

Poly(amic acid)와 PBO 전구체의 블렌드 제조 및 특성

윤두수 · 최재곤[†] · 조병욱*

조선대학교 공과대학 고분자공학과, *조선대학교 공과대학 화학공학과
(2007년 10월 2일 접수, 2008년 1월 15일 채택)

Preparation of the Blends of Poly(amic acid) and PBO Precursor and Their Properties

Doo-soo Yoon, Jae-kon Choi[†], and Byung-wook Jo*

Department of Polymer Science & Engineering, Chosun University,
Gwang-ju 501-759, Korea

*Department of Chemical Engineering, Chosun University,
Gwang-ju 501-759, Korea

(Received October 2, 2007; Accepted January 15, 2008)

초록 : Poly(amic acid) (PAA)와 펜던트를 갖는 poly(*o*-hydroxyamides) (PHAs)를 섞은 고분자 블렌드의 열적 성질, 모폴로지, 기계적 성질, 기체투과도 등을 조사하였다. 블렌드들의 5%와 최대분해온도는 각각 348~407, 589~615 °C의 범위를 가졌다. 열처리후 블렌드들의 인장강도와 초기 탄성률은 순수한 PAA보다 각각 3.7~52.9, 34.4~70% 증가하였으며, 특히 PAA/MP-PHA=9/1의 경우 각각 97.50 MPa, 2.67 GPa로써 최대 값을 보였다. 블렌드에서 PHA의 domain들의 분산정도는 비교적 균일하게 잘 분산되어 있었으며 PAA와 PHA 두 상간의 계면 접착력이 매우 좋음을 확인하였다. PAA/M-PHA 블렌드의 기체투과도는 M-PHA의 함량 증가와 함께 증가하였다.

Abstract : The thermal properties, morphology, mechanical properties and gas permeability of the blends of poly(amic acid) (PAA) and poly(*o*-hydroxyamides) (PHAs) having pendant group was investigated. The 5% weight loss and major weight loss of the blends occurred in the ranges of 348~407 °C and 589~615 °C upon a heating process. After a thermal annealing, the tensile strength and initial modulus of blends increased 3.7~52.9% and 34.4~70% from the value of pure PAA, respectively. Especially the tensile strength and modulus of the PAA/MP-PHA=9/1 showed the highest values (97.5 MPa and 2.67 GPa, respectively), which were 53 and 70% higher than those of pure PAA. The fine PHA domains were found to be uniformly dispersed. The interfacial adhesion between PAA and PHA was identified to be good. The gas permeabilities of PAA/M-PHA blend increased with M-PHA contents.

Keywords : poly(amic acid), poly(*o*-hydroxyamide)s, thermal cyclization reaction, blend.

서 론

최근 많은 종류의 고분자가 우리 생활에 이용되고 있으며 갈수록 그 종류와 용도가 다양화되고 있다. 그러나 대부분의 고분자는 유기 물질이기 때문에 열에 약하여 열분해에 의해 물리적 성질이 변하게 되어 용도에 제한을 받게 된다. 이러한 약점을 보완하기 위하여 열적, 기계적, 물리적 성질 등이 일반 고분자보다 우수한 방향족 고리 또는 방향족 헤테로 고리 구조를 분자사슬에 도입한 내열성 고성능 고분자가 개발되고 있다.^{1,2} 지금까지 개발된 수많은 내열성 수지 중에서 가장 기술집약적이고 부가가치가 높으며, 내열성을 비롯한 기타 제반 물성이 우수한 재료들 중 방향족 polyimides (PIs)와 polybenzoxa-

zoles (PBOs)을 들 수 있다.

방향족 PIs는 우수한 내열성, 산화안정성, 기계적 물성 및 내약품성, 치수안정성 등의 특성을 지니고 있기 때문에,³ 항공우주산업 분야에서 전선이나 케이블의 피복 또는 절연막으로 사용되고, 전기, 전선 분야, 접착제, 복합재 등의 포장산업 분야에서 유리나 금속 대체 신소재로 각광을 받고 있다.⁴ 그러나 방향족 PI는 고리구조와 탄소-탄소의 결합 등으로 구성되어 있어 구조적으로 강하여 유리전이온도(T_g)가 높으며 가공이 어렵거나 불가능하다.

방향족 헤테로 고리를 갖는 PBOs 또한 고성능 고분자로서 내열성이 우수하고 기계적 성질이 뛰어난 고분자이며, 주로 고강도, 고탄성률의 fiber, non-linear optical, photosensitive 물질 등에⁵⁻⁸ 이용되고 있고, 우주·항공분야의 중요한 재료로 사용되고 있다.^{6,7} 그러나 대부분의 방향족 PI와 PBOs는 높은 T_g 와 주사슬의 강직성때문에 대부분의 용매에 녹지 않아 가공하기 어려운 단점을 가지고 있

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jaechoi@mail.chosun.ac.kr

다.^{9,10} 이러한 문제점 때문에 많은 연구자들은 방향족 PI와 PBOs의 가공은 전구체인 PAA [poly(amic acid)]와 PHAs [poly(*o*-hydroxyamides)]를 먼저 제조한 후 가공하고 열에 의한 고리화 반응으로 PI와 PBO를 제조하는 방법 등을 많이 사용하고 있다. 그러나 이들 PAA와 PHA 역시 일반 유기용매에 대한 낮은 용해도때문에 이를 개선코자 주시슬에 유연한 그룹을 도입하든가 또는 별키한 그룹을 넣어 구조를 변화시키고자 하는 등 여러 가지 연구를 통해 가공성을 향상시키는 연구들이 진행되고 있다.⁹⁻¹⁵

위 두 고분자들은 앞에서 언급한 것처럼 뛰어난 여러 가지 물성들을 가지고 있으며 구조 또한 서로 유사하다. 따라서 이들 두 고분자를 블렌드하면 흥미로운 결과를 갖는 고분자 재료가 될 것이라고 생각되나 이 두 고분자들에 대한 블렌드 연구는 매우 적다.

따라서 본 연구에서는 방향족 PI와 PBO의 전구체인 PAA와 PHA를 각각의 조성별로 용액 블렌드하여 용매특성, 두 상간의 상관관계 및 열적 특성을 조사하였다. 또한, 이들을 열처리하여 열적 특성, 기계적 성질 및 모폴로지도 조사하였다.

실 험

시약. PAA (I.V.=2.13 dL/g, 10 wt% in DMAc solution)는 Tyan 등의¹⁶ 방법을 이용하여 본 연구팀에서 합성하여 사용하였다. Poly(ethylene glycol)methyl ether (MPEG, $M_n=350$), *p*-toluene-sulfonyl 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_2 를 넣고 12시간 동안 환류시킨 후 증류하여 사용하였다.

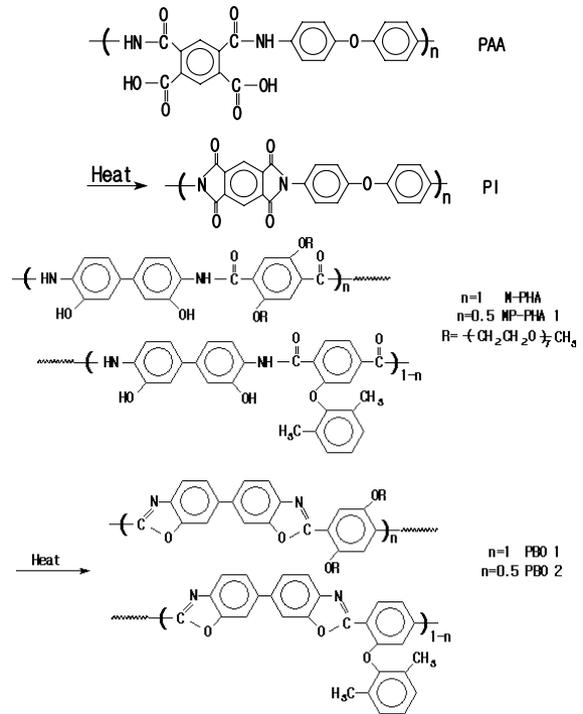
중합 전구체. 본 연구에서 사용된 PBO 중합 전구체들은 전 논문에서 발표된 바와 같이 중합하여 사용하였다.¹⁷

중합 전구체들중 oligo(oxy ethylene)만을 랜던트로 갖는 중합 전구체의 경우 M-PHA라 명하였으며, oligo(oxy ethylene)과 dimethylphenoxy 그룹 또는 단위체의 몰비가 0.5/0.5인 공중합 전구체는 MP-PHA라 명하였다. 그리고, PAA가 열적 고리화 반응 후를 PI, M-PHA는 PBO 1, MP-PHA는 PBO 2라고 명하였고, 각각 Scheme 1에 나타내었다.

블렌드 필름 제조. 본 연구에서는 각각 PAA/M-PHA (MP-PHA)=9/1, 8/2, 7/3, 6/4, 5/5 wt%의 조성으로 블렌드를 제조하였으며, 그 중 PAA/M-PHA=5/5의 블렌드 방법은 다음과 같다.

PAA 용액 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 80 °C의 건조기에서 1시간 동안 건조시켜 DMAc를 제거한 후 80 °C의 진공 건조기에서 12시간 동안 건조시켜 진한 갈색의 필름을 제조하였다.

블렌드의 특성조사. 본 연구에서 합성된 중합 및 공중합 전구체들의 고유점도는 ubbelohode 점도계를 사용하여 항온조 35 °C에



Scheme 1

Table 1. General Properties of the Polymer Precursors

Polymer precursors	η_{inh}^a	T_p^b (°C)	ΔH (J/g)
PAA	2.31	167	426
M-PHA	0.74	328	95
MP-PHA	1.06	297	180

^aInherent viscosity was measured at a concentration of 0.1 g/dL in DMAc or DMAc/LiCl at 35 °C. ^bEndothermic peak temperature in DSC thermograms.

서 측정하였으며, 이때 용액의 농도는 DMAc 용액에서 0.1 g/dL로 하였다. 블렌드들의 열적 특성을 조사하기 위하여 질소 분위기하에서 TA사의 DSC(DSC 2010)을 이용하여 승온속도는 10 °C/min으로 하여 30~450 °C까지 측정하였으며, 중량감소 및 잔유량을 조사하기 위해 TA사의 TGA(TGA 2050)를 이용하여 질소 분위기하에서 승온속도는 10 °C/min으로 50~900 °C까지 실험을 하였다.

블렌드들의 기계적 성질들을 조사하기 위하여 UTM(Shimadzu)을 이용하여 5 mm/min으로 시편당 7개씩 측정하여 인장강도, 초기 탄성률, 그리고 신장률의 값을 구하였다. 블렌드의 모폴로지는 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. 블렌드들의 기체 투과도를 측정하기 위하여 gas permeation analyzer(BS Chem. GPA2001)를^{18,19} 사용하여 25 °C의 온도에서 O_2 , CO_2 , N_2 기체에 대하여 측정하였다.

결과 및 토론

중합 전구체 및 블렌드의 일반적 성질. 본 연구에서 사용된 PAA와 M-PHA, MP-PHA의 고유점도 및 일반적인 특성을 Table 1

Table 2. Solubility of Polymer Precursors and Blends in Various Solvents

Polymer and blends	Solvent									
	DMAc	NMP	DMF	DMSO	TFA	CHCl ₃	THF	m-Cresol	H ₂ SO 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.

에 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.^{17,20} 열적 고리화 반응의 경로는 Scheme 1에 나타내었다.

Table 2에 중합 전구체 및 블렌드들의 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 펜던트를 도입한다든가 아니면 중합체의 구조에 비선형 단위체들을 도입하여 가공성을 높이고자 한다.^{21,22} 본 연구에서 사용된 중합체들의 용매특성을 보면 중합 전구체에 펜던트로 도입된 유연한 oligo(oxy ethylene) 단위와 벌키한 dimethylphenoxy 그룹의 영향으로 DMAc, NMP, DMSO, DMF 등과 같은 aprotic 용매에 실온에서 잘 용해되었다. 2-(2,6-dimethylphenoxy)terephthaloyl chloride와 3,3'-dihydroxybenzidine을 중합하여 얻은 단독 중합체의 경우 LiCl과 같은 염의 첨가없이 용해되지 않았음을 전 논문에서 발표하였다.¹⁷ 그러나 dimethylphenoxy를 갖는 단량체와의 공중합체인 MP-PHA는 LiCl 없이도 aprotic 용매에 잘 용해되었는데 실험편에서 설명되었지만 각각 공중합체의 합성시 dimethylphenoxy를 갖는 단량체와의 몰비가 각각 0.5/0.5로 도입된 유연한 oligo(oxy ethylene) 펜던트의 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 펜던트 그룹들을 도입한 것은 자유부피를 얻어 사슬들의 패킹효율을 감소시키거나 고분자 사슬들간의 수소결합을 약화시켜 용해도를 증진시키기 위해서이다.²²

블렌드의 열적 특성. Figure 1에 PAA/M-PHA의 블렌드들에 대한 DSC 열곡선을 나타내었다. 순수한 PAA의 경우 흡열피크가 약 125 °C에서부터 260 °C까지, M-PHA의 경우 301 °C에서 345 °C

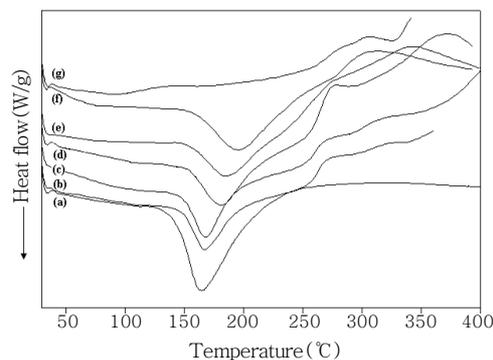


Figure 1. DSC thermograms of (a) PAA, (b) PAA/M-PHA=9/1, (c) PAA/M-PHA=8/2, (d) PAA/M-PHA=7/3, (e) PAA/M-PHA=6/4, (f) PAA/M-PHA=5/5, and (g) M-PHA.

까지의 흡열피크들을 보였는데, 이 흡열피크들은 용융피크가 아닌 열적 고리화 현상에 의해 나타나는 피크로서 고리화 반응이 일어난 후에는 완전히 사라짐을 알 수 있었다.¹⁷ 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 보이지 않았으며 단지, PAA와 M-PHA의 열적 고리화반응 흡열피크의 꼭지점 온도는 각각 159 °C와 328 °C를 보였고, PAA/M-PHA 블렌드의 조성별 각각의 흡열피크 온도는 9/1의 경우 166 °C, 8/2는 168 °C, 7/3은 181 °C, 6/4는 184 °C, 5/5는 195 °C로써 M-PHA의 함량 증가와 함께 흡열피크 온도가 두 중합체의 값들 중앙으로 이동되어지는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 이유는 이들 중합체들의 구조적인 유사성과 더불어 PAA의 카보닐 탄소 원자와 PHA의 oligo(oxy ethylene) 펜던트의 산소원자와의 상호인력에 의해 두 상이 서로 부분적인 miscibility를 가지고 있는 것으로도 생각

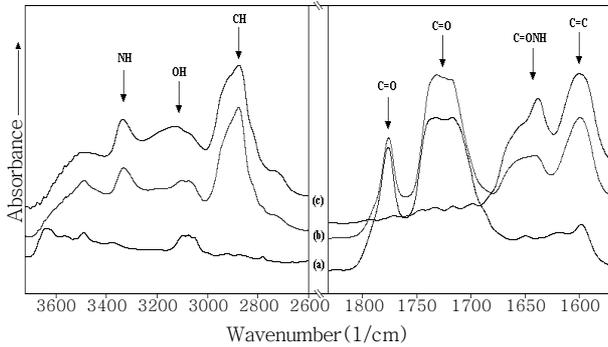


Figure 2. FT-IR spectra of (a) PAA, (b) PAA/M-PHA=5/5, and (c) M-PHA after thermal annealing (KBr).

된다. PAA와 MP-PHA의 블렌드 계에서도 위와 같은 경향성을 보임을 확인하였다. Rao 등은²³ PMMA와 poly(ethylene oxide) (PEO)를 블렌드한 다음 FT-IR을 이용하여 특성을 조사하였는데, PEO와 PMMA의 분자간 상호작용은 약하나 PMMA의 카보닐 탄소 원자와 PEO의 산소원자 사이에 작용하는 상호인력으로 인해 compatible할 수 있음을 보고한 바 있다.

본 연구에서는 제조된 필름들의 용매제거를 위해 오븐을 이용하여 아르곤 가스하에서 80 °C에서 1시간, 150 °C에서 1시간, 그리고 200 °C에서 1시간을 처리하여 총 세단계로 열처리 하였다. 각각의 단계는 FT-IR 스펙트럼을 이용하여 그 특성 밴드를 조사하였다.

Figure 2에 열처리한 후 PAA, M-PHA, 그리고 PAA/M-PHA=5/5의 FT-IR 스펙트럼을 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.^{20,24} 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 °C까지 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 경향성을 보임을 확인하였다.

Table 3에 PAA, M-PHA, MP-PHA 중합체들과 PAA와 각 중합체들의 블렌드에 대한 TGA 결과들을 나타내었다. 그 중 PAA/MP-PHA 블렌드계의 TGA 열곡선을 Figure 3에 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 °C에서 시작되는 하나의 분해 단계만 보여주었고, 열처리 온도보다 높은 열적 고리화 반응온도를 갖

Table 3. TGA Results of Blends

Composition	$T_{5\%}^a$ (°C)	$T_d^{\text{max}b}$ (°C)	Residue (%) at 900 °C
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

^a5% weight loss temperature in TGA thermograms. ^bMaximum weight loss temperature in DTG thermograms.

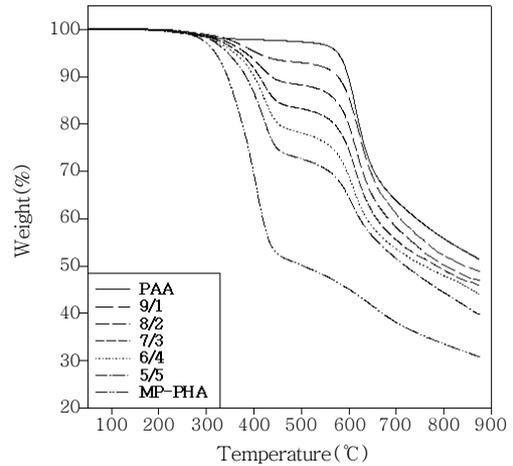


Figure 3. TGA thermograms of PAA, M-PHA, and PAA/MP-PHA blends.

는 M-PHA의 경우 450 °C까지 열적 고리화 반응에 의한 물손실과 랜던트인 oligo(oxy ethylene) 단위의 분해반응이 함께 나타남을 확인할 수 있었다.^{17,20} 각 조성별 블렌드들의 TGA 열곡선들은 모두 두 단계의 분해반응을 보이는데 첫 번째 분해단계는 M-PHA의 물손실과 함께 랜던트인 oligo(oxy ethylene) 단위의 분해반응이 일어나서 보이는 것으로 생각되며, 두 번째 단계에서는 PAA와 M-PHA의 주사슬이 분해되는 것으로 생각된다. PAA와 M-PHA, MP-PHA의 5% 중량손실온도는 각각 576 °C와 344 °C로서 약 232 °C 정도의 차를 보였으며, 각 조성별 블렌드들의 5% 중량손실온도를 보면 모든 블렌드 계에서 PHA의 함량 증가에 따라 순수한 PAA에 비해서 169 °C에서부터 232 °C까지 크게 감소함을 확인하였다. 이러한 이유는 앞에서 언급한 바와 같이 PHA의 탈수 및 oligo(oxy ethylene) 단위의 분해에 의한 것으로 생각된다.

각 중합체들의 최대 중량손실온도를 보면 PAA의 경우 626 °C, M-PHA가 409 °C, MP-PHA가 412 °C임을 보였다. 각 블렌드들의 최대 중량손실온도 역시 5% 중량손실온도와 같이 PHA의 함량

증가와 함께 감소함을 보였다. PAA/M-PHA=9/1 블렌드의 경우 5% 중량손실온도의 경우는 390 °C로서 순수한 PAA(576 °C)와의 차이가 186 °C로 큰 차를 보인 반면에, 최대 중량손실온도는 604 °C로 PAA(626 °C)보다 22 °C 낮음을 보였다. 사실 최근 각 중합체들에 관심이 되고 있는 고분자 재료의 난연성과 밀접한 관계가 있는 TGA 데이터는 초기분해 온도보다는 최대 중량손실온도이다. Kevlar와 Nomex에 대한 본 연구팀에서 조사한 바에 의하면 이들의 TGA 데이터에서 전자는 5% 중량손실온도가 465 °C, 최대 중량손실온도는 476 °C이고 후자는 5% 중량손실온도가 301 °C, 최대 중량손실온도는 506 °C를 보였다. 이들을 pyrolysis combustion flow calorimeter(PCFC)를 이용하여 heat release rate(HRR) 값을 얻었는데 Kevlar는 360 W/g을, Nomex는 53 W/g을 보여주었다. 비록 TGA 상에서 초기 분해온도는 Kevlar가 약 160 °C 정도 높지만 최대분해속도는 역으로 Nomex가 약 30 °C 높고, 난연성은 Nomex가 약 6배 정도 높음을 보여 주었다.²⁵ 이들 값에서 본 바와 같이 최대 중량분해속도는 난연성과 밀접한 관계를 가지며, 비록 PHA의 증가와 함께 약간씩 감소되지만 각 조성별로 7/3까지는 순수한 PAA와 거의 7~20 °C 내외의 근소한 차를 갖는 값들을 보여주었다. 또한, 900 °C에서의 잔유량은 열처리 효과가 있는 PAA가 51%를 보였고, 중합 및 공중합 전구체들은 주사슬에 dimethylphenoxy 펜던트 그룹을 가진 MP-PHA의 경우 37%, 지방족 사슬로 구성된 oligo(oxy ethylene) 펜던트를 가진 M-PHA의 경우가 30%로 가장 낮은 값을 보였다. 블렌드들의 잔유량 값은 별다른 특징없이 PHA의 함량에 의존함을 보였다.

본 연구의 서두에서 언급한 바와 같이 PHA에 도입된 oligo(oxy ethylene) 펜던트는 용매특성이 좋지 않는 PHA의 용해도 및 가공

성 향상을 위해서 도입하였다. 그러나, 앞에서 언급한 바와 같이 용해도 향상은 되었으나, oligo(oxy ethylene) 펜던트의 낮은 열안정성은 블렌드의 열적 성질을 떨어뜨림을 예측할 수 있다. 본 연구 팀에서는 이들의 좋은 용매 특성을 이용하여 이들 중합체에 대한 균일한 필름을 제조한 후에 적절한 온도와 조건에서 시간별로 열처리를 하였다. 따라서 본 연구에서는 위의 시스템을 적용하고자 PAA/M-PHA=5/5 블렌드 필름을 제조한 후 이들 블렌드계에 존재하는 oligo(oxy ethylene) 사슬들을 열처리를 통하여 제거하여 이들 블렌드 필름의 열안정성이 향상됨을 확인하기 위하여 290 °C의 열처리 오븐에서 2, 4, 6, 8, 10시간 동안 열처리하였다. 열처리한 시편의 TGA 결과를 Figure 4에 나타내었다. 블렌드 필름의 열처리 시간이 증가할수록 60% 분해온도와 잔유량이 증가함을 알 수 있는데, 열처리하지 않았을 때의 값은 597 °C와 39.06%였고, 열처리 시간이 2시간인

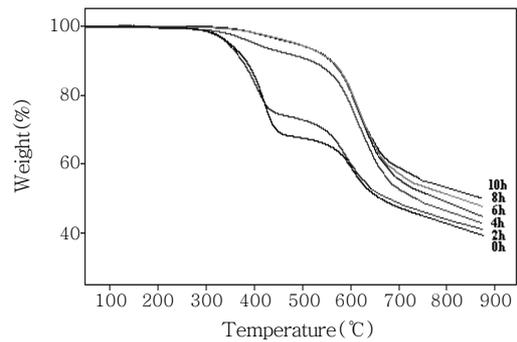


Figure 4. TGA thermograms of PAA/M-PHA=5/5 as a function of annealing time.

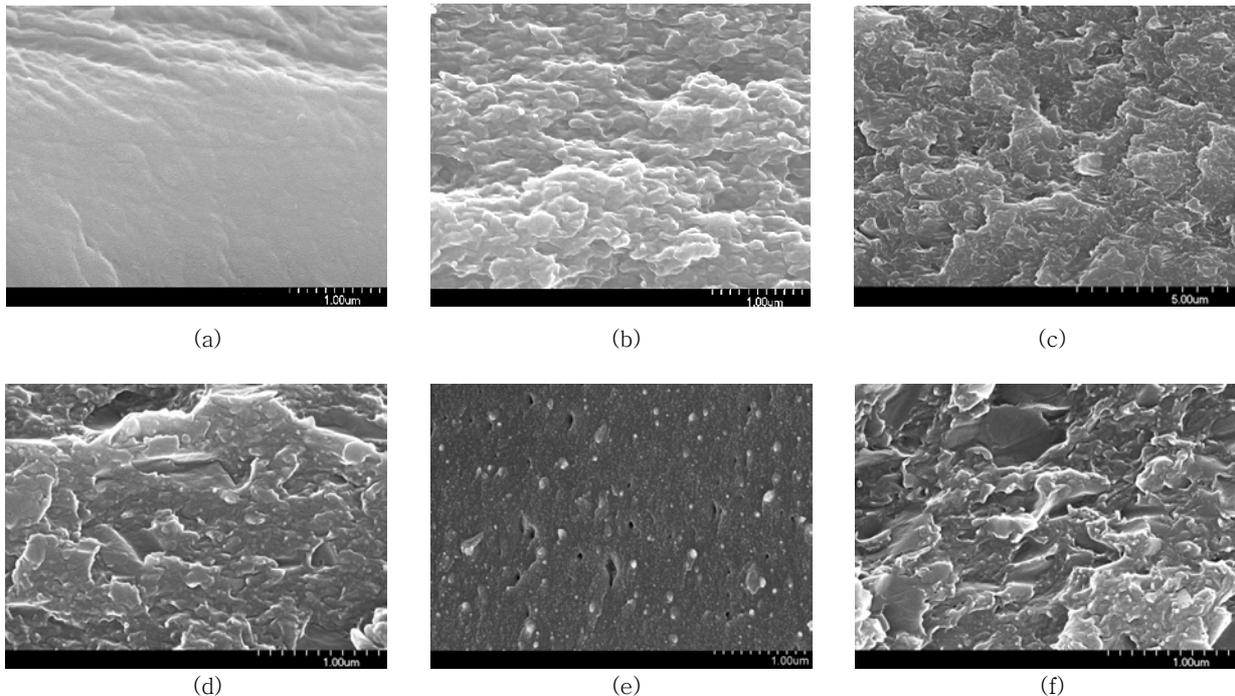


Figure 5. Scanning electron micrographs of (a) PAA($\times 30000$), (b) M-PHA($\times 30000$), (c) PAA/M-PHA=7/3($\times 10000$), (d) PAA/M-PHA=7/3($\times 40000$), (e) PAA/M-PHA=5/5 ($\times 30000$), and (f) PAA/M-PHA=6/4($\times 40000$).

경우 601 °C, 41.31%, 4시간의 경우 655 °C, 43.91%, 6시간은 665 °C, 46.11%, 8시간은 670 °C, 48.01%, 10시간의 경우 677 °C, 51.07%로 증가함을 보였다. 이것으로 보아 열처리 시간 증가에 따른 PAA/M-PHA 블렌드들이 우수한 열적 성질을 지닌 PI와 PBO로 전환되는 것을 확인할 수 있었다.

블렌드의 모폴로지. Figure 5(a),(b)는 순수한 PAA와 M-PHA 필름의 파단면을 찍은 SEM 사진으로 (a)의 PAA는 전반적으로 균일하고 매끈한 면을 보여주었으나, (b)의 M-PHA 단면은 PAA와는 달리 전반적으로 거칠고 울퉁불퉁한 면을 보여주었다.

Figure 5(c)는 PAA/M-PHA=7/3인 블렌드의 SEM 사진($\times 10000$)으로, 작고 둥근 하얀 부분들이 M-PHA 도메인들이고 그 외 전체적인 부분은 PAA 도메인들로, M-PHA 도메인들이 비교적 균일하게 잘 분산되어 있음을 확인할 수 있었다. 두 상간의 계면 접착력을 보기 위해 40000배로 확대하여 Figure 5(d)에 보였다. 하얗고 둥근 M-PHA 도메인들의 크기는 $0.02\sim 0.04\ \mu\text{m}$ 이며, PAA와 M-PHA의 두 상사이에 어떠한 상분리 현상이나 M-PHA가 이탈된 흔적이 없는 것으로 보아 PAA와 M-PHA 사이의 계면 접착력은 좋은 것으로 판단된다.

Figure 5(e)는 PAA/M-PHA=5/5의 SEM 사진으로, 둥글고 하얀 M-PHA의 도메인들의 크기는 $0.025\sim 1\ \mu\text{m}$ 로 PAA/M-PHA=7/3보다 더 큰 도메인을 보였고, M-PHA 도메인들이 빠져나간 흔적으로 보이는 검은 홈들을 볼 수 있었다. 이러한 현상은 M-PHA 함량증가에 의한 뭉침현상의 결과라고 사료된다. Figure 5(f)에 PAA/MP-PHA=6/4의 SEM 사진을 보였다. MP-PHA 도메인들이 비교적 균일하게 분산되어 있음을 보여 주었고, 사진을 제시하지 않았지만 MP-PHA 함량이 증가함에 따라 MP-PHA의 도메인 크기들이 커지고 서로 뭉치는 현상을 볼 수 있었다.²⁶

블렌드의 기계적 성질. Figure 6에 열처리 후 순수한 PAA와 각 조성별 블렌드들의 인장특성들을 나타내었다. 순수한 PAA의 인장강도와 초기 탄성률은 각각 63.77 MPa, 1.57 GPa였고, 순수한 M-PHA와 MP-PHA는 oligo(oxy ethylene)의 긴 사슬의 결정화때문에 제조한 필름이 매우 brittle해 기계적 성질을 측정하지 않았다. 그러나, 일반적으로 강직한 구조를 가지는 PHA는 PAA보다 인장강도 및 초기 탄성률 및 열적 성질이 높다고 알려져 있다.²⁷ 예를 들어 PAA와 3,3'-dihydroxybenzidine과 isophthaloyl chloride에 의해 합성된 PHA의 기계적 성질을 비교해보면, 상온에서 PAA는 약 84 MPa의 인장강도를 가지나 PHA의 경우 137 MPa를 가지며, 초기 탄성률 역시 각각 2.96 GPa과 5.94 GPa의 값을 가진 것으로 보아 PHA의 기계적 성질이 PAA보다 높다는 것을 알 수 있었다.

순수한 PAA와 각 조성별 블렌드의 인장강도를 보면, 순수한 PAA보다 PAA/MP-PHA=9/1 블렌드의 경우 약 33.74 MPa(53%), 5/5의 경우 7.10 MPa(11%) 높았으며, PAA/M-PHA=9/1 블렌드의 경우 약 17.01 MPa(27%), 5/5가 약 2.37 MPa(3.7%) 높은 인장강도를 보였다. 이러한 이유는 M-PHA나 MP-PHA의 결합 구조가 PAA와 유사하며 강직막대 구조중의 산소에 의한 2차 결합과 이로 인한 상호작용력의 증진으로 이들 기계적 성질이 증가된 것으로 생각된다. 또한, 두 블렌드들의 인장강도는 MP-PHA 블렌드의 값들이 M-PHA의 값들보다 더 높은 값을 보였는데, 9/1의 경우는 16.74 MPa, 7/3은 7.85 MPa, 5/5의 경우는 8.24 MPa로 약 5~

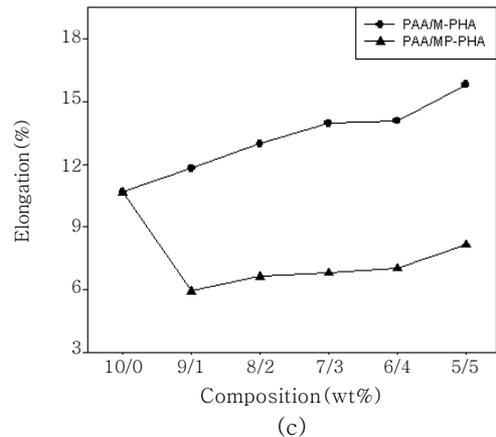
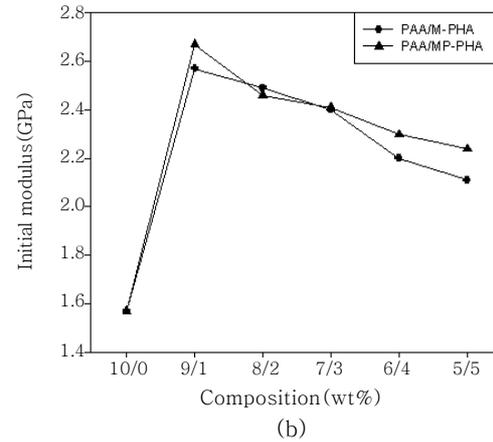
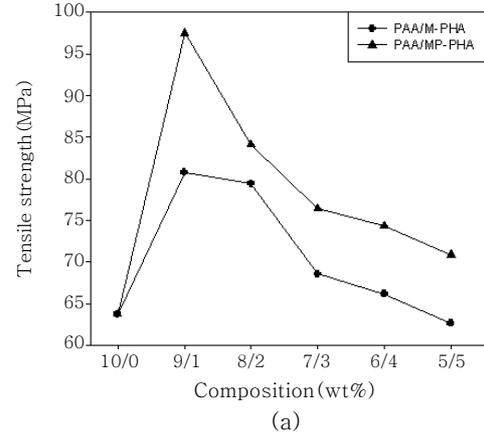


Figure 6. Mechanical properties of blends. (a) tensile strength, (b) initial modulus, and (c) elongation.

20.7% PAA/MP-PHA의 블렌드가 더 높은 값을 보였다. 이러한 이유는 공중합 전구체인 MP-PHA에 도입된 두 펜던트 그룹중 강직한 dimethylphenoxy 펜던트의 영향 때문이라고 사료된다. 블렌드의 인장강도중 PAA/M-PHA=5/5는 62.63 MPa로써 가장 낮은 값을 보였다. 이는 앞 모폴로지서 언급했던 바와 같이 M-PHA의 함량증가로 인한 뭉침현상 때문이라고 생각된다.²⁸

순수한 PAA와 블렌드의 초기 탄성률은 순수한 PAA보다 PAA/

MP-PHA 블렌드의 경우 약 0.67~1.1 GPa, PAA/M-PHA 블렌드의 경우 약 1.00~0.54 GPa 높았고, 두 블렌드들의 초기 탄성률 값은 9/1의 경우 0.1 GPa, 7/3은 0.02 GPa, 5/5의 경우는 0.13 GPa로 PAA/MP-PHA의 블렌드가 약 1~6% 더 높은 값을 보였다.

순수한 PAA의 신장률은 10.67%였고, 블렌드의 신장률은 유연한 그룹인 oligo(oxy ethylene)을 포함하는 PHA의 함량이 증가할수록 신장률이 증가하였다. PAA/M-PHA의 경우 9/1은 11.82%였으나 5/5의 경우는 15.81%로 약 3.99% 증가하였고, PAA/MP-PHA의 경우는 9/1에서 5.93%였으나, 5/5는 8.16%로 약 2.23% 정도 증가하였다. 또한, PHA의 펜던트 그룹중 강직한 dimethylphenoxy를 가지는 MP-PHA 블렌드의 신장률은 M-PHA 블렌드의 신장률보다 9/1의 경우 약 5.89%, 7/3은 7.15%, 5/5는 7.65%로 약 5.89~7.65% 정도 낮은 값을 보였다.

위에서 본 바와 같이 블렌드중 PAA/MP-PHA=9/1 조성이 가장 높은 인장강도와 초기 탄성률 값을 보였으며, 순수한 PAA와 각 조성별 블렌드의 인장강도는 PAA/M-PHA=5/5의 조성을 제외한 모든 블렌드들이 순수한 PAA보다 인장강도의 경우 약 3.7~52.9%, 초기 탄성률의 경우 약 34.4~70.0% 증가하였다. 이러한 결과는 PHA의 강직성과²⁰ 모폴로지에서의 언급된 PAA와 PHA 사이의 구조적 유사성, 상호작용력 및 좋은 계면 접착력에 기인된 것으로 생각된다. 이처럼 블렌드들이 열안정성이 크게 떨어지지 않으면서 좋은 기계적 성질을 보이는 즉 우수한 열안정성과 기계적 성질을 갖는 블렌드가 제조되었음을 확인하였다.

블렌드의 기체투과도. 블렌드들의 기체투과도 측정을 위해 이용된 GPA 2001은 연속 흐름법에 의한 측정장치로, 막을 통해 투과된 막 하부의 투과물을 연속적으로 외부로 흘려보내면서 이때 발생한 흐름을 시간에 따라 감지하여 비정상 상태에서의 투과 transient를 측정하는 장치이다. 이 기체투과 측정 장치는 크게 3부분으로, 기체 및 증기 공급 시스템, 멤브레인 셀, 투과특성 측정시스템으로 이루어져 있다.²⁹ 투과도 측정시스템은 막하부의 압력측정기, 질량흐름 측정기로 이루어져 있어 막 하부의 압력을 측정하여, 투과시간에 따른 투과압력의 그래프를 얻었다. 이 데이터로부터 기체투과도를 계산하였다.

본 연구에서는 PAA/M-PHA 블렌드들의 기체투과도만 측정하였다. Table 4에서 보면 순수한 PAA, M-PHA 및 블렌드들의 O₂, CO₂, N₂의 모든 기체투과도 값들은 CO₂의 투과도가 제일 높은 값을 보이고 O₂, N₂의 순서로 낮은 값들을 보이는데, 이러한 현상은 이들 기체분자의 속도론적 직경이 각각 CO₂가 3.3 Å, O₂는 3.46 Å, N₂는 3.64 Å의 영향이라고 생각된다.³⁰ 순수한 M-PHA의 O₂ 기체 투과도는 13.304 barrer로써 순수한 PAA의 0.048 barrer보다 약 270배, CO₂의 경우 약 52배, N₂의 경우 약 969배 더 큰 값을 보였다.

Table 4. Permeability Coefficients of the PAA/M-PHA

Composition	P(CO ₂), barrer	P(O ₂), barrer	P(N ₂), barrer
PAA	0.402	0.048	0.008
PAA/M-PHA=8/2	0.375	0.076	0.029
PAA/M-PHA=6/4	0.741	0.187	0.181
PAA/M-PHA=5/5	1.439	0.235	0.379
M-PHA	21.158	13.304	7.759

Barrer = 10⁻¹⁰ · cm³(STP) · cm/(cm² · sec · torr).

다. 보통 투과막 재료의 분자구조가 충전밀도를 크게 할 수 있는 형태이면 고분자 사슬의 쌓임이 촘촘하여 자유부피가 그만큼 줄게 되고 자유부피가 줄게 되면 흡수나 확산통로의 확보도 어렵게 되어 기체 투과도 값이 감소한다.²⁹ 그러나 순수한 M-PHA의 경우 용매특성을 증진시키기 위해 주사슬에 도입된 벌키한 펜던트에 의하여 자유부피를 얻어 사슬들의 패킹 효율을 감소시키기 때문에 기체 투과도가 큰 값을 보인 것으로 생각된다. PAA/M-PHA의 블렌드들의 N₂ 기체투과도 값은 PAA/M-PHA=8/2의 경우 0.029 barrer, 6/4의 경우 0.181 barrer, 5/5의 경우 0.379 barrer로써 M-PHA의 함량이 증가함에 따라 커지는 것을 확인할 수 있었다. PAA/M-PHA 블렌드들의 CO₂ 및 O₂의 기체투과도 역시 같은 경향성을 보임을 확인하였다.³¹

결론

결사슬에 oligo(oxy ethylene)와 dimethylphenoxy 펜던트를 갖는 중합 또는 공중합 전구체를 PAA와 각각의 조성별로 블렌드를 제조한 후 조사한 결과들은 다음과 같다.

모든 블렌드들은 DMAc, DMF, DMSO, DMF 등과 같은 aprotic 용매에 LiCl과 같은 염의 첨가없이 실온에서 잘 용해되었다. 또한, 각 조성별 블렌드들의 5%와 최대 중량손실온도는 질소 분위기하에서 각각 348~407 °C, 589~615 °C를 보였다.

열처리 후 블렌드의 인장강도 및 초기 탄성률 값은 거의 모든 블렌드 조성에서 순수한 PAA보다 인장강도의 경우 3.7~52.9%, 초기 탄성률의 경우 34.4~70% 증가한 값을 보였다. 특히 PAA/MP-PHA=9/1의 경우 순수한 PAA보다 33.74 MPa(53%), 1.10 GPA(70%) 증가하여 가장 높은 값을 보였다.

블렌드들의 모폴로지를 관찰한 결과 PHA 40%까지는 PHA의 도메인들이 매트릭스 고분자에 비교적 균일하게 잘 분산되어 있었으며, 두 상 사이에 어떠한 상분리없이 두 상간에 좋은 계면 접착력을 보여 주었다. PAA/M-PHA 블렌드의 O₂, CO₂, N₂ 기체투과도는 M-PHA의 함량 증가와 함께 증가하였다.

참고 문헌

1. C. E. Stroog, *Prog. Polym. Sci.*, **16**, 561 (1991).
2. M. I. Bessonov, M. M. Koton, V. V. Kundryavtsev, and L. A. Laius, *Polyimides*, Consultants Bureau, 1987.
3. F. A. King and J. J. King, *Engineering thermoplastics*, Marcel Dekker Inc., N.Y., 1985.
4. K. L. Mittal, Ed., *Polyimides*, Plenum Press, N. Y., Vol. **1&2** (1984).
5. Y. Imai, K. Itoya, and M. A. Kakimoto, *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 2251 (2000).
6. M. E. Hunsaker, G. E. Price, and S. J. Bai, *Polymer*, **33**, 2128 (1992).
7. S. A. Jenekhe, J. A. Osaheni, J. S. Meth, and H. Vanherzeele, *Chem. Mater.*, **4**, 683(1992).
8. N. Ogata, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, **53**, 191 (1992).
9. J. F. Wolfe, *Encycl. Polym. Sci. Eng.*, **11**, 601 (1988).

10. H. H. Yang, *Aromatic High-strength Fibers*, John Wiley and Sons, New York, 1989.
11. Y. Maruyama, Y. Oishi, M. Kakimoto, and Y. Iami, *Macromolecules*, **21**, 2305 (1988).
12. J. G. Hilborn, J. W. Labadie, and J. L. Hedrick, *Macromolecules*, **23**, 2854 (1990).
13. S. H. Hsiao and M. H. He, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **39**, 4014 (2001).
14. S. L. C. Hsu and W. C. Chen, *Polymer*, **43**, 6743 (2002).
15. Angel M.-F., Angel E. Lozano, Javier de abajo, and Jose G. de la campa, *Polymer*, **42**, 7933 (2001).
16. H. L. Tyan, Y. C. Liu, and K. H. Wei, *Polymer*, **40**, 4877 (1999).
17. D. S. Yoon, J. K. Choi, and B. W. Jo, *Polymer(Korea)*, **29**, 493 (2005).
18. C. K. Yeom, C. U. Kim, B. S. Kim, K. J. Kim, and J. M. Lee, *Membrane J.*, **8**, 2, 86 (1998).
19. C. K. Yeom, C. U. Kim, B. S. Kim, K. J. Kim, and J. M. Lee, *J. Membr. Sci.*, **161**, 55 (1999).
20. J. H. Chang and K. M. Park, *Eur. Polym. J.*, **36**, 2185 (2000).
21. Y. Imai, K. Itoya, and M. A. Kakimoto, *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 2251 (2000).
22. S. H. Hsiao and W. T. Chen, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **41**, 914 (2003).
23. Rao G. Ramana, C. Catiglioni, M. Gussoni, G. Zerbi, and E. Martuscelli, *Polymer*, **26**, 811 (1985).
24. K. S. Yang, Dan D. Edie, D. Y. Lim, Y. M. Kim, and Y. O. Choi, *Carbon*, **41**, 2039 (2003).
25. J. K. Choi, J. Zilberman, and R. J. Farris, *CUMIRP Report* (Univ. Mass.), Massachusetts, U.S.A., Part 1 (2006).
26. X. Wang and X. Luo, *Eur. Polym. J.*, **40**, 2391 (2004).
27. J. H. Chang and R. J. Farris, *Polym. Eng. Sci.*, **40**, 320 (2000).
28. J. Ramiro, J. I. Eguiazabal, and J. Nazabal, *Polym. Adv. Technol.*, **14**, 129 (2003).
29. B. W. Jo, J. K. Choi, J. S. Kim, and S. K. Choi, *Elastomer*, **40**, 136 (2005).
30. G. Maier, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **37**, 2960 (1998).
31. Y. H. Kim, S. I. Kim, and J. H. Kim, *J. Korean. Ind. Eng. Chem.*, **13**, 262 (2002).