

주사슬에 이미드고리를 갖는 Polybenzoxazole과 Polyimide의 블렌드 제조 및 특성

위두영* · 한진우 · 최재곤†

조선대학교 응용화학소재공학과, *한국화학연구원 정보전자폴리머연구센터
(2012년 10월 29일 접수, 2013년 1월 28일 수정, 2013년 4월 29일 채택)

Preparation and Characteristics of the Blends of Polyimide and Polybenzoxazole Having Imide Ring

Doo-Young Wee*, Jin-Woo Han, and Jae-Kon Choi†

Dept. of Polymer Science & Engineering, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea
*Information & Electronic Polymer Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology,
P.O.Box 107 Yuseong-gu, Daejeon 305-600, Korea

(Received October 29, 2012; Revised January 28, 2013; Accepted April 29, 2013)

초록: Poly(amic acid)(PAA)와 주사슬에 이미드 고리를 갖는 poly(o-hydroxy amide)(PHA)를 용액 블렌딩하여 고분자 블렌드를 제조하였으며, FTIR, FT NMR, DSC, TGA, SEM, XRD, UTM과 LOI를 이용하여 이들의 특성들을 조사하였다. 용해도 조사에서 블렌드들은 DMF, DMAc, DMSO 등과 같은 비양자성 용매에 잘 용해되었다. 블렌드들의 최대 무게손실 온도는 578-645 °C 범위이고, PHA의 함량이 증가함에 따라 증가하였다. PBO/PI 블렌드는 56-69 wt%로 비교적 높은 잔유량을 보였다. 블렌드들의 LOI 값은 24.5-28.1% 영역이며, PHA의 함량과 함께 증가하였다. 블렌드들의 초기 모듈러스와 인장강도는 PAA보다 57-121%와 67-107% 각각 증가하였다. 특히 PHA/PAA=2/8(wt/wt)의 초기 모듈러스와 인장강도는 각각 4.87 GPa와 108 MPa로 가장 높은 값을 보였다. PHA 영역들은 0.03-0.1 µm로 비교적 균일하게 분산되어 있었으며, PAA와 PHA의 계면접착력은 좋은 것으로 확인되었다.

Abstract: Polymer blends were prepared by solution blending poly(amic acid) (PAA) and poly(o-hydroxy amide) (PHA) having imide groups in the main chain. The polymers and their blends were characterized by using FTIR, FT NMR, DSC, TGA, SEM, XRD, UTM, and LOI. The solubility study revealed that the blends were readily soluble in aprotic solvents such as DMF, DMAc, DMSO, and NMP. The maximum weight loss of the blends occurred in the range of 578-645 °C, and the maximum weight loss temperature increased with increasing the PHA content. The PBO/PI blends showed relatively high char yields (i.e. 56-69 wt%). The LOI values of the blends were in the range of 24.5-28.1% and increased with increasing the PHA content. The initial modulus and tensile strength of the blends increased by 57 to 121% and by 67 to 107%, respectively, compared to the values of PAA. Especially the initial modulus and tensile strength of the PHA/PAA=2/8(wt/wt) showed the highest values of 4.87 GPa and 108 MPa, respectively. The PHA domains of 0.03-0.1 µm in their size were more or less uniformly dispersed. The interfacial adhesion between PAA and PHA was found to be good.

Keywords: poly(o-hydroxy amide), poly(amic acid), thermal properties, polymer blend.

서 론

방향족 폴리이미드(PI)는 우수한 내열성, 산화안정성, 기계적 물성 및 내약품성, 치수안정성 등의 특성을 지니고 있어 항공우주산업 분야에서 전선이나 케이블의 피복 또는 절연막으로 사용되고 전기, 전선분야, 정밀기계 부품, 접착제, 복합

재, 포장산업 분야 등에서 신소재로 각광받고 있다. 또한 최근에는 전자 산업용 소재로도 널리 이용되고, 가볍고 열적으로 우수한 특성으로 인해 유연성을 가지는 디스플레이 기판으로서의 적용을 위한 연구가 진행 중에 있다.¹⁻⁶ 그러나 이러한 우수한 특성을 갖는 PI도 산업현장에서의 필요에 의해 다양하게 물성향상이 요구되어 지고 있다. 이러한 연구의 일환으로 PI에 유기화점도를 첨가한 나노 복합재료에 대한 연구가 많은 연구자들에 의해서 행하여져 이들의 물성이 향상됨을 보고하였고,^{7,8} Liou 등은⁹ 견고한 고분자 주사슬에 에테르,

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

아미드 혹은 에스터 그룹 등을 도입하여 PI의 유연성을 향상 시킴으로써, 고분자구조의 수정을 통한 PI의 물성 개선을 시도하였다. 또한 Foldes 등 많은 연구자들은^{10,11} PI와 poly(ether ether ketone)(PEEK), poly(amide ether ketone)(PAEK) 및 polybenzimidazole(PBI) 등 여러 종류의 고분자들과의 블렌드를 통해서 그들의 물성 향상 및 응용범위를 넓히고자 많은 연구결과들을 보고하였다. 본 연구에서도 이와 같은 연구의 일환으로 PI와의 블렌드에 대해서는 많은 연구가 되지 않은 polybenzoxazole(PBO)을 선택하고자 한다.

견고한 막대 형태의 benzoxazole 단위를 주사슬에 갖는, PBO는 구조상 우수한 열안정성, 높은 유리전이 온도, 뛰어난 기계적 성질 및 내화화성을 가지며, 낮은 흡수율과 유전 상수를 갖는다. 또한 PBO는 열분해 속도가 낮고, 화염저항성이 뛰어나며 연소시 연기 발생이 적은 소재로 알려져 있으며, 미국 연방 항공우주국(FAA)에서 정한 화재 발생 시 방염성 목표인 50 KW/m²의 열 흐름에도 연소되지 않는 유일한 유기물로 인정받은 특수 고분자 재료로서 고성능 섬유 제조, 스포츠, 군수 및 항공기 산업 분야에서 이용되고 있다.¹²⁻¹⁷ 그러나 PBO는 우수한 물성을 보이지만 그들의 강직한 구조로 인하여 용융되지 않으며, 강산을 제외한 일반 유기 용매에도 용해되지 않음으로써 가공하는데 많은 어려움이 있다. PI 역시 일부 유기 용매에 용해되는 고분자도 있지만, 대부분의 PI는 PBO와 같은 특성을 보인다. Poly(amic acid)(PAA)와 poly(hydroxy amide)(PHA)는 각각 PI와 PBO의 전구체들로서 극성 유기용매 등에 용해도가 좋아 전구체 상태에서 가공한 다음, 화학적 혹은 열적인 방법에 의해서 고리화 반응을 통하여 PI나 PBO로 전환시키는 방법을 택하고 있다. 그러나 PHA의 경우 PAA에 비교해 유기 용매에 대한 용해 특성 등이 떨어진 반면 기계적, 열적성질 및 난연 특성 등이 우수하다. PHA의 구조 수정을 통해 앞에서 언급된 물성들의 저하를 최소화하면서 용해특성을 향상시켜 가공성을 높이고자 하는 많은 노력들이 진행되고 있다.¹⁸⁻²¹ 블렌드계에서 고분자들간의 상용성은 블렌드들의 물성과 매우 밀접한 관계가 있다. 특정한 상용화제를 사용하거나 혹은 매트릭스 고분자와 유사한 구조를 갖는 고분자를 블렌딩함으로써, 두 성분 계면에서의 우수한 접착력과 함께 기계적 물성이 향상되었음이 보고되었다.^{22,23} 본 연구에서는 두 고분자들간의 구조적 유사성을 위해 이미드 고리가 포함된 PHA와 PAA를 용액 블렌딩하여 필름을 제조하고, 그들에 대한 모폴로지, 열적, 기계적 성질 및 난연특성 등에 관하여 조사하였다. 또 이들을 열적 고리화 과정을 거친 후 그들의 특성들도 조사하였다.

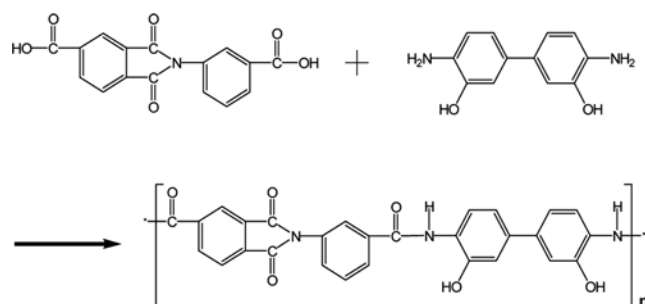
실 험

시약. Benzene-1,2,4-tricarboxylic acid 1,2-anhydride(trimellitic anhydride)와 3-amino benzoic acid는 각각 Aldrich 사와

TCI 사의 제품으로 승화 정제하여 사용하였고, 3,3'-dihydroxybenzidine은 TCI 사 제품으로 정제 없이 그대로 사용하였다. CaCl₂는 Junsei 사의 제품을 48시간 동안 진공 건조시켜서 사용하였다. Toluene은 sodium을 넣고 2시간 동안 교반시킨 후 증류하여 사용하였고, *N*-methyl-2-pyrrolidone(NMP), *N,N'*-dimethylacetamide(DMAC)는 건조된 MgSO₄를 넣고 24시간 동안 교반시킨 후 감압 증류하여 사용하였으며, triethylamine은 CaH₂를 넣고 12시간 동안 환류시킨 후 증류하여 사용하였다.

단량체 및 중합체 합성. PAA는 Tyan 등의²⁴ 방법에 따라 pyromellitic dianhydride(PMDA)와 oxydianiline(ODA)를 이용하여 본 연구실에서 합성하여 사용하였다. 순수한 PHA의 제조에 사용된 단량체, *N*-(*m*-carboxyphenyl)trimellitimide는 Hsiao 등의²⁵ 방법에 의해서 합성하였으며, PHA는 직접 중합으로 합성하였다. 합성 경로는 Scheme 1과 같으며, 합성방법은 다음과 같다. 100 mL 3구 반응기에 *N*-(*m*-carboxyphenyl)trimellitimide 0.31 g(1 mmole), 3,3'-dihydroxybenzidine 0.22 g(1 mmole), CaCl₂ 0.3 g, triphenyl phosphite 0.52 mL를 *N*-methyl-2-pyrrolidone(NMP) 2 mL, 피리딘 2 mL와 함께 반응기에 넣었다. 반응 온도는 80 °C였으며 반응이 진행되면서 반응 용기 내의 마그네틱바가 회전하지 않을 정도로 점차 용액의 점도가 증가하여 2 mL의 NMP를 추가로 첨가하였다. 4시간 동안 중합한 후 점성이 커진 반응물을 메탄올에 부어 침전물을 얻었다. 침전물은 섬유상의 형태를 보였으며, 냉각실에 하루 동안 보관한 후, 부크너 깔대기로 여과하였으며 메탄올과 증류수로 수회 세척 후, 얻은 반응물을 50 °C의 진공 건조기에서 12시간 동안 건조시켰다. 합성한 중합체는 FTIR과 ¹H NMR 스펙트럼으로 확인하였으며, 이들을 각각 Figure 1과 Figure 2에 나타내었다. 그리고 중합체는 옅은 갈색을 띠며, 0.48 g으로 98%의 수득률을 보였다.

중합체 및 블렌드 제조. 합성된 중합체들에 대한 고유점도는 35 °C의 항온조에서 Ubbelohde 점도계를 사용하였고, 농도는 0.5 g/dL의 농도로 DMAC 용액하에서 측정하였다. 중합체들의 합성 확인은 FTIR(Shimadzu 8601PC) 및 FT NMR(JEOL JNM-LA300)을 이용하여 확인하였다. 블렌드는 PHA/



Scheme 1. Synthetic route of PHA.

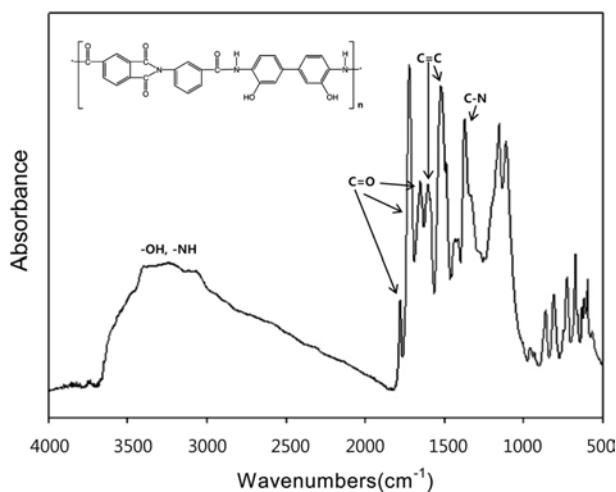


Figure 1. FTIR spectrum of pure PHA (KBr).

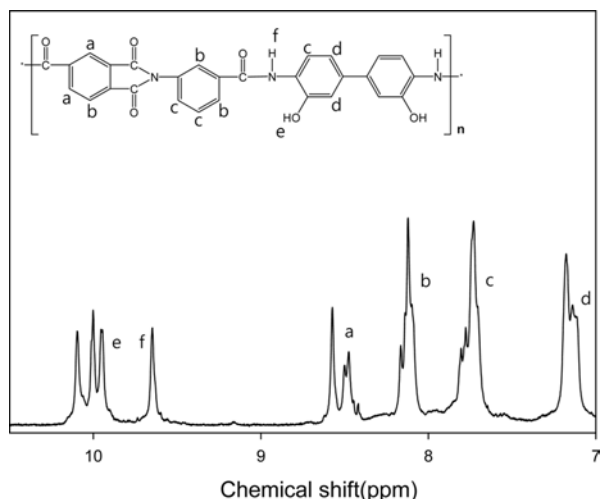
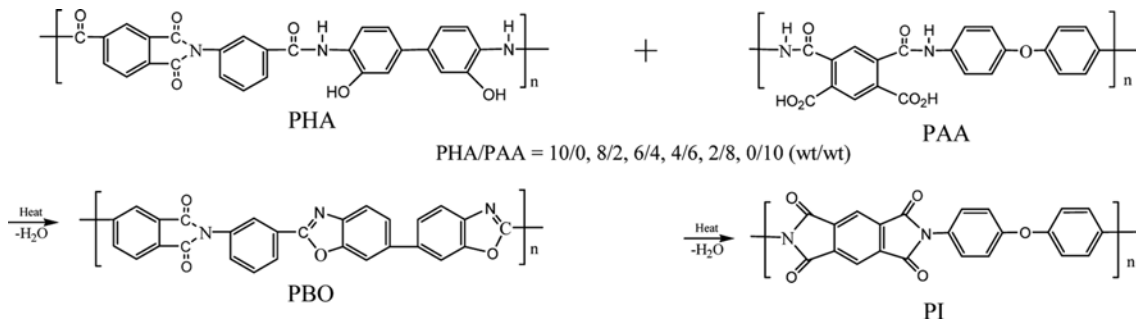


Figure 2. ¹H NMR spectrum of pure PHA (DMSO-d₆).

PAA = 10/0, 8/2, 6/4, 4/6, 2/8, 0/10(wt/wt)의 조성으로 제조하였으며, 이들 두 중합체들의 구조 및 블렌드 조성과 함께 열처리 후의 순수한 PBO와 PI의 구조를 Scheme 2에 함께 보였다. 이들중 PHA/PAA = 8/2 조성의 블렌드 방법을 설명

하였다. PHA 0.16 g과 PAA 용액 0.40 g을 DMAc 5 mL가 들어있는 반응기에 넣은 후 상온에서 48시간 동안 강하게 교반시켰다. 혼합 용액에 포함되어 있는 불순물을 깔대기를 이용하여 거른 다음 실험실 자체에서 제작한 필름제조 세트에 도포시킨 후, 건조기에서 80 °C 4시간 동안 용매를 증발시킨 후 약한 갈색 필름을 얻었다. 이렇게 얻은 필름은 용매 제거를 위해 에틸알콜에 12시간 동안 담근 다음 40 °C의 진공 건조기에서 4시간 동안 건조시켜 얻었다.

중합체 및 블렌드 특성조사. 중합체 및 블렌드의 열적특성 특히 열 안정성과 관련된 중량감소, 최대무게손실온도 및 char의 생성량을 조사하기 위해 TA사의 thermogravimetric analyzer, TGA(TGA 2050)를 사용하였으며, 질소 분위기하에서 10 °C/min의 가열속도로 50~900 °C까지 실험을 하였다. 각 중합체 및 PHA/PAA 블렌드의 상전이 특성 및 열적 고리화에 반응에 따른 열 곡선들을 관찰하기 위하여 TA사의 differential scanning calorimeter, DSC(DSC 2010)를 이용하였다. 질소 분위기하에서 10 °C/min의 가열 속도로 약 30~400 °C까지 실험을 하였고, 이에 따른 열적 고리화 반응의 구조 확인은 FTIR (Shimadzu 8601PC)을 이용하여 확인하였다. 또한 중합체 및 PHA/PAA 블렌드 필름들의 X-선 회절곡선을 얻기 위해 PANalytical사의 X-ray 회절분석기(XPert Pro)를 이용하였다. 35 KV, 20 mA로 Ni-filtered CuK α radiation을 이용하였으며 3~50° 까지 스캔하였다. 중합체 및 PHA/PAA 블렌드 필름의 기계적 성질들을 측정하기 위하여 UTM(Shimadzu)을 이용하였으며, cross head speed는 5 mm/min로 시편당 10개씩 측정하여 초기 탄성율, 인장강도 그리고 신장률을 구하였다. 중합체 및 블렌드 필름의 모폴로지는 필름의 파단면을 관찰하기 위해서 액체질소 중에 넣어 충분히 열적 평형이 일어나도록 방치한 후 파단하여 얻은 절단면의 표면을 gold sputtering시킨 후 Hitachi S-4700 SEM을 이용하여 관찰하였다. 그리고 중합체 및 PHA/PAA 블렌드 필름의 난연성을 측정하기 위해 한계산소지수(limiting oxygen index, LOI) 시험기기를 사용하여 LOI를 측정하였다. LOI 측정용 시편은 0.02 mm(T)×52 mm(W)×140 mm(L)로 하였고 ASTM D 2863에 준하여 4 회 반복 측정하여 평균값을 얻었다.



Scheme 2. Chemical structures of polymers and blend composition.

결과 및 토론

중합체 및 블렌드의 일반적 성질. 합성된 순수한 PHA는 합성확인을 위해 FTIR과 ^1H NMR을 사용하였다. FTIR (Figure 1)에 의해서 $2450\sim 3600\text{ cm}^{-1}$ (-OH,-NH), $1724, 1780\text{ cm}^{-1}$ (imide C=O), 1650 cm^{-1} (amide C=O), $1600, 1500\text{ cm}^{-1}$ (aromatic C=C), 1380 cm^{-1} (imide C-N), 및 $1099, 725\text{ cm}^{-1}$ (imide ring deformation) 등이 조사됨에 따라 중합체의 합성을 확인하였다. Figure 2에 PHA의 ^1H NMR 스펙트럼을 보였다. FT NMR 데이터 상에서 trimellitoyl의 수소 피크는 $8.12\sim 8.57\text{ ppm}$, 1,3 benzene의 수소 피크는 $7.7\sim 8.16\text{ ppm}$, dihydroxybiphenylene의 수소 피크는 $7.14\sim 7.77\text{ ppm}$, -OH, -NH-의 피크는 $9.64\sim 10.08\text{ ppm}$ 에서 확인하였고, 각 피크의 면적비 들은 이론 값과 잘 일치하였다.

Table 1에 중합된 순수한 PAA와 순수한 PHA의 고유용액 점성도와 블렌드한 필름들의 상태를 보였다. 두 중합체들의 용액 점성도는 순수한 PAA가 1.85 dL/g 이고 순수한 PHA는 1.12 dL/g 을 보였다. 블렌드 조성들의 용액 점도는 $1.25\sim 1.68\text{ dL/g}$ 의 범위를 보였다. 중합체와 블렌드 필름들의 상태를 보면 순수한 PHA의 경우는 약간 brittle한 성질을 보이면서 짙은 갈색을 보였고, 순수한 PAA의 경우는 유연하면서도 투명한 옅은 노란색을 보였다. 기타 블렌드 필름들은 Table 1에 나타낸 바와 같이 조성에 따라 약간씩 다른 상태를 보였다. Table 2에 순수한 PHA와 순수한 PAA의 용해도를 보였

Table 1. Inherent Viscosity and Film Quality of Pure PHA, PAA and PHA/PAA Blends

Blends	η_{inh}^a	Film quality
Pure PHA	1.12	Dark brown, Little brittle
8/2	1.25	Brown, Little brittle
6/4	1.42	Brown, Flexible
4/6	1.62	Brown, Flexible
2/8	1.68	Pale yellow, Flexible
Pure PAA	1.85	Pale yellow, Flexible

^aInherent viscosity was measured at a concentration of 0.5 g/dL in DMAc at 35°C .

Table 2. Solubility of Polymers

Polymer code	Solvent							
	DMAc	NMP	DMF	DMSO	Pyridine	m-cresol	TFA	H_2SO_4
Pure PHA	○	○	○	○	△(H)	△(H)	×	○
Pure PAA	○	○	○	○	△	△	△	○
Pure PBO	×	×	×	×	×	×	×	△
Pure PI	×	×	×	×	×	×	×	△

○: Soluble. △: Partially soluble. △(H): Partially soluble on heating. ×: Insoluble. DMAc: *N,N*-dimethylacetamide. NMP: *N*-methyl-2-pyrrolidone. DMF: *N,N*-dimethylformamide. DMSO: Dimethylsulfoxide. THF: Tetrahydrofuran. TFA: Trifluoroacetic acid.

다. 중합체의 용해도는 이들 계열 중합체들의 가공성과 밀접한 관계를 가지고 있기 때문에 매우 중요하다. 순수한 PAA와 순수한 PHA는 피리딘, m-cresol 및 TFA를 제외하고 극성용매들에 잘 용해되었다. 일반적으로 PHA는 중합체의 강직한 방향족 구조로 인한 낮은 용매특성으로 인하여 염(LiCl 등)을 첨가하여 용해시키곤 한다. 따라서 연구자들은 중합체들의 용매특성을 좀더 향상시키고자 중합체 사슬에 유연하거나 혹은 벌기한 그룹을 도입한다든가, 비선형 단위체를 도입하는 방법 등을 시도하였다.^{19,20} 본 연구에서도 그러한 방법의 일환으로 중합체 주사슬에 선형성을 유지하고 사슬들의 패킹 효율을 향상시켜 용해도를 감소시킬 것으로 생각되는 단위인 1,4-phenylene보다는 비선형인 1,3-phenylene 단위를 도입하여 중합체의 용해도를 향상시키고자 하였다. PAA와의 블렌딩시 상용성을 고려하여 순수한 PHA 사슬에 이미드고리를 도입하였기 때문에, 순수한 PAA보다 용해도가 더 좋지 않을 것으로 생각되었으나, 순수한 PHA는 순수한 PAA와 같이 DMAc, NMP, DMF 및 DMSO같은 비양자성 용매에 어떠한 염 첨가 없이도 실온에서 잘 용해되었다. 그 외 순수한 PAA는 TFA, 피리딘 및 m-cresol에는 실온에서 일부가 용해되는 특성을 보였으나, 순수한 PHA는 TFA에는 전혀 용해되지 않았고, 피리딘 및 m-cresol에도 가열하여야만 약간 용해되는 등 기타 용매에서는 PAA보다 더 낮은 용매특성을 보였다. 그러나 열적 고리화 반응에 의해서 전환된 순수한 PI 및 순수한 PBO는 예상한 바와 같이 황산에 일부 용해되는 것 외에는 어떠한 용매에도 용해되지 않는 등, 전형적인 고리화된 중합체의 용매 특성을 보였다.

중합체 및 블렌드의 열적 성질 및 난연특성. 중합체 및 PHA/PAA 블렌드의 열적 특성을 조사하고자 DSC와 TGA를 이용하여 조사하였다. DSC 열곡선들(Figure 3)에 의하면 순수한 PAA와 PHA는 각각 약 143 및 284°C 영역에서 뚜렷한 흡열 피크를 보여 주었다. 이들 흡열 피크들은 고상에서 액상으로의 전이되는 용융 흡열되는 상전이 피크처럼 보이지만 이들 고분자들은 무정형 고분자로서, 전구체 상태에서 친핵 고리화 반응에 의해서 순수한 PI 혹은 순수한 PBO로 전환되면서 생겨나는 흡열 곡선들이다.^{19,20} 조성별 블렌드들의 경우 PHA/PAA=2/8 조성의 PHA 영역에 해당하는 흡열 피

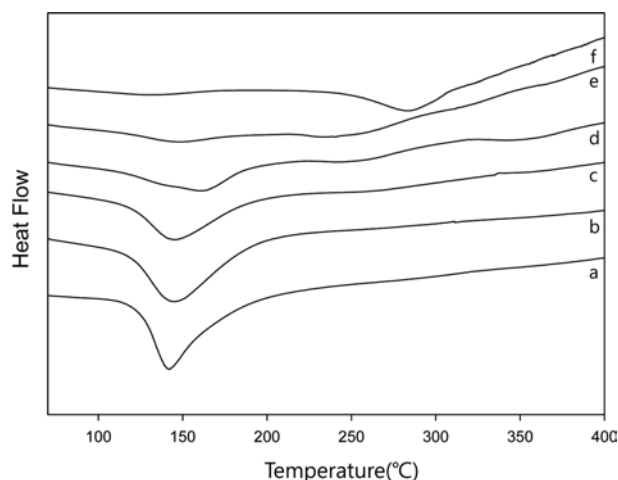


Figure 3. DSC thermograms of pure PHA, PAA and PHA/PAA blends (in N₂): (a) pure PAA; (b) 2/8; (c) 4/6; (d) 6/4; (e) 8/2; (f) pure PHA.

크가 매우 약하게 보이지만 두 개의 흡열 피크들을 보여 주었는데, 이들 피크들은 두 단독 중합체들의 흡열 피크인 143과 284 °C의 사이에 존재하였다. 즉 조성 PHA/PAA=2/8에서 8/2로 PHA 함량이 증가하면서 PAA의 흡열 피크온도는 대략 145에서 161 °C 범위에서 변화를 보였고, PHA 피크 온도 역시 255에서 275 °C 범위에서 변화를 보였다. 이는 마치 고분자 블렌드계에서 중합체 상호간의 부분적인 섞임성이 있는 경우 중합체들의 유리전이 온도나 용융온도가 약간씩 옮겨가는 것과 같은 양상을 보였다. 이러한 양상과 순수한 PAA의 고리화 온도가 순수한 PHA의 고리화 온도보다 141°C나 낮은 이유 등은 열적 고리화 과정에 필요로 되는 에너지와의 상관관계로 추측되나, 열적 고리화 반응에 따른 흡열 피크들의 거동에 대해서는 일부 연구를 제외하고 명확히 밝혀진 바가 없다.¹⁹ 따라서 이 부분에 대해서는 추후 연구가 더 필요하다. Figure 3은 1차 가열곡선들로, 경우에 따라서는 흡열 피크로 인하여 유리전이 온도가 가려져 있을 수도 있고, 또한 중합 전구체들이 완전히 고리화 반응이 되었는지를 확인하기 위해서 2차 가열곡선이 꼭 필요하다. Figure 4에 2차 가열곡선들을 보였다. 390 °C까지 시료들을 1차 가열한 후 급랭시킨 다음 다시 2차 가열곡선들을 얻었다. Table 3에 표기한 바와 같이 순수한 PBO는 334 °C, 순수한 PI는 390 °C에서 각각 유리전이 온도를 보였다. PHA/PAA=2/8 조성의 경우 349와 377 °C에서 유리전이 온도를 보였고, PHA/PAA=4/6 조성의 경우 347, 379 °C, PHA/PAA=6/4 조성의 경우 347, 366 °C, PHA/PAA=8/2 조성의 경우는 348 °C에서 유리전이 온도를 보였다. 설명한 바와 같이 블렌드들은 PHA/PAA=8/2 조성을 제외하고 각 중합체들에 해당되는 2개의 유리전이 온도를 보여 주었다. 순수한 PBO의 유리전이 온도는 최대 약 15 °C 정도 더 높은 온도로 이동하였고, 순수한 PI의 경우는

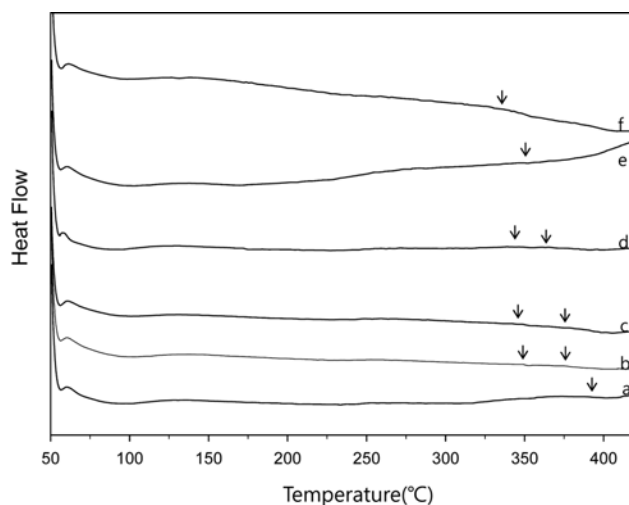


Figure 4. DSC thermograms of pure PBO, PI and PBO/PI blends (in N₂): (a) pure PI; (b) 2/8; (c) 4/6; (d) 6/4; (e) 8/2; (f) pure PBO.

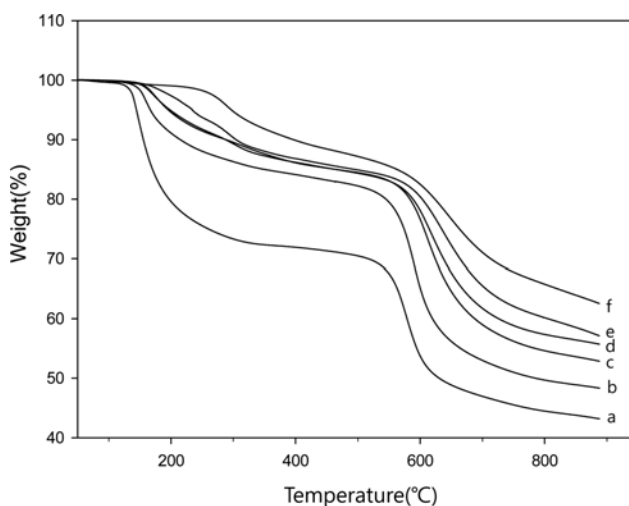


Figure 5. TGA thermograms of PHA/PAA blends at a heating rate of 10 °C/min (in N₂): (a) pure PAA; (b) 2/8; (c) 4/6; (d) 6/4; (e) 8/2; (f) pure PHA.

최대 24 °C 정도 더 낮은 온도로 이동함을 보였다. 이처럼 고분자 블렌드계에서 각 성분의 유리전이 온도들이 상대방 성분의 유리전이 온도 방향으로 이동하는 것은 각 성분들이 부분적으로 섞임성이 있다는 것을 의미한다.²²

Figure 5에 TGA 1차 열 곡선들을 보였다. 순수한 PAA는 약 150 및 580 °C 두 단계의 중량손실 단계를 보였는데 전자는 친핵 고리화 반응에 의한 물 손실 단계이며, 후자는 주사슬의 분해단계로 생각된다. 순수한 PAA의 경우 1단계 중량손실 단계에서 약 25%의 무게 감량을 보였는데 친 핵 고리화 반응에 의한 물 손실에 대한 이론량을 계산해 보면 8.6%로서 약 16%가 초과되었는데, 이는 고리화 반응을 의식하여

Table 3. Thermal Properties of PHA/PAA and PBO/PI Blends

PHA/PAA Blends				PBO/PI Blends				
Polymer	T_p^a (°C)	T_d^{maxc} (°C)	Residue at 900 °C (%)	Polymer	T_g^d (°C)	$T_{5\%}^b$ (°C)	T_d^{maxc} (°C)	Residue at 900 °C (%)
Pure PHA	284	645	63	Pure PBO	334	525	647	69
8/2	147 256	633	57	8/2	348	551	635	67
6/4	161 256	619	56	6/4	347 366	552	621	63
4/6	146 265	612	52	4/6	347 379	565	616	61
2/8	145 275	591	49	2/8	349 377	571	607	58
Pure PAA	143	578	43	Pure PI	390	549	585	56

^aEndothermic peak temperature of DSC thermograms. ^b5% weight loss temperature in TGA thermograms. ^cMaximum weight loss temperature of DTG thermograms. ^dGlass transition temperature.

높은 온도에서 용매를 제거하지 못한 이유도 있지만, PAA에 존재하는 카르복실 그룹과 중합 용매인 DMAc와의 수소결합으로 인하여 중합체에 잔류용매가 많으며, 열적 고리화 반응과 함께 이들 결합이 깨지는 것으로 알려져 있다.¹ 반면에, 순수한 PHA의 경우는 이론량(7.3%)과 거의 유사한 1단계의 친핵 고리화 반응에 의한 물 손실 단계를 보여 주었고 약 580 °C 정도에서 주사슬 분해 단계를 보여 주었다. 나머지 블렌드들 역시 친 핵 고리화 반응에 의한 물 손실과 PAA와 PHA의 주사슬이 분해되는 두 단계의 중량 손실 단계를 보였다. DTG 열 곡선에서 구한 최대무게 손실온도는 Table 3에 나타내었다. 최대무게 손실온도는 고분자 재료의 열안정성 및 난연성을 예측하는데 중요한 열적 데이터로 순수한 PHA가 645 °C 순수한 PAA가 578 °C로 순수한 PHA가 약 66 °C, 정도 높은 열 안정성을 보였다. Scheme 2에 있는 순수한 PHA와 PAA의 두 중합체들의 구조적인 특징을 통해서 이들의 열안정성을 비교해 보고자 한다. 두 중합체들 모두 구조가 유사한 방향족 폴리아미드이며 전자는 중합체 사슬에 한 개의 이미드 고리가, 후자는 두 개의 벤젠 고리 사이에 에테르 그룹이 도입되어 있다. 중합체 사슬에 이미드 그룹과 같은 고리형 화합물들은 고분자 재료의 열 안정성을 증진시키며, 에테르 혹은 설포늄 등은 중합체의 유연성을 증진시킨다. 이들 내용들을 감안하여 두 고분자들의 특성을 살펴보면, PAA의 경우 유연성 증대로 인한 열안정성 감소가 예측되고, PHA 경우는 이미드 그룹의 도입으로 인한 열안정성 향상이 기대되어 PHA가 PAA보다 더 높은 열 안정성을 보인 것으로 판단된다.²⁶ 또한 블렌드들을 보면 PHA/PAA=2/8, 4/6 및 6/4 조성들은 각각 591, 612 및 619 °C를, 8/2 조성은 633 °C로 가장 높은 값을 보이며 PHA의 함량에 따라 증가함을 보였는데, 순수한 PHA의 구조에서 기인된 높은 열 안정성 때문으로 생각된다. 900 °C에서의 잔유량(char 수득률)은 순수한 PHA 경우 63%를, 순수한 PAA는 43%를 보였으며, 블렌드 조성들의 경우 PHA 함량이 증가함에 따라 잔유량이 49%에서 57%로 증가함을 보였다. 이처럼 순수한 PHA의 잔유량이 순수한 PAA보다 큰 것은 char 형성에 도움이 되는 이미드 그룹과 순수한

PHA의 방향족 고리들의 함량이 PAA 보다 크기 때문에 판단된다.

순수한 PHA 및 PAA의 열적 고리화 반응 온도를 조사하기 위해서 블렌드 조성 중 PHA/PAA=4/6 조성을 택하였다. 열처리 온도 조건은 150, 250 및 350 °C에서 각각 30분간 TGA 상에서 열처리한 후 TGA 및 ATR FTIR을 통해서 그 결과를 확인하였다. Figures 6과 7에 각각 열처리 전, 후의 PHA/PAA=4/6 조성 TGA 열 곡선들과 그에 상응하는 ATR FTIR 스펙트라를 보였다. 열처리 온도가 150, 250 및 350 °C로 상승과 더불어 TGA 열 곡선상에서 400 °C를 기준으로 하였을 때 각각 약 8, 3 및 1% 정도로 무게 손실이 감소하고, 잔유량은 52%에서 61%로 증가함을 보였다. 각 온도에서의 IR 데이터를 보면 PAA 및 PHA 구조에 공통으로 존재하는 아미드 C=O stretching에 해당하는 1650 cm⁻¹의 뚜렷한 피크(열처리 전, a)가 열처리 온도가 증가할수록 작아지다가 350 °C에서는 완전히 없어지는 것을 볼 수 있으며, 반면에 열처리

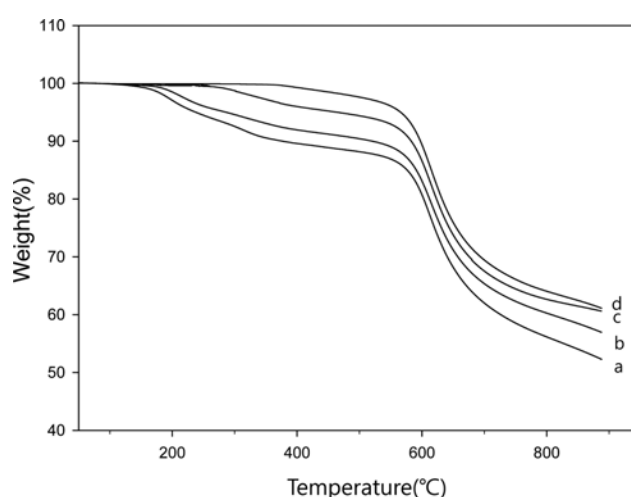


Figure 6. TGA thermograms of PHA/PAA=4/6 blends as a function of annealing temperature: (a) not annealed; (b) annealed at 150 °C for 30 min; (c) annealed at 250 °C for 30 min; (d) annealed at 350 °C for 30 min.

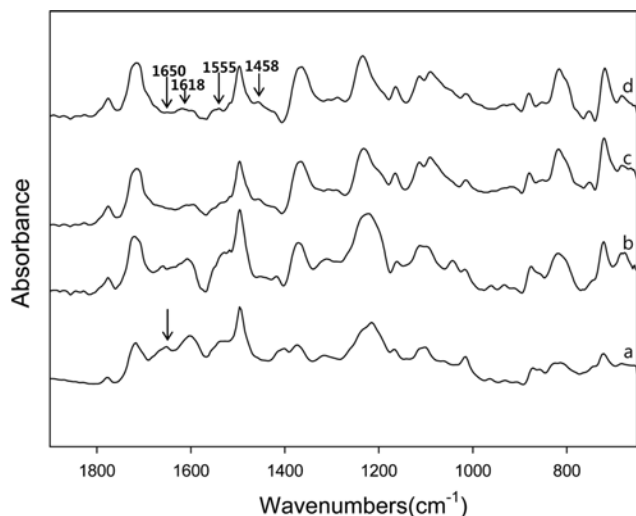


Figure 7. IR-spectra of PHA/PAA=4/6 blends as a function of annealing temperature: (a) not annealed; (b) annealed at 150 °C for 30 min; (c) annealed at 250 °C for 30 min; (d) annealed at 350 °C for 30 min.

전 IR 스펙트라에서는 보이지 않았던 benzoxazol 고리의 특성 피크들인 1618, 1555, 1458 cm^{-1} 에서의 피크들이 열처리 온도가 증가함에 따라 명확하게 나타남을 확인하였다. 위의 TGA 열곡선과 IR 스펙트라를 종합해보면 열처리 온도 150과 250 °C에서는 블렌드 중 PAA와 PHA 일부 영역만 고리화 반응이 일어나고, 열처리 온도 350 °C에서는 블렌드가 거의 고리화 반응이 일어난 것으로 판단하였다.

순수한 PBO, PI 및 PBO/PI 블렌드계의 TGA 데이터는 DSC 및 TGA 1차 가열 곡선 및 위의 결과들을 참고하여, 시료들을 350 °C에서 30분간 열처리한 후 TGA 2차 가열곡선에서 얻었다(Figure 8). 순수한 PBO, PI 및 PBO/PI 블렌드계의 최대무게 손실온도는 585-647 °C 영역으로 순수한 PHA, PAA 및 PHA/PAA 블렌드계와 거의 같은 경향성을 보였다. PI 및 PBO로 전환 시 잔유량은 전자는 56%, 후자는 69%로 중합 전구체보다 증가함을 보였는데, 이는 열적 고리화 반응에 의해서 물 및 용매 등이 제거되어 상대적으로 잔유량 값들이 증가되었기 때문이다. 블렌드 조성들도 같은 양상을 보였고 PBO의 함량에 따라서 잔유량이 증가함을 보였다. 헥테로 고리 구조를 갖는 순수한 PBO, PI 및 PBO/PI 블렌드들은 중합체의 구조상(Scheme 2) 매우 열적으로 안정하기 때문에 순수한 PHA, PAA 및 PHA/PAA 블렌드들보다 훨씬 높은 최대무게 손실온도를 가져야 되는 것으로 판단할 수 있지만, 이들 값들을 비교해 보면 Table 3에서 보인 바와 같이 거의 유사하다. 이는 순수한 PHA나 PAA의 TGA 실험시 500 °C 쯤 도달하게 되면 이들은 모두 PBO나 PI로 전환되기 때문에 거의 동일한 값을 갖게 된다. 본 연구에서 얻어진 PBO/PI 블렌드계의 잔유량은 내열성 고분자인 PEEK와 Kevlar가 각각

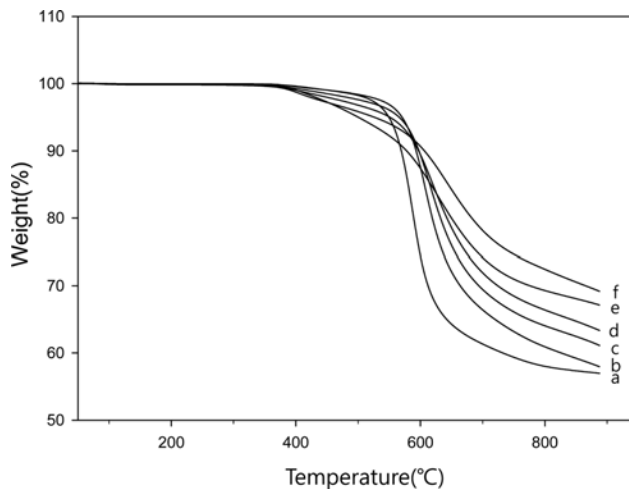


Figure 8. TGA thermograms of PBO/PI blends at a heating rate of 10 °C/min (in N_2): (a) pure PI; (b) 2/8; (c) 4/6; (d) 6/4; (e) 8/2; (f) pure PBO.

900 °C에서 46%와 36%로 보고된 것과 비교해 보면 매우 높은 값을 보임을 알 수 있다.¹³ 그러나 순수한 PBO와 순수한 PI의 5% 초기 분해온도를 보면 순수한 PBO는 525 °C, 순수한 PI는 549 °C로 더 높을 것으로 예상하였던 순수한 PBO가 순수한 PI보다 24 °C 정도 더 낮음을 볼 수 있다. 5% 초기 분해온도에 영향을 미치는 인자는 휘발성 유기 용매나 수분 혹은 고분자에 포함된 소량의 분자량이 낮은 화합물 등인데, 350 °C에서 30분간 열처리 후 TGA를 측정하였기 때문에 유기용매나 수분은 거의 없을 것으로 생각되며, 불순물 내지는 순수한 PHA의 용액 점성도가 낮은 관계로 소량의 분자량이 낮은 화합물들이 먼저 분해되었기 때문이 아닌가 생각된다. 또 다른 이유는 순수한 PHA의 경우 순수한 PAA보다 훨씬 높은 온도에서 고리화 반응이 일어나는데, 열처리 조건(350 °C, 30분)에서 미처 고리화되지 못한 부분들이 5% 무게손실 온도 부근에서 고리화 반응이 일어나는 경우 추가적인 무게 손실이 일어날 수 있을 것으로 생각되는데, Table 3의 5% 초기 분해온도 값들을 보면 PBO의 함량이 커질수록 값이 낮아지는 현상은 이와 관련된 것으로도 추측할 수도 있겠다. 그러나 고분자재료의 열안정성 및 난연성을 평가하는데는 5% 초기 분해온도보다 최대무게 손실온도와 잔유량이 더 큰 비중을 차지하는 것으로 판단된다. 이를 설명하기 위해서 Kevlar와 Nomex를 예로 들자면, 두 고분자들의 5% 초기분해 온도는 각각 465와 301 °C로 Kevlar가 높지만 잔유량은 36, 48%, 최대무게 손실온도는 476, 506 °C로 Nomex가 더 높음을 볼 수 있다. 또한 재료의 난연성 척도인 열방출속도(heat release rate, HRR)는 360과 53 W/g으로 Nomex가 약 6배 정도 Kevlar보다 더 높음을 알 수 있다. 즉, 초기 분해온도는 Kevlar가 160 °C 정도 높을지라도 잔유량, 최대무게 손실온도 및 난연성은 Nomex가 각각 12%, 30 °C, 약 7배 정도 높음을 보여

주었다.²⁷ 이러한 결과는 본 연구 결과와도 유사하다. 최대무게 손실온도와 잔유량(char 수득률)이 고분자재료의 난연성 및 내열성을 예측하는데 중요한 인자로 판단되는데, 특히 char가 형성되면 재료 외부로부터의 산소와 열을 차단하는 장벽 역할을 하고 재료 내부에서 형성되는 가연성 가스들을 외부로의 유출을 차단하거나 그 속도를 느리게 하는 역할을 함으로써 재료의 내열 및 난연 특성을 향상시킨다.²⁸ 따라서 연구자들은 char의 생성 메커니즘과 구조 그리고 생성량 등에 관심이 많고, 고분자재료의 char 수득률을 높여 내열성 및 난연성을 높이고자 헤테로고리를 주사슬에 도입하기도 하고 다양한 종류의 첨가제들을 투입하는 등 여러 가지 방법 등을 시도하기도 한다.^{29,30}

중합체 및 블렌드 필름들의 난연특성 조사는 LOI 시험기를 사용하여, LOI를 측정하였다. LOI란 고분자 시료가 발화되고 나서 촛불처럼 타는데 필요한 산소-질소 혼합물 내에서의 최소 산소부피%를 말하는 것으로, LOI가 클수록 난연 특성이 우수함을 뜻한다. 본 연구에서의 LOI 값들은 아래 식으로 부터 구하였고, Table 4에 그 결과들을 보였다.

$$\text{LOI}(\%) = [\text{O}_2/(\text{O}_2 + \text{N}_2)] \times 100$$

순수한 PAA의 경우는 24.5%를, 순수한 PHA는 28.1%를 보여, 순수한 PHA가 3.6% 더 높은 LOI 값을 보였다. 또한 이들의 블렌드 조성들도 예상한 바와 같이 PHA의 함량이 증가함에 따라 25.4에서 26.4%로 조성에 따라 난연 특성이 증가함을 보였다. 이상에서 보여준 LOI 값들의 경향성은 TGA 실험결과를 통해서 얻은 최대무게 손실온도와 잔유량이 PHA의 함량 증가와 함께 향상되는 경향성과 일치함을 보여, 이들이 상호간에 밀접한 관계가 있음을 확인할 수 있었다. 또한 질소나 인계 화합물 혹은 방향족 고리 등을 많이 포함하는 고분자 재료들은 char를 잘 형성하여 연소성이 낮아 좋은 난연 특성을 보인다. 본 연구에서 사용된 PHA의 경우도 구조적 특성상 좋은 char 형성 능력을 보여 PAA보다 더 높은 난연 특성을 갖는 것으로 생각된다.^{29,30} 반면에, 대부분이 지방

족 화합물들로 이루어진 PEO나 PP와 같은 고분자재료들은 낮은 char 형성 능력으로 Table 4에 보인 바와 같이 매우 낮은 난연 특성을 보인 것으로 알려져 있다. 참고로 LOI 측정에서 LOI 값 1의 상승 및 감소가 숫자상으로 매우 작은 값으로 여겨질 수 있지만, 난연 제품들의 난연성 척도차원에서는 매우 큰 값으로 받아들여지고 있다. 순수한 PI, 순수한 PBO 및 PBO/PI 블렌드 필름들에 대해서도 LOI 시험을 할 예정이었으나, 열처리 과정에서 필름이 매우 brittle하여 부서지기 때문에 일정한 크기의 필름 형태를 갖추어야 측정할 수 있는 LOI 시험은 할 수 없었다. Table 4에 몇 개의 일반 고분자 재료들의 LOI 값들을 비교해 보였다.

중합체 및 블렌드의 기계적 성질. Table 5에 중합체 및 블렌드 필름들의 초기 모듈러스, 인장강도 및 신장률을 보였다. 초기 모듈러스 값들을 보면 순수한 PAA와 PHA의 경우 각각 2.2와 3.89 GPa를 보여 순수한 PHA가 PAA 대비 약 77% 더 높은 값을 보였으며, 또 인장강도의 경우 순수한 PAA와 PHA가 각각 52와 94 MPa를 보임에 따라 PHA가 PAA 대비 약 81% 정도 더 높은 값을 보였다. 이처럼 순수한 PHA의 모듈러스와 인장강도가 순수한 PAA보다 더 높은 것은 그 구조에 기인된다. 즉, 두 중합체들은 모두 방향족 폴리아미드로 강직성을 가지고 있는데, 특히 PHA의 경우는 중합체 구조에 강직한 이미드 그룹을 가지고 있어 PAA보다 더 높은 기계적 성질을 가진 것으로 판단된다. Chang 등은 순수한 PAA를 열처리하여 순수한 PI로 전환시킨 다음 기계적 성질을 조사하였는데, 순수한 PAA의 초기 모듈러스는 2.96 GPa, 인장강도는 84 MPa, 순수한 PI의 초기 모듈러스와 인장강도가 각각 3.01 GPa와 185 MPa로 순수한 PI의 초기 모듈러스와 인장강도가 각각 0.05 GPa, 101 MPa 증가됨을 알 수 있었다.¹⁴ 이처럼 중합 전구체 상태(PAA)에서 순수한 PI로 전환되면서 기계적 성질과 열적 성질이 높아지는 것은 이미드 그룹과 같은 강한 헤테로고리의 존재 때문이다. 블렌드들의 초기 모듈러스를 보면 PHA/PAA=2/8 조성의 경우 4.87 GPa로 중합체 및 블렌드 조성들 중 최대값을 보였는데 순수한 PAA 필름에 비교해서 약 121% 상승하였음을 알 수 있으며, PHA/PAA=4/6 조성은 3.47 GPa, 그리고 PHA/PAA =8/2 조성은 3.58 GPa로 PHA/PAA=2/8 조성 이후 순수한 PHA 필름값(3.89 GPa)에 근접해 감을 알 수 있었다. 인장강도에 대한 블렌드 필름

Table 4. LOI Values of Pure PHA, PAA and PHA/PAA Blends

Blend films	LOI
Pure PHA	28.1
8/2	26.4
6/4	25.9
4/6	25.7
2/8	25.4
Pure PAA	24.5
PEO ^a	15.0
PP ^a	17.0
PS ^a	18.0
PC ^a	27.0
PPO ^a	28.0

^aThe values adopted from literature.²⁶

Table 5. Initial Modulus, Tensile Strength, and Elongation of Pure PHA, PAA and PHA/PAA Blend Films

Blend films	Initial modulus (GPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)
Pure PHA	3.89	94	7
8/2	3.58	91	9
6/4	3.56	87	13
4/6	3.47	87	15
2/8	4.87	108	18
Pure PAA	2.20	52	29

들의 값들을 살펴보면 PHA/PAA=2/8의 경우가 108 MPa를 보여 초기 모듈러스 값과 같이 블렌드 중 가장 높은 값을 보였다. 나머지 블렌드들도 87-91 MPa 범위의 인장강도를 보였고, 반면에 신장률은 순수한 PAA가 29%, 순수한 PHA가 7%로 예상과 같이 좀 더 유연한 순수한 PAA가 약 300% 정도 순수한 PHA보다 더 높은 신장률을 보였다. 블렌드 필름들의 신장률은 PHA의 함량 증가와 함께 점차적으로 더욱 더 낮은 값들을 보여, 순수한 PHA 값에 근접하였다. 중합체 및 블렌드 조성들 중에서 가장 좋은 기계적 성질을 보인 PHA/PAA=2/8 조성이 매우 흥미로운데, 초기 모듈러스는 4.87 GPa로 PHA 단독 중합체 값에 비교하여 약 25% 정도 더 높으며 PAA의 값에 비교해서 약 121% 향상되었고, 인장강도 또한 108 MPa로 PAA 값에 비교해서 약 107% 향상됨을 보였다. 이러한 결과는 앞에서 언급한 바와 같이 이미드 그룹을 갖는 PHA의 강직성, 두 중합체들간의 구조적 유사성으로 인한 상용성에 대한 기대를 바탕으로, 블렌드 조성들 중 PHA의 보강효과를 얻을 수 있는 최적의 조건이 PHA/PAA=2/8 조성으로 생각되나 이는 블렌드내의 중합체들간의 모폴로지에도 밀접한 관계를 가질 것으로 생각된다. 그러나 열처리하여 얻은 순수한 PI, PBO 및 PI/PBO 블렌드 필름들의 기계적 성질은 LOI 시험처럼, 열처리 과정에서 필름이 매우 brittle하여 부서지기 때문에 시편 제작이 어려워 측정할 수 없었다.

중합체 및 블렌드의 모폴로지. 중합체 및 블렌드들의 모폴로지를 관찰하기 위해서 전자현미경 사진들을 보였다. Figure 9에 보인 사진들은 순수한 PHA와 PAA 및 블렌드 필름들의 파단면에 대한 전자현미경 사진들로 거칠면서 하얗고 둥근 돌기들이 보이는 (a)의 경우는 PHA의 영역들을 보여주며, (b)

는 (a)와 달리 부드러운 단면을 보여주는 PAA의 영역들이다. Figure 9(a)는 마치 결정성 고분자들에서 보여주는 것과 같은 모폴로지를 보여 주는데, 이는 필름 자체가 brittle하고 강직한 PHA의 구조때문으로 생각된다. Figure 9(c)와 (d)는 PHA/PAA=6/4 조성과 PHA/PAA=2/8 조성의 블렌드 사진들인데 (c)의 짧으면서 가늘고 하얀 띠처럼 보이는 부분들은 파단되면서 생긴 면이며, 일부 약간 몰려있기도 하지만 0.03-0.06 μm 크기의 하얀 돌기 부분들이 많이 보이며, 비교적 고르게 분포되어 있음을 알 수 있다. (d)에서도 일부 하얀 띠들이 보이고 0.03-0.1 μm 크기의 하얀 돌기들이 (c) 보다는 적게 보이며 비교적 잘 분산되어 있음을 알 수 있다. Figure 10(a)와 (b)는 PHA/PAA 블렌드계에서 상간 접촉력 상태를 좀 더 세밀히 관찰하기 위해서 PHA/PAA=8/2 조성의 사진 중 일부분을 10만배로 확대하여 두 상간에 생긴 어떠한 홀이나, 혹은 비접촉 부분이 있는지 등을 관찰하였으나, PHA의 영역들인 하얀 돌기들이 빠져 나온 빈 홀 흔적이나 혹은 상 분리 현상에 의해서 생긴 갈라짐과 같은 어떠한 현상 등도 발견되지 않았다. 다른 조성의 블렌드들도 확인결과 거의 같은 결과를 보였는데, 즉 두 상간에 매우 좋은 계면 접촉력을 갖는 것으로 보인다. 이처럼 좋은 계면 접촉력을 보이는 것은 무엇보다도 두 중합체간의 구조적인 유사성과 함께 좋은 상호 인력에 기인된다고 말 할 수 있겠다.²² Figure 10(c)와 (d)는 인장시험 시 파단된 면을 모아서 조사한 PHA/PAA=2/8 조성과 PHA/PAA=4/6 조성 시편의 전자현미경 사진들로 두 상의 영역들이 인장 시험 후 한 쪽 방향으로 변형되어 있는 사진을 볼 수 있는데, 이는 블렌드 필름이 순수한 PAA처럼 신장될 수 있다는 것을 의미하고, 이 결과는 Table 5에서 보인 신장률과

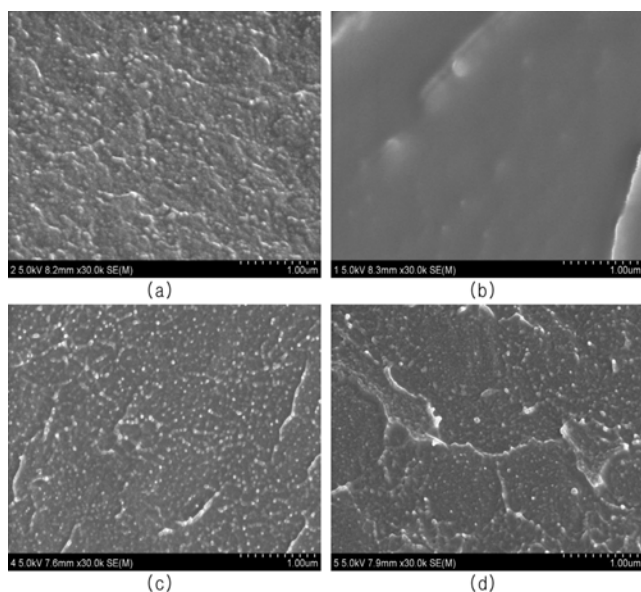


Figure 9. SEM photographs of (a) pure PHA; (b) pure PAA; (c) 6/4 blend films; (d) 2/8 blend films.

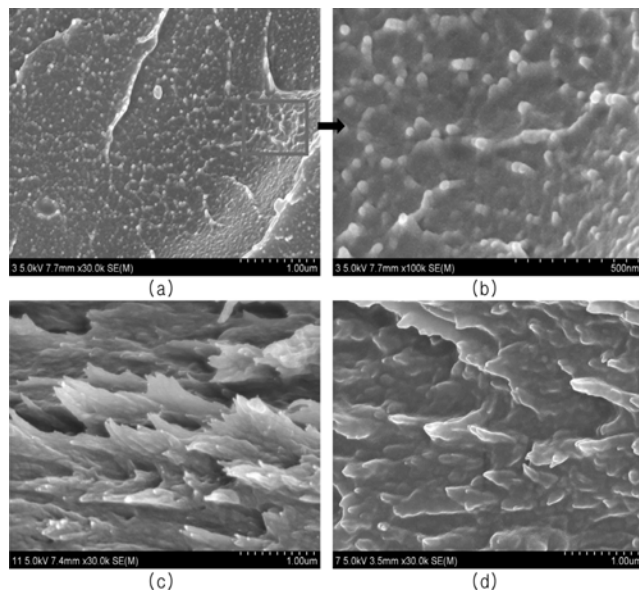


Figure 10. SEM photographs of 8/2 blend films (a, b); tensile fractured surface of 2/8 blend films (c); 4/6 blend films (d).

도 일치한다. 특히, (c)의 경우 (d)보다 두 상이 인장 축 방향으로 피브릴이 형성되어있는 것을 볼 수 있는데, PHA는 인장시험 전에는 둥근 흰 돌기형태를 보이지만 인장시험 동안 PAA와 같이 피브릴화된 것으로 판단된다. 이들은 비록 섬유상처럼 아주 미세하게 형성된 피브릴은 아니지만, 다른 어느 조성의 블렌드보다 피브릴이 잘 형성되어 있음을 SEM을 통해 확인하였다. 피브릴 형성과 배향의 정도가 재료의 기계적 성질을 향상시키는데 중요한 역할을 하는 것은 문헌을 통해 잘 알려져 있다. 따라서 PHA/PAA=2/8 블렌드의 좋은 기계적 성질은 모폴로지 분석으로도 설명할 수 있는데, PHA/PAA=2/8 조성이 보여준 블렌드 내에 잘 형성된 PHA의 피브릴과 PHA, PAA 두 고분자간의 우수한 상간 접착력 및 비교적 좋은 분산도에 의해서 기인된 것으로 판단된다.^{31,32}

Figure 11에 350 °C에서 30분간 열처리된 순수한 PI, PBO 및 PBO/PI 조성 필름들의 SEM 사진들을 보였다. (a)와 (b)는 순수한 PBO와 PI의 파단면으로 전자는 미세한 흰 돌기들과 함께 목재의 파단면과 같이 PHA보다 더욱 더 불규칙적인 표면을 보여 주었고, 후자는 순수한 PAA와 유사하지만 보다 더 거친 파단면을 보여 주었다. 이들이 이처럼 열처리 전보다 더 불규칙적이고 거친 파단면을 보여 준 것은, 열적 고리화 반응에 의해 강직한 헤테로고리 구조로 전환되면서 매우 brittle해진 필름들이 액체질소 내에서 불균일하게 파단된 것도 한 원인으로 생각된다. (c)는 PBO/PI=2/8 조성의 사진으로 0.02-0.13 μm 크기의 흰 돌기 모양의 PBO 상들이 비교적 고르게 분포되어 있는데, 열처리 전보다는 더 피브릴화된 것처럼 보인다. PBO/PI=8/2 조성은 (d)에 보였는데, 순수한 PBO 상에 가까운 형태를 보이며 PBO가 고르게 분포되어 있는 것보다는 일부가 몰려 있음을 보였다. 이처럼 블렌드계의 일정 농도 이상에서 같은 중합체들끼리 뭉침현상이

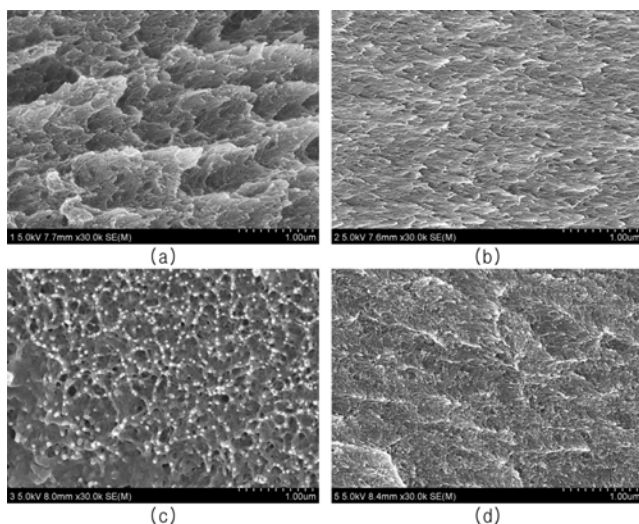


Figure 11. SEM photographs of blend films: (a) pure PBO; (b) pure PI; (c) 2/8; (d) 8/2.

일어나면 기계적 성질에도 영향을 미침은 잘 알려져 있다.

중합체들과 각 PHA/PAA 블렌드 필름들의 결정성 여부를 확인하기 위해서 X-ray 회절 곡선을 얻었다(Figure 12). 두 중합체들 및 PHA/PAA 블렌드 필름들은 모두 넓은 halo 타입의 회절 곡선들을 보였다. 이는 모든 시료들이 무정형 상태라는 것을 의미하는데, 아마도 중합체들이 비선형 단위를 포함하며 강직한 구조를 가졌기 때문으로 판단된다. 무정형 고분자들은 대부분의 용매에 좋은 용해도를 보이며, 필름 제조 과정에서도 좋은 특성을 보인다.^{33,34} 순수한 PHA와 PAA의 2 θ 값은 각각 23.2와 21°이며, 각 PHA/PAA=2/8, 4/6, 6/4 및 8/2 조성들의 2 θ 값은 각 21.5, 22.1, 22.5 및 22.4°를 보여, PHA 함량 감소와 함께 2 θ 값이 감소하는 경향을 보였다. Figure 13에 순수한 PBO, PI 및 PBO/PI 블렌드 필름들의 X-ray 회절 곡선을 얻었다. 순수한 PI의 경우 열처리 전과 회절

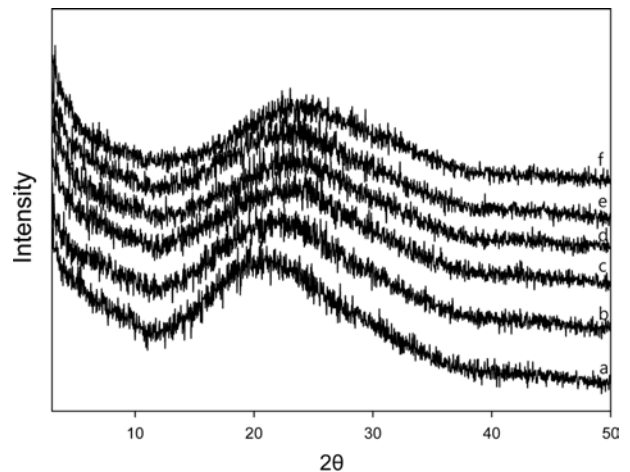


Figure 12. XRD patterns of PHA/PAA blend films: (a) pure PAA; (b) 2/8; (c) 4/6; (d) 6/4; (e) 8/2; (f) pure PHA.

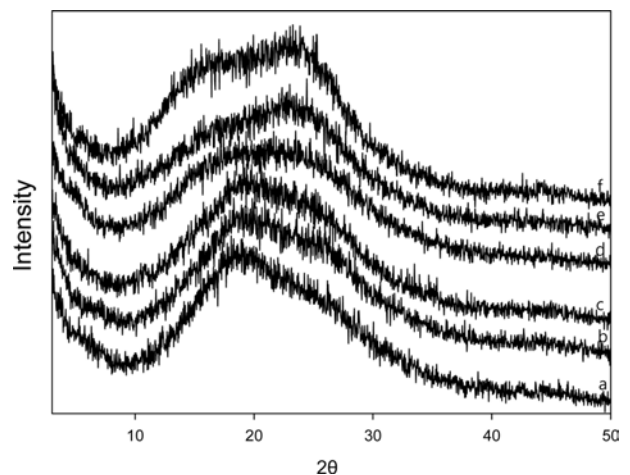


Figure 13. XRD patterns of PBO/PI blend films: (a) pure PI; (b) 2/8; (c) 4/6; (d) 6/4; (e) 8/2; (f) pure PBO.

곡선의 형태는 유사하였으나, 2θ 값이 19°로 순수한 PAA보다 약간 감소함을 보였다. 순수한 PBO의 경우 순수한 PHA와 2θ 값은 23.2°로 같으나 약 16°부근에서 약하게 회절 피크를 보이는 약간 다른 회절곡선 패턴을 보였다. 전체적으로 PBO/PI 블렌드 필름들은 열처리 전처럼 PBO 함량 감소와 함께 2θ 값이 23.2, 21.2, 19.1 및 19°로 감소하는 경향을 보였으며, 열처리 전과 같이 이들은 무정형 회절 패턴을 보였다.

결 론

주사슬에 이미드고리를 갖는 순수한 PHA와 PAA를 용액 상태에서 여러 조성의 고분자 블렌드를 제조하였고, 그들에 대한 용해도, 모폴로지, 열적, 기계적 성질 및 난연성을 조사하였다. 블렌드들은 DMF, DMAc, DMSO 등과 같은 비양자성 용매에 잘 용해되었으며, 투명한 블렌드 필름을 제조하였다. 블렌드들의 최대 증량손실 온도는 578-645 °C이고, PHA의 함량이 증가함에 따라 증가하였다. PBO/PI 블렌드계의 900 °C 잔유량은 56-69%로 비교적 높은 잔유량을 보였다. 난연 특성 조사를 위한 PHA/PAA 블렌드들의 LOI 값은 24.5-28.1%를 보였고 PHA의 함량과 함께 증가하였다. PHA/PAA 블렌드들의 초기 모듈러스와 인장강도 범위는 각각 2.2-4.87 GPa와 52-108 MPa이며, 순수한 PAA보다 전자는 57-121%, 후자는 67-107% 증가하였다. PHA/PAA=2/8 조성의 경우 초기 모듈러스와 인장강도가 각각 4.87 GPa와 108 MPa로 블렌드 조성 중 가장 높은 값을 보였다. 블렌드들의 신장률은 7-28%로 PAA가 증가함에 따라 증가하였다. SEM을 통한 블렌드들의 모폴로지 관찰에서는 PHA의 영역들이 0.03-0.1 μm 크기로 비교적 잘 분산되어 있었으며, 두 중합체들간의 어떠한 상 분리 현상없이 좋은 계면접착력을 보여 주었다.

참 고 문 헌

1. M. I. Bessonov, M. M. Koton, V. V. Kudryavtsev, and L. A. Laius, *Polyimides*, Consultants bureau, New York, p 271 (1988).
2. S. Zhang, Y. Li, D. Yin, X. Wang, X. Zhao, Y. Shao, and S. Yang, *Eur. Polym. J.*, **46**, 1307 (2010).
3. H. S. Li, J. G. Liu, L. Fan, and S. Y. Yang, *Polyimides and Other High Temperature Polymers*, K. L. Mittal, Editor, VSP, Leiden, Vol **4**, p 3 (2007).
4. C. K. Ku, C. H. Ho, T. S. Chen, and Y. D. Lee, *Polyimides and Other High Temperature Polymers*, K. L. Mittal, Editor, VSP, Leiden, Vol **4**, p 21 (2007).
5. M. S. Butt, Z. Akhtar, M. Zafar-uz-Zaman, and A. Munir, *Eur. Polym. J.*, **41**, 1638 (2005).
6. S. Mehdipour-Ataei, *Eur. Polym. J.*, **41**, 91 (2005).
7. T. Kurose, V. E. Yudin, J. U. Otaigbe, and V. M. Svetlichnyi, *Polymer*, **48**, 7130 (2007).
8. Z. M. Liang, J. Yin, and H. J. Xu, *Polymer*, **44**, 1391 (2003).
9. G. S. Liou, *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 1141 (2000).
10. E. Foldes, E. Fekete, F. E. Karasz, and B. Pukanszky, *Polymer*, **41**, 975 (2000).
11. S. P. Ma and T. Takahashi, *Polymer*, **37**, 5589 (1996).
12. P. K. Kim, P. Pierini, and R. Wessling, *J. Fire Science*, **11**, 296 (1993).
13. H. Zhang, R. J. Farris, and P. R. Westmoreland, *Polymer*, **36**, 3944 (2003).
14. J. H. Chang, and R. J. Farris, *Polym. Eng. Sci.*, **40**, 2 (2000).
15. S. L. C. Hsu, and W. C. Chen, *Polymer*, **43**, 6743 (2002).
16. E. S. Yoo, A. J. Gavrin, R. J. Farris, and E. B. Coughlin, *High Perform. Polym.*, **15**, 519 (2003).
17. S. Bourbigot, X. Flambard, and B. Revel, *Eur. Polym. J.*, **38**, 1645 (2002).
18. B. Y. Ryu, D. S. Yoon, S. K. Choi, J. K. Choi, and B. W. Jo, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **12**, 700 (2001).
19. D. S. Yoon, J. K. Choi, and B. W. Jo, *Polymer(Korea)*, **29**, 493 (2005).
20. S. H. Hsiao and Y. H. Huang, *Eur. Polym. J.*, **40**, 1127 (2010).
21. D. S. Yoon, J. K. Choi, and B. W. Jo, *Polymer(Korea)*, **30**, 478 (2006).
22. M. S. Bang, J. K. Choi, and H. H. Choi, *Polymer(Korea)*, **5**, 735 (1996).
23. S. Hong, Y. S. Gil, S. S. Hwang, and S. M. Hong, *Polym. J.*, **36**, 271 (2004).
24. H. L. Tyan, Y. C. Liu, and K. H. Wei, *Polymer*, **40**, 4877 (1999).
25. S. H. Hsiao and C. P. Yang, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **28**, 1149 (1990).
26. M. P. Stevens, *Polymer Chemistry an Introduction*, 3rd ed., Oxford University Press, New York, 1999.
27. R. E. Lyon and R. N. Walters, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **71**, 27 (2004).
28. S. Wang, Y. Hu, Z. Li, Z. Whang, Y. Zhuang, Z. Chen, and W. Fan, *Colloid Polym. Sci.*, **281**, 951 (2003).
29. J. Y. Sohn, S. C. Moon, D. S. Yoon, and J. K. Choi, *Elastomer*, **42**, 238 (2007).
30. H. J. Kim, J. K. Choi, B. W. Jo, J. H. Chang, and R. J. Farris, *Korea Polym. J.*, **6**, 84 (1998).
31. M. T. Heino and J. V. Seppala, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 2185 (1992).
32. B. Y. Shin and I. J. Chung, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 22 (1990).
33. S. H. Hsiao and C. F. Chang, *Macromol. Chem. Phys.*, **197**, 1255 (1996).
34. G. S. Liou, M. Maruyama, M. A. Kakimoto, and Y. Imai, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **31**, 3273 (1993).