰이는 montmorillonite(MMT)의 구조를 나타내었다. MMT의 경우 층안의 원자간의 결합력은 공유결합 형식으로 강하고, 반면에 층사이의 원자간의 결합력은 약해서 운모형태의 층상 화합물은 낮은 차원이고 높은 비등방성을 가지는 구조이며, MMT의 경우 각 층의 두께(thickness, D)는 약 1 ㎚, 길이(length, L)는 30~1,000 ㎚이고 층

사이의 간격 (gallery)은 약 0.2 ㎚ 되는 구조로서 층의 aspect ratio(L/D)는 수십 내지 수백 정도가 된다.



Fi

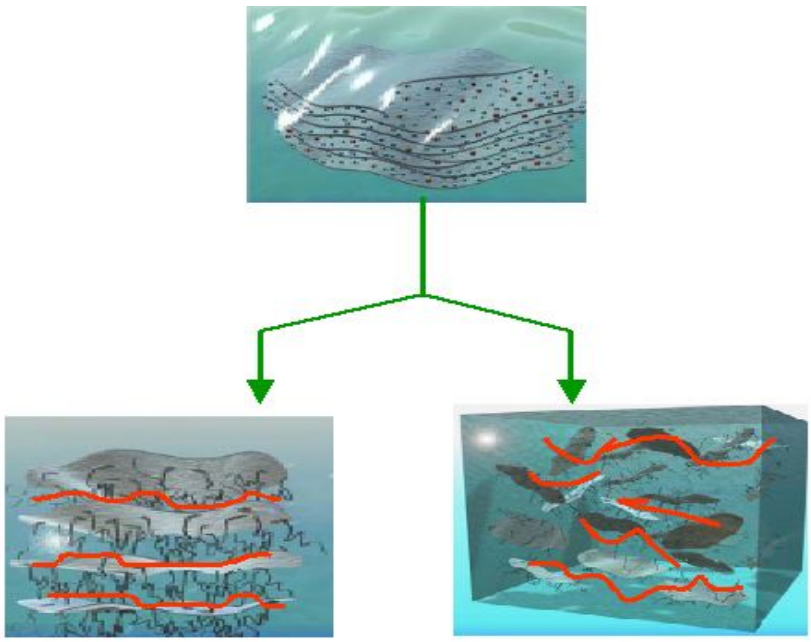
(A) (B)

Fig. 1. 4. Structure of layered silicate (A) basic structure, (B) montmorillonite.

1. 1. 6. 층상 실리케이트의 유기화

Clay의 대부분은 층상 실리케이트로서 기본 구조는 silica tetrahedral 층과 alumina octahedral 층의 조합으로 이루어져 있는데 그 층간에는 Na^+, Li^+ 등의 이온으로 채워져 있고, 층의 말단에는 OH 그룹이 존재하는 친수성 구조로서 대부분의 친유성인 고분자로서는 쉽게 층사이로 삽입되어 들어가기 어렵다. 또한, Na^+-MMT는 물에 의해서 팽윤이 가능하지만 그 외에 다른 유기물의 층간 침투는 거의 불가능한 것으로 알려져 왔는데, 이는 층간 거리가 겨우 0.24 nm 정도 밖에 안되고 또한 Na^+-MMT가 친수성을 갖고 있어 유기물과의 친화성이 좋지 않기 때문이다. 따라서 층의 표면을 소수화시키고 층간격을 벌려 고분자가 쉽게 침투하도록 하는 유기화 공정을 하는 것이 일반적인데, 고분자와 같은 유기물의 층간 침투를 용이하게 하기

위해서 양이온을 가지는 head 그룹과 친유성의 tail 그룹으로 이루어진 유기화제를 이용하여 clay의 친유성을 증대시킬 필요가 있다. 이때 양이온을 가지는 head 그룹은 실리케이트 층간에 존재하는 sodium 이온을 교환하며 친유성의 tail 그룹은 유기물과의 상호작용을 증대시키고 MMT 층간의 거리를 증가시켜 유기물의 층간 침투를 용이하게 한다. 이 때 층 사이에 저분자 유기물 또는 고분자가 들어가 층이 벌어지는 현상을 층간삽입(intercalation)이라 하고 각 층이 완전히 벌어져 나노 스케일로 분산되는 현상을 박리(exfoliation)이라 부르며 Fig. 1. 5에 나타내었다. 그리고 나노복합체 제조시 사용되는 대표적인 유기화제로는 propylamine, butylamine, octyl amine, decylamine, dodecylamine, hexadecylamine, octadecylamine등이 있으며[71~77,90] 유기화제는 유기화제의 구조 형태에 따라 고분자와의 상호작용을 달리 해주는 역할을 하게 된다.



(a) (b)

Fig. 1. 5. The structures of polymer/nanocomposites (A) intercalation, (B) exfoliation.

1. 1. 7. 고분자 나노복합체 제조방법

고분자 나노복합체는 층상 구조의 clay를 나노 크기 단위로 박리(exfoliation)하여 고분자 수지에 분산시키거나 clay 층사이에 고분자를 층간삽입하여 고분자의 열적특성 및 기계적 물성을 한층 올리고자한다. 그러나 clay의 층간에 강력한 van der walls 인력으로 인해 고분자 수지에 박리, 분산시키기가 매우 어려워[91] 저분자량의 유기화제를 clay 층상 구조 사이에 삽입시킨 후 고분자 수지의 침투를 용이하게 해줌으로써, 박리, 분산시켜 제조한다. 그리고 이러한 고분자 나노복합체의 제조방법에는 Fig. 1. 6에 나타냈듯이 중합법(in-situ polymerization), 용액법(solution blending), 용융법(melt blending)의 3가지로 크게 구분될 수 있다.[71~77] 중합법(in-situ polymerization)은 유기화된 층상 실리케이트와 고분자의 원료인 단량체를 혼합하여 단량체의 일부를 실리케이트 층 사이로 침투시키고 이를 중합시켜 얻는 방법으로, 이 방법은 저분자량인 단량체를 층간 삽입시키므로 비교적 쉽게 박리가 일어나 나노스케일로 층상 실리케이트의 분산이 가능한 장점이 있는 반면에 사용 가능한 단량체가 한정되어 있고 제조공정이 다소 복잡한 단점이 있다. 용액법(solution blending)은 고분자를 용매에 용해시켜 용액을 만들고 이를 유기화 층상 실리케이트와 혼합하는 것, 즉 용액상태의 고분자 쇄를 실리케이트 층 사이에 삽입시키고 이를 기계적 혼합에 의하여 실리케이트 층을 분산시키는 기술로 고분자량의 고분자를 층 사이로 삽입시키기가 어렵고 최종 제품을 얻기 위해서는 고형분을 용매와 분리시켜야 하는 단점이 있다. 용융법(melt blending)은 유기화 층상 물질을 직접 고분자 수지와 용융상태에서 혼합하는 것으로 기존의 고분자 컴파운드 제조법과 동일하게 압출기, 롤밀, 반바리 믹서 등의 가공설비를 이용하여 제조가 가능하므로 상업적인 면에서 가장 바람직하다고 볼 수 있으나 고분자 물질을 고점도의 용융체 상태로 층간 삽입시키기가 매우 어려운 단점이 있다. 그러나, 최근에는 층상 실리케이트를 유기화시키는 공정을 생략하고 고분자와 직접 컴파운딩시 특수 상용화제를 사용하여 유기화 및 박리화를 동시에 가능케 하여 나노복합체를 제조하는 고도의 기술들이 개발되고 있다.

고분자 나노복합체 제조를 위해 주된 연구 대상이 되고 있는 고분자는, 연구 초기에는 나일론, 폴리에스터, 에폭시 등의 고분자가 주로 사용되었지만 최근에는 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, PI, PBO 등의 대부분 고분자에 대해 연구가 이루어지고 있는 실정이다.[71~77] 최근 사무용 기기, 전자부품, 자동차, 엔진주변부품, 분리막 등과 같이 좋은 내열성과 기계적 물성이 요구되는 분야에서 많이 사용되고 있는 PI와 전자, 우주·항공 및 포장부분 등과 같이 우수한 열적특성과 기계적 물성, 내화학성 등이 좋은 PBO를 사용하여 나노복합체를 합성하는 연구가 활발히 이루어지고 있다. PI와 PBO는 높은 열안정성 및 낮은 열팽창과 유전상수, 높은 인장강도와 탄성률, 그리고 유기용매에 대한 내약품성이 양호하기 때문에 microelectronic 산업 등에 이용되어져 오고 있다. 그러나 순수한 PI와 PBO만으로는 이의 요구 특성을 만족시키지 못하기 때문에 무기물질을 단순히 혼합하여 이러한 문제를 해결하려고 해 왔었다. 그러나 단순히 무기물을 혼합하는 것은 친화성이 떨어지기 때문에 PI와 PBO의 필름 표면이 매끄럽지 못하다는 문제점이 생긴다. 그래서 최근에는 silica, aluminum mitride,[92] clay 등과 같은 무기물을 PI와 PBO 매트릭스에 나노크기로 분산시킨 무기-유기 나노복합체 제조에 많은 연구를 하고 있는데, 이들은 순수한 PI와 PBO보다 더 낮은 열팽창계수와 유전상수, 우수한 내열성과 barrier 특성, 그리고 기계적 특성[93]이 향상되었다고 보고하고 있다.[94]

Sur 등[94,95]은 Na^+-MMT을 개질하여 2종류의 PAA를 삽입후 열이미드화 반응으로부터 PI/clay 나노복합재료를 제조하였고, 이 나노복합재료는 삽입형 나노복합재료이며 순수한 PI보다 열안정성 및 저장탄성률이 크게 향상되었음을 보고하였다. 또, 이들은 Na^+-MMT에 p-phenylenediamine, m-phenylenediamine, n-hexamethylene- amine 등의 diamine을 사용하여 유기화 점토를 합성한 후 말단기가 anhydride로 된 PAA와 나노복합재료를 제조하였다. 제조된 나노복합재료는 XRD와 TEM 관찰결과 박리형 나노복합재료이며 기계적 물성이 우수하다고 보고하였다.

또한, Chang 등[96]은 PBO의 전구체를 합성한 후 hexadecylamine에 의해 개질된 유기화 점토와 열적 고리화 반응에 의해 PBO/clay 나노복합재료를 제조하였다. 그리고 열적 고리화 반응에 의해 제조된 나노복합재료가 삽입형 나노복합재료였고 인

장특성이 크게 향상되었다고 보고하였다.

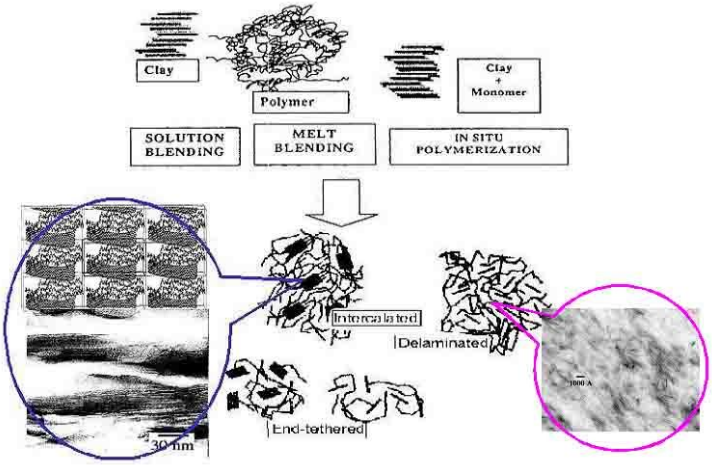


Fig. 1. 6. Schematic representation of various methods and structure of polymer nanocomposites.

1. 1. 8. 분해 활성화 에너지(Ea) 계산

TGA 동적 실험들로부터 얻은 곡선의 모양으로부터 중합 전구체들의 분해 활성화 에너지 등을 구할 수 있는데 분해 활성화 에너지(Ea)는 고분자 물질이 열과 같은 에너지를 외부로부터 받을 때 고분자 분자간의 결합이 분해되는데 요구되어지는 에너지 값들이다. TGA 열곡선에서 주어진 어떤 시간에 질량 감소는

$$\Delta W = W0 - W$$

이다. 이 때 전환율은 식 (1)과 같이 표현할 수 있다.

$$C = \frac{\Delta W}{W0} = \frac{W0 - W}{W0} = 1 - \frac{W}{W0} \quad \cdots\cdots\cdots (1)$$

C : 전환율

W : 주어진 온도에서의 시료무게

W0 : 초기 시료무게

열분해 반응에서 전환속도, $\frac{dC}{dt}$ 는 다음 식 (2)와 같이 표현된다.

$$\frac{dC}{dt} = K(T)f(C) \quad \cdots\cdots\cdots (2)$$

K(T) : 온도의존상수

C : 전환율

t : 반응시간

T : 절대 온도

이 식에서 f(C)는 각 물질들의 특별한 분해 메카니즘에 의존한다.

만약 물질(시료)온도가 일정하게 조절되는 가열속도($\beta = \frac{dT}{dt}$)에 의해 변한다면

전환정도에 변환은 가열의 시간에 대한 의존성이 있는 온도함수로 분석될 수 있다. 그래서 반응율은

$$\frac{dC}{dt} = \frac{dC}{dT}\frac{dT}{dt} = \beta\frac{dC}{dT} \quad \cdots\cdots\cdots (3)$$

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

$$\frac{dC}{dt} = \beta\frac{dC}{dT} = F(C)K(T) \quad \cdots\cdots\cdots (4)$$

또, 만일 고분자 분해반응이 간단한 n차수 반응이라면,

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

으로 표현될 수 있다.

여기에서 K(T)는 Arrhenius 식에 의해 식 (6)과 같이 바꾸어 표현할 수 있다.

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

식 (4), (5), 그리고 (6)을 합하면 다음과 같은 기본식 (7)로 표현된다.

$$\frac{dC}{dt} = A(1-C)^n \exp^{\frac{-Ea}{RT}} \quad \cdots\cdots\cdots (7)$$

그리고 이 식을 적분하여 식을 정리하면 다음과 같은 Ozawa 식을 얻을 수 있다.

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

T : 절대온도

n : 반응차수

A : 빈도인자(min-1)

R : 기체상수(8.314 J/mol·K)

E : 활성화 에너지(KJ/mol)

β : 승온속도(dT/dt)

식 (8)을 다시 간단히 표현하면,

$$\log\beta = A' - 0.4567\frac{Ea}{R}\frac{1}{T} \cdots\cdots\cdots (9)$$

으로 표현할 수 있다. 위의 식으로부터 왼쪽 항과 1/T을 plot 하면 만약 선택된 n 값이 옳다면 직선이 얻어지는데, 이 때의 기울기를 이용하면 활성화에너지를 구할 수 있고 절편을 이용하면 빈도인자를 구할 수 있다.[97~102)]

1. 1. 9. 연구의 배경 및 목적

앞에서 언급한 바와 같이 헤테로 고리를 갖는 PBOs는 고성능 내열성 고분자로서 내열성이 뛰어나고 기계적 성질이 우수한 고분자로써 잘 알려져 있다. 그러나 PBOs는 주사슬의 강직성때문에 녹는점이 너무 높거나 없어 가공이 어렵고 용매특성도 좋지 않아 실용화에는 많은 어려움이 수반된다. 따라서 PBO의 가공성이나 용매특성을 제어할 수 있는 팬던트 그룹을 넣어 PHA를 합성하고 이들의 구조-물성관계를 규명하는 연구가 필요로 된다.

본 연구에서는 3,3′-dihydroxybenzidine과 방향족 dicarboxylic acid chlorides와의 저온 용액 중축합에 의해 PBOs의 중합 전구체인 poly(o-hydroxyamides)(PHAs)를 제조하였고 이렇게 제조된 PHA는 열적 고리화 과정에서 큰 흡열 반응열을 동반하면서 물을 생성하는데 이는 화재발생시 발생하는 가연성의 기체의 농도를 희석시키거나 불꽃을 약화시켜 flame suppression 효과를 가져올 수 있다. 또한 고리화가 이루어진 형태인 PBOs는 열적으로 매우 안정한 형태를 유지하고 있고, 자체 절연층을 형성하는 char의 생성량이 다른 일반 열가소성 물질보다 훨씬 높아 fire suppressing ability를 향상시킬 수 있다.[32] 그러나 이러한 PHA 역시 PBOs와 마찬가지로 용매특성이 좋지 않아 가공하기 어렵다는 문제점을 가지고 있다.

본 연구에서는 이러한 문제점들을 해결하기 위해 용매특성 및 가공성을 향상시킬 것이라고 생각되는 poly(ethylene glycol)methyl ether(MPEG) 혹은 dimethyl-phenoxy 그룹을 PHA의 곁사슬에 도입하여 합성하였다. 그리고 합성된 PHA가 열적 고리화 반응에 의해 PBO로 전환을 확인하고자 하였고, 이때 PHA와 PBO의 각 특성들을 조사하고자 한다. 중합 전구체들의 합성확인은 FT-IR과 ^{1}H-NMR을 이용하였고, 중합 전구체들의 열적 고리화 반응은 FT-IR, DSC, TGA를 이용하여 확인하였다. 또한 중합 전구체들의 kinetics 연구는 동적 TGA 실험을 통하여 Ozawa 식을 이용하여 조사하였다. 또한, 중합체들의 flammability는 Lyon과 Walters에 의해서 개발된 Pyrolysis Combustion Flow Calorimeter(PCFC)를 이용하였다. 용액상태에서 중합 전구체의 필름을 제조하여 열처리후 chain packing과 분자간의 거리는 X-ray를 이용

하여 조사하였고 동적 기계적 물성은 DMTA를 이용하여 조사하였다.

또한, 본 연구에서는 우수한 열적특성과 기계적 성질을 가지는 고성능 고분자인 PIs와 방향족 헤테로 고리를 갖는 PBOs를 블렌드함으로써 뛰어난 물성을 갖는 고분자 복합재료를 개발하고자 하였다. 복합재료 제조시 문제점은 블렌드내에 강직한 두 성분들의 상분리 현상이라고 할 수 있는데 이를 해결하기 위해 아래와 같은 구조를 가지는 PBO와 PI의 전구체인 PAA와 PHA를 용액 블렌드를 하여 블록이나 랜덤 공중합 구조들을 형성시킨 후 열에 의한 열적 고리화 반응을 통해 PI와 PBO로 전환시키면서 복합재료를 제조하고자 하였다.

순수한 PAA, M-PHA, MP-PHA 그리고 제조된 복합재료들의 열적특성을 조사하기 위해서 DSC와 TGA를 사용하였고, 복합재료를 단계적으로 열처리한 후 열적 고리화 반응정도는 FT-IR을 이용하여 조사하였다. 또한, 순수한 PAA, M-PHA, MP-PHA와 복합재료들의 인장강도, 초기 탄성률, 그리고 신장율을 UTM을 사용하여 시편당 7개씩 측정을 하여 비교하였으며, 복합재료의 모폴로지를 관찰하기 위하여 SEM을 사용하였다.

앞 부분에서 언급했듯이 고분자 나노복합체의 특징은 기존의 복합재료에 비해 기계적 성질의 상승, 내열성이나 난연성의 향상, 그리고 수분이나 가스의 투과능을 억제하는 barrier 역할이다. 또한, 고분자 나노복합체는 일반 복합재료와 달리 실리케이트가 나노 스케일로 분산되어 있기 때문에 고분자의 가공특성을 그다지 저해하지 않는다는 특징을 가지고 있다. 그래서 본 연구에서는 내열성이 뛰어난 PI와 PBO의 전구체인 PAA와 PHA를 이용하여 좀 더 우수한 난연성과 내열성을 지닌 나노복합체를 제조하고자 하였다.

본 연구에서는 고분자 나노 복합재료를 제조하기 위해 먼저 aliphatic alkylamine인 dodecylamine을 사용하여 층상 실리케이트의 유기화 공정을 통하여 유기화 점토(organoclay)를 합성하였다. 그리고 본 연구에서 합성한 유기화 점토와 우수한 열안정성을 가지는 PI와 PBO의 전구체들과 용액법을 이용하여 고분자 나노복합체를 제조하고자 하였다. 나노복합체의 열적 특성은 TGA를 사용하여 조사하였으며, 나노복합체에서 nanoclay의 분산정도는 XRD, TEM, SEM을 사용하여 확인하였다.

1. 2. 실험

1. 2. 1. 시약 및 기기

1) 시 약

Poly(ethylene glycol)methyl ether(MPEG, M_n=350, 550, 750, 1100), *p*-toluene-sulfonyl chloride, diethyl 2,5-dihydroxyterephthalate는 Aldrich사 제품을 정제없이 그대로 사용하였고, 2,6-dimethylphenol, potassium t-butoxide, dimethyl-2-nitroterephthalate 등은 ACROS사 제품을 사용하였다. 또, 3,3′-dihydroxybenzidine은 TCI사 제품을 정제없이 그대로 사용하였다. *N,N*'-dimethylformamide(DMF)와 *N,N*'-dimethylacetamide (DMAc)는 건조된 $MgSO_4$를 넣고 24시간 동안 교반시킨 후 감압 증류하여 사용하였으며 thionyl chloride는 triphenyl phosphite와 2시간 동안 환류시킨 후 증류하여 사용하였다. 그리고, triethylamine은 CaH_2를 넣고 12시간 동안 환류시킨 후 증류하여 사용하였다.

2) 기 기

본 연구의 실험과 특성조사를 위해 사용된 기기는 다음과 같다.

FT-NMR spectrometer : JEOL JNM-LA300

FT-IR spectrometer : Shidmazu 8601PC

DSC : TA Co. DSC 2010

TGA : TA Co. TGA 2050

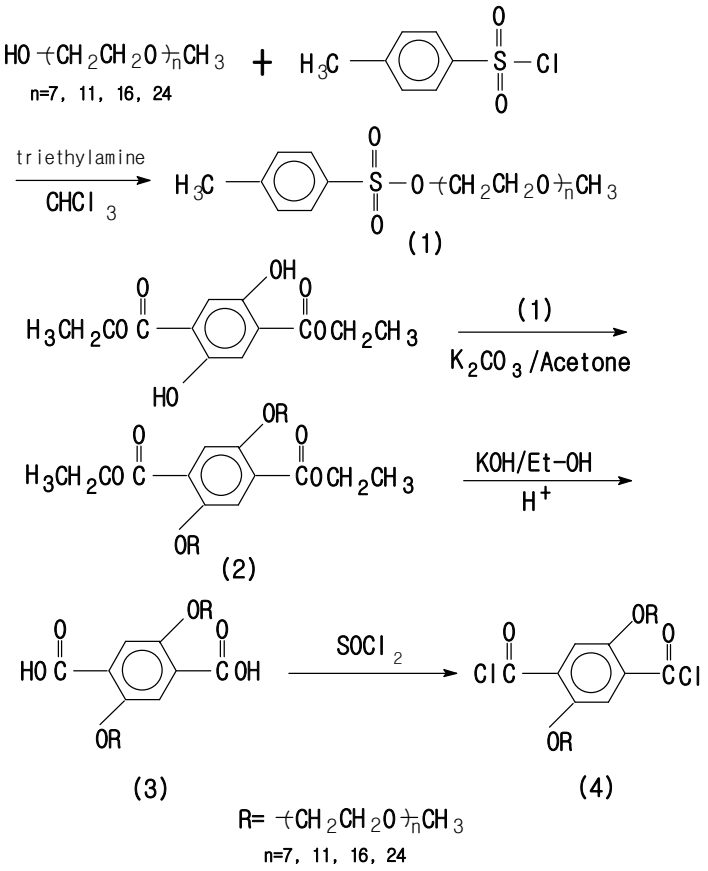
DMTA : Polymer Lab. MKⅡ

X-ray Diffractometer : PANalytical Co.(X′ Pert Pro)

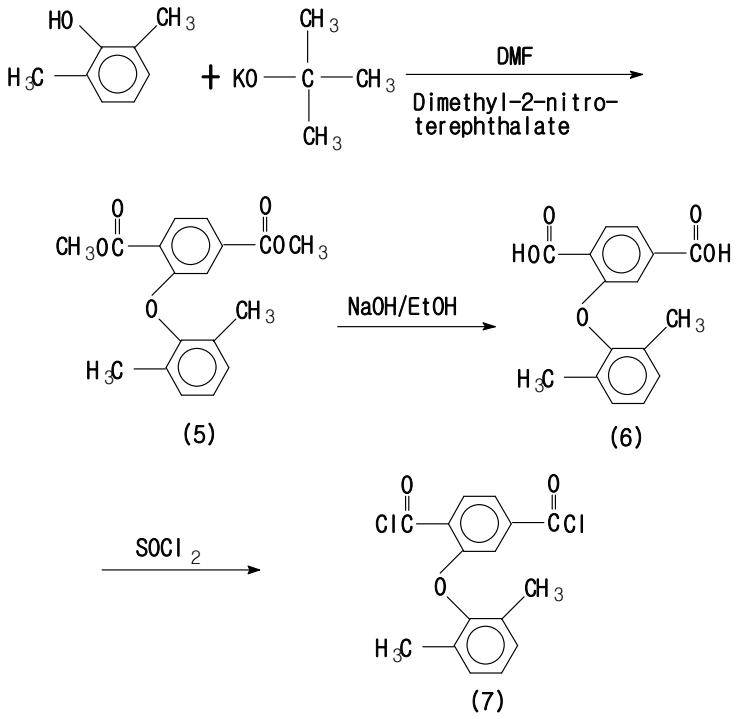
Pyrolysis Combustion Flow Calorimeter(PCFC) : Lyon & Walters

1. 2. 2. 단위체 합성

본 연구에서 사용된 2,5-bis[ω-methoxy-poly(ethylene glycol)]terephthaloyl chloride (Mn=350, 550, 750, 1100)와 2-(2,6-dimethylphenoxy)terephthaloyl chloride의 합성은 각각 Jin[103], Wolfe[39]와 Hunsaker[20] 등의 방법을 수정하여 사용하였고 합성경로는 Scheme 1. 1, 2와 같다.[103~105]



Scheme 1. 1



Scheme 1. 2

1) 2,5-Bis[ω-methoxy-poly(ethylene glycol)]terephthaloyl chloride의 합성

ω-Methoxy poly(ethylene glycol) toluenesulfonate (1)의 합성 : 9.1 g(0.026 mole)의 poly(ethylene glycol)methyl ether(MPEG, Mn= 350, 550, 750, 1100)에 18.1 mL(0.13 mole)의 triethylamine과 50 mL의 chloroform을 넣어 녹였다. 그리고 이 용액을 ice bath에서 0 ℃로 유지하여 교반시킨 후 5.08 g(0.0267 mole)의 *p*-toluenesulfonyl chloride를 50 mL의 chloroform에 녹여 첨가하여 8～13시간 동안 반응시켰다. 반응종결후 반응물을 여과하여 생성된 염을 제거한 다음 증류수로 추출하여 미반응 MPEG를 제거한 후 회전증발장치를 이용하여 chloroform을 제거하였다. 이렇게 얻어진 생성물은 진공건조기(80 ℃)에서 24시간 동안 건조하였으며 합성한 화합물의 확인은 FT-IR과 ^{1}H-NMR 스펙트럼으로 확인하였으며 Fig. 1. 7과 8에 나타내었고

화합물의 수득률은 분자량에 따라 75～80 % 이었다.

FT-IR spectrum (KBr) : 2880 cm^{-1}(C-H, stretching)

1600 cm^{-1}(aromatic C=C)

^{1}H-NMR spectrum ($CDCl_3$):

δ 2.32 ppm(s, 3H, ph-CH_3)

δ 3.24 ppm(s, 3H, PEG-CH_3)

δ 3.40～3.57 ppm(m, 26H, -CH_2CH_2-)

δ 4.01～4.04 ppm(t, 2H, -OCH_2-PEG)

δ 7.02～7.68 ppm(dd, 4H, aromatic H)

Diethyl 2,5-bis[ω-methoxy-poly(ethylene glycol)]terephthalate (2)의 합성 : 270 mL의 정제된 아세톤에 5.08 g(0.02 mole)의 diethyl 2,5-dihydroxyterephthalate, 10.72 g(0.08 mole)의 potassium carbonate, 0.064 g (0.0002 mole)의 tetrabutyl- ammonium bromide, 그리고 21.18 g(0.042 mole)의 ω-methoxy poly(ethylene glycol) toluenesulfonate (1)을 넣고 환류시켜 반응물의 색깔이 진한 노란색에서 무색으로 변할 때까지 계속하였다. 그 다음 반응중 생성된 염을 수 차례 여과하여 제거시키고 회전증발장치를 이용하여 아세톤을 제거한 후 ethyl ether를 이용하여 생성물을 추출하였다. 그리고 다시 회전증발장치를 이용하여 ethyl ether를 제거하였으며 얻어진 생성물은 진공건조기(80 ℃)에서 24시간 동안 건조하였다. 합성한 화합물의 확인은 FT-IR과 ^{1}H-NMR 스펙트럼으로 확인하였으며 Fig. 1. 7과 8에 나타내었고 화합물의 수득율은 분자량에 따라 35～40 % 이었다.

FT-IR spectrum (KBr) : 2880 cm^{-1}(C-H stretching)

1728 cm^{-1}(C=O)

^{1}H-NMR spectrum (D_2O) :

δ 1.20～1.24 ppm(t, 6H, -OCH_2CH_3)

δ 3.20 ppm(s, 6H, PEG-CH_3)

δ 3.50～3.75 ppm(m, 52H, -CH_2CH_2-)

δ 4.06 ppm(t, 4H, -CH_2-PEG)

δ 4.21～4.26 ppm(t, 4H, -OCH_2CH_3)

δ 7.37 ppm(s, 2H, aromatic H)

2,5-Bis[ω-methoxy-poly(ethylene glycol)] terephthalic acid (3)의 합성 : 아르곤 가스 분위기하에서 5.97 g(6.5×10^{-3} mole)의 diethyl 2,5-bis[ω-methoxy-poly(ethylene glycol)] terephthalate (2)를 에탄올에 용해시킨 후 10 mL의 KOH/에탄올 용액을 첨가하고 48 시간 동안 반응시켰다. 이 반응 혼합물을 증류수로 희석시킨 후 0.5 N HCl 수용액을 가하여 산성화시켜 생성물을 얻었다. 여기에 1,2-dichloroethane(DCE)를 넣어 생성물을 추출하였고 다시 회전증발기를 이용하여 DCE를 제거한 후 순수한 생성물을 얻었고, 얻어진 생성물은 진공건조기(50 ℃)에서 24시간 동안 건조하였다. 합성한 화합물의 확인은 FT-IR과 ^{1}H-NMR 스펙트럼으로 확인하였으며 Fig. 1. 7과 8에 나타내었으며 화합물의 수득율은 80 % 이었다.

FT-IR spectrum (KBr) : 3400 cm^{-1}(-OH)

2880 cm^{-1}(C-H stretching)

1736 cm^{-1}(C=O)

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

δ 3.26 ppm(s, 6H, PEG-CH_3)

δ 3.42～3.87 ppm(m, 52H, -CH_2CH_2-)

δ 4.12～4.15 ppm(t, 4H, -CH_2-PEG)

δ 7.33 ppm(s, 2H, aromatic H)

δ 12.61 ppm(s, 2H, -OH)

2,5-Bis[ω-methoxy-poly(ethylene glycol)] terephthaloyl chloride (4)의 합성 : 2,5- Bis

[ω-methoxy-poly(ethylene glycol)] terephthalic acid (3) 1 g(1.09×10^{-3} mole)을 $SOCl_2$ 2.7 mL(0.037 mole)에 넣고 2시간 동안 환류시킨 후 감압증류하여 과량의 $SOCl_2$를 제거하였으며 수득율은 98%이었다.

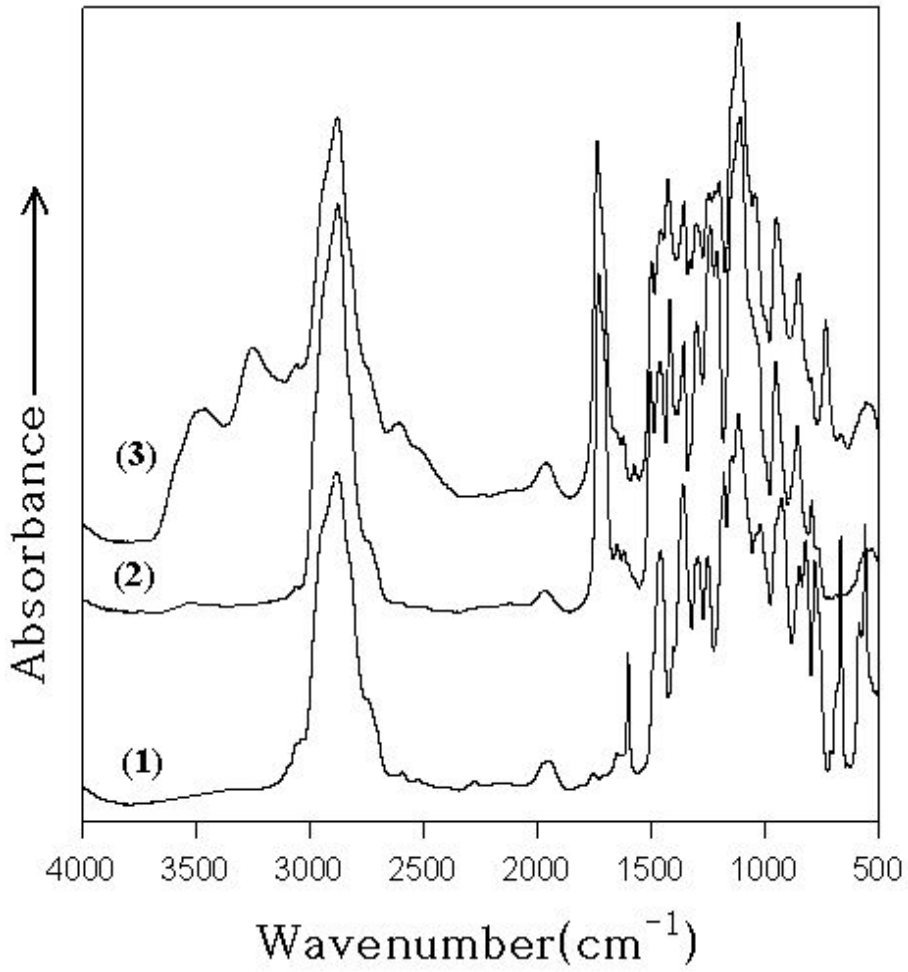


Fig. 1. 7. FT-IR spectra of the compound (1), (2), (3)(Mn=350, n=7)(KBr).

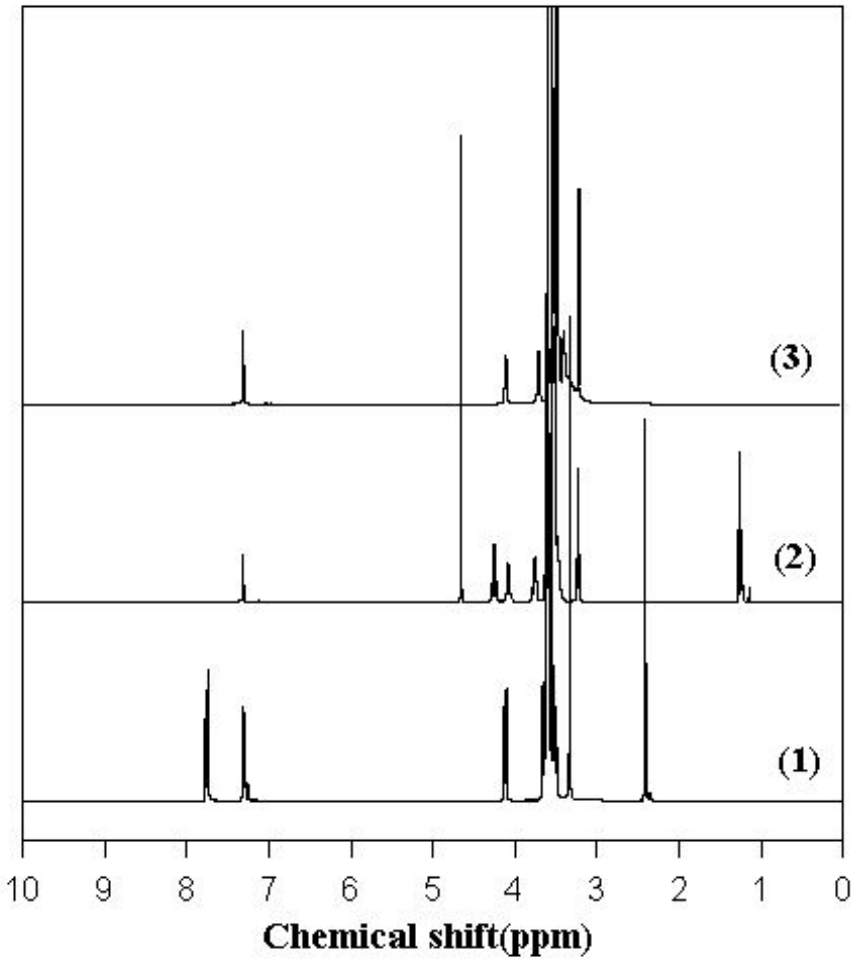


Fig. 1. 8. ^{1}H-NMR spectra of the compound (1), (2), (3)(Mn=350, n=7).

2) 2-(2,6-Dimethylphenoxy)terephthaloyl chloride의 합성

화합물 (5)의 합성 : 아르곤 가스 분위기하에서 DMF 96 mL에 2,6-dimethyl-phenol 9.76 g(0.08 mole)과 potassium t-butoxide 9.06 g(0.08 mole)을 용해시킨 후 이 용액에 dimethyl-2-nitroterephthalate 19.12 g을 가하고 100℃에서 48시간 동안 반응시켰다. 그리고 회전증발장치를 사용하여 반응 혼합물중 DMF를 제거한 후 찬 증류수에 부어넣고 ethylacetate를 이용하여 추출하였다. 추출 용액을 포화 NaCl 수용액으로 세척한 후 단순 증류하여 ethylacetate를 제거한 다음, 150℃에서 감압증류하여 미 반응의 2,6-dimethylphenol을 제거하고 n-hexane을 이용하여 추출하였다. 단순증류를 통해 n-hexane을 제거하고 냉동실에 보관하여 생성물을 얻었다. 이렇게 얻은 생성물을 에탄올/증류수=9/1(v/v)로 2회 재결정하여 최종 생성물을 얻었으며 수득율은 85 %이었으며 녹는점은 74～75 ℃이었다. 그리고 합성한 화합물의 확인은 FT-IR과 ^{1}H-NMR 스펙트럼으로 확인하였으며 Fig. 1. 9와 10에 나타내었다.

FT-IR spectrum (KBr) : 1734 cm^{-1}(C=O)

1228 cm^{-1}(Ph-O-Ph)

^{1}H-NMR spectrum (d_6-acetone) :

δ 2.16 ppm(s, 6H, $-CH_3$)

δ 3.90 ppm(s, 3H, $COOCH_3$)

δ 4.03 ppm(s, 3H, $COOCH_3$)

δ 7.21～8.10 ppm(m, 6H, aromatic H)

화합물 (6)의 합성 : 화합물 (5) 3.36 g(1.23×10^{-3}mole)을 에탄올 40 mL에 용해시킨 용액에 NaOH 수용액 4 mL를 첨가하고 6시간 동안 반응시켰다. 이 반응 혼합물을 증류수로 희석시킨 후 0.5 N HCl 수용액을 가하여 침전을 얻고 침전된 생성물을 증류수로 수 회 세척하고 진공건조기(70 ℃)에서 건조시켰다. 생성물은 에탄올/증류수=6/4(v/v)로 재결정하였으며 수득율은 84 %이었으며 녹는점은 315～317 ℃이었다. 그리고, 합성한 화합물의 확인은 FT-IR과 ^{1}H-NMR 스펙트럼으로 확인하였으며 Fig.

1. 9와 10에 나타내었다.

FT-IR spectrum (KBr) : 3057 cm^{-1}(-OH)

1697 cm^{-1}(C=O)

1292 cm^{-1} (Ph-O-Ph)

^{1}H-NMR spectrum (d_6-acetone) :

δ 2.15 ppm(s, 6H, -CH_3)

δ 7.09～8.03 ppm (m, 6H, aromatic H).

(7)의 합성 : 화합물 (6) 2 g(6.99×10^{-3}mole)을 $SOCl_2$ 10 mL에 4시간 동안 환류시킨 후 감압증류하여 과량의 $SOCl_2$를 제거하고 생성물을 n-hexane 15 mL에 용해시켰다. 이 용액을 glass filter를 이용하여 불순물을 제거한 후 감압증류하여 n-hexane을 제거하고 60 ℃ 진공건조기에서 건조하여 수득율 89 %의 최종 생성물을 얻었으며 녹는점은 64～67 ℃이었다.

^{1}H-NMR spectrum ($CDCl_3$) :

δ 2.12 ppm(s, 6H, CH_3)

δ 7.11～8.17 ppm(m, 6H, aromatic H)

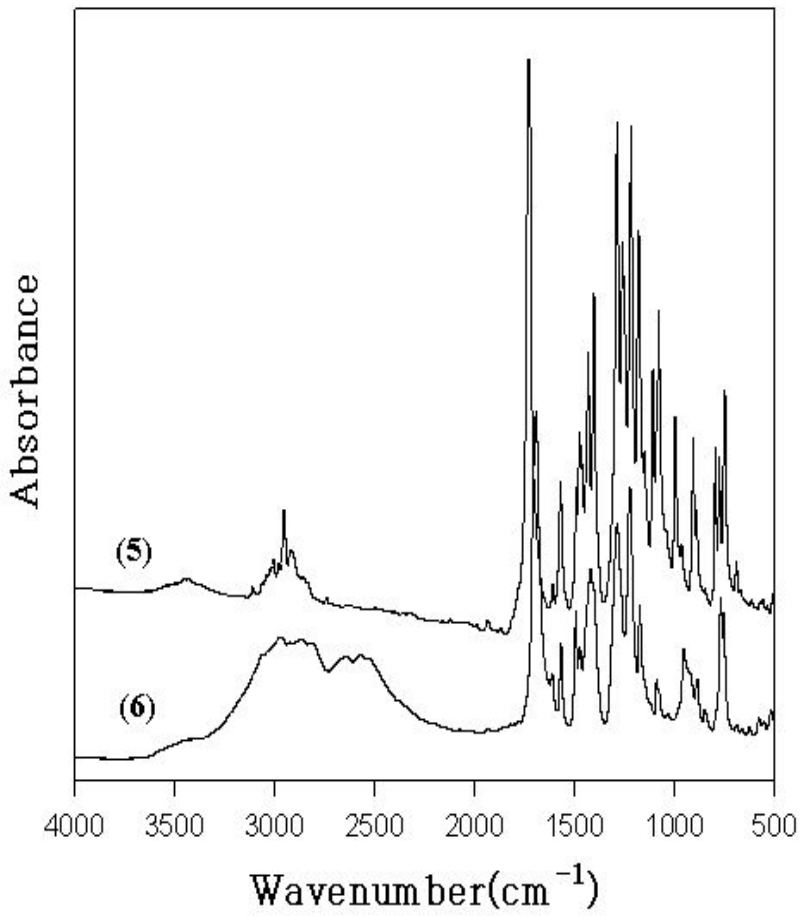


Fig. 1. 9. FT-IR spectra of the compound (5), (6)(KBr).

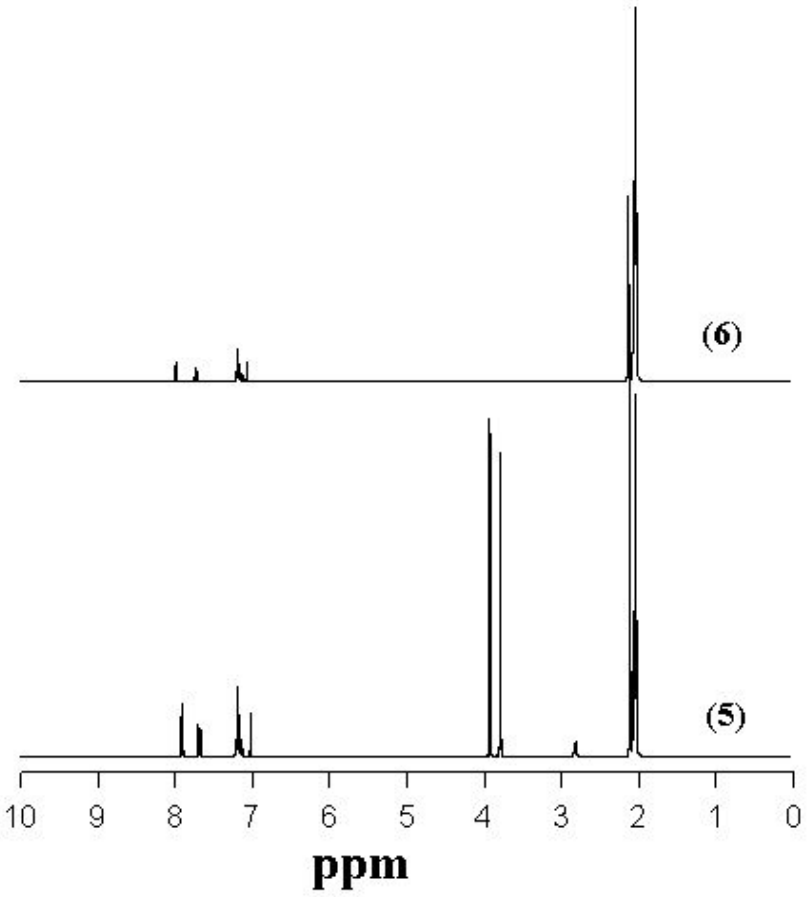


Fig. 1. 10. ^{1}H-NMR spectra of the compound (5), (6)(Acetone-d6).

1. 2. 3. 중합 전구체의 합성

본 연구에서 합성된 PBO 중합 및 공중합 전구체들의 합성경로는 Scheme 1. 3과 같고, 모든 전구체들은 동일한 방법으로 합성하였다. 대표적으로 MPEG (M_n=350)를 갖는 중합 전구체(PHA 2)와 공중합 전구체(PHA 3)의 합성방법은 다음과 같다.

PHA 2의 합성의 경우에는, 아르곤 분위기하에서 3,3′-dihydroxybenzidine 1 g(4.623×10^{-3} mole)과 $CaCl_2$ 0.5133 g을 DMAc 5 mL에 가하고 ice bath에서 30분간 잘 교반시킨 후 2,5-bis[ω-methoxy-poly(ethylene glycol)]terephthaloyl chloride 4.1573 g(4.623×10^{-3} mole)을 DMAc 5 mL에 용해시킨 용액을 서서히 떨어뜨렸다. 4시간 동안 ice bath에서 반응시킨 후 20시간 동안 상온에서 반응시킨 용액을 메탄올에 떨어뜨려 섬유상의 침전물을 얻었다. 이렇게 얻어진 중합 전구체를 수 회 메탄올과 증류수로 세척한 다음 진공 건조기(120℃)에서 건조하여 최종 생성물을 얻었다. 합성한 중합 전구체들의 합성은 FT-IR와 ^{1}H-NMR 스펙트럼으로 확인하였으며 Fig. 1. 11과 12에 나타내었다. 그리고 중합 전구체의 수득율은 90%이었다.

FT-IR spectrum (KBr): 3000~3600 cm^{-1} (-OH, -NH stretching)
2880cm^{-1}(C-H stretching)
1660 cm^{-1}(C=O)
1605 cm^{-1} (방향족 C=C)
1331 cm^{-1} (C-N stretching)

^{1}H-NMR spectrum (DMSO-d_6) :
δ 2.48~2.55 ppm(s, 6H, PEG-CH_3)
δ 3.15～4.05 ppm(m, 52H, -CH_2CH_2-)
δ 4.40～4.55 ppm(t, 4H, -OCH_2-PEG)
δ 7.05～7.25 ppm(m, 6H, dihydroxybiphenylene)
δ 7.90～8.05 ppm(m, 2H, dialkoxyphenylene)
δ 10.40～10.50 ppm(d, 2H, OH)

δ 10.50～10.65 ppm(s, 4H, -NH)

PHA 3의 합성의 경우에는, 아르곤 분위기하에서 3,3`-dihydroxybenzidine 1 g(4.623×10^{-3} mole)과 $CaCl_2$ 0.5133 g을 DMAc 5 mL에 가하고 ice bath에서 30분간 잘 교반시킨 후 2,5-bis[ω-methoxy-poly(ethylene glycol)]terephthaloyl chloride 2.08 g(2.31×10^{-3} mole)을 DMAc 2.5 mL에 용해시킨 용액과 2-(2,6-dimethyl-phenoxy)terephthaloyl chloride 0.75 g(2.31×10^{-3} mole)을 DMAc 2.5 mL에 용해시킨 용액을 서서히 떨어뜨렸다. 4시간 동안 ice bath에서 반응시킨 후 20시간 동안 상온에서 반응시킨 용액을 메탄올에 떨어뜨려 섬유상의 침전물을 얻었다. 이렇게 얻어진 중합 전구체를 수 회 메탄올과 증류수로 세척한 다음 진공 건조기(120℃)에서 건조하여 최종 생성물을 얻었다. 합성한 중합 전구체들의 합성은 FT-IR와 ^{1}H-NMR 스펙트럼으로 확인하였으며 Fig. 1. 13과 14에 나타내었다. 그리고 수득율은 92%이었다.

편의상 이하에서는 dimethylphenoxy 그룹을 가진 단독중합 전구체를 PHA 1이라 하였고, 분자량이 각각 350, 550, 750, 1100인 MPEG 만을 가진 중합 전구체를 PHA 2, 4, 6, 8, 그리고 dimethylphenoxy와 분자량이 각각 350, 550, 750, 1100인 MPEG를 1:1 조성으로 갖는 공중합 전구체를 PHA 3, 5, 7, 9라 하였다. 그리고 PHA 1이 열적 고리화 반응후 전환된 PBO를 PBO 1로 하였고, 각각 PHA 2～9의 PBO를 PBO 2～9라 하였다.

FT-IR spectrum (KBr): 3100~3600 cm^{-1} (-OH, -NH stretching)
2880cm^{-1}(C-H stretching)
1660 cm^{-1}(C=O)
1605 cm^{-1} (방향족 C=C)
1331 cm^{-1} (C-N stretching)
1272 cm^{-1}(Ph-O-Ph)

^{1}H-NMR spectrum (DMSO-d_6) :
δ 2.15~2.30 ppm(s, H, 2,6-dimethyl)

δ 2.40~2.55 ppm(s, 6H, PEG-CH_3)

δ 3.15～4.05 ppm(m, 52H, -CH_2CH_2-)

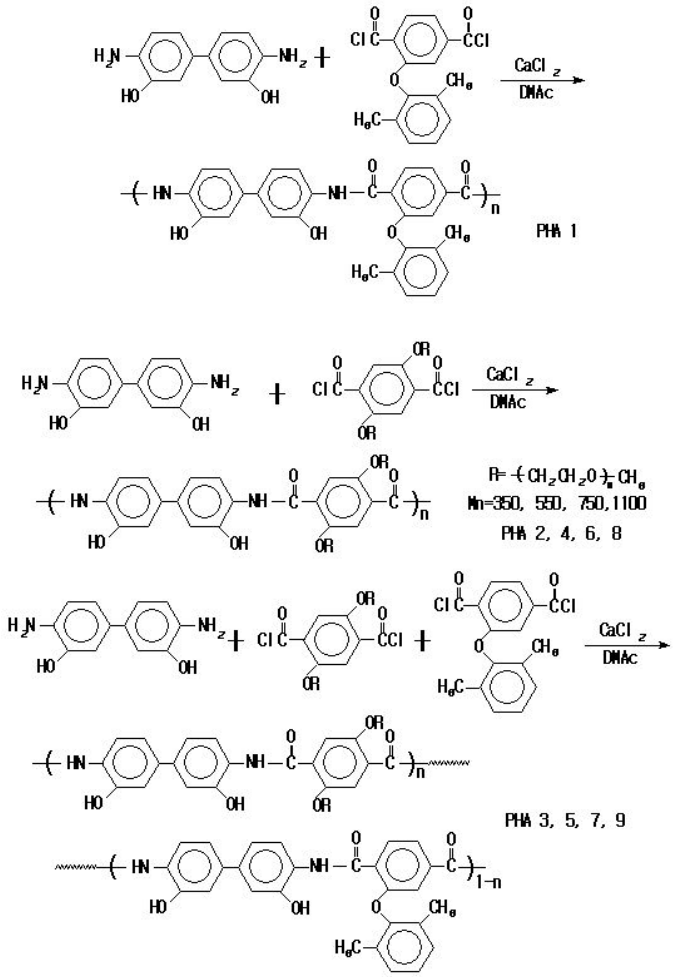
δ 4.40～4.55 ppm(t, 4H, -OCH_2-PEG)

δ 6.85～7.40 ppm(m, 6H, dihydroxybiphenylene)

δ 7.90～8.05 ppm(m, 2H, dialkoxyphenylene)

δ 10.40～10.50 ppm(d, 2H, OH)

δ 10.50～10.65 ppm(s, 4H, -NH-)



Scheme 1. 3

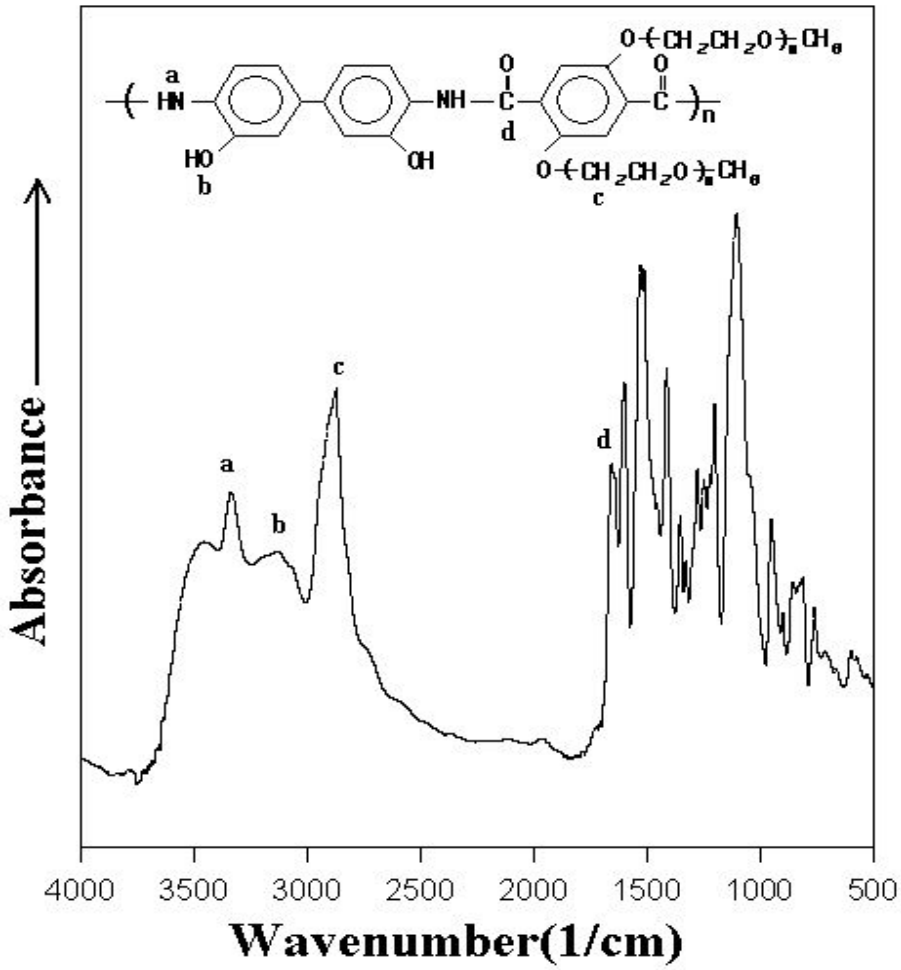


Fig. 1. 11. FT-IR spectrum of the PHA 2(KBr).

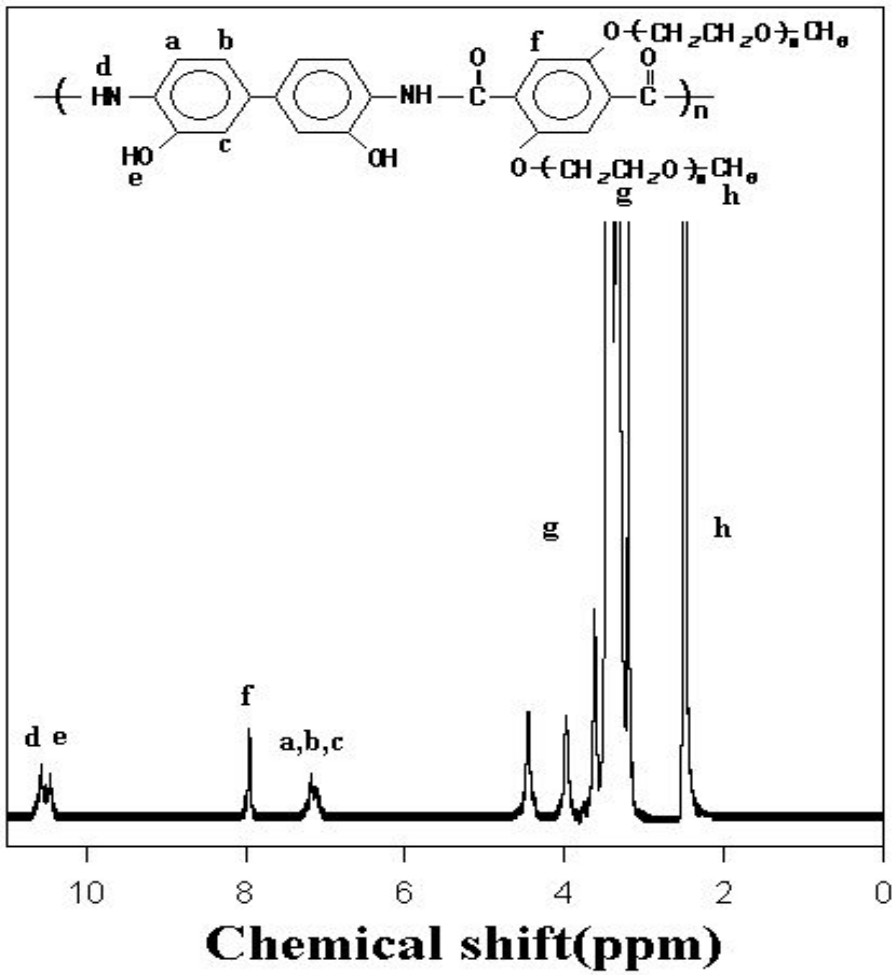


Fig. 1. 12. ^{1}H-NMR spectrum of the PHA 2(DMSO-d_6).

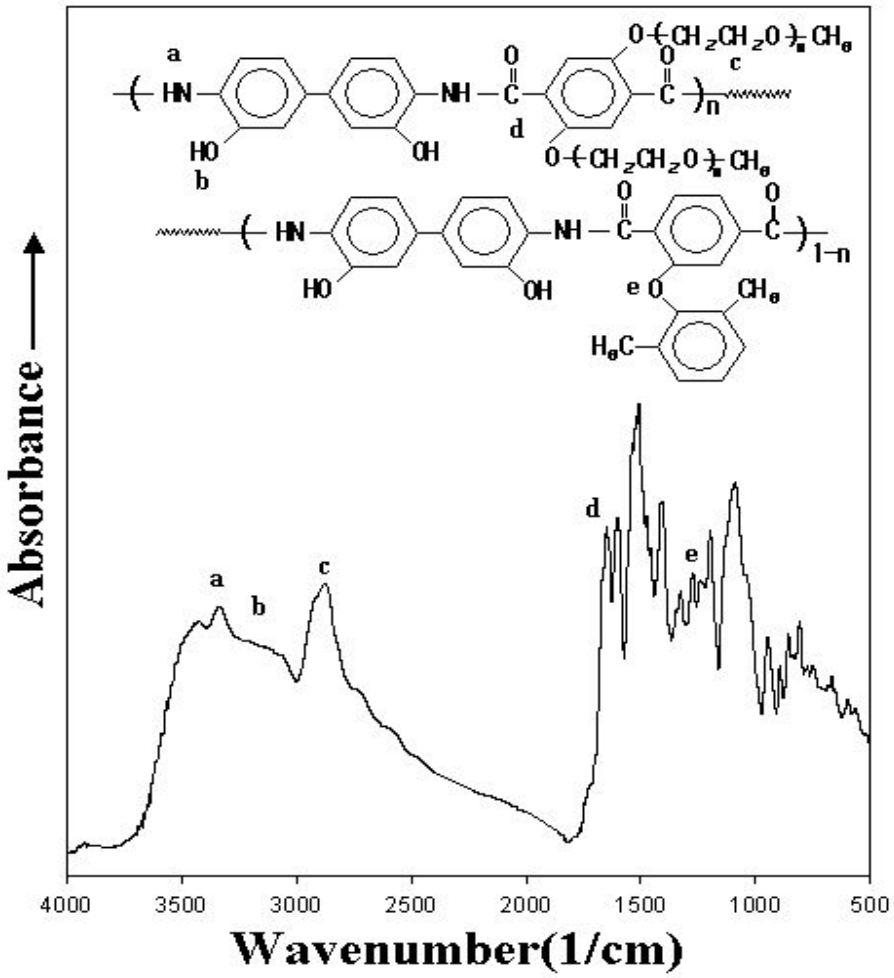


Fig. 1. 13. FT-IR spectrum of the PHA 3(KBr).

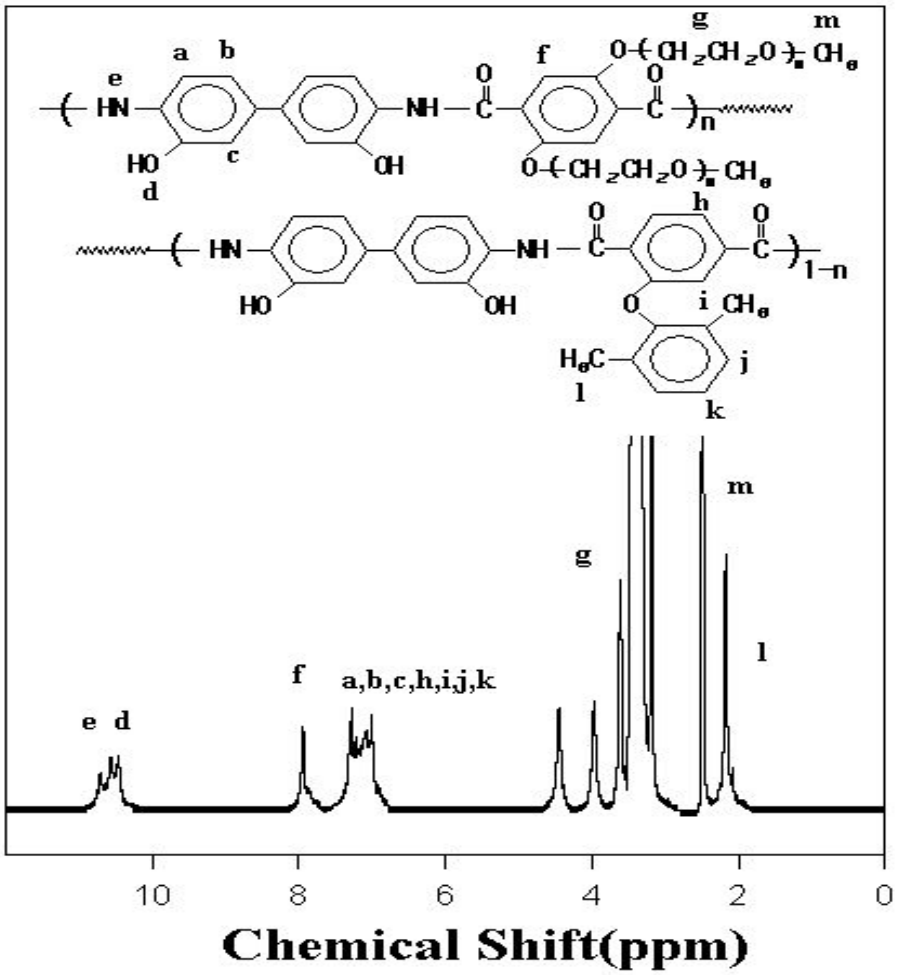


Fig. 1. 14. ^{1}H-NMR spectrum of the PHA 3(DMSO-d_6).

1. 2. 4. 중합 전구체의 필름 제조 및 특성조사

각 중합 및 공중합 전구체들의 특성을 조사하기 위하여 다음과 같이 필름을 제조하였다. 먼저 합성된 PHA 0.5 g을 DMAc 또는 DMAc/LiCl(5 wt%) 10 mL에 녹여 유리판에 도포시킨 후, 건조기에서 80℃로 2시간 동안 용매를 증발시킨 후 진공건조기 80 ℃에서 12시간 동안 건조시켰다. 이렇게 제조된 필름을 다시 초음파 세척기를 이용하여 에탄올로 여러번 세척한 후 100 ℃의 진공오븐에서 12시간 건조시켰다.

본 연구에서 합성된 중합 및 공중합 전구체들의 합성 여부는 Shimadzu사(Shidmazu 8601PC)의 FT-IR과 JEOL사(JEOL JNM-LA300)의 ^{1}H-NMR을 이용하여 확인하였다. 중합 전구체들에 대한 고유점도는 Ubbelohode 점도계를 사용하여 35 ℃의 항온조에서 측정하였으며, 이때 용액의 농도는 DMAc 또는 DMAc/LiCl 용액에서 0.1 g/dL로 하였다. 중합 전구체들의 열적 고리화 반응에 따른 중량감소 및 char의 생성량을 조사하기 위해 TA사의 TGA(TGA 2050)를 사용하였고 질소 및 공기 분위기하에서 승온속도는 10 ℃/min으로 50～900 ℃까지 실험을 하였다.

각 중합 및 공중합 전구체들의 열적 고리화 반응으로 인해 나타나는 열곡선들을 관찰하기 위하여 TA사의 DSC(DSC 2010)를 이용하여 질소 분위기하에서 승온속도는 10 ℃/min으로 하여 30～450 ℃까지 실험을 하였고, 이에 따른 열적 고리화 반응의 구조확인은 FT-IR (Shimadzu 8601PC)을 이용하여 확인하였다. 또한, 중합 전구체들의 열처리 전과 후의 x-선 회절곡선을 얻기 위해 PANalytical사의 x-선 회절분석기(X´ Pert Pro)를 이용하여 35 KV, 20 mA로 Ni-filtered CuK radiation을 이용하였으며 2 ~ 10 °(2 Θ)까지 scan 하였다.

중합체들의 flammability는 mg 단위의 샘플에 대한 flammability 시험에 적합한 Lyon과 Walters에 의해서 개발된 Pyrolysis Combustion Flow Calorimeter(PCFC)를 이용하였다.[106,107] 알루미나 pan에 담긴 약 3 mg의 시료를 pyrolyzer에 장착시킨 뒤 질소 분위기하에서 1 ℃/s의 속도로 100 ℃에서부터 900 ℃까지 가열하여 열분해시키고, 질소와 산소 혼합가스가 존재하는 900 ℃의 연소기에 보내져 완전 연소시킨다.

이때 소모된 산소의 양이 O_2 분석기에 의해서 측정되고 이를 근거해서 heat release rate(HRR)가 측정되었다. 또한, 각 중합 전구체의 동적 기계적 물성을 조사하기 위해서 제조된 중합 전구체 필름으로 Polymer Lab사의 DMTA를 이용하여 승온속도 2 ℃/min으로 동역학적 인장 모듈로스(E')와 displacement를 측정하였다.

1. 3 결과 및 고찰

1. 3. 1. 중합 전구체의 일반적 성질

본 연구에서 합성된 중합 전구체들의 합성확인을 위해 FT-IR과 FT-NMR을 사용하였다. Fig. 1. 11에 분자량이 350인 PHA 2의 경우 중합 전구체들의 FT-IR 스펙트럼을 나타내었는데, 특성 밴드인 3000~3600 cm^{-1}(-OH, -NH), 2880 cm^{-1}(C-H), 1660 cm^{-1}(C=O), 1605 cm^{-1}(방향족 C=C)를 확인함으로써 중합 전구체가 합성되었음을 알 수 있었다. 그리고 Fig. 1. 12에 PHA 2의 ^{1}H-NMR의 스펙트럼을 나타내었는데, PEG-CH_3의 chemical shift가 2.48~2.55, -CH_2CH_2-의 chemical shift는 3.15~4.05, -OCH_2-PEG의 chemical shift는 4.40～4.55, dihydroxybiphenylene 단위의 3, 4, 7, 8, 9, 10 수소 chemical shift는 7.05～7.25, dialkoxyphenylene 단위의 3, 5 수소 chemical shift는 7.90～8.05, OH의 chemical shift는 10.40～10.50, -NH-의 chemical shift는 10.50～10.65 ppm에서 나타났다. 각각의 chemical shift의 면적비가 이론치와 잘 일치함으로써 중합 전구체가 합성되었음을 확인할 수 있었다.

그리고, Fig. 1. 13에서 공중합 전구체인 PHA 3의 3100～3500 cm^{-1}(-NH), 2880 cm^{-1}(C-H), 1660 cm^{-1}(C=O), 1605 cm^{-1}(방향족 C=C), 1331cm^{-1}(C-N), 1272 cm^{-1} (Ph-O-Ph)의 밴드들을 FT-IR 스펙트럼에서 확인하였고, Fig. 1. 14의 ^{1}H-NMR의 스펙트럼에서 phenoxy 그룹에 있는 2,6-dimethyl 그룹의 수소 chemical shift는 2.15～2.3 ppm, PEG-CH_3의 chemical shift가 2.40～2.55, -CH_2CH_2-의 chemical shift는 3.15～4.05, -OCH_2-PEG의 chemical shift는 4.40～4.55, dihydroxybiphenylene 단위의 수소 chemical shift는 6.85～7.40, dialkoxyphenylene 단위의 3, 6 수소 chemical shift는 7.90～8.05, OH의 chemical shift는 10.40～10.65 ppm, -NH-의 chemical shift는 10.65～10.80 ppm에서 각각의 피크들을 확인하였다. PHA 3 역시 PHA 2와 마찬가지로 각각의 chemical shift의 면적비가 이론치와 잘 일치함을 확인함으로써 공중합 전구체가 합성되었음을 확인할 수 있었다.

Table. 1. 4에 합성된 중합 및 공중합 전구체들의 고유점도 및 제조된 필름상태에 대하여 나타내었다. 합성된 중합 전구체들의 고유점도는 0.74～2.31의 값을, 공중

합 전구체들의 경우에는 0.51～2.04의 값을 가졌으며, 모든 중합 및 공중합 전구체들은 PHA 9를 제외하고 어두운 갈색의 유연한 필름을 형성하였다.

Table 1. 4. Inherent viscosity and film quality of PHAs

PHAs	η_{inh}[a]	film quality
PHA 1	2.31	dark brown, flexible
PHA 2	0.74	〃
PHA 3	1.06	"
PHA 4	0.98	"
PHA 5	0.51	"
PHA 6	0.99	"
PHA 7	0.55	"
PHA 8	1.16	"
PHA 9	2.04	dark brown, brittle

[a] Inherent viscosity was measured at a concentration of 0.1g/dL in DMAc or DMAc/LiCl at 35℃

Table. 1. 5에 합성된 전구체들의 용매특성을 나타내었다. 중합 및 공중합 전구체들중 먼저 중합 전구체의 용매특성을 살펴보면, dimethylphenoxy 그룹만을 가지고 있는 PHA 1은 DMAc/LiCl 용액에는 잘 용해되지만 LiCl을 넣지 않은 용매에는 부분적으로 용해되거나 전혀 용해되지 않음을 알 수 있었다. 많은 연구자들이 벌키한 팬던트 그룹들을 중합체에 도입하는 것은 free volume을 얻음으로써 사슬들의 패킹 효율을 감소시킨다던가 아니면 고분자 사슬들간의 수소결합을 약화시켜 가공성을 향상시키거나 용해도를 증진시키기 위해서이다.[108] 본 연구에서도 위와 같은 목적으로 먼저 poly(o-hydroxyamide)(PHA)에 dimethylphenoxy 그룹을 도입한 결과, 비록 LiCl가 첨가되어야 용해되긴 하였지만 Table 1. 5에 보인 것처럼 dimethylphenoxy 그

룹이 도입되기 전의 PHA보다는 향상된 용해도를 보여주었다. 전[109] 등은 poly(o-hydroxyamide)(PHA)를 합성하여 그 용매특성을 조사하였는데 LiCl가 첨가된 DMAc와 NMP에는 잘 용해되었으나 DMF와 DMSO에는 LiCl가 첨가되어도 부분적으로 용해되는 한정된 용해도를 보여주었음을 보고하였다. 그러나 MPEG 단위를 중합체에 도입하였을 경우 dimethylphenoxy 그룹만을 가지고 있는 중합 전구체(PHA 1)보다 용해도가 향상되어 LiCl을 넣지 않은 DMAc 또는 NMP, DMSO, DMF 등의 용매에 잘 용해되었다. 특히 분자량이 1100인 MPEG를 가지는 중합 전구체인 PHA 8의 경우 용해도가 크게 향상되어 에탄올에 완전히 용해되었으며, 메탄올 또는 물에도 부분적으로 용해되었다. 이러한 결과는 본 연구에서 합성된 중합 전구체들의 용매특성이 도입된 MPEG의 분자량 크기에 상당히 영향을 받는다는 것을 말해준다.

Dimethylphenoxy 그룹과 MPEG 단위가 동일한 몰로 중합된 공중합 전구체의 경우 단독 중합 전구체들과 거의 유사한 경향성을 보여 주었다. MPEG 만을 가지는 중합 전구체와 마찬가지로 용매특성이 크게 향상되어 LiCl을 넣지 않은 DMAc 또는 NMP, DMSO, DMF 등의 극성 용매에 잘 용해되었다. 또한, dimethylphenoxy 그룹과 MPEG 분자량이 1100을 가지는 공중합 전구체인 PHA 9 역시 PHA 8과 마찬가지로 에탄올에 용해되었을 뿐만 아니라 메탄올과 물에도 일부분 용해되는 등 같은 경향성을 보여 주었다. 위의 결과에서 보여 주었듯이 팬던트 그룹으로 도입된 단위들중 MPEG 그룹이 dimethylphenoxy 그룹보다 중합 전구체의 용해도를 향상시키는데 더 효과적이고, MPEG의 용해도도 그의 분자량의 크기에 의존함을 알 수 있었다. 그리고 열적 고리화 반응을 일으킨 PBO의 용매특성은 PBO들이 고리화 반응후 황산에만 일부 용해되었을 뿐 극성이나 비극성 용매에 전혀 용해되지 않음을 보였다. 이러한 결과는 팬던트 그룹들이 열적 고리화 반응후에는 용해도 향상에 전혀 도움을 주지 않음을 보여 주는 것이다.

Table 1. 5. Solubility of the Polymer Precursors and PBOs

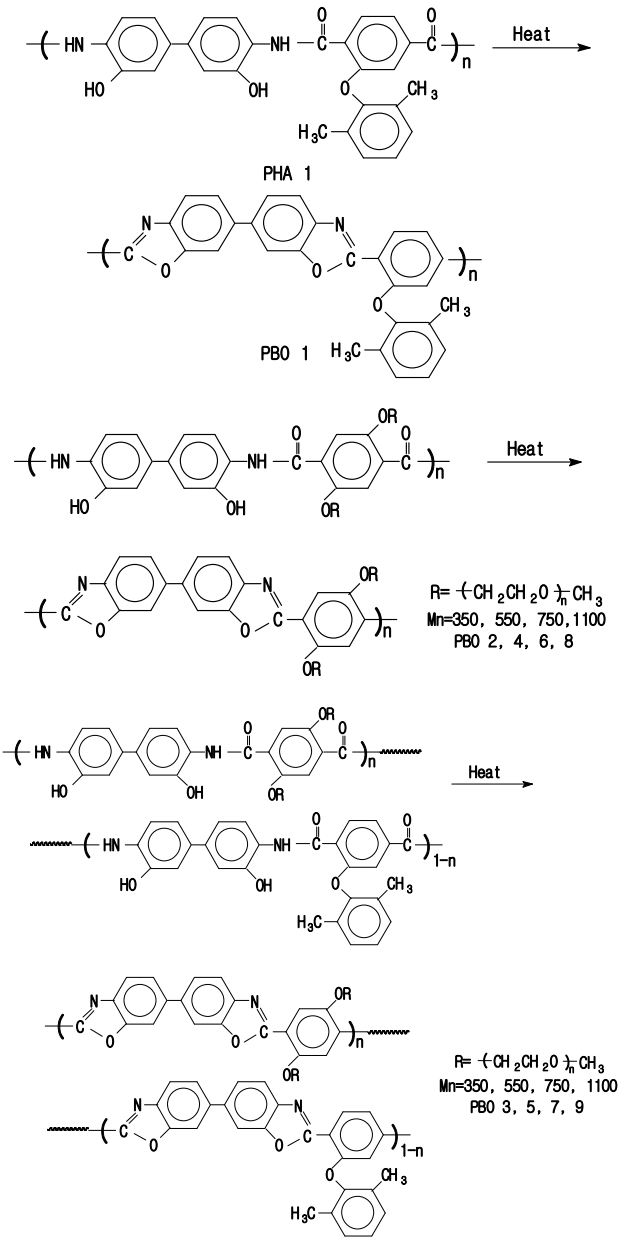
Polymer code	Solvent											
	DMAc	NMP	DMF	DMSO	TFA	$CHCl_3$	Methanol	Ethanol	H_2O	THF	m-cresol	H_2SO_4
PHA 1	○(L)	○(L)	○(L)	○(L)	△	×	×	×	×	×	×	○
PHA 2	○	○	○	○	△	×	×	×	×	×	×	○
PHA 3	○	○	○	○	△	×	×	×	×	×	×	○
PHA 4	○	○	○	○	△	×	×	×	×	×	×	○
PHA 5	○	○	○	○	△	×	×	×	×	×	×	○
PHA 6	○	○	○	○	△	×	×	×	×	×	×	○
PHA 7	○	○	○	○	△	×	△	○	△	×	×	○
PHA 8	○	○	○	○	△	×	△	△	△	×	×	○
PHA 9	○	○	○	○	△	×	×	×	×	×	×	△
PBO 1	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	△
PBO 2	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	△
PBO 3	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	△
PBO 4	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	△
PBO 5	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	△
PBO 6	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	△
PBO 7	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	△
PBO 8	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	△
PBO 9	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	△

○ : 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, TFA : trifluoroacetic acid

1. 3. 2. 중합전구체의 열적 성질

본 연구에서 합성된 중합 및 공중합 전구체들의 열적 고리화 반응에 의해 PBO로 전환되는 경로는 Scheme 1. 4와 같다.



Scheme 1. 4

Fig. 1. 15에 공중합 전구체 PHA 3의 1차와 2차 열곡선을 나타내었다. 1차 곡선에서는 230 ℃ 부분에서 흡열 피크가 시작하여 320 ℃ 부근에서 정점을 이루고 상승함을 보였다. 위의 흡열 피크는 열적 고리화 현상에 의해 나타나는 피크로서 고리화 반응이 일어난 2차 열곡선에서는 완전히 사라짐을 알 수 있었다. 이로써 PHA가 완전히 열적 고리화 반응으로 인해 PBO로 전환되었다는 것을 확인할 수 있었다.[52)]

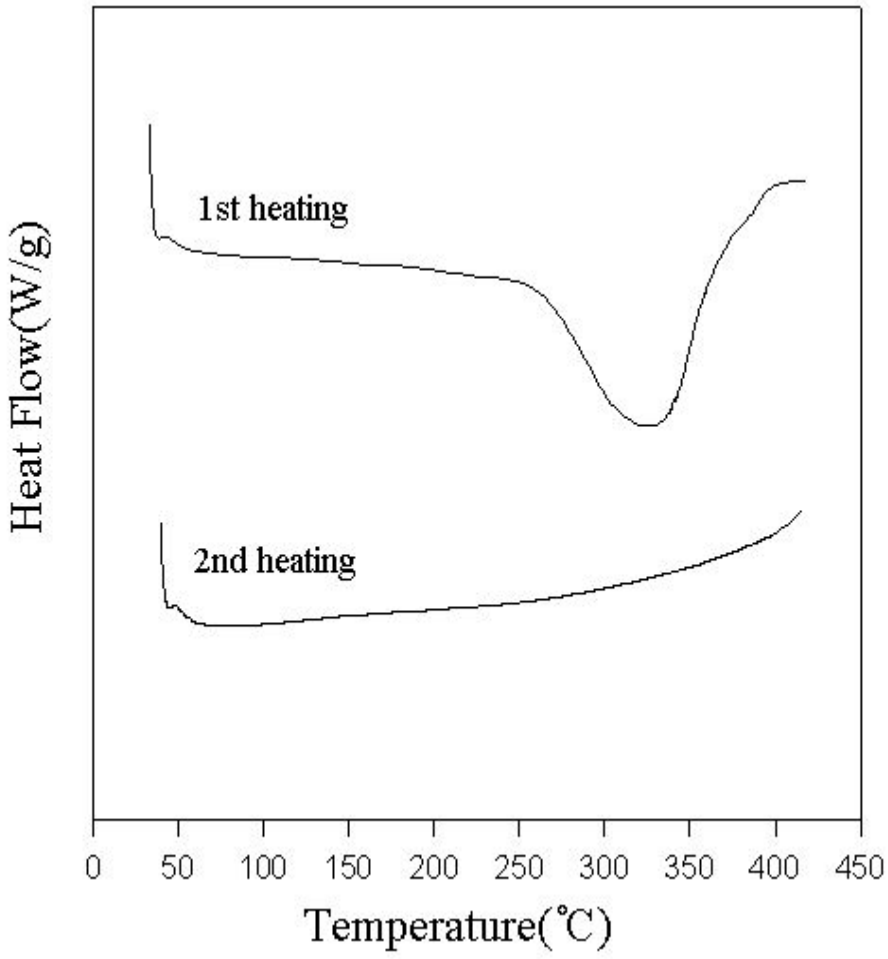


Fig. 1. 15. DSC thermograms of PHA 3 at a heating rate of 10℃/min.

Fig. 1. 16은 PHA 3의 열적 고리화 반응 전과 후의 FT-IR 스펙트라로서, 고리화 반응 전에는 중합 전구체들의 특성 밴드인 3000~3600 cm^{-1}(O-H, N-H)와 1660 cm^{-1}(C=O)의 밴드가 보였으나, 고리화 반응후 의 밴드들이 거의 사라짐을 알 수 있었다. 또한, PBO의 특성 밴드인 1721 cm^{-1}(C=N)를 확인함으로서 PHA가 열적 고리화 반응후 PBO로 거의 전환되었다는 것을 확인할 수 있었다.

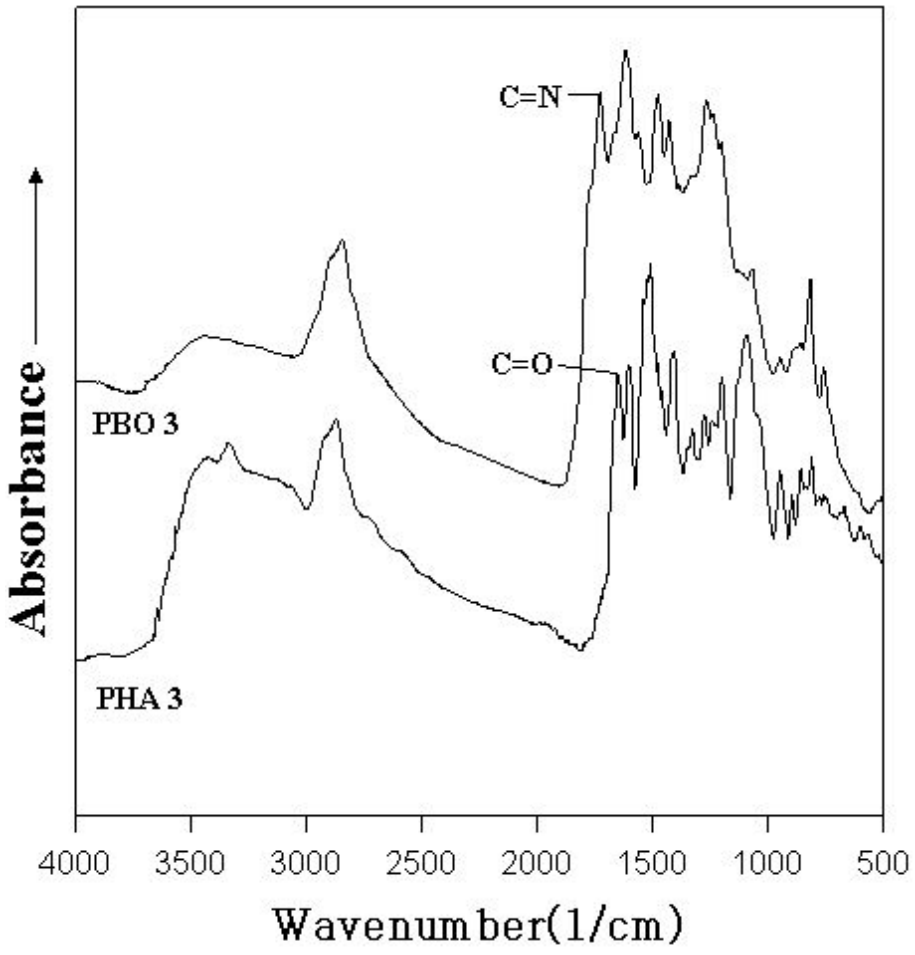


Fig. 1. 16. IR spectra of PHA 3, and PBO 3.

Fig. 1. 17에 단독 중합 전구체들의 DSC 1차 열곡선들을 나타내었다. Dimethylphenoxy 그룹만을 가지고 있는 PHA 1의 경우 고리화 반응에 해당되는 흡열 피크를 보인 후 375 ℃ 이후에서부터 서서히 분해에 해당되는 발열곡선을 보여 주었다. 그러나 MPEG 단위를 가진 나머지 중합 전구체들의 대부분은 흡열 피크의 정점을 지난 이후 PHA 1처럼 안정화되지 않고 계속해서 분해되는 양상인 발열곡선을 나타내었다. PHA 1이 갖는 dimethylphenoxy 그룹보다는 지방족 사슬인 MPEG 단위의 더 낮은 열안정성 때문에 고리화 반응이 이루어지고 나서 거의 동시에 이들이 분해되기 때문으로 생각된다. 또한 흡열 피크 면적 또한 PHA 1, 2, 4의 경우와 PHA 6, 8의 경우를 비교하면 전자의 흡열 면적이 후자들보다 더 큼을 알 수 있다. 이들이 고리화 반응될 때 제거되는 수분량을 계산해보면, 전자가 각각 7.7, 3.2, 2.4%이며 후자는 각각 1.9, 1.4%로서 MPEG의 분자량이 커짐에 따라서 수분량이 상대적으로 감소됨을 알 수 있다. 따라서 이들의 양과 비례해서 흡열면적의 크기가 차이를 보이는 것으로 생각된다. PHA 2 와 PHA 4의 경우 2~3%임에도 큰 흡열 피크를 보이는 것은 위에서 언급한 바와 같이 이들이 고리화 반응과 더불어 분해에 해당되는 흡열반응을 동반하기 때문인 것으로 생각된다. PHA 2, 4, 6, 8의 흡열피크온도를 비교해 보면 각각 328, 322, 297, 279 ℃로서 점차 낮아지는 것을 확인할 수 있었는데, 이는 팬던트 그룹으로 도입된 MPEG의 분자량이 점차 커짐에 따라 이들 중합 전구체들의 유연성 증대로 인한 결과로 생각된다. Baik[20] 등은 본 연구 결과와 비슷한 결과를 발표하였는데, alkyl ester나 alkyl ether 형태의 치환기를 가지는 PHA의 경우, 알킬기의 길이가 길고 벌키할수록 고리화 반응의 속도가 빨라지는 것을 보고하였다. PHA 3, 5, 7, 9인 공중합 전구체들의 경우도 위에서 언급한 내용들과 거의 같은 경향성들을 나타내었다.

Table 1. 6에 각 중합 전구체들의 DSC와 TGA 실험에서 얻은 열적성질들을 나타내었다. 중합 전구체들이 열에 의해서 oxazole 고리를 형성하는 동안 물 손실에 의해서 기인된 DSC 열곡선 상에서 흡열피크들의 꼭지점에 해당되는 T_p(℃)를 보면 대략 280~328 ℃의 영역을 보여 주었다. 이 온도들은 폴리이미드의 전구체인 poly(amic acid)의 열적 고리화 반응온도인 약 180 ℃보다 100 ℃ 이상의 높은 온도

를 보여 주었는데, 이는 아마도 oxazole 고리가 imide 고리보다 더 견고한 구조를 가지고 있기 때문으로 생각된다.[51] DSC 흡열 피크에서 얻어진 엔탈피 변화 값들은 대략 4~212 J/g으로서 중합 전구체들의 구조와 관련하여 어떠한 경향성을 발견할 수 없이 다양한 값들을 보여 주었다. 이러한 이유는 고리화 반응과 더불어 동시에 일어나는 일부 지방족 팬던트 사슬들의 분해에 해당되는 흡열 및 발열 반응 등이 함께 동반되었기 때문으로 생각된다.

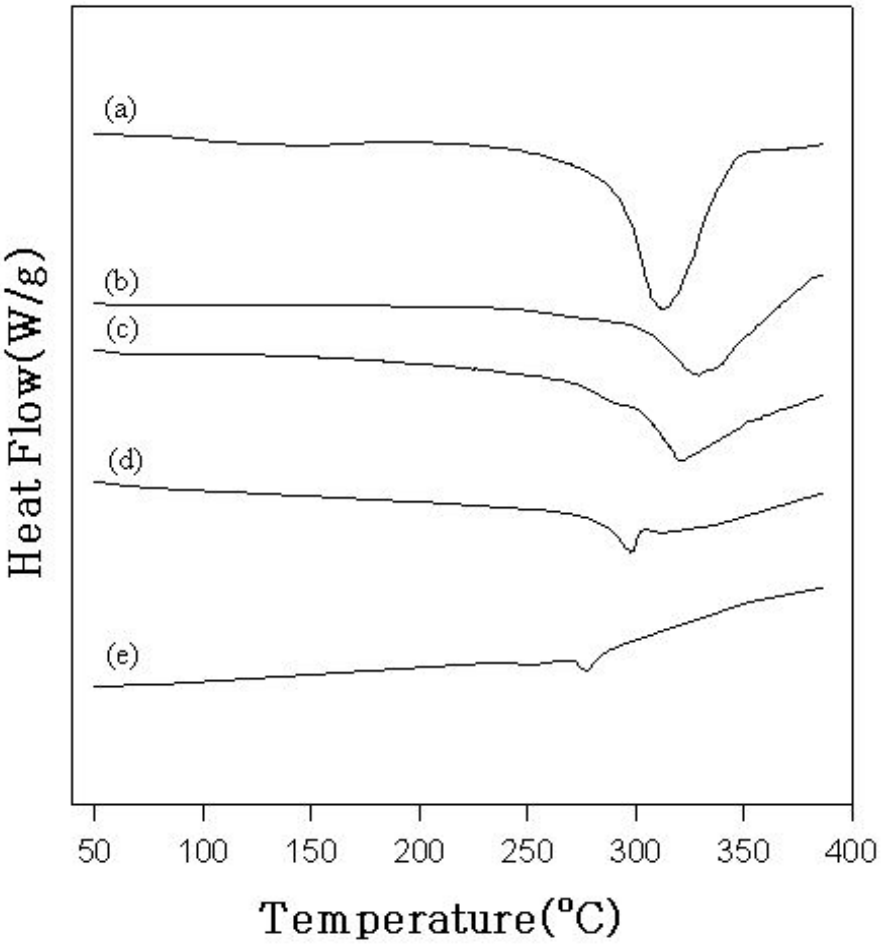


Fig. 1. 17. DSC thermograms of PBO precursors (a) PHA 1, (b) PHA 2, (c) PHA 4, (d) PHA 6, and PHA 8.

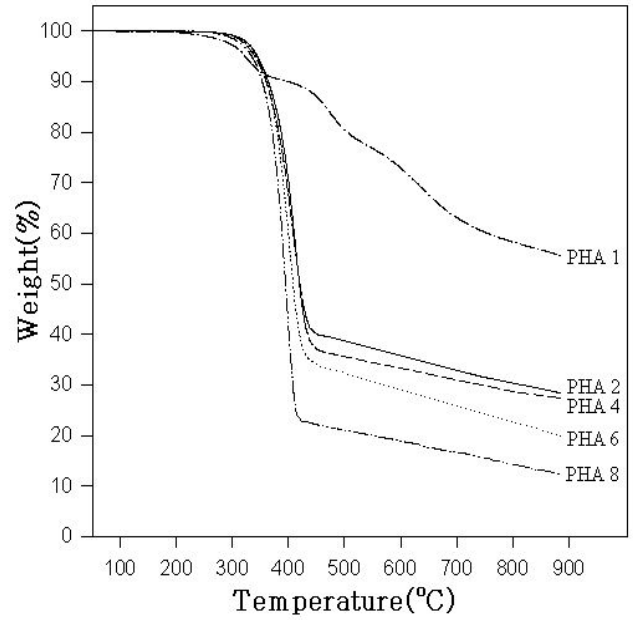
Fig. 1. 18. (A)는 중합 전구체인 PHA 1, 2, 4, 6, 8의 TGA 열곡선을 나타내었다. PHA 1의 TGA 그림에서 두개의 명확한 분해 단계가 나타나는데 첫 번째 분해 단계에서는 약 8 %의 무게손실을 보여 주었다. 이는 고리화 반응때문에 빠져 나가는 물손실 7.7 %(이론값)와 매우 잘 일치함을 보였는데 앞에서 설명하였던 Fig. 1. 17의 DSC 열곡선의 결과와도 잘 일치하였다. 대략 360 ℃에서부터 500 ℃ 까지인 두 번째 분해 단계에서는 펜던트 그룹인 dimethylphenoxy 그룹의 분해와 더불어 주사슬 분해로 이어진 것으로 생각된다. 900 ℃에서의 char 수득률은 55%로서 높은 수득률을 보였는데, char는 열 전이를 막는 방벽역할을 함으로서 고분자 재료들의 가연성을 크게 줄이는 역할을 한다.[110] 따라서 고 난연성 고분자일수록 char 생성량이 높다. 예를 들어 상업용 polyethylene 과 polystyrene의 경우 900 ℃에서의 char 수득률은 0에 가깝지만 내열성 고분자로 널리 알려진 poly(ether ether ketone)과 polyimide는 각각 46 과 50%를 보이는데[110] 이들과 비교하면 PHA 1의 char 수득율은 상당히 높은 값을 보여 주었다. 그리고 단독 중합 전구체들인 PHA 2, 4, 6, 8의 TGA 열곡선을 보면 PHA 1의 TGA 열곡선과는 다른 양상을 보여 주었다. 고리화 반응중에 제거되는 물 손실에 해당되는 분해 단계없이 전체적으로 450 ℃까지 하나의 분해 단계만 나타났다. PHA 2의 경우 물손실의 이론량은 3.3%로서 대략 340 ℃까지의 온도에 해당되며 그 이하 온도에서도 연속적인 중량감소를 보였다. 이는 DSC 열곡선에서도 언급한 바와 같이 고리화 반응과 MPEG 단위의 분해 반응이 PHA 1처럼 서로 분리되어 있지 않고 고리화 반응직 후 약 350 ℃쯤부터는 MPEG의 분해반응이 이어서 일어나기 때문으로 생각된다. 그리고 PHA 2, 4, 6, 8 순으로 열곡선들의 기울기의 경사가 높아짐을 볼 수 있는데 이는 MPEG의 분자량이 커지기 때문이다. PHA 1의 경우 482 ℃로서 가장 높은 최대 중량손실온도를, PHA 8의 경우 가장 낮은 최대 중량손실온도(396 ℃)를 보였다. 나머지 중합 전구체들도 DSC 열곡선들의 결과와 거의 일치함을 보였다. PHA 2, 4, 6, 7의 char 수득율은 각각 28, 25, 20, 13%로서 MPEG의 분자량이 커감에 따라 감소됨을 보였으며, PHA 1의 절반 수준 이하에 머물렀다. 이는 앞에서 언급한 바와 같이 본 연구에서 용해도 향상을 목적으로 MPEG 단위를 사용했기 때문이다.

Fig. 1. 18. (B)는 dimethylphenoxy 그룹과 MPEG 그룹이 포함된 공중합 전구체들인 PHA 3, 5, 7, 9 의 TGA 열곡선들을 나타내었다. PHA 3의 경우 PHA 1처럼 뚜렷한 물 손실 단계는 보여주지 않았지만 350 ℃까지 비교적 완만한 곡선을 보였다. 그 이후 온도에서는 MPEG의 영향으로 450 ℃까지 급한 경사를 가지면서 감량하는 열 곡선을 보이다가 450 ℃이후에는 완만하게 분해되는 양상을 보였다. 450 ℃에서의 char 수득율은 54 %로서 PHA 2(40%) 보다는 높은 값을 보였는데, 중합 전구체에 팬던트 그룹으로 존재하는 dimethylphenoxy 의 견고성 때문으로 생각된다. 이 중합 전구체는 열안정성 면에서는 PHA 1에 비교해서 많이 떨어지지만 열곡선의 패턴의 경우에는 dimethylphenoxy 그룹이 포함되어서인지 PHA 1과 유사함을 보였 주었다. 그러나 PHA 5, 7, 9의 경우 MPEG의 분자량이 커지면서 급격한 열분해를 보여 MPEG를 갖는 단독 중합 전구체들이 보여준 것과 같은 낮은 열 안정성을 보여주는 경향성을 보여 주었다.

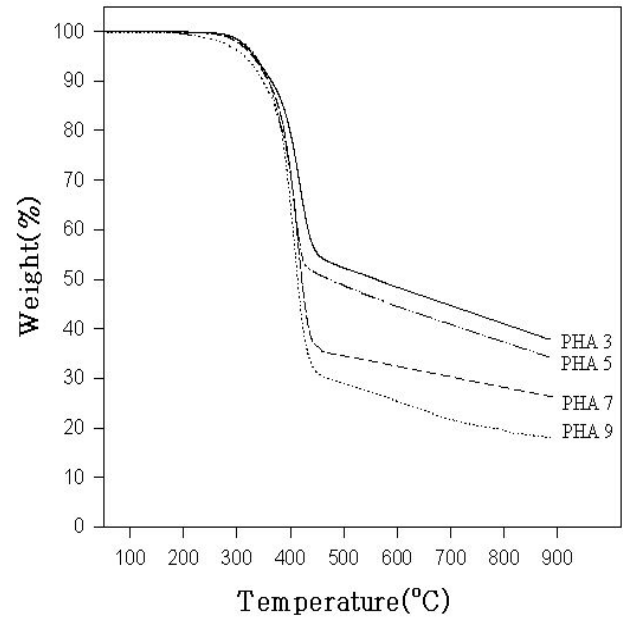
Table 1. 6. Thermal properties of PBO Precursors

PHAs	T_p[a](℃)	△H(J/g)	In N_2			In air		
			$T_{5\%}$[b](℃)	T_d^{maxc}(℃)	Residue at 900℃(%)	$T_{5\%}$[b](℃)	T_d^{maxc}(℃)	Residue at 900℃(%)
PHA 1	312	193	322	482	55	310	369	2.7
PHA 2	328	95	344	412	28	255	299	2.5
PHA 3	325	180	332	418	37	269	397	2.1
PHA 4	322	212	340	408	27	251	287	2.3
PHA 5	313	147	329	413	33	257	383	1.3
PHA 6	297	8	337	401	20	250	281	1.5
PHA 7	302	36	320	408	26	254	360	1.1
PHA 8	279	4	334	396	13	244	276	0.8
PHA 9	291	12	313	399	19	250	355	0.7

[a]Endothermic peak temperature in DSC thermograms, [b]5% weight loss temperature in TGA thermograms, [c]maximum weight loss temperature in DTG thermograms



(A)



(B)

Fig. 1. 18. TGA thermograms of PBO precursors at a heating rate of 10℃/min.

중합전구체들 중 대표적으로 Fig. 1. 19와 Table 1. 6에 질소와 공기 중에서 시험한 PHA 1과 PHA 4의 TGA 열곡선들을 실었다. PHA 1에 대한 질소와 공기 중에서의 TGA 열곡선들을 비교하면 약 480 ℃까지는 두 열곡선들이 거의 같은 열안정성을 보여 주다가 500 ℃ 이후에서부터 크게 다른 분해 양상들을 보여 주었다. 즉 공기 중에서 측정한 열곡선은 질소 분위기하에서 측정한 열곡선과는 달리 두 번째 분해 단계인 약 500 ℃이후에서부터 급격한 분해 반응을 보였고, 900 ℃에서는 거의 0%에 가까운 char 수득율을 보였다. 이들 결과로부터 산소는 중합체들의 초기 열안정성에는 큰 영향을 미치지 않았으나, 약 500 ℃이상의 높은 온도에서는 질소 분위기하에서 약 55%까지 유지한 char를 거의 0%로 쉽게 산화시킴을 알 수 있었다.

PHA 1과는 다르게 팬던트 그룹으로 지방족 사슬인 MPEG(Mn=550)를 가지고 있는 PHA 4의 경우를 보면, 질소 분위기하에서는 약 340 ℃에서 초기 분해가 일어난 반면 공기 중에서는 이보다 낮은 250 ℃에서부터 초기 분해가 일어난 후 급격한 분해 반응을 일으키고 약 450 ℃이후에서 char의 산화반응을 일으킴을 볼 수 있었다. 이들 두 중합 전구체들의 공기 중에서의 분해 반응 양상을 보면 PHA 1의 경우는 산소가 초기 분해온도에 영향을 미치지 않는 반면에 PHA 4의 경우는 초기 분해온도를 약 90 ℃ 정도 감소시킴을 볼 수 있었다. Zhang 등[110]도 질소와 공기 중에서의 방향족성 중합체에 대한 TGA분석에서 산소는 초기 열안정성에 대해서는 영향을 미치지 않으나 고온에서는 쉽게 char를 쉽게 산화시킴을 보고하였다. 따라서 PHA 1의 경우는 방향족성 중합체로서 이들의 실험 결과와 동일한 실험 결과를 얻었으나, PHA 4의 경우처럼 열에 불안정한 지방족 사슬을 가진 중합체는 산소가 고온에서 char를 쉽게 산화 시킬 뿐만 아니라, 방향족성 중합체와는 달리 초기 분해 온도에서도 같은 영향을 미침을 알 수 있었다. 이들외 단독 및 공중합 전구체들에서도 위 실험 결과와 같은 경향성들을 보여 주었다.

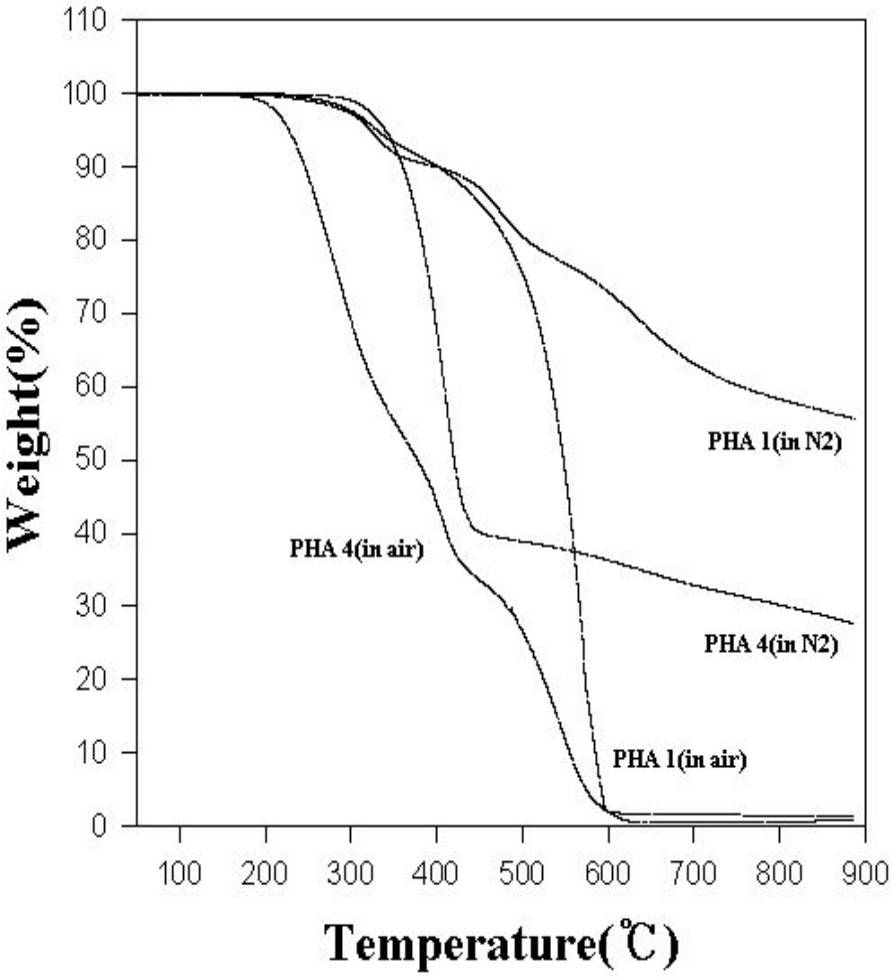


Fig. 1. 19. Thermal decomposition of PHA 1 and PHA 4 in air or in N_2 atmosphere.

Fig. 1. 20에 열처리 전의 중합 전구체 PHA 2과 각각의 다른 온도에서 1시간 동안 열처리한 PHA 2의 DSC 열곡선들을 보였다. 열처리 전의 PHA 2는 270 ℃ 부근의 온도에서부터 열적 고리화 반응에 의한 흡열 피크가 시작됨을 확인할 수 있었고, 이 흡열 피크의 엔탈피 값(⊿H)은 95 J/g임을 확인하였다. 각각의 다른 온도에서 1시간씩 열처리한 후의 PHA 2를 보면, 열처리 온도가 250 ℃에서 300 ℃로 증가함에 따라 흡열 피크의 시작 온도가 점차 높은 온도로 올라감을 확인할 수 있었고, 흡열 엔탈피(⊿H)의 경우 열처리 전에는 95 J/g에서 59, 50, 45, 21, 3 J/g으로 점차 줄어들다가 300 ℃에서 열처리하였을 경우에는 흡열 피크가 완전히 사라짐을 볼 수 있는데, 이러한 현상은 열적 고리화 반응에 의해 중합전구체인 PHA가 PBO로 완전히 전환되었음을 의미한다.[111)]

Fig. 1. 21에 위와 같은 방법으로 열처리한 공중합 전구체 PHA 3의 DSC 열곤선들을 나타내었다. 열처리 전의 PHA 3은 PHA 2와 마찬가지로 225 ℃ 부근에서부터 열적 고리화 반응에 의한 흡열 피크를 보였고, 흡열 엔탈피(⊿H)는 열처리 전에는 139.1 J/g의 값을 보였으나, 열처리 온도 증가(250, 260, 270 ℃)와 함께 42, 19, 11 J/g으로 점차 감소함을 보이다가 280 ℃에서는 완전히 사라짐을 볼 수 있었다.

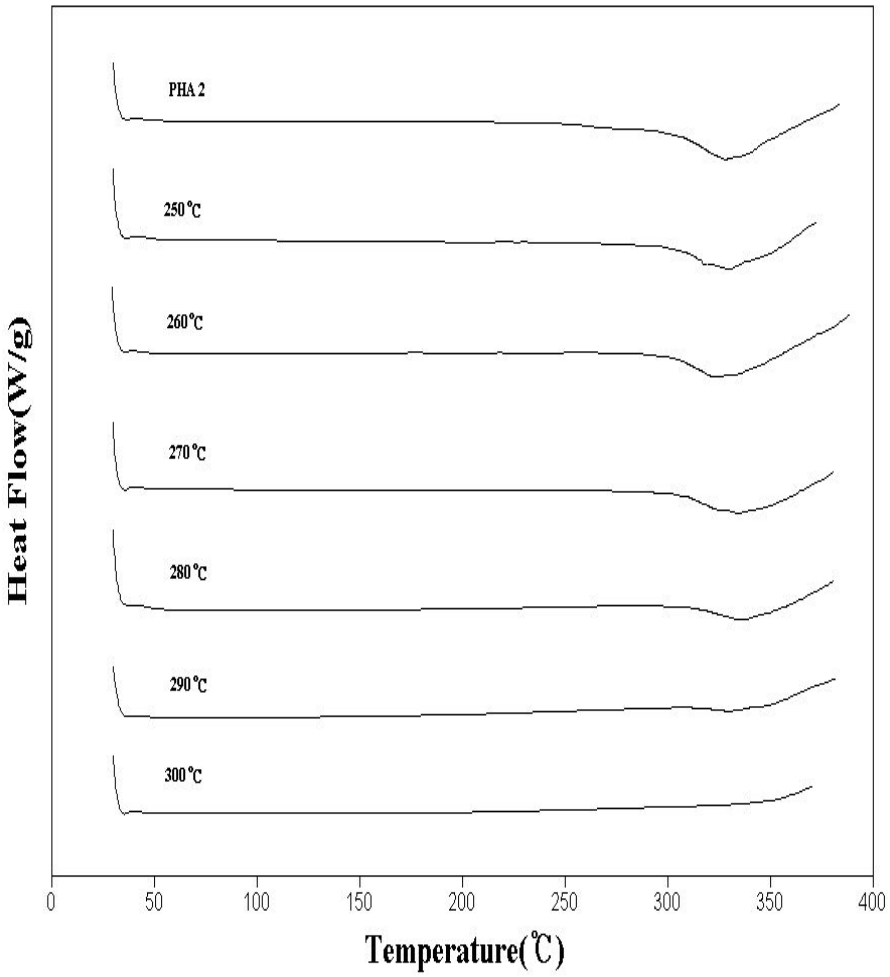


Fig. 1. 20. DSC thermograms of PHA 2 annealed at 1hr.

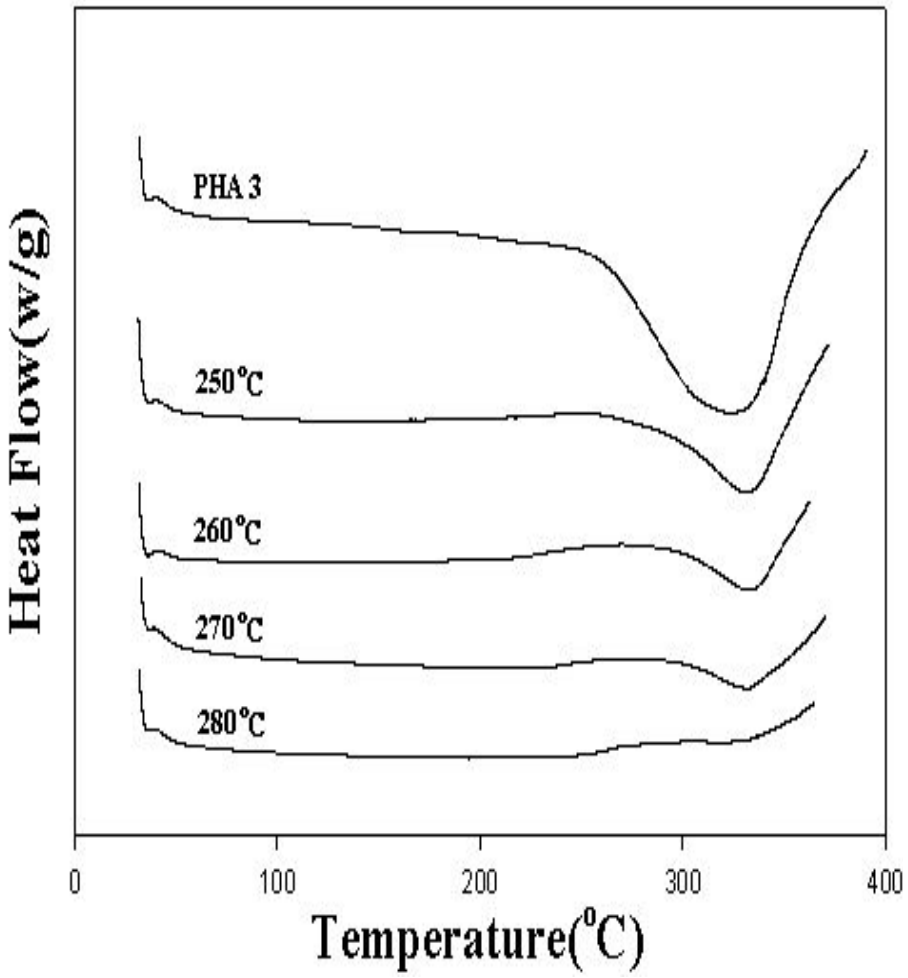
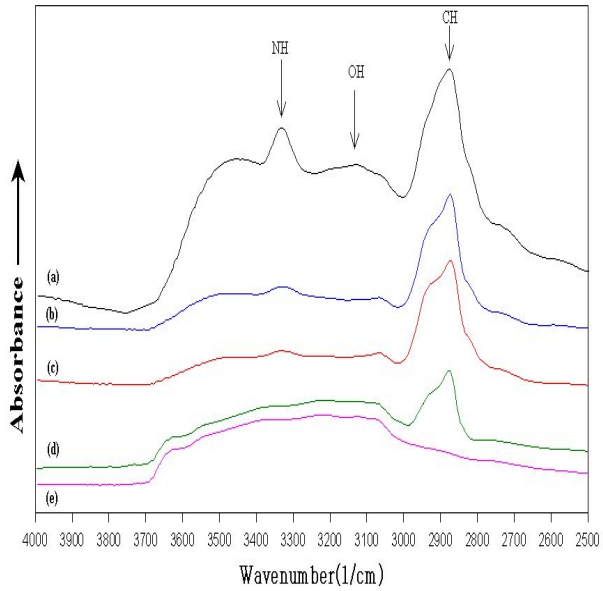


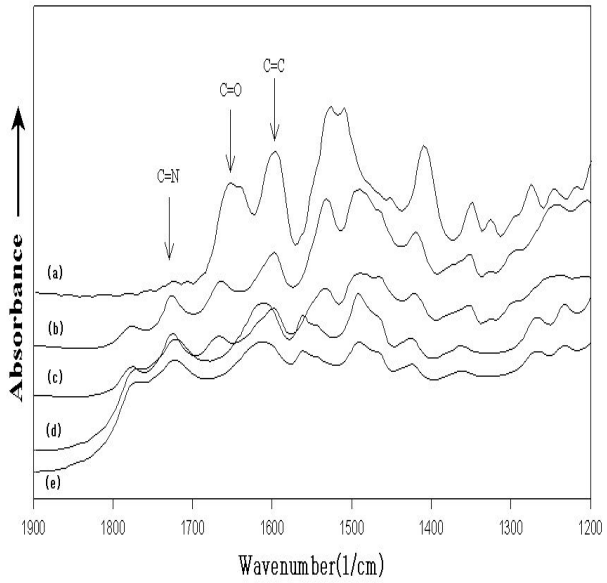
Fig. 1. 21. DSC thermograms of PHA 3 annealed at 1hr.

중합 전구체의 골격에 MPEG의 도입은 중합체의 뛰어난 용해도 증진과 함께 가공성 향상에는 기여한 반면에 열적 성질 조사에서는 열안정성이 낮아짐을 확인하였다.[112] 따라서 본 연구에서는 MPEG 팬던트 그룹이 도입된 중합체를 먼저 가공하고, 그 후 중합체의 열안정성에 저해가 되는 MPEG 사슬들을 제거함으로써 가공된 중합체의 열안정성을 향상시키고자 시도하였다. 이를 위하여 중합 전구체들 중 PHA 2와 4를 선택한 다음 필름으로 제조하고, 각각 MPEG의 제거가 가능할 것으로 생각되는 온도인 300 ℃와 290 ℃의 열처리 오븐에서 2, 4, 6, 8, 10시간동안 각각 열처리하였다. 각각 열처리된 필름들을 TGA, FT-IR을 이용하여 그 특성들을 조사하였다.

Fig. 1. 22에서 PHA 2의 특성밴드인 2500~3500 cm^{-1}(O-H, N-H), 2880 cm^{-1}(C-H)와 1660 cm^{-1}(C=O)의 밴드가 열처리 시간이 증가함에 따라 점차 사라지며, 열처리 시간이 6시간 이후에는 이 특성밴드들이 완전히 사라짐을 확인할 수 있었다. 반면에 PHA 2의 열처리 후 PBO의 특성밴드인 1721 cm^{-1}(C=N)의 밴드가 새로 생겨나는 것을 확인함으로써 열처리 시간이 증가함에 따라 PHA가 PBO로 점차 전환되어 감을 알 수 있었다. 또한, Fig. 1. 23과 Table 1. 7의 TGA 결과들을 보면 PHA 2의 열처리 시간이 증가할수록 초기 분해온도 및 char 생성이 더 증가함을 알 수 있었다. 열처리를 하지 않은 PHA 2의 경우 T_d와 잔유량 값은 334 ℃, 28.00%였는데 열처리 시간이 증가할수록 증가하여 300 ℃에서 8 시간동안 열처리하였을 경우 T_d 값은 363 ℃, 잔유량 값은 43.69 %로 증가하여 각각 29 ℃와 15%씩 증가함을 보였다. 이로써 열처리 시간 증가에 따라 PHA가 우수한 열적 성질을 가지고 있는 PBO로 더 많이 전환되었다는 것을 확인할 수 있었다.[111] 그리고 열처리 과정 중에서 MPEG 단위들이 제거되고 열안정성이 향상된 결과를 얻으므로써, 중합 전구체 구조에 MPEG의 도입으로 인하여 용해도 증진과 함께 가공성이 향상된 반면에 열 안정성 저하를 가져온 문제점을 해결할 수 있는 가능성을 확인할 수 있었다.



(A)



(B)

Fig. 1. 22. IR spectra of PHA 2 annealed at 300 ℃ (a) 0h, (b) 2h, (c) 4h, (d) 6h, and (e) 8h.

Table 1. 7. Thermal properties of PHA 2 annealed at 300 ℃

Annealing Time	T_d^a(℃)	Residue at 900℃(%)
0 hr	334	28.00
2 hr	334	28.35
4 hr	342	29.61
6 hr	356	32.28
8 hr	488	43.69

[a] 1st weight reduction onset temperature

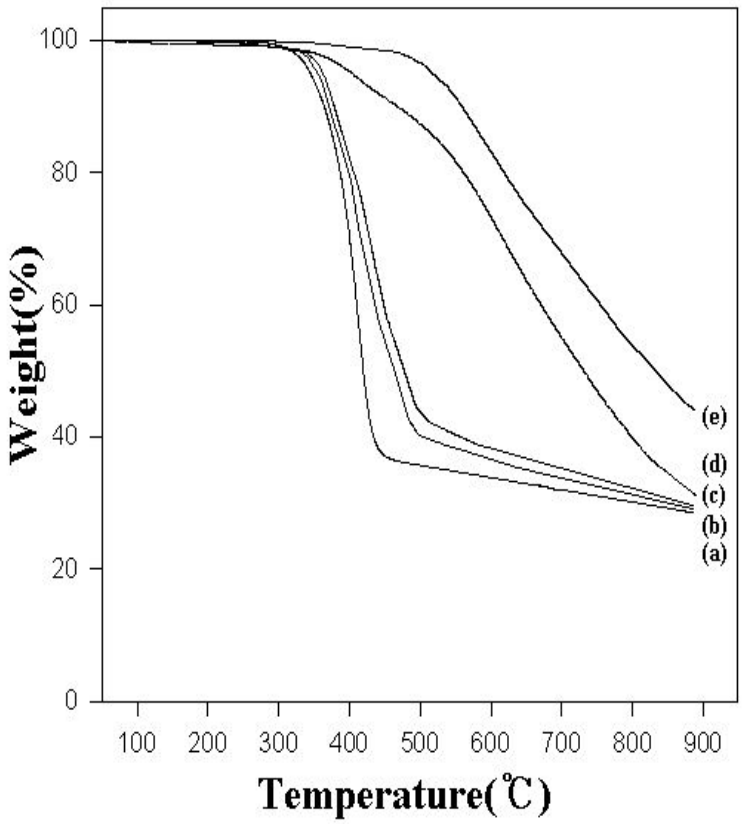


Fig. 1. 23. TGA thermograms of PHA 2 annealed at 300 ℃ (a) 0h, (b) 2h, (c) 4h, (d) 6h, and (e) 8h.

Table 1. 8과 Fig. 1. 24의 PHA 4의 TGA 결과들을 보면 열처리 시간에 따른 5 wt% 중량 손실 온도는 열처리 전은 340 ℃이었으나, 2시간 열처리에는 408 ℃, 6시간은 496 ℃, 그리고 10시간은 505 ℃로, 10시간 열처리 후 5 wt% 중량 손실온도가 열처리 전보다 약 160 ℃ 증가함을 보였다. 또한 열처리 시간에 따른 60 wt% 중량 손실 온도변화를 보면 열처리 전의 온도는 408 ℃였고, 2시간(655 ℃), 6시간(757 ℃), 10시간은 856 ℃를 보여 열처리 전보다 약 450 ℃정도 증가함을 보였다. 또한 900 ℃에서의 char 생성률을 보면 열처리전은 27% 이었으나 4시간(37%), 6시간(43%), 8시간(52%), 10시간은 58%를 보여 열처리 전보다 31%나 증가함을 보였다. 이처럼 이 중합체의 열적특성 값들이 열처리 시간에 따라서 크게 향상됨을 보여주는 것은 PHA 4 중합 전구체가 보다 열적으로 안정한 PBO로 전이하였거나, 열처리하는 동안 팬던트 그룹으로 존재하는 지방족 사슬들이 열처리 시간에 의존하여 열분해되어 상대적으로 열안정성이 높아졌기 때문으로 생각된다. 따라서 PHA 4 중합 전구체가 PBO로의 전이 및 열처리하는 동안 중합체로부터 MPEG 단위의 이탈 유무를 알아보기 위해서 FT-IR을 이용하여 조사하였다.

Fig. 1. 25에서 보인 FT-IR 특성밴드들을 보면 PBO 특성밴드인 1720 cm^{-1}(C=N)의 밴드가 열처리 시간과 함께 점차 커짐을 보여 PHA가 PBO로 전환되었음을 알 수 있었다. 또한 1600 cm^{-1}(C=C) 의 밴드가 그대로 존재함을 보이고, 특히 2880~2890 cm^{-1}(C-H)의 밴드가 열처리 시간이 지남에 따라 줄어들기 시작하여 열처리 8시간 이후에는 이 밴드들이 거의 사라짐을 확인할 수 있었다. 이러한 결과들로부터 지방족 사슬인 MPEG 단위가 열처리 과정 중 분해로 인한 반응 메커니즘은 알 수 없지만 열처리 시간에 따라서 점차 제거되어짐을 알 수 있었다.

Table 1. 8. Thermal properties of PHA 4 annealed at 290 ℃

Annealing time	$T_{5\%}$[a](℃)	$T_{60\%}$[b](℃)	Residue at 900 ℃(%)
0 hr	340	408	27
2 hr	364	655	29
4 hr	382	709	37
6 hr	391	757	43
8 hr	406	795	52
10 hr	427	856	58

[a] 5% weight loss temperature in TGA thermograms, [b] 60% weight loss temperature in TGA thermograms

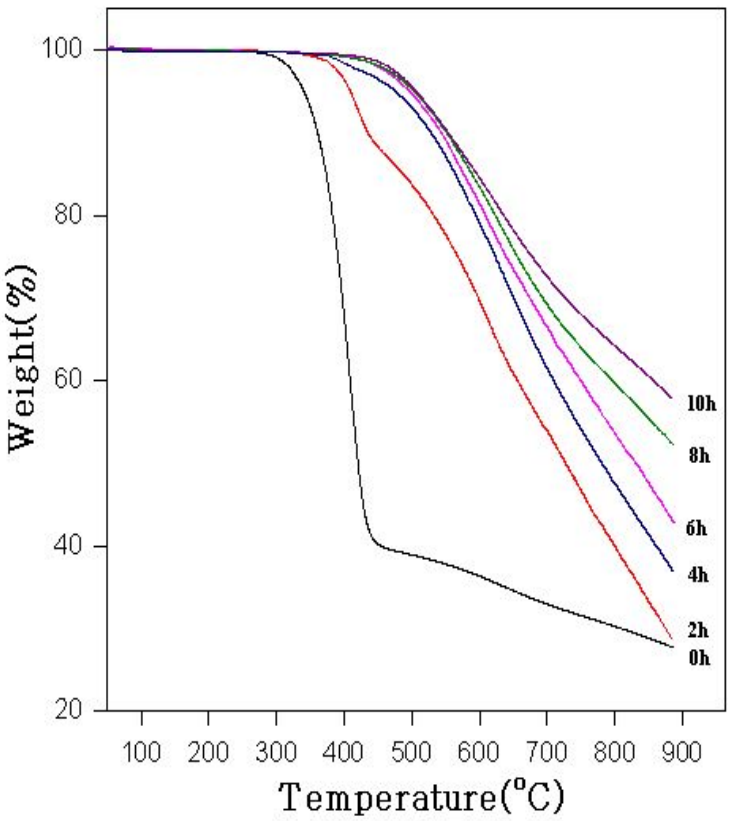


Fig. 1. 24. TGA thermograms of PHA 4 annealed at 290 ℃.

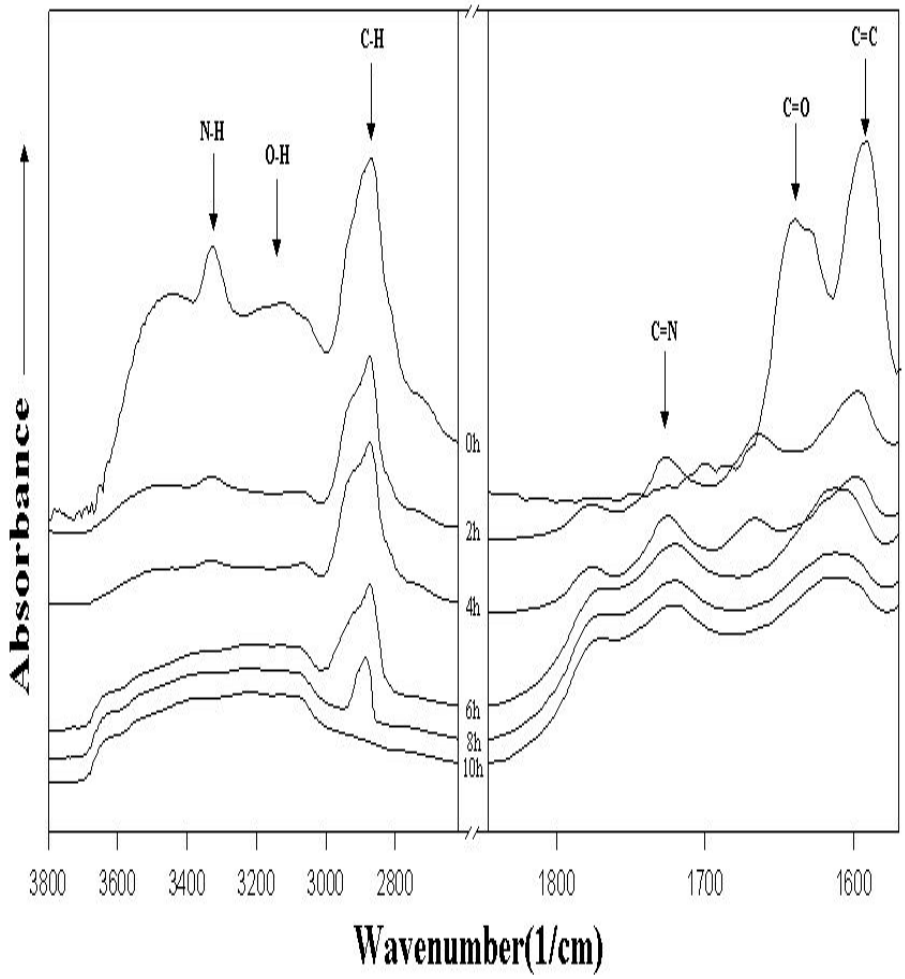


Fig. 1. 25. FT-IR specta of PHA 4 annealed at 290 ℃.

Table 1. 9와 Fig. 1. 26에 열처리하지 않은 PHA 2, 4, 6 및 8의 XRD 회절곡선 및 결과들을 나타내었다. 여기에서 보여주는 회절 피크들은 중합 전구체에 도입된 MPEG 단위 사슬들에 의해서 기인된 회절 곡선들로서 PHA 2 와 PHA 4는 각각 2 Θ 가 4.55° 와 3.05° 이며 PHA 6 은 2.60° 이고 PHA 8은 직선형태의 회절패턴을 보여주었다. PHA 2와 PHA 4는 아주 날카로운 회절 피크를 보여준 반면 PHA 6은 아주 약한 회절피크를 그리고 PHA 8은 어떠한 회절피크를 보여주지 않았다. 이는 중합 전구체에 존재하는 MPEG 단위의 사슬들이 점차 커짐에 따라 주 사슬들간의 결정화가 점점 어려워져 PHA 6 이후 낮은 결정성을 보이는 것으로 생각된다. Bragg식을 이용하여 *d*-spacing을 구하면 PHA 2는 21.56 Å, PHA 4는 32.16 Å을 그리고 PHA 6은 37.7 Å을 보였다. 이들 MPEG 단위의 사슬들이 fully extended chain의 형태를 갖추면서 패킹되었을 때를 가정한 *d*-spacing 값들을 계산해보면, PHA 2는 26.67 Å, PHA 4는 41.21 Å, PHA 6은 59.39 Å 그리고 PHA 8은 87.28 Å을 보였다. PHA 2, 4, 6에 대한 실제값과 이론값들의 차를 비교해보면 그 차이는 각각 5 Å, 9 Å, 그리고 22 Å이다. MPEG 단위의 분자량이 커갈수록 값들이 큰 차이를 보였는데, 이는 MPEG 단위들의 크기가 커짐에 따라 사슬들이 fully extended chain의 형태를 더 잘 이루지 못하기 때문으로 생각된다.

중합 전구체들이 열처리 조건에 따라서 어떠한 거동을 보이는지를 확인하기 위해서 여러 온도에서 열처리한 PHA 2의 XRD 회절 곡선들을 얻어 Fig. 1. 27에 나타내었다. 열처리 온도의 증가와 함께 피이크의 2Θ 값들이 각각 240 ℃에서는 4.50°, 260 ℃에서는 4.25°, 280 ℃에서는 4.20°, 300 ℃에서는 4.00°로 점차 저각으로 옮겨지는 것을 볼 수 있었다. *d*-spacing 값을 계산하면 열처리하지 않은 PHA 2의 경우 21.46 Å이었고 240 ℃의 경우 21.79 Å, 260 ℃는 23.08 Å, 280 ℃는 23.35 Å, 300 ℃에서는 24.52 Å으로써 열처리 온도의 증가와 함께 점차 *d*-spacing 값들이 증가하였다. PHA 2의 MPEG 단위들이 fully extended chain의 형태를 이루었다고 가정하였을 때의 *d*-spacing 값(26.67 Å)과 점차 가까워짐으로써 열처리 온도가 증가할수록 점차 fully extended chain 형태로 되어 감을 확인할 수 있었다.

Table 1. 9. Interchain distance of the PHA 2, 4, 6, and 8

PHAs	Observed(Å)	Theoretical(Å)
PHA 2	21.56	26.67
PHA 4	31.16	41.21
PHA 6	37.70	59.39
PHA 8	-	87.28

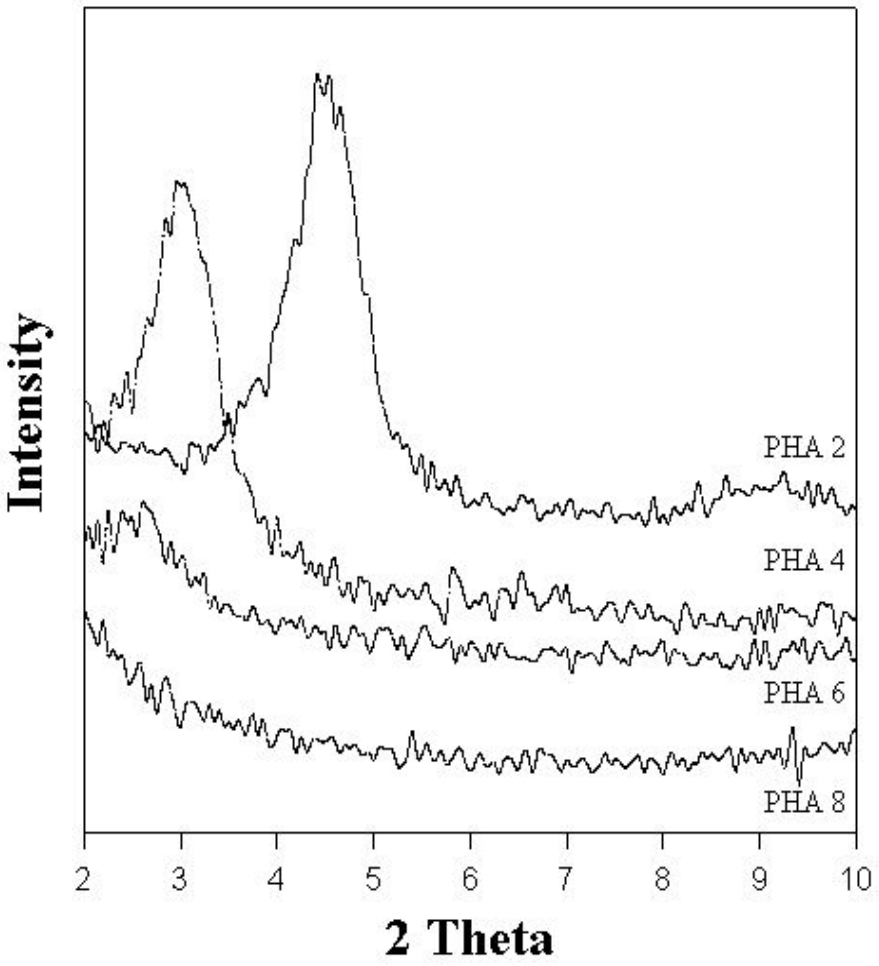


Fig. 1. 26. XRD patterns of the PHA 2, 4, 6, and 8.

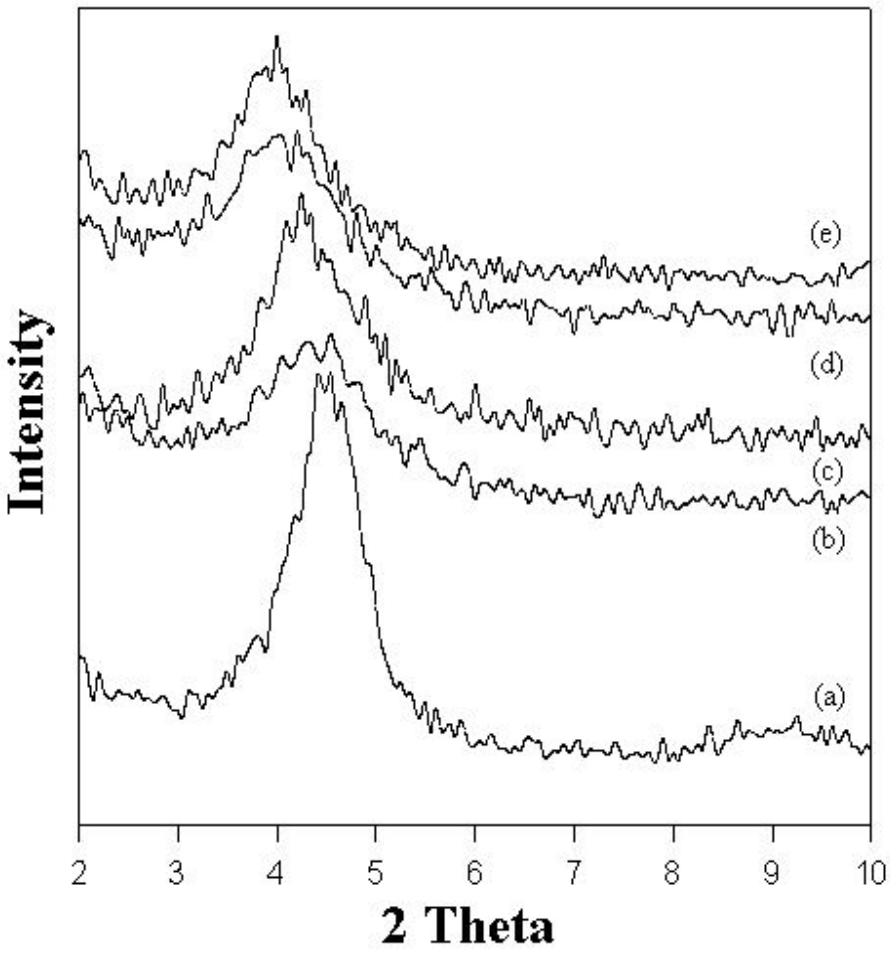


Fig. 1. 27. XRD patterns of PHA 2 (a) not annealed, (b) annealed at 240 ℃ for 1h, (c) annealed at 260 ℃ for 1h, (d) annealed at 280 ℃ for 1h, and (e) annealed at 300 ℃ for 1h.

Fig. 1. 28은 PHA 4에 대한 열처리 전과 열처리 후의 XRD 회절 곡선들을 보여 주었다. 열처리 전 샘플의 경우 2Θ가 3.05°에서 날카롭고 큰 회절패턴을 보여 주었다. 이 회절 피크는 중합체에 도입된 MPEG 단위 지방족사슬들 간의 패킹에서 기인된 회절 곡선으로서 *d*-spacing 값은 28.94 Å을 보였다.[113,114] 2시간 열처리된 샘플의 회절 곡선의 경우 3.65°(24.19 Å)로 이동하였으며, 4시간 열처리된 경우 4.05°(21.80 Å)의 아주 작은 회절피크를 보였다. 또한 6시간(5.15°, 17.15 Å) 과 8시간(6.0°, 14.72 Å)의 경우 아주 약한 세기의 회절패턴을, 10시간의 경우는 거의 직선의 회절 패턴을 보여 주었다. 이처럼 열처리 시간에 따라서 중합체의 *d*-spacing값들이 점차 줄어들고 열처리 시간 4시간부터는 intensity가 약한 회절 패턴을 보여준 것은 열처리 과정 중 MPEG 단위의 지방족 사슬들이 열분해에 의해 랜덤하면서도 부분적으로 이탈하여 주사슬들간의 간격이 줄어들고 낮은 결정성을 보이는 것으로 생각된다. 이러한 지방족 사슬들의 열처리 과정 중 이탈은 앞의 FT-IR 분석 결과에 의해서도 확인하였지만, 8시간 이후 열처리 샘플들의 약한 XRD 회절 피크 내지는 거의 직선의 회절패턴을 보여준 것으로 보아 지방족 사슬들이 거의 제거된 것으로 추측된다.

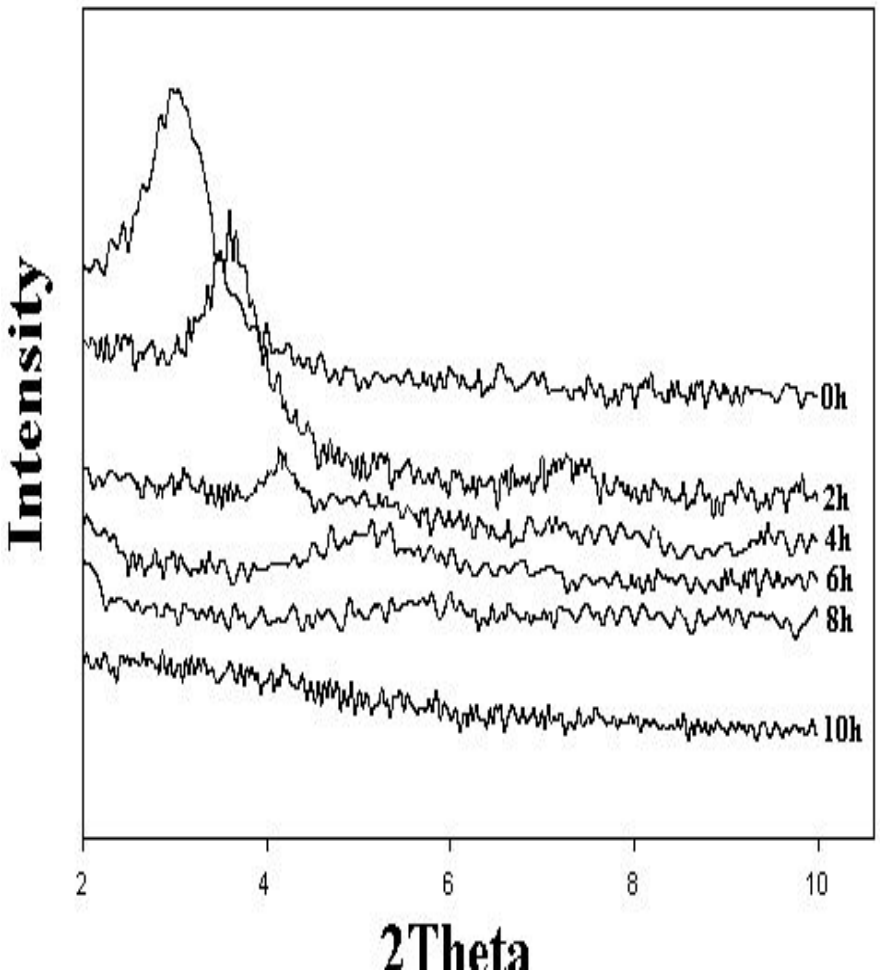


Fig. 28. XRD patterns of PHA 4 annealed at 290 ℃.

1. 3. 3. 중합 전구체의 flammability

중합 전구체들의 flammability는 Lyon 과 Walters에 의해서 개발된 PCFC로 측정하였다.[106,107] PCFC는 소량 합성된 시료들에 아주 적합한 flammability 시험기자재로써 수 mg 단위의 샘플 양으로 측정가능하며, 여기에서 얻어진 HRR(W/g)값들은 측정된 산소 소모량으로부터 계산되었다. 고분자 재료의 flammability를 평가하는데 중요한 인자인 heat release capacty(HR capacity, J/gK)는 최대 HRR(W/g)를 가열속도로 나누어서 계산된 것이며, total heat release (total HR, KJ/g)는 HRR대 시간을 직접 적분하여 얻은 단위 질량당 연소가스들의 전체 연소열을 의미한다. Char 수득률과 60 wt% 중량손실온도는 TGA 결과에서 얻었다.

Table 1. 10에 PCFC로부터 얻은 각 중합 전구체들의 결과들과 함께 상업화된 고분자 재료들의 인용한 결과들을 실었다. 결과에 의하면 PHA 1은 앞의 TGA 결과에서도 보여준 바와 같이 중합 전구체들 중 가장 낮은 flammability를 보여 주었다. 각 중합 전구체들의 HR capacity를 비교해보면 PHA 2는 221 J/gK를 보였다. 이 값은 PHA 1(53 J/gK)의 약 4배에 해당되는 값으로서 MPEG 사슬들이 용해도의 향상에는 긍정적인 효과를 보였으나 가연성을 증대시키는 역할을 하고 있음을 보여 주었으며, 중합 전구체들 중 MPEG 사슬 길이가 가장 긴 PHA 8(Mn=1100)의 경우는 328 J/gK로 PHA 2보다 약 100 J/gK가 증가함을 보였다. 공중합체의 경우도 PHA 3의 경우는 146 J/gK를, PHA 9의 경우는 215 J/gK를 보여 단독 중합체와 같이 MPEG의 길이의 증가에 따라 가연성이 증가함을 보였다. Total HR에서도 6.3～15.8 kJ/g의 범위를 보였으며 위와 같은 경향성들을 보여 주었다. 그러나 공중합체들의 경우 dimethylphenoxy 팬던트 그룹의 영향으로 단독 중합체들보다 낮은 flammability를 보여 주었다. 이들 중합 전구체들의 값을 Table 1. 10에 인용된 상업용 고분자 재료들과 비교해보면 PHA 1을 제외한 모든 중합체들이 긴 지방족사슬인 MPEG 단위를 가지고 있음에도 PE보다는 HR capacity가 거의 1/5 수준을 보였고, 고내열성 고분자인 Kevlar나 PEEK 수준의 값들과 비슷한 수준을 보여 본질적으로 낮은 PHA의 flammability를 보여 주었다.[110] Fig. 1. 29에는 단독 중합 전구체들에 대한 HRR

대 시간을 plot해 놓은 것으로서 PHA 1이 중합체들 중 연소를 시작하는데 가장 많은 시간(375 s)을, PHA 8이 가장 적은 시간(220 s)을 필요로 하였음을 보였다. MPEG 사슬들이 가장 긴 PHA 8이 가장 높은 HRR를 PHA 1이 가장 낮은 HRR 값을 보였다. Fig. 1. 30에는 공중합 전구체들에 대한 HRR대 시간을 plot 한 것으로써 이 역시 MPEG 사슬들이 긴 PHA 9의 HRR이 가장 높고 PHA 3이 가장 낮은 HRR 값을 보임을 확인할 수 있었다.

Table 1. 10. Flammability of the polymer precursors

PHAs	HR capacity(J/gK)	Total HR(KJ/g)
PHA 1	53	6.3
PHA 2	221	12.2
PHA 4	253	13.2
PHA 6	287	15.0
PHA 8	328	15.8
PHA 3	146	8.2
PHA 5	197	10
PHA 7	203	12.2
PHA 9	215	12.6
PE[b]	1558	40.0
PC[b]	382	19.0
KEVLAR[b]	292	15.0
PEEK[b]	163	13.0
PI[b]	29	9.0

[b] The values of literature[110)]

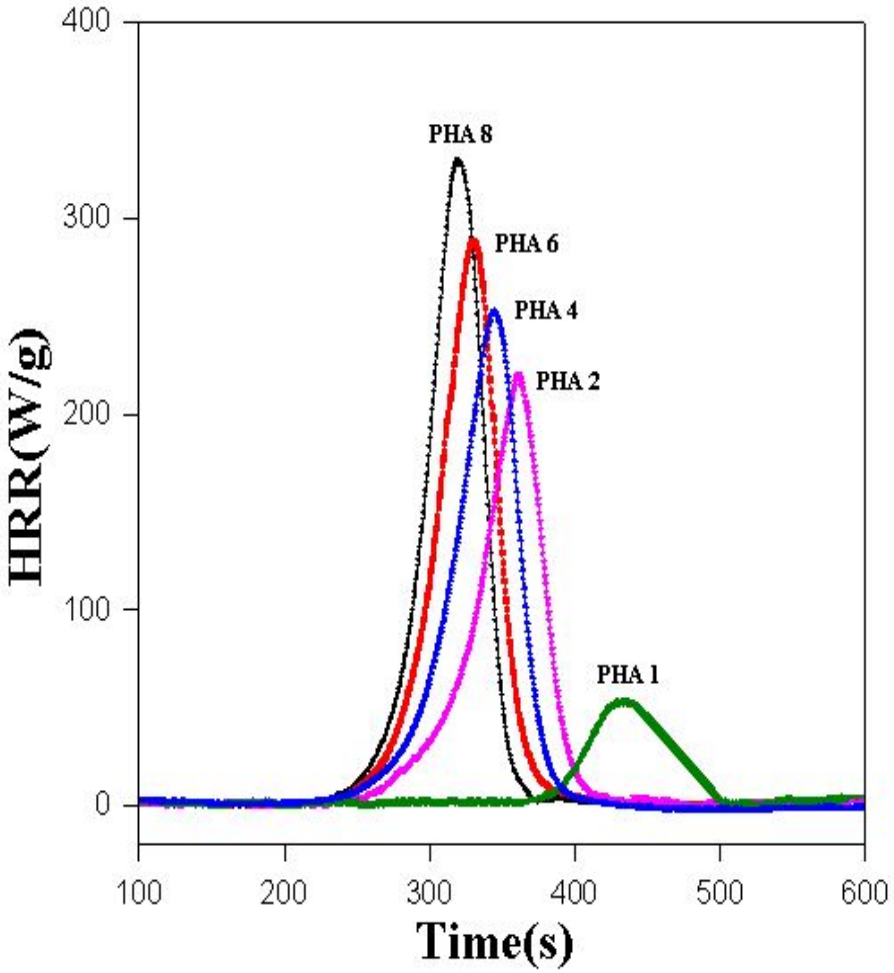


Fig. 1. 29. Heat release rate curves for the homopolymers, PHA 1, 2, 4, 6, and 8.

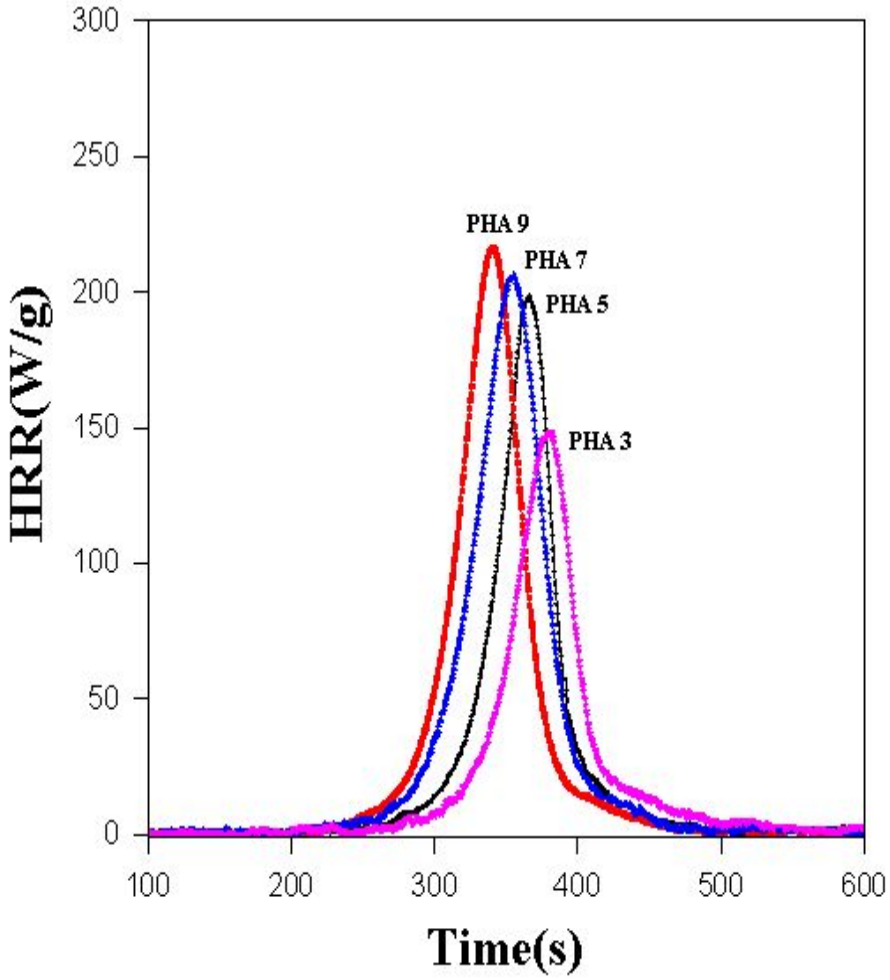


Fig. 1. 30. Heat release rate curves for the homopolymers, PHA 3, 5, 7, and 9.

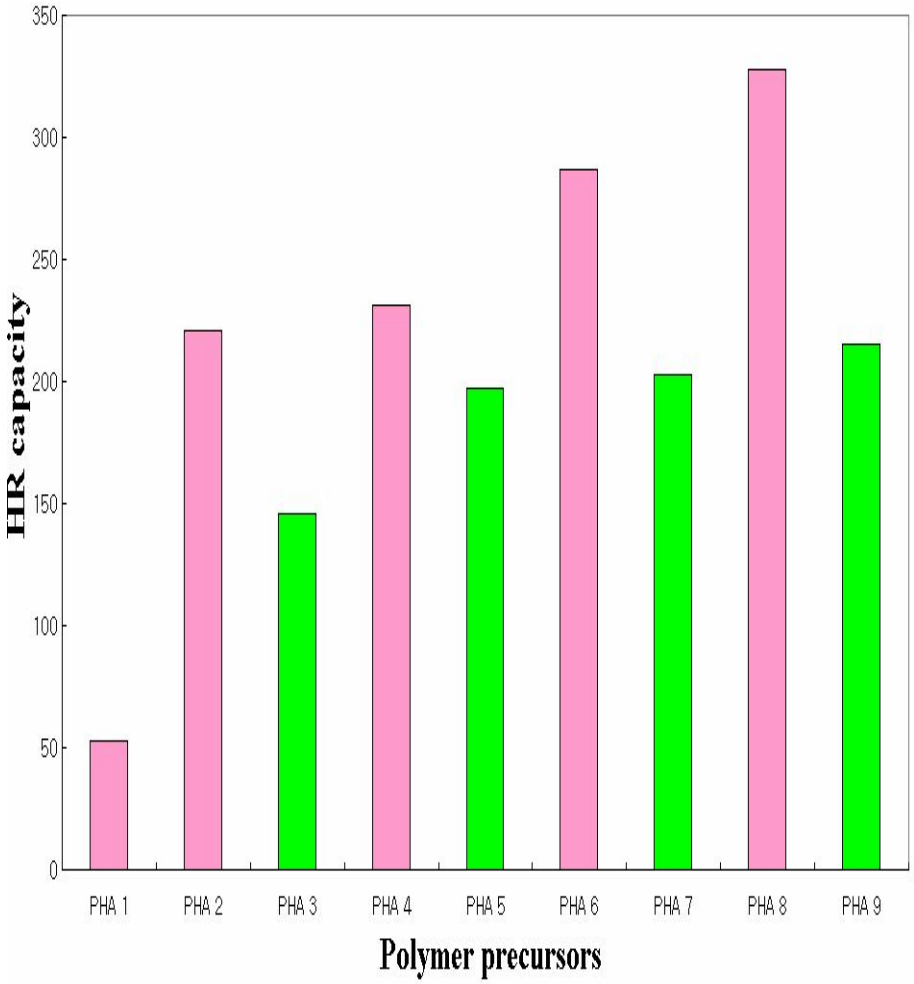


Fig. 1. 31. Heat release rate curves for polymer precursors.

Table 1. 11에 290 ℃의 열처리 오븐에서 각 시간별로 열처리된 PHA 4 샘플들의 PCFC 실험결과 데이터들을 실었다. 앞에서 언급한 바와 같이 열처리하지 않은 샘플의 경우 HR capacity가 253 J/gK이고, 2시간 열처리한 경우 HR capacity가 205 J/gK을 보여 원래의 값보다 약 50 J/gK의 낮은 값을 보였으며, 6시간의 경우는 125 J/gK, 10시간의 경우는 42 J/gK 로 열처리 전보다 약 83%정도 크게 감소된 값을 보여주었다. 이처럼 열처리 시간 증가에 따라 flammability가 낮아짐을 보여주었고, 앞에서 언급한 열처리 샘플들의 TGA 결과와도 같은 경향성을 보여주었다. Table 1. 12에서 보여준 바와 같이 MPEG 사슬들의 증가와 함께 중합체들의 flammability가 증가된 것과는 반대로 열처리 시간에 따라 flammability가 낮아지는 것을 보인 것은 FT-IR 과 X-ray 회절 분석 실험결과에서 설명한 바와 같이 MPEG 사슬들이 열처리 과정중에 중합체에서 이탈되었기 때문으로 생각된다.

Table 1. 11. Flammability of PHA 4 annealed at 290 ℃

Annealing time	HR capacity[a](J/gK)	Total HR[a](KJ/g)
0 hr	253	13.9
2 hr	205	9.2
4 hr	160	8.9
6 hr	125	8.0
8 hr	71	3.8
10 hr	42	2.2

[a] PCFC results

1. 3. 4. 중합 전구체의 kinetics

본 연구에서는 Ozawa 방법[99~102](식 1)을 이용하여 중합 및 공중합 전구체의 분해 활성화 에너지를 구하기 위해 TGA 실험을 하였다. Fig. 1. 32에 각각의 승온속도에 따른 PHA 5의 TGA 열곡선들을 나타내었는데, 이 그림으로부터 각각의 승온속도에서 중합체가 완전히 분해되기 전까지의 전환율에 대한 값들을 log β를 y축으로, 1/T을 x축으로 plot하여 그린 그래프를 Fig. 1. 33에 나타내었다. 이 그림으로부터 각각의 전환율에 따른 기울기 값들을 계산할 수 있는데, 전환율 0.1%인 경우 기울기는 -8719.1이고, 이 값을 식 (2)에 대입하여 158.7 kJ/mol의 활성화 에너지 값을 최종적으로 계산할 수 있었다. 이렇게 계산한 각각의 전환율에 따른 중합 및 공중합 전구체의 분해 활성화 에너지 값을 Table 1. 12에 나타내었다.

$$\log\beta = A' - 0.4567\frac{Ea}{R}\frac{1}{T} \quad \cdots\cdots\cdots (1)$$

T : 절대온도

A : 빈도인자(min^{-1})

R : 기체상수(8.314 J/mol·K)

E : 활성화 에너지(KJ/mol)

W : 시료무게

C : 전환율

β : 승온속도(dT/dt)

$$\text{기울기} = -0.4567\frac{Ea}{R}$$

$$Ea = -\text{기울기}\frac{R}{0.4567} \quad \cdots\cdots\cdots (2)$$

Table 1. 12와 Fig. 1. 32, 33에서 중합 및 공중합 전구체들의 활성화 에너지는 각각의 전환율에 따라 129.3~346.3 kJ/mol 범위내의 값을 갖는다는 것을 볼 수 있다.

먼저 중합 전구체인 PHA 1의 전환율에 따른 활성화 에너지를 살펴보면 분해초기의 0.1% 전환율에서는 열적 고리화 현상에 의한 물과 중합 전구체의 팬던트인 phenoxy 그룹중 결합에너지가 약한 일부분들이 분해되어 266.1 kJ/mol의 값을 보인 것으로 생각된다. 그리고, 0.2%의 전환율에서는 346.3 kJ/mol의 가장 높은 분해 활성화 에너지를 보였는데 이는 dimethylphenoxy 그룹 부분이 분해되면서 많은 활성화 에너지가 필요하기 때문이라고 생각된다.

또 다른 중합 전구체인 PHA 2, 4, 6, 8은 전환율이 낮은 0.1%일 때 PHA 2가 190.5, PHA 4가 143.1, PHA 6이 139.0, PHA 8이 138.2 kJ/mol로써 비교적 낮은 활성화 에너지를 가지나 전환율이 증가함에 따라 점차 활성화 에너지가 증가하여 0.5%의 경우 235.1, 190.0, 173.7, 165.3 kJ/mol의 값으로 각각 44.6, 46.9, 34.7, 27.1 kJ/mol의 값이 증가하였음을 확인하였다. 낮은 전환율에서 낮은 활성화 에너지를 보이는 것은 결합 에너지가 약한 지방족 사슬들이 분해되기 때문이며 전환율이 증가할수록 결합 에너지가 강한 사슬들이 점차 분해되기 때문에 활성화 에너지가 증가하는 것으로 생각된다. 또한 공중합 전구체인 PHA 3, 5, 7, 9의 경우 역시 단독중합체와 동일한 결과를 나타남을 확인할 수 있었다. Kim 등[58]은 Nylon-6의 분해 활성화 에너지가 전환율에 따라 129～434 kJ/mol 범위를 보였고, 전환율 증가에 따라 활성화 에너지가 증가하는 이유로 반응초기에는 비교적 결합에너지가 약한 부분에서 탄화수소 화합물이 분해되고, 시간이 지남에 따라 점진적으로 주사슬이 분해되기 때문이라고 하였다.

중합 전구체인 PHA 2와 공중합 전구체인 PHA 3의 분해 활성화 에너지를 보면 PHA 2의 경우 전환율에 따라 170.4, 192.3, 195.0, 196.9, 198.3, 225.0 kJ/mol의 값을 가지고 PHA 3은 190.5, 208.4, 210.6, 212.3, 225.1, 235.1 kJ/mol의 값으로서 공중합 전구체인 PHA 3의 값이 10.1～26.8 kJ/mol 정도 높음을 알 수 있었다. 이러한 이유는 공중합 전구체의 phenoxy 그룹의 존재로 인한 높은 열안정성 때문이라고 사료된다.

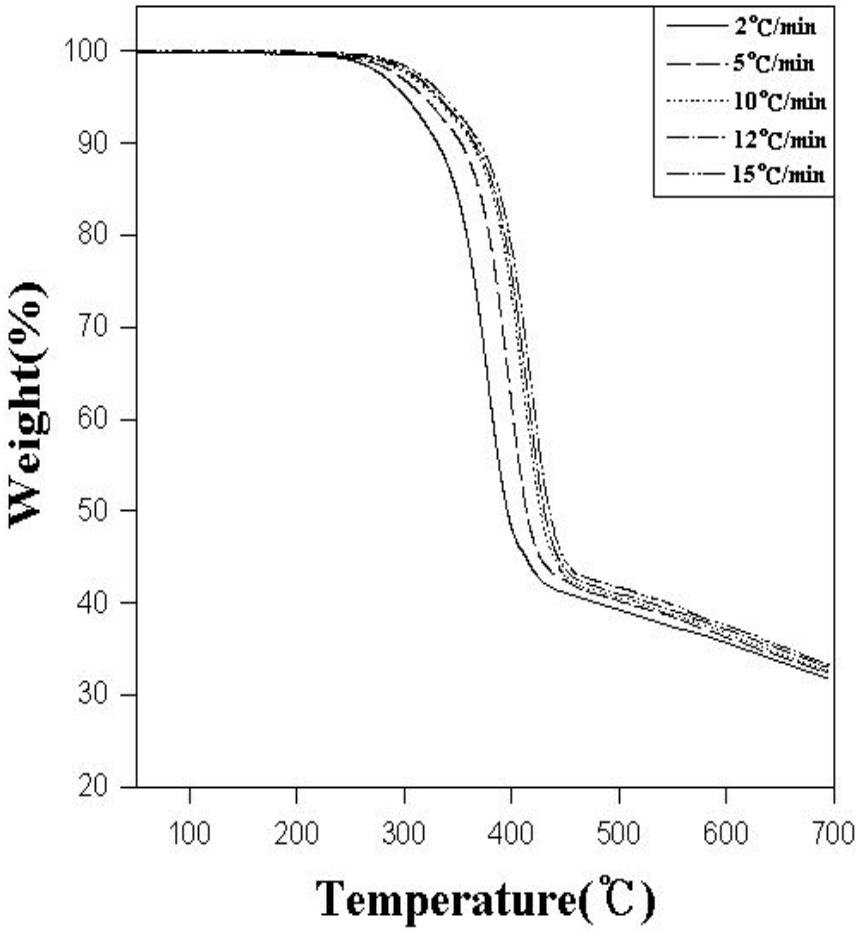


Fig. 1. 32. TGA thermograms of PHA 5 at different heating rate.

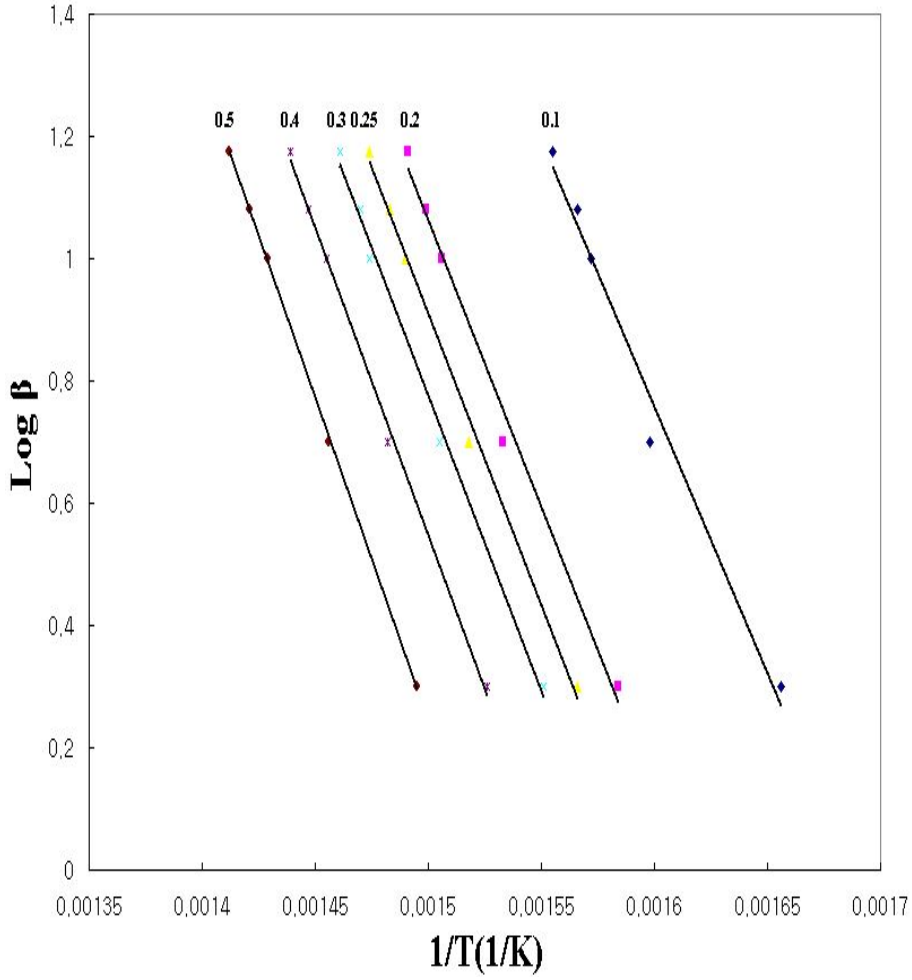


Fig. 1. 33. Plot of log β vs. 1/T of PHA 5 with different conversion(%) rate : 0.5, 0.4, 0.3, 0.25, 0.2, and 0.1.

Table 1. 12. Degradation activation energy of PBO precursors[a]

Polymers \ α(%)	Activation energy(kJ/mol)					
	0.1	0.2	0.25	0.3	0.4	0.5
PHA 1	266.1	346.3	255.1	183.7	94.3	-
PHA 2	170.4	192.3	195.0	196.9	198.3	225.0
PHA 4	143.1	158.0	163.0	170.0	179.0	190.0
PHA 6	139.0	151.6	155.5	165.1	166.9	173.7
PHA 8	129.3	149.1	154.8	158.8	162.5	165.3
PHA 3	190.5	208.4	210.6	212.3	225.1	235.1
PHA 5	158.7	170.5	173.3	175.4	188.6	197.6
PHA 7	143.9	164.3	171.9	177.9	185.4	191.6
PHA 9	138.2	151.1	170.9	174.3	182.0	185.6

[a] calculated by Ozawa equation

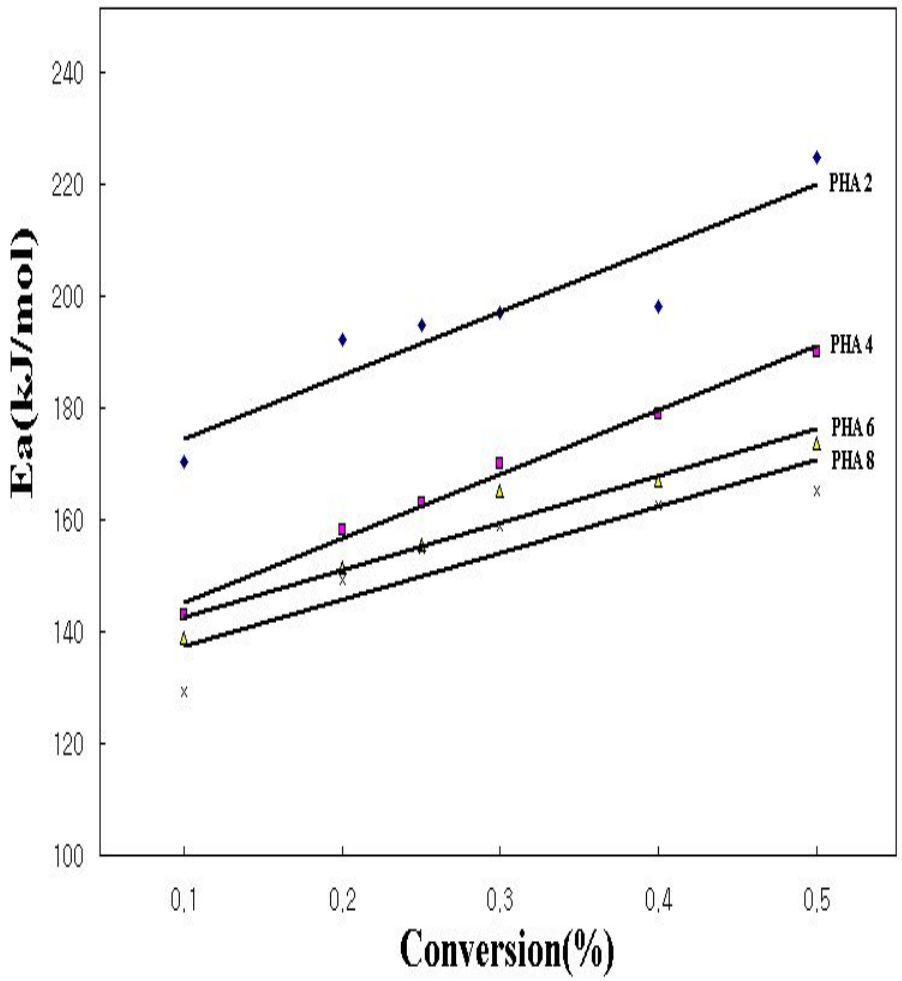


Fig. 1. 34. Calculated activation energy at different conversions for PHA 2, 4, 6, 8.

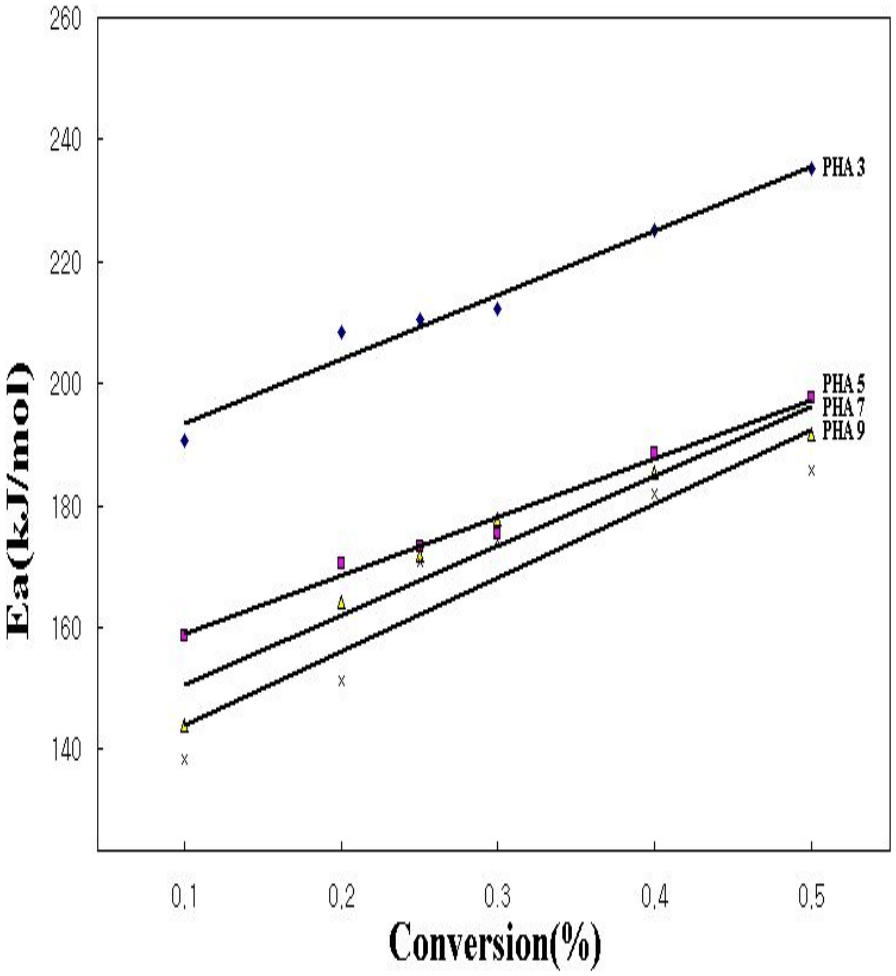
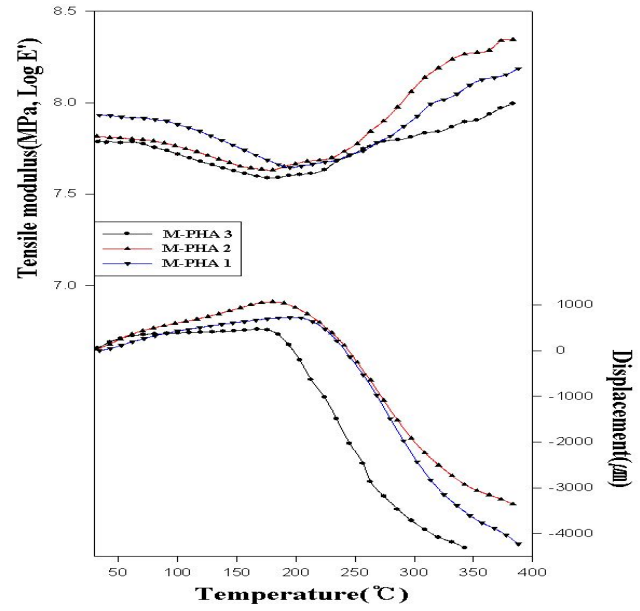


Fig. 1. 35. Calculated activation energy at different conversions for PHA 3, 5, 7, 9.

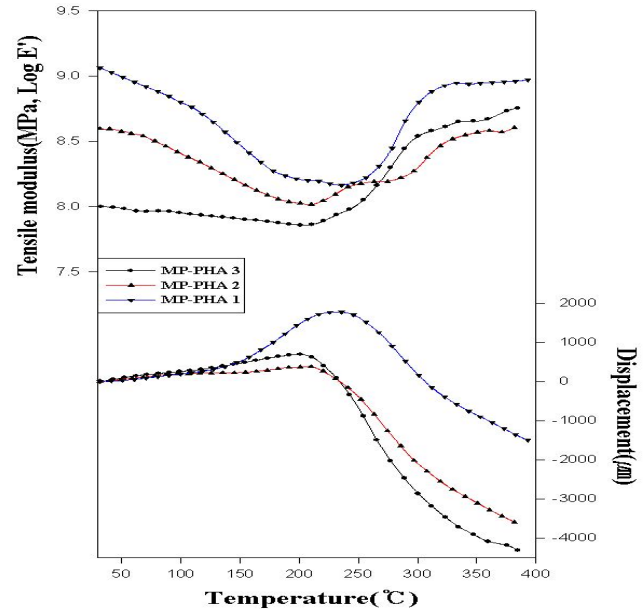
1. 3. 5. 중합 전구체의 동역학적 특성

각 중합 전구체의 동역학적 성질을 조사하기 위해서 DMTA를 사용하여 중합 전구체들 필름의 인장 모듈러스(E')와 displacement를 측정하여 Fig. 1. 35에 나타내었다. Fig. 1. 34. (A)에서 중합 전구체들의 초기 인장 모듈러스 값을 보면 PHA 2이 $10^{7.93}$, PHA 4는 $10^{7.81}$, PHA 6은 $10^{7.77}$ MPa이고, PHA 3은 $10^{9.06}$, PHA 5는 $10^{8.64}$, PHA 7은 $10^{8.01}$ MPa로 PHA의 곁사슬인 MPEG의 길이가 증가하면서 인장 모듈러스가 점차 감소함을 알 수 있다. 이러한 현상은 내부 가소제로서 작용하는 MPEG 길이가 길어지면 가소화 정도가 증가하면서 기계적 성질이 감소하기 때문이라고 생각된다. 그리고 공중합 전구체의 초기 모듈러스 값이 중합 전구체의 값보다 더 높은 값을 보이는 이유는 역시 앞에서 활성화 에너지에서 언급한 바와 같이 공중합 전구체의 경우에는 dimethylphenoxy 그룹이 존재하기 때문이라고 생각된다.

Fig. 1. 34. (A)에서 단독 중합체인 PHA의 인장 모듈러스는 온도를 올림에 따라 열적 고리화 현상이 일어나기 전의 온도까지 계속 감소함을 보이다가 열적 고리화 현상이 시작하는 온도(PHA 2=194 ℃, PHA 4=180 ℃, PHA 6=176 ℃)부터 다시 상승함을 보이고, 완전히 PBO로 전환된 300 ℃이후에는 모듈러스가 초기 모듈러스보다 더 상승함을 보인다. 이 결과로 보아 열적 고리화 반응으로 인해 생성된 PBO는 PHA보다 강직성을 가져 모듈러스 값이 더 높아진 것을 알 수 있었다. 반면에 이들 중합체의 displacement는 인장 모듈러스와는 반대로 열적 고리화 현상이 일어나기 전의 온도까지 계속 늘어나다가 각각의 열적 고리화 반응이 시작되는 온도(PHA 2 = 194 ℃, PHA 4 = 180 ℃, PHA 6 = 176 ℃)이후 감소함을 보이는데, 이러한 현상은 중합 전구체인 PHA가 열적 고리화 반응으로 인해 물이 빠져 나가면서 필름이 수축하기 때문이라고 생각된다. 또한, Fig. 1. 34. (B)에서 보는 바와 같이 공중합 전구체들 역시 중합 전구체와 비슷한 경향성을 보임을 확인할 수 있었다. 또한, 중합 및 공중합 전구체들의 열적 고리화 반응이 시작되는 온도가 MPEG 사슬길이가 증가할수록 점차 감소함을 보이는데, 이러한 현상 역시 중합 전구체의 팬던트인 MPEG의 영향이라고 사료된다.



(A)



(B)

Fig. 1. 36. Tensile modulus and displacement of PBO precursors at 1Hz. (A) PHA 2, 4, 6, and (B) PHA 3, 5, 7.

1. 4. 결　론

PBO의 전구체인 PHA에 MPEG와 dimethylphenoxy 팬던트 그룹을 도입하여 중합 전구체들을 합성하였다. 합성된 중합 전구체의 고유점도는 0.51～2.31의 값을 나타내었고, 이들 중합 전구체들은 열적 고리화 반응에 의해 폴리벤즈옥사졸(polybenzoxazoles, PBOs)로 완전히 전환된다는 것을 확인할 수 있었다.

MPEG 단위를 팬던트 그룹으로 가진 중합 전구체들은 DMAc, DMF, DMSO, NMP 등의 용매에 잘 용해되었고 특히 분자량이 1100인 MPEG를 가진 PHA 8의 경우 알코올과 물에도 용해되거나 일부분 용해되었다. 그러나 PHA가 열적 고리화 반응으로 인해 PBO로 완전히 전환되면 황산에만 일부분 용해될 뿐 다른 어떠한 용매에도 용해되지 않았다.

PHA에서 PBO로의 고리화 반응에 해당하는 흡열 피크들이 280～328 ℃의 영역에서 관찰되었다. 중합 및 공중합 전구체들의 5% 중량손실온도는 MPEG의 분자량 증가와 함께 감소하였고, 최대분해온도는 공기 중에서 276～397 ℃, 질소 하에서는 396～482 ℃범위를 보였다.

중합 전구체들의 HR capacity는 53～328 J/gk의 값을 보이며 MPEG의 사슬길이가 증가함에 따라 높은 flammability를 보여 주었다. 290 ℃에서 열처리된 PHA 4의 경우 열처리 시간에 따라서 HR capacity 값들은 253에서 42 J/gK로 감소하였고, 60% 중량감소 온도는 408에서 856 ℃ 로 증가함을 보였다.

중합 전구체들의 활성화 에너지는 전환율에 따라 129.3～235.1 KJ/mol의 값을 가지며 전환율이 증가함에 따라 활성화 에너지가 증가하였고, 인장 모듈러스는 MPEG의 사슬길이가 증가함에 따라 감소하였으며, PBO로 전환된 300 ℃ 이후에는 초기 모듈러스보다 더 상승함을 보였다.

제 2 장 PHA와 PAA 블렌드 제조 및 나노복합체

2. 1. 실 험

2. 1. 1. 시약 및 기기

1) 시 약

PAA(I.V.=2.13 dℓ/g, 10 wt% in DMAc solution)는 본 연구실에서 합성하여 사용하였다. Poly(ethylene glycol)methyl ether(MPEG, Mn=350), p-toluenesulfonyl chloride, diethyl 2,5-dihydroxyterephthalate는 Aldrich사 제품을, 2,6-dimethylphenol, potassium t-butoxide, dimethyl-2-nitroterephthalate 등은 ACROS사 제품을, 3,3′-dihydroxybenzidine은 TCI사 제품을 정제없이 그대로 사용하였다. N,N'-dimethylformamide(DMF)와 N,N'-dimethylacetamide(DMAc)는 건조된 $MgSO_4$를 넣고 24시간 동안 교반시킨 후 감압 증류하여 사용하였으며 thionyl chloride는 triphenyl phosphite와 2시간 동안 환류시킨 후 증류하여 사용하였다. 그리고, triethylamine은 CaH_2를 넣고 12시간 동안 환류시킨 후 증류하여 사용하였다.

점토(clay)는 Na^+로 치환된 MMT로서 상품명이 Kunipia F(Kuminine Ind. Co.)이며, 양이온 교환능은 100 g당 119 meq이었다. 그리고 dodecylamine은 Aldrich사 제품을 그대로 사용하였고, HCl은 동양화학 제품을 그대로 사용하였다.

2) 기 기

본 연구의 실험과 특성조사를 위해 사용된 기기는 다음과 같다.

FT-IR spectrometer : Shidmazu 8601PC

^{1}H-NMR spectrometer : JEOL JNM-LA300

DSC : TA Co. DSC 2010

TGA : TA Co.TGA 2050

UTM : Shimadzu

SEM : Hitach S-4700

LOI tester : Atlas

TEM : EM 912 OMEGA, CARL ZEISS

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

2. 1. 2. 단위체 합성

본 연구에서 사용된 단위체들의 합성은 앞 1장의 단위체 합성방법과 동일하다.[10 3~105)]

2. 1. 3. 중합 전구체의 합성

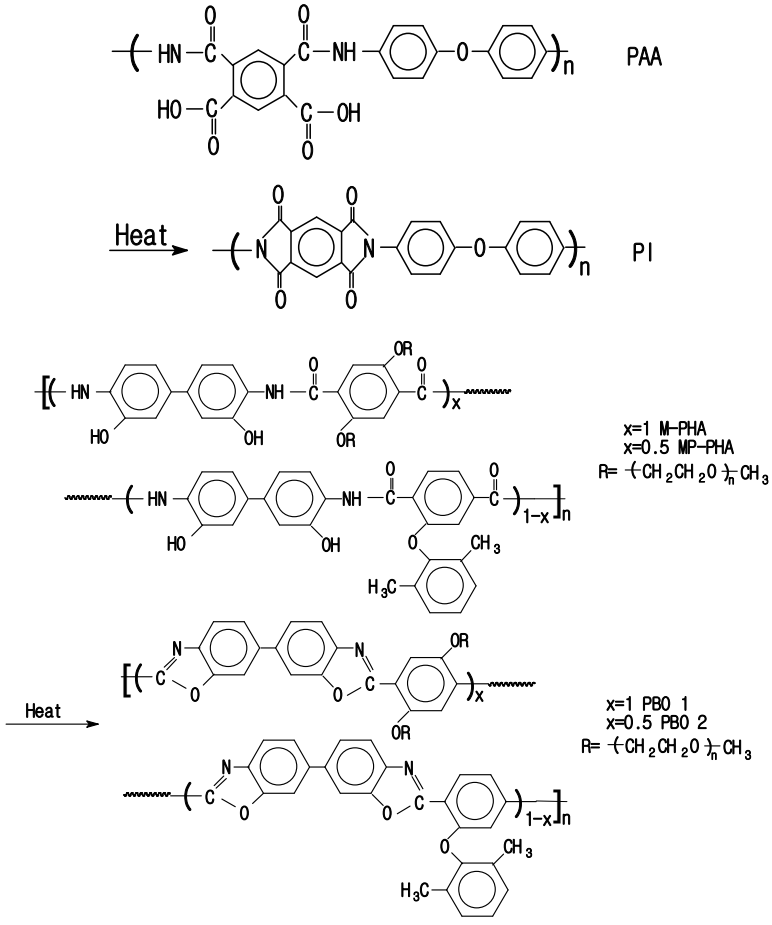
본 연구에서 사용된 PBO 중합 전구체들은 2,5-bis[ω-methoxy-poly (ethyleneglycol)] terephthaloyl chloride(Mn=350) 혹은 2-(2,6-dimethylphenoxy)terephthaloyl chloride와 3,3′-dihydroxybenzidine을 저온 용액 축중합 방법(앞 1장의 중합 전구체 합성과 동일한 방법)에 의해서 반응시켜 중합하였다.

중합 전구체들중 MPEG만을 팬던트로 갖는 중합 전구체의 경우 M-PHA라 명하였으며, MPEG와 dimethylphenoxy 그룹의 단위체 몰비가 0.5/0.5인 공중합 전구체는 MP-PHA라 명하였다. 그리고, PAA가 열적 고리화 반응 후를 PI, M-PHA는 PBO 1, MP-PHA은 PBO 2라고 명하였고, 각각 Scheme 2. 1에 나타내었다.

2. 1. 4. 유기화 점토 합성

Na^+-MMT 2 g을 130 mL의 탈 이온수에 넣고 80 ℃에서 1시간 동안 격렬하게 저어준다. 한편으로 1 mL의 HCl을 50 mL의 탈 이온수에 넣은 후, 여기에 dodecyl-amine 0.8 g을 넣고 잘 섞으면서 용액을 80 ℃로 유지한다. 이미 준비된 Na^+-MMT 용액에 dodecylamine 용액을 넣어 격렬하게 저어주면서 1시간 동안 반응시킨다. 합

성된 유기화 점토(dodecyl ammonium-montmorillonite: C12-MMT)를 거른 후에, 물 에탄올, 물의 순서로 수회 세척한 후 미반응 Cl 이온이 있는지 0.1 M $AgNO_3$ 용액으로 확인한 후 침전물을 걸러서 진공 건조기에 넣어 실온에서 24시간 동안 건조시켜 유기화 점토를 얻었다. 이렇게 얻어진 유기화 점토의 층간거리는 XRD를 이용하여 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 2. 1과 Table. 2. 1에 나타내었다. 또한, 유기화 점토의 열적특성은 TGA를 사용하여 측정하였으며 Fig. 2. 2와 Table. 2. 2에 나타내었다.



Scheme 2. 1

Table. 2. 1. XRD results of kunipia F, organoclay

	2Θ	*d*-spacing(Å)
kunipia F	7.4	11.93
organoclay	5.1	17.31

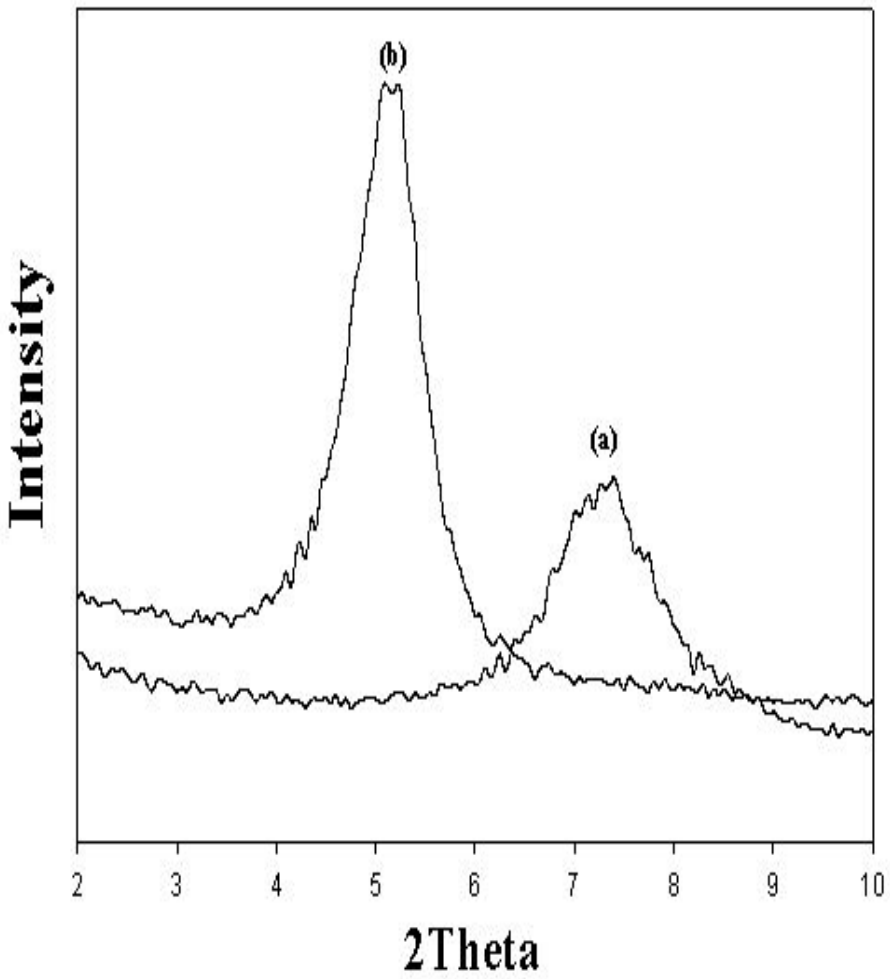


Fig. 2. 1. X-ray pattern of (a) Kunipia F, and (b) organoclay.

Table. 2. 2. TGA results of kunipia F and organoclay

	T_d[a](℃)	residue[b](%)
kunipia F	753	94.4
organoclay	298	78.2

[a] : 5 % weight loss temperature

[b] : weight percent of residue at 900℃

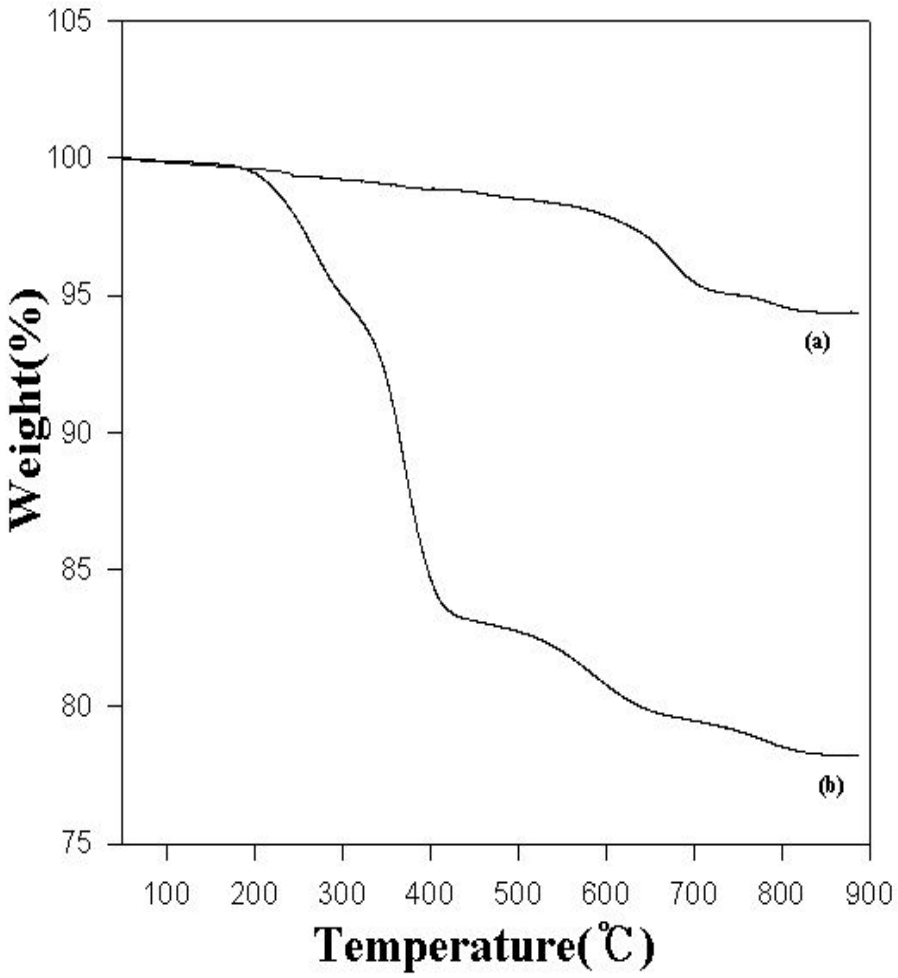


Fig. 2. 2. TGA thermograms of (a) Kunifia F, and (b) organoclay.

2. 1. 5. 블렌드 제조 및 특성조사

중합 전구체들을 각각 PAA/M-PHA(MP-PHA)=9/1, 8/2, 7/3, 6/4, 5/5 wt%의 조성으로 블렌드하였으며, 그 중 PAA/M-PHA=5/5의 블렌드 방법은 다음과 같다.

PAA 1 g과 M-PHA 0.1 g을 반응기에 넣은 후 DMAc 3.9 g을 넣어 전체적으로 DMAC 용액에서 5 wt% 농도로 만든 후 24시간 동안 상온에서 기계식 교반기를 이용하여 격렬하게 교반시켰다. 그 후 이 용액을 유리판에 부어 건조기 80 ℃에서 5시간동안 건조시켜 DMAc를 제거한 후 진공 건조기 80 ℃에서 12시간 동안 건조시켜 진한 갈색의 필름을 제조하였다.

본 연구에서 합성된 중합 또는 공중합 전구체들의 고유점도는 ubbelohode 점도계를 사용하여 항온조 35 ℃에서 측정하였으며, 이때 용액의 농도는 DMAc 용액에서 0.1 g/dL로 하였다. 블렌드들의 열적특성을 조사하기 위하여 질소 분위기하에서 TA사의 DSC(DSC 2010)을 이용하여 승온속도는 10 ℃/min으로 하여 30～450 ℃까지 측정하였으며, 중량감소 및 잔유량을 조사하기 위해 TA사의 TGA(TGA 2050)를 이용하여 질소 분위기하에서 승온속도는 10 ℃/min으로 50～900 ℃까지 실험을 하였다.

블렌드들의 기계적 성질들을 조사하기 위하여 UTM(Shimdzu)을 이용하여 5 mm/min으로 시편당 7개씩 측정하여 인장강도, 초기 탄성율, 그리고 신장율의 값을 구하였다. 블렌드의 몰폴로지는 블렌드의 파단면을 관찰하기 위해서 액체질소 중에 넣어 충분히 열적 평형이 일어나도록 방치한 후 파단하여 얻은 절단면의 표면을 gold sputtering 시킨 후 Hitachi S-4700 SEM을 이용하여 관찰하였다.

2. 1. 6. 블렌드의 나노복합체 제조 및 특성조사

본 연구에서는 PAA, M-PHA, 그리고 유기화 점토의 나노복합체를 제조하였고 그 제조방법은 다음과 같다.

먼저, PAA와 M-PHA를 8/2의 조성으로 반응기에 넣고 여기에 DMAc를 첨가하여

24시간 동안 상온에서 기계식 교반기를 이용하여 격렬하게 교반시켰다. 그리고, 또 다른 반응기에 합성된 유기화 점토(1, 2, 3, 4 wt%)를 DMAc에 잘 분산시킨 후 이미 블렌드된 PAA/M-PHA=8/2를 넣어 1시간 동안 격렬하게 섞는다. 그리고 섞은 용액을 유리판에 도포시킨 후, 80 ℃의 건조기에서 1시간 동안 건조시켜 용매(DMAc)를 제거한 후 초음파 세척기를 이용하여 에탄올로 수회 세척하고 100 ℃의 진공오븐에서 12시간 건조시켰다. Fig. 2. 3에 나노복합체의 제조 방법을 나타내었다.

얻어진 진한 갈색의 나노복합체의 필름들은 용매제거와 PAA의 열적 고리화를 위해 오븐을 이용하여 아르곤 가스하에서 80℃에서 1시간, 150 ℃에서 1시간, 그리고 200 ℃에서 1시간을 처리하여 총 세단계로 열처리 하였다.

나노복합체들의 열적 고리화 반응, 중량감소 및 char 생성량을 조사하기 위해 TA사의 TGA(TGA 2050)를 이용하여 질소 분위기하에서 승온속도는 10 ℃/min으로 50 ~900 ℃까지 실험을 하였다. 또한, 나노복합체의 층간 거리를 조사하기 위해 PANalytical사의 x-선 회절분석기(X´ Pert Pro)를 이용하여 35 KV, 20 mA로 Ni-filtered CuK radiation을 이용하였으며 2 ~ 10 °(2 Θ)까지 scan 하였다.

나노복합체의 모폴로지는 파단면을 관찰하기 위해서 액체질소중에 넣어 충분히 열적 평형이 일어나도록 방치한 후 파단하여 얻은 절단면의 표면을 gold sputtering 시킨 후 Hitachi S-4700 SEM을 이용하여 관찰하였다. 또, 나노복합체들의 nano-clay 분산정도를 조사하기 위하여 투과전자 현미경(TEM)을 이용하였고, 이 때 시료는 필름을 RMC CRX cryoultramicrotome을 이용하여 절단하여 제조하였다.

그리고 나노복합체의 난연성을 측정하기 위해 한계산소지수(limited oxigen index ; LOI)를 측정하였는데, 산소한계지수 측정용 시편은 0.02 mm(T) × 52mm (W) × 140 mm(L)로 하였고 ASTM D 2863 에 준하여 3회 반복 측정하여 평균값을 얻었다.

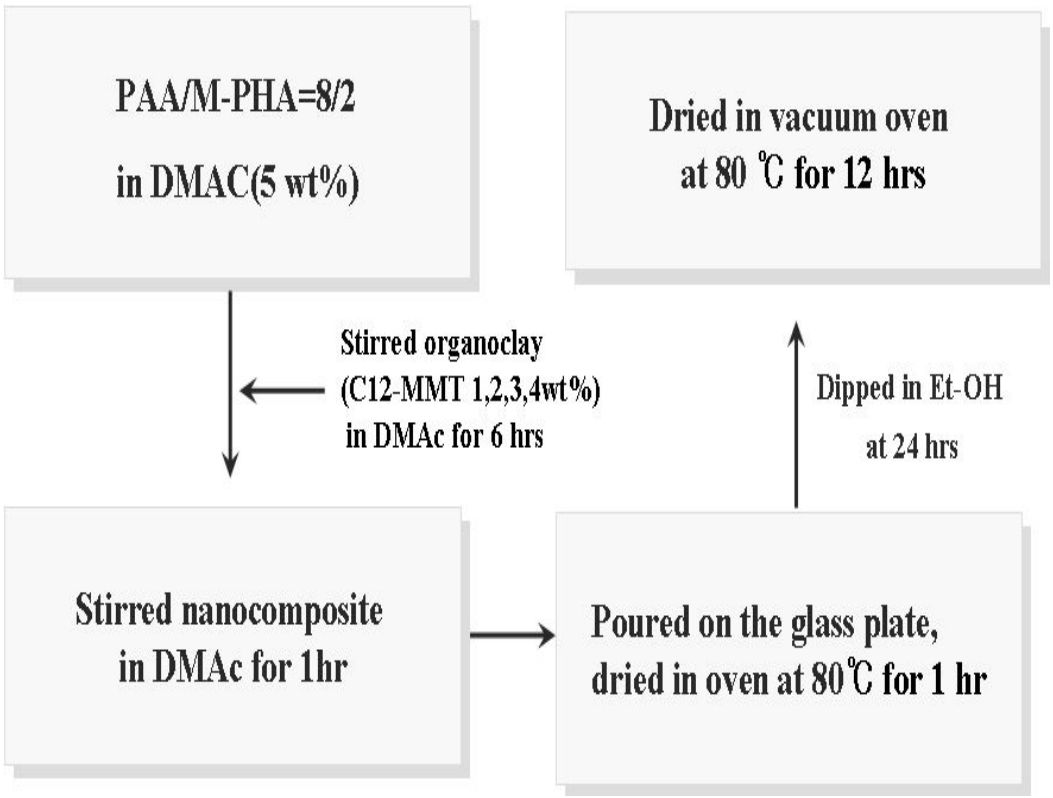


Fig. 2. 3. Schematic diagrams of nanocomposites.

2. 2. 결과 및 고찰

2. 2. 1. 중합 전구체 및 블렌드의 일반적 성질

본 연구에서 사용된 PAA와 M-PHA, MP-PHA의 고유점도 및 일반적인 특성을 Table 2. 3에 나타내었다. PAA와 중합 전구체들의 고유점도는 0.74～2.31의 값을 보였고, PAA와 M-PHA, MP-PHA는 모두 큰 흡열반응과 함께 열적 고리화 반응을 일으킨 후 각각 PI와 PBO로 전환되었다.[112,115] 열적 고리화 반응의 경로는 Scheme 2. 1에 나타내었다.

Table 2. 4에 중합 전구체 및 블렌드의 용매특성을 조사하여 나타내었다. 대부분의 PHA들은 분자 구조의 강직성때문에 용매특성이 좋지 않아 용해시키는데 어려움을 겪는다. 용해도 향상을 위해서 LiCl과 같은 염을 첨가하면 용해도가 향상되는 경우는 있으나, 염을 첨가하여 필름 등을 가공한 경우 이들을 제거해야 하는 공정상의 복잡함이 따른다. 따라서 많은 연구자들은 중합체의 용매특성을 향상시키기 위해서 중합체의 주사슬에 유연한 연결고리나, 혹은 벌키한 팬던트를 도입한다든가 아니면 중합체의 구조에 비선형단위체들을 도입하여 가공성을 높이고자 한다.[17,18,108] 본 연구에서 사용된 중합체들의 용매특성을 보면 중합 전구체에 팬던트로 도입된 유연한 oligo(oxy ethylene) 단위와 벌키한 dimethylphenoxy 그룹의 영향으로 polar한 DMAc, NMP, DMSO, DMF 등과 같은 aprotic 용매에 실온에서 잘 용해되었다. 또한, dimethylphenoxy 팬던트를 갖는 단량체와의 공중합체인 MP-PHA 역시 LiCl 첨가없이 aprotic 용매에 잘 용해되었는데 앞 실험편에서 설명되었지만 각각 공중합체의 합성시 dimethylphenoxy를 갖는 단량체와의 몰비가 각각 0.5/0.5로 도입된 유연한 oligo(oxy ethylene) 팬던트의 영향으로 용해도가 향상된 것으로 생각된다. PAA 용해도 역시 이들 중합체들과 같은 경향성을 보여 주었으며, 이러한 중합체들의 용매특성의 영향으로 모든 블렌드들은 aprotic 용매에 잘 용해되었다. 중합체의 주사슬에 벌키한 팬던트 그룹들을 도입한 것은 자유부피를 얻어 사슬들의 패킹효율을 감소시키거나 고분자 사슬들간의 수소결합을 약화시켜 용해도를 증진시키기 위해서이다.[108]

Table 2. 3. General properties of the Polymer Precursors

polymer precursors	η_{inh} [a]	T_p [b](℃)	△H(J/g)
PAA	2.31	167	426
M-PHA	0.74	328	95
MP-PHA	1.06	297	180

[a] Inherent viscosity was measured at a concentration of 0.1g/dL in DMAc or DMAc/LiCl at 35℃, [b] Endothermic peak temperature in DSC thermograms

Table 2. 4. Solubility of polymer precursors and blends

Polymer blend	Solvent								
	DMAc	NMP	DMF	DMSO	TFA	$CHCl_3$	THF	m-cresol	H_2SO_4
PAA	○	○	○	○	△	×	×	×	○
M-PHA	○	○	○	○	△	×	×	×	○
MP-PHA	○	○	○	○	△	×	×	×	○
PAA/M-PHA=9/1	○	○	○	○	△	×	×	×	○
PAA/M-PHA=8/2	○	○	○	○	△	×	×	×	○
PAA/M-PHA=7/3	○	○	○	○	△	×	×	×	○
PAA/M-PHA=6/4	○	○	○	○	△	×	×	×	○
PAA/M-PHA=5/5	○	○	○	○	△	×	×	×	○
PAA/MP-PHA=9/1	○	○	○	○	△	×	×	×	○
PAA/MP-PHA=8/2	○	○	○	○	△	×	×	×	○
PAA/MP-PHA=7/3	○	○	○	○	△	×	×	×	○
PAA/MP-PHA=6/4	○	○	○	○	△	×	×	×	○
PAA/MP-PHA=5/5	○	○	○	○	△	×	×	×	○

○ : soluble, △ : partially soluble, × : insoluble

DMAc : N,N-dimethylacetamide, NMP : N-methyl-2-pyrrolidone, DMF : N,N-dimethylformamide, DMSO : dimethylsulfoxide, THF : tetrahydrofuran, TFA : trifluoroacetic acid

2. 2. 2. 블렌드의 열적특성

Fig. 2. 4에 PAA/M-PHA의 블렌드들에 대한 DSC 열곡선을 나타내었다. 순수한 PAA의 경우 흡열피크가 약 125 ℃에서부터 260 ℃까지, M-PHA의 경우 301 ℃에서 345 ℃까지의 흡열피크들을 보였는데, 이 흡열피크들은 용융피크가 아닌 열적 고리화 현상에 의해 나타나는 피크로서 고리화 반응이 일어난 후에는 완전히 사라짐을 알 수 있었다.[112] 특히 PAA의 경우 큰 흡열 곡선을 보여 주었는데, 일반적으로 중합할 때 사용하였던 용매인 DMAc가 일부 폴리머와 complex를 이루거나 혹은 제거되지 않아 가열할 때 증발되면서 이 피크와 같이 중첩되어 나오는 것으로 알려져 있다. 또한, 이들 그림에서 보인 바와 같이, 블렌드 계에서 두 상간의 miscibility에 대한 정보를 알 수 있는 유리전이온도는 전혀 보이지를 않았으며 단지, PAA와 M-PHA의 열적 고리화반응 흡열 피크의 꼭지점 온도는 각각 159 ℃와 328 ℃를 보였고, PAA/M-PHA 블렌드의 조성별 각각의 흡열 피크 온도는 9/1의 경우 195 ℃, 8/2는 184 ℃, 7/3은 181 ℃, 6/4는 168 ℃, 5/5는 166 ℃로써 PAA의 함량 증가와 함께 흡열 피크 온도가 두 중합체의 값들 중앙으로 이동되어지는 것을 확인할 수 있었다. 이들 값으로는 misicibility에 대한 확실한 언급을 할 수 없지만, 이들 중합체들의 구조상 PAA의 카보닐 탄소 원자와 PHA의 oligo(oxy ethylene) 팬던트의 산소원자와의 상호인력에 의해 두 상이 서로 미약하나마 부분적인 misciblity를 가지고 있을 수 있을 것으로도 생각된다. PAA와 MP-PHA 의 블렌드 계에서도 위와 같은 경향성을 보임을 확인하였다. Rao 등은[116] iso- 또는 syndiotactic PMMA와 PEO를 블렌드해서 solution casting으로 얇은 필름을 제조하여 FT-IR을 이용하여 특성을 조사하였는데, 두 블렌드중 isotactic PMMA와 PEO의 블렌드가 더 안정하고 compatible하였고, 두 블렌드의 물성차이는 고분자 사슬의 배열의 차이에서 비롯된다고 하였다. 또한, 블렌드에서 PEO와 PMMA의 분자간 상호작용은 약하고 블렌드로서 상용성은 PMMA의 카보닐 탄소 원자와 PEO의 산소원자 사이에 인한 상호인력으로 인해 화학적보다 물리적으로 compatible하다고 하였다. 그러나 이러한 상호작용의 정확한 특성은 아직 알려지지 않았다고 보고하였다.

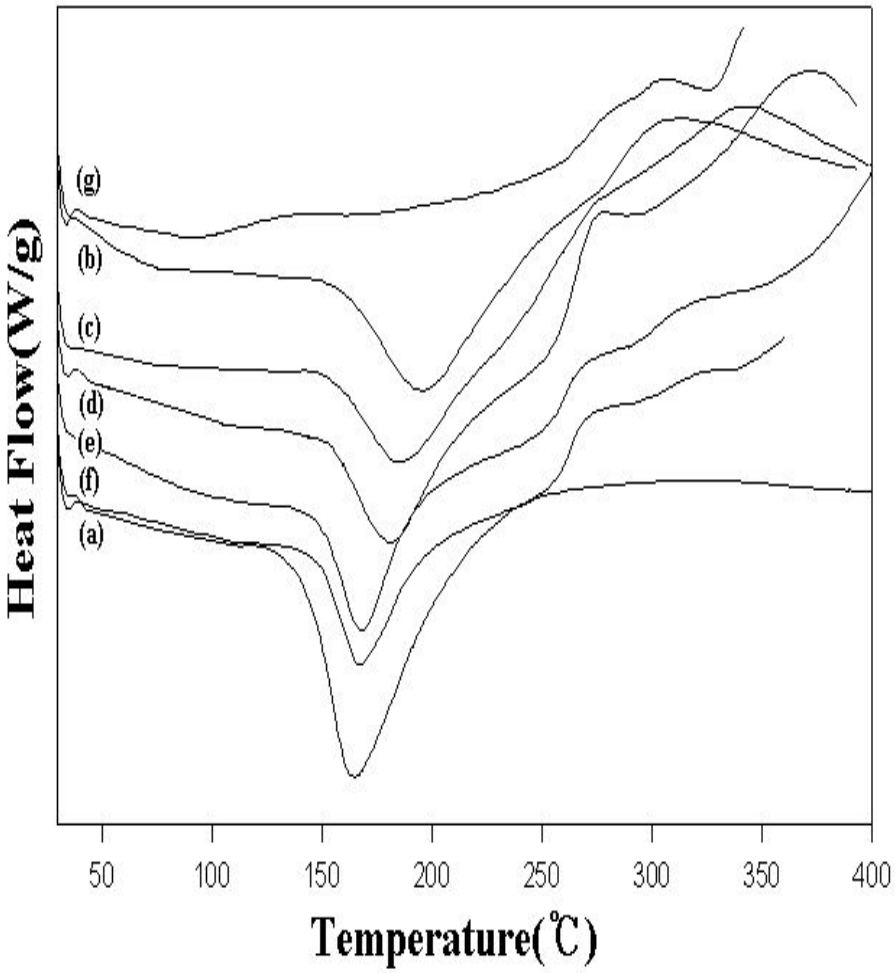


Fig. 2. 4. DSC thermograms of PAA/M-PHA blends.
(a) PAA, (b) PAA/M-PHA=9/1, (c) PAA/M-PHA=8/2,
(d) PAA/M-PHA=7/3, (f) PAA/M-PHA=6/4,
(e) PAA/M-PHA=5/5, (g) M-PHA

본 연구에서는 제조된 필름들을 아르곤 가스하에서 80 ℃에서 1시간, 150 ℃에서 1시간, 그리고 200 ℃에서 1시간을 처리하여 총 세단계로 오븐을 이용하여 열처리 하였다. 이와같이 제조된 필름을 200 ℃까지 열처리한 이유는 필름제조시 제거되지 않고 남아있는 용매제거를 하기 위함이며, 또한, 250 ℃ 나 300 ℃까지 열처리하지 않은 것은 PHA의 oligo(oxy ethylene) 부분들이 분해를 방지하기 위해서 열처리 온도를 200 ℃까지 하였다. 각각의 단계는 FT-IR 스펙트럼을 이용하여 그 특성 밴드를 조사하였다.

Fig. 2. 5에 열처리한 후 PAA, M-PHA, 그리고 PAA/M-PHA=5/5의 FT-IR 스펙트라를 나타냈다. PAA의 경우는 열처리 단계에 따라 PAA가 PI로 전환되면서 새롭게 보이는 1780과 1760 cm^{-1}의 이미드 고리의 C=O 밴드들과 1650 cm^{-1}의 CONH의 C=O 밴드와 2700～3700 cm^{-1}의 NH와 OH 밴드들이 사라지거나 작아짐으로써 열적 고리화에 의해 PAA가 일부만 PI로 전환되었음을 알 수 있었다.[115,117] M-PHA의 경우, CONH의 C=O 밴드가 1660 cm^{-1}, 방향족 C=C 밴드가 1600 cm^{-1}, 2800 cm^{-1}의 CH 밴드 그리고, 3000～3600 cm^{-1}의 NH와 OH 밴드들을 확인함으로써 M-PHA의 경우에는 3단계인 200 ℃까지 열처리를 하여도 전혀 열적 고리화 반응을 일으키지 않고 PBO로 전환되지 않았음을 확인할 수 있었다.

마지막으로 PAA/M-PHA=5/5인 블렌드의 필름은 PAA의 열적 고리화 반응에 의해 보이는 1780과 1760 cm^{-1}의 이미드 고리의 C=O 밴드들을 확인할 수 있었고, 1650 cm^{-1}의 C=O 밴드, 2800 cm^{-1}의 CH 밴드, 3000～3600 cm^{-1}의 NH와 OH 밴드들이 사라지지 않음을 확인함으로써 M-PHA가 아닌 PAA만이 열적 고리화에 의해 일부만 PI로 전환되었음을 확인할 수 있었다. 또한, PAA/MP-PHA 블렌드도 같은 경향을 보임을 확인하였다.

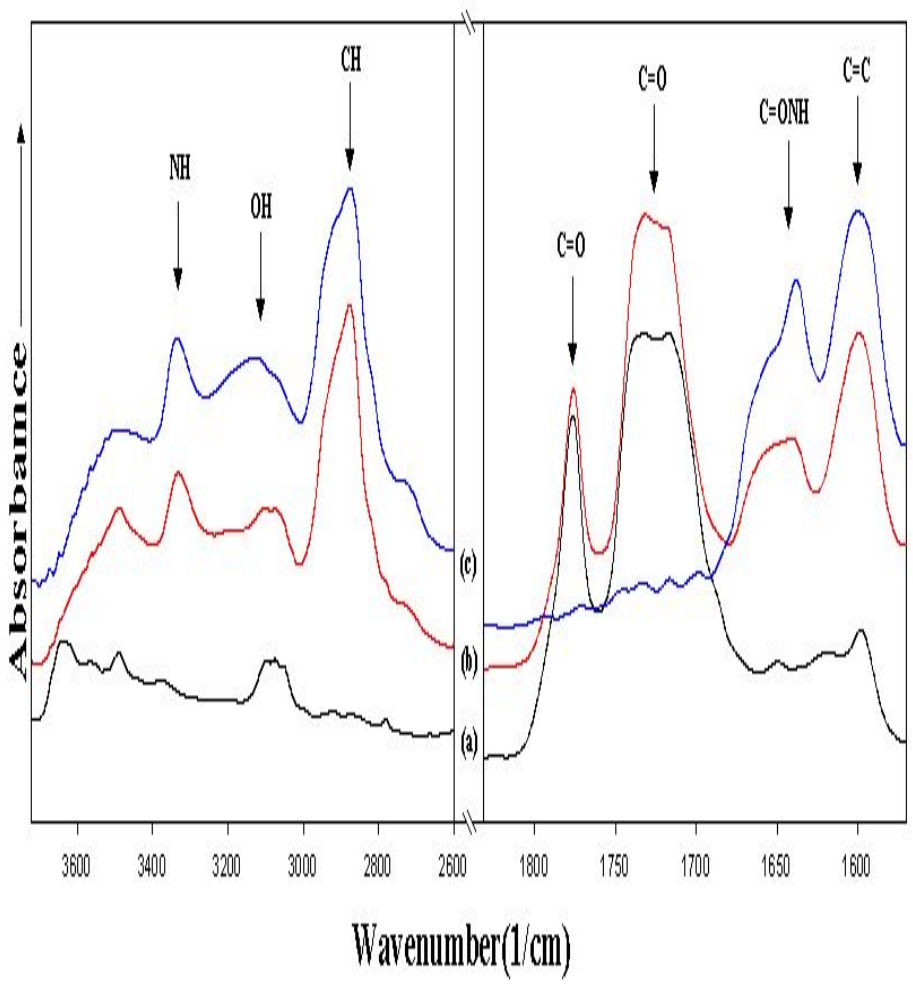


Fig. 2. 5. FT-IR spectra of (a) PAA, (b) PAA/M-PHA=5/5, and (c) M-PHA after 3rd step(KBr).

Table 2. 5에 PAA, M-PHA, MP-PHA중합체와 각 중합체들의 블렌드에 대한 TGA 결과들을 나타내었고, Fig. 2. 6, 7에 PAA/M-PHA와 PAA/MP-PHA 블렌드계의 TGA 열곡선을 나타내었다. PAA와 M-PHA 중합체의 TGA 열 곡선은 모두 한 단계의 분해반응을 보여주었는데, 열적 고리화 반응 온도가 낮은 PAA의 경우 열처리 단계에

의해 고리화 반응이 일어난 후이기 때문에 이 반응에 의해 생기는 물 손실 단계 없이 약 580 ℃에서 시작되는 하나의 분해 단계만 보여주었고, 열처리 온도보다 높은 열적 고리화 반응온도를 갖는 M-PHA의 경우 450 ℃까지 열적 고리화 반응에 의한 물손실과 팬던트인 MPEG 단위의 분해반응이 함께 나타남을 확인할 수 있었다.[75,76] 각 조성별 블렌드들의 TGA 열곡선들은 모두 두 단계의 분해반응을 보이는데 첫 번째 분해단계는 M-PHA의 물손실과 함께 팬던트인 oligo(oxy ethylene) 단위의 분해반응이 일어나서 보이는 것으로 생각되며, 두 번째 단계에서는 PAA와 M-PHA의 주 사슬이 분해되는 것으로 생각된다. PAA와 M-PHA, MP-PHA의 5% 중량손실온도는 각각 576 ℃와 344 ℃로서 약 232 ℃ 정도의 차를 보였으며, 각 조성별 블렌드들의 5% 중량손실온도를 보면 모든 블렌드 계에서 PHA의 함량 증가에 따라 순수한 PAA에 비해서 169 ℃에서부터 232 ℃까지 크게 감소함을 확인하였다. 이러한 이유는 앞에서 언급한 바와 같이 PHA의 탈수 및 oligo(oxy ethylene) 단위의 분해에 의한 것으로 생각된다.

각 중합체들의 최대 중량 손실 온도를 보면 PAA의 경우 626 ℃, M-PHA가 409 ℃, MP-PHA이 412 ℃임을 보였다. 각 블렌드들의 최대중량손실온도 역시 5% 중량손실 온도와 같이 PHA의 함량증가와 함께 감소함을 보였다. PAA/M-PHA=9/1 블렌드의 경우 5% 중량손실온도의 경우는 390 ℃로서 순수한 PAA(576 ℃) 와의 차이가 186 ℃로서 큰 차를 보인 반면에, 최대 중량손실온도는 604 ℃로서 PAA(626 ℃)보다 22 ℃ 낮음을 보였다. 사실 최근 각 중합체들에 관심이 되고 있는 고분자 재료의 난연성과 밀접한 관계가 있는 TGA 데이터는 초기분해 온도보다는 최대중량손실 온도이다. Kevlar 와 Nomex의 예를 들어 이들의 TGA 데이터를 보면 전자는 5% 중량손실온도가 465 ℃, 최대 중량손실온도는 476 ℃ 이고 후자는 5% 중량손실온도가 301 ℃, 최대 중량손실온도는 506 ℃를 보였다.[110] 이들을 PCFC를 이용하여 Heat Release Rate(HRR)값을 얻었는데 Kevlar는 360 W/g을 Nomex는 53 W/g을 보여주었다.[110] 비록 TGA 상에서 초기 분해온도는 Kevlar가 약 160 ℃ 정도 높지만 최대분해속도는 역으로 Nomex가 약 30 ℃ 높고, 난연성은 Nomex가 약 6배 정도 높음을 보여 주었다. 이러한 관계로 Nomex는 고 난연성을 요구하는 재료에 쓰이고

있다.[110] 이들 값에서 본 바와 같이 최대 중량분해속도는 난연성과 밀접한 관계를 가지며, 비록 PHA의 증가와 함께 약간씩 감소되지만 각 조성별로 7/3 까지는 순수한 PAA 와 거의 7~20 ℃ 내외의 근소한 차를 갖는 값들을 보여주었다. 또한, 900 ℃에서의 잔유량은 열처리 효과가 있는 PAA가 51%를 보였고, 중합 및 공중합 전구체들은 주사슬에 dimethylphenoxy 팬던트 그룹을 가진 MP-PHA의 경우 37%, 지방족 사슬로 구성된 oligo(oxy ethylene) 팬던트 그룹을 가진 M-PHA의 경우가 30%로 가장 낮은 값을 보였다. 블렌드들의 잔유량 값은 별다른 특징없이 PHA의 함량에 의존함을 보였다.

Table 2. 5. TGA results of polymer precursors and blends

composition	$T_{5\%}$[a](℃)	T_d^{max}[b](℃)	Residue(%) at 900℃
PAA/M-PHA=10/0	576	626	51
PAA/M-PHA=9/1	390	604	48
PAA/M-PHA=8/2	366	600	47
PAA/M-PHA=7/3	359	598	46
PAA/M-PHA=6/4	352	594	42
PAA/M-PHA=5/5	348	589	39
PAA/M-PHA=0/10	344	409	30
PAA/MP-PHA=9/1	407	615	49
PAA/MP-PHA=8/2	383	612	48
PAA/MP-PHA=7/3	365	609	46
PAA/MP-PHA=6/4	359	605	45
PAA/MP-PHA=5/5	350	604	41
PAA/MP-PHA=0/10	347	412	37

[a]5% weight loss temperature in TGA thermograms, [b]maximum weight loss temperature in DTG thermograms

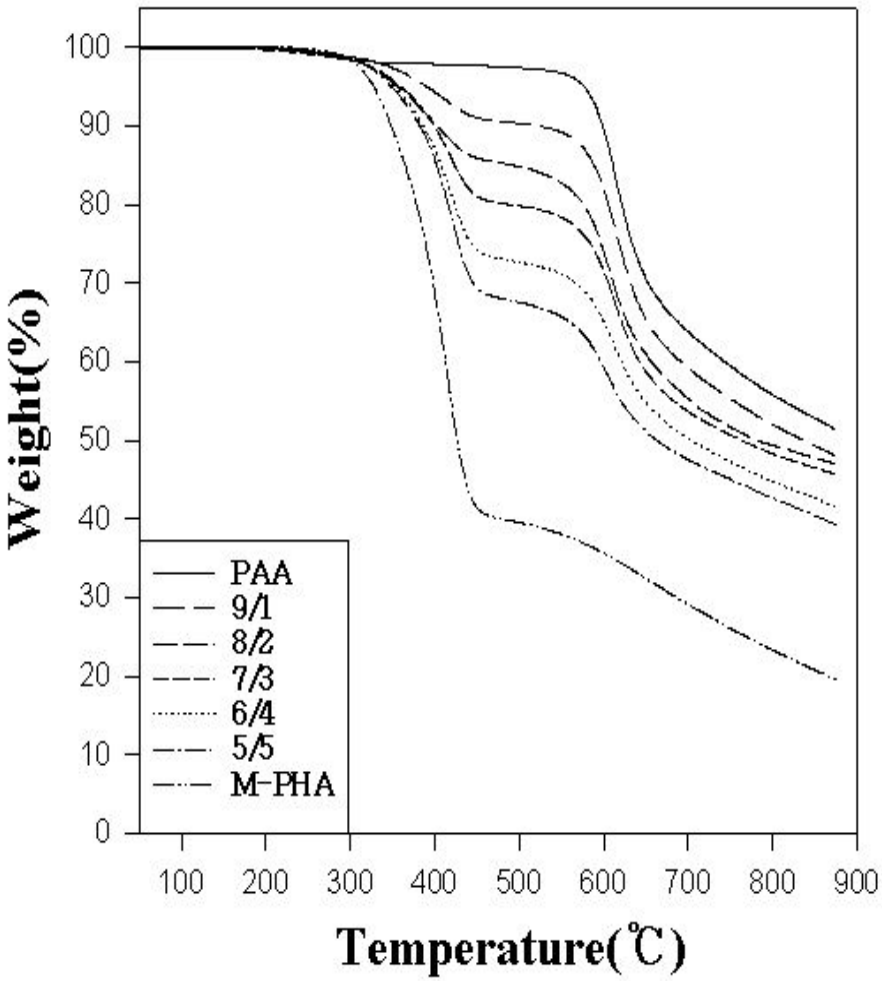


Fig. 2. 6. TGA thermograms of PAA/M-PHA blends.

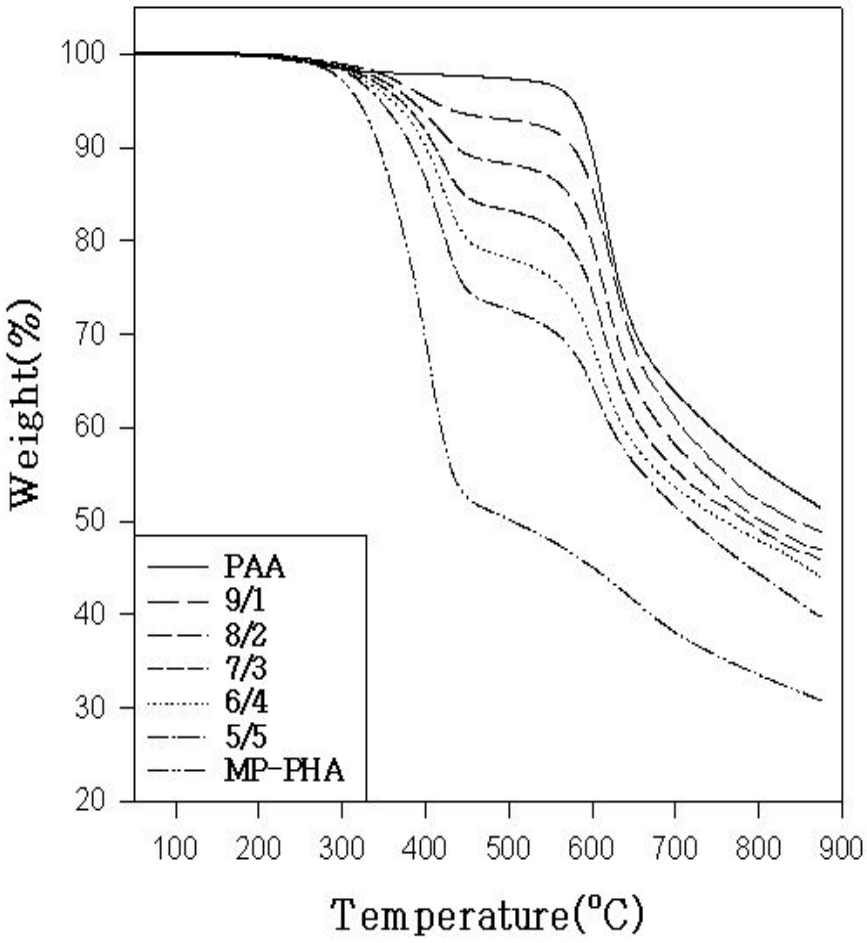


Fig. 2. 7. TGA thermograms of PAA/MP-PHA blends.

본 연구의 앞부분에서 언급한 바와 같이 PHA에 도입된 oligo(oxy ethylene) 팬던트는 용매특성이 좋지 않는 PHA의 용해도 및 가공성 향상을 위해서 도입하였다. 앞에서 언급한 바와 같이 용해도 향상은 되었으나, oligo(oxy ethylene) 팬던트의 낮은 열안정성은 블렌드의 열적성질을 떨어트림을 예측할 수 있다. 그래서 이들의 좋은 용매 특성을 이용하여 이들 중합체에 대한 균일한 필름을 제조한 후에 적정한 온도와 조건에서 시간별로 열처리를 하였다. 그리고 열처리를 통하여 oligo(oxy ethylene) 사슬들의 대부분이 제거되고, 가공된 중합체 필름의 열안정성 및 난연성이 향상되었음을 전 연구에서 확인하였다.[112] 따라서 본 연구에서는 위의 시스템을 적용하고자 PAA/M-PHA=5/5 블렌드 필름을 제조한 후 이들 블렌드 계에 존재하는 oligo(oxy ethylene) 사슬들을 열처리를 통하여 제거하여 이들 블렌드 필름의 열안정성 및 난연성이 향상됨을 확인하기 위하여 290 ℃의 열처리 오븐에서 2, 4, 6, 8, 10시간 동안 열처리하였다. 열처리한 시편의 TGA 결과를 Fig. 2. 8에 나타내었다. 블렌드의 필름의 열처리 시간이 증가할수록 60% 분해온도와 잔유량이 증가함을 알 수 있는데, 열처리하지 않았을 때의 값은 597 ℃와 39.06%였고, 열처리 시간이 2시간인 경우 601 ℃, 41%, 4시간의 경우 655 ℃, 44%, 6시간은 665 ℃, 46%, 8시간은 670 ℃, 48%, 10시간의 경우 677 ℃, 51%로 증가함을 보였다. 이러한 결과로 부터 열처리 시간 증가에 따라서 PAA/M-PHA 블렌드 계에서도 우수한 열적성질을 지닌 PI와 PBO로 전환된다는 것을 확인할 수 있었다.[112]

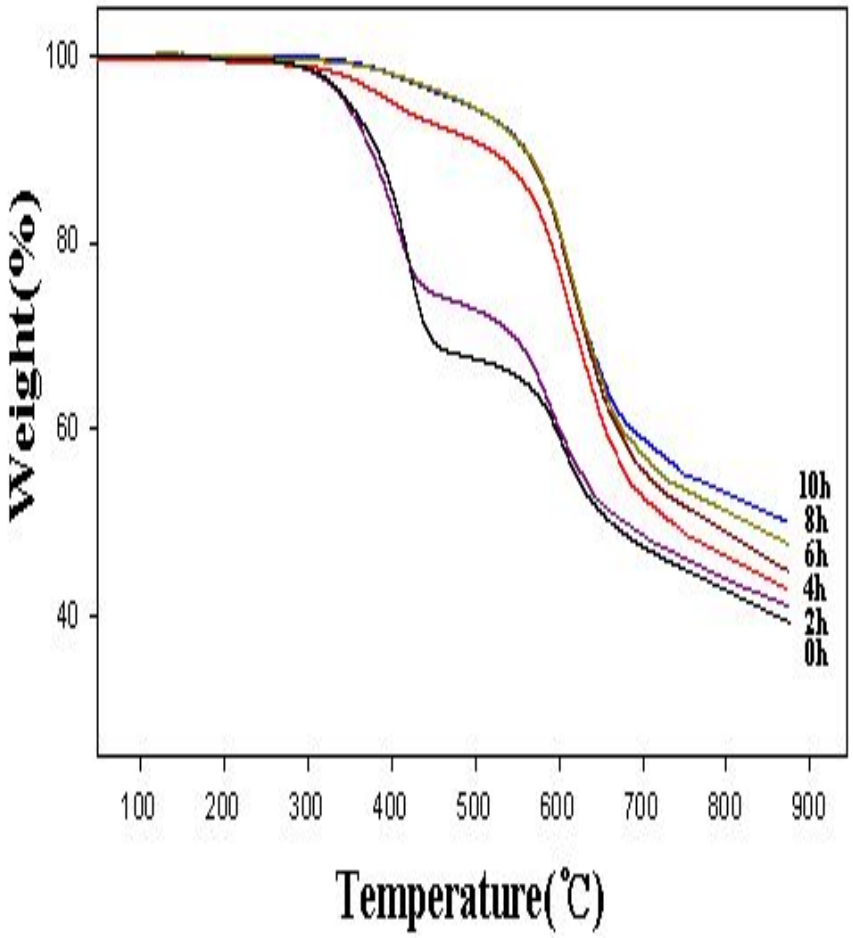


Fig. 2. 8. TGA thermograms of PAA/M-PHA=5/5 annealed at 290 ℃ as annealing time.

2. 2. 3. 블렌드의 기계적 성질

Table 2. 6에 열처리 후 각각의 PAA와 블렌드들의 인장특성들을 나타내었다. 순수한 PAA의 인장강도와 초기 탄성율은 각각 63.77 MPa, 1.57 GPa였고, 순수한 M-PHA와 MP-PHA는 oligo(oxy ethylene)의 긴 사슬의 결정화때문에 제조한 필름이 매우 brittle해 일관성있는 값을 얻지 못하였다.

각 조성별 블렌드와 순수한 PAA의 인장강도 및 탄성율을 비교해 보면, PAA/M-PHA=5/5를 제외하고는 전부 순수한 PAA보다 높은 값을 보이는 것을 확인할 수 있었는데, PAA/MP-PHA=9/1의 인장강도와 탄성율의 경우 PAA보다 각각 33.74 MPa(53%), 1.10 GPa(70%), PAA/M-PHA=9/1의 경우 약 17.01 MPa(27%), 1.0 GPa (64%) 증가하였다. 이러한 이유는 비록 brittle하여 기계적 성질을 측정하지 못하였으나 PHA의 강직성과 DSC 부분에서 언급한 바와 같이 PAA의 카보닐 탄소원자와 oligo(oxy ethylene) 팬던트 그룹의 산소원자 사이의 상호인력에 의한 miscibility 때문이라고 생각된다. 일반적으로 강직한 구조를 가지는 PHA는 PAA보다 인장강도 및 초기 탄성율, 및 열적 성질이 높다고 알려져 있다. 예를 들어 PAA와 3,3′-dihydroxy-benzidine과 isophthaloyl chloride에 의해 합성된 PHA의 기계적 성질을 비교해보면, 상온에서 PAA는 약 84 MPa의 인장강도를 가지나 PHA의 경우 137 MPa을 가지며, 초기 탄성율 역시 각각 2.96 GPa과 5.94 GPa의 값을 가진 것으로 보아 PHA의 기계적 성질이 PAA보다 높다는 것을 알 수 있었다.[118)]

PAA/M-PHA와 PAA/MP-PHA 블렌드들의 인장강도 및 초기 탄성율 값은 MP-PHA 블렌드의 값들이 M-PHA의 값들보다 9/1의 경우는 16.74 MPa, 0.1 GPa 더 높았고, 8/2는 4.69 MPa, 0.08 GPa, 7/3은 7.85 MPa, 0.02 GPa, 6/4는 8.19 MPa, 0.1 GPa, 5/5의 경우는 8.24 MPa, 0.13 GPa로 전체적으로 인장강도의 경우 약 5～20.7%, 초기 탄성율의 경우 1～6% 더 높은 값을 보였는데, 이러한 이유는 공중합 전구체인 MP-PHA의 두 팬던트 그룹중 강직한 dimethylphenoxy의 영향 때문에 더 높은 인장강도 및 초기 탄성율을 보인다고 사료된다.

블렌드의 인장강도와 초기 탄성율 값은 PAA/M-PHA의 경우 M-PHA 함량이 증가

할수록 값이 낮아져 5/5의 조성에서는 9/1 조성보다 약 22%, 18% 감소되었고, PAA/MP-PHA 역시 MP-PHA의 함량이 증가할수록 인장강도와 초기 탄성율 값들이 낮아지는데, 9/1의 조성보다 5/5의 조성은 약 27%, 16% 정도 감소된 값을 보였다.

순수한 PAA의 신장율은 각각 10.67%였고, 블렌드들의 신장율은 모두 중합 전구체들의 함량 증가와 함께 신장율이 증가하는 것을 확인할 수 있다. PAA/M-PHA의 경우 9/1은 11.82%였으나 5/5의 경우는 15.81%로 약 3.99% 증가하였고, PAA/MP-PHA의 경우는 9/1에서는 5.93%였고, 5/5는 8.16%로 약 2.23% 정도 증가하였는데, 이러한 이유는 중합 및 공중합 전구체의 유연한 팬던트 그룹인 oligo(oxy ethylene)의 영향이라고 생각된다. 또한, PHA의 팬던트 그룹중 강직한 dimethylphenoxy를 가지는 MP-PHA 블렌드의 신장율은 M-PHA 블렌드의 신장율보다 9/1의 경우 약 5.89%, 8/2는 6.36%, 7/3은 7.15%, 6/4는 7.05%, 5/5는 7.65%로 약 5.89～7.65% 정도 낮은 값들을 보이는데, 이러한 이유는 강직한 팬던트 그룹인 dimethylphenoxy로 인해 PHA의 필름이 너무 brittle해졌기 때문이라고 생각된다.

블렌드의 기계적 성질은 순수한 PAA보다 인장강도의 경우 약 3.7～52.9% 증가하였고, 초기 탄성율의 경우 34.4～70.0% 증가한 값을 보였다. 또한, 앞 TGA 결과에서 블렌드의 60% 중량손실온도가 순수한 PAA의 60% 중량손실온도인 626 ℃와 거의 거의 비슷한 값을 보이고, 순수한 PHA의 60% 중량손실온도보다 크게 증가한 결과로 보아 우수한 열안정성과 기계적 성질을 가지는 블렌드가 제조되었다는 것을 확인할 수 있었다.

Table 2. 6. Tensile strength, initial modulus, and elongation values of blends

Composition	Tensile strength (MPa)	Initial modulus (GPa)	Elongation(%)
PAA/M-PHA=10/0	63.77	1.57	10.67
PAA/M-PHA=9/1	80.76	2.57	11.82
PAA/M-PHA=8/2	79.40	2.41	12.99
PAA/M-PHA=7/3	68.55	2.38	13.97
PAA/M-PHA=6/4	66.14	2.20	14.08
PAA/M-PHA=5/5	62.63	2.11	15.81
PAA/M-PHA=0/10	-	-	-
PAA/MP-PHA=9/1	97.50	2.67	5.93
PAA/MP-PHA=8/2	84.09	2.49	6.63
PAA/MP-PHA=7/3	76.40	2.40	6.82
PAA/MP-PHA=6/4	74.33	2.30	7.03
PAA/MP-PHA=5/5	70.87	2.24	8.16
PAA/MP-PHA=0/10	-	-	-

2. 2. 4. 블렌드의 모폴로지

Fig. 2. 9. (a), (b)는 순수한 PAA와 M-PHA의 SEM 사진으로써 (a)의 PAA는 전반적으로 균일하고 매끈한 면을 보여주고 있다. 그러나, (b)의 M-PHA의 단면은 PAA와는 달리 전반적으로 거칠고 울퉁불퉁한 면을 보여준다는 것을 확인할 수 있었다.

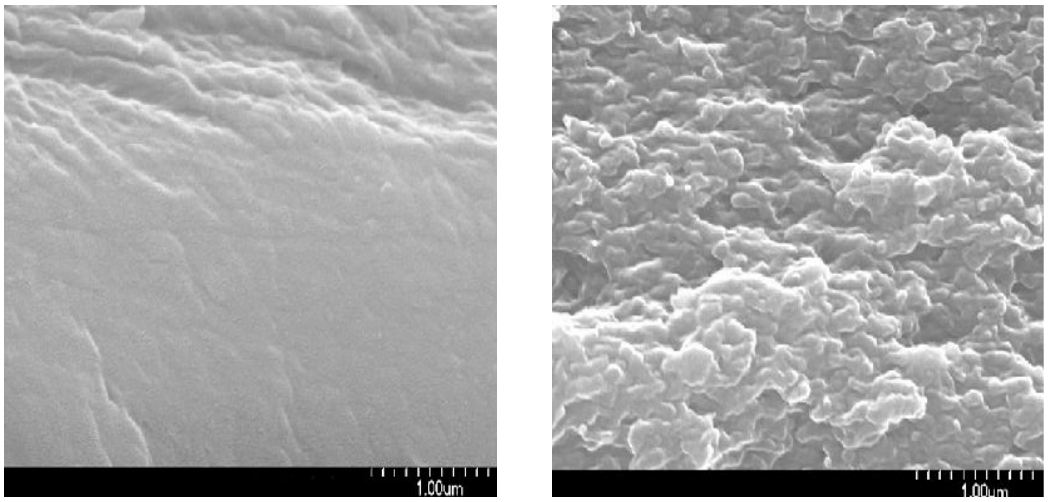
Fig. 2. 10. (a)는 PAA/M-PHA=8/2인 블렌드의 SEM 사진(×10,000)으로서, 작고 둥근 하얀 부분들이 M-PHA domain들이고 그 외 전체적인 부분의 PAA domain들로서, M-PHA domain들이 비교적 균일하게 잘 분산되어 있음을 확인할 수 있었다.

Fig. 2. 10. (c)는 PAA/MP-PHA=5/5인 블렌드의 SEM 사진(×30,000)으로서, 역시 작고 둥근 하얀 부분들이 MP-PHA domain들이고 PAA에 분산된 MP-PHA domain들의 크기는 대략 0.025～0.05 ㎛로 비교적 균일하며 분산정도는 매우 잘 분산되어있다는 것을 확인할 수 있었다.

블렌드의 계면 접착력을 보기 위해 PAA/M-PHA=7/3의 SEM 사진(×40,000)을 Fig. 2. 10. (b)에 보였는데, 하얀 둥근 M-PHA domaine들의 크기는 MP-PHA domain 크기와 같은 0.025～0.05 ㎛를 보였고, PAA와 M-PHA의 두 상사이에 어떠한 상분리나 M-PHA 상이 빠져나간 구멍들이 없는 것으로 보아 PAA와 M-PHA 사이에 좋은 계면 접착력을 가진 것으로 판단할 수 있다. 이러한 이유는 두 상간의 구조상의 유사성과 함께 앞 DSC 부분에서 언급한 바와 같이 PAA의 카보닐 탄소원자와 oligo(oxy ethylene) 팬던트 그룹의 산소원자 사이의 상호인력에 의한 두 상간의 상용성이 증진되었을 것으로 생각된다. 또한, 앞에서 언급한 PAA와 M-PHA 또는 MP-PHA 블렌드의 인장강도 및 초기 탄성율 값이 순수한 PAA보다 높은 이유도 PAA와 M-PHA 또는 MP-PHA의 좋은 계면 접착력에 영향이라고 설명할 수 있다. Chang 등은[118] PAA와 3,3′-dihydroxybenzidine과 isophthaloyl chloride에 의해 합성된 PHA의 블렌드를 제조하여 특성을 조사하였는데 열적성질 및 기계적 성질이 향상되었고, SEM 사진에서 두 상간사이에 계면 접착력을 확인한 결과 어떠한 상분리나 open space도 발견되지 않고 우수한 계면 접착력을 보였다는 것을 보고하였다.

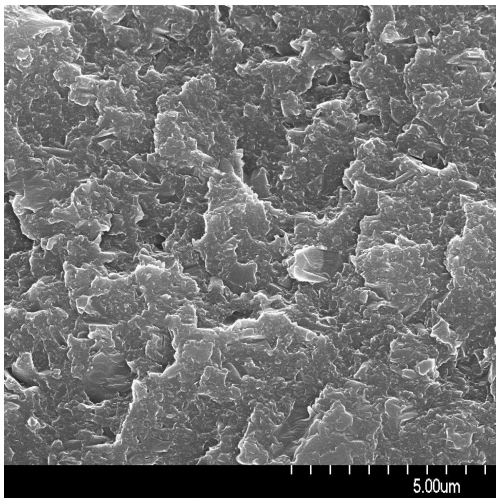
Fig. 10. (d)는 PAA/M-PHA=5/5의 SEM 사진으로써, 둥글고 하얀 부분들은 M-PHA

의 domain들로써 크기는 1～2 ㎛로 PAA/MP-PHA 블렌드보다 더 큰 domain을 보였고, SEM 사진에서 부분적인 검은 구멍들을 확인할 수 있었는데, 이러한 큰 domain 크기와 검은 구멍들이 보이는 이유는 M-PHA의 함량증가에 의한 뭉침현상으로 앞 부분에서 언급했던 PAA의 카보닐 탄소 원자와 PHA의 oligo(oxy ethylene) 팬던트 그룹의 산소원자 사이에 상호인력이 오히려 감소하여 각 상간의 상용성 저하로 인한 계면 접착력 감소의 결과라고 사료된다. 또한, 앞의 기계적 성질에서 PAA/M-PHA=5/5의 인장강도와 초기 탄성율 값이 가장 낮은 값을 보이는데, 이는 SEM 사진에서와 같이 PHA의 함량 증가와 함께 PHA의 뭉침현상에 의한 상용성 저하 때문이라고 생각된다. Wang 등은[124] themoplastic polyurethane(TPU)와 ethylene-propylene-diene elastomer(EPDM)을 용융블렌딩한 후 특성을 조사하였는데, 블렌드의 모폴로지를 관찰한 결과 EPDM 8 wt%까지 TPU matrix 내에 EPDM의 domain들이 균일하게 잘 분산되어 있고 기계적 성질이 EPDM 함량과 함께 증가해 가장 높은 값을 보였으나, EPDM 10 wt% 이상에서는 EPDM의 함량 증가와 함께 EPDM domain들의 크기가 증가하였고 50 wt%에서는 EPDM의 domain들의 뭉치는 현상과 함께 상분리 현상을 보여 기계적 성질 역시 감소하였다고 보고하였다.

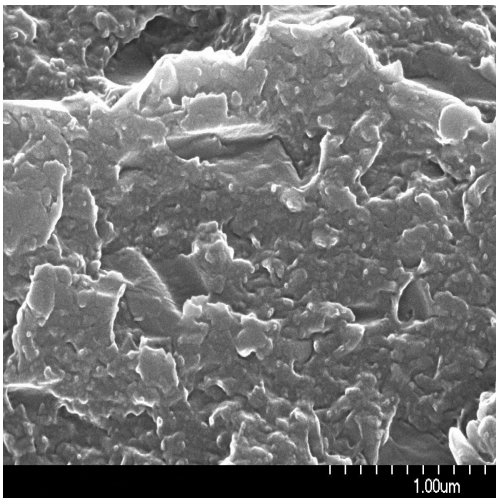


(a) (b)

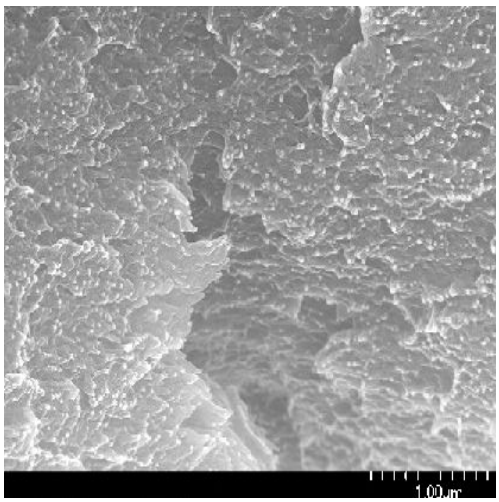
Fig. 2. 9. Scanning electron micrographs of (a) PAA(×30,000), and (b) M-PHA(×30,000).



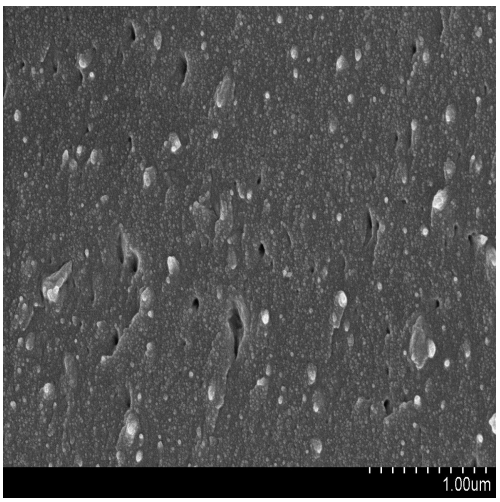
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 2. 10. Scanning electron micrographs of (a) PAA/M-PHA=8/2(×10,000), (b) PAA /MP-PHA=7/3(×40,000), (c) PAA/MP-PHA=5/5(×30,000), (d) PAA/M-PHA=5/5(×30,000).

2. 2. 5. 유기화 점토의 확인

본 연구에서는 앞 장 블렌드중 PAA/M-PHA=8/2를 선택하여 유기화 점토를 각 조성별로 첨가하여 블렌드의 나노복합체를 제조하여 내열성과 난연성을 향상시키고자 하였다. 먼저, 나노복합체를 제조하기 위해 친수성인 Na^+-MMT(몬모릴로나이트)를 aliphatic alkylamine인 dodecylamine을 사용하여 유기화 공정을 거쳐 유기화 점토로 합성하였고, Fig. 2. 1에 유기화 점토의 XRD를 나타내었다. Na^+- MMT의 층간거리는 11.93 Å(2Θ=7.4)였고, 유기화 점토는 17.31Å(2Θ=5.1)으로 Na^+-MMT의 층간거리보다 각각 5.38 Å 증가하였다.[119] 또한, FT-IR 스펙트럼에서 CH 밴드를 2800~3000 cm^{-1}, MMT 밴드를 1090 cm^{-1}, NH 밴드를 3200 cm^{-1}에서 확인함으로서 유기화 점토가 합성되었음을 확인하였다.[123]

2. 2. 6. 나노복합체의 열적특성

Fig. 2. 2와 Table 2. 2에 유기화 점토와 clay인 Kunipia F의 TGA 그림 및 결과들을 나타내었다. Kunipia F와 유기화 점토의 5% 중량손실온도는 각각 753 ℃와 298 ℃였고, 잔유량은 Kunipia F의 경우 94.38%, 유기화 점토는 78.21%임을 확인하였다.

본 연구에서는 제조된 나노복합체의 필름을 아르곤 가스하에서 각각 80 ℃, 150 ℃, 200 ℃에서 각각 1시간 동안 오븐을 이용하여 열처리 하였는데, 나노복합체의 필름을 200 ℃까지 열처리한 이유는 필름제조시 남아있는 용매제거를 하기 위함이다. 또한, 250 ℃ 나 300 ℃까지 열처리하여 PAA를 PI로 완전히 전환시키지 않은 이유는 PHA의 oligo(oxy ethylene)부분들의 분해를 방지하기 위해서 열처리 온도를 200 ℃까지 하였고, 각각의 단계는 FT-IR 스펙트럼을 이용하여 그 특성 밴드를 조사하였다.

Fig. 2. 11은 나노복합체중 유기화 점토 3 wt%의 각 단계에 따른 FT-IR 스펙트라로써, PAA의 열적 고리화 반응에 의해 생기는 새로운 밴드인 1780과 1760 cm^{-1}의 이미드 고리의 C=N 밴드들과 M-PHA의 1650 cm^{-1}의 CONH 그룹의 C=O 밴드와

2800 cm^{-1}의 CH 밴드, 3000～3600 cm^{-1}의 NH와 OH 밴드들이 사라지지 않음을 확인함으로써 PAA가 열적 고리화 반응에 의해 PI로 부분적으로 전환되어 나노복합체가 제조되었음을 확인할 수 있었다.[115,117)]

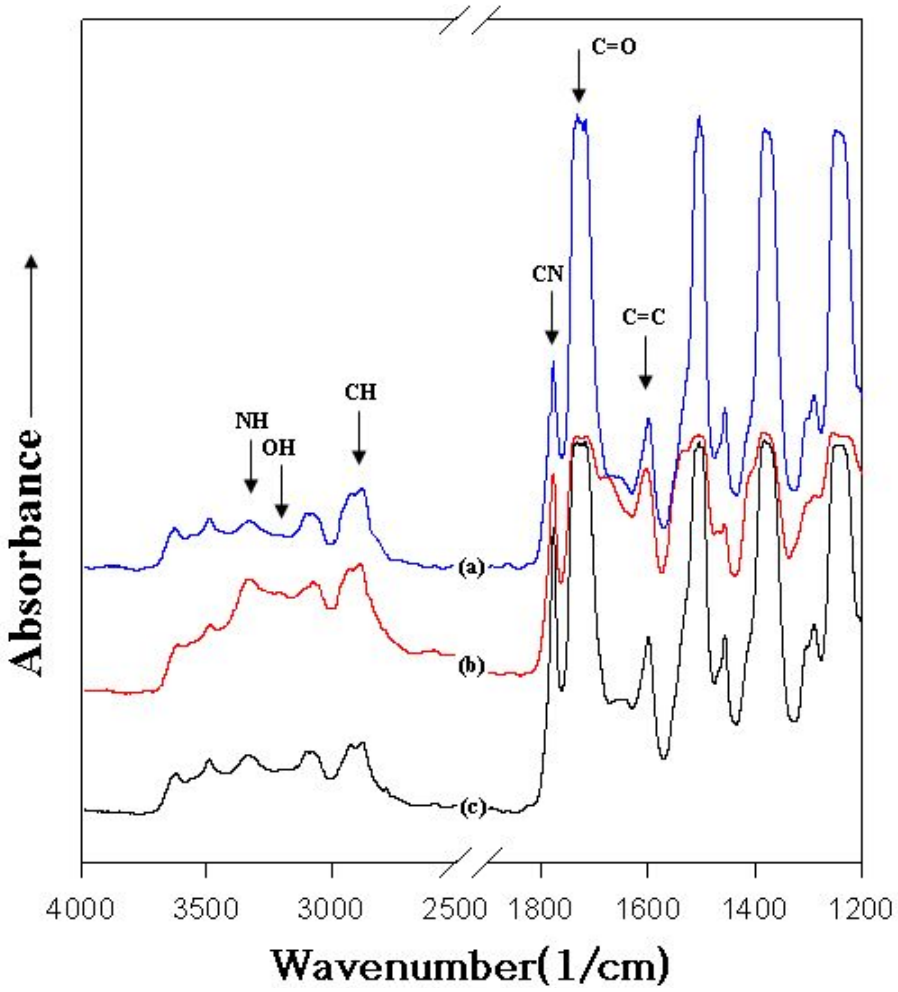


Fig. 2. 11. FT-IR spectra of the nanocomposite(organoclay 3wt%) (a) 1st step, (b) 2nd step, (c) 3rd step(KBr).

나노복합체의 중량감소 및 char 생성량을 조사하기 위해 TA사의 TGA를 이용하여 질소분위기하에서 승온속도 10 ℃/min으로 50～900 ℃까지 실험을 하여 Fig. 2. 12와 Table. 2. 7에 그 결과들을 나타내었다.

유기화 점토를 이용하여 제조한 나노복합체의 열곡선은 모두 두 단계의 분해반응을 보이는데 첫 번째 분해단계는 M-PHA의 물손실과 함께 팬던트인 oligo(oxy ethylene) 단위의 분해반응이 일어나서 보이는 것으로 생각되며, 두 번째 단계에서는 PAA와 M-PHA의 주사슬이 분해되는 것으로 생각된다. 또한, 유기화 점토가 첨가되지 않은 PAA/PHA=8/2의 첫 번째 분해단계의 onset 온도는 258 ℃이었고, 유기화 점토가 첨가된 나노복합체의 경우 T_1 값이 323～332 ℃로 유기화 점토가 첨가되지 않았을 때보다 약 65～74 ℃ 높아졌다는 것을 확인할 수 있었다. 또한, PAA/M-PHA=8/2의 최대분해온도는 600 ℃였으나, 유기화 점토가 1～4 wt% 첨가된 후 최대분해온도가 15～18 ℃ 상승하여 685～618 ℃ 였다는 것을 확인할 수 있었는데, 이는 유기화 점토의 첨가로 인해 무기입자의 표면적이 증가하여 고분자 매트릭스와의 상호작용으로 인하여 고분자 사슬의 유동성을 저하시켜주는 역할을 함으로써 나노복합체의 열적성질이 증가된다고 생각된다. Sur 등[94]은 알킬암모늄 브로마이드로부터 Na^+- MMT를 개질하여 폴리이미드/clay 나노복합체를 제조하였는데, 나노복합체가 순수한 폴리이미드보다 열안정성이 향상되었고, 폴리이미드 매트릭스 내에 몬모릴로나이트의 실리케이트 층이 규칙적으로 분산되어 있는 삽입형 나노복합체임을 보고하였다.

900 ℃에서 잔유량을 보면,PAA/M-PHA=8/2의 경우 46.80 % 이었으나 유기화 점토가 첨가된 나노복합체는 유기화 점토가 1 wt%일 경우 49.2%, 2 wt%는 50.2%, 3 wt%는 51.9%, 4 wt%는 53.2%로써 유기화 점토가 첨가되지 않았을 때보다 2.4～6.38% 높았고, 이는 앞에서 언급한 바와 같이 900 ℃ 잔유량이 높은 유기화 점토의 첨가로 인해 char 생성이 증가하기 때문이라고 사료된다.

Table. 2. 7. TGA results of nanocomposites

compositions	T_1[a](℃)	T_d^{max}[b](℃)	Residue(%) at 900℃
PAA/M-PHA=8/2	258	600	46.8
1 wt%	332	617	49.2
2 wt%	341	618	50.2
3 wt%	324	616	51.9
4 wt%	323	615	53.2

[a]1st weight reduction onset temperature, [b]maximum weight loss temperature in DTG thermograms

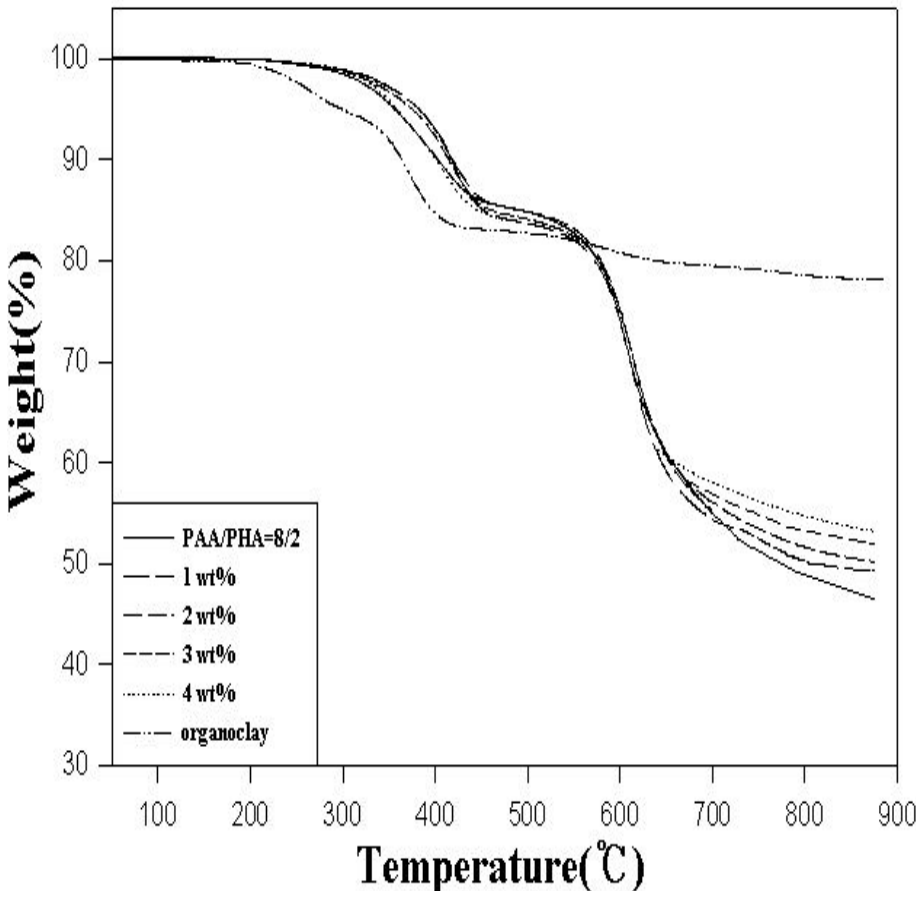


Fig. 2. 12. TGA thermograms of nanocomposites.

2. 2. 7. XRD에 의한 나노복합체의 구조분석

나노복합체의 층간 거리를 조사하기 위해 X-ray 회절분석기를 이용하여 2 °/min으로 2 Θ는 2～10 °까지 측정하여 그 결과들을 Fig. 2. 13에 나타내었다. 먼저 유기화 점토는 앞에서도 언급한 바와 같이 2Θ가 5.1(17.31 Å)에서 날카로운 회절 피크를 보였고, PAA/M-PHA=8/2의 경우 2Θ가 4.55°(21.56 Å)에서 앞 장에서 언급하였듯이 M-PHA의 MPEG에 의한 약한 회절 피크가 보임을 확인할 수 있었다.

유기화 점토가 1～4 wt% 첨가된 나노복합체의 경우, 유기화 점토에서 보이거나 PAA/M-PHA 매트릭스에서 보이는 어떠한 회절 피크도 모든 유기화 함량에 대해서 보이지 않음을 확인할 수 있었는데, 이런 현상은 유기화 점토가 들어가 나노복합체의 각 층이 완전히 벌어져 나노 스케일로 분산되었다고 생각할 수 있다. 또한, 이런 결과로부터 유기화 점토의 실리게이트 층이 박리되었으며 PAA/PHA/clay 나노복합체가 형성되었다고 생각할 수 있었다. Hsiao 등은[121] polyimide와 유기화 점토를 합성하여 나노복합체를 제조한 후 x-선 회절곡선에서 유기화 점토의 회절곡선을 볼 수 없었으며, 폴리이미드 매트릭스 내에 실리게이트 층이 1 nm의 두께로 균일하게 분산되어 있는 박리형 폴리이미드 나노복합체가 제조되었고, 열팽창 계수가 약간 감소되었고 열안정성이 순수한 폴리이미드보다 약간 향상되었다고 보고하였다.

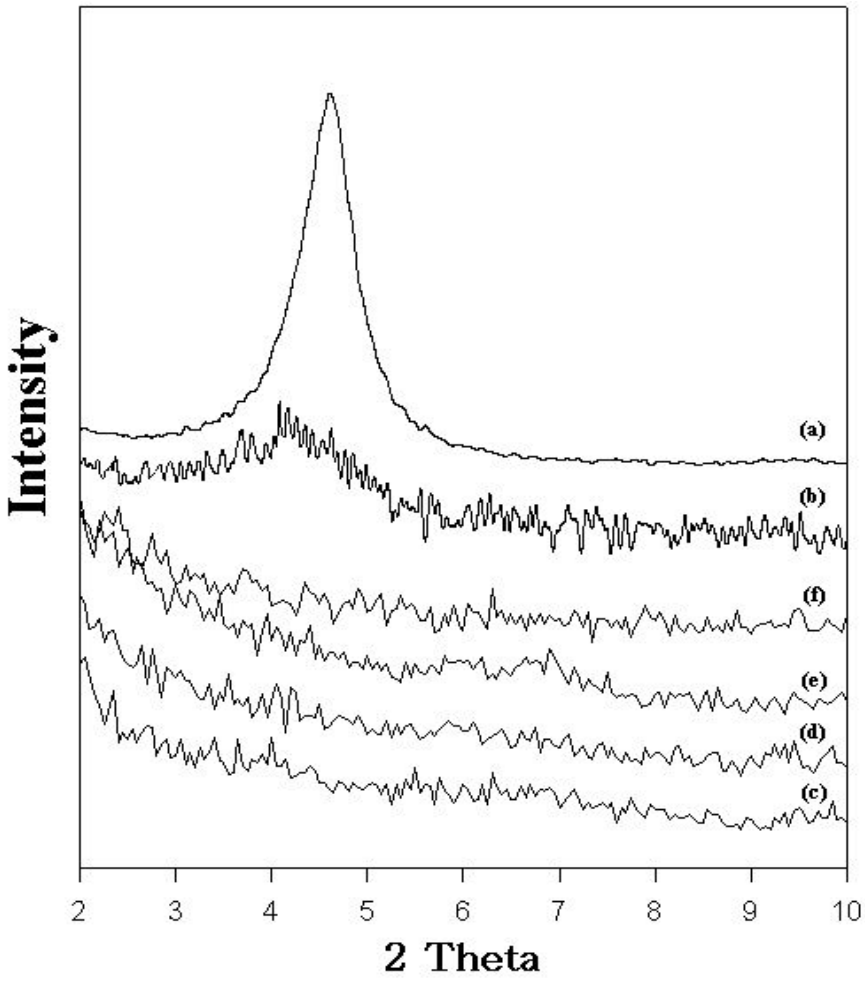
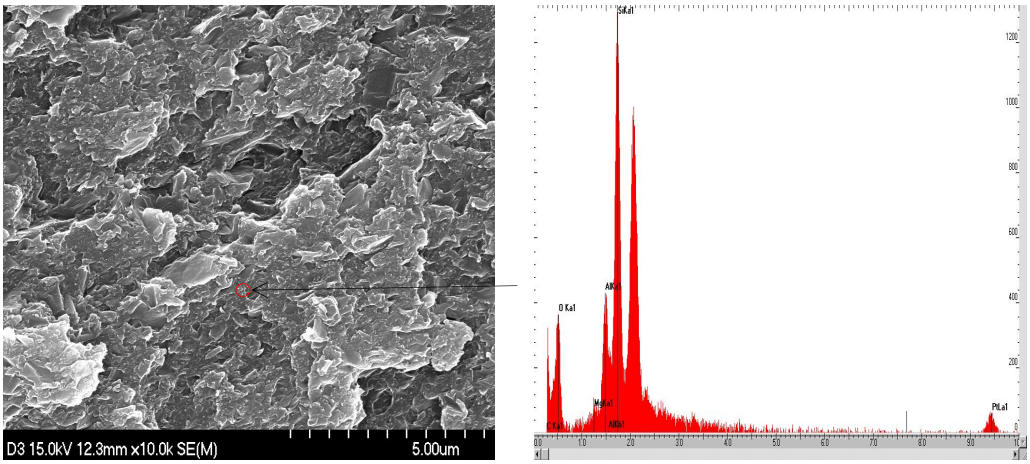


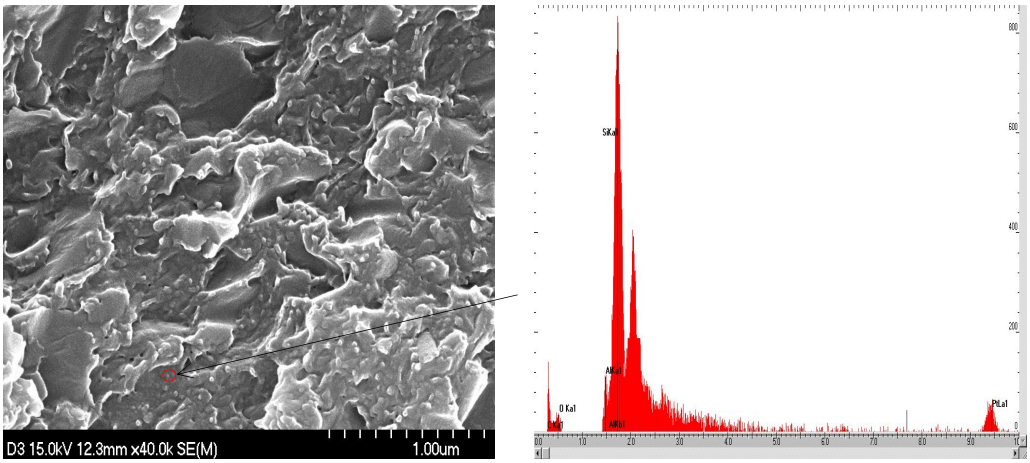
Fig. 2. 13. XRD patterns of the nanocomposites, (a) organoclay, (b) PAA/PHA= 8/2, (c) 1 wt%, (d) 2 wt%, (e) 3 wt%, and (f) 4 wt%.

2. 2. 8. 나노복합체의 모폴로지

나노복합체의 모폴로지는 나노복합체의 파단면을 관찰하기 위해서 액체질소중에 넣어 충분히 열적 평형이 일어나도록 방치한 후 파단하여 얻은 절단면의 표면을 gold sputtering시킨 후 Hitachi사의 SEM을 이용하여 관찰하였다. Fig. 2. 14. (a)에 유기화 점토가 2 wt%가 들어간 나노복합체의 SEM 사진(×10,000)을 나타내었다. 여기에서 둥글고 하얀 부분의 PHA domain과 좀 더 작은 크기의 유기화 점토가 전체적으로 균일하게 분산되어 있다는 것을 알 수 있었고, EDx 분석에서 Si, Pt, Mg, Al 피크를 확인함으로써 나노복합체가 제조되었음을 알 수 있었다. (b)의 사진(×40,000)은 (a)의 사진중 한 부분을 확대한 사진으로써 PAA의 매트릭스에 PHA와 유기화 점토의 계면은 어떠한 뭉침현상이나 약한 접착력으로 인해 빠져 나간 부분들이 거의 없는 것을 확인함으로써 PAA와 M-PHA, 유기화 점토의 계면 접착력이 매우 좋다는 것을 알 수 있었고, EDx 분석에서 Si와 Pt, Mg, Al 피크로 나노복합체가 제조되었음을 확인하였다.[125] Chang 등은[122] poly(amic acid)/dodecylamine-montmorillonite의 나노복합체를 용액법을 이용하여 제조한 후 각 온도별로 열처리하여 PAA를 PI로 전환시킨 후 PAA/clay, PI/clay의 특성조사를 하였는데, organoclay 함량이 0～8 wt%로 증가함에 따라 두 나노복합체는 열안정성이 증가하였고, PAA/clay보다 PI/clay의 나노복합체가 기계적 성질 및 가스 barrier도 더 높은 값을 보인다고 하였다. 또한, SEM의 사진과 x-ray diffraction으로 나노복합체가 어떠한 뭉침현상없이 잘 분산되었으며 층상삽입형 구조를 보였고, PI/clay의 경우 부분적인 박리형 구조를 보임을 보고하였다.



(a)



(b)

Fig. 2. 14. Scanning electron micrographs of nanocomposite, (a) 2 wt%(×10,000), (b) 2 wt% (×40,000).

2. 2. 9. 나노복합체의 TEM 분석

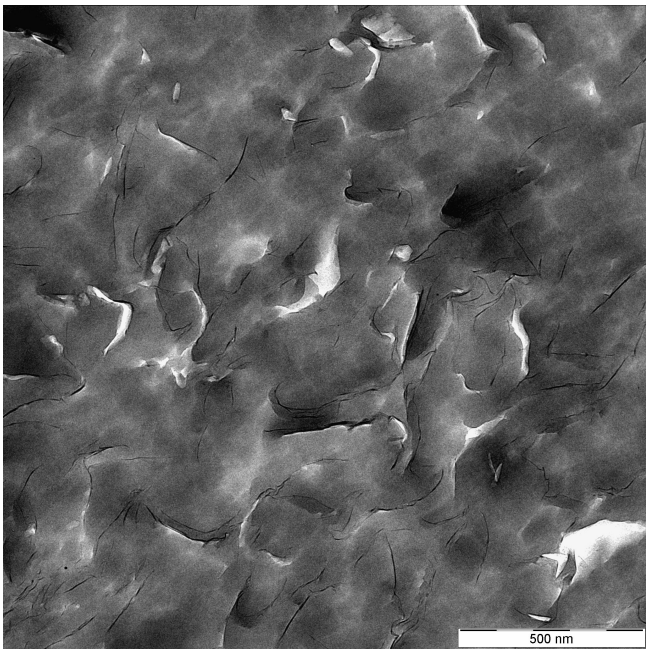
나노복합체들의 nano-clay 분산정도를 조사하기 위하여 ZEISS사의 투과전자 현미경(TEM)을 이용하였고, 이 때 시료는 필름을 RMC CRX cryoultramicrotome을 이용하여 절단하여 제조하였다.

Fig. 2. 15. (a), (b), (c)에 유기화 점토 3 wt%의 TEM 사진(×10,000)을 나타내었다. Fig. 2. 15. (a)에서 검고 긴 실같은 부분이 실리케이트 층으로 PAA/M-PHA의 매트릭스 내에 실리게이트 층이 비교적 잘 분산되어 있음을 확인할 수 있었다.[120] Fig. 2. 15. (b)는 (a)에서 보였던 부분적인 부분을 확대한 사진으로서 실리케이트 층이 PAA 매트릭스 내에 부분적으로 박리되어 있음을 볼 수 있었다.

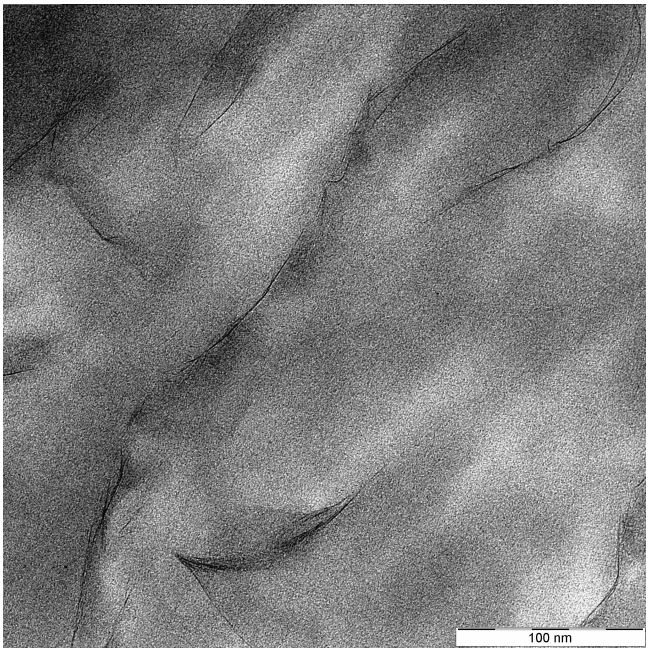
Fig. 2. 15. (c)는 역시 앞 (a)에서 다른 부분을 확대한 사진으로서 실리케이트 층이 층간삽입되어 있음을 확인할 수 있었다. 이들 TEM 사진들로부터 PAA/M-PHA/clay의 나노복합체에서 실리케이트 층은 박리형과 삽입형이 동시에 존재하는 나노복합체로 생각된다. Chow 등은[125] polyamide 6/PP의 블렌드에 유기화 점토(nanomer 1.30TC)를 첨가하여 twin screw extruder를 이용해서 나노복합체를 제조하였는데, 유기화 점토의 첨가로 인해 인장강도 및 모듈러스가 증가하였으며, TEM, SEM, XRD 결과로부터 Polyamide 6/PP 나노복합체가 부분적으로 층간삽입과 박리형 구조를 가지고 있는 나노복합체라고 보고하였다.

Fig. 2. 16. (a), (b)는 열처리 후의 유기화 점토 3 wt%인 TEM 사진(×10,000, ×50,000)으로서, Fig. 2. 18과는 다르게 실리케이트 층이 전혀 분산되어 있지 않고 부분적으로 뭉쳐있는 것을 볼 수 있었다. Magarophan 등은[121] PI/dodecyl-montmorillonite 나노복합체를 PAA 용액으로부터 제조하여 특성조사를 한 결과 유기화 점토의 낮은 함량에서는 실리케이트 층이 박리되었고, 높은 함량에서는 유기화 점토의 뭉침현상으로 인해 박리와 층간삽입이 혼합된 형태를 보고했다. 또한, PAA가 열처리되어 PI로 전환되는 동안 유기화 점토의 ammonium salt가 열에 불안정하여 아민형태로 분해될 수 있으며, 일부 분해된 아민은 열처리되는 동안 PAA와 반응하면서 분해된 organophilic tactoids가 뭉치는 형태로 될 수 있기 때문이라고 보

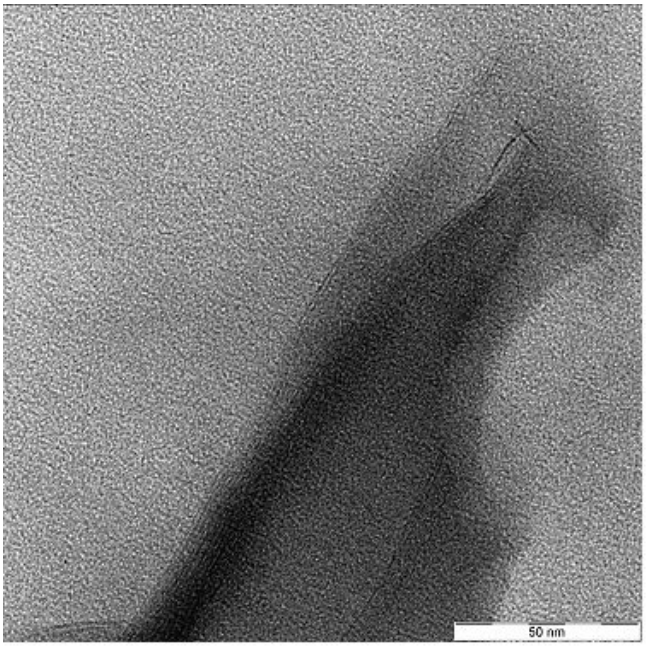
고하였다.[121] 본 연구에서 제조된 나노복합체 역시 PAA의 열처리로 인해 유기화 점토의 ammonium salt가 아민형태로 분해된 후 PAA와 반응하면서 뭉치는 형태로 된다고 생각된다.



(a)

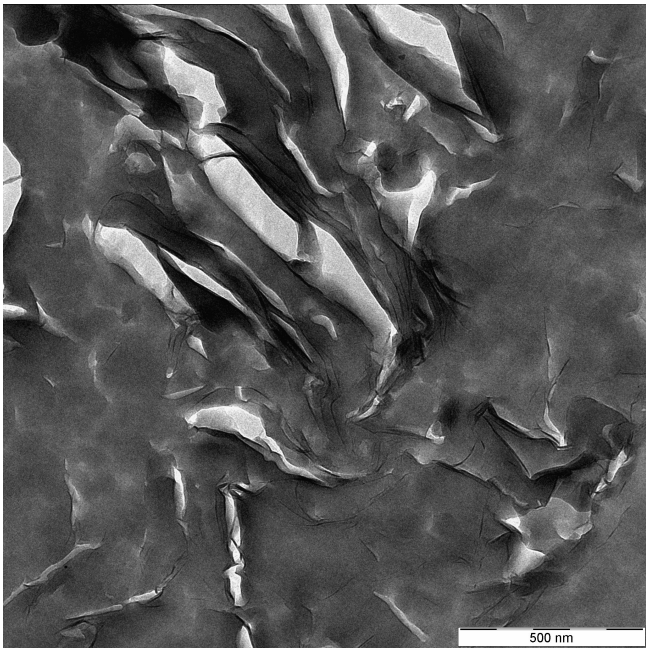


(b)

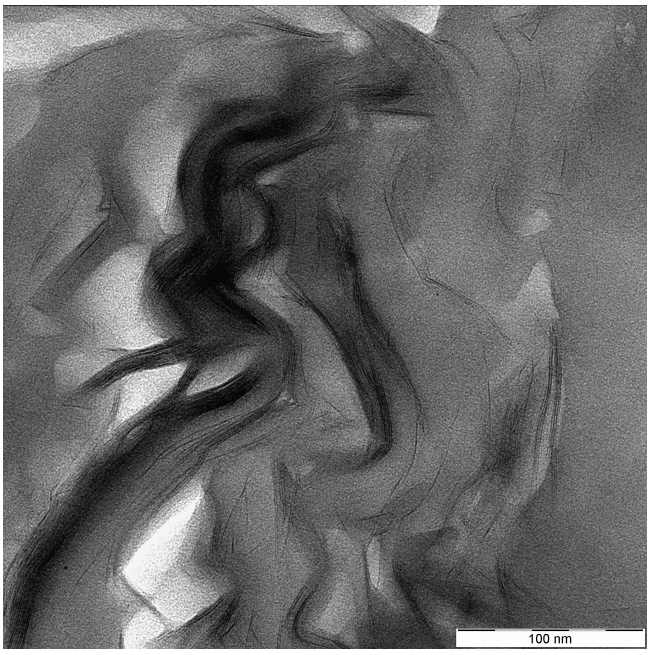


(c)

Fig. 2. 15. TEM micrographs of nanocomposite, (a) 3 wt%(×10,000), (b) 3 wt% (×50,000), and (c) 3wt%(×100,000).



(a)



(b)

Fig. 2. 16. TEM micrographs of annealed nanocomposite, (a) 3 wt% (×10,000), (b) 3 wt%(×50,000).

2. 2. 10. 나노복합체의 LOI 측정

나노복합체의 난연성을 측정하기 위해 LOI 시험기를 이용하여 한계산소지수(limited oxigen index ; LOI)를 측정하였는데, 한계산소지수란 고분자 시료가 산소-질소 혼합공기 내에서 연소할 때 불꽃이 사라지는 산소의 부피 퍼센트를 말하는데 산소지수가 클수록 난연특성이 우수함을 의미한다. 산소한계지수 측정용 시편은 0.02 mm(T) × 52mm (W) × 140 mm(L)로 하였고 ASTM D 2863 에 준하여 3회 반복 측정하여 평균값을 얻었고, 아래의 식 (1)으로부터 LOI를 구하였다.

$$LOI, \% = [O_2 / (O_2 + N_2)] \times 100 \text{ ----- } (1)$$

Table. 2. 9와과 Fig. 2. 20에 LOI 측정결과를 나타내었다. PAA/M-PHA=8/2의 LOI 값은 37.4를 보였고, 유기화 점토가 포함된 나노복합체의 경우 모두 PAA/M-PHA=8/2보다 높은 값을 보였다. 또한, 유기화 점토의 함량 증가와 함께 1 wt%의 경우 40.0로 PAA/M-PHA=8/2보다 약 2.6 증가하였고, 4 wt%의 경우 41.3로서 약 3.9 증가하였다. 이러한 현상은 앞 TGA 잔유량 값이 유기화 점토 함량에 따라 증가한 결과와 마찬가지로 무기입자인 유기화 점토에 의한 PAA/M-PHA/clay의 flammabilty를 감소시켜 나노복합체의 열적성질 및 난연특성이 올라가기 때문이라고 생각된다. Peneva 등은[126] functionalized PE에 Cloisite 15A를 5, 10 wt% 첨가하여 나노복합체를 제조한 후 난연특성을 조사한 결과, polymer의 경우 약한 푸른 불꽃과 함께 빠른 속도로 타는 반면, nanocomposite의 경우 polymer보다 약간 더 밝은 불꽃과 더 늦은 속도로 탄다고 보고하였다. 또한, clay의 함량이 증가함에 따라 LOI의 값이 증가하였고, burning rate는 감소함을 보였는데, 이러한 이유로는 유기화 점토 함량의 증가는 polymer의 flammability를 감소시키고 결론적으로 polar polymer의 nanocomposite들이 flame retardant 특성을 부여가지기 때문이라고 보고하였다.

Table. 2. 8. LOI values of nanocomposites

nanocomposite	LOI
PAA/PHA=8/2	37.4
1wt%	40.0
2wt%	40.4
3wt%	40.9
4wt%	41.3

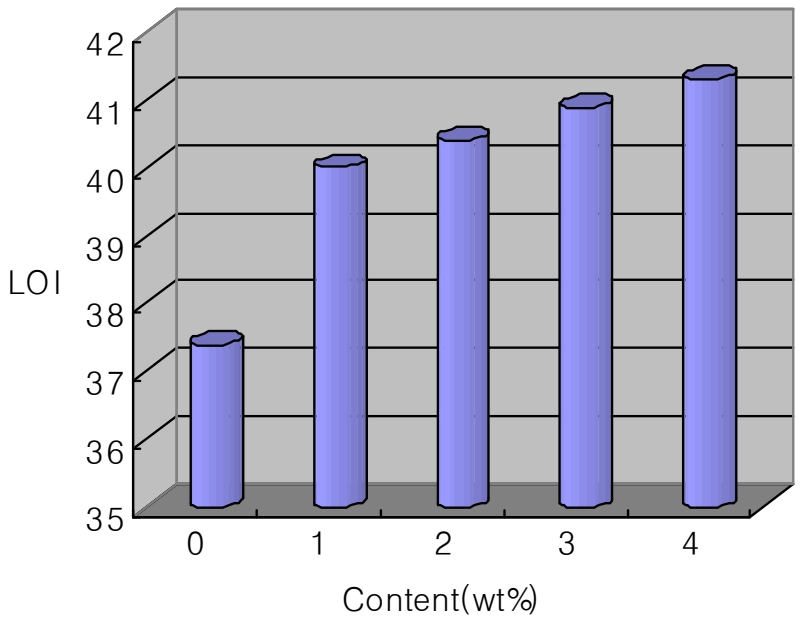


Fig. 2. 17. Limiting oxygen index vs. clay content of the nanocomposite.

4. 결 론

PAA와 곁사슬에 MPEG와 dimethylphenoxy 팬던트를 갖는 중합 또는 공중합 전구체를 각각의 조성별로 블렌딩하여 블렌드를 제조한 후 조사한 특성은 다음과 같다.

PAA/M-PHA와 PAA/MP-PHA 블렌드들은 모두 polar한 DMAc, DMF, DMSO, DMF 등과 같은 aprotic 용매에 LiCl과 같은 염의 첨가없이 실온에서 용해되었다. 또한, 각 조성별 블렌드들의 5%와 최대 중량손실온도는 질소 분위기하에서 각각 348～407 ℃, 589～615 ℃였고, 모든 블렌드계에서 PHA 함량증가와 함께 순수한 PAA에 비해서 약간씩 감소하였으나 각 7/3의 조성까지는 순수한 PAA와 거의 7～20 ℃ 내외의 근소한 값을 보였다.

열처리 후 블렌드의 인장강도 및 초기 탄성율 값은 거의 모든 블렌드의 조성에서 순수한 PAA보다 인장강도의 경우 3.7～52.9%, 초기 탄성율의 경우 34.4～70% 증가한 값을 보였으며, 특히 인장강도와 초기 탄성율의 값이 제일 높은 PAA/MP-PHA=9/1의 경우 순수한 PAA보다 33.74 MPa(53%), 1.10 GPA(70%) 증가한 값을 보였고, PAA/M-PHA=9/1의 경우 17.01 MPa (27%), 1.0 GPa(64%) 증가하였다.

블렌드들의 모폴로지를 관찰한 결과 PHA의 domain들의 크기는 각각 0.025～0.05 ㎛이었고 분산정도는 비교적 균일하게 잘 분산되어 있었으며 PAA와 PHA 두 상사이에 어떠한 상분리나 PHA 상이 빠져 나간 구멍들이 없는 것으로 보아 두 상간의 계면 접착력은 매우 좋음을 확인할 수 있었다.

본 연구에서는 Na^{+}-MMT를 알킬암모늄 이온이 삽입된 유기화 점토를 합성한 후, 합성한 유기화 점토와 PAA, M-PHA의 나노복합체를 제조하여 특성을 조사한 결론은 다음과 같다.

유기화 점토가 첨가된 나노복합체의 분해온도(T_1, 최대분해온도)는 유기화 점토가 첨가된 후 T_1의 경우는 65～74 ℃ 증가하였고, 최대분해온도는 15～18 ℃ 증가하였고, 잔유량 역시 유기화 점토의 함량에 따라 약 6.4% 증가하였다. 또한, 나노복합체의 XRD 결과에서, 유기화 점토는 2Θ가 5.1(17.31 Å)에서 날카로운 회절 피크를 보였고, M-PHA의 경우 2Θ가 4.55°(21.56 Å)에서 약한 회절 피크가 보였다. 그러나

나노복합체의 경우 유기화 점토의 모든 함량에서 어떠한 회절 피크도 보이지 않음을 알 수 있었다.

나노복합체의 모폴로지를 살펴보면, 유기화 점토가 균일하게 잘 분산되어 있고 계면접착력도 좋다는 것을 확인할 수 있었고, 실리케이트 층이 박리형과 삽입형이 동시에 존재하는 혼합형 나노복합체가 제조되었음을 알 수 있었다. 또한, 유기화 점토가 포함된 나노복합체의 경우 유기화 점토의 함량 증가와 함께 LOI의 값이 40.0에서 41.3으로 약 7.0～10.% 증가하였는데 이러한 이유는 무기입자인 유기화 점토에 의한 나노복합체의 난연특성이 향상되었기 때문이라고 생각된다.

참 고 문 헌

1. 최길영, 이재홍, 박인환, 신동근 등: *고온구조용 고분자 개발연구·고내열성 고분자 소재개발연구*: 과학기술처, 50-70, 1994.
2. D. H. Lee, *Polymer(korea),* **Vol. 11,** No. 3, 206, 1987.
3. C. E. Stroog: *Preg. Polym. Sci.,* **16,** 561, 1991.
4. M. I. Bessonov, M. M. Koton, V. V. Kundryavtsev and L. A. Laius : *Polyimides :* Consultants Bureau, 1987.
5. 김성철, 정인재, 박정기, 박오옥 : *내열 고강도 고분자 개발을 위한 기초연구* : 과학기술처, 1994.
6. Y. Maruyama, Y. Oishi, M. Kakimoto, Y. Iami, *Macromolecules,* **21,** 2305, 1988.
7. J. G. Hilborn, J. W. Labadie, J. L. Hedrick, *Macromolecules,* **23,** 2854, 1990.
8. J. L. Hedrick, J. G. Hilborn, T. D. Palmer, J. W. Labadie, W. Volksen, *J. Polym. Sci. Part A ; Polym. Chem.,* **28,** 2255, 1990.
9. C. E. Stroog: *J. Polym. Sci., Macromol. Rev.,* **11,** 161, 1976.
10. C. E. Stroog: *J. Polym. Sci.,Part C,* **19,** 1191, 1967.
11. R. S. Irwin and W. Sweeny : *J. Polym. Sci.,Part C,* **19,** 41, 1967.
12. 손태원, 이철주, 민병길 : *폴리이미드 고성능 소재의 합성 및 기초연구* : 한국과학기술원, 11～12, 1989.
13. K. Y. Choi, and M. H. Yi, *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry,* **Vol. 4,** No. 3, 456～463, 1993.
14. J. F. Wolfe and F. E. Arnold, *Macromolecules,* **14,** 909, 1981.
15. J. F. Wolfe and F. E. Arnold, and Bock H. Loo, *Macromolecules,* **14,** 915, 1981.
16. S. J. Krause, T. B. Haddock, D. L. Vezie, P. G. Lenhert, W. F. Hwang, G. E. Price, T. E. Helminiak, J. F. O'Brien, and W. W. Adams, *Polymer,* **29,** 1354, 1988.
17. Y. Tanaka, Y. Oishi, M. A. Kakimoto, and Y. Imai, *J. of Polym, Sci. Part A: Polym. Chem.,* **29,** 1941, 1991.

18. Y. Imai, K. Itoya, M. A. Kakimoto, *Macromol. Chem. Phys.,* **201,** 2251-2256, 2000.
19. E. W. Choe, S. N. Kim, *Macromolecules,* **14,** 920, 1981.
20. M. E. Hunsaker, G. E. Price, and S. J. Bai, *Polymer,* **33,** 2128, 1992.
21. S. A. Jenekhe, J. A. Osaheni, J. S. Meth, and H. Vanherzeele, *Chem. Mater.,* **4,** 683, 1992.
22. N. Ogata, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.,* **53,** 191, 1992.
23. D. H. Baik, E. K. Kim, and M. K. Kim, *J. of the korean Fiber Society,* **Vol. 40,** No. 1, 2003.
24. R. E. Lyon, "Fire-safe Aircraft Materials", *PMSE,* **71,** 26, 1994.
25. T. Kubota, R. Nakanish, *Polym. Sci., Part B,* **2,** 655, 1964.
26. W. D. Joseph, J. C. Abed, R. Mercier, J. E. McGrath, *Polymer,* **35,** 5046, 1994.
27. W. D. Joseph, R. Mercier, A. Prasad, H. Marund, J. E. McGrath, *Polymer,* **34,** 866, 1993.
28. W. W. Moyer, C. Cole, T. Anyos, *J. Polym. Sci., Part A,* **3,** 2107, 1965.
29. M. Ueda, H. Sugita, M. Sato, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. ED.,* **24,** 1019, 1986.
30. Y. Imai, I. Taoka, K. Uno, Y. Iwakura, *Mackromol. Chem.,* **83,** 167, 1965.
31. B. A. Reinhardt, *Polym. Commun.,* **31,** 453, 1990.
32. R. J. Farris, and B. W. Jo, *CUMIRP report*(Univ. Mass.), part 1, 1997.
33. J. Preston, W. Dewiator, and W. B. Black, *J. Polym. Sci.,* **10,** 377, 1972.
34. G. S. Liou, S.-H. Hsiano, *Macromol. Chem. Phys.,* **201,** 42, 2000.
35. M. P. Stevens : *Polymer Chemixtry An Introduction* : Ixfird Yniversity Press, New York, 1990.
36. C. Arnold, *J.Polym. Sci. Part D : Macromol. Rev,* **14,** 265, 1979.
37. P. E. Cassidy, *"Thermally Stable Polymers",* Dekker, New York, 1980.
38. R. C. Evens, F. E. Arnold, and T. E. Helminiak, *Macromolecules,* **14,** 925, 1981.
39. J. F. Wolfe, *Encycl. Polym Sci. Eng.,* **11,** 601, 1988.

40. H. H. Yang, *"Aromatic High-strength Fibers",* John Wiley and sons, New York, 1989.

41. T. K. Kim, K. Y. Choi, K. S. Lee, D. W. Park, M. Y. Jin, *Polymer Bulletin,* **44,** 55-62, 2000.

42. D. Wilson, H. D. Stenzenberger, and P. M. Hergenrother, *Polyimides,* Blackie, New York, 1990.

43. Y. Imai, *High Perform. Polym.,* **7,** 337, 1995.

44. Y. Imai, *React. Funct. Polym.,* **30,** 3, 1996.

45. Y. Imai, K. H. Park, *Polym. Mater. Encycl.,* **1,** 404, 1996.

46. S. H. Hsiao, and C. H. Yu, *Macromol. Chem. Phys.,* **199,** 1247, 1998.

47. S. H. Hsiao, L. R. Dai, *J. Polym. CSci. Part A: Polym. Chem.,* **37,** 2129, 1998.

48. S. H. Hsiao, J. H. Chiou, *J. of Polymer Sci. Part A: Polymer Chemistry,* **Vol. 39,** 2262-2270, 2001.

49. S. H. Hsiao, M. H. He, *J. of Polymer Sci. Part A:Polymer Chemistry,* **Vol. 39,** 4014-4021, 2001.

50. K. H. Park, M. Kakimoto, Y. Imai, *J. Polym. Sci. PartA: Polym. Chem.,* **36,** 1987, 1998.

51. G. Maglio, R. Palumbo, M. Tortora, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.,* **38,** 1172, 2000.

52. S. L. C. Hsu, W. C. Chen, *Polymer,* **43,** 6743, 2002.

53. Angel M-F, Angel E. Lozano, Javier de abajo, Jose G. de la campa, *Polymer,* **42,** 7933, 2001.

54. F. A. King and J. J. King, *"Engineering thermoplastics",* Marcel Dekker Inc., N.Y., 31, 1985.

55. K. L. Mittal, Ed, *"Polyimides",* **Vol. 1&2,** Plenum Press, N. Y., 1984.

56. A. K. St. Clair, T. L. St. Clair, W. S. Slemp, and K. S. Ezzell, NASA TM-87650 report, 1985.

57. J. L. Hedric, J. W. Labadie, T. D. Palmer, and T. P. Russell, *"Polyimides : Material chemistry and characterization",* Ed by C. Feger, Elsevier Sci, publisher B. V., Amsterdam, **25,** 61, 1989.

58. S. S. Kim, and Y. J. Chung, *J. Korean Ind. Eng. Chem.,* **14,** No. 6, 793-798, 2003.

59. J. G. Ryu, G. R. Park, S. G. Lyu, J. H. Ryew, and G. S. Sur, *Polymer(Korea),* **22,** 328, 1998.

60. T. Lan and T. Pinnavaia, *Chem, Mater.*, **6,** 2216, 1994.

61. P. D. Kaviratna, T. Lan, and T. Pinnavaia, *Polymer Preprints,* **35,** 788, 1994.

62. M. S. Wang and T. Pinnavaia, *Chem, Mater.*, **6,** 468, 1994.

63. Y. Kojima, A. Usuki, A. Okada, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, and O. Kumigaito, *J. Polym, Sci., Part A, : Polym. Chem.,* **31**, 983, 1993.

64. P. B. Messersmith and E. P. Giannelis, *J. Polym. Sci., Part A :Polym. Chem.,* **33**, 1047, 1995.

65. K. Yano, A. Usuki, T. Kurauchi, and O. J. Kamigaito, *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.,* **31**, 2493, 1993.

66. Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, and O. Kumi gaito, *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.*, **31,** 983, 1993.

67. G. S. Sur, J. G. Ryu, and S. G. Lyu, *Polymer Abstract (Korea),* **22**, 2, 139, 1997.

68. J. G. Ryu, G. R. Park, and G. S. Sur, Polymer *Abstract(Korea),* **23**, 1, 180, 1998.

69. J. G. Ryu, G. R. Park, C. U. Lee, S. G. Lyu, and G. S. Sur, *Applied Chemistry (Korea)*, **2**, 137, 1998.

70. L. Liu, Z. Qi, X. Zhu, "Studies on Nylon 6/clay nanocomposites by melt intercalation process", *J. of Appl. Poly. Sci.,* **71,** 1133-1138, 2002.

71. J. H. Lee, Y. J. Yoo, K. Y. Choi, "Polymer Nanocomposite", *News & Information for Chemical Engineers*, **21,** 3, 377, 2003.

72. LeBaron PC, Wang Z, Pinnavaia TJ, "Polymer layered silicate Nanocomposite; an

overview", *Appl Clay Sci*, 15, 11-29, 1999.

73. Alexandre M, Dubois Ph., "Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, propertiesand uses of a new class of materials", *Mater. Sci. Engineer.*, **28**: 1., 2000.
74. E. P. Giannelis, "Polymer Layered Silicate Nanocomposite", *Adv. Mater.*, **8(1),** 29, 1996.
75. M. B. Ko, J. K. Kim, "Clay-dispersed Polymer Nanocomposites", *고분자과학과 기술*, **10,** 451-464, 1999.
76. R. Krishnamoorti, R. A. Vaia, E. P. Giannelis, "Structure and Dynamics of Polymer-Layered Silicate Nanocomposite", *Chemistry of Materials*, **8,** 1728, 1996.
77. G. Lagaly, "Interaction of Alkylamines with Different Types of Layered Compounds", *Solid State Ionics*, **22,** 43, 1986.
78. 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,** 5915-5933, 2002.
79. X. Liu, Q. Wu, "PP/clay nanocomposites prepared by grafting-melt intercalation," *Polymer*, **42,** 10013-10019, 2001.
80. Hu Y, Song L, JXu L, Chen Zuyao, Fan Weichemg. "Synthesis of polyurethane /clay intercalated nanocomposites", *Colloid Polym Sc*i, **Vol 279,** pp819-822, 2001.
81. D. Porter, E. Metcalfe, M. J. K. Thomas, "Nanocomposite fire retardants a review", *Fire Mater.*, **24,** 45-52, 2000.
82. J. Zhu, C. A. Wilkie, "Thermal and fire studies on Polystyrene-clay nanocomposite", *Poly. Inter.*, **49,** 1158-1163, 2002.
83. H. W. Chen, C. Y. Chin, F. C. Chang, "Conductivity enhancement mechanism of the Poly(ethylene oxide)/modified-clay/$LiClO_4$ systems", *Poly. Physics.*, **40,** 1342-1353, 2002.
84. W. B. Xu, S. P. Bao, P. S. He, "Intercalation and exfoliation behavior of epoxy

resin/curing agent/MMT nanocomposite", *J. of Appl. Poly. Sci.*, **84,** 842-849, 2002.

85. M. Alexandre, P. Dubois, T. Sun, J. M. Garces, R. Jerome, "Polyethylene-layered silicate nanocomposites prepared by the polymerization-filling technique : synthesis and mechanical properties", *Polymer,* **Vol. 43,** 2123-2132, 2002.
86. 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.*, **Vol. 40,** pp 1454-1463, 2002.
87. T. G. Gopakumar, J. A. Lee, M. Kontopoulou, J. S. Parent, "Influence of clay exfoliation on the physical properties of montmorillonite /polyethylene composites", *Polymer*, V**ol. 43,** pp5483-5491, 2002.
88. M. Alexandre, G. Beyer, "One-pot Preparation of Polymer/clay Nanocomposites Starting from Na^+ Montmorillonite. 1. Melt Intercalation of Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer", *Chem. Mater.*, **Vol 13,** pp3830-3832, 2001.
89. A. Riva, M. Zanetti, M. Braglia, G. Camino, L. Falqui, "Thermal degradation and rheological behaviour of EVA/montmorillonite nanocomposites", *Polym. Degradation and Stability*, **Vol 77,** pp299-304, 2002.
90. G. Lagaly, *Solid State Ionics*, **22**, 43, 1986.
91. J. N. Israelaachvil, "Introduction & Surface Forces", 2nd., chap. 11, Academic Press, 1992.
92. Y. Kim, E. Kang, Y. S. Kon, W. J. Cho, M. Chang, M. Ree, T. Chang, and C. S. Ha, *Synthetic metals,* **85,** 1399, 1997.
93. R. A. Vaia, R. K. Teukolsky, and E. P. Giannelis, *Chem., Mater.,* **6,** 1017, 1994.
94. C. U. Lee, K. S. Pae, H. K. Choi, J. H. Lee, and G. S. Sur, *Polymer(Korea),* **Vol. 24,** No. 2, 228～236, 2000.
95. S. G. Lyu, D. Y. Park, Y. S. Kim, Y.C. Lee, AND G. S. Sur, *Polymer(Korea),* **Vol. 26,** No. 3, 375～380, 2002.

96. J. H. Jang, D. K. Park, K. J. Ihn, *J. of Polym. Sci. : Part B : Polym. Phys.,* **Vol. 39,** 471-476, 2001.

97. J. R. MacCallum and J. Tanner, *European Polymer Journal,* **Vol. 6,** 907, 1970.

98. J. R. MacCallum and J. Tanner, *European Polymer Journal,* **Vol. 6,** 1033, 1970.

99. Y. H. Hu and C. Y. Chen, *Polymer Degradation and Stability,* 80, 1-10, 2003.

100. K. Mequanint, R. Sanderson, and H. Pasch, *Polymer Degradation and Stability,* **77,** 121-128, 2002.

101. R. Hooper, L. J. Lyons, M. K. Mapes, D. Schumacher, D. A. Moline, and R. West, *Macromolecules,* **34,** 931, 2001.

102. H. Zhao, Y. Z. Wang, D. Y. Wang, B. Wu, D. Q. Chen, X. L. Wang, K. K. Yang, *Polymer Degradation and Stability,* **80,** 135-140, 2003.

103. J. W. Lee, S. H. Joo, and J. I. Jin *Macromolecular Research,* **Vol. 12,** No. 2, 195- 205, 2004.

104. M. Ballauff, *Makromol, Chem, Rapid, Commun.,* **7,** 407, 1986.

105. M. H. Dotrong, H. H. Song, U. Santhosh, Y. C. Lee, and R. C. Evers, *Polymer,* **39,** 5799, 1998.

106. R. N. Walters, and R. E. Lyon, *J. Appl. Polym. Sci.* **87,** 548~563, 2003.

107. R. N. Walters, and R. E. Lyon, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* **71, 27**~46, 2004.

108. S. H. Hsiao, W. T. Chen, *J. of Polym. Sci: Part A: Polym. Chem.* **Vol. 41,** 914, 2003.

109. M. K. Chun, 방향족 헤테로 고리를 갖는 방염성 공중합 전구체의 합성 및 열적 특성, 석사학위논문, 조선대학교, 1998.

110. H. Zhang, R. J. Farris, and P. R. Westmoreland, *Macromolecules,* **36,** 3944, 2003.

111. J. H. Jang, R. J. Faris, *Polymer, Eng., and Sci.*, **39,** No. 4, 1999.

112. D. S. Yoon, J. K. Choi, B. W. Jo, *Polymer(Korea),* **29,** 493, 2005.

113. R. Duran, M. Ballauff, M. Wenzel, and G. Wegner, *Macromolecules,* **21,** 2897, 1988.

114. K. S. Lee, H. M. Kim, J. M. Rhee, and S. M. Lee, *Makromol. Chem.,* **192,** 1033, 1991.

115. J. H. Chang, K. M. Park, *European Polymer Journal,* **36,** 2185, 2000.

116. Ramana Rao G, Catiglioni C, Gussoni M, Zerbi G, Martuscelli E, *Polymer,* **26,** 811(1985).

117. K. S. Yang, Dan D. Edie, D. Y. Lim, Y. M. Kim, Y. O. Choi, *Carbon,* **41,** 2039 (2003).

118. J. H. Chang, R. J. Farris, *Polymer Eng. and Sci.,* **Vol. 40,** No. 2, 320, 2000.

119. K. Yano, A. Usuki, A. Okada, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *J. of Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem.,* **Vol. 31,** 2493-2498, 1993.

120. K. A. Carrado, *Advanced Polymric materials,* 349, 2003.

121. R. Magaraphan, W. Lilayuthalert, A. Sirivat, J. W. Schwank, *Composite Sci., Technol.,* **61,** 1253, 2001.

121. S. H. Hsiao, G. S. Liou, L. M. Chang, *J. of Polym. Sci.,* **Vol. 80,** 2067, 2001.

122. J. H. Chang, K. M. Park, *Polymer Eng. and Sci.,* **41,** 2226, 2001.

123. Z. K. Zhu, Y. Yang, J. Yin, X. Y. Wang, Y. C. Ke, Z. N. Qi, *J. of Polym. Sci.,* **Vol. 73,** 2063, 1999.

124. X. Wang, X. Luo, *European Polymer Journal,* **40,** 2391, 2004.

125. W. S. Chow, Z. A. Mohd Ishak, J. Karger-kocsis, A. A. Apostolov, U. S. Ishiaku, *Polymer,* **44,** 7427, 2006.

126. Y. Peneva, E. Tashev, L. Monkova, *European Polymer Journal,* **42,** 2228, 2006.

감사의 글

본 연구의 지도는 물론 저의 대학원 전 과정동안 훌륭한 지성인으로서 큰 가르침을 주신 조병욱 교수님과 최재곤 교수님께 진심으로 감사드립니다. 그리고 논문심사를 해주신 심홍구 박사님과 방문수 박사님께 깊은 감사를 드립니다. 늘 지켜보아 주시면서 많은 가르침과 조언을 주신 유지강 교수님, 홍진후 교수님, 김준섭 교수님, 조훈 교수님께 깊은 감사를 드립니다. 아울러 진심어린 마음으로 보살펴주신 한철 교수님께도 깊은 감사드립니다.

또한, 대학원 생활 동안 많은 도움을 준 대학원 선후배님들께 깊은 감사를 드립니다. 그리고 항상 관심을 가지고 격려를 해준 초등학교, 대학교 친구들과 작은 기쁨이나마 함께 하고 싶습니다.

끝으로, 제가 오늘에 있기까지 항상 든든한 버팀목이 되어주신 부모님과 장인장모님, 가족들, 그리고 저의 사랑스러운 아내와 다원, 승현이에게 이 논문을 드립니다.

2006년 12월

윤 두 수

저작물 이용 허락서

학 과	고분자공학과	학 번	19740049	과 정	박사
성 명	한글: 윤 두 수 한문 : 尹 斗 秀 영문 : Yoon, doo soo				
주 소	광주광역시 동구 산수2동 두암타운@ 102-401				
연락처	016-652-6630	E-MAIL	phenoxy@lycos.co.kr		
논문제목	한글 : 펜단트 그룹을 갖는 폴리 벤즈옥사졸 전구체의 합성 및 응용				
	영어 : Syntheses and Application of Polybenzoxazole Precursors having pendant group				

본인이 저작한 위의 저작물에 대하여 다음과 같은 조건아래 조선대학교가 저작물을 이용할 수 있도록 허락하고 동의합니다.

- 다 음 -

1. 저작물의 DB구축 및 인터넷을 포함한 정보통신망에의 공개를 위한 저작물의 복제, 기억장치에의 저장, 전송 등을 허락함
2. 위의 목적을 위하여 필요한 범위 내에서의 편집·형식상의 변경을 허락함. 다만, 저작물의 내용변경은 금지함.
3. 배포·전송된 저작물의 영리적 목적을 위한 복제, 저장, 전송 등은 금지함.
4. 저작물에 대한 이용기간은 5년으로 하고, 기간종료 3개월 이내에 별도의 의사 표시가 없을 경우에는 저작물의 이용기간을 계속 연장함.
5. 해당 저작물의 저작권을 타인에게 양도하거나 또는 출판을 허락을 하였을 경우에는 1개월 이내에 대학에 이를 통보함.
6. 조선대학교는 저작물의 이용허락 이후 해당 저작물로 인하여 발생하는 타인에 의한 권리 침해에 대하여 일체의 법적 책임을 지지 않음
7. 소속대학의 협정기관에 저작물의 제공 및 인터넷 등 정보통신망을 이용한 저작물의 전송·출력을 허락함.

동의여부 : 동의(o) 반대( )

2006 년 월 일

저작자: 윤 두 수 (서명 또는 인)

조선대학교 총장 귀하