

주사슬에 곁사슬기를 갖는 폴리히드록시아미드의 물성 및 난연특성

윤두수 · 최재곤[†] · 조병욱*

조선대학교 공과대학 고분자공학과, *조선대학교 공과대학 생명화학공학과
(2006년 5월 2일 접수, 2006년 11월 6일 채택)

Physical Properties and Flame Retardency of Polyhydroxyamides (PHAs) Having Pendant Groups in the Main Chain

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 May 2, 2006; accepted November 6, 2006)

초록 : 폴리(에틸렌글리콜) 메틸에테르[poly(ethyleneglycol)methyl ether, MPEG] 곁사슬기와 짧고 강직한 디메틸페녹시(dimethylphenoxy) 곁사슬기를 갖는 폴리히드록시아미드(poly(hydroxyamide)s, PHAs)의 물성 및 난연특성을 DSC, TGA, FTIR, pyrolysis combustion flow calorimeter(PCFC), X-ray diffractometer를 사용하여 조사하였다. 중합체들의 최대분해온도는 공기 분위기하에서 276~396 °C의 범위를 보였다. PHAs의 heat release(HR) capacity와 total heat release(total HR) 값들은 MPEG의 분자량 증가에 따라 증가됨을 보였다. 290 °C에서 열처리된 M-PHA 2의 경우 열처리 시간에 따라서 HR capacity 값들은 253 J/gK에서 42 J/gK로 감소하였고, 60% 중량 감소 온도는 408 °C에서 856 °C로 증가하였다. PHAs의 분해 활성화 에너지는 129.3~235.1 kJ/mol의 범위를 보이고, 전환율에 따라 증가하였다. PHAs의 인장 모듈러스는 MPEG의 사슬길이 가 증가함에 따라 감소하였으며, PBO로 전환된 후에는 초기 모듈러스보다 더 상승하였다.

Abstract : Physical properties and flammability of polyhydroxyamides (PHAs) having poly(ethylene-glycol)methyl ether (MPEG) and/or dimethylphenoxy pendants were studied by using DSC, TGA, FTIR, pyrolysis combustion flow calorimeter(PCFC), and X-ray diffractometer. The degradation temperatures of the polymers were recorded in the ranges of 276~397 °C 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 M-PHA 2 annealed at 290 °C, the values of HR capacity were significantly decreased from 253 to 42 J/gK, and 60% weight loss temperatures increased from 408 to 856 °C 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.

Keywords : poly(hydroxyamide)s, poly(benzoxazole)s, thermal cyclization reaction, activation energy, heat release rate.

서 론

최근 전자, 우주·항공, 정보산업 등과 같은 첨단산업이 고도로 발전함에 따라 우수한 물성과 경량성을 겸비한 고성능 고분자 신소재 개발의 필요성이 급격히 증가하고 있다. 일반적으로 유기물질로 구성된 대부분의 고분자 재료를 가열하면 낮은 온도에서도 열이

나 산화에 의한 분해로 인하여 분자사슬이 절단되어 물리적 성질이 변하게 된다. 이러한 단점을 보완하기 위하여 열적, 기계적, 물리적 성질 등이 일반 고분자보다 우수한 방향족 고리 또는 방향족 헥테로 고리 구조를 분자사슬에 도입한 내열성 고성능 고분자가 개발되고 있다.¹⁻³ 내열성 고성능 고분자 중 방향족 헥테로 고리를 갖는 폴리(벤즈옥사졸) (poly(benzoxazole)s, PBOs)는 높은 유리전이온도(T_g)와 우수한 열안정성, 높은 기계적 성질, 우수한 화학적 안정성을 가지고 있어 높은 강도와 탄성률의 섬유, 비선형광학, 감광성

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

물질 등의 제조, 우주항공 또는 항공기 분야의 재료로서 많이 이용되고 있다.⁴⁻⁸ 그러나 이런 PBOs는 주사슬의 강직성 때문에 높은 T_g 와 녹는점을 가지고 있지 않고 대부분의 용매에 용해되지 않아 가공하기가 매우 힘든 문제점을 가지고 있다. 그래서 최근 이러한 문제점들을 해결하기 위해 많은 연구자들은 PBOs의 주사슬에 유연한 그룹을 도입하거나 벌키한 그룹을 도입하여 용매특성을 향상시켜 쉽게 가공할 수 있는 연구들이 진행되고 있다.⁹⁻¹³

그러나 여전히 PBOs의 가공이 어렵고 용매특성도 좋지 않아 실용화에는 많은 어려움이 수반된다. 따라서 대부분의 PBO들은 고리화 반응 전 단계인 polyhydroxyamide(PHA) 상태에서 가공된 후 열처리 과정을 거쳐 PBO로 전환된다.

PHAs는 극성 유기용매에 용해되고 내열성 및 기계적 성질이 우수해서 섬유와 필름 등으로 제조하여 사용할 수 있고,^{6,8} 열적 고리화 과정에서 큰 흡열반응을 동반하면서 물을 생성하여 화재발생 시 불꽃을 약화시켜 발화를 지연시킬 수 있고, PBO로 전환되면 연소시 열적으로 매우 안정한 자재 절연층을 형성하여 더 이상의 연소 진행을 억제하는 것으로 알려져 있다.¹⁴⁻¹⁶ 그러나 이들 역시 강직 한 주사슬 구조로 인하여 가공성에 한계를 가지고 있다.

Angel 등은¹⁰ 주사슬에 1,3-벤즈옥사졸(1,3-benzoxazole)을 도입한 새로운 방향족 폴리(아미드-벤즈옥사졸) (poly (amide-benzoxazole)s)의 기계적 성질이 높고, 300 °C 이상의 T_g 를 가지며 우수한 열안정성을 보임을 보고하였다. Hsiao 등은^{11,13} 주사슬에 헥사플루오로이소프로필리덴(hexafluoroisopropylidene)을 도입하여 PHAs의 용매특성이 향상되었고 PBO의 T_g 가 218~231 °C,

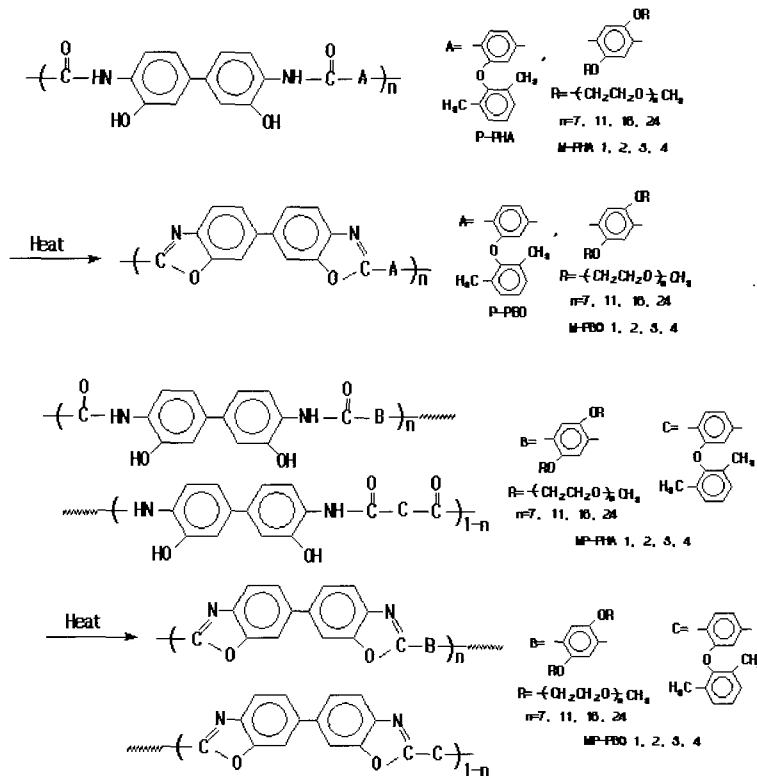
10 wt% 증량손실온도가 553~607 °C임을 보고하였다. 또한, 이들은 PBO의 가공성과 용매특성을 향상시키기 위하여 주사슬에 에테르와 페닐렌디옥시(*o*-phenylenedioxy) 그룹을 갖는 중합체를 합성하여 PBO의 T_g 가 200~232 °C, 연화온도가 250~256 °C이었고, 공기나 질소 분위기하에서 500 °C까지 안정함을 보고하였다.

본 연구에서는 PHA에 폴리(에틸렌글리콜)메틸에테르(poly(ethyleneglycol)methylether, MPEG)나 디메틸페녹시(dimethylphenoxy) 결사슬기를 도입한 PHAs의 열적, 동적 기계적 특성에 대하여 조사하였다. 또한, pyrolysis combustion flow calorimeter(PCFC)를 이용하여 PHAs의 난연특성을 조사하였고, Ozawa 식을 이용하여 분해 활성화 에너지를 조사하였다.

실 험

중합체. 본 연구에서 사용된 중합체는 디메틸페녹시 그룹을 가진 단축 중합체의 경우 P-PHA라 하였고, 분자량이 각각 350, 550, 750, 1100 g/mol인 MPEG 만을 가진 중합체를 M-PHA 1, 2, 3, 4, 그리고 디메틸페녹시와 분자량이 각각 350, 550, 750, 1100 g/mol인 MPEG를 1:1(몰비) 조성으로 갖는 공중합체를 MP-PHA 1, 2, 3, 4라 하였다. 그리고 P-PHA 1이 열적 고리화 반응후 전환된 PBO를 P-PBO라 하였고, M-PHA 1, 2, 3, 4는 M-PBO 1, 2, 3, 4, 그리고 MP-PHA 1, 2, 3, 4는 각각 MP-PBO 1, 2, 3, 4라 하였고, Scheme 1에 나타내었다.

중합체의 특성조사. 본 연구에서 사용된 중합체들의 열적 고리



Scheme 1

화 반응에 따른 중량감소 및 char의 생성량을 조사하기 위해 TA사의 TGA(TGA 2050)를 이용하여 공기 및 질소 분위기하에서 승온속도는 10 °C/min으로 50~900 °C까지 승온실험을 하였다. 그리고 중합체들의 분해 활성화 에너지를 계산하기 위해 50~700 °C에서 승온속도는 각각 2, 5, 10, 12, 15 °C/min으로 하여 동적 TGA 실험을 하였다.

중합 및 공중합체들의 열적 고리화 반응으로 인해 나타나는 열곡선들을 관찰하기 위하여 TA사의 DSC(DSC 2010)를 이용하여 질소 분위기하에서 승온속도는 10 °C/min으로 하여 30~450 °C까지 실험을 하였고, 이에 따른 열적 고리화 반응의 구조확인인 FTIR(Shimadzu 8601PC)을 이용하여 확인하였다. 또한, 중합체들의 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°(2θ)까지 스캔(scan)하였다.

중합체들의 난연특성은 Lyon과 Walters에 의해서 개발된 PCFC를 이용하였다.^{17,18} 알루미늄 펜에 담긴 약 3 mg의 시료를 pyrolyzer에 장착시킨 뒤 질소 분위기하에서 1 °C/s의 속도로 100 °C에서부터 900 °C까지 가열하여 열분해시키고, 질소와 산소 혼합가스가 존재하는 900 °C의 연소기에 보내져 완전 연소시킨다. 이때 소모된 산소의 양이 O₂ 분석기에 의해서 측정되고 이를 근거해서 열방출속도(heat release rate, HRR)가 측정되었다. 또한, 각 중합체의 동적 기계적 물성을 조사하기 위해서 제조된 필름으로 Polymer Lab사의 DMTA를 이용하여 승온속도 2 °C/min으로 동역학적 인장 모듈러스(E')와 디스플레이스먼트(displacement)를 측정하였다.

결과 및 토론

중합체들의 열적 특성. Figure 1에 열처리 전의 M-PHA 1과 각각의 다른 온도에서 1시간 동안 열처리한 M-PHA 1의 DSC 열곡선들을 보였다. 열처리 전의 M-PHA 1은 270 °C 부근의 온도에서부터 열적 고리화 반응에 의한 흡열 피크가 시작됨을 확인할 수 있었고, 이 흡열 피크의 엔탈피 값(ΔH)은 95 J/g임을 확인하였다. 각각의 다른 온도에서 1시간씩 열처리한 후의 M-PHA 1을 보면, 열처리 온도가 250 °C에서 300 °C로 증가함에 따라 흡열 피크의 시작 온도가 점차 높은 온도로 올라감을 확인할 수 있었고,

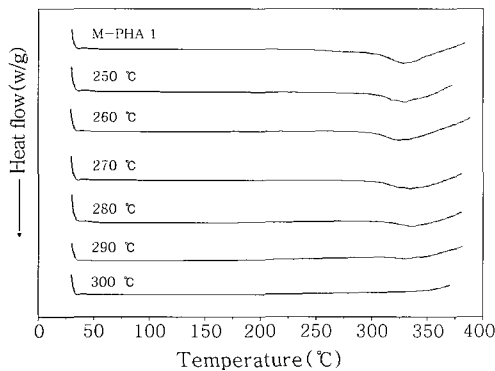


Figure 1. DSC thermograms of M-PHA 1 annealed for 1 hr.

흡열 엔탈피(ΔH)의 경우 열처리 전에는 95 J/g에서 59, 50, 45, 21, 3 J/g으로 점차 줄어들다가 300 °C에서 열처리하였을 경우에는 흡열 피크가 완전히 사라짐을 볼 수 있었다. 또한, 공중합체인 MP-PHA 1의 경우도 열처리 전은 M-PHA 1과 마찬가지로 225 °C 부근에서부터 열적 고리화 반응에 의한 흡열 피크를 보였고, ΔH는 열처리 전에는 139.1 J/g의 값을 보였으나, 열처리 온도 증가(250, 260, 270 °C)와 함께 42, 19, 11 J/g으로 점차 감소함을 보이다가 280 °C에서는 완전히 사라짐을 볼 수 있었다. 이러한 현상은 열적 고리화 반응에 의해 PHA가 PBO로 완전히 전환되었음을 의미한다.^{19,20} 위와 같은 방법으로 조사된 기타 중합체들의 완전히 고리화되는 온도는 대략 250~300 °C의 범위를 보였다.

중합 및 공중합체들의 열적특성 및 char의 생성량을 조사하기 위해 공기 분위기하에서 TGA 실험을 하였으며, 그 결과들을 Table 1에 나타내었다. 이들 결과로부터 T_{5%}는 244~310 °C 범위를, T_d^{max}는 281~397 °C, 그리고 잔유량은 0.7~2.7%의 범위를 보임을 알 수 있었으며, 모든 중합체들은 MPEG의 분자량이 커짐에 따라 순차적으로 T_{5%}, T_d^{max}, 잔유량이 모두 감소함을 보였다.

중합체들 중 대표적으로 Figure 2에 질소와 공기 중에서 시험한 P-PHA와 M-PHA 2의 TGA 열곡선들을 나타내었다. P-PHA

Table 1. Thermal Properties of the Polymers

Polymers	in air		Residue at 900 °C (%)
	T _{5%} ^a (°C)	T _d ^{maxb} (°C)	
P-PHA	310	369	2.7
M-PHA 1	255	299	2.5
M-PHA 2	251	287	2.3
M-PHA 3	250	281	1.5
M-PHA 4	244	276	0.8
MP-PHA 1	269	397	2.1
MP-PHA 2	257	383	1.3
MP-PHA 3	254	360	1.1
MP-PHA 4	250	355	0.7

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

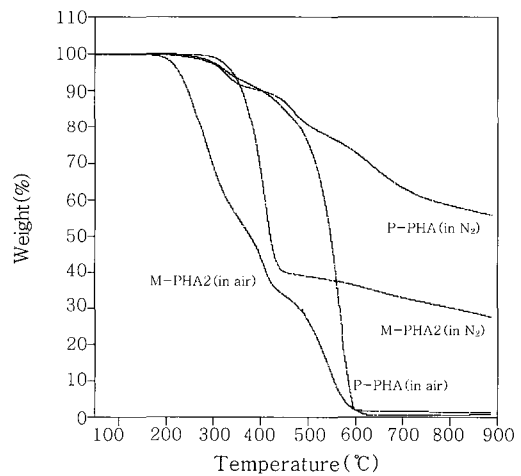


Figure 2. Thermal decomposition of P-PHA and M-PHA 2 in air or in N₂ atmosphere.

에 대한 질소와 공기 중에서의 TGA 열곡선들을 비교하면 약 480 °C까지는 두 열곡선들이 거의 같은 열안정성을 보여 주다가 500 °C 이후에서부터 크게 다른 분해 양상들을 보여 주었다. 그러나, 공기 중에서 측정된 열곡선은 질소 분위기하에서 측정된 열곡선과는 달리 두 번째 분해 단계인 약 500 °C 이후에서부터 급격한 분해 반응을 보였고, 900 °C에서는 거의 0%에 가까운 char 생성량을 보였다. 이들 결과로부터 산소는 중합체들의 초기 열안정성에는 큰 영향을 미치지 않았으나, 약 500 °C 이상의 높은 온도에서는 질소 분위기하에서 약 55%까지 유지한 char를 거의 0%로 쉽게 산화시킴을 알 수 있었다.

P-PHA와는 다르게 결사슬기 그룹으로 지방족 사슬인 MPEG ($M_n=550$)를 가지고 있는 M-PHA 2의 경우를 보면, 질소 분위기하에서는 약 340 °C에서 초기 분해가 일어난 반면 공기 중에서는 이보다 낮은 250 °C부터 초기 분해가 일어난 후 급격한 분해 반응을 일으키고 약 450 °C 이후에서 char의 산화반응을 볼 수 있었다. 이들 두 중합체들의 공기 중에서의 분해반응 양상을 보면 P-PHA의 경우는 산소가 초기 분해온도에 영향을 미치지 않는 반면에 M-PHA 2의 경우는 초기 분해온도를 약 90 °C 정도 감소시킴을 볼 수 있었다. Zhang 등도⁹ 질소와 공기 중에서의 방향족성 중합체에 대한 TGA 분석에서 산소는 초기 열안정성에 대해서는 영향을 미치지 않았으나 고온에서는 쉽게 char를 산화시킴을 보고하였다. 따라서 P-PHA의 경우는 방향족성 중합체로서 이들의 실험 결과와 동일한 실험 결과를 얻었으나, M-PHA 2의 경우처럼 열에 불안정한 지방족 사슬을 가진 중합체는 산소가 고온에서 char를 쉽게 산화시킬 뿐만 아니라, 방향족성 중합체와는 달리 초기 분해 온도에서도 같은 영향을 미침을 알 수 있었다. 이들의 단독 및 공중합체들에서도 위 실험 결과와 같은 경향성들을 보여 주었다.

중합체의 골격에 MPEG의 도입은 중합체의 뛰어난 용해도 증진과 함께 가공성 향상에는 기여한 반면에 열적 성질 조사에서는 열안정성이 낮아짐을 확인하였다.²⁰ 따라서 본 연구에서는 MPEG 결사슬기 그룹이 도입된 중합체를 먼저 가공하고, 그 후 중합체의 열안정성에 저해가 되는 MPEG 사슬들을 제거함으로써 가공된 중합체의 열안정성을 향상시키고자 시도하였다. 이를 위하여 중합체들 중 M-PHA 2를 선택한 다음 필름으로 제조하고, MPEG의 제거가 가능할 것으로 생각되는 온도인 290 °C의 열처리 오븐에서 2, 4, 6, 8, 10시간 동안 각각 열처리하였다. 각각 열처리된 필름들을 TGA, X-선 회절분석기 그리고 FTIR을 이용하여 그 특성들을 조사하였다.

Figure 3의 TGA 열곡선들을 보면 열처리 시간에 따른 5 wt% 중량손실온도는 열처리 전은 340 °C이었으나, 2시간 열처리는 408 °C, 6시간은 496 °C, 그리고 10시간은 505 °C로, 10시간 열처리 후 5 wt% 중량손실온도가 열처리 전보다 약 160 °C 증가함을 보였다. 또한 열처리 시간에 따른 60 wt% 중량손실온도 변화를 보면 열처리 전의 온도는 408 °C였고, 2시간 655 °C, 6시간 757 °C, 10시간은 856 °C를 보여 열처리 전보다 약 450 °C 정도 증가함을 보였다. 또한 900 °C에서의 char 생성물을 보면 열처리 전은 27%이었으나 4시간 37%, 6시간 43%, 8시간 52%, 10시간은 58%를 보여 열처리 전보다 31%나 증가함을 보였다. 이처

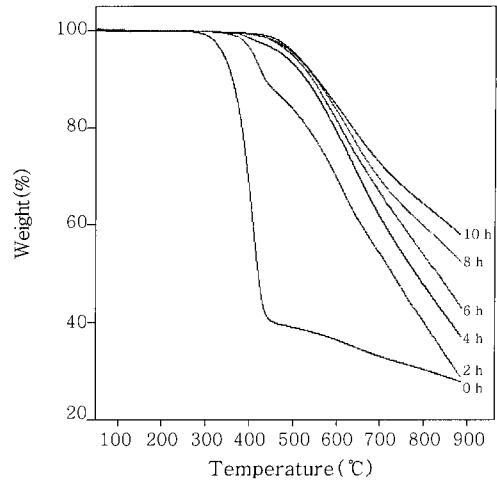


Figure 3. TGA thermograms of M-PHA 2 annealed at 290 °C.

럼 이 중합체의 열적특성 값들이 열처리 시간에 따라서 크게 향상됨을 보여주는 것은 M-PHA 2 중합체가 보다 열적으로 안정한 PBO로 전이하였거나, 열처리하는 동안 결사슬기 그룹으로 존재하는 지방족 사슬들이 열처리 시간에 의존하여 열분해됨으로써 상대적으로 열안정성이 높아졌기 때문으로 생각된다. 따라서 M-PHA 2 중합체가 PBO로의 전이 및 열처리하는 동안 중합체로부터 MPEG 단위의 이탈 유무를 알아보기 위해서 FTIR을 이용하여 조사하였다.

FTIR 조사에 의하면 PHA에서는 존재하지 않았던 PBO 특성밴드인 1720 cm^{-1} ($\text{C}=\text{N}$)의 밴드가 열처리 시간과 함께 점차 커짐을 보여 PHA가 PBO로 전환되었음을 알 수 있었다.²⁵ 또한 1600 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$)의 밴드가 그대로 존재함을 보이고, 특히 $2880\sim 2890\text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}-\text{H}$)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.

Figure 4는 M-PHA 2에 대한 열처리 전과 열처리 후의 XRD 회절 곡선들을 보여 주었다. 열처리 전 샘플의 경우 2 θ 가 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 Å를 보였다.^{21,22} 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 -spacing 값들이 점차 줄어들고 열처리 4시간부터는 세기(intensity)가 약한 회절 패턴을 보여 준 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 FTIR 분석 결과에 의해서도 확인하였지만, 8시간 이후 열처리 샘플들의 약한

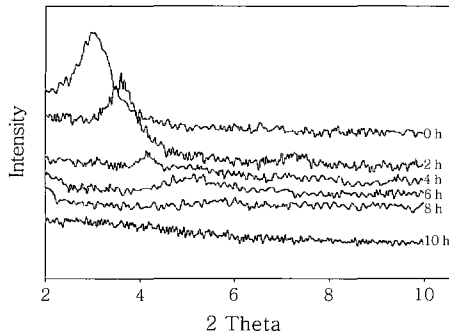


Figure 4. XRD patterns of M-PHA 2 annealed at 290 °C.

Table 2. Flammability of the Polymers

Polymers	HR Capacity (J/gK)	Total HR (KJ/g)
P-PHA	53	6.3
M-PHA 1	221	12.2
M-PHA 2	253	13.2
M-PHA 3	287	15.0
M-PHA 4	328	15.8
MP-PHA 1	146	8.2
MP-PHA 2	197	10
MP-PHA 3	203	12.2
MP-PHA 4	215	12.6
PE ^a	1558	40.0
PC ^a	382	19.0
Kevlar ^a	292	15.0
PEEK ^a	163	13.0
PI ^a	29	9.0

^aThe values of adopted from literature.⁹

XRD 회절 피크 내지는 거의 직선의 회절패턴을 보여준 것으로 보아 지방족 사슬들이 거의 제거된 것으로 추측된다.

중합체들의 난연특성. 중합체들의 난연특성은 Lyon과 Walters에 의해서 개발된 PCFC로 측정하였다.^{17,18} PCFC는 소량 합성된 시료들에 아주 적합한 가연성 시험기소재로써 수 mg 단위의 샘플 양으로 측정가능하며, 여기에서 얻어진 HRR(W/g) 값들은 측정된 산소 소모량으로부터 계산되었다. 고분자 재료의 가연성을 평가하는데 중요한 인자인 heat release capacity(HR capacity, J/gK)는 최대 HRR(W/g)를 가열속도로 나누어서 계산된 것이며, 총열방출(total heat release, total HR, KJ/g)은 HRR대 시간을 직접 적분하여 얻은 단위 질량당 연소가스들의 전체 연소열을 의미한다. Char 수득률과 60 wt% 중량손실온도는 TGA 결과에서 얻었다.

Table 2에 PCFC로부터 얻은 각 중합체들의 결과들과 함께 상업화된 고분자 재료들에 대한 인용 결과들을 나타내었다. 결과에 의하면 P-PHA는 앞의 TGA 결과에서도 보여준 바와 같이 중합체들 중 가장 낮은 가연성을 보여 주었다. 각 중합체들의 HR capacity를 비교해보면 M-PHA 1은 221 J/gK를 보였다. 이 값은 P-PHA(53 J/gK)의 약 4배에 해당되는 값으로 MPEG 사슬들이 용해도의 향상에는 긍정적인 효과를 보였으나 가연성을 증대시키는 역할을 하고 있음을 보여 주었으며, 중합체들 중 MPEG 사슬길이가 가장 긴 M-PHA 4($M_n=1100$)의 경우는 328 J/gK로 M-

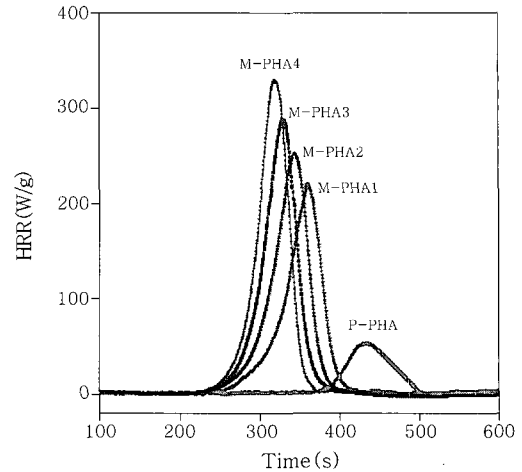


Figure 5. Heat release rate curves for the polymers, P-PHA, M-PHA 1, M-PHA 2, M-PHA 3, and M-PHA 4.

Table 3. Flammability and Thermal Properties of M-PHA 2 Annealed at 290 °C

Annealing time(hr)	HR Capacity ^a (J/gK)	Total HR ^a (KJ/g)	T _{5%} ^b (°C)	T _{60%} ^c (°C)	Residue at 900 °C (%)
0	253	13.9	340	408	27
2	205	9.2	364	655	29
4	160	8.9	382	709	37
6	125	8.0	391	757	43
8	71	3.8	406	795	52
10	42	2.2	427	856	58

^aPCFC results. ^b5% weight loss temperature in TGA thermograms. ^c60% weight loss temperature in TGA thermograms.

PHA 1보다 약 100 J/gK가 증가함을 보였다. 공중합체의 경우도 MP-PHA 1의 경우는 146 J/gK를, MP-PHA 4의 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 디메틸페녹시 결사슬기 그룹의 영향으로 단독 중합체들보다 낮은 가연성을 보여 주었다. 이들 중합체들의 값을 Table 2에 인용된 상업용 고분자 재료들과 비교해보면 P-PHA를 제외한 모든 중합체들이 긴 지방족 사슬인 MPEG 단위를 가지고 있음에도 폴리에틸렌보다는 HR capacity가 거의 1/5 수준을 보였고, 고내열성 고분자인 케블라(Kevlar)나 폴리에테르에테르케톤(polyether-etherketone, PEEK) 수준의 값들과 비슷한 수준을 보여 본질적으로 낮은 PHA의 가연성을 보여 주었다.⁹ Figure 5에는 단독 중합체들에 대한 HRR대 시간을 도시해 놓은 것으로써 P-PHA가 중합체들 중 연소를 시작하는데 가장 많은 시간(375 s)을, M-PHA 4가 가장 적은 시간(220 s)을 필요로 하였음을 보였다. MPEG 사슬들이 가장 긴 M-PHA 4가 가장 높은 HRR를 P-PHA가 가장 낮은 HRR 값을 보였다.

Table 3에는 290 °C의 열처리 오븐에서 각 시간별로 열처리된 M-PHA 2 샘플들의 PCFC 실험결과들을 실었다. 앞에서 언급한

바와 같이 열처리하지 않은 샘플의 경우 HR capacity가 253 J/gK 이고, 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/gK로 열처리 전보다 약 83% 정도 크게 감소된 값을 보여주었다. 이처럼 열처리 시간 증가에 따라 가연성이 낮아짐을 보여주었고, 앞에서 언급한 열처리 샘플들의 TGA 결과와도 같은 경향성을 보여주었다. Table 2에서 보여준 바와 같이 MPEG 사슬들의 증가와 함께 중합체들의 가연성이 증가된 것과는 반대로 열처리 시간에 따라 가연성이 낮아지는 것을 보인 것은 FTIR과 X-Ray 회절 분석 실험결과에서 설명한 바와 같이 MPEG 사슬들이 열처리 과정에서 중합체에서 이탈되었기 때문으로 생각된다. 이들이 어떤 메커니즘으로 어느 정도 이탈되었는지는 추가 연구를 통해 발표하고자한다.

중합체들의 Kinetics. 본 연구에서는 Ozawa 방법(식 1)을²²⁻²⁷ 이용하여 중합 및 공중합체의 분해 활성화 에너지를 구하기 위해 TGA 실험을 하였다. Figure 6에 각각의 승온속도에 따른 MP-PHA 2의 TGA 열곡선들을 나타내었는데, 이 그림으로부터 각각의 승온속도에서 중합체가 완전히 분해되기 전까지의 전환율에 대한 값들을 $\log \beta$ 를 y축으로, $1/T$ 을 x축으로 도시하여 그린 그래

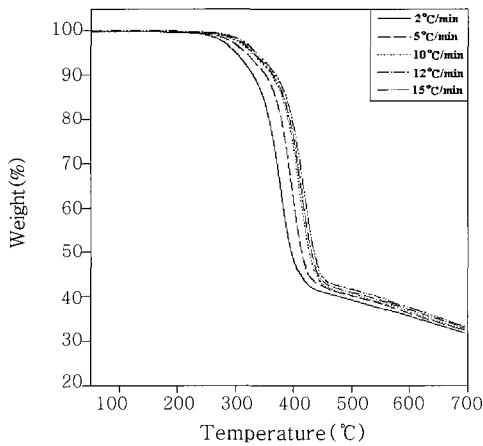


Figure 6. TGA thermograms of MP-PHA 2 at different heating rate.

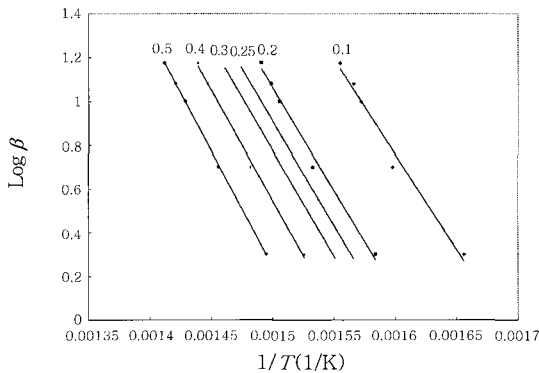


Figure 7. Plot of $\log \beta$ vs. $1/T$ of MP-PHA 2 with different conversion (%) rate : 0.5, 0.4, 0.3, 0.25, 0.2, and 0.1.

프를 Figure 7에 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 공중합체들의 분해 활성화 에너지 값을 Table 4에 나타내었다.

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

T : 절대온도

A : 빈도인자(min^{-1})

R : 기체상수(8.314 J/mol·K)

E : 활성화 에너지(kJ/mol)

β : 승온속도(dT/dt)

$$\text{기울기} = -0.4567 \frac{E_a}{R}$$

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

Table 4에서 중합체 및 공중합체들의 분해 활성화 에너지는 각각의 전환율에 따라 129.3~346.3 kJ/mol 범위내의 값을 갖는다는 것을 볼 수 있다. P-PHA의 전환율에 따른 활성화 에너지를 살펴보면 분해초기의 0.1% 전환율에서는 열적 고리화 현상에 의한 물과 중합체의 결사슬기인 디메틸페녹시 그룹 중 결합 에너지가 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 방향족기인 디메틸페녹시 그룹 부분이 분해되면서 많은 활성화 에너지가 필요하기 때문이라고 생각된다.

또 다른 중합체인 M-PHA 1~4는 전환율이 낮은 0.1%일 때 M-PHA 1이 190.5, M-PHA 2가 143.1, M-PHA 3이 139.0, M-PHA 4가 138.2 kJ/mol로써 비교적 낮은 분해 활성화 에너

Table 4. Degradation Activation energy of the Polymers^a

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

^aCalculated by Ozawa equation.²³⁻²⁷

지를 지나 전환율이 증가함에 따라 점차 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 분해 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 MP-PHA 1~4의 경우 역시 M-PHA와 동일한 결과를 나타남을 확인할 수 있었다. Kim 등은²⁶ 나일론-6의 분해 활성화 에너지가 전환율에 따라 129~434 kJ/mol 범위를 보였고, 전환율 증가에 따라 활성화 에너지가 증가하는 이유로 반응 초기에는 비교적 결합 에너지가 약한 부분에서 탄화수소 화합물이 분해되고, 시간이 지남에 따라 점진적으로 주사슬이 분해되기 때문이라고 하였다.

중합체인 M-PHA 1과 공중합체인 MP-PHA 1의 분해 활성화 에너지를 보면 M-PHA 1의 경우 전환율에 따라 170.4, 192.3, 195.0, 196.9, 198.3, 225.0 kJ/mol의 값을 가지고 MP-PHA 1은 190.5, 208.4, 210.6, 212.3, 225.1, 235.1 kJ/mol의 값으로서 MP-PHA 1의 값이 10.1~26.8 kJ/mol 정도 높음을 알 수 있었다. 이러한 이유는 공중합체인 MP-PHA에 방향족기인 phenoxy 그룹의 존재로 인하여 상대적으로 높은 열안정성이 생기기 때문이라고 사료된다.

중합체들의 동역학적 특성. 각 중합체들의 동역학적 성질을 조사하기 위해서 DMTA를 사용하여 중합체들 필름의 인장 모듈러

스(E)와 인장변위를 측정하여 Figure 8(a)와 (b)에 각각 나타내었다. Figure 8에서 중합체들의 초기 인장 모듈러스 값을 보면 M-PHA 1이 $10^{7.93}$, M-PHA 2는 $10^{7.81}$, M-PHA 3은 $10^{7.77}$ MPa이고, MP-PHA 1은 $10^{9.06}$, MP-PHA 2는 $10^{8.64}$, MP-PHA 3은 $10^{8.01}$ MPa로 PHA의 결사슬인 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 공중합체의 초기 모듈러스 값이 중합체의 값보다 더 높은 값을 보이는 이유는 역시 앞의 활성화 에너지에서 언급한 바와 같이 공중합체의 경우에는 디메틸페녹시 그룹이 존재하기 때문이라고 생각된다.

Figure 8(a)에서 단독 중합체인 M-PHA의 인장 모듈러스는 온도를 올림에 따라 열적 고리화 현상이 일어나기 전의 온도까지 계속 감소함을 보이다가 열적 고리화 현상이 시작하는 온도(M-PHA 1=194 °C, M-PHA 2=180 °C, M-PHA 3=176 °C)부터 다시 상승함을 보이고, 완전히 PBO로 전환된 300 °C 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(M-PHA 1=194 °C, M-PHA 2=180 °C, M-

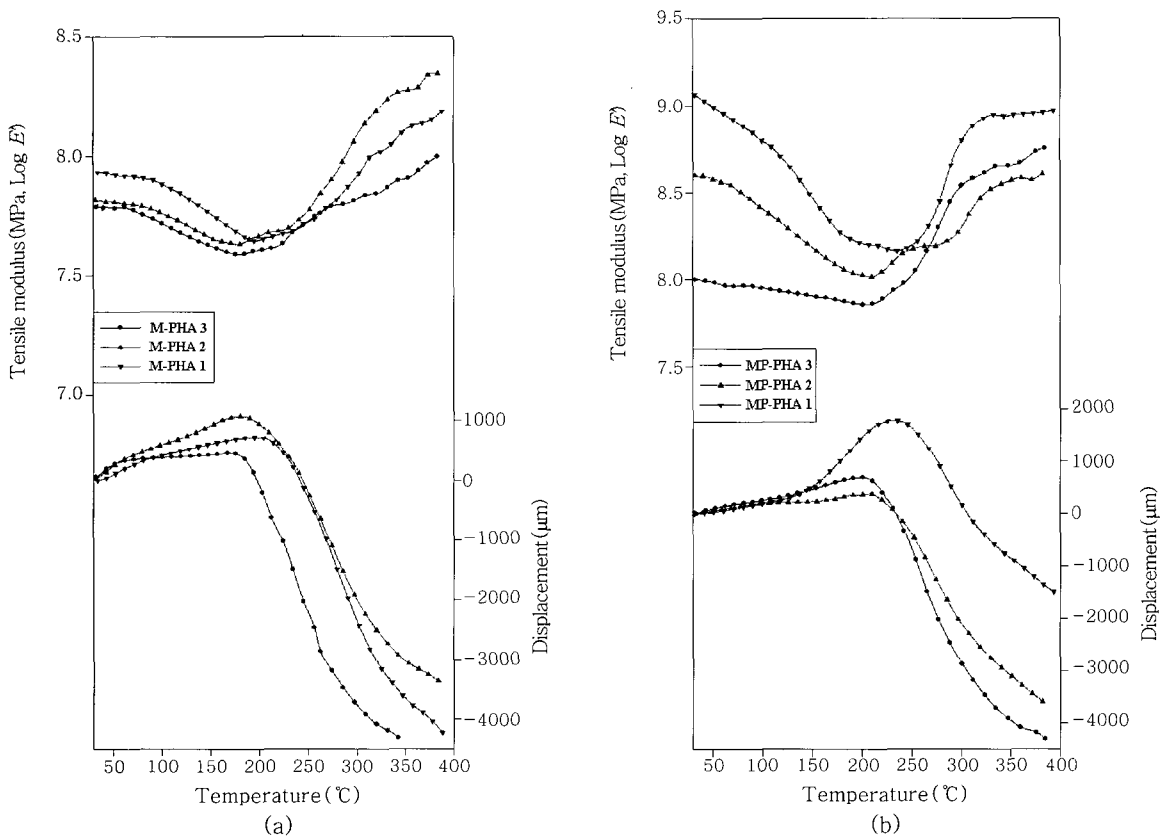


Figure 8. Tensile modulus and displacement of polymers at 1 Hz. (a) M-PHA 1, 2, 3, and (b) MP-PHA 1, 2, 3.

PHA 3=176 °C)이후 감소함을 보이는데, 이러한 현상은 중합체 인 M-PHA가 열적 고리화 반응으로 인해 물이 빠져 나가면서 필름이 수축하기 때문이라고 생각된다. 또한, Figure 8(b)에서 보는 바와 같이 공중합체들 역시 중합체와 비슷한 경향성을 보임을 확인할 수 있었다. 또한, 중합 및 공중합체들의 열적 고리화 반응이 시작되는 온도가 MPEG 사슬길이가 증가할수록 점차 감소함을 보이는데, 이러한 현상 역시 중합체의 결사슬기인 MPEG의 영향이라고 사료된다.

결 론

중합 및 공중합체들의 5% 중량손실온도는 MPEG의 분자량 증가와 함께 감소하였고, 최대분해온도는 공기 중에서 276~397 °C의 범위를 보였다.

중합체들의 HR capacity는 53~328 J/gK의 값을 보이며 MPEG의 사슬길이가 증가함에 따라 높은 가연성을 보여 주었다. 290 °C에서 열처리된 M-PHA 2의 경우 열처리 시간에 따라서 HR capacity 값들은 253~42 J/gK로 감소하였고, 60% 중량감소온도는 408 °C에서 856 °C로 증가함을 보였다.

중합체들의 분해 활성화 에너지는 전환율에 따라 129.3~235.1 kJ/mol의 값을 가지며 전환율이 증가함에 따라 분해 활성화 에너지가 증가하였고, 인장 모듈러스는 MPEG의 사슬길이가 증가함에 따라 감소하였으며, PBO로 전환된 300 °C 이후에는 초기 모듈러스보다 더 상승함을 보였다.

참 고 문 헌

1. C. E. Stroog, *Preg. Polym. Sci.*, **16**, 561(1991).
2. M. K. Ghosh and K. L. Mittal, *Polyimides*, Marcel Dekker, New York, 1996.
3. J. F. Wolfe and F. E. Arnold, *Macromolecules*, **14**, 909 (1981).
4. J. F. Wolfe, F. E. Arnold, and B. H. Loo, *Macromolecules*, **14**, 915 (1981).
5. M. E. Hunsaker, G. E. Price, and S. J. Bai, *Polymer*, **33**, 2128 (1992).
6. R. E. Lyon, *PMSE*, **71**, 26 (1994).
7. Y. Imai, K. Itoya, and M.-A. Kakimoto, *Macromol. Chem. Phys.*, **17**, 201 (2000).

8. D. H. Baik, E. K. Kim, and M. K. Kim, *J. of the Korean Fiber Society*, **40**, 13 (2003).
9. H. Zhang, R. J. Farris, and P. R. Westmoreland, *Macromolecules*, **36**, 3944 (2003).
10. M. F. Angel, A. E. Lozano, J. D. Abajo, and J. G. Campa, *Polymer*, **42**, 7933 (2001).
11. S.-H. Hsiao and C.-H. Yu, *Macromol. Chem. Phys.*, **199**, 1247 (1998).
12. S.-H. Hsiao and L. R. Dai, *J. Polym. Sci.; Part A : Polym. Chem.*, **37**, 2129 (1998).
13. S.-H. Hsiao and Y. H. Huang, *Eur. Polym. J.*, **40**, 1127 (2004).
14. R. J. Farris and B. W. Jo, *CUMIRP Report*(Univ. Mass.), part 1 (1997).
15. G. S. Liou and S.-H. Hsiano, *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 42 (2000).
16. M. P. Stevens, *Polymer Chemistry An Introduction*, Ixfrird Yniversity Press, New York, 1990.
17. R. N. Walters and R. E. Lyon, *J. Appl. Polym. Sci.*, **87**, 548 (2003).
18. R. N. Walters and R. E. Lyon, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **71**, 27 (2004).
19. J. H. Jang and R. J. Faris, *Polym. Eng. Sci.*, **39**, 638 (1999).
20. D. S. Yoon, J. K. Choi, and B. W. Jo, *Polymer(Korea)*, **29**, 493 (2005).
21. R. Duran, M. Ballauff, M. Wenzel, and G. Wegner, *Macromolecules*, **21**, 2897(1988).
22. K. S. Lee, H. M. Kim, J. M. Rhee, and S. M. Lee, *Makromol. Chem.*, **192**, 1033(1991).
23. Y.-H. Hu and C.-Y. Chen, *Polym. Degrad. Stab.*, **80**, 1 (2003).
24. K. Mequanint, R. Sanderson, and H. Pasch, *Polym. Degrad. Stab.*, **77**, 121 (2002).
25. H. Zhao, Y.-Z.wang, D.-Y. Wang, B. Wu, D.-Q. Chen, X.-L. Wang, and K.-K. Yang, *Polym. Degrad. Stab.*, **80**, 135 (2003).
26. S. S. Kim and Y. J. Chung, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **14**, 793 (2003).
27. T. Kubota and R. Nakanish, *Polym. Sci., Part B*, **2**, 655 (1964).