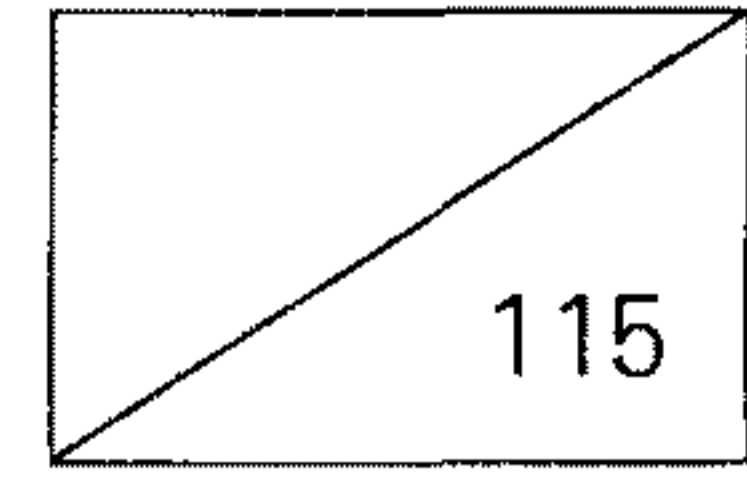


연 차 보 고 서



고분자의 분자 설계 및 물성제어

Molecular Design of Polymers and
their Physical Properties

연구기관
한국과학기술연구원

과 학 기 술 처

제 출 문

과학기술처 장관 귀하

본 보고서를 “고분자의 분자 설계 및 물성 제어 (II)” 과제의
연차 보고서를 제출 합니다.

1996년 12월

주관연구기관: 한국과학기술연구원

연구책임자: 강 용 수 (고분자연구부 책임연구원)
참여연구원: 김 정 안 (고분자연구부 책임연구원)
이 철 주 (고분자연구부 책임연구원)
조 현 남 (고분자연구부 책임연구원)
박 기 동 (고분자연구부 선임연구원)
서 용 석 (고분자연구부 책임연구원)
김 병 철 (고분자연구부 책임연구원)
황 승 상 (고분자연구부 책임연구원)
홍 순 만 (고분자연구부 책임연구원)
김 동 영 (고분자연구부 책임연구원)
김 준 경 (고분자연구부 책임연구원)
임 순 호 (고분자연구부 선임연구원)
김 영 철 (고분자연구부 선임연구원)
이 준 영 (고분자연구부 선임연구원)
박 현 채 (고분자연구부 선임연구원)
정 찬 문 (고분자연구부 선임연구원)
김 수 현 (고분자연구부 선임연구원)
곽 승 엽 (고분자연구부 선임연구원)

안 광 덕 (고분자연구부 책임연구원)
김 재 진 (고분자연구부 책임연구원)
고 문 배 (고분자연구부 선임연구원)
서 상 봉 (고분자연구부 선임기사)

조 재 철 (고분자연구부 위촉연구원)
윤 혜 성 (고분자연구부 위촉연구원)
안 영 혜 (고분자연구부 위촉연구원)
김 건 형 (고분자연구부 위촉연구원)
박 승 구 (고분자연구부 위촉연구원)
양 수 현 (고분자연구부 위촉연구원)
김 원 규 (고분자연구부 위촉연구원)
유 원 석 (고분자연구부 위촉연구원)
김 승 규 (고분자연구부 위촉연구원)
이 재 환 (고분자연구부 위촉연구원)
이 준 엽 (고분자연구부 위촉연구원)
길 유 성 (고분자연구부 위촉연구원)
최 종 한 (고분자연구부 위촉연구원)
김 미 휘 (고분자연구부 위촉연구원)
남궁지나 (고분자연구부 위촉연구원)
고 흥 조 (고분자연구부 위촉연구원)
최 준 하 (고분자연구부 위촉연구원)
김 성 태 (고분자연구부 위촉연구원)
송 기 태 (고분자연구부 위촉연구원)
최 중 환 (고분자연구부 위촉연구원)
염 민 호 (고분자연구부 위촉연구원)
이 동 연 (고분자연구부 위촉연구원)
박 철 민 (고분자연구부 위촉연구원)
문 용 식 (고분자연구부 위촉연구원)
이 재 삼 (고분자연구부 위촉연구원)

요 약 문

I. 제목

고분자의 분자설계 및 물성제어

II. 연구개발의 목적 및 중요성

2000년대 고분자 과학 및 기술의 선진화와 KIST의 국제화에 필요한 원천기술을 창출하는 것이 연구개발의 목표이다. 단기적으로는 연구원의 전문성을 심화하고 협동연구를 통한 신고분자 창출 및 응용을 위한 요소기술을 개발하는 데 있으며, 장기적으로 새로운 분야에 대한 개척연구를 통하여 고분자과학의 고도화 및 선진화에 필요한 원천기술을 확보하는 것이다.

III. 연구개발의 내용 및 범위

본 연구에서 수행한 연구내용은 다음과 같이 세분야로 나눌 수 있으며, (1) 고분자의 분자구조 설계 및 합성기술, (2) 거대구조 제어 및 신가공기술 및 (3) 고분자의 미세구조 분석 및 물성제어 기술 등이다.

(1) 고분자의 분자구조 설계 및 합성기술 분야

1. 메탈로센계 촉매를 이용하여 신디오택틱 폴리스티렌의 제조 공정을 확립하며 조촉매로서 사용되고 있는 메틸알루미늄옥산의 제조는 현재 필요 불가결한 과정으로 이의 제조 공정을 확립한다. 제조된 MAO와 메탈로센 촉매를 이용하여 활성체의 역할 등을 연구하여 궁극적으로 현재 유화업계에 핫 이슈로 부각되고 있는 새로운 메탈로센 촉매 개발의 기초를 제공한다. 이 연구 결과를 바탕으로 실용성이 적은 MAO 대신 다

른 조촉매를 개발하여 새로운 고분자 소재 개발을 위한 기초 data 를 제공한다.

2. phosphorus계 화합물과 3급아민을 사용하여 상온에서 폴리아미드산 에스테르의 직접중합 가능성을 확인하였고 그 중합기구를 해석하였다.

3. Crown Ether기를 함유한 새로운 단량체의 아세틸렌 유도체를 설계 및 이를 합성하고 메타세시스 중합방법에 의한 가용성 파이공액 고분자의 제조 한다. 제조된 중합체를 여러 기기 분석을 통하여 그 미세구조를 확인하고 제조된 고분자의 물성 및 전기광학적 특성 연구와 전기전자 및 광전소자로의 응용 연구를 모색한다.

4. PU 표면을 각기 다른 말단기(PU-PEG1K-OH, KPU-PEG1K-NH₂, PU-PEG1K-SO₃)를 갖는 PEG(m.wt. 1,000) chain과 긴 PEG chain (m.wt. 3,350, PU-PEG3.4K-OH)을 갖는 PEG로 개질하였고 이 재료들에 대한 cytoplasmic free calcium 농도 조사를 통하여 혈소판 활성화 및 혈소판 점착 정도를 측정하였다.

(2) 거대구조 제어 및 신가공기술 분야

5. 비상용 고분자블렌드계의 특성고찰에 있어서 가장 중요한 인자는 계면장력이다. 계면장력의 정확한 측정을 위하여 지금까지 여러 방법들이 제안되었으나 상용화제가 첨가된 계의 정확한 계면장력 측정은 이루어 지지않았다. 본 연구에서는 분자량이 작은 비상용성 고분자계면의 경우 즉 poly(dimethyl siloxane)과 poly(ethylene glycol)의 계면장력 및 이들의 블록 공중합체가 첨가된 계에서의 블록공중합체의 농도변화와 순수고분자의 농도변화에 따른 계면장력의 변화를 조사하였다. 이를 위하여 계면장력의 측정을 위해서는 전기모세파분산장치 (Electro Capillary Wave Diffraction Technique -- ECWD)를 사용하였다.

6. 입체규칙성을 조절하는 중합 방법을 도입하여 syndiotactic

diad 함량이 높은 syn-PVA(62-64%)와 syndiotactic diad 함량이 낮은 a-PVA(51-53%)를 합성하여 유변학적 특성을 측정하였다.

7. 1,3,4-thiadiazole 환을 메조겐으로 가지는 새로운 액정단량체 및 측쇄액정고분자를 합성 및 특성화하였다. Thiadiazole 환은 Lawesson's reagent 를 사용하여 도입하였으며 제조된 수산기 말단의 메조겐을 아크릴산클로라이드 또는 메타크릴산클로라이드와 반응시켜 단량체를 제조하였다. 제조된 각 단량체는 THF 를 용매로, AIBN 을 촉매로 하여 라디칼중합하였다. 합성된 단량체와 중합체는 IR, NMR 및 원소분석을 통하여 구조를 확인하였고 상전이거동과 액정상의 구조 및 texture 를 DCS, SAXS 및 편광현미경을 통하여 분석하였다.

8. 차세대 신소재 개발을 위하여 새로운 재료의 Design, 합성 및 제조공정에 대한 기술을 확립하고 기존에 알려진 여러 물질을 통하여 새로운 구조의 물질을 설계하고 이 물질의 합성 방법을 연구하여 원하는 구조의 물질을 제조하고자 한다. 또한 기존의 여러 제조공정들을 이용하여 이렇게 개발한 물질을 가공하여 x-linking LCP Composite 를 제조할 수 있는 최적의 제조공정을 확립하고자 한다.

9. 폴리페닐렌설파이드/열가소성 수지 알로이 개발 : PPS 수지와 HDPE, PET 그리고 PC와의 알로이 제조를 위해 이축압출기를 이용하였으며 제조된 알로이에 대해 열적 특성 및 모폴로지 연구를 행하였다. PET와 PC의 경우 용융블렌드시 PPS에 의한 degradation 메카니즘을 규명하였고 모폴로지 연구결과를 토대로 알로이의 기계적 물성을 평가하였다.

(3) 고분자의 미세구조 분석 및 물성제어 기술 분야

11. 폴리아닐린을 합성하여 HCl농도 변화에 따라 생성된 polaron농도를 측정하고 산소 및 질소의 투과도를 측정하였는

데, HCl의 농도에 따라 폴라론의 농도도 동시에 증가하여 약 1M HCl에서 최대치를 보였다. 산소투과도는 HCl농도에 따라 감소하고, 선택도는 증가하였다. 그러나 전기전도도는 증가하다가 최대치를 갖는 점에서 변하지 않고 일정한 값을 유지하였다. 폴리아닐린의 구조는 doping액의 농도에 따라 변하는 것을 확인하였으며, X-ray에 의한 d-spacing이 감소하였다.

12. 폴리피롤을 이차전지 등의 전극재료로 사용하기 위하여 전기화학적인 활성이 유지되기 위해서는 전기화학적인 안정성이 요구된다. 폴리피롤의 인가전압에 따른 전기화학적인 특성변화를 CV, UV-VIS, Raman spectroscopy 등을 사용하여 분자구조적으로 규명하였다. 또한 반복적인 산화-환원에 따른 전기화학적인 활성의 감소를 억제하기 위하여 hydroquinone을 첨가하고 안정성 향상에 미치는 영향을 연구하였다.

13. 열경화성 수지인 에폭시의 극대강인화를 위하여 고무상과 열가소성 수지를 동시에 강인화재로 첨가하여 각 강인화재에서 유발되는 서로 다른 강인화 기구들 간의 상호작용에 의한 상승효과를 유발시켜 강인화도의 증가와 더불어 기계적 물성 저하를 최소화하기 위하여 새로운 다성분 강인화계를 개발하였다. 본 연구에서는 다성분강인화재로서 열가소성 수지인 polyurethane과 고무상인 amine-terminated butadiene rubber(ATBN)을 공중합체 형태로 중합하여 사용하였으며 hard segment/soft segment 조성과 soft segment인 ATBN의 분자량을 변화시켜 이들이 강인화도에 미치는 영향에 대해 고찰하였다.

14. 유기용매에 쉽게 용해가 되는 가용전기전도성 폴리피롤, 폴리아닐린, 그리고 피롤과 아닐린 단량체의 공중합 고분자를 도데실벤젠술포산을 도판트로, 암모늄퍼설페이트를 산화제로 사용하여 수용액중에서 합성하여 화학구조, 용해성 및 전기전도도와 같은 특성을 측정하였다.

15. 비용매 침적에 의한 상분리법으로 제조된 비대칭형 분리막의 경우 건조 공정 중 분리막 구조 변화가 수반된다고 알려져 있다. 특히 가장 많이 쓰이고 있는 상분리용 비용매인 물에 젖어 있는 상태에서 분리막을 건조하면 분리막의 물질 투과 특성이 크게 저하된다고 알려져 있다. 따라서 용매 치환을 이용하여 분리막 내에 존재하는 액체에 의해 건조 중 분리막에 가하여지는 구조 변화에 대한 압력을 감소시키면서 분리막을 건조시켜 용매 치환이 분리막의 구조 및 기체 투과도에 미치는 영향을 조사하였다.

16. 본 연구에서는 *N*-hydroxymaleimide가 *tert*-butyldimethylsilyl기로 보호된 *N*-(*tert*-butyldimethylsilyloxy)maleimide (SiOMI)를 합성하고, 이 단량체를 스티렌계 단량체와 공중합시켜 실리콘 함유 말레이미드 고분자를 합성하였다. 이 공중합체의 열적 성질, 산촉매 탈보호 반응, 탈보호에 의한 용해도 변화 등을 조사하고, 광산발생제가 혼합된 박막을 제조하여 노광-PEB-현상의 예비적인 미세화상 형성실험을 수행하여 레지스트 고분자로서의 적용 특성을 조사한다.

17. 농약이나 약물의 서방제, 센서기능을 갖춘 가역적 하이드젤, 고흡수성 수지에 이용되는 친수성 생분해성 고분자 신소재를 개발한다. 이를 위해 폴리아스팔트산을 소재로 하는 친수성 생분해성 소재 및 이를 가교시킨 하이드로젤을 제조하고 가교구조와 하이드로젤의 물성관계를 평가한다.

18. 선형 및 가교 방향족 폴리아미드로 역삼투 복합막을 제조하여 역삼투 성능을 측정하고 분자 level에서의 주쇄의 운동성에 대한 정보를 고분해능 고체상태 ^{13}C 핵자기공명 분광법(NMR spectroscopy)을 이용하여 완화시간을 측정하여 얻은 후 방향족 폴리아미드의 화학구조-물질특성-역삼투 성능의 상관관계를 분석한다.

IV. 연구개발 결과 및 활용에 대한 건의

1. 연구개발 결과

(1) 고분자의 분자구조 설계 및 합성기술 분야

1. 신디오택틱 폴리스티렌 제조에 참여하는 활성체의 UV 흡수 스펙트럼 연구를 통하여 syndiospecific 활성체의 λ_{max} 의 큰차이를 보였다. 특히 $CpTiCl_3$ 촉매인 경우 406 nm에서의 흡수띠의 강도가 감소되어야만 고분자의 제조가 가능한 것으로 밝혀졌다. 반면에 $Ti(OBu)_4$ 인 경우 MAO의 적정농도에서 오히려 406 nm 파장에서 흡수띠의 강도가 커짐을 알 수 있다. 이 파장에서의 absorption intensity가 클수록 수율이 증가함을 알 수 있었다. 신디오택틱 폴리스티렌 제조에 $CpTiCl_3$ 촉매인 경우 두 가지 결정 형태를 나타내었으며, $Ti(OBu)_4$ 의 경우 MAO의 농도에 따라 결정 형태가 변한다는 사실을 알았다. 신디오택틱 폴리스티렌 제조를 위한 새로운 촉매개발을 위한 기초 data로서 활용 및 새로운 폴리올레핀 합성을 위한 촉매로 활용이 가능하다.

2. 상온에서 폴리아미드산 에스테르의 직접중합이 가능하였고 사용한 activating agent중 phenyl phosphonic dichloride와 pyridine의 조합이 가장 우수하였다. 이 방법은 폴리아미드의 중합에도 적용이 가능하리라 기대된다.

3. 새로운 단량체인 Dipropargyl-16-crown-5을 여러 금속촉매 시스템을 사용하여 메타세시스 고리화중합을 행하였다. 제조된 크라운 에테르 함유 중합체는 Chloroform이나 THF와 같은 일반적인 유기용매에 뛰어난 용해성을 나타내었다. 이들은 수평균 분자량 및 분자량 분포가 각각 $1.3-2.2 \times 10^4$ 및 2.7-3.6을 갖는 중합체들로서 용액 캐스팅이나 스프인코팅에 의하여 박막화가 가능하였다. 용해성 및 기기 분석자료로 부터 중합체의 구조는 공액 이중결합을 갖는 5각형 및 6각형의 고리화된 형태

를 함께 갖는 것으로 생각되며 높은 금속이온 결합특성 및 이온 변색효과를 나타내었다. 그 선택성은 $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Li}^+$ 의 순으로 나타났으며 금속 이온이 없을 때보다 상기의 금속이온이 있을 때 λ_{max} 값이 붉은 쪽으로 이동하는 것이 관찰 되었는데 특히 Na^+ 이온 용액에서 약 40nm의 이동이 있었다.

4. 표면 개질된 여러 재료들 가운데 PU-PEG1K-SO₃, PU-PEG 3.4K-OH, PU-PEG3.4K-Hep이 매우 안정적인 cytoplasmic free Ca²⁺ level을 나타냈고 혈소판 점착실험 결과 역시 낮은 혈소판 점착 특성을 보였다. 특히 PU-PEG1K-SO₃는 매우 탁월한 특성을 나타냄으로써 혈액과 접촉하는 표면의 혈액적합성을 개선하기 위한 표면의 코팅제이나 첨가제로서의 사용이 기대된다.

(2) 거대구조 제어 및 신가공기술 분야

5. 본 연구에서는 전기모세파측정장치를 이용하여 고분자/고분자간의 계면장력 및 블록공중합체가 첨가된 경우의 계면장력변화를 살펴보았다. 단일 고분자의 계면특성의 경우에는 대체로 분헌에 보고된 값들과 거의 일치하는 결과를 얻을 수 있었으며 PEG위에 블록공중합체를 첨가하였을 경우에는 농도에 따른 표면 장력의 변화를 볼 수가 없었다. 이는 블록공중합체의 PDMS부분이 짧음으로 인하여 이 부분과 PEG간의 반발력이 공중합체의 Ethlene oxide부분과 PEG간의 친화력을 극복하지 못하여 PEG내에 용해되기 때문이다. 반면에 블록공중합체가 PDMS/PEG 계면에 첨가되었을 경우에는 0.5%의 첨가만으로도 현저한 계면장력의 변화를 관찰할 수 있었으며 1%의 공중합체가 첨가되었을 경우에는 거의 일정한 값에 이르게 되었다. 따라서 PDMS와 공중합체의 PDMS부분과의 친화력으로 인하여 공중합체가 계면에 머물게 되며 이에 따른 계면활성으로 인하여 계면장력의 저하를 가져오게 된다.

6. A-PVA의 경우에는 일반적인 등방성 유연쇄 고분자의 유동특성이 관찰되었으나, syn-PVA의 경우 특이하게도 액정현상과

유사한 반경직쇄 특성이 관찰되었다. 이 현상은 비방사 섬유 제조 기술이나 고성능 필름 제조 기술의 기초 자료로 이용될 수 있다.

7. 모든 단량체와 중합체는 cholesteric 및 smectic C* 상을 나타내었다. Spacer 의 길이가 증가할수록 상전이온도는 낮아졌으며 단량체에 비하여 중합체는 높은 상전이온도를 보여주며 mesophase stability 역시 증가하였다. 이 연구결과는 사용조건에 적합하도록 강유전성 액정고분자의 구조를 설계하는 데 이용될 수 있다.

8. 새로운 구조의 액정 에폭시 수지를 설계 및 합성하였다. 액정 에폭시 수지는 180°C 와 230°C 사이에서 nematic 액정상을 나타내었으며, 점도 감소효과에 의하여 액정상에서의 경화가 매우 빠르게 진행되는 것을 알 수 있었다. 경화가 진행됨에 따라 액정상은 nematic 에서 smectic 으로 다시 isotropic 으로 변화하였다. 경화물의 유리전이온도는 경화온도에 따라 증가하였으며 경화시간에 따라서도 증가하였다. 경화물의 내열성은 경화제의 함량에 따라 증가하는 경향성을 보였다. 이 연구를 통하여 액정 에폭시 수지는 기존의 epoxy 수지에 비하여 액정상에서의 경화가 매우 빠르게 진행하므로 가공시간을 단축할 수 있는 장점을 가지는 것을 알 수 있었다. 또한 흐름성이 매우 우수하여 복잡한 형상을 가진 물질을 제조하는데 유리한 장점을 가짐을 알 수 있었다. 이를 바탕으로 하여 차후에는 후경화를 통한 액정 에폭시 수지의 내열성 및 물성 향상에 대한 연구를 수행할 예정이며 이를 토대로 x-linking LCP 매트릭스 제조공정의 최적화를 확립할 예정이다.

9. 폴리페닐렌설파이드/열가소성 수지 알로이 개발 : PPS는 현재까지 어떤 고분자와도 상용성이 없는 것으로 알려져 있으며 이번 실험에서도 역시 PPS는 HDPE, PET 그리고 PC와 블렌드를 했을 때 morphology 분석을 통하여 전 조성에서 상분리가 일어남을 확인하였다. PPS/Polymer(HDPE, PET 그리고 PC)가

75/25와 50/50의 조성 사이에서 phase inversion이 일어남을 확인하였다. DMTA를 이용한 열적특성을 분석한 결과 PPS/Polymer 블렌드에서 각 성분들이 고분자 고유의 damping peak를 보임으로써 SEM을 이용한 morphology에서 관찰했던 것과 같이 상용성이 없음을 확인할 수 있었다. PPS/PET와 PPS/PC 경우에 PPS는 고온에서 H₂S, SO₂ 그리고 H₂O와 같은 gas를 발생시키며 이것이 PET의 에스터 그룹 및 PC의 카보네이트 그룹과 반응함으로써 hydrolysis에 의한 분자량 감소로 PET와 PC의 T_g를 급격하게 감소시켰으며 이런 현상은 PPS의 함량이 많을수록 더욱 두드러지게 나타남을 Ostwald 점도계를 이용한 점도평균 분자량 측정과 열적특성을 관찰함으로써 확인할 수 있었다. 블렌드의 기계적 물성평가 결과 블렌드 성분의 interfacial tension이 큰 이유로 해서 블렌드시 PPS/Polymer의 인장 및 굴곡탄성율은 혼합법칙을 어느정도 만족시키고 있으나 기계적강도는 급격히 감소함을 보여주었다.

10. 가열된 고분자막과 접촉하고 있는 액정분자에 자기장을 가하여 배향시켰을 때 배향된 액정이 고분자막의 표면에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다. 자기장에 의해 이방화된 액정-고분자 계면을 배향막으로 사용한 TN-LCD셀을 제조하여 그 전기광학적 특성을 기존의 마찰된 폴리이미드 배향막을 사용하여 제조한 TN-LCD셀과 비교하였다.

10. 자기장에서 처리된 액정/고분자의 계면은 액정을 일정한 방향으로 배향시키는 능력을 갖게 되었으며 이를 사용하여 제조한 TN-LCD셀은 전기장스윙칭에 의해 액정분자들이 전기장에 평행하게 배향했다가 원래의 90도 트위스트 구조로 재배향되는 거동을 지속적으로 반복할 수 있었다. 이 결과는 자기장을 이용하여 매우 간단한 공정에 의해 액정배향막을 대량으로 제조할 수 있음을 제시하고 있다.

(3) 고분자의 미세구조 분석 및 물성제어 기술 분야

11. 산소의 투과도를 측진 수송 이론으로 설명한 결과 잘 맞지 않았으며, 대신 doping에 따른 폴리아닐린의 구조 특히 d-spacing과 좋은 상관관계가 있다는 것을 확인하였다. 산소투과도를 구조변화에 따른자유부피 이론으로 잘 설명되었다. 그런데 전기전도도는 생성된 폴라론의 농도와 밀접한 관계를 갖지 않는다는 것을 확인하였다.

12. 폴리피롤은 0.7V 이상의 산화포텐셜을 인가하면 overoxidation 현상이 일어나 분자구조에 케톤 혹은 hydroxyl기가 도입되고 따라서 conjugation에 영향을 미치게 되어 전기화학적 활성이 급격히 감소됨을 규명하였다. 특히 hydroquinone을 0,005M 첨가하였을 때 0.7V까지 산화 포텐셜을 증가시켜 반복적으로 산화-환원반응을 진행하여도 수백회까지 구조의 변화가 일어나지 않고 따라서 전기화학적 활성도 초기에 비하여 크게 감소하지 않는 결과를 얻었다. 이러한 결과는 전기화학적 안정성이 요구되는 이차전지의 전극재료, 혹은 전지시스템에 이용될 수 있다.

13. MDI와 ATBN을 이용하여 2단계 용액중합법으로 합성한 polyurethane copolymer는 에폭시의 강인화에 큰 효과를 나타내며, hard segment인 MDI와 soft segment인 ATBN의 조성 및 ATBN의 분자량에 따라 각기 다른 강인화 효과를 나타낸다. MDI-ATBN copolymer를 이용한 강인화 에폭시계에서 두 조성을 단독으로 첨가하였을 때보다 더 큰 강인화도의 증가를 보이는 상승효과가 나타나며 MDI/ATBN이 70/30wt%인 조성에서 가장 큰 강인화도를 보인다. 그러므로 hard segment-soft segment 공중합체를 다성분 강인화제로 사용하는 경우 상분리가 가능한 분자량이 큰 soft segment를 사용하며 각 강인화 기구들의 상호작용을 극대화할 수 있는 최적 조성을 선정하면 매트릭스 수지의 물성 손실을 최소화하며 최대 강인화를 얻을 수 있다.

14. 도판트로 도데실벤젠술포산, 산화제로 암모니움

퍼설페이트를 사용하여 수용액상에서 합성한 폴리피롤과 폴리아닐린은 Chloroform 이나 m-cresol 에 쉽게 용해가 되어 박막 또는 수백 마이크론의 필름을 얻을 수 있었다. Chloroform 으로 캐스팅한 폴리피롤과 폴리아닐린의 전도도는 각각 5, 50 S/cm 이었는데, 금 속의 특성보다는 반도체의 특성을 나타내었다. 한편, 아닐린 블록을 먼저 합성하고 필로블럭을 나중에 합성하는 방법을 사용하여 chloroform 에 쉽게 용해가 되는 아닐린-피롤 공중합체를 합성하였다. Chloroform 용액으로 캐스팅된 공중합 필름의 전도도는 25 S/cm 로서 폴리아닐린과 폴리피롤 전도도의 중간값을 보였다. 본 연구에서 합성된 전도성 고분자들은 전도성 고분자의 최대 단점인 가공의 어려움을 용해성을 부여하여 개선한 것이므로 전도성 고분자를 보다 널리 응용되게 할 수 있을 것이다.

15. 비용매 침적에 의한 상분리법으로 제조된 비대칭형 분리막의 경우 건조 공정에 의한 분리막 구조 변화가 수반되었다. 스펀지 형태의 하부 지지부 위에 약간 두꺼운 상부 표면층이 있는 구조에서 표면층의 미세 기공 내에 존재하는 액체의 표면장력이 클수록 건조 후 표면층이 조밀화 되는 경향이 크게 나타났다. 구조변화는 분리막의 표면에서도 발생하였는데, AFM을 이용한 분리막 표면 관찰 결과 미세 기공 내에 존재하는 액체의 표면장력이 증가할수록 분리막의 표면이 거칠어짐을 알 수 있었다. 이러한 분리막 표면층의 구조 변화 결과 분리막의 기체 투과도에도 직접적인 영향을 미쳤는데, 건조 시 표면층의 미세 기공 내에 존재하는 액체의 표면장력 커서 표면층이 조밀화될수록 기체의 투과도가 감소하였다.

16. 실리콘 함유 말레이미드 고분자로서 *N*-(*tert*-butyldimethylsilyloxy)maleimide (SiOMI)와 스티렌계

단량체(XSt)를 라디칼 공중합시켜 P(SiOMI/XSt)을 합성하였다. P(SiOMI/XSt)는 유리전이(glass transition)가 약 190°C에서, 열분해가 300°C 이상에서 관찰되어 높은 열안정성을 갖는다. 실릴기는 300°C까지도 안정하지만 산 존재하에서는 용이하게 탈보호되어 100°C 이하에서도 분해되는 것이 관찰되었다. 실릴기의 탈보호에 의한 극성변화로 유기용매 또는 알칼리 수용액에의 용해도가 현저하게 변화하였다. 공중합체 P(SiOMI/t-BOCSt)의 경우 광산발생제를 혼합한 박막을 제조하여 원자외선 노광, PEB, 현상의 공정을 수행하여 미세화상을 얻을 수 있었다. P(SiOMI/XSt) 고분자는 높은 열안정성, 산촉매 탈보호 반응에 의한 현저한 용해도 변화, 원자외선 영역에서의 낮은 광흡수율, 원자외선에 대한 높은 감도 및 콘트라스트 등 레지스트 재료에 요구되는 특성을 갖추고 있으며, 예비적인 미세화상 형성 실험에서 포지티브의 화상이 얻어졌기 때문에 레지스트 고분자 재료로서의 응용 가능성이 높다고 할 수 있다. 아울러 실리콘 함유 레지스트 재료로서 높은 건식 에칭 내성이 기대되며, 이에 대한 추가적인 실험이 요구된다.

17. L-aspartic acid를 열축중합시켜서 polysuccinimide를 합성하는데 있어서 촉매 및 solvent 역할을 하는 phosphoric acid, polyphosphoric acid, phosphorous pentoxide를 촉매로 중합한 결과 phosphoric acid를 사용했을 때에 inherent viscosity 값이 약 0.5 dL/g을 갖는 상대적으로 높은 분자량의 polysuccinimide를 얻을 수 있었다. Polysuccinimide를 물에 suspension 시켜서 가교와 함께 가수분해시키는 방법과 DMF에서 가교시킨 후 가교된 폴리머를 가수분해시키는 방법에 의한 하이드로젤 제조 실험에서 전자의 방법에 의한 실험에서 약 3배의 더 높은 흡수성 결과를 얻었고, 가교제로서 ethylenediamine보다는 hexamethylenediamine을 사용했을 때가 더 흡수성이 우수하였다. 가교제인

hexamethylenediamine의 비율을 다르게 했을 때 3mol%의 가교제 비율에서 하이드로젤의 흡수성이 가장 높았으며 최고 약 104g/g-polymer의 흡수율을 보였다

18. 역삼투 고분자 분리막은 산업적으로 아주 유용한 고분자계로서, 이를 이용한 분리공정은 수처리 및 수자원 재활용에 있어 상당히 중요한 역할을 하고 있다. 활성층 고분자의 구조-물성의 상관관계 규명으로부터 역삼투 분리 막의 최종 물성을 제어하여 최적의 역삼투 성능을 갖는 새로운 복합막을 설계하고 제조하는데 활용한다.

2. 활용에 대한 건의

본 과제는 다음과 같이 (1) 고분자의 분자구조 설계 및 합성기술, (2) 거대구조 제어 및 신가공기술 및 (3) 고분자의 미세구조 분석 및 물성제어 기술 등 세분야로 나뉘어진다. 참여 연구자의 전문성을 심화시킴으로써 원천기술을 창조하여 2000년대 고분자 과학 및 기술의 선진화에 이바지할 뿐만 아니라 KIST의 국제화 및 일류화에도 크게 기여할 것이라 기대된다.

여 백

SUMMARY

This research has been conducted following three main fields: (1) Design and synthesis of polymeric molecules; (2) Control of supermolecular structure and new processing technology; and (3) Analysis of microstructure and its property. The results are summarized as follows:

(1) Design and synthesis of polymeric molecules

1. The reaction conditions of the synthetic methodology of syndiotactic polystyrene using metallocene catalyst will be investigated. A safe route for the synthesis of methylaluminoxane (MAO) as a cocatalyst will be also developed. A role of the active site in the metallocene/MAO system will be studied and the results will provide a basic background for the synthesis of stereoregular polyolefins using a new metallocene catalyst which is focused in the polyolefin field. On the basis of the basic results, a new cocatalyst for replacement of MAO, which is commercially not attractive due to a high cost for the preparation, should be developed. A great difference between the absorption intensities at $\lambda_{\max} = 406$ nm of syndiospecific active centers generated from the $\text{CpTiCl}_3/\text{MAO}$ and $\text{Ti}(\text{OBu})_4/\text{MAO}$ systems was observed. In the $\text{CpTiCl}_3/\text{MAO}$ system, it was found that the decrease of the intensity at $\lambda_{\max} = 406$ nm led to produce successfully syndiotactic polystyrene. However, in the case of the $\text{Ti}(\text{OBu})_4/\text{MAO}$ system, the increase of the

intensity at $\lambda_{\max} = 406$ nm led to produce more syndiotactic polystyrene. Two types of crystalline structures of syndiotactic polystyrene prepared by CpTiCl₃/MAO were always observed. However, in the case of Ti(OBu)₄/MAO, the crystalline structure was changed depending upon the concentration of MAO. The results in this research can be applied as the basic data for development of new catalytic systems in the preparation of syndiotactic polystyrene and a new possibility to develop new catalysts for preparation of polyolefins.

2. The potential for the polymerization of polyamic acid ester using phosphorus compounds and tertiary amines was investigated and a detailed description on the polymerization mechanism was made. Polyamic acid ester was directly synthesized at room temperature and the combination of phosphonic dichloride and pyridine were the most effective for the polymerization. It was thought that the method was applicable in the synthesis of polyamide.

3. We have synthesized a polyacetylene derivative, poly(dipropargyl-16-crown-5), through the cyclo-polymerization of the corresponding monomer by metathesis catalysts. The polymer containing crown-ether units was characterized by spectroscopic and thermal techniques. The polymer structure is believed to be a cyclized form with both five- and six-membered rings. The polymer exhibits high cation-binding properties and ionochromic effects. The order of the selectivity of alkali-metal cations for both the monomer and the polymer was found to be $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Li}^+$ and the polymer shows the largest red shift by approximately 40 nm in λ_{\max} for Na^+ .

4. PU surfaces were modified by coupling PEG(m.wt. 1,000) chains carrying different terminal groups (PU-PEG1-OH, PU-PEG1K-NH₂, PU-PEG1K-SO₃) and longer PEG chain(m.wt. 3,350, PU-PEG3.4K-OH). Surface induced-platelet activation was evaluated by measuring cytoplasmic free calcium concentration in platelets containing modified surfaces and platelet adhesion onto modified surfaces was investigated. Among modified PU surfaces, PU-PEG1K-SO₃ shows the lowest platelet adhesion and significantly lower free calcium level. Obtained results attest to the usefulness of the PU-PEG1K-SO₃ as a coating materials or additives to improved the blood compatibility of blood contactng surfaces.

(2) Control of supermolecular structure and new processing technology

5. We have used an electrically generated capillary wave technique to measure the surface tension and viscosity of poly(dimethyl siloxane) (PDMS) and poly(ethylene glycol) (PEG) at different temperatures. Surface tension values are in quite good agreement with other's measurements. Also we have studied monolayer behavior of a blockcopolymer, poly(dilethyl siloxane-b-ethylene oxide) spread on the oligomeric polymer substrates , PEG. The block copolymer shows no surface activity at all which is ascribed to the fact that PDMS-co-EO is soluble in PEG since short siloxane moiety does not repel the strong interaction between PDMS and ethylene oxide moiety. On the other hand, when the blockcopolymer was located at the interface between PDMS and PEG, it reduced the interfacial tension remarkably. Also, it acts as the compatibilizer at the interface of PDMS

solution and PEG solution. Further theoretical work is underway and will be reported in the future.

6. Utilizing a polymerization method which can regulate tacticity, we prepared syn-PVA of high syndiotactic diad content(62-64%) and a-PVA of low syndiotactic diad content(51-53), and measured their rheological properties. A-PVA exhibited rheological properties typical of isotropic flexible polymers while syn-PVA gave rheological responses similar to liquid crystalline polymers in the nematic phase. This result can make contribution to nonspun PVA fiber manufacturing and high-performance PVA film making.

7. For the synthesis of ferroelectric side chain liquid crystalline polymers, new liquid crystal which contains thiadiazole ring was prepared and characterized. New liquid crystalline monomers having 1,3,4-thiadiazole ring as mesogen were synthesized by using Lawesson's reagents to make thiadiazole ring and acryloyl and methacryloyl chloride to introduce the vinyl group. The monomers were polymerized in the presence of 2,2'-azobisisobutyronitrile as initiator in THF. All monomers and polymers were characterized by IR, ¹H NMR and elemental analysis. Thermal studies and phase assignments of monomers and corresponding side chain liquid crystalline polymers were carried out using DSC, polarized optical microscope and X-ray measurement. All monomers and polymers showed cholesteric and smectic C* phases. With increasing spacer length, the phase transition temperature was lowered and polymers have higher phase transition temperatures and improved mesophase stability comparing to corresponding monomers.

8. New liquid crystalline epoxy resin was synthesized, which

showed nematic phase between 181°C and 230°C. The curing reaction of it was fast in the liquid crystalline phase due to the decrease of viscosity. The morphology of the curing mixture was changed from nematic phase to smectic phase in the initial stage of the reaction and then isotropic phase in the later stage. The glass transition temperature of the cured material increased with increasing the curing temperature. From this study we can know that processing time can be shortened and complicated structure can be manufactured due to the low viscosity of the material. Afterwards we will improve the heat resistance and physical properties of liquid crystalline epoxy resin by optimizing the postcuring conditions.

9. The blends of PPS and thermoplastic polymers show a incompatible system. From the morphological analysis of the PPS/HDPE, PPS/PET and PPS/PC, it was confirmed that phases are separated in all compositions. The PPS/polymer (HDPE, PET and PC) blends showed that phase inversion was observed between PPS/polymer 75/25 and 50/50. DMTA analysis showed the same results as the morphological study. When the PPS was blended with PET or PC, the molecular weight of PET and PC was severely decreased, which was confirmed from the experiment of solution viscosity measurement. This phenomena went to extremes as the content of PPS was increased. The reason seems to be the hydrolysis of PET or PC reacted with H₂S, SO₂ or H₂O outgassed from the PPS at high temperature. The mechanical strength of PPS/thermoplastic polymer blends was decreased as the content of the HDPE, PET and PC was increased due to the large interfacial tension.

10. We studied the effect of a liquid crystal(LC) on a polymer surface when the LC in contact with the heated polymer surface was aligned by external magnetic field. The LC/polymer interface treated in the magnetic field had the capability of aligning LC molecules along the field direction even after the removal of the field. The TN-LCD cells prepared using this LC/polymer interface showed a repeated electro-optic switching behavior that the LC molecules orient along the electric field and reorient to the 90degree-twisted structure by the repeated application and removal of the electric field.

(3) Analysis of microstructure and its property.

11. The polaron concentration in the polyaniline doped with HCl increased with the dopant concentration initially and reached maximum at around 1M HCl, followed by decreasing with further increase in the dopant concentration. The polaron concentration does not have a good correlation with oxygen permeability and electronic conductivity. Instead, the oxygen permeability is closely correlated with the d-spacing, changed by varying dopant concentration. Thus, the oxygen permeability was explained in terms of the conventional free volume theory.

12. Polypyrrole is one of the promising materials for the rechargeable secondary lithium batteries. But polypyrrole is easily overoxidized at the relatively high oxidation potential. We investigate the overoxidation phenomena of polypyrrole by using cyclic voltammetry, UV-VIS spectroscopy, and FT-Raman spectroscopy. The electrochemical reactivity decreases rapidly with increasing the oxidation potential

maximum as 0.7V against the Ag/AgCl referenced electrode. The conjugation length becomes short after repeated redox cycles due to the substitution in 3-position of pyrrole ring. By adding 0.005M of hydroquinone to the electrolyte system, polypyrrole shows the electrochemical activity after 200 redox cycles. Hydroquinone contributes to reduce the overoxidation of polypyrrole at high oxidation potential and to preserve the chemical structure of polypyrrole.

13. Polyurethane(MDI)/amine-terminated butadiene rubber(ATBN) copolymer were polymerized for the effective toughening of brittle epoxy. The effects of chemical composition of copolymer and the molecular weight of ATBN on the fracture toughness and toughening mechanisms of modified epoxies were mainly investigated. With an increase of the MDI composition in copolymer, the toughness increased in spite of lowering of rubbery phase composition, which might be due to the positive interaction of toughening mechanisms, such as crack bridging and cavitation/plastic deformation. The maximum toughness was obtained at composition of 70 wt% of MDI.

14. Electrically conducting polypyrrole and polyaniline were chemically synthesized using dodecylbenzene sulfonic acid and ammonium persulfate as the dopant and the oxidant. The polymers could be easily dissolved in chloroform or m-cresol, leading to a very thin film or a thick film with the thickness of several hundred microns. The conductivity of polypyrrole and polyaniline films cast from the chloroform solution are 5 and 50 S/cm, respectively. Pyrrole-aniline copolymer was also synthesized, which was soluble in chloroform or m-cresol. The conductivity of the copolymer film cast from

the chloroform solution is 25 s/cm. The electrically conducting polymers synthesized in this study can be used for many applications because of enhanced processability.

15. In the case of asymmetric membranes made by the nonsolvent-induced phase inversion process, the skin layer of a membrane became more densified on drying as the surface tension of the liquid present in the membrane pores increased. It was also observed from AFM analysis that the surface became more smooth with the decrease in the liquid surface tension. Such a morphological change resulted in the increase of the gas permeability of the membrane with the increase in the surface tension of the liquid.

16. *N*-(*tert*-butyldimethylsilyloxy)maleimide (SiOMI) was synthesized and polymerized with various styrenic monomers (XSt) to give high-molecular-weight copolymers in high yields. The alternating copolymers P(SiOMI/XSt) have high glass transition temperatures around 190 °C and relatively low optical densities in deep-UV region. The deprotection temperatures of silyl groups in P(SiOMI/XSt) reduced greatly in the presence of a small amount of a photogenerated acid. The copolymers showed a significant change in solubility when deprotected by photoacidolysis. Positive image patterns were obtained with P(SiOMI/*t*-BOCSt) by preliminary photolithographic processes.

17. High molecular weight polysuccinimide(PSI), as the precursor polymer for poly(aspartic acid), was prepared by thermal polymerization of L-aspartic acid in the presence of phosphoric acid. Hydrogel was prepared by crosslinking reaction of PSI with proper amount of diamine, followed by hydrolysis with NaOH either in water or in DMF solution.

Better results in their water absorption were obtained when the hydrogel was prepared in water suspension and also hexamethylenediamine instead of ethylenediamine was used as the crosslinking agent. As high as 104g water/g-polymer absorption could be obtained from the hydrogel polymer prepared with 3mol% of hexamethylenediamine.

18. The present study intends to correlate the macromolecular structure, the polymer properties, and the membrane performance of the crosslinked and linear aromatic polyamides. The aromatic polyamides were synthesized via interfacial reaction of phenylene diamines (p- and m-phenylene diamines) with either tri-functional (trimesoyl chloride) or di-functional (terephthaloyl and isophthaloyl chlorides) acyl halides. The molecular-level information obtained by a CP/MAS ^{13}C NMR relaxation measurements, in conjunction with the chemical structure, built a bridge between the specific polymer properties and the reverse osmosis (RO) performance of the aromatic polyamides. The longer spin-lattice relaxation time in the rotating frame, $T_{1\rho}$, was resulted from the linear aromatic polyamides, which played a significant role for the higher membrane permeation. Whereas the $T_{1\rho}$ relaxation time was ascribed to the crosslinked structure and was found to contribute to the higher salt rejection.

여 백

목 차

제 1 부	Z-N 촉매를 이용한 Syndiotactic polystyrene 의 합성	31
제 2 부	고성능 필름 소재의 구조와 물성	59
제 3 부	가용성 파이공액 고분자	95
제 4 부	혈전 형성 제어용 고분자	123
제 5 부	비상용성 고분자계면 특성과 블록공중합체의 계면 특성	151
제 6 부	반경직쇄 고분자의 액정 거동	189
제 7 부	Ferroelectric liquid crystalline polymers의 합성	217
제 8 부	내열성 열경화성 LCP 매트릭스 개발	243
제 9 부	PPS/열가소성수지 알로이 개발	275
제 10 부	액정/고분자 계면의 해석 및 응용	319
제 11 부	전도성 폴리아닐린의 산소투과 현상	349
제 12 부	전도성 고분자의 안정성 향상	403
제 13 부	다성분 강인화제를 이용한 열경화성수지의 강인화	433
제 14 부	가용 전기전도성 고분자	467
제 15 부	Nucleation and Growth 기구에 의한 막 형성	513
제 16 부	기능성 말레이미드의 합성과 고해상도 레지스트 에의 응용	539
제 17 부	합성 친수성 생분해성 고분자	573
제 18 부	고체 NMR 분광법을 이용한 고분자계의 구조-물성	601

여 백

CONTENTS

Part 1. Synthesis of syndiotactic polystyrene using Z-N catalysts. _____	31
Part 2. High Performance Films. _____	59
Part 3. Soluble Π -conjugated polymers. _____	95
Part 4. Platelet adhesion and activation on PEG modified polyurethane surface : Cytoplasmic calcium measurement. _____	123
Part 5. Interfacial properties of immiscible polymer blends and blockcopolymer's behavior at the interface. _____	151
Part 6. Liquid crystalline behavior of semi-rigid chain polymers _____	189
Part 7. Synthesis of ferroelectric liquid crystalline polymers. _____	217
Part 8. Development of heat resistant cross-linked LCP matrix. _____	243
Part 9. Development of PPS/thermoplastic alloy. _____	275
Part 10. Analysis and application of liquid crystal/polymer interface. _____	319
Part 11. Oxygen transport through conductive polyaniline. _____	349
Part 12. Stabilization of conductive polymers. _____	403
Part 13. Multiphase toughening of brittle thermosets. _____	433
Part 14. Development of electrically conducting polymer soluble in organic solvents. _____	467
Part 15. Membrane formation by nucleation and growth mechanism _____	513
Part 16. Synthesis of maleimide polymers and application as high resolution resist _____	539
Part 17. Development of biodegradable hydrophilic polymers _____	573
Part 18. Structure-property relationships in polymer systems using solid-state NMR spectroscopy _____	601

여 백

제 1 부

Z-N 촉매에 의한 신디오택틱 폴리스티렌 제조에 관한 연구, III

Part 1

A Study of Synthesis of Syndiotactic Polystyrene using Z-N Catalysts(III)

책임자 : 김 정 안

여 백

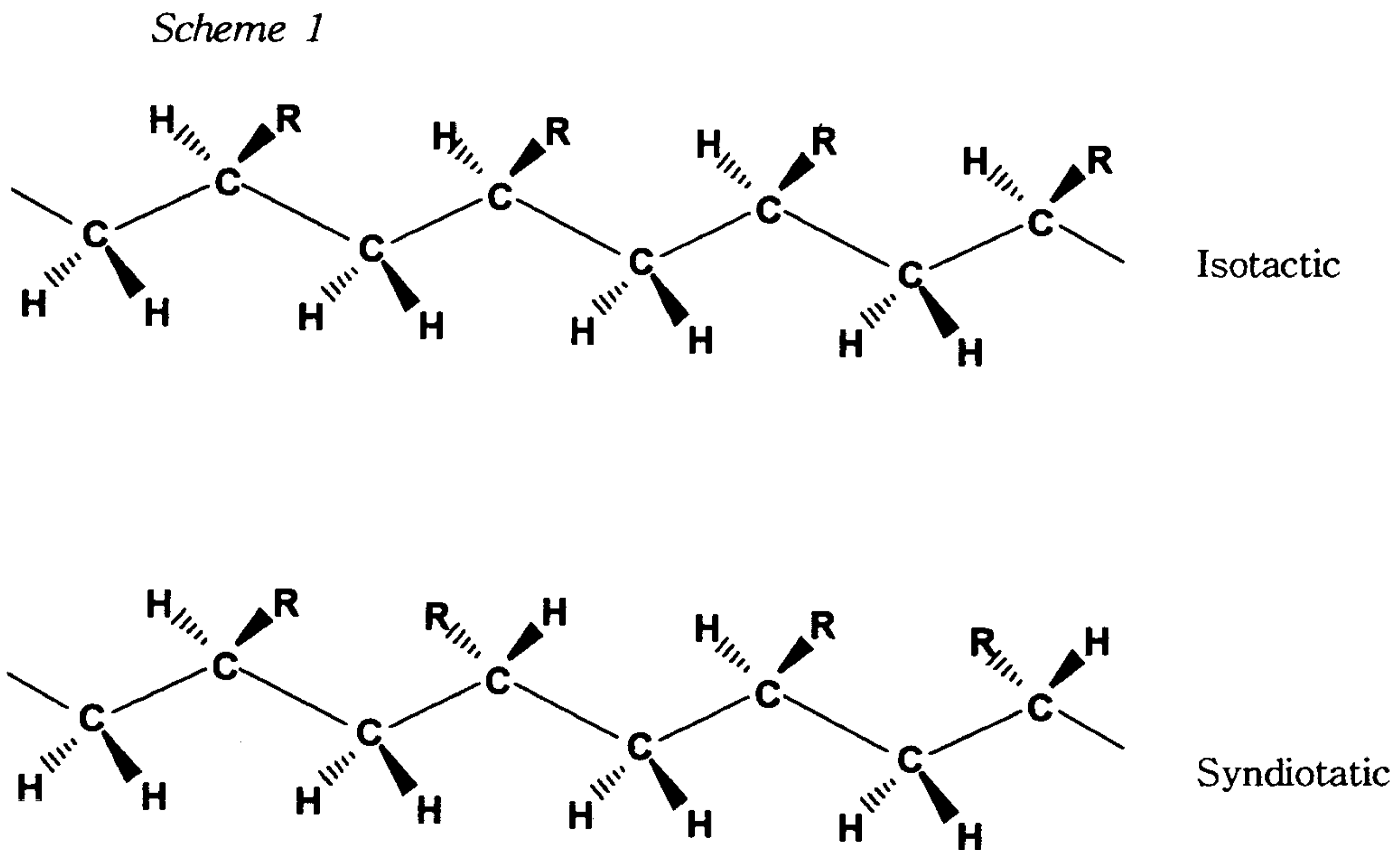
목 차

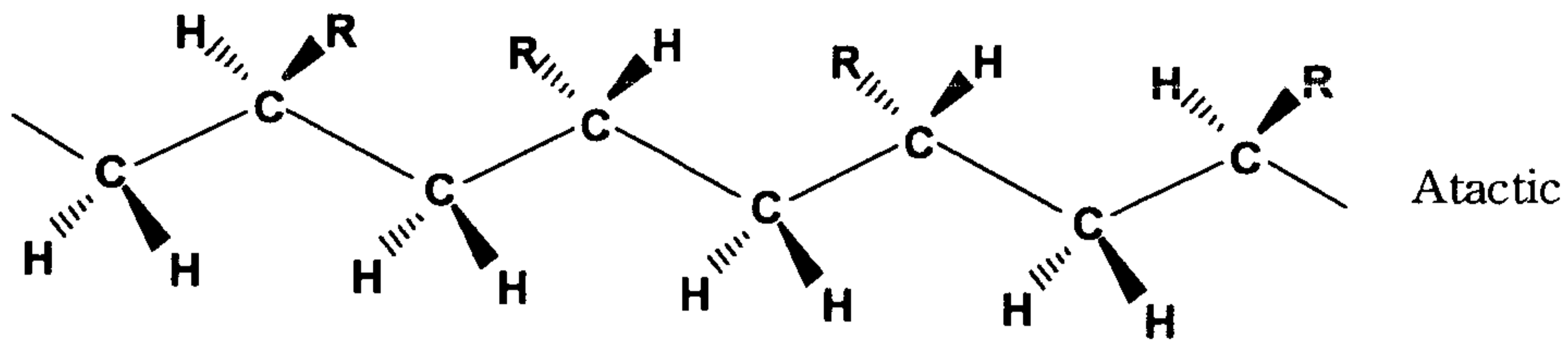
제1장 서 론	35
제2장 이론적 배경	38
2.1 메탈로센 촉매	38
2.2 신디오탁틱 폴리스티렌	38
제3장 실험	43
3.1 물 질	43
3.2 중 합	43
3.3 분 석	45
제4장 결과 및 고찰	46
4.1 활성체	46
4.2 물 성	52
제5장 요약	55
참 고 문 헌	56

여 백

제 1 장 서 론

지난 50년 동안 합성 고분자 분야의 가장 중요한 발전은 1953년 이후 독일의 Ziegler와 공동 연구자들과 거의 같은 시기에 Natta 등에 의해 개발한 새로운 촉매에 의해서 이루어졌다.¹⁷⁵ 이들은 이와 같은 촉매의 개발로 Nobel상을 수상하게 되었으며 이 촉매는 Polyolefin 제조에 있어서 혁명을 가져오게 되었다. Z-N 촉매는 통상 불균일계 (heterogeneous) 와 균일계 (homogeneous)로 대별되며 이들에 따라서 고분자 구조가 변함으로서 생성된 고분자의 물성에 커다란 차이가 나게 된다. 이렇게 구조가 다른 물질을 우리는 통상 ‘입체 규칙성 (stereoregularity)’ 를 가진다고 표현하고 있다. 이러한 입체 규칙성을 가지는 고분자 구조를 일반적으로 α -olefin 구조를 사용하여 나타내면 다음 Scheme 1과 같다.





여기서 R은 어떤 bulky 그룹을 나타내며 이들의 위치에 따라 신디오탁 (syndiotactic), 이소탁 (isotactic), 아탁 (atactic) 등으로 나타내며 이들에 따라 고분자 물성은 크게 변한다. 특히 촉매의 종류에 따라 다양한 물성을 갖는 입체 이성질체가 제조될 수 있으나 heterogeneous 촉매의 사용으로 얻어질 수 있는 입체 이성질체는 isotactic 구조의 고분자이다.

Alkylaluminum의 부분적 가수분해에 의하여 생성된 alkylaluminumoxane 이 Group IV의 전이금속 촉매에 영향을 주어 단위 촉매 그램당 제조할 수 있는 고분자의 양이 10^6 그램 이상이라는 사실이 알려진 이후 이는 전세계적으로 “핫 이슈”가 되고 있다.^{6~8} 특히 촉매가 높은 수율의 활성도를 갖기 위하여 많은 양의 MAO가 사용되어야 된다는 사실이 현재 문제시 되고 있다.

Polystyrene인 경우 atactic 혹은 isotactic 구조 만이 존재하는 것으로 알려져 있었으나 상기 촉매 시스템이 새로운 엔지니어링 플라스틱으로 각광 받고 있는 syndiotactic polystyrene ($T_m = 270^\circ\text{C}$) 제조의 근원이 된다는 사실이 최근 밝혀져 커다란 반향을 얻고 있다.^{9,10} 이러한 관점에서 실제 이들의 반응에 MAO가 어떠한 영향을 미치며 이를 대체할 수 있는 조촉매 개발의 가능성 및 새로운 메탈로센 촉매 (metallocene catalyst)의 제조를 위하여 기초 연구가 이루어져야 할 것으로 판단된다. 이러한 관점에서 본 연구는 기존 이용되고 있는 titanocene 촉매

system중 cyclopentadiene-metal complex에 의한 half-sandwich 타입의 촉매와 non-sandwich 타입의 촉매에 MAO를 조촉매로 그 활성도 등을 UV/Visible 흡광 분석을 통하여 반응 mechanism 및 구조를 알아보기 위한 연구를 수행하였다.

제 2 장 이론적 배경

2.1 Metallocene 촉매

Z-N 촉매중 Vanadium계 촉매와 $\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ 조촉매를 이용한 olefins 계 중합은 livingness를 제공하여 분자량 조절이 가능한 것으로 알려져 있다.¹¹ 그러나 이 촉매계로는 효율성이 떨어져 그렇게 각광을 받지 못하고 있었다. 그러나 1976년 Kaminsky 등⁶에 의해서 metallocene과 aluminoxane 촉매 시스템 역시 균일계 (homogeneous)를 이룬다는 사실이 알려지고 동시에 단위 촉매 무게당 생성되는 고분자의 수율이 기존의 촉매 시스템에 비해 1000배 이상의 효과를 얻을 수 있다고 알려졌다. 이는 본래 Breslow¹²에 의해 bis(cyclopentadienyl)titanium (IV) 계 물질이 기존의 titanium tetrachloride와 aluminum alkyls계 촉매와 같이 ethylene 중합의 촉매로 사용이 가능하며 비극성 방향족 용매에 용해될 수 있다는 사실을 발표한 이후 발견된 새로운 촉매 시스템이다. 이러한 metallocene 촉매를 이용하면 이미 언급한 바와 같이 stereospecific 중합이 가능하며 Scheme 1에서와 같이 다양한 미세구조를 갖는 homopolyolefins 뿐 만아니라 공중합체의 제조도 가능하다.

2.2 신디오택틱 폴리스티렌

이미 1,2차년도 보고서에서 일반적인 styrene의 중합법에 대해서는 언급된 바 있드시 1980년대 중반까지는 기존의 Z-N 촉매나 음이온, 혹은 래디칼 방법에 의해 일부 이소택틱 (isotactic) 구조의 polystyrene 제조가 가능하였으나^{4,13,14} 대부분의 중합 개시제 혹은 촉매에 의한 polystyrene은 비정형 (amorphous)이며 연화점 (T_g)이 약 100°C 로서 다양하게 용도가 개발되어 사용되고 있다. 그러나

1986년 일본의 Idemitsu사의 Ishihara 등¹⁵에 의해 metallocene계 촉매인 titanocene과 MAO를 이용하여 새로운 고분자 물질인 신디오탁 구조를 갖는 polystyrene의 합성에 성공하였다고 보고한 이후 이에 관한 연구 결과들이 많은 과학자들에 의해 발표되고 있다.¹⁶⁻¹⁹ 특히 styrene 단량체의 syndiospecific 중합법은 새로운 고분자 물질을 제조할 수 있다는 차원에서 매우 흥미있고 중요한 사안으로 판단된다. 실제 atactic, isotactic, 및 syndiotactic polystyrene의 열적 물성을 비교하여 보면 다음 Table 2와 같다.

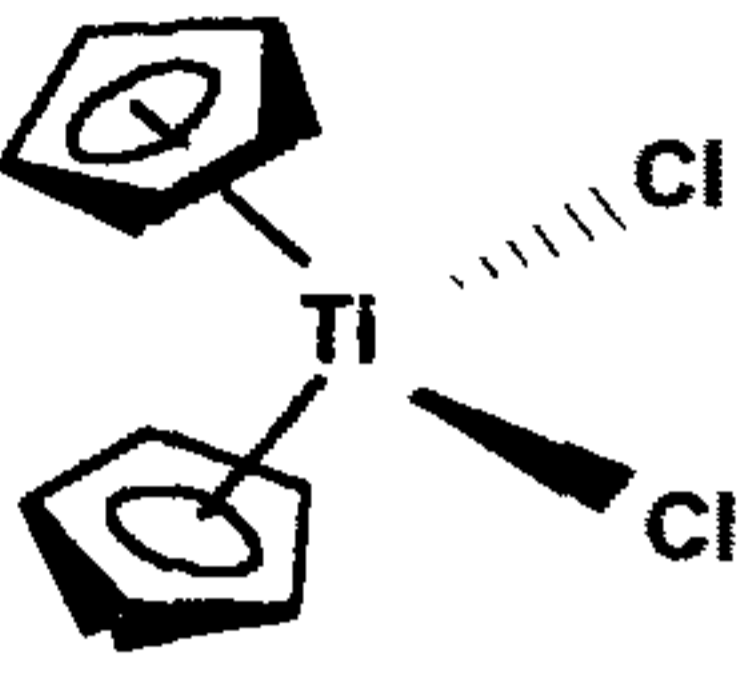
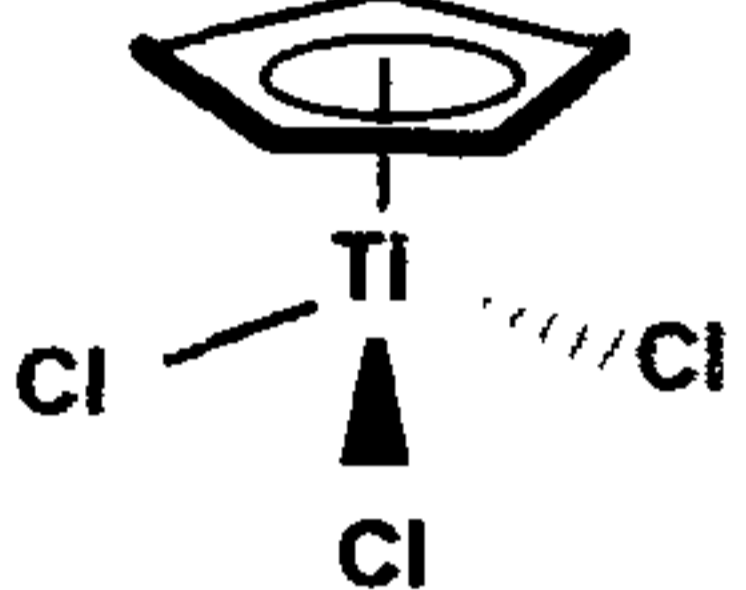
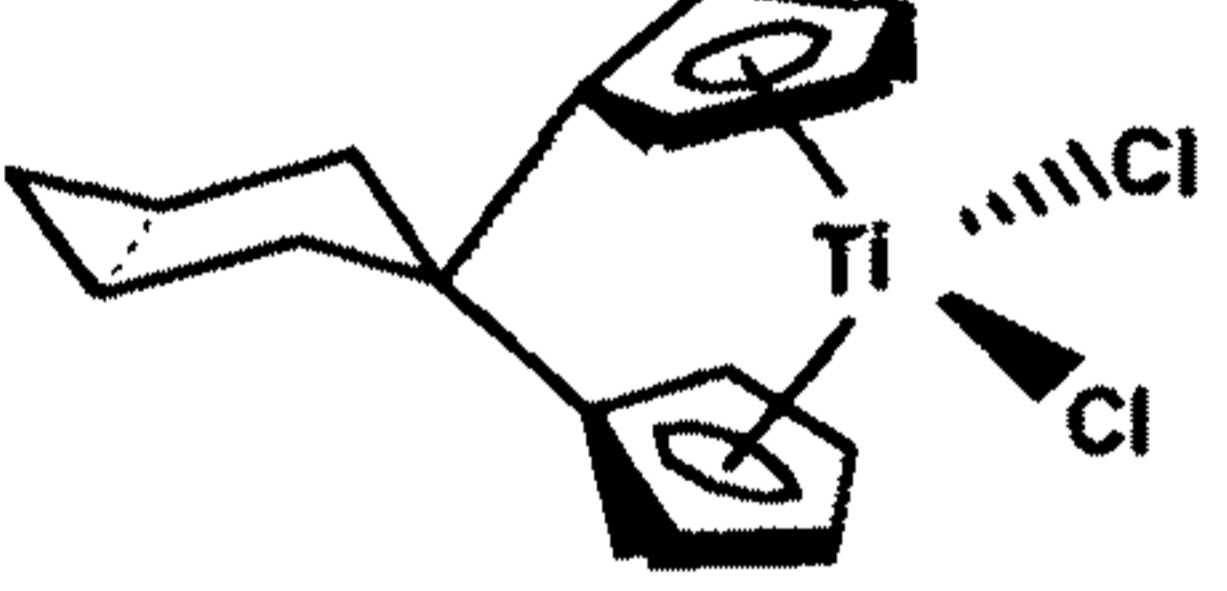
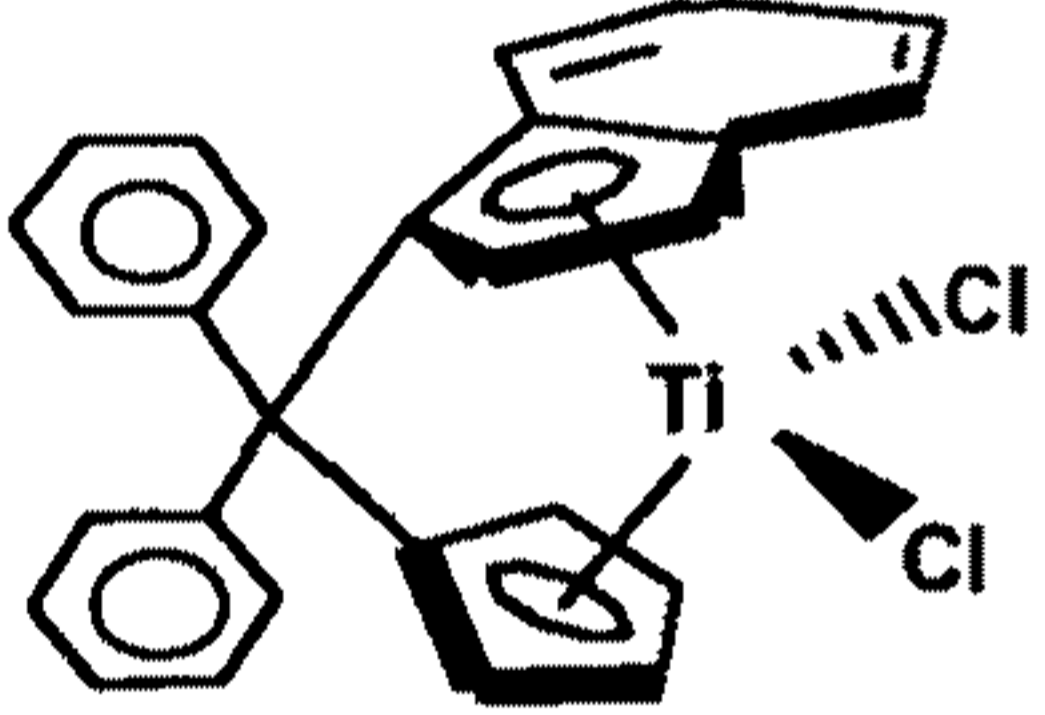
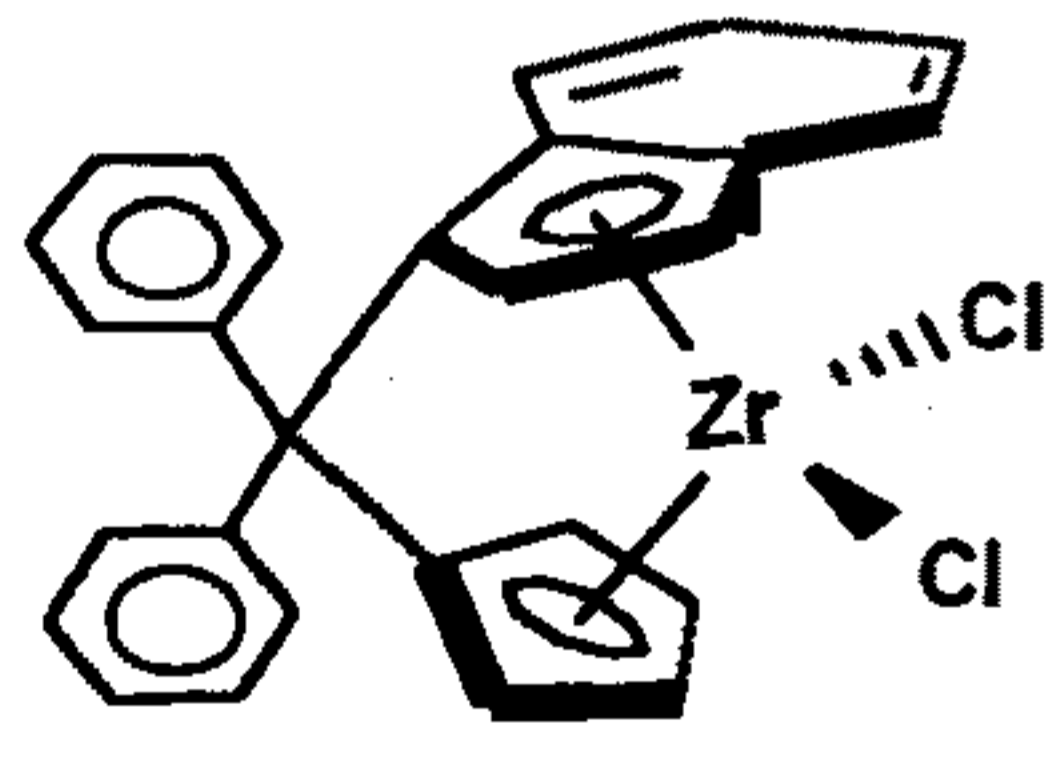
Table 2. Comparison of thermal properties of polystyrenes with each different stereoregularity.

	Atactic PS	Isotactic PS	Syndiotactic PS
T_g (°C)	90 ~ 100	100	110
T_m (°C)	-	224	270

이러한 열적 성질은 엔지니어링 플라스틱으로 분류되고 있는 nylon 66의 용융점 ($T_m = 264$ °C)과 비교할 때 syndiotactic polystyrene은 새로운 엔지니어링 플라스틱으로 분류할 수 있다.

실제 스티렌을 중합하여 입체 이성질체를 얻을 수 있는 Metallocene/MAO 촉매를 알아보면 다음 Table 3과 같다.

Table 3. Metallocene catalysts for synthesis of stereoregular polystyrenes.

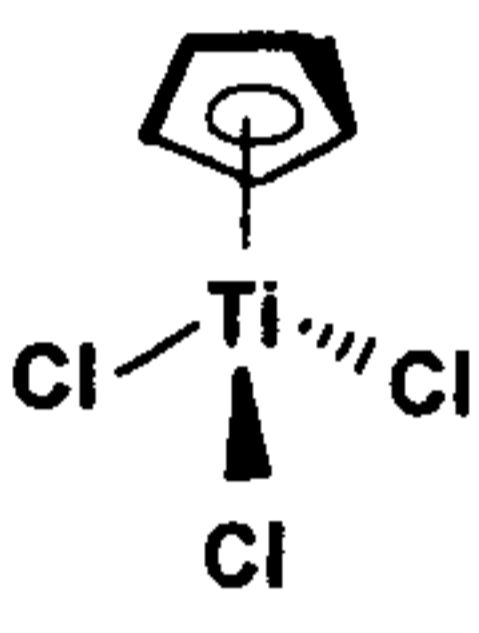
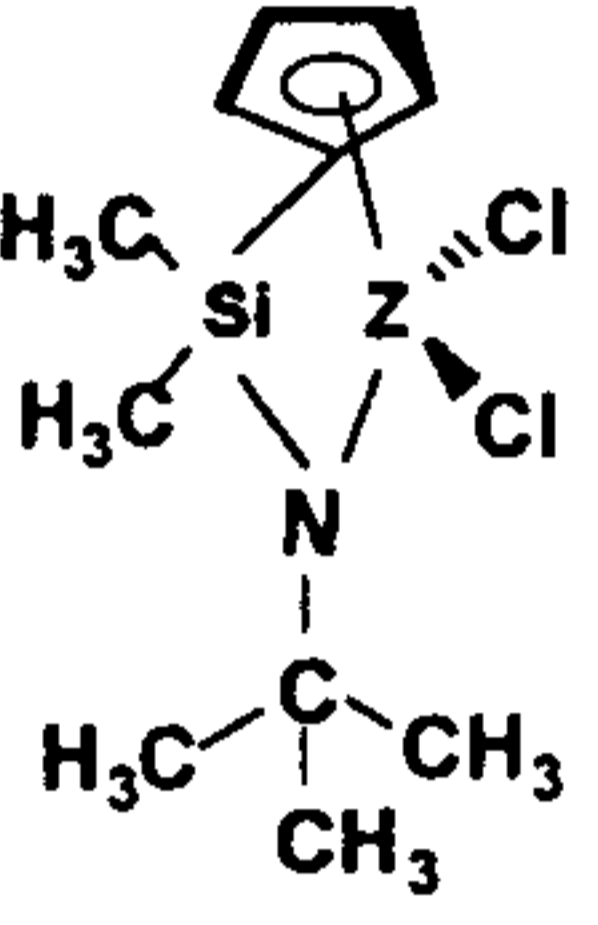
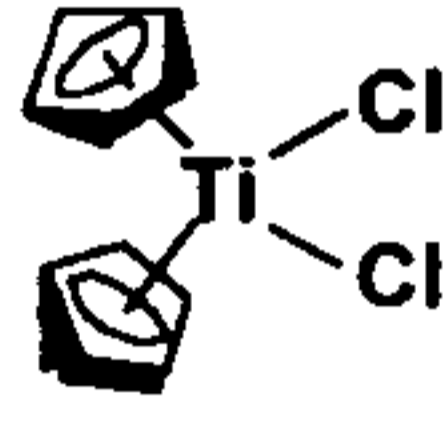
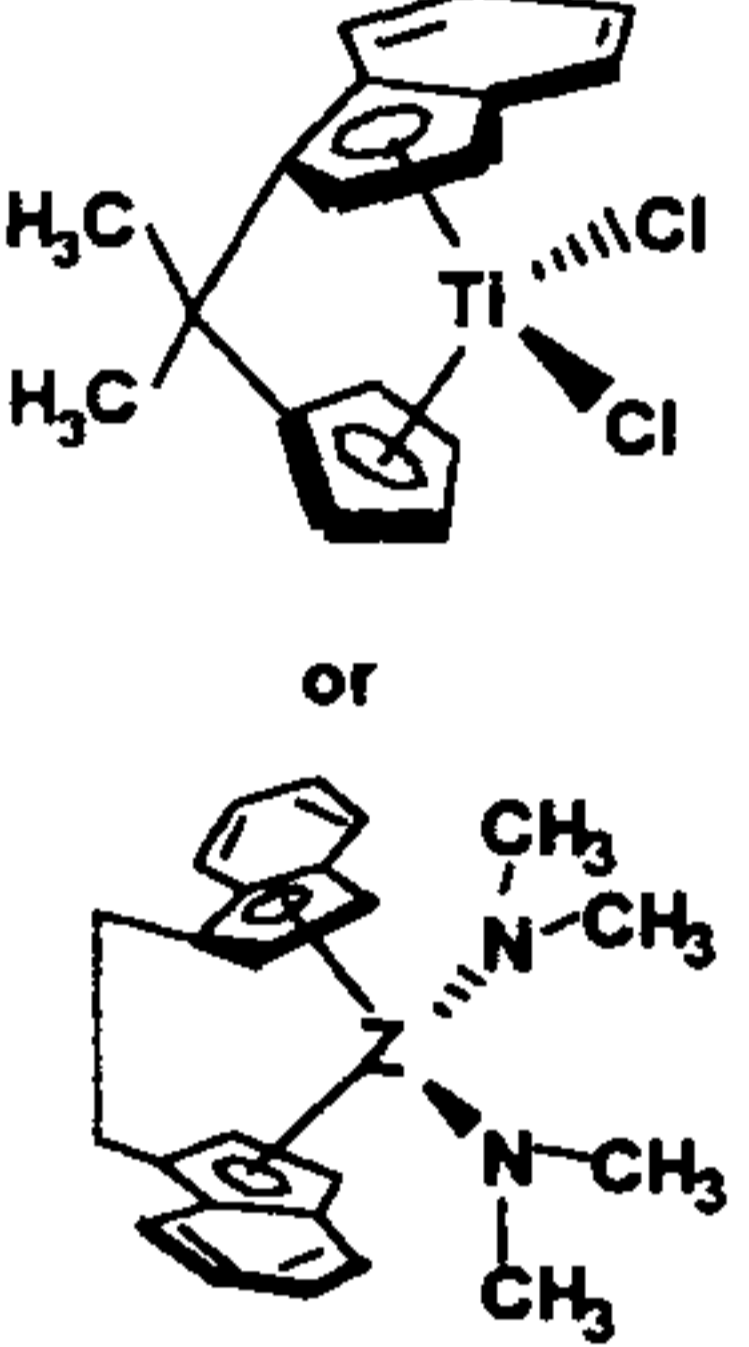
Metallocene	Stereoregularity
	Syndiotactic
	Syndiotactic
	Syndiotactic
	Syndiotactic
	Atactic

상기 Table 3에서와 같은 촉매외에도 다양한 촉매가 입체 이성질체 제조에 이용되고 있는데 그 한 예가 non-cyclopentadienyl complex Metallocene 촉매이다. 대표적인 것이 $Ti(OC_4H_9)_4$ 가 있다. 상기 촉매 역시 MAO 조촉매와 함께 syndiotactic

polystyrene 을 제공한다고 잘 알려져 있다. 또한 스티렌계 단량체의 입체 이성질체 제조 역시 Metallocene/MAO 계 촉매로 이루어지고 있다. 스티렌계 단량체로는 α -methylstyrene,²⁰ halogen이 치환된 styrenes (*p*-chlorostyrene),^{21,22} *p*-methylstyrene and *t*-butylstyrene,¹⁰ 등이 있으며 이들 역시 metallocene계 촉매에 의해 매우 높은 syndiotacticity를 갖는 고분자가 제조되는 것으로 알려져 있다. 한편, metallocene/MAO계 촉매는 styrene과 diene,²³ styrene과 indene,²⁴ 그리고 styrene과 ethylene,²⁵ 등의 공중합도 가능한 촉매로 잘 알려져 있다.

이렇게하여 스티렌계 단량체 뿐 만아니라 α -olefin의 입체 이성질체 고분자 제조를 위하여 metallocene계 촉매의 발견은 유화산업 분야의 새로운 전환기를 맞고 있다. 이러한 관점에서 metallocene 촉매는 어떻게 구분되는가 하는 점이 매우 중요하다. 다음 Table 4에서 실제 group IV의 metallocene 촉매를 구별하였다. 특히 새로운 촉매 제조와 관련하여 기초적인 구조식을 알아두는 것이 필요하다.

Table 4. Types of metallocene catalysts.

Type	Non-Cyclopentadienyl Complex	Mono-Cyclopentadienyl Complex		Bis-Cyclopentadienyl Complex	
Structure	$Mt(OR)_4$	Half-Sandwich	Constrained Geometry Catalyst	Sandwich	<i>ansa</i> -Structure
		$CpMtX_3$		Cp_2MtX_2	$bis(CpCMe_2)MtX_2$
Example	$Ti(OC_4H_9)_4$				

제 3 장 실 험

3.1 물 질

이미 2차년도 보고서에서와 같이 styrene (KANTO Chem. Co., reagent grade) 단량체는 음이온 중합시의 정제 방법과 같은 과정을 통하여 정제 후 사용하였다.²⁶ 용매로는 톨루엔 (동양화학, Extra pure 등급)을 사용하였는데 벤젠 정제와 유사한 과정을 통하여 정제하였다. 톨루엔에 포함되어 있는 각종 방향족 부산물을 제거하기 위하여 진한황산을 톨루엔에 첨가하여 1 ~ 2 일 동안만 저어 주었다 (벤젠과는 달리 오래동안 저어주면 톨루엔 자체도 sulfonation이 되므로 주의하여야한다). 중합 후 합성된 syndiotactic polystyrene의 추출에 사용된 xylene은 더 이상의 정제없이 사용하였다. 한편 조촉매로서 methylaluminoxane (MAO)를 제조하기 위하여 trimethylaluminum ($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$; Aldrich Chem. Co., 2.0 M in toluene)을 구입하여 사용하였으며 물 대신 염 수화물을 주로 사용하여 MAO를 제조하였다. 사용된 수화물로는 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich Chem. Co., 98%) 혹은 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich Chem. Co., 98%) 등을 잘 분쇄시켜 (pulverizing) 가루로 만든 다음 사용하였다. 촉매로 사용되는 cyclopentadienyl titaniumtrichloride (CpTiCl_3 ; Aldrich Chem. Co., 97%) 및 titaniumtetrabutoxide ($\text{Ti}(\text{OBu})_4$; Aldrich Chem. Co., 99%)은 더 이상의 정제없이 사용하였다. Terminating agent로는 degassed 메탄올을 사용하였다.

3.2 중 합

먼저 제조된 MAO를 고진공 라인에서 미리 정제된 톨루엔으로 희석시켜 앰플로 만들어 보관하였다. 그리고 정제된 Styrene 단량체와 톨루엔에 희석시킨

촉매 (CpTiCl_3 의 톨루엔 용액) 역시 ampoule속에 넣어 다음 Figure 1과 같이 1 L 플라스크 반응기에 hand torch를 이용하여 각각 부착시켰다. 다음 그림에서와 같이 반응기에는 UV 흡수 스펙트럼을 측정하기 위하여 특수하게 설계된 UV cell을 별도로 부착시켜 실험을 진행하였다. 먼저 반응기를 고진공 라인에 부착시켜 완전하게 진공을 걸어준 후 단량체의 양에 대한 촉매의 농도를 계산한 다음 촉매 ampoule (B)로부터 요구되는 용액을 반응기내로 주입시킨 후 이 용액의 UV absorption을 측정하였다. 다음으로 MAO 용액의 ampoule (stopcock 장착)(D)로부터 필요량의 MAO를 촉매 용액의 반응기내로 주입하였다. 반응기내의 촉매/MAO 혼합 용액의 UV absorption을 주입하는 MAO의 량에 따라 측정하였다. 이렇게 제조된 촉매 용액에 styrene 단량체를 breakseal을 통하여 반응기내로 주입하였다. 중합 초기의 UV 흡수 스펙트럼은 얻기가 힘들었다. 중합된 polystyrene은 톨루엔 용매 속에서 gel 타입의 형태를 가졌다. 다음 degassed methanol로 termination 시켰다. 이렇게 제조된 혼합물은 xylene을 포함하고 있는 500 mL flask안에 넣고 xylene을 160°C 에서 reflux 시켰다. 다음으로 xylene에 녹지 않은 고체와 용액을 미리 가열한 Buchner funnel를 이용하여 분리하였다. 여과된 용액을 methanol에 침전시킨 후 3번 이상 세척하였다. 또 다른 촉매로서 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 는 위와 동일한 방법을 이용하여 sPS를 합성하였으며 같은 과정을 통하여 정제하여 분석하였다.

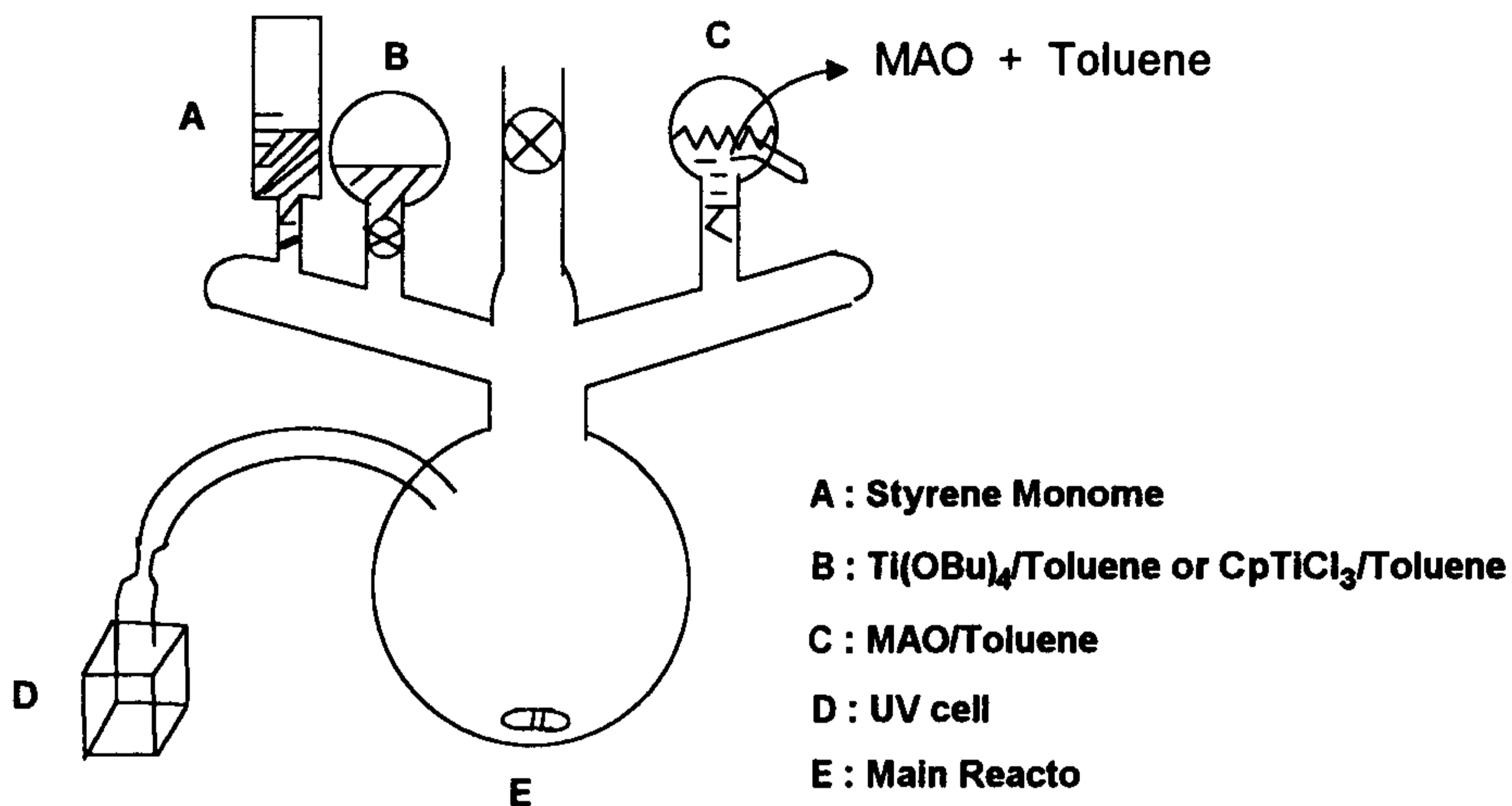


Figure 1. Apparatus for UV study of active center of metallocene/MAO complexes.

3.3 분석

휴렛 팩커드사의 HP 8453 Diode Array spectroscopic 기기를 이용하여 상온에서 다양한 반응 조건하에서 200nm -700nm의 파장에서 UV 흡수 peak의 관찰을 통하여 촉매 활성도를 조사하였다. 합성된 중합체 (syndiotactic polystyrene)는 2개의 linear column을 가진 GPC (Waters 150CV)를 사용하였으며 140 °C에서 trichlorobenzene을 eluent로하여 수 평균 분자량 및 분자량 분포를 얻었다. 한편 얻어진 고분자 샘플의 ^{13}C NMR 스펙트럼은 Bruker Arx300 (300MHz)를 이용하여 *o*-dichlorobenzene과 deuterated benzene의 혼합 용액 (V/V = 9/1)에 중합체를 용해시켜 얻었다. 얻어진 고분자의 열분석은 DSC 기계 (Dupont 9900)를 사용하였으며 얻어진 thermogram으로부터 T_m 과 T_g 를 관찰하였다.

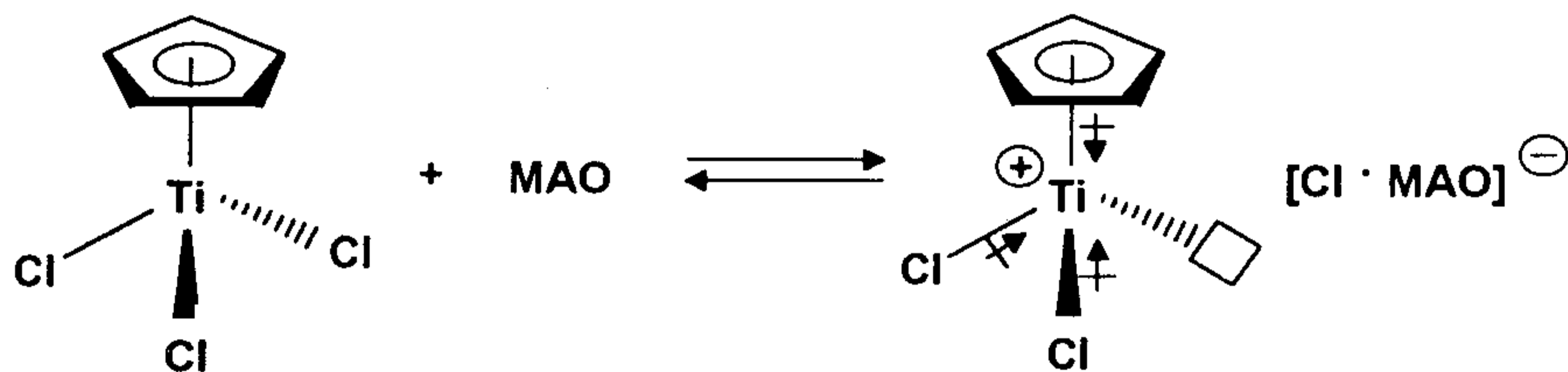
제 4 장 결 과 및 토 론

4.1 활성체

이미 Table 4에서 언급한 바와 같이 syndiotactic polystyrene 제조에 필요한 metallocene 촉매는 다양하다. 또한 styrene monomer에 대한 촉매의 활성도는 Zirconocene보다 Titanocene이 우수하다는 사실은 잘 알려진 상태이다.²⁷ 한편 non-cyclopentadienyl complex보다 monocyclopentadienyl ligand의 titanocene의 활성도가 뛰어나다고 알려져 있다.¹⁷ 그러나 active center의 특성을 비교하는 것은 새로운 ligand를 갖는 촉매 제조를 위하여 필수불가결한 사항이다.

Monocyclopentadienyl complex 촉매로는 cyclopentadieny titanium trichloride (CpTiCl_3)가 대표적이며 이는 MAO와 다음 Scheme 2와 같이 active center가 형성될 것으로 추정된다.

Scheme 2



한편 noncyclopentadienyl complex의 대표적 촉매로는 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 로서 이 촉매 역시 Scheme 2에서의 유사한 형태로 active site가 형성될 것으로 추정된다. 먼저 상기 두가지 촉매 자체의 UV 흡수 스펙트럼은 다음 Figure 2와 같다.

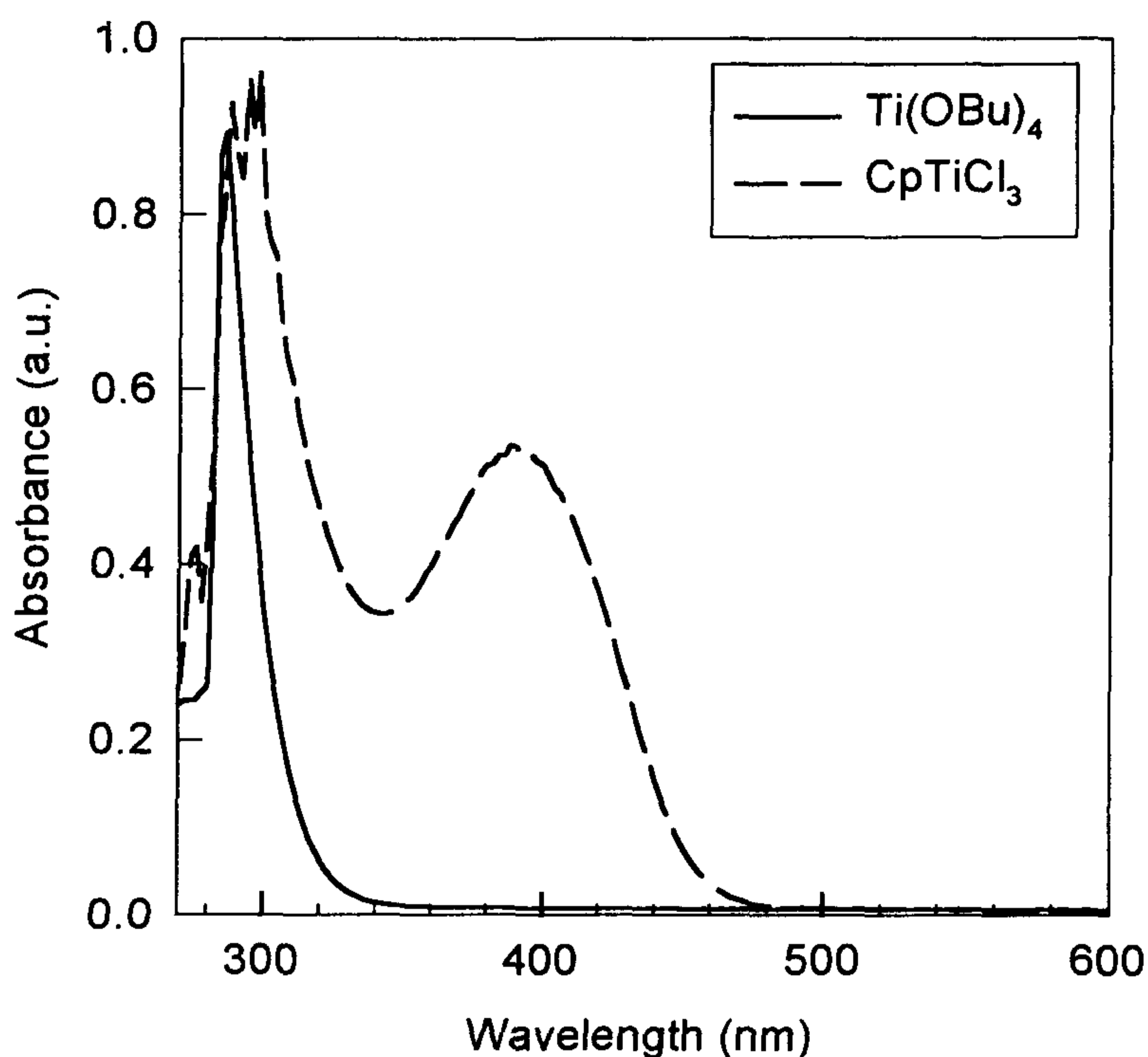


Figure 2. UV/Visible absorption spectra of $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ and CpTiCl_3 in toluene at 25 °C.

상기 Figure 2에서 보는 바와 같이 390 nm 파장에서의 흡수 스펙트럼의 차이는 상당한 차이가 있다. 특히 CpTiCl_3 의 경우에 있어서 390 nm 에서의 흡수 peak 는 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 의 흡수 peak와 비교하여 매우 강하다. 이것은 2가지 이유 때문으로 예상할 수 있다. 첫째는 cyclopentadienyl unit의 resonance 에 의한 흡수 band 가 나타나기 때문일 수 있다. 예를들면 음이온 중합에서 diarylalkyl carbanion의

UV absorption은 poly(styryl)lithium과 같이 secondary carbanion에 비하여 장파장으로의 bathochromic shift가 일어나게 되는데 이것은 aromatic group의 충분한 전자의 이동 때문이다.^{28,29} 이렇게 볼 때 cyclopentadienyl ligand의 음이온적 성질이 강하게 나타나기 때문인 것으로 판단된다. 반대로 $Ti(OC_4H_9)_4$ 의 경우 390 nm에서 거의 흡수 band가 나타나지 않아 전자의 공명에 의한 bathochromic shift는 없을 것으로 판단된다. 이러한 사실은 이미 2차년도 보고서에서 설명되었듯이 MAO의 첨가에 따라서 $CpTiCl_3$ 의 390 nm에서의 흡수 peak의 변화는 급격하게 일어난다. 즉 *Scheme 2*에서 보는 바와 같이 활성체가 "cation-like" 타입으로 변화됨에 따라 cyclopentadienyl group은 마치 covalent bond 형태로 titanium과 결합하게 되어 전자의 localization에 의해 400 nm 근처에서의 흡수 band가 급격히 약화될 것으로 기대된다. 반면에 $Ti(OC_4H_9)_4$ 의 경우에 있어서 MAO의 첨가에 의해 오히려 활성체가 이온 형태를 띄게 되어 400 nm 근처에서의 흡수 band가 나타나게 될 것으로 기대된다. 이렇게하여 styrene의 syndiospecific 중합에서 non-cyclopentadienyl complex 와 monocyclopentadienyl complex 를 촉매들은 각기 다른 UV/Visible 흡수 스펙트럼을 보이고 있다.

MAO의 농도, 즉 $[Al]/[Ti]$ 의 비에 따라 두 촉매의 활성도 및 반응시간에 따라 active center의 변화를 연구한 결과와 반응 조건은 다음 Table 5에 나타내었다

Table 5. The reaction conditions and their results in the syndiospecific polymerizations using titanocene/MAO in toluene at 25 °C for 20 h.

Catalyst	[Al]/[Ti] (mol/mol)	[Ti] (mmol)	Activity (g sPS/g Ti)	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Mw/Mn
Ti(OC ₄ H ₉) ₄	50	2.8 x 10 ⁻²	9.1			
	100	2.8 x 10 ⁻²	12.4	100,000	500,000	4.99
	200	2.8 x 10 ⁻²	15.7	86,200	583,000	6.76
	500	7.0 x 10 ⁻³	209.9			
	1000	1.4 x 10 ⁻³	159.6			
CpTiCl ₃	200	1.4 x 10 ⁻²	396.3	44,000	114,000	2.60
	2000	1.4 x 10 ⁻³	5535.6	70,400	146,000	2.07

특히 Ti(OC₄H₉)₄인 경우 [Al]/[Ti]의 비가 500 일 때 촉매의 활성도가 최고치를 가졌으며 이러한 사실은 UV 흡수 peak의 변화와 직접적인 관련이 있는 것으로 판단된다. 다음 Figure 3은 Ti(OC₄H₉)₄ 촉매인 경우 MAO의 농도에 따른 UV 흡수 band의 변화이다. 406 nm에서의 흡수 peak의 다른 농도에서의 흡수 peak와 비교하여 현저히 강한 흡수띠를 나타내는데 그 결과 활성도 역시 약 210 g sPS/g Ti로서 가장 좋은 수율을 가졌다. 이로서 non-cyclopentadienyl complex의 titanocene인 경우 약 406 nm에서 최고치의 흡수띠를 갖도록 다른 Titanocene 촉매인 경우에도 MAO의 농도를 조절할 수 있을 것으로 판단된다.

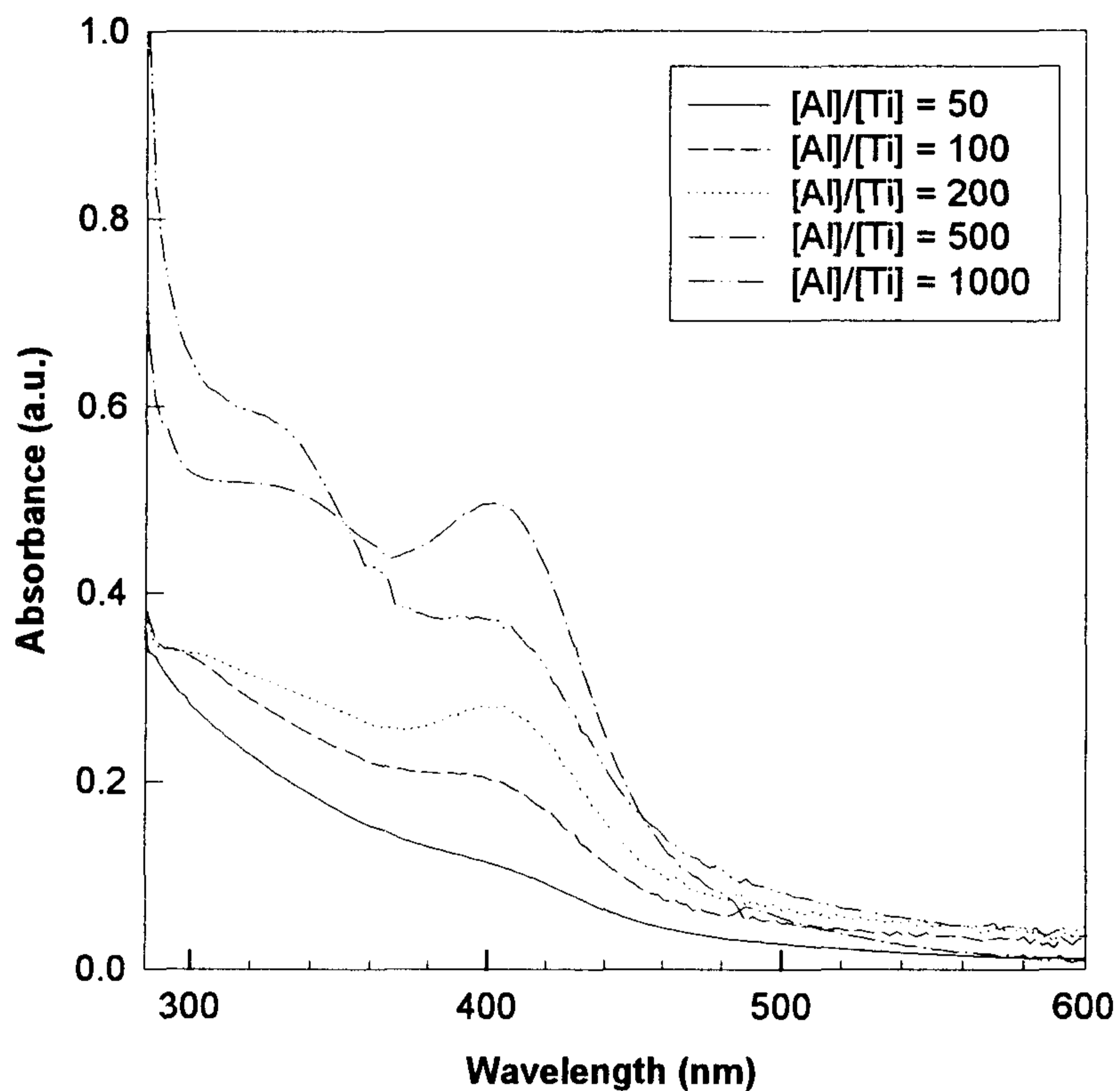


Figure 3. Change of UV absorption spectrum of the $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4/\text{MAO}$ system with the concentration of MAO in the syndiospecific polymerization of styrene.

덧붙여서, CpTiCl_3 를 촉매로 사용한 경우 이미 2차년도 연구 결과에서 알 수 있었듯이 MAO의 첨가에 따라 390 nm에서의 흡수띠의 세기는 급격히 감소되었는데 이러한 사실은 Figure 6에서 살펴볼 수 있다.

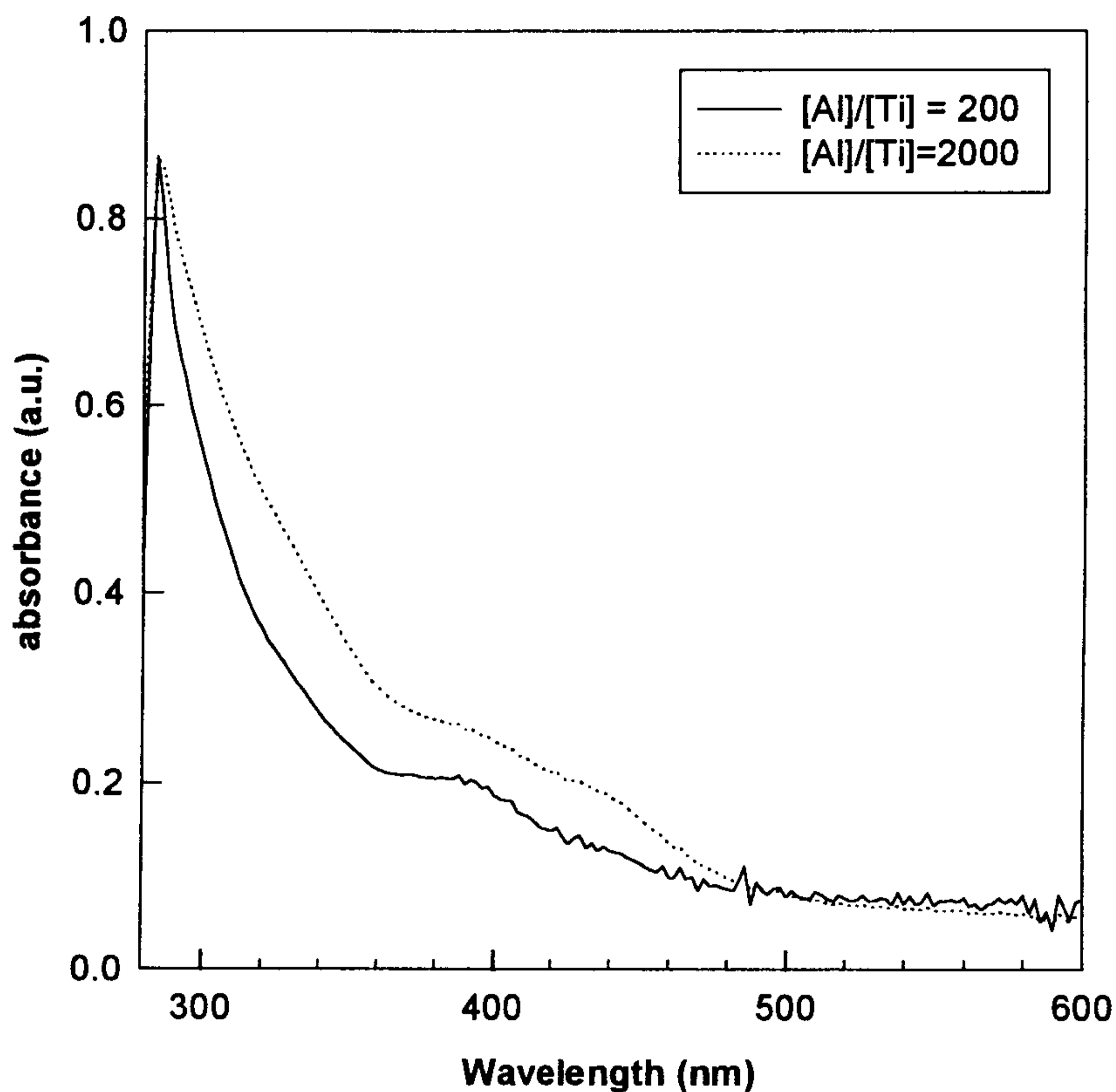


Figure 6. Change of UV/Visible spectrum of the CpTiCl₃/MAO system with the molar ratio of [Al] and [Ti] in the syndiospecific polymerization of styrene.

이러한 사실은 전술한 바와 같이 titanium 과 cyclopentadienyl group 과의 강력한 상호 작용 (interaction)으로 Cp 상의 전자 이동을 어렵게 함으로서 흡수띠의 세기도 감소되고 이에 따라 어느 정도의 hypsochromic shift (blue shift) 역시 관찰되고 있다. 그러나 MAO의 농도가 증가함에 따라서 변화하는 정도의 차이는 크지

않았다. 하지만 이미 잘 알려진 바대로 ¹⁷ CpTiCl₃ 촉매인 경우 MAO농도의 증가에 따라 제조되는 syndiotactic polystyrene의 수율은 Table 1에서 볼 수 있듯이 증가하였다.

4.2 물성

이상과 같이 titanocene 촉매를 이용한 syndiospecific polymerization 에서 non-cyclopentadienyl complex 촉매인 MAO 조촉매의 농도에 따라 제조되는 syndiotactic polystyrene의 미세구조 (microstructure)에 영향을 주지만 monocyclopentadienyl complex 촉매의 경우는 MAO 조촉매의 농도에 관계없이 2가지의 미세구조를 갖는 고분자가 다음 Figures 7 및 8에서와 같이 형성되는 것을 예상할 수 있다.

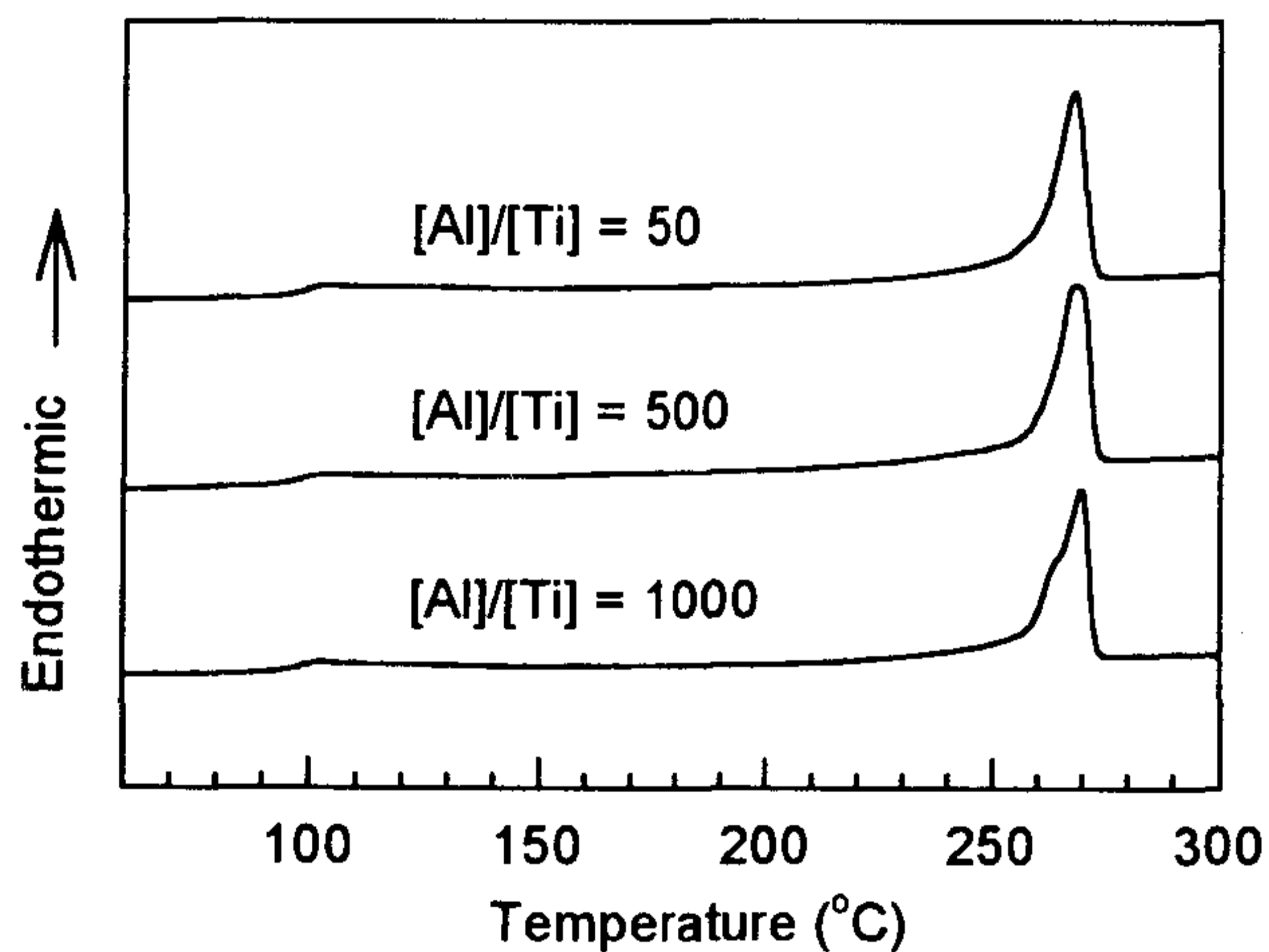


Figure 7. DSC thermograms of syndiotactic polystyrene prepared by using Ti(OC₄H₉)₄/MAO with increasing the concentration of MAO.

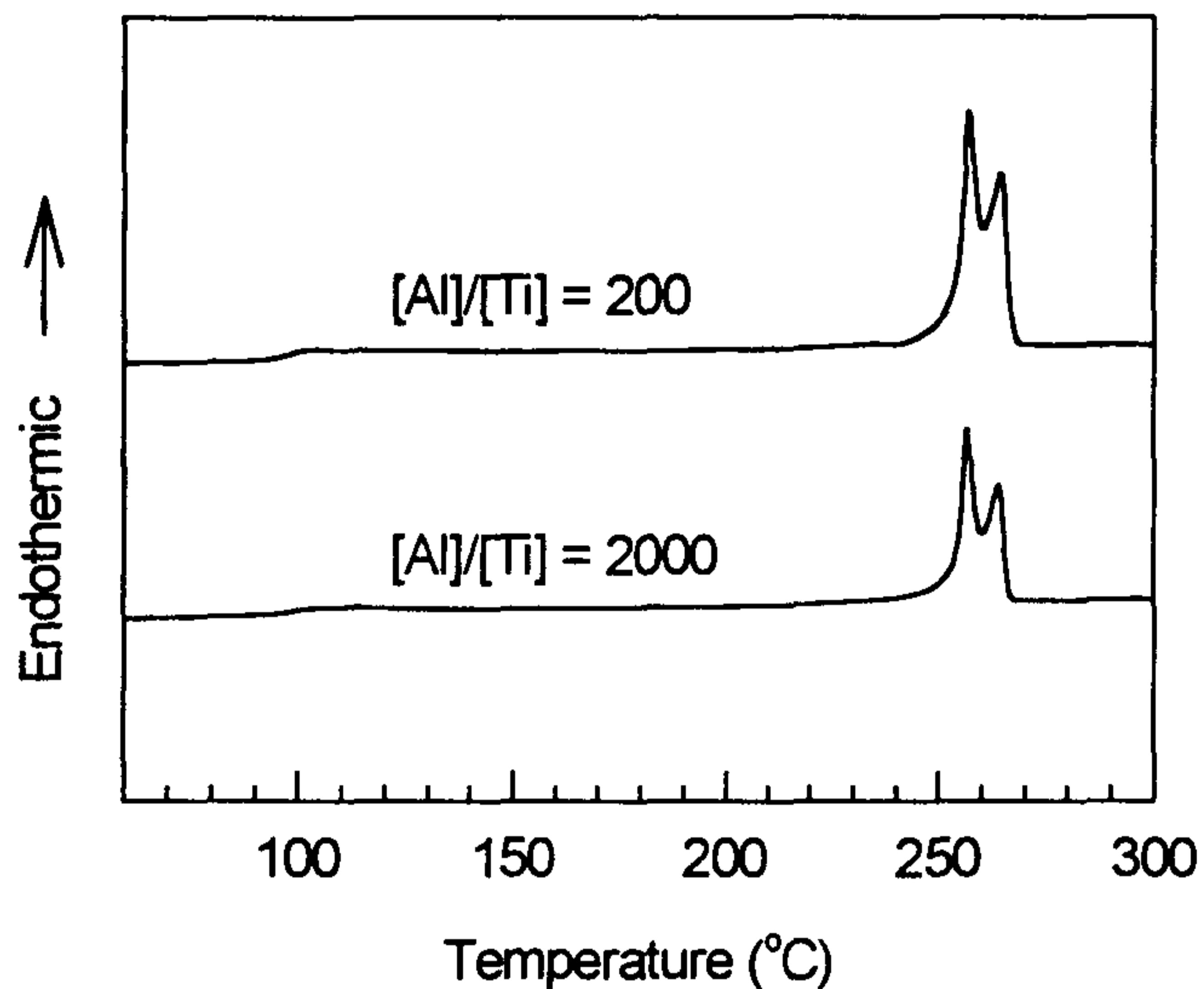


Figure 8. DSC thermograms of syndiotactic polystyrene prepared by using $\text{CpTiCl}_3/\text{MAO}$ with increasing the concentration of MAO.

특히 Figure 7에서 보는바와 같이 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 촉매 중합인 경우 MAO의 농도가 어떤 농도 이상일 때 260 oC 근처에서의 endotherm이 발견되는데, 2가지 이유를 고려할 수 있다. 첫째 MAO 농도에 따라 active site가 2 가지 일 수 있다고 생각할 수 있을 것이다. 다음으로 MAO의 어떤 농도 이상에서는 생성된 active site가 α -form (TT) 및 β -form (TTGG) 형태의 2가지 미세구조를 갖는 polystyrene이 제조되는 것으로 판단된다.^{30~32} 반면에 Figure 8에서 볼 수 있드시 CpTiCl_3 촉매인 경우는 MAO의 농도에 관계없이 항상 열적 안정성이 α -form (TT) 과 작은

β -form (TTGG)은 두가지 형태의 미세구조를 갖는 고분자 항상 형성된다는 사실을 알 수 있었다.

제 5 장 요약

두가지 titanocene, 즉 CpTiCl_3 와 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 를 이용하여 스티렌의 syndiospecific 중합에 있어서 활성체의 UV/Visible spectroscopy 연구를 통하여 촉매의 설계에 대한 기초적인 정보를 얻을 수 있었다. 첫째, non-cyclopentadienyl complex titanocene 촉매인 경우 필요한 조촉매 MAO의 농도는 어떤 적정 농도에서 최고의 수율을 기대할 수 있었으며, UV/Visible spectrum을 통하여 MAO에 의해 activate된 활성체는 406 nm 파장에서 최고 흡수띠를 보였다. 이러한 사실은 어떠한 non-cyclopentadienyl complex titanocene 촉매인 경우에도 유사한 현상을 보일 것으로 판단된다. 다음으로 가장 활성도가 높은 monocyclopentadienyl complex 의 titanocene 촉매인 경우 MAO와의 interaction이 없는 경우와 MAO의 첨가시 매우 다른 UV 흡수띠의 관찰로 MAO의 농도 증가에 따라 중합 수율이 높아지는 현상을 알았다. $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 촉매인 경우 생성되는 polystyrene의 α -form (TT) 과 β -form (TTGG)과 같은 두가지 형태의 미세구조는 MAO의 농도에 좌우되지만, CpTiCl_3 촉매인 경우는 MAO의 농도에 관계없이 항상 열적 안정성이 α -form (TT) 과 작은 β -form (TTGG)은 두가지 형태의 미세구조를 갖는 고분자 항상 형성된다는 사실을 알 수 있었다. 이렇게하여 새로운 syndiospecific 촉매 제조에 있어서 훌륭한 기초 data가 될 것으로 기대된다.

참 고 문 헌

1. K. Ziegler, Belg. Pat. 533,362 (1953)
2. K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, and H. Martin, *Angew. Chem.*, **67**, 541 (1955)
3. G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica, and G. Moraglio, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 1708 (1955)
4. G. Natta, *J. Polym. Sci.*, **16**, 143 (1955)
5. G. Natta, I. Pasquon, and A. Zambelli, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1488 (1962)
6. A. Anderson, H. G. Cordes, J. Herwig, W. Kaminsky, A. Merk, R. Mottweiler, J. H. Sinn, and H.-J. Vollmer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15**, 630 (1976)
7. W. Kaminsky, *MMI Press Symp. Ser.*, **4**, 225 (1983)
8. W. Kaminsky, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **25**, 293 (1986)
9. N. Ishihara, T. Seimiya, M. Kuramoto, and M. Uoi, *Macromolecules*, **19**, 2464 (1986)
10. A. Grassi, P. Longo, A. Proto, and A. Zambelli, *Macromolecules*, **22**, 104 (1989)
11. Y. Doi, S. Yuki, and T. Keii, *Macromolecules*, **12**, 814 (1979)
12. D. S. Breslow, U. S. Pat. 2,827,446 (1958)
13. J. M. Guenet, Z. Gallot, C. Picot, and H. Benoit, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 2181 (1977)

14. L. Cazzaniga and R. E. Cohen, *Macromolecules*, **22**, 4125 (1989)
15. N. Ishihara, T. Seimiya, M. Kuramoto, and M. Uoi, *Macromolecules*, **19**, 2464 (1986)
16. C. Pellecchia, P. Longo, A. Grassi, P. Ammendola, and A. Zambelli, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **8**, 277 (1987)
17. N. Ishihara, M. Kuramoto, and M. Uoi, *Macromolecules*, **21**, 3356 (1988)
18. P. Longo, A. Grassi, A. Proto, and P. Ammendola, *Macromolecules*, **21**, 24 (1988)
19. K. Soga, C.-H. Yu, and T. Shiono, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **9**, 351 (1988)
20. G. Guerra, F. D. Poggetto, M. Iulieno, and C. Mantredi, *Makromol. Chem.* **193**, 2413 (1992)
21. K. Soga, H. Nakatani, and T. Monoi, *Macromolecules*, **23**, 953 (1990)
22. A. Zambelli, C. Pellecchia, L. Oliva, P. Longo, and A. Grassi, *Makromol. Chem.*, **192**, 223 (1991)
23. A. Zambelli, A. Proto, P. Longo, and P. Oliva, *Macromol. Chem. Phys.*, **195**, 2623 (1994)
24. K. Soga and T. Monoi, *Macromolecules*, **22**, 3823 (1989)
25. P. Longo, A. Grassi, and L. Oliva, *Makromol. Chem.*, **191**, 2387 (1990)
26. M. Morton and L. J. Fetters, *Rubber Chem. Technol.*, **48**, 359 (1975)
27. P. Longo, A. Proto, and L. Oliva, *Macromol. Rapid Commun.*, **15**, 151 (1994)
28. N. E. Bergman and A. Bondi, *Chem. Ber.*, **66**, 278 (1933)

29. R. P. Quirk, S. Perry, F. Mendicuti, and W. L. Mattice, *Macromolecules*, **21**, 2295 (1988)
30. G. Natta, M. Peraldo, and G. Allegra, *Makromol. Chem.*, **75**, 215 (1964)
31. G. Natta, I. Pasquon, P. Corradini, M. Peraldo, M. Pegorano, and A. Zambelli, *Atti Accad. Naz. Lincei Cl. Sci. Fis., Mat. Nat. Ren.*, **28**, 539 (1960)
32. H. Tadokoro, M. Kobayashi, S. Kobayashi, K. Yasufuku, and K. Mori, *Rep. Prog. Polym. Phys. Jpn.*, **9**, 181 (1966)

제 2 부

고성능 필름 소재의 구조와 물성

Part 2

High Performance Films

책임자 : 이 철 주

여 백

목 차

제1장 서 론	63
제2장 실험	67
2-1. 시 약	67
2-2. methyl hydrogen phthalate의 합성	67
2-3. PMDA의 dicarbomethoxy terephthaloyl chloride의 합성 및 그 중합	67
2-4. diacid dimethyl ester의 합성 및 그 중합	68
2-5. 모델화합물의 반응	68
2-6. 측 정	68
제3장 결과 및 고찰	70
제4장 결 론	75
참 고 문 헌	76

여 백

제 1 장 서 론

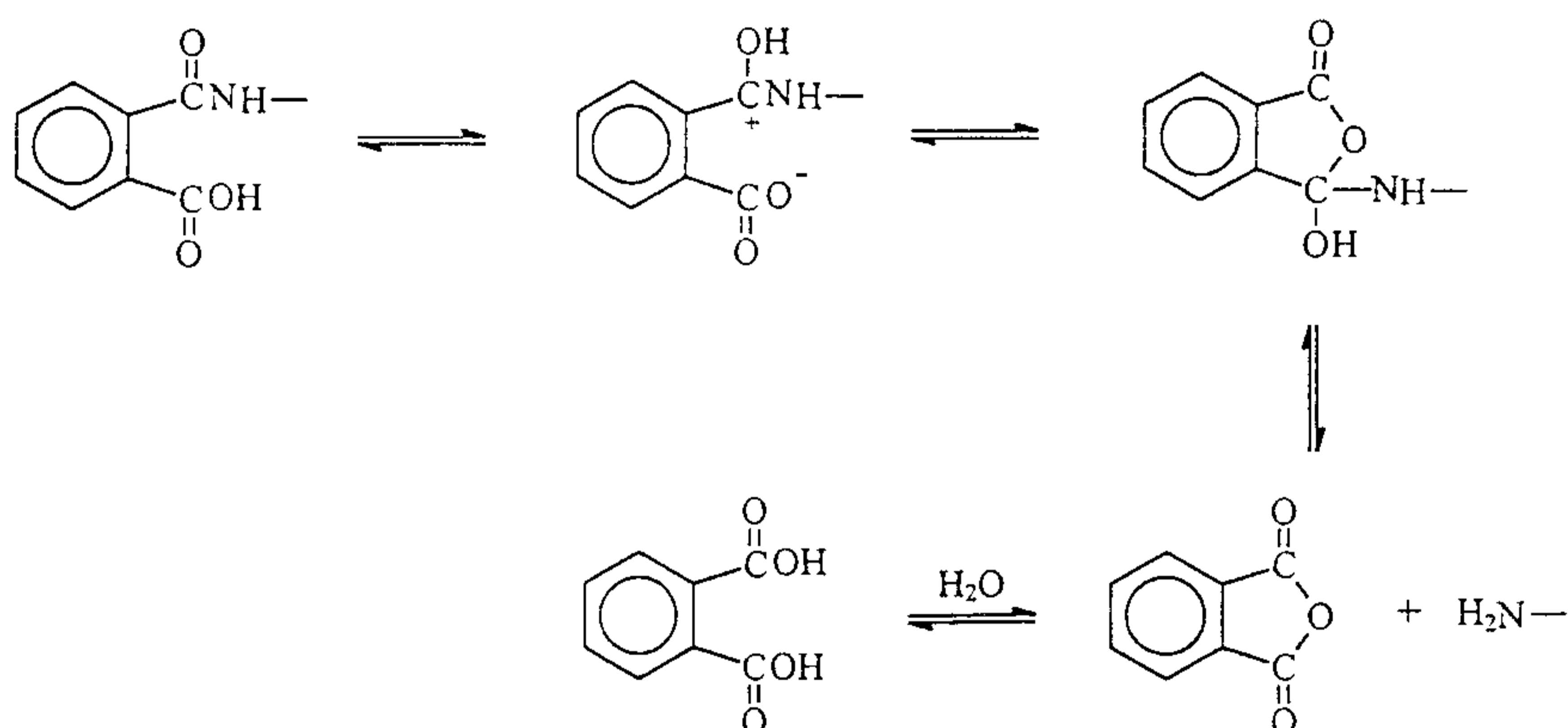
방향족 폴리아미드는 기계적 성질 및 전기적 성질 뿐만 아니라 열적 성질도 우수하여 최근 중요한 위치를 점유하고 있는 고분자 재료중에 하나이다. 1908년 방향족 폴리아미드를 처음 합성한 이후 고분자량의 것은 1950년대말에서야 얻어지기 시작했다.¹⁻³ 폴리아미드 일반적으로 diamine과 dianhydride 단량체를 사용하여 폴리아미드산을 1차 합성하고 탈수반응을 통하여 이미드환을 형성시켜 얻는다. 중합용매로서 N,N-dimethylformamide (DMF), N,N-dimethylacetamide (DMAc), N-methyl pyrrolidone (NMP) 등과 같은 aprotic 용매를 사용하게 된다. 방향족 폴리아미드의 대부분은 용점이 극히 높고 용매에 불용성이므로 성형은 폴리아미드산 형태로 이루어지고 이어 열적 또는 화학적 방법으로 탈수시켜 공정을 마무리한다. 탈수과정에 있어 열적방법은 이미드화에 있어 가장 널리 쓰이는데 이는 성형과정을 거친 고형의 폴리아미드산에 250-400℃의 열을 가하는 방법이다. 화학적인 이미드화 반응은 염기성 촉매와 탈수제를 함께 첨가하여 폴리아미드산을 폴리아미드로 변환시키는 방법이다. 탈수제로 지방족 카르복실산 무수물을 사용하며 염기성 촉매로는 3급아민을 주로 사용한다. 그러나 대부분의 폴리아미드는 용해성이 없으므로 이미드화 도중에 침전되고 따라서 이미드화는 멈추게 되므로 완전한 이미드화를 위해서는 후열처리가 필요하다.

최근에는 유기용매에 용해성이 있는 폴리아미드를 1단계 중합법을 통해 제조하고 있는데 이는 diamine과 dianhydride를 고온의 유기용매하에서 직접 폴리아미드로 전환시켜 합성하는 방법이다. 용매로는 비등점이 높은 유기용매를 사용하는데 주로 m-cresol, p-chloro phenol, o-chloro phenol 등이 쓰인다. 이때 3급아민 촉매가 같이 사용된다. 이러한 방법에서는 실제로 이미드화가 동시에 일어나며 생성되는 물은 증류를 통하여 반응물에서 제거된다.

폴리아미드 합성에 있어 전구체로 사용하는 폴리아미드산은 용매내에서 불안정하여 가수분해가 쉽게 일어나 장기간 보관시 분자량이 저하하고 또한 고분자 전해효과가 발생한다.⁴⁻⁵ 이는 아미드 결합의 ortho에 위치한 카르복실산에 의한 평형반응에 기인한 것으로 이 때 용매내에 수분이 존재하게 되면 Scheme 1에서와 같이 무수물 말단이 반응성이 낮은 카르복실산으로 가수분해되어 분자량이 저

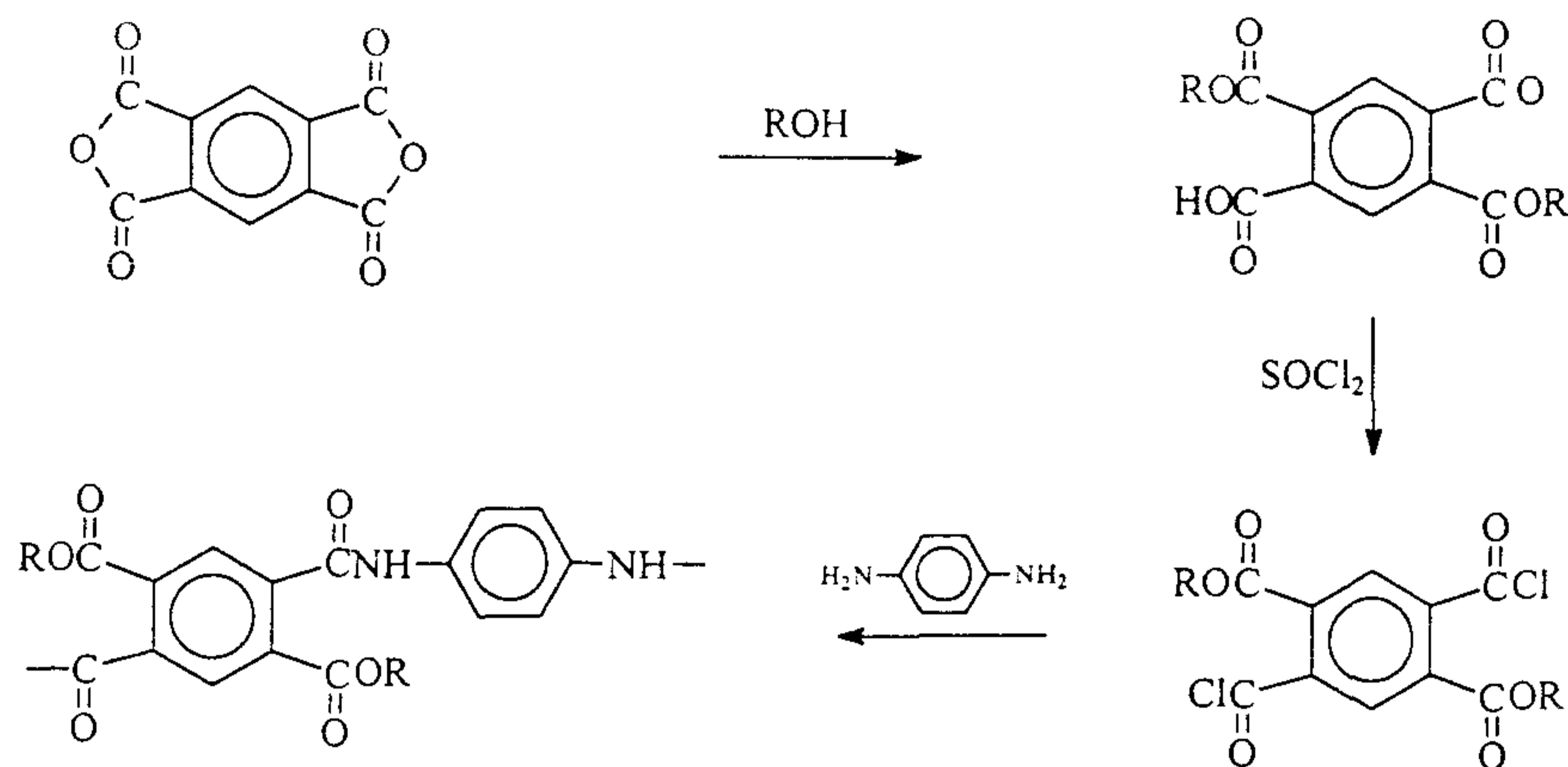
하된채로 존재하게 된다. 따라서 이러한 단점을 해결하기 위해서는 ortho위치의 카르복실산을 에스터화시켜 봉쇄하는 것이 바람직하다 하겠다.⁶⁻⁸

폴리아미드산 에스테르는 일반적으로 Scheme 2와 같이 합성한다. dianhydride 단량체를 먼저 alkyl alcohol로 개환시킨다. 개환에 의해 에스테르와 카르복실산이 생성되는데 이 카르복실산은 diamine에 대해 반응성이 떨어지므로 과량의 PCl_5 또는 $SOCl_2$ 하에서 acyl화시켜 단량체로서 반응성을 갖게 한다. 하지만 이러한 방법은 acyl화 과정에서 조작이 복잡하고 대규모 중합에 있어서는 특



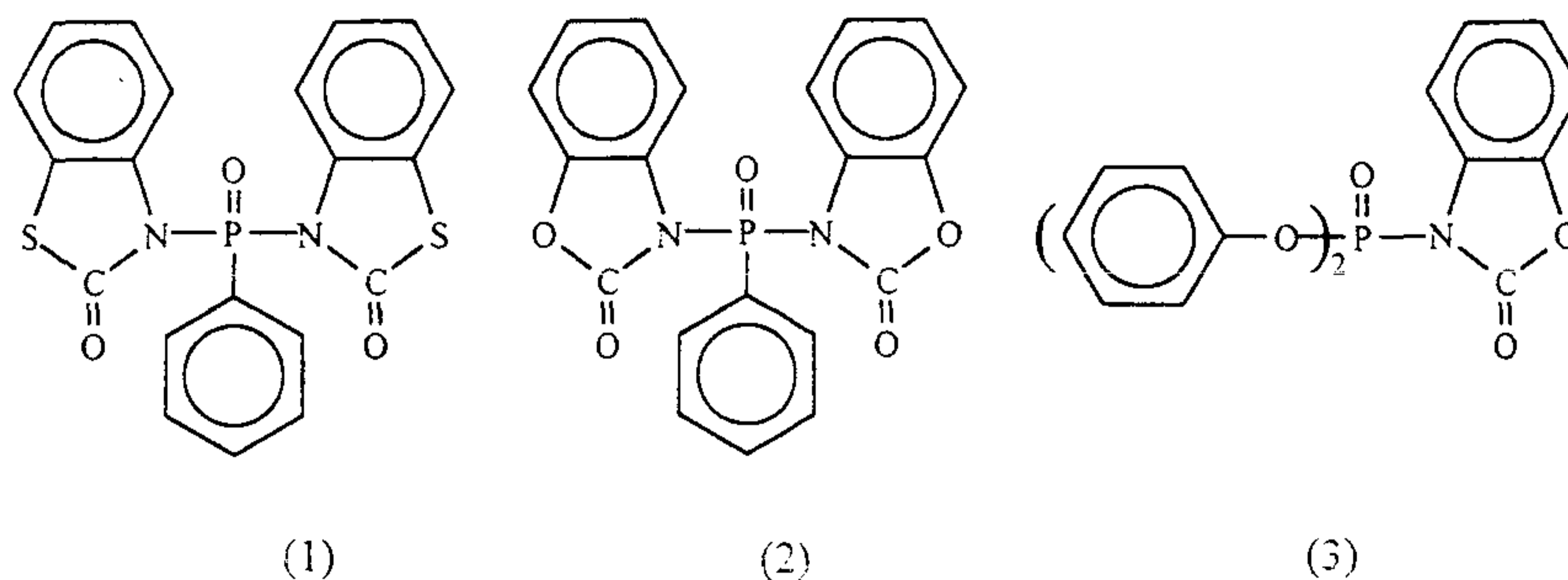
Scheme 1 . Hydrolysis mechanism suggested by Frost and Kesse

히 그러하며 단량체 정제 또한 용이하지 않다. 따라서 중합체 용매내에서 친핵체에 쉽게 치환이 되도록 alcohol로 개환된 dianhydride 단량체의 카르복실산을 직접 활성화 시키는 것이 바람직한데 이러한 방법은 폴리아미드를 포함한 축합중합체의 합성에 있어 유용한 방법으로 연구 검토되어 오고 있다.^{9,10}



Scheme 2. Synthesis of polyamic acid ester via acid chloride-diamine method

직접축중합에 사용되는 activating agent들 중에 폴리아미드산 에스테르 중합에 알려진 것으로 3,3'-(phenyl phosphinylidene)bis[2(3H)-benzothiazolone](1), 3,3'-(phenylphosphinylidene)bis[2(3H)-benzoxazolone](2), diphenyl(2,3-dihydro-2-thioxo-3-benzoxazolyl)phosphonate(3) 등이 있다. (1), (3)의 activating agent를 사용하여 여러 가지 diamine 단량체와 pyromellitic dianhydride의 diacid di-t-butyl ester로 직접축중합하여 폴리아미드산 에스테르를 합성한 예가 보고되고 있다.^{11,12} 이 경우 중합은 상온에서 실시하였으며 따라서 에스테르의 절단은 발생하지 않았다. activating agent (1), (2) 및 (3)은 폴리아미드산 에스테르의 합성에 매우 효과적이기는 하나 출발물질로부터 합성을 통해 얻어지며 또한 자세한 중합기구 등이 알려져 있지 않고 있다.



본 연구에서는 이미 알려진 상용화된 물질을 폴리아미드산 에스테르의 합성에 있어 직접 축중합에 이용하여 중합의 가능성과 그 중합기구를 해석하고자 하였다.

제 2 장 실험

2-1. 시약

pyromellitic dianhydride (PMDA), 3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride (BTDA) 및 4,4'-oxyphthalic anhydride (ODPA)는 acetic anhydride 로 재결정하고 사용전 감압하에 승화정제하였다. 4,4'-oxydianiline (ODA) 역시 승화정제하였으며 p-phenylene diamine (PPD)은 감압하에 증류하여 정제하였다. p,p'-methylene dianiline (MDA)은 벤젠에 재결정하였다. 모델화합물로 사용한 phthalic anhydride는 클로로포름으로 추출하여 재결정하였다. 중합용매로 사용한 N-methyl pyrrolidone (NMP)은 P₂O₅하에서 밤새 교반한 후 감압증류하여 정제 하였다. 3급아민, phosphorus activating agent 및 기타 시약은 1급시약을 그대로 사용하였다.

2-2. methyl hydrogen phthalate의 합성¹³

phthalic anhydride 20g를 메탄올 50ml을 사용하여 환류교반시켰다. phthalic anhydride가 완전히 용해한 후 과량의용매를 감압증류하여 상온에서 날려보낸 후 무수벤젠 10ml을 넣고 완전히 진공증류하였다. 벤젠으로 다시 환류교반시킨후에 여과하고 거른액에 재결정이 일어나도록 ligroin을 더하였다.

2-3. PMDA의 dicarbomethoxy terephthaloyl chloride의 합성 및 그 중합¹⁴

PMDA의 diacid dimethyl ester (PMDE)는 2-4항과 같은 방법으로 마련하였다. PMDE 5g을 thionyl chloride 20ml에 넣고 맑은 용액이 얻어질 때까지 환류교반하였다. 이 후 과량의 thionyl chloride를 감압하에 제거하고 석출물을 벤젠/헵탄 (50/50, v/v) 공용매로 재결정하였다.

NMP 10ml에 ODA 0.7707g (3.9mmol)을 질소분위기하에 용해시킨후 pyridine 0.93ml (11.5mmol)를 첨가하였다. 이후 앞서 합성한 diacid dichloride 단량체 1.2293g (3.9mmol)을 상온에서 일시에 첨가하고 격렬히 교반하였다. 중합은 24시간 진행하였다.

2-4. diacid dimethyl ester의 합성 및 그 중합

진공승화시킨 dianhydride를 무수메탄올에 넣고 환류교반시켰다. dianhydride가 완전히 용해된 후 여과하고 상온으로 냉각시킨후 과량의 메탄올을 감압하에 상온에서 제거하고 완전히 건조하여 diacid dimethyl ester를 얻었다.

diacid dimethyl ester 단량체 4.1mmol을 질소분위기하에서 NMP 10ml에 용해시키고 이후 3급아민 16.4mmol과 activating agent 8.2mmol을 차례로 가하였다. 강한 발열반응이 끝난 후 diamine을 가하고 격렬히 교반하였다. 중합은 상온에서 실시하였으며 24시간동안 진행시켰다. solid content는 20wt% (w/v)로 고정시켰다. 중합종료후 중합액을 메탄올용액에 붓고 노란색의 고분자 침전물을 얻었다.

2-5. 모델화합물의 반응

질소분위기하에서 methyl hydrogen phthalate 3g (16.6mmol)을 벤젠 40ml에 용해 시키고 pyridine 1.79ml (16.6mmol)를 가한후 activating agent 16.6mmol을 더하였다. 흰색의 흡습성 물질이 바로 석출되어있으며 이를 여과하고 진공하에 상온에서 건조시켰다. 남은 벤젠용액은 진공감압하에 완전히 날려보내고 측정을 위해 진공 보관하였다.

위 반응과정은 실제 중합계에서도 마찬가지로 수행하였다. 벤젠 대신에 NMP 40ml를 사용하였으며 aniline 2.02ml (16.6mmol)을 더하였다, 이 경우 흰색 흡습성 물질은 석출되지 않았다. 반응은 3시간동안 진행되었으며 반응종료후 증류수에 부어 침전물은 filtering하고 감압하에 상온에서 건조시켰다.

2-6. 측정

적외선 분광분석은 Midac FTIR spectrophotometer를 사용하였다. 핵자기 공명분광분석은 Varian Gemini 200 (^1H NMR)과 300 (^{31}P NMR)을 이용하였다. ^{31}P NMR의 경우 기준물질은 85% phosphoric acid를 사용하였다. 측정용매로는 acetone- d_6 , dimethyl sulfoxide- d_6 , benzene- d_6 를 사용하였다. 자외선 분광분석을 위해 Jasco V-530 spectrophotomer를 사용하였다. 농도는 흡광범위안에 들어오도록 조절하고 고정시켰다. 모든 폴리아미드산 에스테르의 고유점도는 DMAc

를 용매로 Ubbelohde 점도계를 사용하여 25°C에서 0.5g/dl의 농도로 측정하였다

제 3 장 결과 및 고찰

본 연구에 사용한 단량체, activating agent, 3급아민을 Table 1에 정리하였다. dianhydride 각각의 diacid dimethyl ester를 제조하였고 단량체로 사용하였다. diacid dimethyl ester 카르복실산의 carbonyl carbon에 친핵반응을 위해 phosphorus계 activating agent를 사용하여 mixed anhydride를 형성시켰다. 본 실험에 사용한 phosphorus계 activating agent는 카르복실산과 thiol, amine, alcohol과의 축합반응에 사용되어 알려진 것이다.¹⁵

여러 가지 3급아민과 activating agent를 사용하여 NMP하에서 PMDE와 ODA를 중합시켜 그 결과를 Table 2에 정리하였다. 3급아민으로 isoquinoline과 triethyl amine을 사용한 경우 activating agent 첨가시 중합용액은 침전이 형성되었다. 2,6-lutidine의 경우 activating agent를 첨가하기도 전에 모든 경우에서 침전이 발생하였다. 또한 activating agent인 diphenyl phosphoryl chloride와 diethyl chlorophosphate는 3급아민과 어떠한 조합에서도 중합에는 적당치 못하였다. 3급아민의 염기화도는 중합에 큰 영향을 주지 않았다. 결과적으로 볼 때 pyridine과 phenyl phosphonic dichloride의 조합에서 PMDA와 ODA의 중합에 있어 가장 좋은 결과를 얻었다.

pyridine과 phenyl phosphonic dichloride를 사용하여 여러가지 방향족 dianhydride의 diacid dimethyl ester와 diamine의 중합을 NMP하에서 실시하였다 (Table 3). 결과적으로 이 중합방법은 폴리아미드산 에스테르 합성에 있어 일반적인 것으로 받아들일 수 있었다. alkyl alcohol에 의해 방향족 dianhydride의 anhydride환이 개환되어 반응성이 감소하게 되므로 중합에 있어 모체 방향족 dianhydride 단량체의 친전자성은 고려할 필요가 없다. 따라서 이 중합계에서 중합도는 dianhydride 보다 diamine 단량체의 반응성이 더 중요하다 하겠다. ODPE/PPD의 경우 solid content를 낮추면 안정된 중합용액을 얻을 수 있으리라 기대된다.

여기서 중합한 모든 중합용액의 필름형성은 가능하였으며 열적방법에 의해 노란색의 투명한 폴리아미드 필름을 얻었다.

PMDA와 ODA로 중합한 폴리아미드산과 PMDA의 dicarbomethoxy

terephthaloyl chloride와 ODA로 중합한 폴리아미드산 에스테르 그리고 본 중합계에서 중합한 폴리아미드산 에스테르를 적외선분광분석으로 비교검토하였다 (Fig. 1). acid chloride-diamine법으로 중합한 고분자와 본 중합계로 중합한 것이 IR상에서 일치함을 보게 된다. 또한 폴리아미드산에서 볼 수 없는 methyl ester의 지방족 C-H 흡수밴드가 2950cm^{-1} 에서 나타나있어 methyl ester가 존재함을 알 수 있다. 이러한 비교 결과로 폴리아미드산 에스테르는 이 중합방법으로 합성이 가능함을 확인하게 되었다.

methyl hydrogen phthalate와 phenyl phosphonic dichloride를 사용하여 모델화합물 반응을 벤젠내에서 실시하였다. 벤젠은 activating agent와 pyridine에 잘 혼합되며 또한 반응성이 없으므로 선택하였다. 벤젠에 methyl hydrogen phthalate를 먼저 용해시키고 pyridine을 첨가한 이후에 activating agent를 가하였을때 흰색의 pyridine hydrochloride가 석출되었다. pyridine의 역할은 카르복실산의 활성화기구에서 중요한 역할을 할 것으로 보인다. phosphorus계 화합물의 친핵치환반응에 있어 4가지 형태의 촉매작용이 있는데 이는 nucleophilic catalysis, general base catalysis, acid catalysis 및 electrophilic catalysis이다. 3급아민은 그들중 전자 두가지 경우의 역할을 하게 되나 이 두경우를 서로 구별하기는 쉽지 않은 것으로 알려지고 있으며 일반적으로 반응속도에 있어 isotope효과나 입체장애효과등으로 구별해오고 있다.^{16,17} 앞서 언급한바와 같이 3급아민의 염기화도는 중합에 큰 영향을 주지 않았으며 그중 pka값이 가장 낮은 pyridine이 중합에 있어 다른 어떤 3급아민보다 우수하였다. 또한 α -picoline과 pyridine을 비교해 볼때 중합도에 있어 입체장애효과는 무시할 수 없다. 따라서 pyridine은 두가지 촉매작용에 있어 nucleophilic catalysis로도 작용하는 것으로 예측할 수 있다.

phenyl phosphonic dichloride와 pyridine을 사용하여 벤젠내에서의 모델화합물인 methyl hydrogen phthalate의 활성화 기구를 Scheme 4에 나타내었다. pyridine은 phenyl phosphonic dichloride와 반응하여 카복실산에 의해 친핵공격이 가능한 pyridine-phenyl phosphonic dichloride 복합체 [I] 또는 [II]가 형성된다.¹⁸⁻²⁰ 카르복실산에 카르복실산의 활성화중간체인 [III]은 amine이나 alcohol과 같은 친핵체에 의한 친핵공격이 가능하다.²¹ 저온 또는 상온에서의 활성화 반응으로

복합체 [I]이 더 많이 생성되리라 여겨지는데 활성화 반응온도가 높아지면 복합체 [II]의 생성이 증가하리라 생각한다. Fig. 2의 자외선 분광분석에 의하면 반응온도가 높을수록 흡수영역이 넓어지는 bathochromic shift현상을 보이고 있어 이를 반증해 준다. pyridine hydrochloride의 생성량은 phosphorus oxychloride, phenyl phosphoryl dichloride, phenyl phosphonic dichloride, diethyl chlorophosphate 및 diphenyl phosphoryl chloride 사용순으로 각각 81.7%, 84.0%, 91.8%, 30.4%, 52.2% 였다. 이러한 pyridine hydrochloride 생성량은 중합도와 밀접히 관련되어있어 중합효율을 pyridine hydrochloride 생성량으로 예측하는 것이 가능했다.

Methyl hydrogen phthalate와 activating agent의 반응 중간체를 확인하기 위하여 ^{31}P -NMR 분석을 실시하였다. 반응후에 과량의 벤젠을 상온에서 완전히 날려보낸 후 점도가 있는 무색 투명의 잔존물을 얻었다. Fig. 3, 4, 5에 methyl hydrogen phthalate와 POCl_3 , PhOPOCl_2 및 PhPOCl_2 각각의 반응 중간체에 대한 ^{31}P -NMR 결과를 나타내었다. POCl_3 , PhOPOCl_2 및 PhPOCl_2 의 ^{31}P chemical shift는 각각 +2.2, +2.1, +33.8 ppm으로 나타났다. 반응이후 이 값은 -2.3, -18.4, +9.9 ppm으로 이러한 전이는 chlorine 원자대신에 전자 공여성 그룹인 ester 그룹이 phosphorus 화합물에 결합되어 phosphorus 원자는 ester 그룹의 전자에 의해 차폐되어 upfield 효과가 발생한 것으로 해석된다.

모델 화합물 반응을 실제 중합계 내에서 또한 실시하였다. NMP 자체는 phenyl phosphonic dichloride와 반응하여 복합체를 형성하며^{18,22} 이는 pyridine과 반응하지 않는다 (Fig. 6). 자외선 분광분석 결과에 따르면 이 복합체의 최대 흡수파장은 364 nm이며 pyridine 첨가시에도 그리고 반응온도 상승에도 변하지 않았다. 자외선 분광 분석으로는 복합체 [IV]와 [V]를 구별할 수 없다. 이들 두 복합체는 흡수도에만 차이가 있을 뿐이다. 복합체 [IV]와 [V]중 어느것이 더 우세하게 형성되는지는 알 수 없으나 반응온도가 상온에서 진행되므로 복합체 [IV]가 더 지배적인 것으로 생각된다.

NMP내에서의 모델 화합물의 활성화 반응과 amidation 반응기구를 scheme 5에 나타내었다. NMP하에서 pyridine은 phosphorus 화합물과 반응하기도 하지만 그에 앞서 단량체 활성화와 중합에 있어 acid capture로서 작용할 것으로 생각된다. 앞서 언급한바와 같이 phenyl phosphonic dichloride는 NMP와 먼저 반응하고

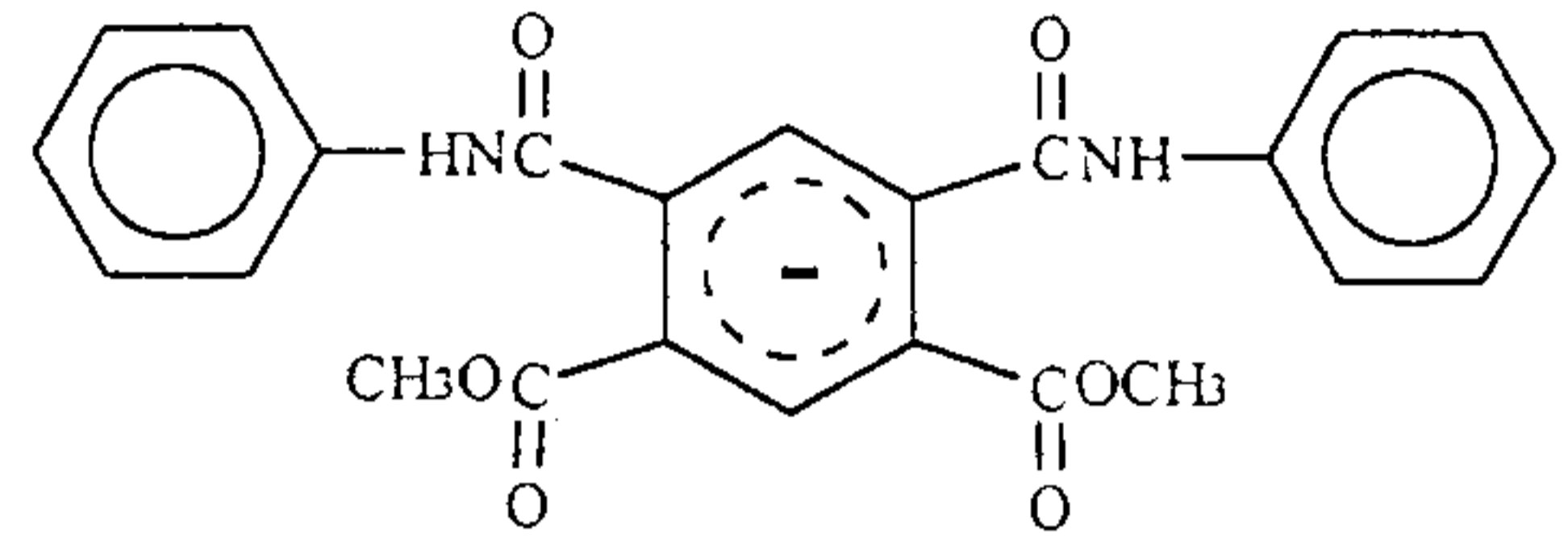
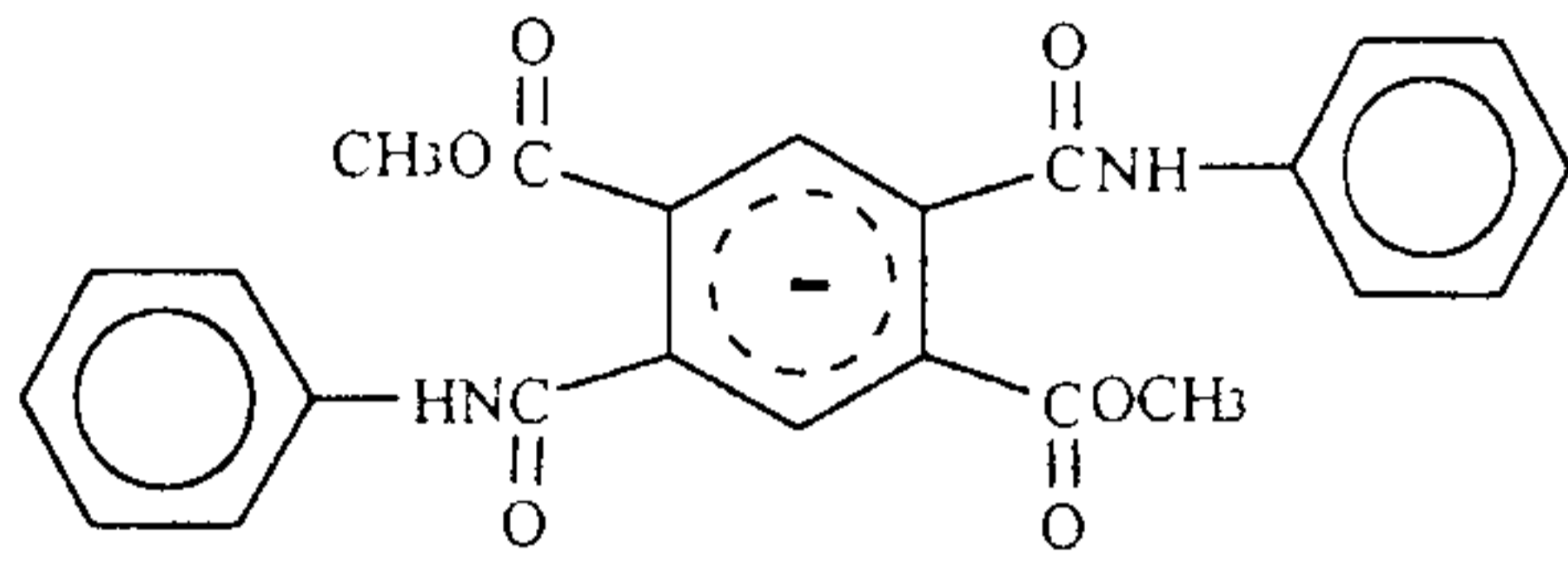
생성된 복합체 [IV]와 [V]에 카르복실산의 친핵공격이 이루어지며 이는 pyridine에 의해 촉진되어 carboxylic-phosphoric dianhydride 복합체를 형성한다. 이는 다시 pyridine의 도움으로 친핵체에 의한 친핵공격이 가능하다. Fig. 7에 중합에 있어 pyridine의 효과를 나타내었다. 복합체 [IV]나 [V]가 작용하는 경우 이론적인 pyridine 양은 단량체에 대해 4배 당량인데 고유점도가 pyridine 4배 당량 이상에서 거의 일정함을 볼 수 있다.

모델 화합물로 사용한 methyl hydrogen phthalate와 activating agent의 반응 중간체에 aniline을 가하여 반응을 진행시켰다. PhPOCl₂를 사용한 경우 아미드체가 얻어졌으나 [m.p. 108-109°C, IR(KBr, cm⁻¹) : 3275(N-H str.); 2955(C-H str., methyl); 1728(C=O str., ester); 1656(C=O str., amide); 1599(N-H ben., amide)] POCl₃와 PhOPOCl₂를 사용한 경우에는 최종 이미드화로 진행되어 N-methyl phthalimide가 침전되었다 [m.p. 206-207°C, IR(KBr, cm⁻¹) : no N-H str.; 1709(C=O str., ester); 1780(C=O str., imide); 1496(C=C str., aromatic)]. Fig. 8(a)에서 알 수 있듯이 아미드 그룹과 methyl ester의 수소가 (각각 9.54 ppm, 3.78 ppm)가 사라졌다.

결과적으로 모델 화합물의 직접 아미드화 반응에 있어 activating agent에 따라 이미드화까지도 진행함을 알 수 있다. 이 반응계에서 아미드화 반응이 진행되면 사용한 activating agent에 따라 그에 상응하는 부산물이 생기게 되는데 이들이 methyl ester의 carbonyl carbon을 공격하여 다시 mixed anhydride를 형성케하고 아미드 그룹의 질소원자가 이를 공격하여 이미드환을 형성하는 것으로 생각할 수 있다 (scheme 6). 그러나 PhPOCl₂로 부터 생성된 phosphorus 화합물은 이같은 반응을 진행시키지 못하는데 앞서 두 경우와는 달리 상대적으로 전자가 풍부하지 못하여 methoxy group을 치환할 수 없기 때문으로 여겨진다.

이러한 결과는 Fig. 1의 결과와는 다소 다른 것이다. POCl₃와 PhOPOCl₂를 사용하여 중합한 고분자물에도 methoxy ester가 존재하여 폴리아미드산 에스테르임을 확인 할 수 있었다. 이는 중합에 사용된 단량체는 모델 화합물과는 달리 이관능성으로서 아래 그림과 같이 아미드결합이 양쪽으로 형성된 경우에 한쪽으로 아미드 결합이 형성된 경우보다 전자가 풍부한 아미드 결합을 하나 더 갖고 있어 벤젠고리의 전자는 좀 더 delocalize 될 수 있다. 따라서 methyl ester의

carbonyl carbon의 전자밀도는 앞서의 경우보다 증가하게 되며 친핵 치환반응의 가능성은 줄어들게 된다. 또한 중합이 상온에서 진행되므로 diacid dimethyl ester의 methyl ester는 중합중에도 남게된다.²³



제 4 장 결 론

폴리아미드산 에스테르의 직접중합을 위해 여러 가지 phosphorus계 화합물과 3급아민을 사용하여 NMP에하에서 중합을 실시하였다. 그 중 중합도 측면에서 phenyl phosphonic dichloride와 pyridine의 조합이 가장 우수하였다. diacid-dimethyl ester 단량체의 카르복실산은 NMP- 또는 pyridine-phenyl phosphonic dichloride 복합체와 반응하여 중합중간체로서 mixed carboxylic-phosphoric anhydride를 형성한다. NMP내에서 pyridine은 acid capture로서 작용하리라 생각되며 3급아민들의 pka값은 중합에 영향을 주지 못한다.

참고문헌

1. T. M. Bogert and R. R. Renshaw, *J. Am. Chem. Soc.*, **30**, 1140 (1908)
2. E. I. du Pont de Nemours & Co., French Pat. 1,239,491 (1960)
3. M. W. Edwards, U. S. Pat. 3,179,614 and 3,179,634 (1965); Brit. Pat. 898,651 (1959)
4. F.W. Harris, *Polymides*, edited by D. Wilson, H. D. Stenzenberger, and P. M. Hergenrother, Blackie & Son, New York (1990)
5. T. D. Flain, B. L. Horter, and M. G. Moss, *Polyimides: Materials, Chemistry and Characterization*, Edited by Claudius Feger, Mahmoud M. Khojasteh, and James E. McGrath, Elsevier, New York (1989)
6. L. W. Frost and I. Kesse, *J. Appl. Polym. Sci.*, **8**, 1039 (1964)
7. M. Hasegawa, Y. Shindo, T. Sugimura, K. Horie, R. Yokota, and I. Mita., *J. Polym. Sci.: Pt. A: Polym. Chem. ed.*, **29**, 1515 (1991)
8. M. Ree, D. Y. Yoon, W. Volksen, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **60**, 179 (1989)
9. F. Higashi, *Yuki Gousei Kagaku Kyokaiishi*, **47**, 994 (1989)
10. M. Ueda, *ibid*, **48**, 144 (1990)
11. F. M. Houlihan, B. J. Bachman, C. W. Wilkins, and Jr., C. A. Pryde, *Macromol.*, **22**, 4477 (1989)
12. M. Ueda, H. Mori, *Makromol. Chem.*, **194**, 511 (1993)
13. E. L. Eliel, A. W. Burgstahler, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2251 (1949)
14. V. L. Bell and R. A. Jewell, *J. Polym. Sci., A-1*, **5**, 3043 (1967)
15. E. Haslam, *Tetrahedron*, **36**, 2409 (1980)
16. J. Emsley and D. Hall, *The Chemistry of Phosphorus*, Chap. 8, John Wiley & Sons, New York (1976)
17. G. O. Dudek and F. H. Westheimer, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2641 (1959)
18. F. Higashi, *New Methods for Polymer Synthesis*, edited by W. J. Mijs, Plenum Press, New York (1992)
19. F. Higashi, Y. N. Lee and A. Kobayashi, *J. Polym. Sci.: Pt. A: Polym.*

- Chem. ed.*, **26**, 2077 (1988)
20. F. Higashi and Y. N. Lee, *Ibid*, **26**, 3123 (1988)
 21. F. Effenberger, G König, and H. Klenk, *Angew. Chem.*, **90**, 740 (1978)
 22. F. Higashi and T. Nishi, *J. Polym. Sci.: Pt. A: Polym. Chem. ed.*, **24**, 701 (1986)
 23. J. C. Johnston, M. B. Meador, and W. B. Alston, *J. Polym. Sci., Pt. A*, **25**, 2175 (1987)

Table 1. Monomers, activating agents, and tertiary amines used in this study

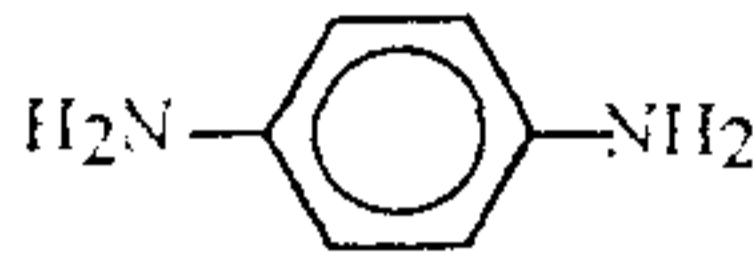
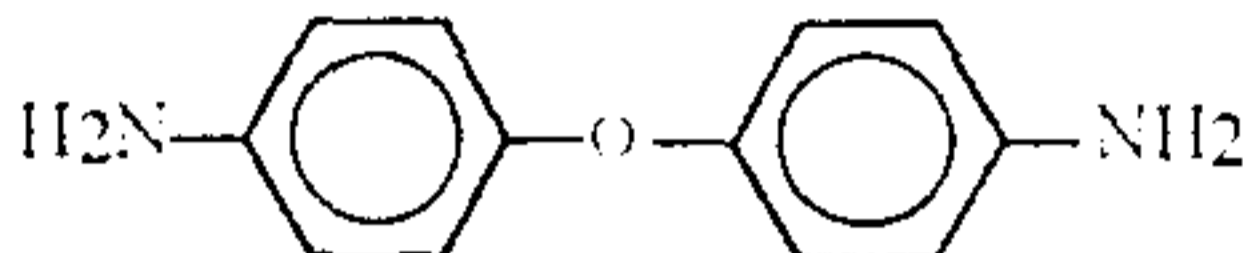
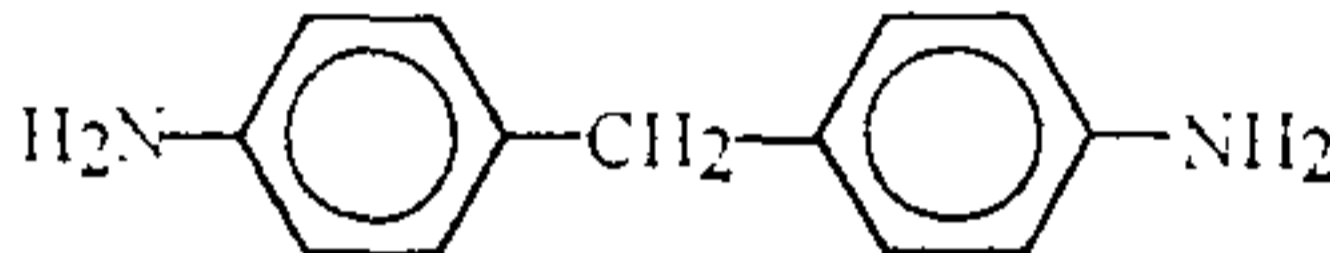
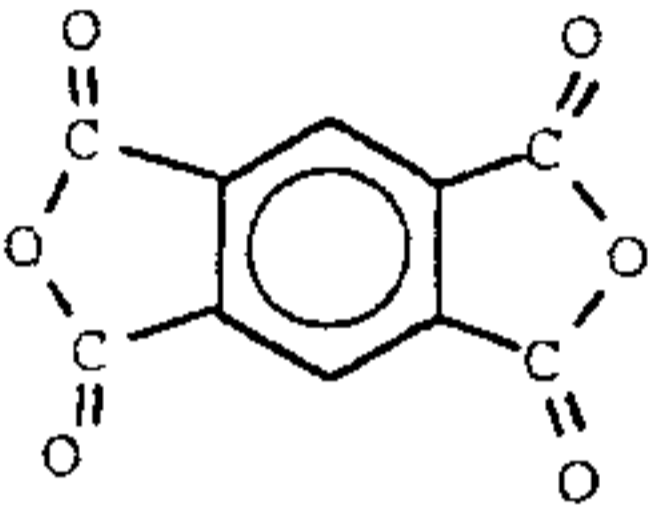
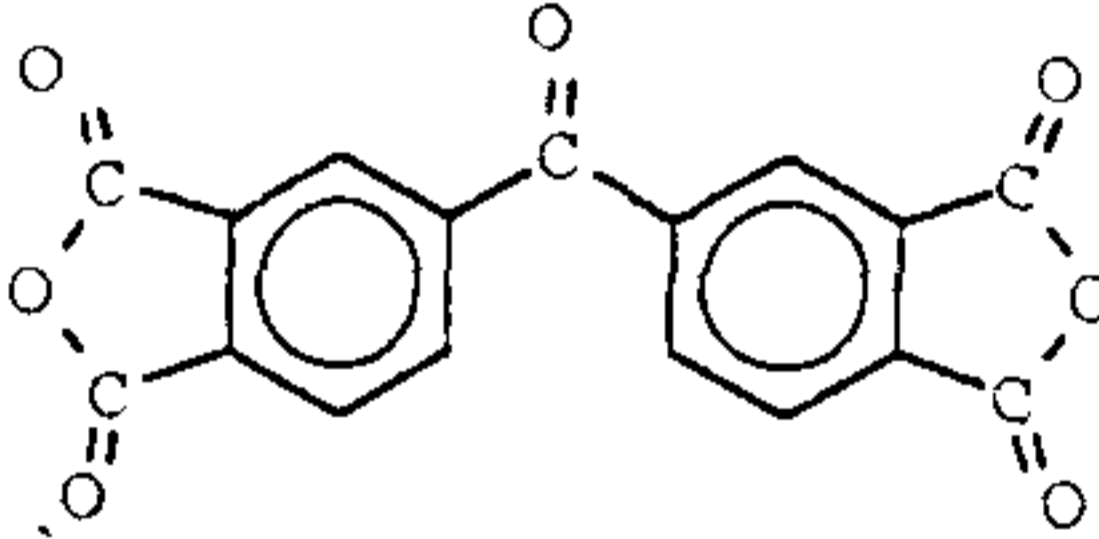
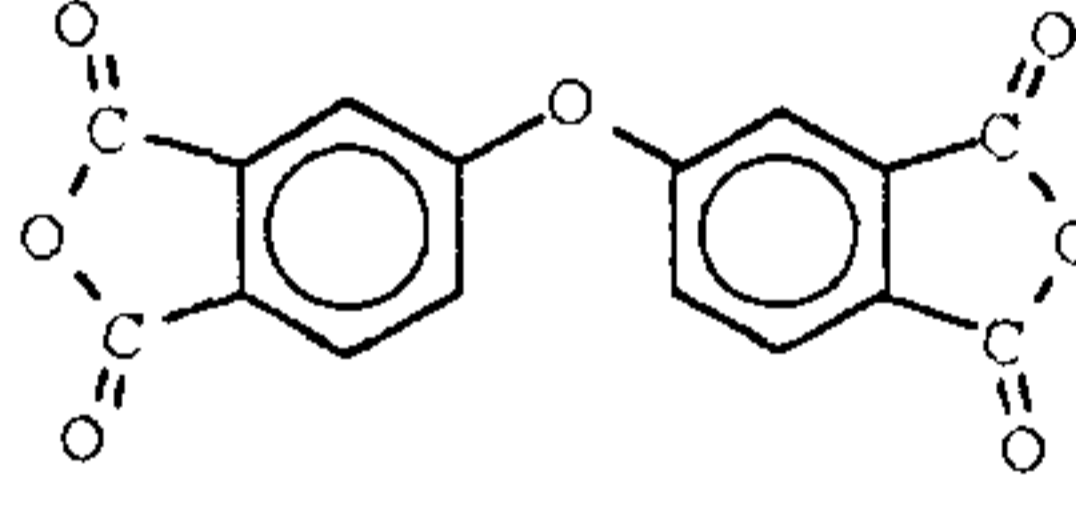
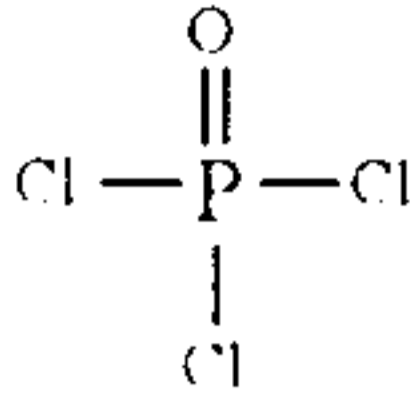
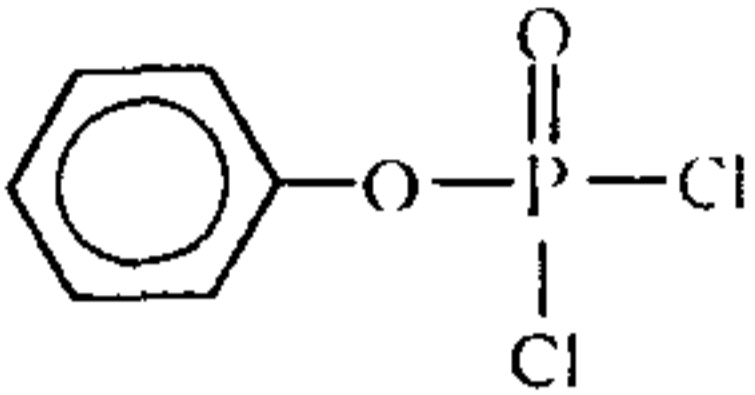
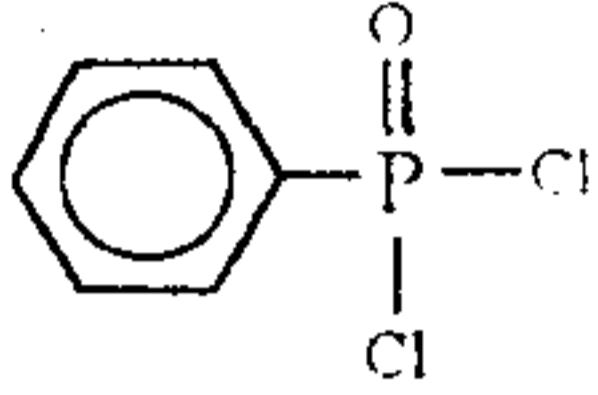
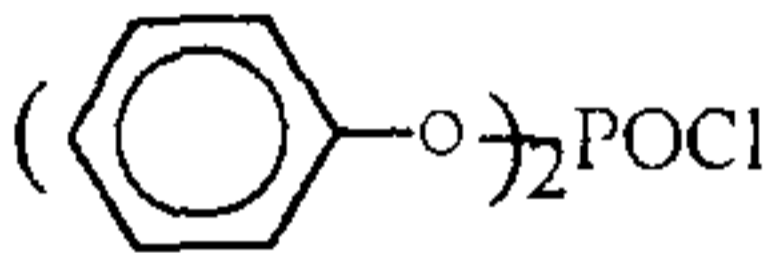
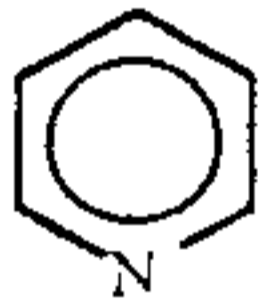
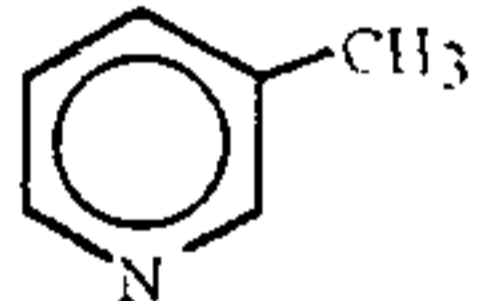
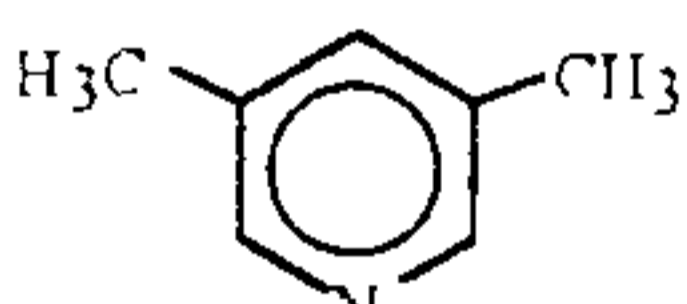
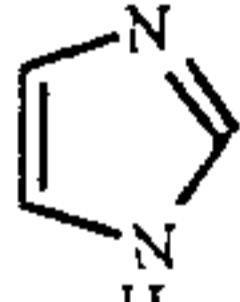
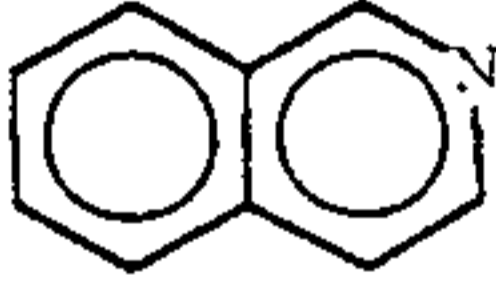
	Name	Structure	Abbreviation
Diamine	p-phenylene diamine		PPD
	4,4'-oxydianiline		ODA
	p,p'-methylene dianiline		MDA
Dianhydride	pyromellitic dianhydride		PMDA (PMDE) *
	3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride		BTDA (BTDE) *
	4,4'-oxydiphthalic dianhydride		ODPA (ODPE) *

Table 1. (continued)

	Name	Structure
Activating agent	phosphorus oxychloride	
	phenyl phosphoryl dichloride	
	phenyl phosphonic dichloride	
	diethyl chlorophosphate	$(C_2H_5)_2POCl$
	diphenyl phosphoryl chloride	
Tertiary amine	pyridine	
	α -picoline	
	2,6-lutidine	
	imidazole	
	isoquinoline	
	triethyl amine	$(CH_3)_3N$

*Abbreviation of the corresponding diacid dimethyl ester is in parentheses.

Table 2. Polymerization of PMDE and 4,4'-oxydianiline with various activating agents in NMP

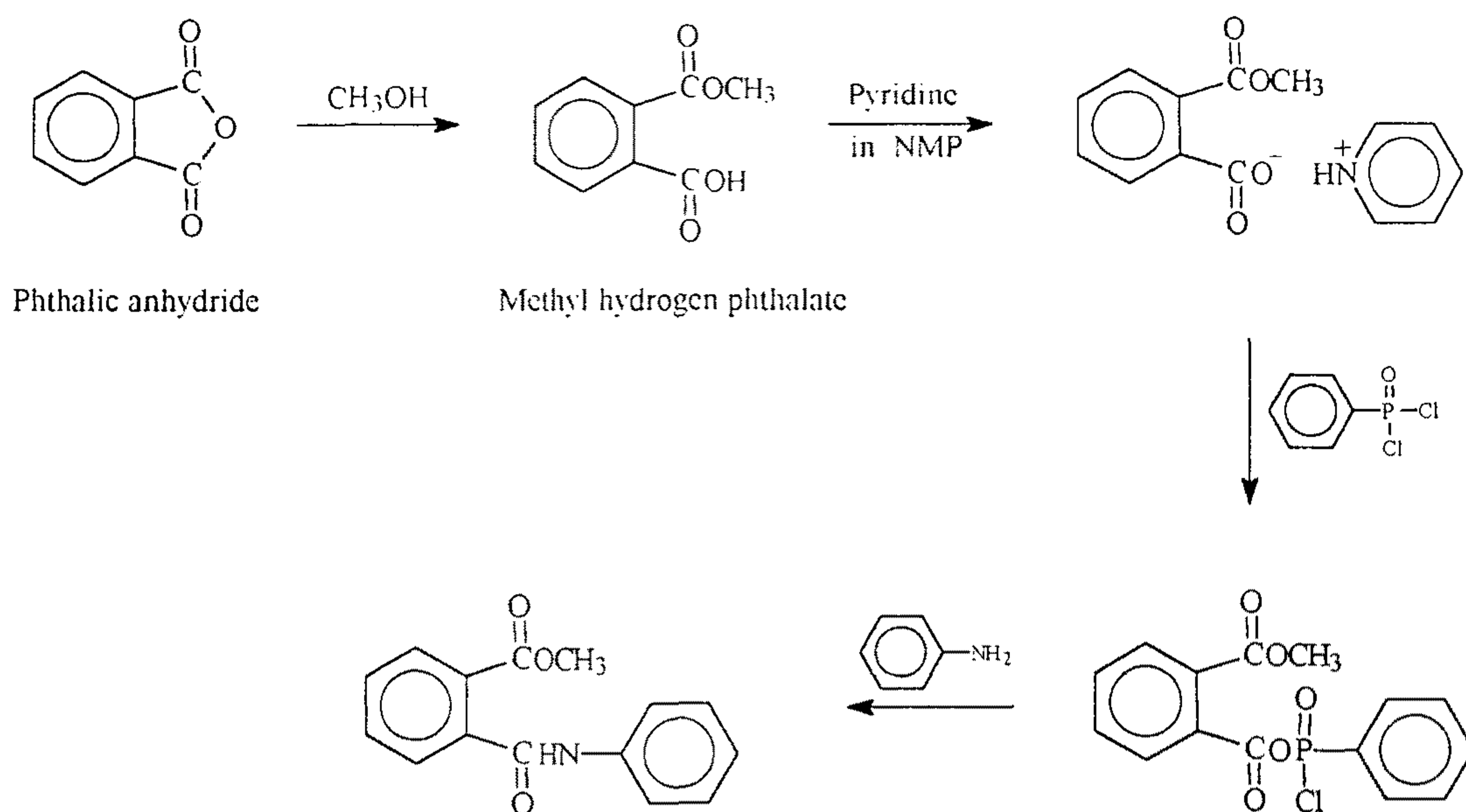
Tertiary amine (p <i>K</i> _a)		η_{inh}^a of polyamic acid ester				
		POCl ₃	PhOPOCl ₂	PhPOCl ₂	(PhO) ₂ POCl	(C ₂ H ₅ O) ₂ POCl
Pyridine	(5.23)	0.25	0.20	0.32	d	d
α -Picoline	(5.97)	0.12	0.16	0.16	d	d
2,6-Lutidine	(6.99)	b	b	b	b	b
Imidazole	(7.12)	0.18	0.23	0.24	d	d
Isoquinoline	(8.60)	c	c	c	c	c
Triethyl amine	(11.0)	c	c	c	c	c

^aMeasured by 0.5g/dl in DMAc at 25°C. ^bPrecipitated when tertiary amine was introduced. ^cPrecipitated when activating agent was introduced. ^dPolymer was not obtained.

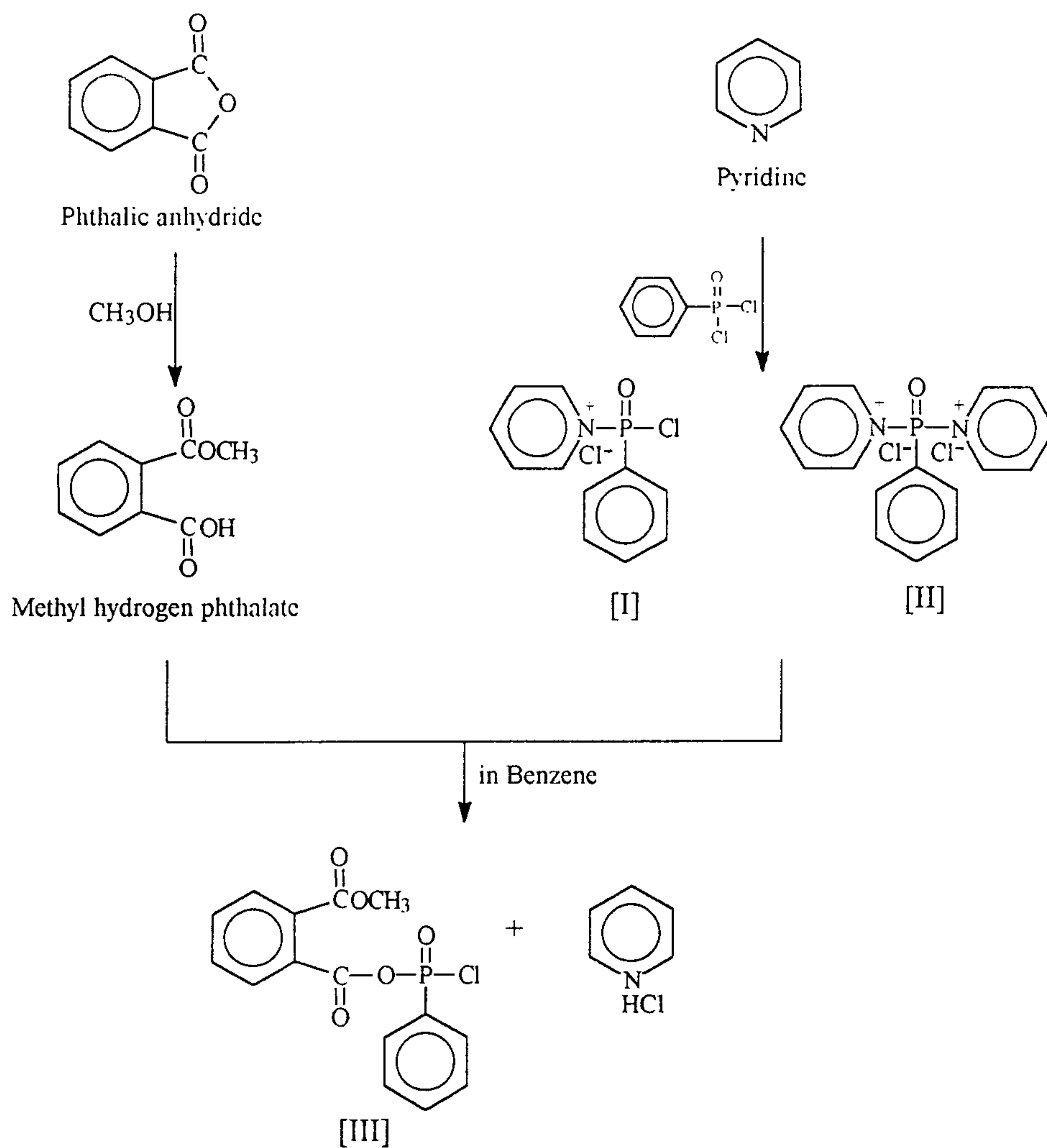
Table 3. Polymerization of various diacid-dimethyl esters of aromatic dianhydride and diamine with PhPOCl₂ in NMP

Diacid-dimethyl ester	Diamine	η_{inh}^a
PMDE	PPD	0.33
	ODA	0.32
	MDA	0.27
ODPE	PPD	precipitated
	ODA	0.31
BTDE	ODA	0.30

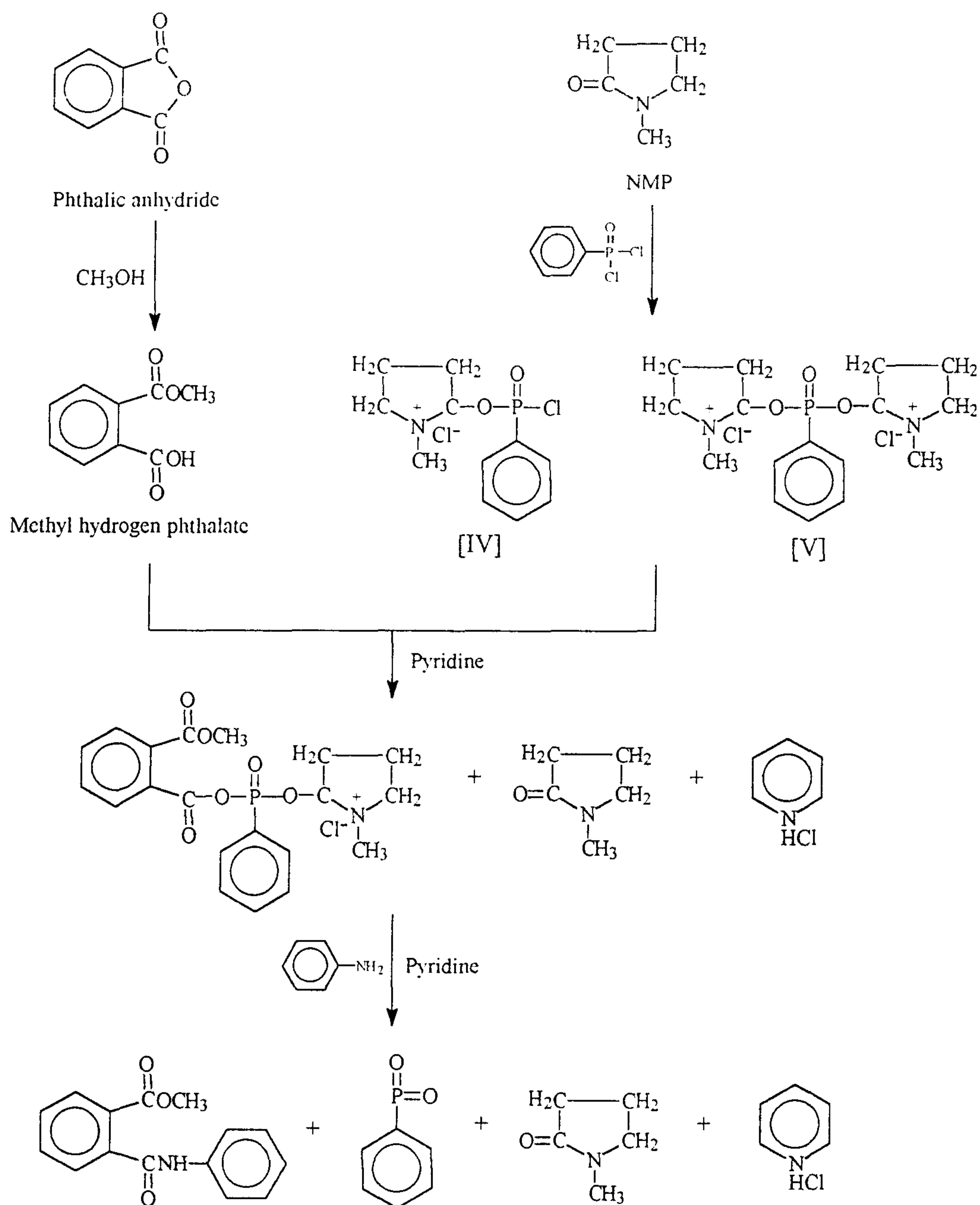
^aMeasured by 0.5g/dl in DMAc at 25°C.



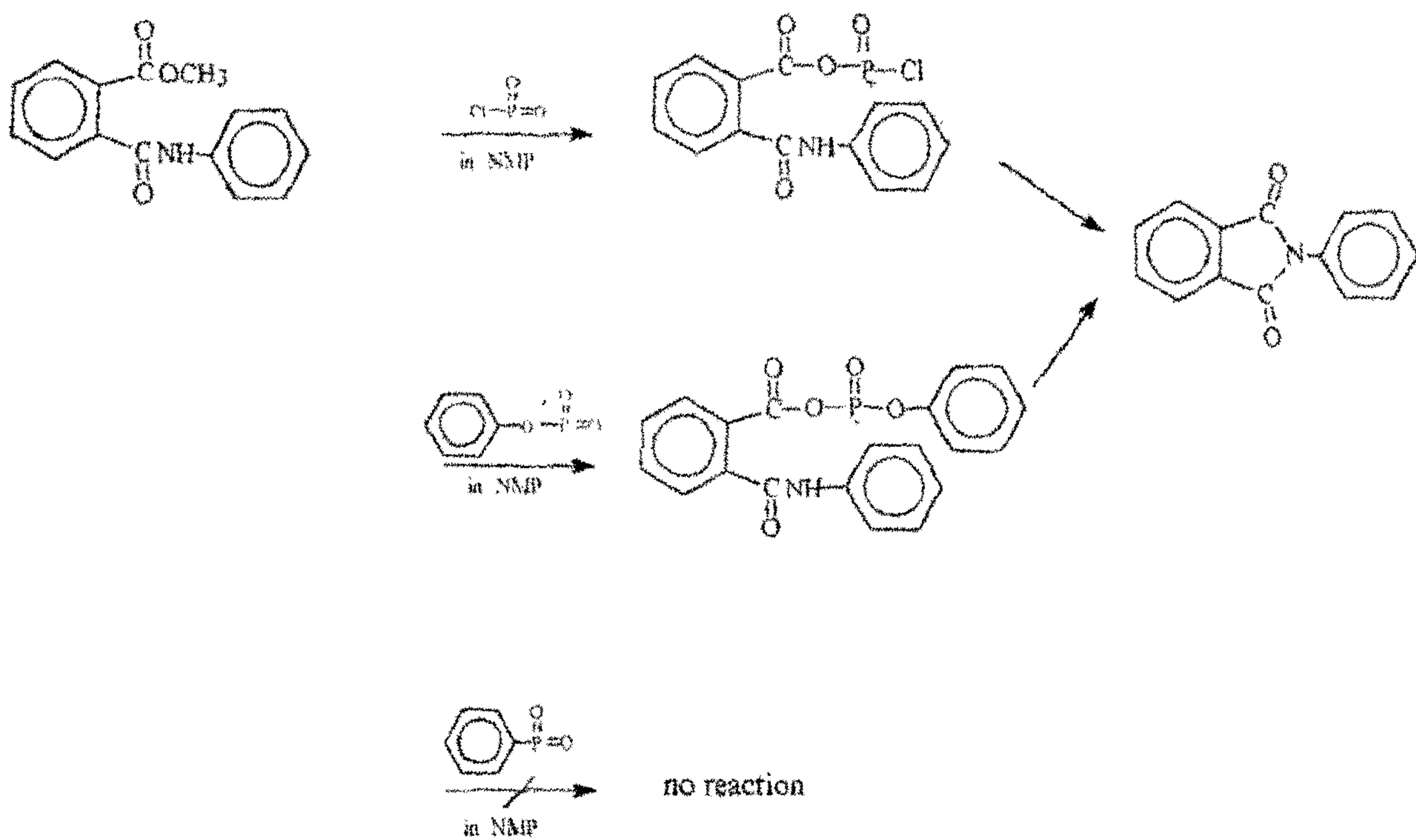
Scheme 3. Activation and amidation reaction of model compound using phenyl phosphonic dichloride and pyridine via general base catalysis in benzene



Scheme 4. Activation of model compound using phenyl phosphonic dichloride and pyridine via nucleophilic catalysis in benzene



Scheme 5. Activation and amidation reaction of model compound using phenyl phosphonic dichloride and pyridine in NMP



Scheme 6. Imidization mechanism for model compound

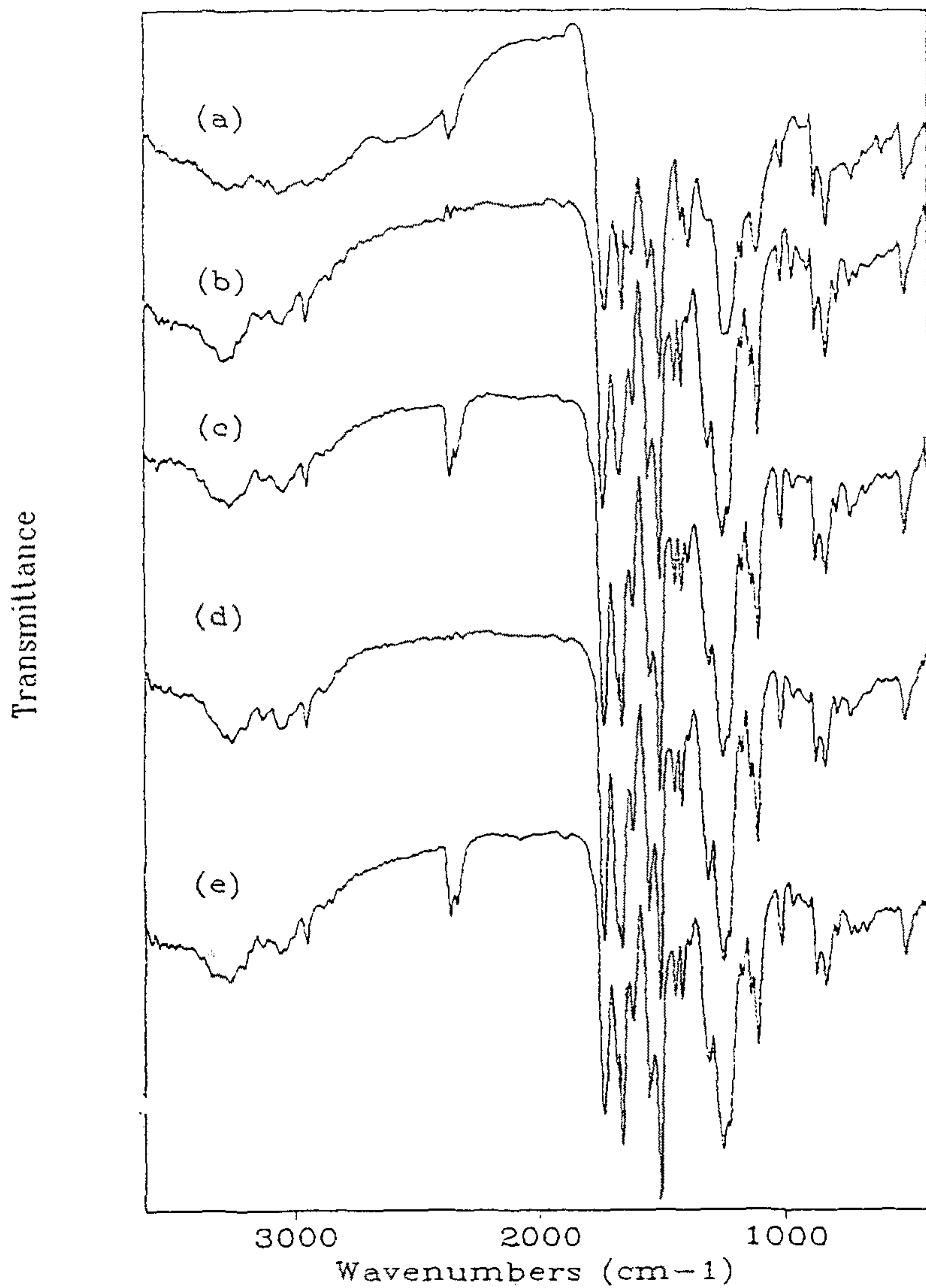


Fig. 1. IR spectra of PMDA/ODA polyamic acid (a) and polyamic acid dimethyl ester synthesized from
 (b) dicarbomethoxy terephthaloyl chloride of PMDA/ODA
 (c) PMDE/ODA using POCl₃ and pyridine
 (d) PMDE/ODA using PhOPOCl₂ and pyridine
 (e) PMDE/ODA using PhPOCl₂ and pyridine

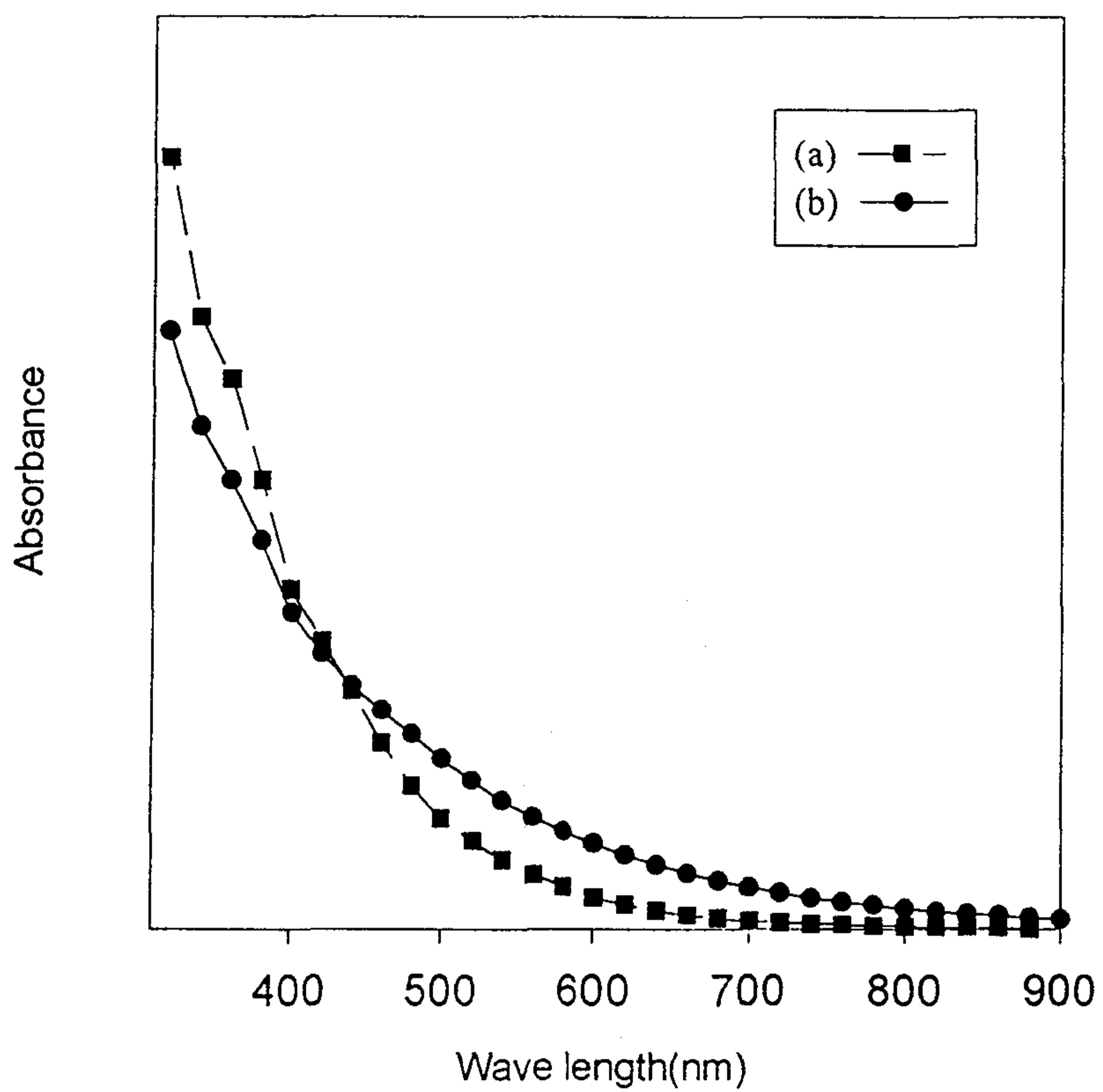


Fig. 2. UV- visible spectra of reaction complex between phenyl phosphonic dichloride and pyridine at (a) room temperature (b) 120°C for 30 min.

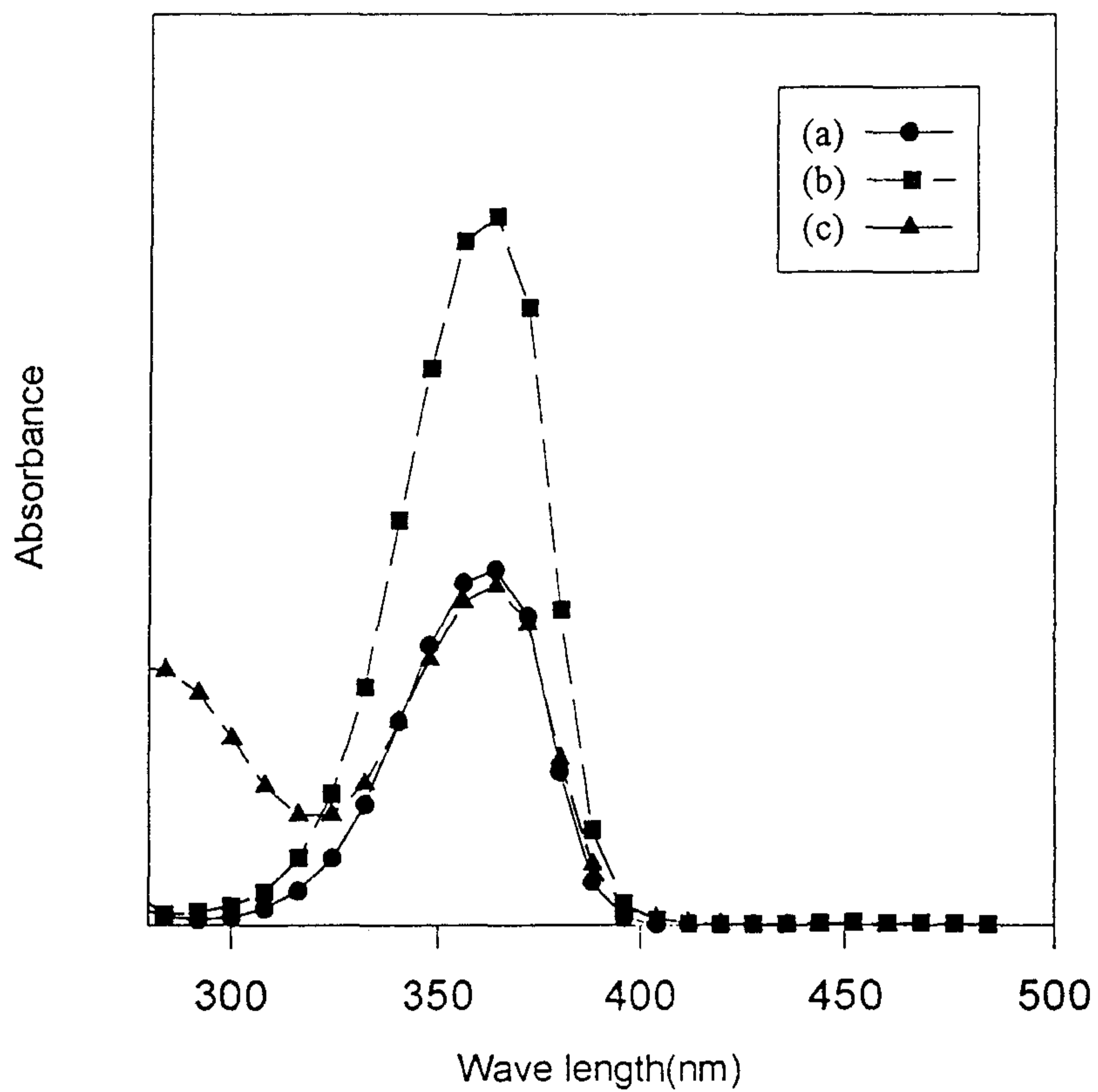


Fig. 6. UV-visible spectra of reaction complex between phenyl phosphonic dichloride and NMP at (a) room temperature, (b) 120°C for 30 min and (c) when pyridine was added to the reaction at room temperature

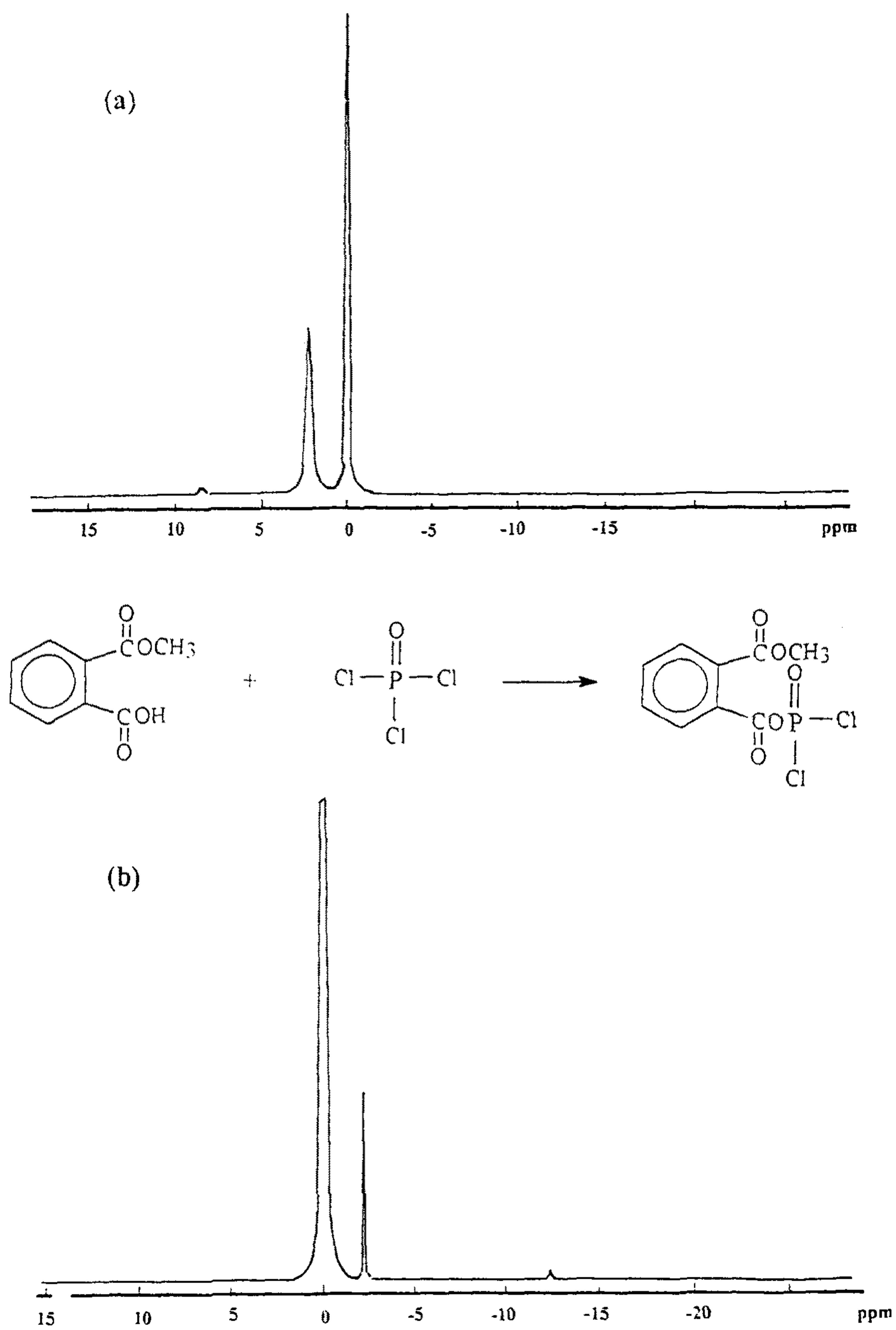


Fig. 3. ^{31}P NMR spectra of POCl_3 (a) and reaction intermediate of methyl hydrogen phthalate with POCl_3 (b)

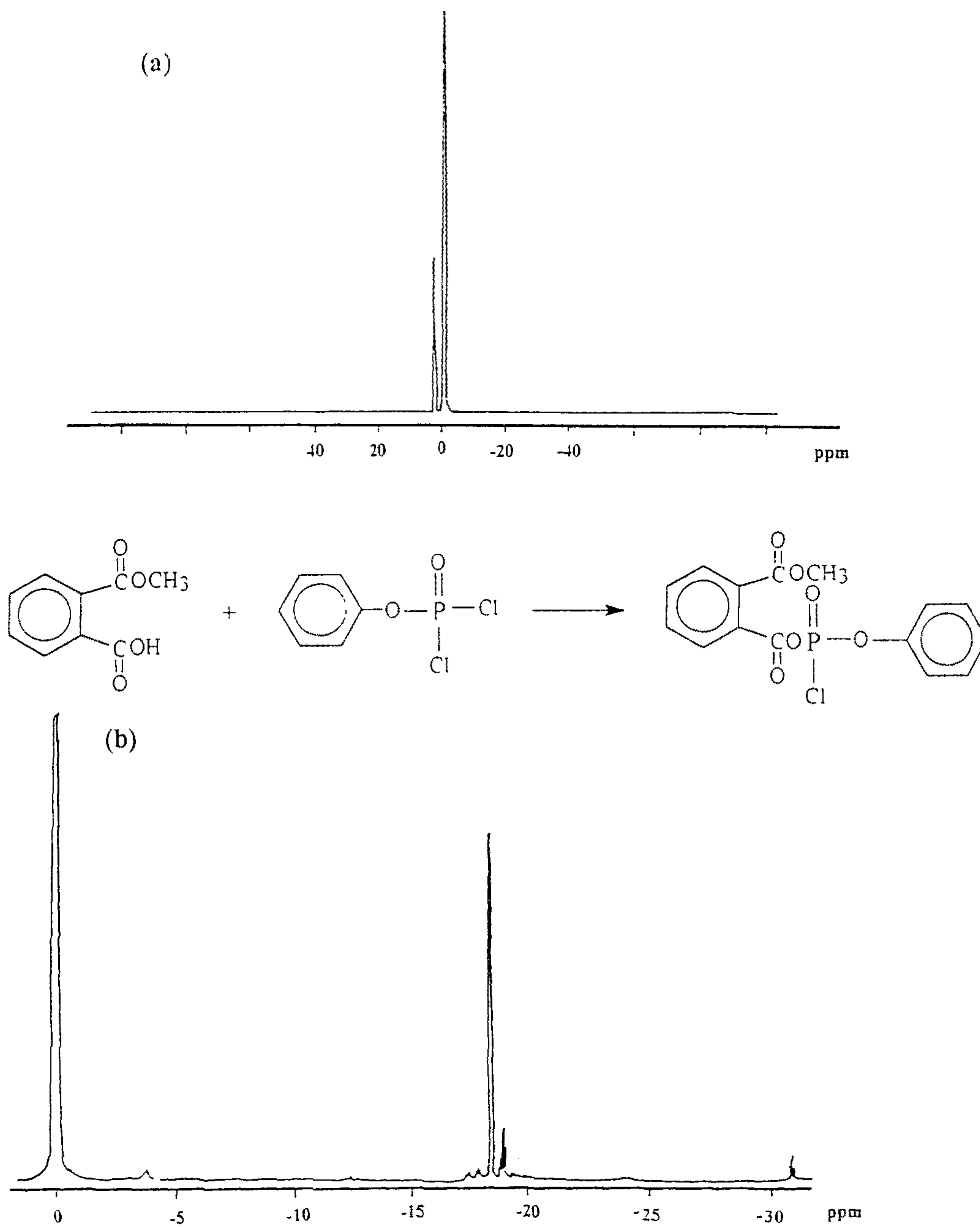


Fig. 4. ^{31}P NMR spectra of PhOPOCl_2 (a) and reaction intermediate of methyl hydrogen phthalate with PhOPOCl_2 (b)

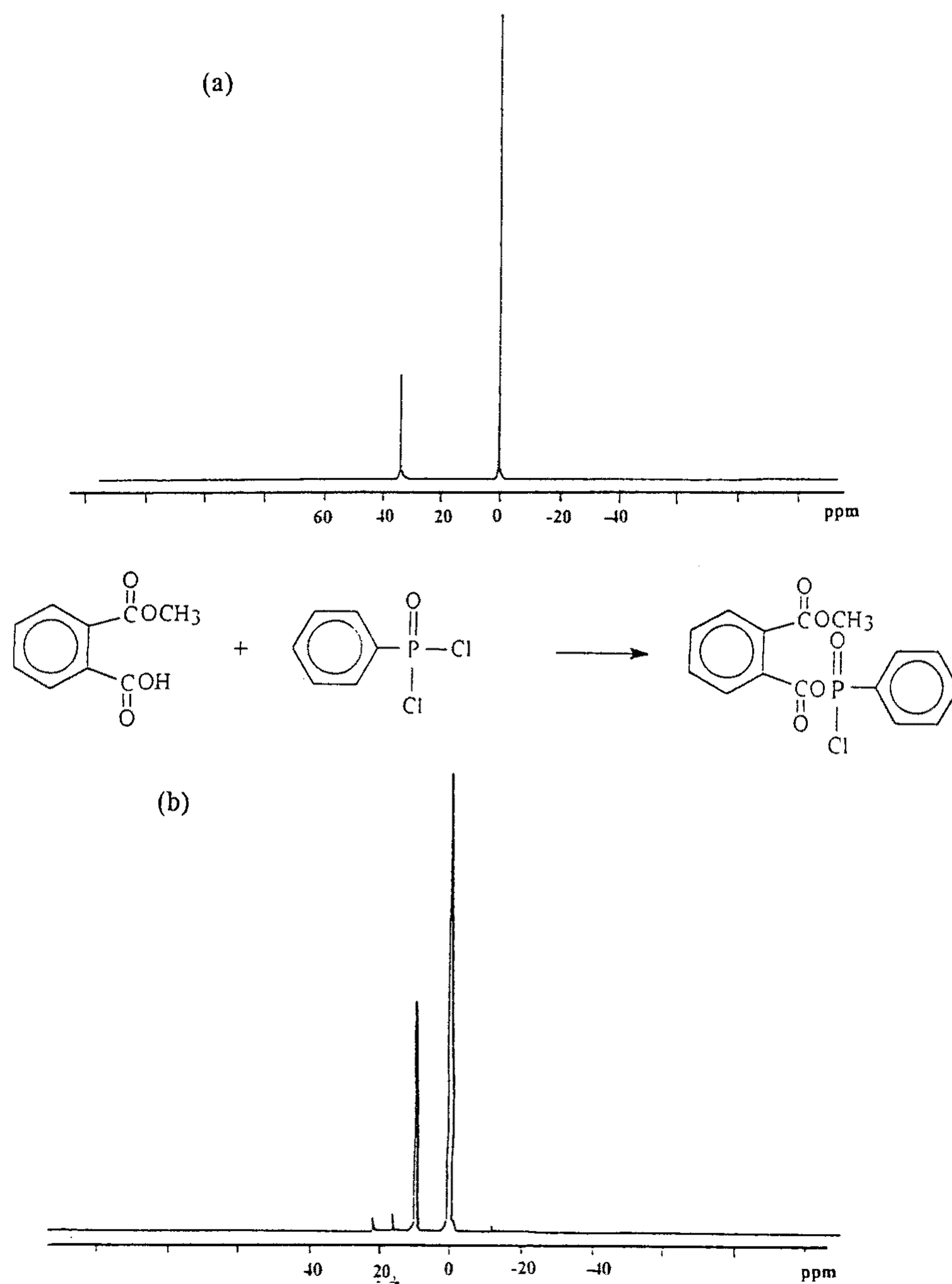


Fig. 5. ^{31}P NMR spectra of PhPOCl_2 (a) and reaction intermediate of methyl hydrogen phthalate with PhPOCl_2 (b)

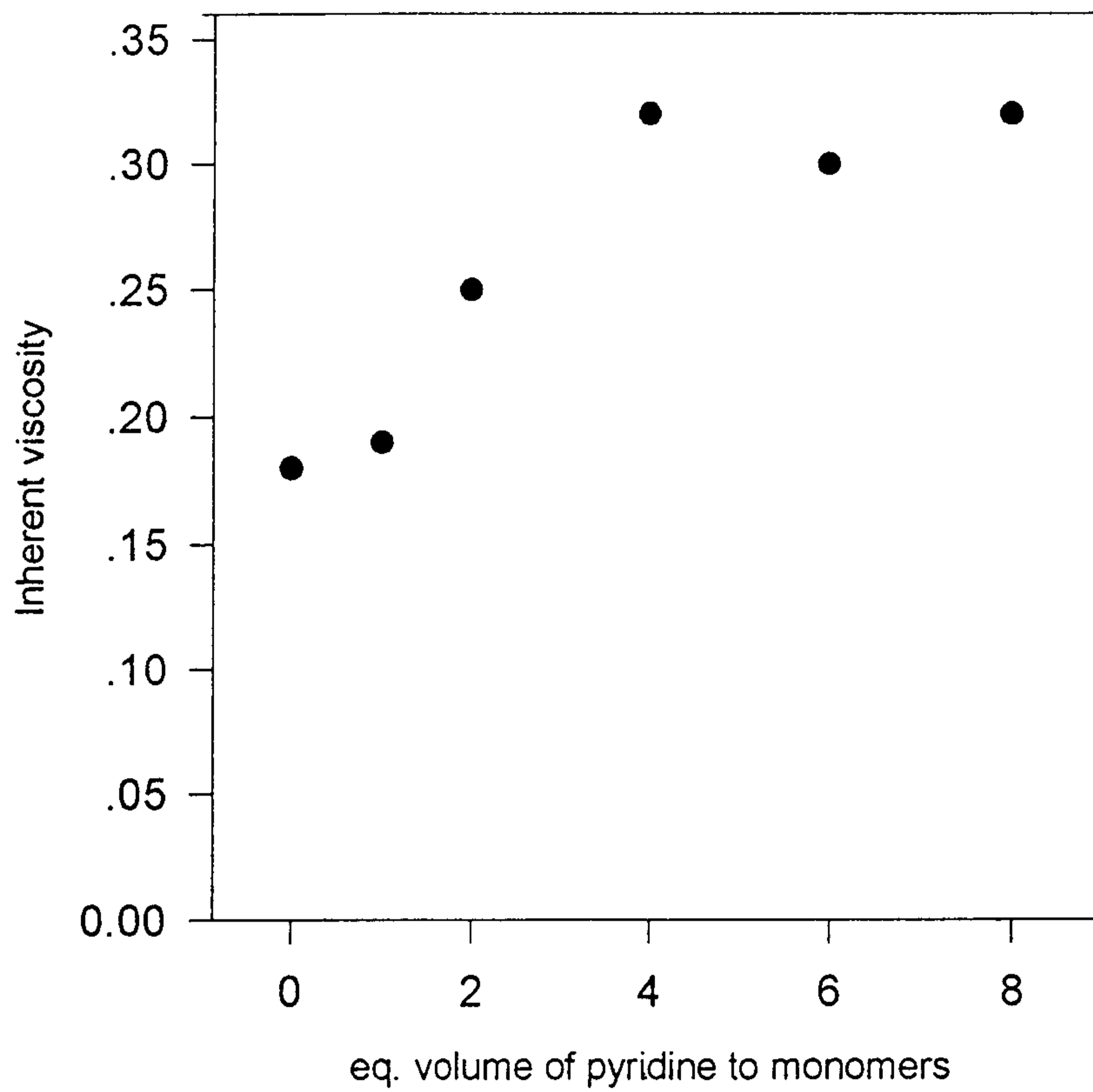


Fig. 7. The effect of pyridine on the polymerization

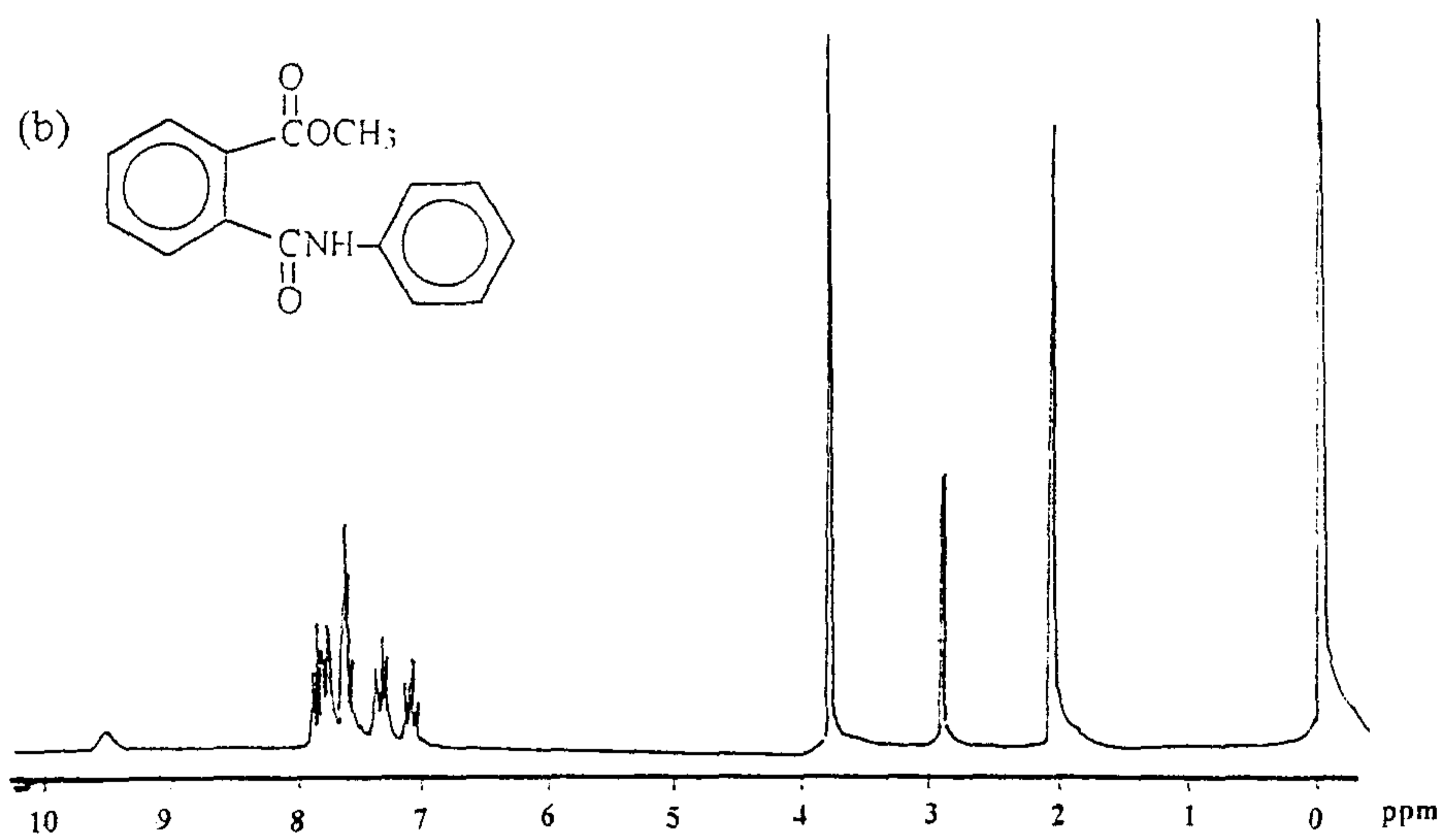
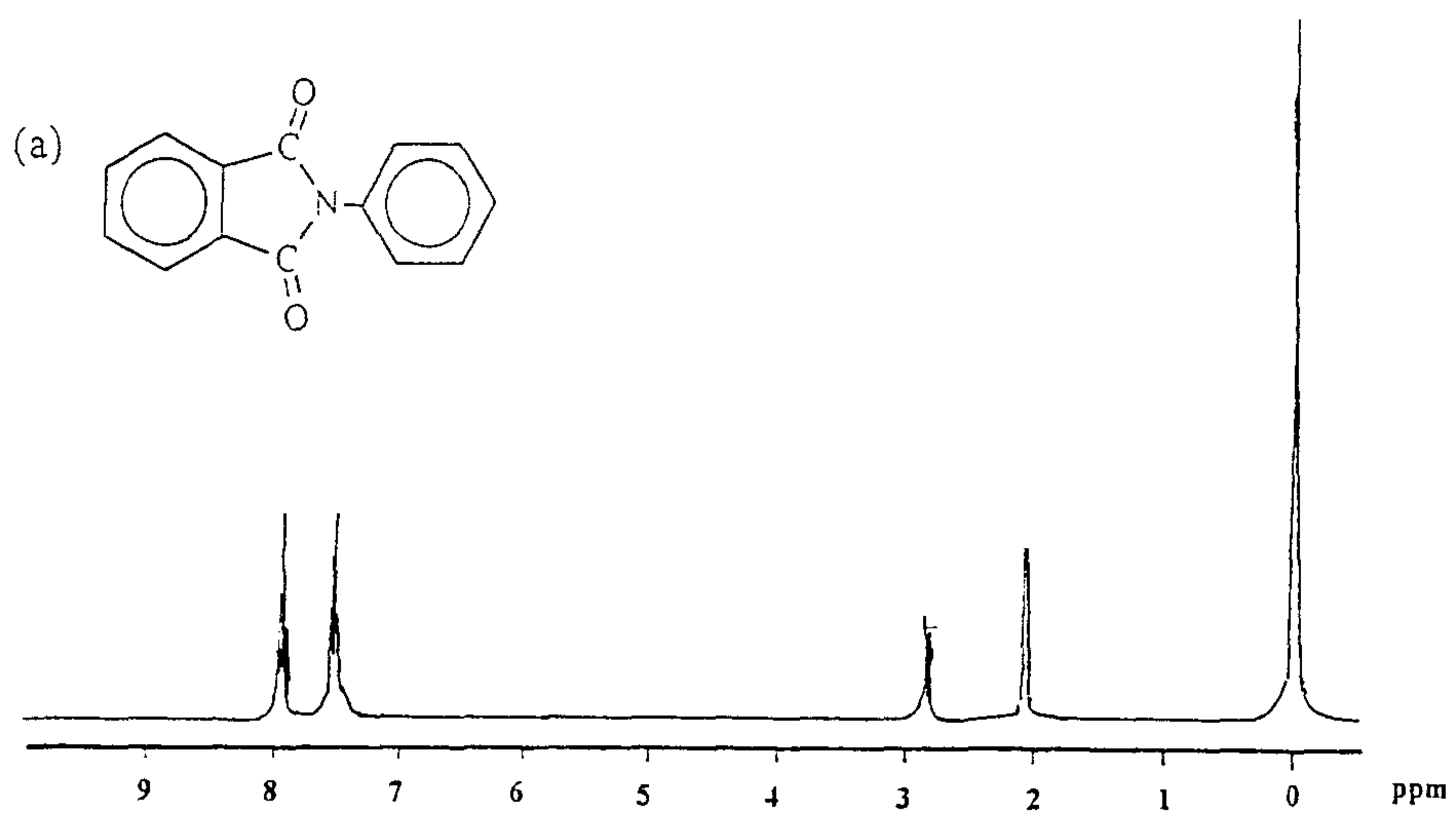


Fig. 8. ^1H NMR spectra of the model reaction product using POCl_3 or PhOPOCl_2 (a) and PhPOCl_2 (b)

여 백

제 3 부

가용성 파이공액 고분자 (2)

Part 3

Soluble π -Conjugated Polymers (2)

책임자 : 조 현 남

여 백

목 차

제1장 서론	99
제2장 실험	104
2-1. 사용기기	104
2-2. 재 료	104
2-3. 4,4'-Bis(hydroxymethyl)-1,6-heptadiyne(Ⅲ)의 합성	105
2-4. Dipropargyl-16-crown-5(Ⅳ)의 합성	105
2-5. 중 합 과 정	106
제3장 결과 및 고찰	107
3-1. 중합체 합성	107
3-2. 중합체 분석	107
3-3. 중합체 특성	112
제4장 결 론	119
참 고 문 헌	120

여 백

제 1 장 서 론

유기 합성 고분자가 전도성을 갖는다는 것은 1970년대 폴리아세틸렌 필름을 할로겐으로 도핑할 경우 1000S/cm 까지 나타낸다고 보고한후 전도성 고분자에 대한 연구는 매우 활발히 진행되어 왔으며 구리와 비슷한 전도도($>10^5$ S/cm) 를 갖는 폴리아세틸렌을 합성하기에 이르렀다. 그러나 이러한 폴리아세틸렌은 공기중에서 쉽게 산화가 일어나고 유기 용매나 열에 녹지 않는 다루기가 매우 까다로워 여러 우수한 전기 광학적 특성에도 불구하고 상업화 하는데 문제점으로 작용하여 왔다. 그래서 이를 개선하려는 연구가 진행되어 왔으며 현재도 수 많은 방법들이 제시되고 있다. 지금까지 연구가 가장 활발히 진행되어 왔던 대표적인 전도성 고분자중에서 특히 최근에 관심이 고조되고 있으며 실제로 응용가능성이 매우 큰것으로는 폴리아세틸렌계와 더불어 복소환 중합체인 폴리피롤, 폴리티오펜, 및 폴리아닐린등을 들 수 있다.

그러나 지금까지 알려진 이러한 파이 공액 고분자들은 앞서 언급한 바와같이 대부분이 불용불융의 고분자들로서 이들이 갖는 특이한 전기및 광 특성과 광범위한 응용가능성을 갖고 있음에도 불구하고 이러한 단점때문에 지금까지 상업화하는데 큰 문제점으로 되어 있다.

구체적으로 예를들면 기존의 파이 공액 고분자들로 대표되는 폴리아세틸렌, 폴리피롤, 폴리티오펜 및 폴리아닐린등은 1980년대부터

본격적으로 선진외국뿐만아니라 국내의 대학및 기업연구소에서도 활발히 연구가 진행되고있는 매우 유용한 고분자 신소재로서 이들고분자들이 이렇게 관심의 초점의 대상이된 이유로는 지금까지 무기및 금속화합물의 소재들보다 가볍고 성형가공이 우수할뿐만아니라 차세대 전기,전자소자로서 그 응용범위가 매우 폭넓게 전개될 것으로 기대되기 때문이다. 이러한 파이 공액 고분자들의 향후 응용가능한 분야로서 전지(بات데리), 전극재료, 전자파 차폐 및 발광 재료, 센서 및 기타 비선형 광학재료 같은 광전소자등을 들 수 있다. 이중에서 가장 먼저 응용하고자 한 분야는 전지로서 고분자 2차전지는 전도성 고분자의 응용에 있어서 가장 핵심적인 분야로 기존의 니켈/카드뮴 전지 및 납축전지에 비해 훨씬 가볍고 에너지 밀도가 높은 장점이 있다. 이미 1987년도에 일본의 브리지스톤사에서는 폴리아닐린으로부터 버턴형의 이차전지를 그리고 Varta사는 BASF와 공동으로 폴리피롤을 사용한 이차전지를, 일본의 Kanebo사에서는 1989년 폴리아센을 이용한 전지를 개발하여 소규모 생산 시판하고 있다. 한편 전지이외의 전도성 고분자의 응용분야에 대해서는 1차년도 보고서의 표2-2에 요약하였듯이 전기 전자의 모든분야에서 그 응용영역이 확대되고 있으며 앞으로도 이러한 추세는 계속될 것으로 보인다 (1-5) .

그러나 아직 본격적으로 실용화 시키기에는 해결해야될 여러 문제점이 나타나고있는데, 예를들어 대표적으로 폴리아세틸렌의 경우 전도도나 기타 전기전자특성이 매우 우수함에도 불구하고 열 및 대기 안정성, 용해성, 재현성등의 문제점으로 인하여 활용지 못하고 있다. 지금까지 많은 연구가 그래왔듯이 앞으로도 많은 연구는 이러한 문

제점을 해결하는 방향으로 진행되어야 할 것으로 생각된다. 그 방법으로서 새로운 중합방법 및 중합체의 개발이 무엇보다 절실히 요구되며 특히 가용성의 새로운 파이 공액 고분자의 개발은 상기의 많은 문제점을 해결할 수 있는 독창적인 방법이라 하겠다.

1차년도에서 보고한 폴리아세틸렌 주쇄에 구조상 평면을 갖는 나프탈렌기를 도입하여 전체적인 고분자 구조가 평면구조를 갖게하여 가용성 이면서도 내열성 및 전도성이 우수할 것으로 생각되었으나 실제로 단량체 제조의 어려움뿐 아니라 제조된 중합체가 기대했던 것만큼 내열성이나 전도성 면에서 우수하지 못하여 본 연구에서는 기능성을 갖으면서 유기용매에 가용성인 폴리아세틸렌계 중합체연구로 전환하게 되었다.

즉, 본 연구에서는 새로운 단량체로서 크라운 에테르기가 도입된 디아세틸렌 유도체를 설계 및 합성하고 이를 메타세시스 고리화 중합방법을 통하여 폴리아세틸렌계 중합체를 합성하고 중합체의 구조분석, 여러가지 물성 및 산화환원반응을 통하여 전기특성을 연구하고자 하였다.

지금까지의 크라운 에테르기가 도입된 중합체의 연구는 주로 아래에서 요약하였듯이 유연성 있는 고분자인 폴리스티렌이나 폴리아크릴계 고분자의 주쇄에 도입되어 크로마토그래피용 이온선택재료나 상전이 촉매로 사용되어 왔으나(6-10) 최근들어서 금속이온이나 거대분자들의 분자인식에 관한 연구가 활기를 띠면서(11-12) 폴리피롤이나 폴리티오펜과 같은 전도성 고분자들에 크라운 에테르기를 도입하여 선택적인 이온전극으로나 센서재료로의 응용연구 (13-16)가 모색

Crown Ether Polymers

1. Flexible Vinyl Polymers :

Polystyrene: *JACS*, 106, 861, 1984

Polyacrylate: *Macromol. Chem.*, 182, 1579, 1981

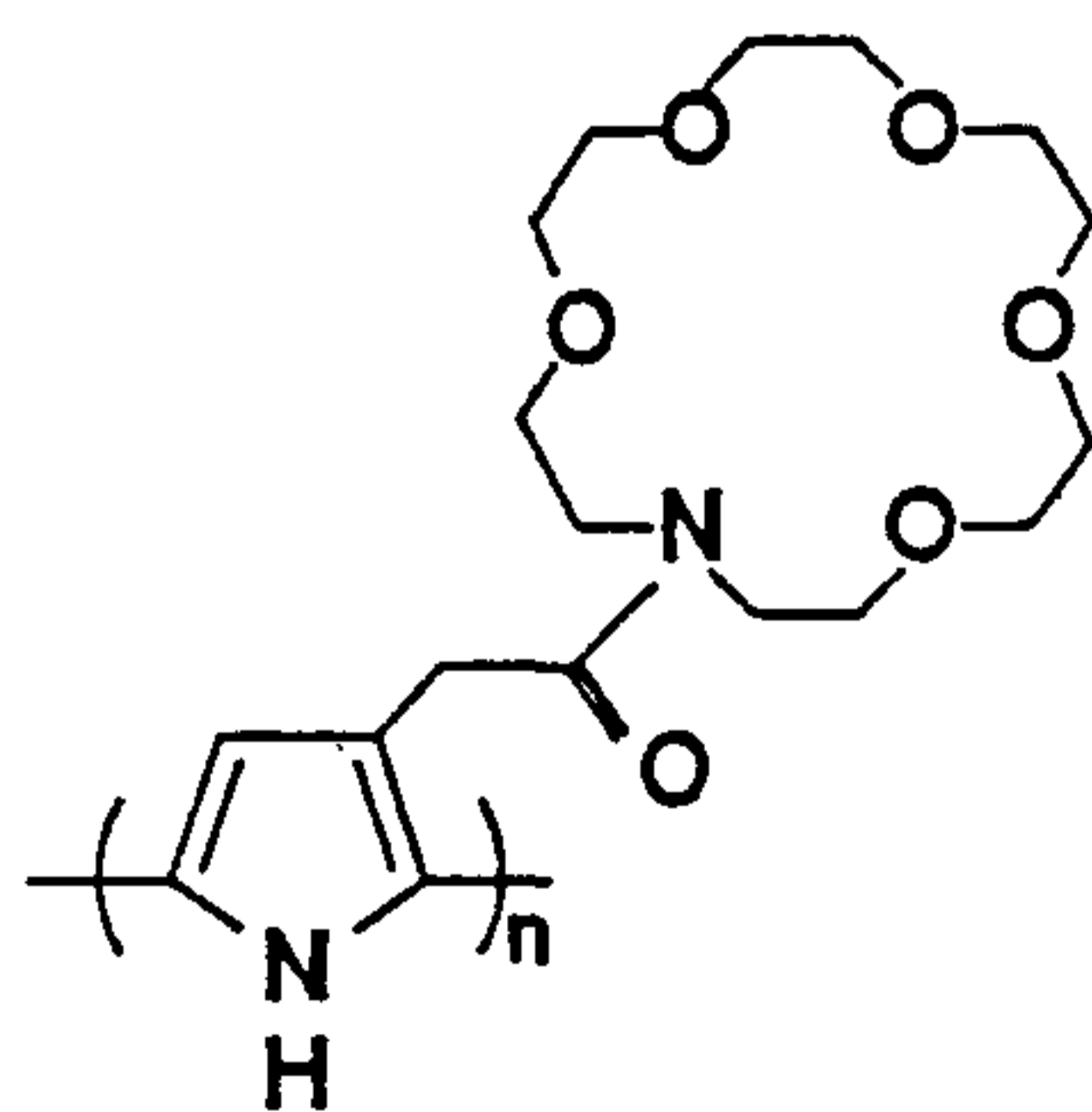
- a) Ion Selective Materials for Chromatography
- b) Phase-Transfer Catalyst

2. Conducting Polymers :

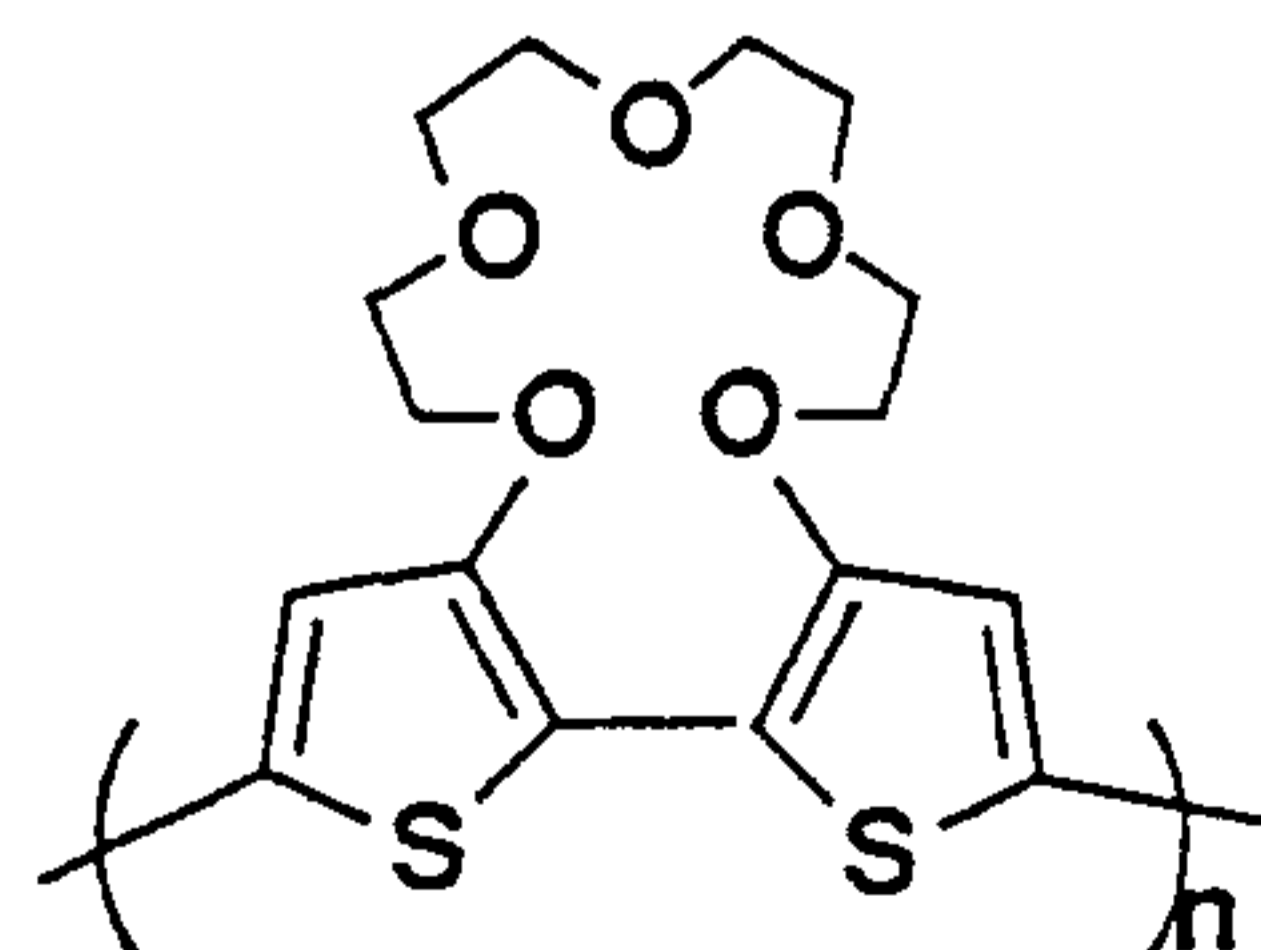
Sub-PPy : Youssoufi et.al., *J.C.S. Chem. Commun*, 1150, 1993

Sub-PThS : wager et. al, *JACS*. 115, 12214, 1993

- a) Ion Selective Electrodes
- b) Sensory Materials
- c) Iono Chromic Activity



Sub-PPy



Sub-PTh

되고 있다. 또한 이들 물질들은 전기화학적으로 산화-환원 반응이 쉽게 되어 전도도에 따른 이온 결합능력 및 화학적 저항성이 다르게 나타남으로서 모듈레이션이나 스위칭에 응용이 가능하리라고 생각된다. 그리고 이온 종류에 따라 색상이 변하는 이온 변색성 고분자(17)에 대한 연구와 폴리아세틸렌계 고분자(18)도 보고되고 있다.

따라서 본 연구도 새로운 폴리아세틸렌계 전도성 고분자에 크라운 에테르기를 도입하여 금속이온 결합능력, 이온 변색성, 분자인식 능력등에 관하여 심도있게 연구하게 되었다.

제 2 장 실 험

2-1. 사용기기

본 연구에 사용된 기기로서는 단량체 및 제조된 고분자의 구조 분석을 위하여 핵자기공명 분광기로는 (^1H - 및 ^{13}C -NMR) Bruker AM-300를 이용 내부 표준시료로서 Tetramethylsilane(TMS)을 사용하여 ppm단위로 기록하였고 적외선 (IR) 스펙트럼은 KBr 펠렛으로하여 Bomem MB-100분광기를 이용하여 분석하였다. 자외선 스펙트럼 (UV-Vis)은 모델 Shimadzu UV-3100S 분광기를 사용하였으며 고분자의 분자량 및 분자량 분포를 측정하기 위하여 THF 를 용매로 하고 폴리스티렌을 기준 물질로 삼아 Waters GPC-150C 기기를 이용하였다. 원소분석은 Carlo Erba EA 1108 원소분석기기를 그리고 열분석은 질소 분위기하에서 분당 10°C 의 속도로 승온하면서 Dupont TGA 9900 을 사용하였다. 고분자의 전기전도성을 측정하기위하여 사단자법을 이용하고 기기로는 Ando AG-4303 LCR meter를 사용하였으며 산화 환원반응을 살펴보기하여 Cyclic Voltamogram을Hokuto Denko HA-301 Potentiostat / Galvanostat 기기를 사용하여 측정하였다.

2-2. 재 료

실험에 사용한 주요 시약으로서는 금속 촉매로서 텅그스텐 및 몰리브덴염클로라이드는 순도 99.9% 이상의 Aldrich 화학회사 제품을 정제없이 그대로 사용하였으며 조촉매로 사용한 Ethylaluminum dichloride 및 Tetrabutyltin도 같은 회사 제품을 그대로 사용하였다.

기타, 중합에 사용된 용매나 반응시약들은 일반적인 방법(19)을 사용하여 정제하였다. 한편, Scheme1에 나타낸 바와 같이 반응의 초기물질인 Diethyldipropargyl malonate(DEDPM, II)은 문헌의 방법대로(20) Diethyl malonate 와 Propargyl bromide으로부터 합성하여 사용하였다.

2-3. 4,4'-Bis(hydroxymethyl)-1,6-heptadiyne(III)의 합성

Scheme1에서 보는 바와같이 출발물질인 Diethyldipropargyl malonate(II, 33.0g, 0.14mol)를 80ml의 에틸에테르에 녹인후 이를 얼음물 욕조에 LiAlH₄(8.83g, 0.22mol)가 300ml의 에틸에테르에 서스펜션된 용액에 서서히 첨가한다. 첨가후 반응온도를 상온으로 올리고 24시간동안 교반하였다. 이 반응물을 다시 얼음물 욕조에 냉각시킨후 조심스럽게 0.1노르말 염산용액으로 중화 시키고 이를 거른다. 걸러진 용액을 무수 황산마그네슘으로 건조 시키고 용매를 날리면 흰색의 고체가 형성되는데 이를 에틸에테르로 재결정 하면 18.3g (수율: 86%)의 순수한 흰색의 고체가 얻어진다. mp 80-81°C: ¹H-NMR (CDCl₃) : δ(ppm) 3.69(s, 4H, OCH₂), 2.55 (s, 2H, OH), 2.34 (d, 4H, CH₂), 2.01 (t, 2H, ≡CH); ¹³C NMR δ 80.1 (-C≡), 71.0 (≡CH), 66.3 (OCH₂), 42.0 (C_{quat}), 21.6 (CH₂C≡). Anal. Calcd for C₉H₁₂O₂: C, 71.03; H, 7.95. Found: C, 71.01; H, 7.99.

2-4. Dipropargyl-16-crown-5(IV)의 합성

15ml의 THF에 용해된 4,4'-Bis(hydroxymethyl)-1,6-heptadiyne

(III, 7.6g, 50mmol)과 1,2-bis(2-bromomethoxy)ethane (16g, 50mmol)의 혼합물을 tetrabutylammonium hydrogen sulfate 0.2g이 함유된 250ml의 헥산과 50wt%의 수산화 나트륨(16g, 0.4mol) 수용액에 상온에서 서서히 첨가한다. 이 반응물을 상온에서 12시간동안 교반시킨후 1시간 동안 환류시키고 유기층을 분리하여 무수 황산 마그네슘으로 건조시킨다. 이 용액을 거른후 유기용매를 날리면 점성있는 액체가 얻어지는데 이는 쉽게 차가운 헥산에서 결정화되어 순수한 3.8g의 (수율: 24%) 흰색 고체가 된다. mp 58~59°C: ^1H NMR δ 3.60 (m, 16H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.49 (s, 4H, OCH_2), 2.34 (d, 4H, CH_2), 1.94 (t, 2H, $\equiv\text{CH}$); ^{13}C NMR δ 80.8 ($-\text{C}\equiv$), 71.8 ($\equiv\text{CH}$), 70.3~70.7 (OCH_2), 41.7 (C_{quat}), 21.5 ($\text{CH}_2\text{C}\equiv$). Anal. Calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_5$: C, 65.81; H, 8.39. Found: C, 65.70; H, 8.42.

2-5. 중합 과정

촉매제조 및 중합은 완전히 질소로 치환된 분위기하에서 수행하였으며 금속촉매 및 조촉매는 사용하기전 중합용매에 0.2몰용액으로 녹여 사용하였다. 중합과정은 용매와 촉매용액을 20 ml 앰플에 넣고 30°C에서 15분간 잘 흔들어 준후 여기에 단량체를 주입하여 온도 60 °C에서 24시간 반응 시켰다. 소량의 메탄올을 첨가하여 반응을 종결시킨후 반응물을 클로르포름에 희석시켜 과량의 메탄올에 서서히 부으면 갈색의 고체가 침전된다. 고체를 거른후 40 °C에서 진공오븐에 넣어 충분히 건조시킨후 무게를 달아 수율을 계산한다.

제 3 장 결과 및 고찰

3-1. 중합체의 합성

Scheme1에서 보는바와 같이 새롭게 합성한 단량체인 Dipropargyl-16-crown-5(IV)을 여러 금속촉매 시스템을 사용하여 고리화중합을 행하였다. 이러한 반응은 1차년도에서 보고한 바와 같이 전형적인 메타세시스 중합방법으로서 중합체에 이중결합을 갖는 고분자를 제조하는데 이용되어 왔다. Table1에 상기 단량체를 여러 조건하에서 중합한 결과를 요약하였다. 여기서 볼 수 있듯이 일반적으로 중합수율은 85%이상으로 높았으며 Dioxane보다 Chlorobenzene-용액에서 보다 우수한 촉매활성을 나타내었고 제조된 중합체의 수 평균 분자량 및 분자량 분포는 각각 $1.3-2.2 \times 10^4$ 및 2.7-3.6이었다. 이렇게 얻은 중합체는 Chloroform이나 THF와 같은 유기용매에 뛰어난 용해성을 보여주었으며 따라서 쉽게 유리기판이나 ITO상에서 스펀코팅되어 붉은 색의 박막을 제조 할 수 있었다.

3-2. 중합체의 분석

제조된 중합체의 구조분석을 IR, NMR 및 UV-Vis 스펙트럼을 이용하여 행하였다. Figure1의 IR스펙트럼에서 단량체에서 나타났던 탄소-수소 및 탄소-탄소 3중결합의 Streching band가 각각 3261cm^{-1} 및 2112cm^{-1} 에서 보였으나 중합체에서는 이들 피크는 사라지는 대신 1634cm^{-1} 에서 새로운 피크가 생겨 중합이 이루어지면서 이중결합이 형성되었다는 것을 알 수있었다. 또한 Figure2의 ^1H -

Scheme 1

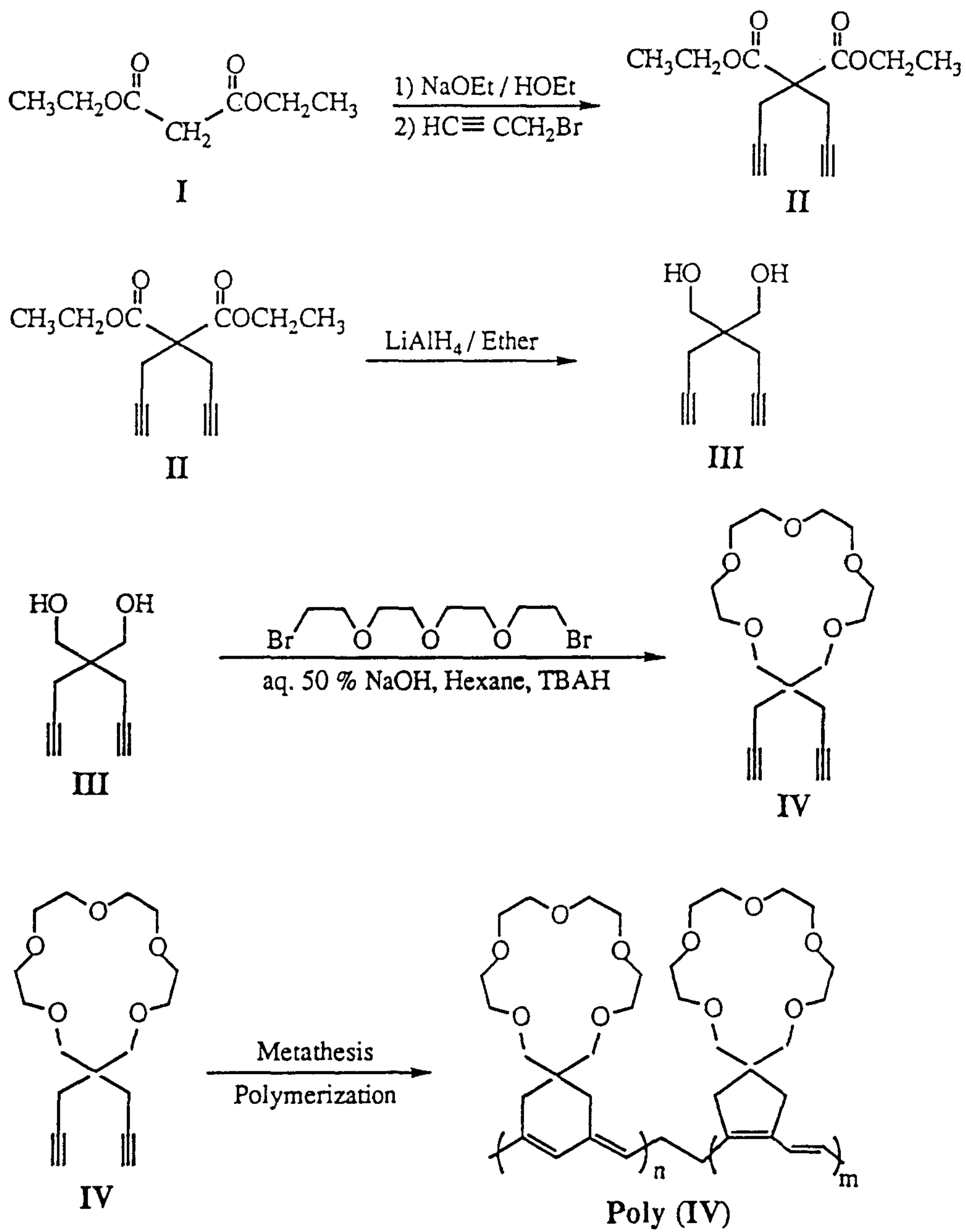


Table 1. Polymerization of the Monomer with Various Transition Metal Catalysts^a

Expt. No.	Catalyst System (mole ratio)	Solvent	Polym. Yield ^b (%)	\bar{M}_n ($\times 10^{-3}$) ^c	\bar{M}_w \bar{M}_n
1	MoCl ₅	Chlorobenzene	94	22.2	3.6
2	MoCl ₅	Dioxane	87	16.5	3.1
3	MoCl ₅ /EtAlCl ₂ (1:4)	Chlorobenzene	93	21.6	3.3
4	MoCl ₅ /EtAlCl ₂ (1:4)	Dioxane	85	18.4	2.7
5	MoCl ₅ /(n-Bu) ₄ Sn (1:4)	Chlorobenzene	91	19.1	3.6
6 ^b	MoCl ₅ /(n-Bu) ₄ Sn (1:4)	Dioxane	87	13.4	3.2

a : Polymerization was carried out at 60°C for 24h. Initial monomer concentration and monomer to catalyst mole ratio were 0.25 and 50, respectively.

b : Hexane-insoluble polymer. c : Values were obtained by GPC analysis with polystyrene standards calibration.

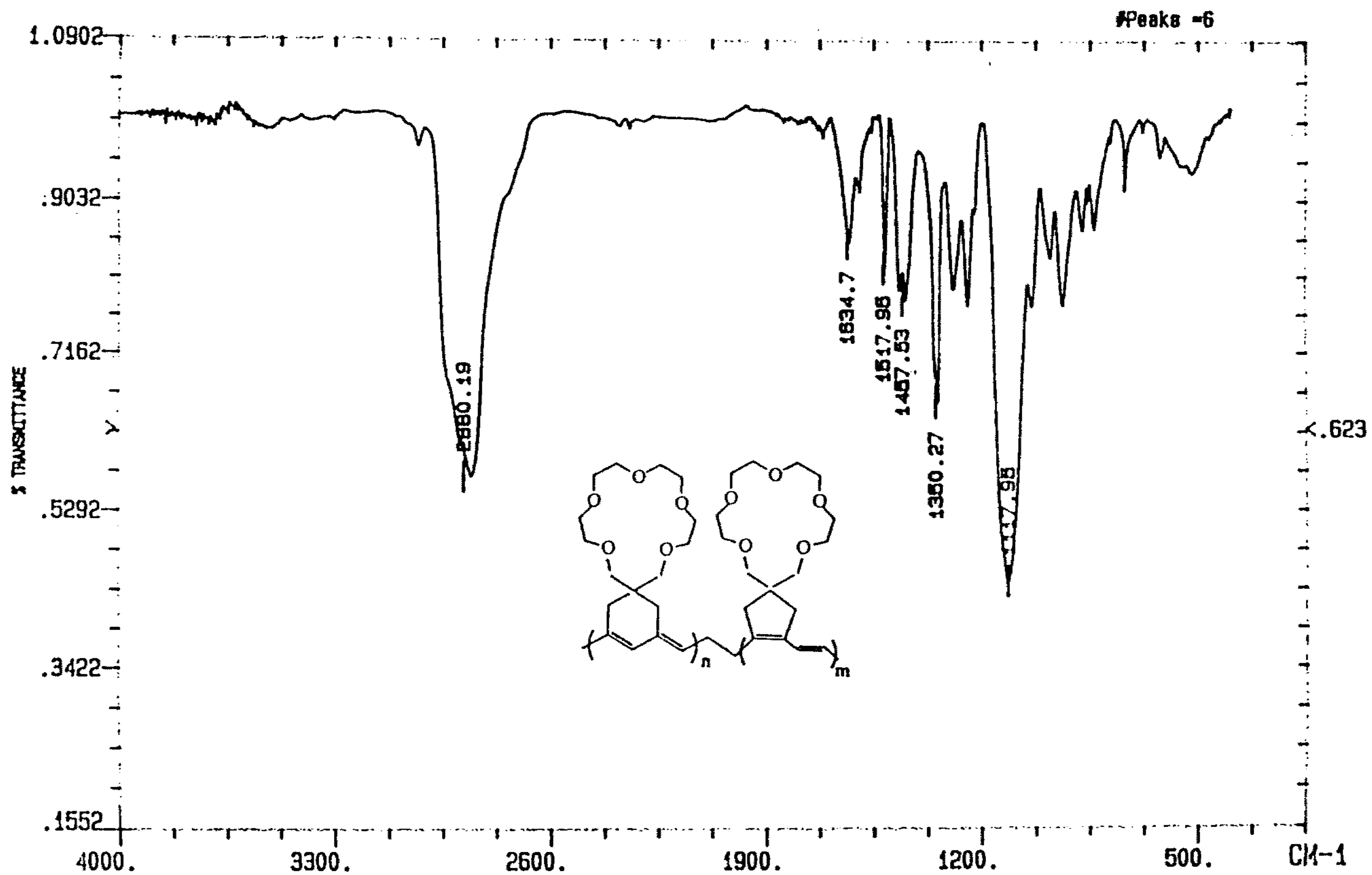


Fig.1 IR Spectrum of the Polymer

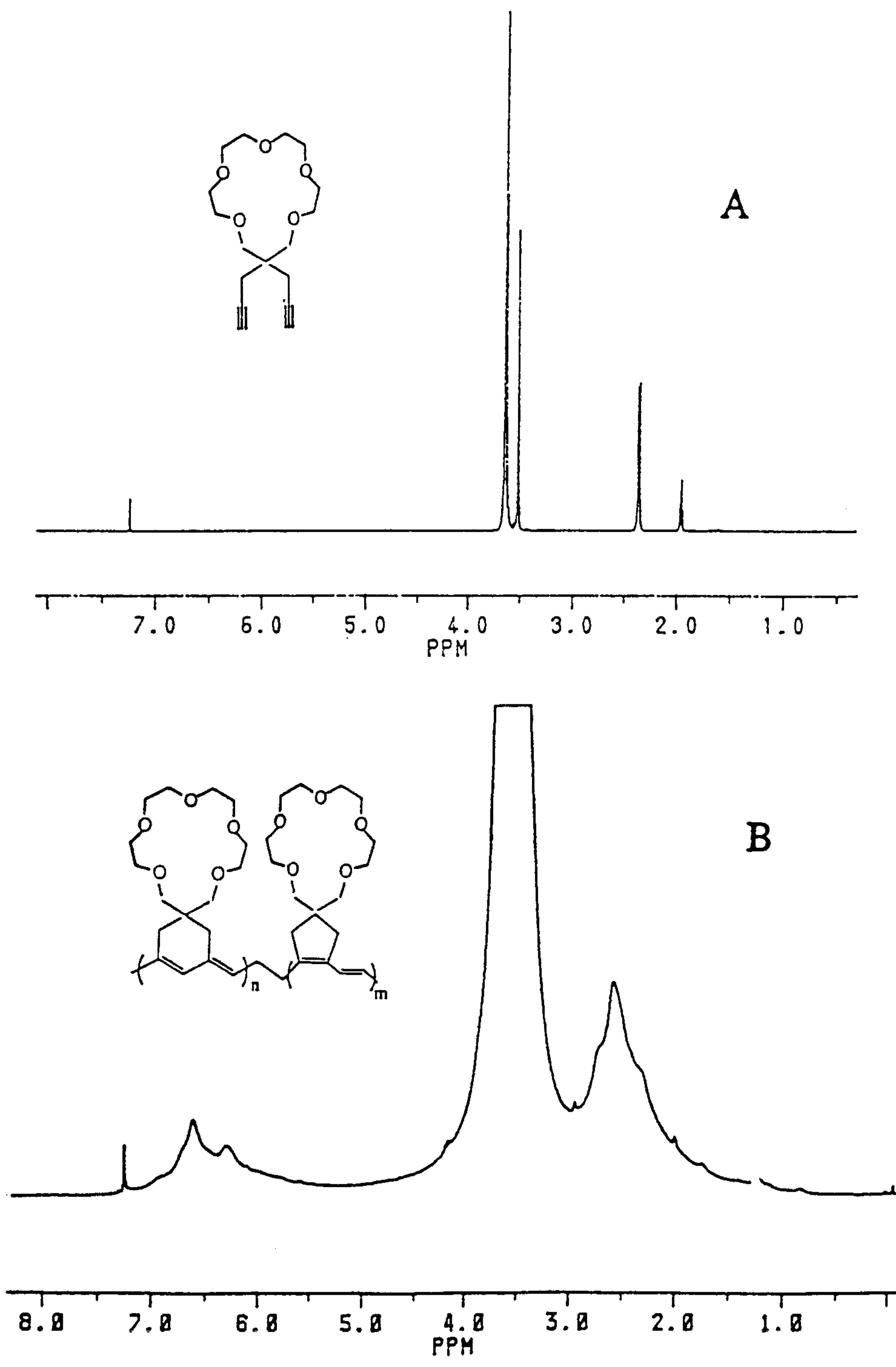


Fig.2 ¹H-NMR Spectrum of the Monomer (A) and the Polymer (B) in CDCl₃

NMR스펙트럼에서 볼 수 있듯이 단량체에서는 특성피크인 아세틸렌의 수소 피크가 1.94 ppm에서 나타나고 있으나 중합체에서는 이 피크가 없어진 대신 이중결합의 수소 피크가 6.0~7.0ppm에서 나타나고 있다. ^{13}C -NMR스펙트럼(Figure3)도 중합체가 고리화되어 공액 이중결합이 생성되었음을 보였는데 단량체의 아세틸렌기 탄소 피크가 71.8 및 80.8 ppm에서 나타나던것이 중합체에서는 없어지는 대신 이중결합의 탄소피크들이 120~140ppm에서 나옴을 확인하였다. 상기의 용해도와 함께 생각할 때 이는 중합체가 고리화되어 이중결합을 갖고 있다는 것을 의미한다. 한편 눈여겨 볼 것이 44.5 및 45.5 ppm에서 나오는 주요 피크는 문헌상(21)의 그것들과 비교하여 볼때 각각 고리화된 중합체가 5각형 및 6각형구조를 갖고 있다는 것을 의미하는데 그 비율로 보아서 약 65% 정도가 5각형으로 구성되었음을 볼 수 있다. Figure4의 UV-Vis 스펙트럼에서 확실히 볼 수 있듯이 중합체가 공액 이중결합으로 이루어져 있다는 증거가 350~640 nm ($\lambda_{\text{max}} = \text{ca.}494\text{nm}$)의 $\pi \rightarrow \pi^*$ 전이에서도 확인 할 수 있었다. 이상과 같은 용해성 및 분석자료로 부터 중합체의 구조는 Scheme1에서 나타낸바와 같이 공액 이중결합을 갖는 5각형 및 6각형의 고리화된 형태를 갖는 것으로 생각되어진다.

3-3. 중합체의 특성

이미 서론에서도 언급하였듯이 본 연구에서 제조된 중합체들도 크라운 에테르기가 있기 때문에 알칼리 금속이온과의 결합 능력이 있을 것으로 판단되어 문헌상에 나타난 방법(22)으로 Li^+ , Na^+ , 및 K^+

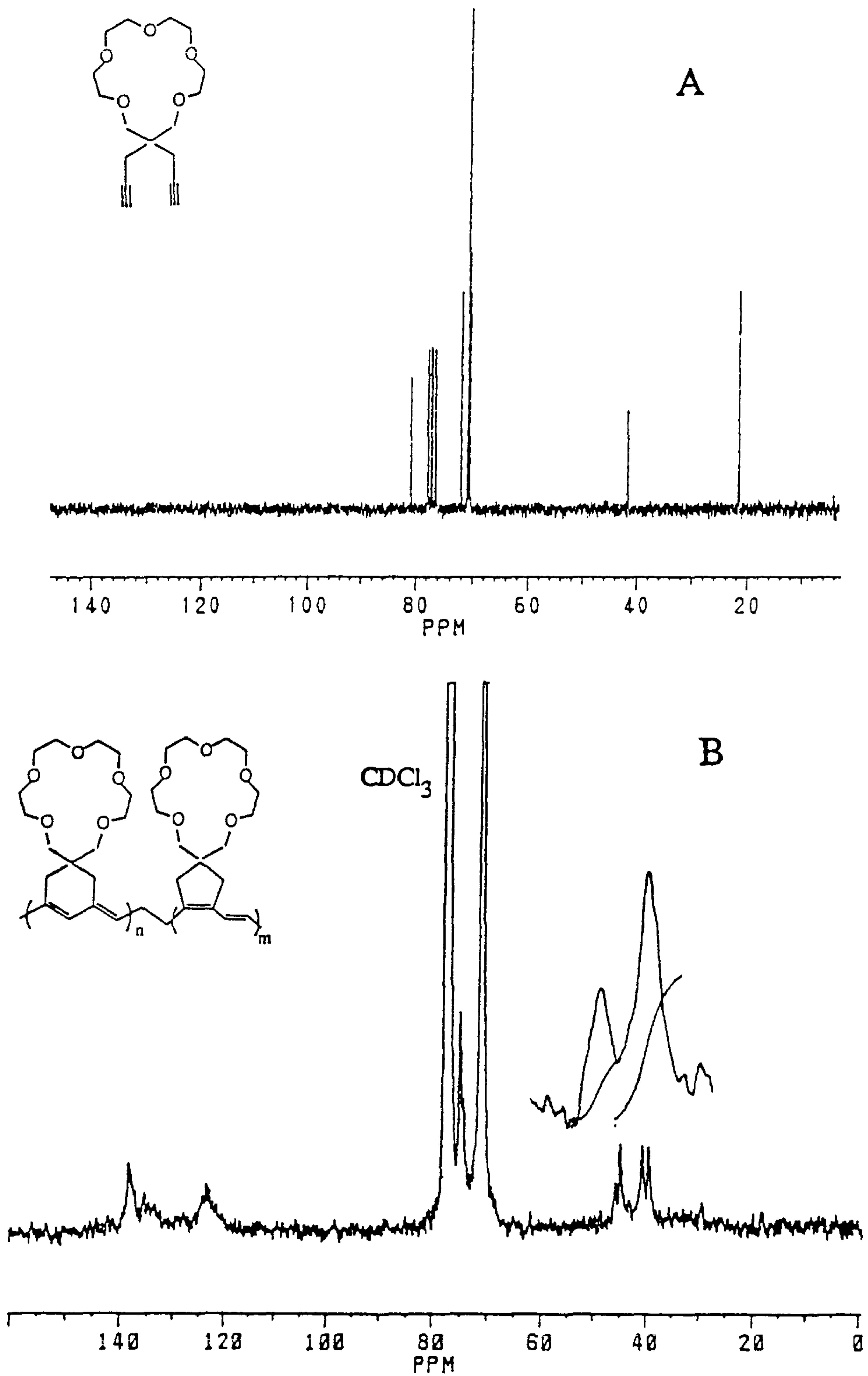


Fig.3 ^{13}C -NMR Spectrum of the Monomer (A) and the Polymer (B) in CDCl_3

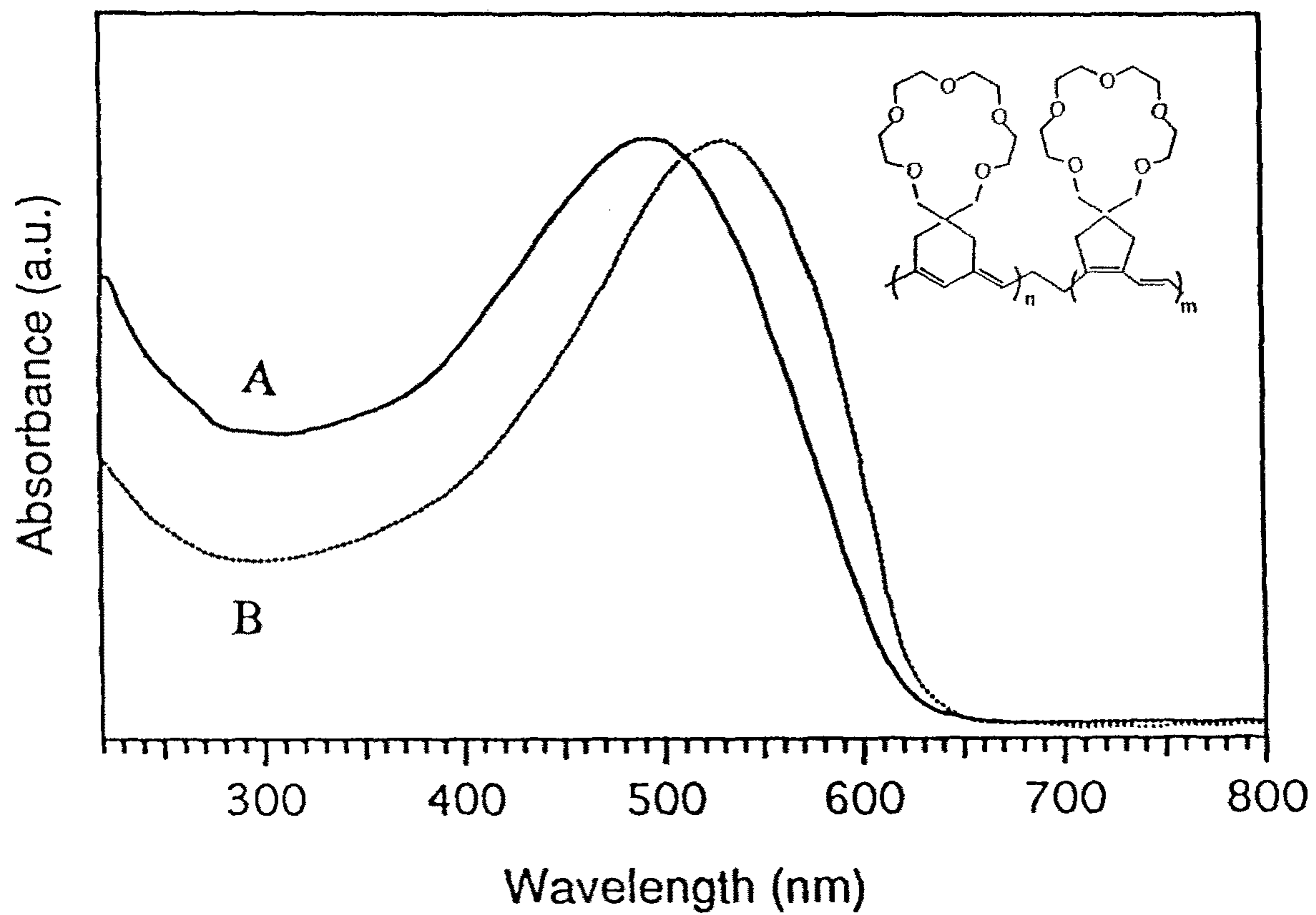


Fig.4 UV-Visible Spectra of the Polymer (A) and, the Polymer / 0.1M NaClO₄ (B) in Acetonitrile.

에 대한 결합 능력을 연구 하였다. 그 결과를 Table2에 나타내었는데 단량체 및 중합체들이 함께 상당한 금속이온 결합 능력을 갖고 있음이 판명 되었다. 그 선택성은 $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Li}^+$ 의 순으로 나타났다. 한편 이들 중합체의 이온 변색성 효과를 실험하기 위하여 아세토니트릴 용액에서 금속이온의 유무에 따라 자외선 스펙트럼을 조사하였다. 그 결과 금속 이온이 없을 때보다 상기의 금속이온이 있을 때 λ_{max} 값이 붉은 쪽으로 이동하는 것이 관찰 되었는데 특히 Na^+ 이온 용액에서 약 40nm의 이동이 있었다. 이는 중합체의 크라운 에테르기와 상기 이온들이 결합하면서 주쇄의 공액이중결합이 보다 평면화되는 즉, 구조상의 변형이 있음을 암시하는 결과(23)로 여겨진다. 이에 대한 결과를 각각 Table3 및 Figure4에 나타내었다. 또한 아세토니트릴 용액에서의 중합체 용해도는 LiClO_4 , NaClO_4 , 및 KSCN과 같은 금속염의 첨가에 의하여 증가되는 것을 알 수 있는데 이는 문헌상에 발표된 폴리티오펜(24)의 경우와 유사한 경향이다. 중합체의 열분석 및 전기 전도도 측정에 의하면 각각 TGA상에서 210°C 까지 안정하고 I_2 도핑 시 약 10^{-3} S/cm 의 전도도로서 보통의 치환된 아세틸렌 중합체의 값과 유사한 수치를 나타냈다. 중합체의 산화환원 특성을 조사하기 위하여 1cm^2 의 면적을 갖는 백금전극에 공중합체를 코팅한 후 Cyclic Voltamogram실험 (Figure5)을 수용액상에서 전해질로 0.1M의 lithium perchlorate를 사용하여 50mV/sec의 속도로 행하였다. 1.0 ~ 1.4V영역에서 실험한 결과 중합체는 산화환원전위가 각각 0.3 및 -0.2V를 나타내는 뚜렷하지 않지만 가역적인 Redox과정을 갖는 것으로 판명되었다.

Table 2. Extraction of the alkali metals by monomer and polymer^a

Sample	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺
Monomer	4.9	19.9	14.8
Polymer	6.1	21.0	17.5

a : % extraction = $(1 - C / C_0) \times 100$ normalized to 100mg of the samples, where C and C₀ are concentration in solution after and before extraction, respectively.

Table 3. Ionochromic Response of Polymer^a

Sample	λ_{\max} (nm)	$\Delta \lambda_{\max}$ (nm)		
		Li ⁺	Na ⁺	K ⁺
Polymer	494	28	40	32

a: Ionochromic effects were measured in 0.1M metal salt solutions in acetonitrile by UV-visible spectroscopy

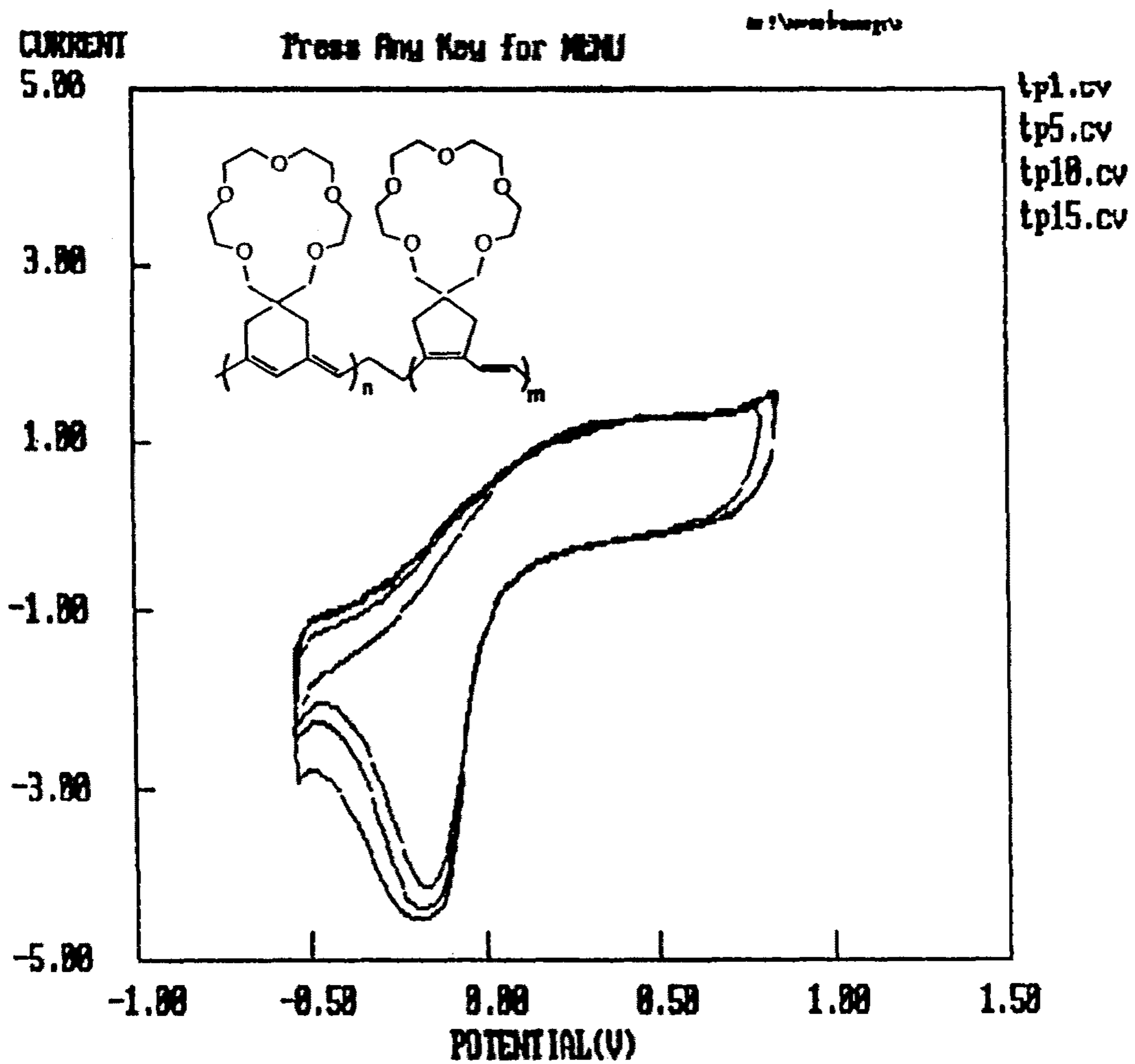


Fig.5. Cyclic Voltammogram of the Polymer in 0.1M LiClO4 /H2O

제 4 장 결 론

새로운 단량체인 Dipropargyl-16-crown-5을 여러 금속촉매 시스템을 사용하여 메타세시스 고리화중합을 행하였다. 제조된 크라운 에테르 함유 중합체는 Chloroform이나 THF와 같은 일반적인 유기용매에 뛰어난 용해성을 나타내었다. 이들은 수 평균 분자량 및 분자량 분포가 각각 $1.3-2.2 \times 10^4$ 및 2.7-3.6을 갖는 중합체들로서 용액 캐스팅이나 스펀코팅에 의하여 박막화가 가능하였다. 용해성 및 기기 분석자료로부터 중합체의 구조는 공액 이중결합을 갖는 5각형 및 6각형의 고리화된 형태를 함께 갖는 것으로 생각되며 높은 금속이온 결합특성 및 이온 변색효과를 나타내었다. 그 선택성은 $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Li}^+$ 의 순으로 나타났으며 금속 이온이 없을 때보다 상기의 금속이온이 있을 때 λ_{max} 값이 붉은 쪽으로 이동하는 것이 관찰 되었는데 특히 Na^+ 이온 용액에서 약 40nm의 이동이 있었다.

본 연구결과는 "Polymer Bulletin" vol36, pp391-398 (1996)에 "Synthesis and Properties of Poly(dipropargyl-16-crown-5)"라는 제목으로 게재되었다.

제 5 장 참 고 문 헌

1. Shirakawa H, Louis E.J, MacDiarmid A.G, Chiang C.K, and Heeger A.J., J. Chem. Soc. Chem. Commun., 578 (1977)
2. Chien J.C.W "Polyacetylene" Academic Press New York (1984)
3. Skotheim T.A " Handbook of Conducting" Polymers Marcel Dekker New York Vol. 1 & 2 (1986)
4. Patil A.O, Heeger A.J, and Wudl F Chem Rev 88: 183, (1988)
5. Miller J.S Adv Mater 5: 671,(1993)
6. Anelli PL, Czech B, Montanari F, Quici S (1984) J Am Chem Soc 106: 861
7. Gotoh Y, Kohno Y, Fukuda W, Tomoi M (1994) J Polym Sci Polym Chem Ed 32: 1543
8. Kimura K, Maeda T, Shono T (1981) Makromol Chem 182: 1579
9. Shirai M, Ueda A, Tanaka M (1985) Makromol Chem 186: 493
10. Hashimoto H, Kakuchi T, Haba O, Yakota K (1992) Macromolecules 25: 1828

11. Swager TM, Marsella MJ (1994) *Adv Mater* 6: 595
12. Harada A (1993) *Polymer News* 18: 358
13. Yousoufi HK, Hmyene M, Garnier F, Delabouglise D (1993)
J Chem Soc Chem Commun 1550
14. Collin JP, Sauvage JP (1987) *J Chem Soc Chem Commun*
1075
15. Sable E, Handel E, L'Her M (1991) *Electrochim Acta* 36: 15
16. Bäuerle P, Scheib S (1993) *Adv. Mater* 5: 848
17. Marsella MJ, Swager TM (1993) *J Am Chem Soc* 115: 12214
18. Kakuchi T, Kamimura H, Matsunami S, Yokota K, Tsuda K
(1995) *Macromolecules* 28: 658
19. Perrin DD, Armarego WLF (1988) *Purification of Laboratory
Chemicals* 3rd ed. Pergamon Press Oxford
20. Eglinton G, Galbraith AR (1959) *J. Chem. Soc* 889
21. Fox HH, Wolf MO, O'Dell R, Lin BL, Schrock RR, Wrighton MS (1994) *J
Am Chem Soc* 116: 2827
22. Dunjic B, Favre-Réguillon A, Duclaux O, Lemaire M (1994)
Adv. Mater 5: 848
23. McCullough RD, Williams SP (1993) *J Am Chem Soc*
115:11608
24. McCullough RD, Williams SP, Jayaraman M (1994)
PolymPrepr (Am Chem Soc Div Polym Chem) 35(1): 190

여 백

제 4 부

PEG로 개질된 폴리우레탄 표면의 혈소판
점착과 활성화 : Cytoplasmic Calcium 측정

Part 4

Platelet Adhesion and Activation on
PEG Modified Polyurethane Surfaces :
Cytoplasmic Calcium Measurement

책임자 : 박 기 동

여 백

목 차

제1장 서 론	127
제2장 실험	129
제1절 시약 및 재료	129
제2절 실험방법	130
제3절 분석	135
제3장 결과 및 고찰	137
제1절 술폰산화 PEO	137
제2절 PU의 표면 개질	139
제3절 Cytoplasimic calcium level의 측정	141
제4절 In Uitro 혈소판 점착실험	143
제4장 결 론	146
제5장 참 고 문 헌	148

여 백

PEG로 개질된 폴리우레탄 표면의 혈소판 점착과 활성화 ; cytoplasmic calcium 측정

제 1 장 서 론

폴리우레탄(PU)은 기계적성질이 우수하고 적당한 항혈전성을 가지기 때문에 혈액과 접하는 여러 의료용 device에 광범위하게 사용되고 있다(1,2). 그러나 폴리우레탄 고유의 혈전성은 여러가지 문제가 있기 때문에 의료용의 device에의 다양한 적용은 아직 문제가 있다. 고분자 표면의 혈액 적합성 개선을 위한 끊임없는 연구가 수행되고 있지만 그 결과는 아직 만족스럽지 못한 실정이다(3~5). 이러한 결과는 부분적으로 표면의 특성과 표면 때문에 유도된 혈전 사이의 관계에 의해 야기된 것이지만 아직 완전히 밝혀 지지는 않았다(6~8). 고분자 표면에서 표면의 영향으로 인한 혈소판의 활성화를 막는 것은 항응혈성 고분자 표면 제조의 design에 가장 결정적인 단계이다. 혈소판의 활성화는 여러 가지의 상호작용을 수반하게 되고 결과적으로 혈전 형성을 일으키게 한다. 혈소판의 활성화는 thrombin이나 collagen에 의해 자극을 받고 cytoplasmic calcium free level의 상승에 의해 조정될 수 있다는 것은 이미 알려져 있는 사실이다(ref). 폴리우레탄 표면의 혈액적합성을 개선시키기 위한 많은 연구가 이루어지고 있고 PEG와 같은 친수성 기를 표면에 그래프트 시킴으로써 표면을 개질하는 연구가 그 중에 포함된다. 지나 연구에서 술폰산화된 PEO가 그래프트된 PU (PU- PEG-SO₃)가 유연성기를 가지는 PEG 사슬과 음이

온성을 띠는 술폰산 기(SO₃)의 공동 효과에 기인하여 *in vitro* 및 *ex vivo* 혈액적합성 그리고 *in vivo* 생체 안정성 및 항칼슘화가 개선되었음을 보였다. 본 연구에서는 고분자 표면과 혈소판 활성화 정도를 평가하기 위하여 개질된 PU 표면에 점착된 혈소판의 intracellular calcium level과 혈소판의 수를 조사하였다. 말단에 -OH, -NH₂, -SO₃와 같이 여러 관능기를 갖는 PEG chain (m.wt. 1,000)을 이용하여 PU 표면을 개질하였다(PU-PEG1K-OH, PU-PEG1K-NH₂, PU-PEG1K-SO₃). PU 표면의 PEG 밀도는 2.5×10^{-8} mol/cm²으로 고정하였고 상대적으로 긴 PEG chain (m.wt. 3,350)을 PU 표면에 고정화시킨 PU-PEG3.4K-OH와 헤파린을 고정화시킨 PU-PEG-hep을 제조하여 평가에 사용하였다.

제 2 장 실 험

제 1 절 시약 및 재료

1. 폴리우레탄 (PU)

폴리우레탄 (Pellethane[®], Dow chemical Co.)은 저분자량 성분을 제거하기 위하여 3일 동안 메탄올로 추출한 후 진공 건조하여 사용하였다.

2. Poly(ethylene oxide) (PEO)

Poly(ethylene oxide) (Sigma Chemical Co.)와 diamino-terminated PEO (AT-PEO, Nippon Oil and Fats Co.)는 chloroform에 녹이고 diethyl ether에 침전시킨 다음 진공 건조시켜 사용하였다.

3. Hexamethylene diisocyanate (HMDI)

Hexamethylene diisocyanate는 Aldrich 사의 1급시약을 감압 건조하여 사용하였다.

4. Propane sultone (PST)

재료들의 술폰산화에 사용된 propane sultone은 Aldrich 사의 1급 시약을 그대로 사용하였다.

5. Di-n-butyl tin dilaulate (DBTDL)

촉매로 사용된 DBTDL은 polyscience 사의 1급 시약을 그대로 사용하였다.

6. Fura 2-AM [1-(2-(5'-carboxyoxazol-2'-yl)-6-amino-benzofuran-5-oxy)-2-(2'-amino-5'-methylphenoxy) ethane-N,N,N',N'-tetraacetic acid pentaacetoxymethyl ester] (Fura-2)

Fura-2는 일본 Dojin Chemical Co. 의 제품을 사용하였고 그 외의 생화학적 재료들은 Sigma Chemical사의 제품을 사용하였다.

7. Glass beads

Glass beads는 Sigma Chemical의 제품을 chromic acid로 처리하여 사용하였다.

제 2 절 실험방법

1. 재료의 제조

(1) Glass beads의 PU coating

Glass beads (평균 지름, 200um)는 chromic acid 내에서 24시간 동안 교반시키며 유지하고 에탄올과 증류수로 여러번 세척한 다음 50°C에서 진공 건조하여 사용하였다. 전처리 한 glass beads를 PU 용액 (0.5% w/v. THF)으로 코팅하고 micro filter로 거른 후 40°C에서 24시간 동안 진공 건조하였다. 코팅 된 glass beade를 sieve (U.S. standard #40)로 sieving 하여 멍친 재료를 제거하였

다.

(2) Diamino-terminated PEO의 술폰산화

AT-PEO의 술폰산화는 그림 1에 나타낸 것과 같이 propane sulton을 사용하여 수행하였다. 정제된 AT-PEO 용액 (10%, THF)에 propane sultone 용액 (10%, THF)을 서서히 적하시킨 후 50℃에서 5시간 동안 교반시키면서 반응시켰다. 반응 후 용액을 저온에서 침전시키고 생성된 침전물을 찬 THF로 세척, 여과하여 상온에서 진공 건조시켰다.

(3) PU 표면에서의 PEO 그래프트

그림 2에 나타낸 모식도와 같이 PU 표면을 각각 다른 관능기 (-OH, -NH₂, -SO₃)를 갖는 PEO chain을 그래프트 시킴으로써 개질하였다.

PU 표면/bead에 urethane proton과 HMDI의 isocyanate와의 allophanate 반응을 통하여 HMDI를 PU의 표면에 그래프트 시켰다. 그래프트 후 PU 표면에 남아있는 free isocyanate기를 PEO 말단의 관능기인 -OH, -NH₂ 등과 condensation 반응을 진행시켰다. PEO가 그래프트된 glass beads (PU-PEO-OH, PU-PEO-NH₂, PU-PEO-SO₃)의 PEO 함량은 PU-NCO의 말단에 위치한 free NCO를 acid-base back titration하여 측정하였다.

2. *In vitro* 혈소판 test

(1) Fura-2 loaded 혈소판 suspension의 제조

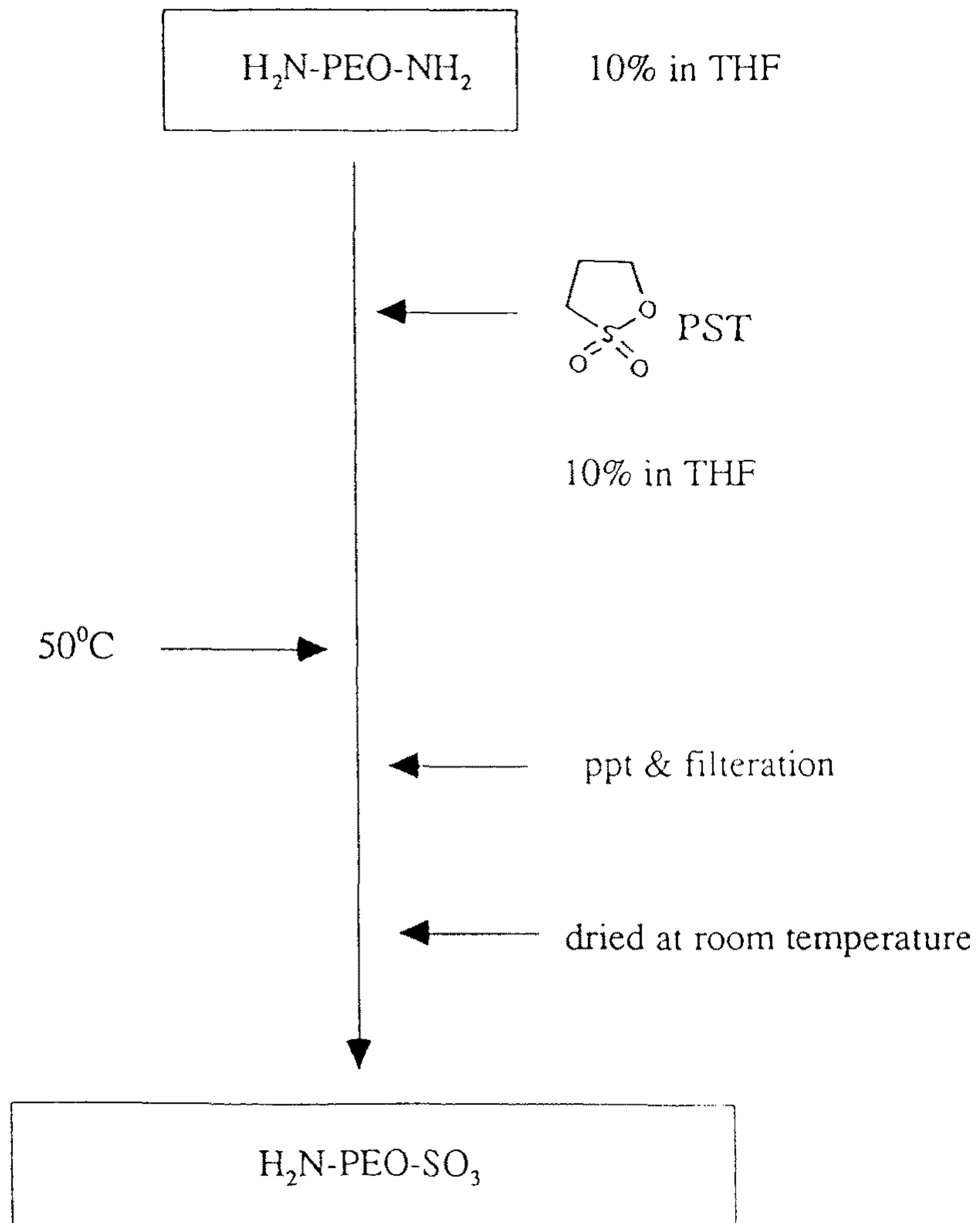


그림 1. AT-PEO의 술폰산화 반응 모식도

혈소판에 Fura-2를 loading 시키는 방법은 기존 논문에 발표한 내용을 따랐다. Ca^{2+} 와 Mg^{2+} free Hank's balanced salt solution (HBSS, 혈소판 농도 $3 \times 10^8/\text{ml}$)으로 제조한 혈소판 suspension은 2.0~2.5kg의 일본 white rabbits의 citrated blood로 부터 취하여 사용하였다. 혈소판 suspension은 혈소판을 fura-2-AM 용액과 함께 37°C에서 (45분, Fura-2-Am 농도 = $5 \mu\text{M}$) incubation시킨 다음 혈소판에 loading 하였다. 혈소판을 BSS로 세척하고 혈소판 농도가 $3 \times 10^8/\text{ml}$ 이 되도록 HBSS로 resuspension 시켰다. 혈소판 suspension은 external calcium 농도를 1mM가 되도록 하기 위하여 CaCl_2 로 recalcification하였다.

(2) Fura-2 loaded 혈소판의 제조

Fura-2가 loading 된 혈소판 suspension을 benzyl alcohol (BA)-HBSS 용액과 함께 37°C에서 (5분, BA 농도 = 40mM) incubation 시켰다. BA 처리된 혈소판 suspension은 더 이상의 정제없이 아래의 calcium 측정에 사용하였다. Serratia protease (SP) (SP 농도 = 0.05unit/ml)에 의한 혈소판의 전처리는 suspension을 37°C에서 60분 동안 incubation 시켜 사용하였다.

(3) 혈소판 cytoplasmic calcium level의 측정

개질된 PU로 코팅된 glass beads를 Fura 2가 loading된 혈소판 suspension $750 \mu\text{l}$ 에 10분, 20분 동안 incubation 시킨다. 시간 경과에 따른 혈소판 suspension의 여액을 fluorimeter (Japan Spectroscopic Co., AF-100) 내 magnetic stirrer (1000 rpm)가 장

치된 37°C fluorescence cuvette에 장치한다(10,11). 이 혼합물은 340nm 와 380nm에서 여기되고, 500nm 에서 방출된다. 이 두 파장에서의 fluorescence intensity는 fluorescence dichromic ratio 340/380(K)를 결정하는데 사용하였다. Cytoplasmic free calcium 농도([Ca²⁺])은 Tsien와 공동연구자들에 의해 설명된 R 값에 근거하여 계산하였다. 추가적으로 각 시간에 따라 점착된 혈소판의 수를 coulter counter로 즉시 counting하였다.

Glass beads를 사용하지 않은 혈소판 suspension의 control 시료는 각 시간별 및 control 혈소판 percent의 reference로 사용하였다.

제 3 절 분 석

1. Acid-base back titration

Sample 0.1g에 과량의 n-dibutyl amine을 가하여 약 20분 동안 반응시킨 후 미반응 amins을 0.01N HCl 용액으로 역적정하였다. 지시약은 bromocresol green (약 2~3 방울)을 사용하였으며 용액이 blue(알칼리)에서 green(중성)으로 변할 때를 end point로 하였다. 시료의 단위 g당 NCO 기의 mol 수(X)는 다음의 계산식으로 부터 계산하였다

$$\frac{V_1N_1 - V_2N_2}{W} \times 1000 \quad X \text{ mol/g}$$

W : 시료중량, V₁ : DBA의 부피, N₁ : DBA의 농도,
 V₂ : HCl의 부피, N₂ : HCl의 농도

2. ATR-FT-IR

말단에 -OH, -NH₂, -SO₃기를 갖는 PEO가 그래프트 된 PU 표면 및 술폰산화 된 PEO, AT-PEO를 ATR-FT-IR(FTIR, Mattson Alpha Centauri, Bucks, England)로 정성 분석하였다.

3. ¹H-NMR

술폰산화 된 PEO 및 AT-PEO를 ¹H-NMR (¹H-NMR, Joel JMN-PMX 60NMR; Tokyo, Japan)로 정성 분석하였다.

4. ESCA

재료들의 술폰산화 정도를 원소분석 (Fisons EA, 1108, Italy)을 통하여 정량하였다.

5. DCA

PEO가 그래프트 된 PU 표면의 hydration 효과를 조사하기 위하여 dynamic advancing과 receding contact angle (Cahn DCA 315)을 측정하였다.

6. SEM

SEM (Joel, Tapan, JSM-5300LV)을 이용하여 표면 개질된 PU 표면과 접촉한 혈소판의 morphology를 관찰하였다. 재료를 혈소판과 1분 동안 접촉시킨 후 1.25% glutaldehyde saline 용액내에서 혈소판을 고정화시켰다. 혈소판이 점착된 재료를 증류수로 세척하고 동결 건조시킨 후 gold coating하여 SEM 측정에 사용하

였다.

제 3 장 결과 및 고찰

제 1 절 술폰산화 PEO

1. 술폰산화 PEO의 합성

친핵 치환반응에 따른 개환반응을 이용하여 양 말단에 아민기를 가지는 AT-PEO와 PST를 반응시켰다. 이와같이 합성된 술폰산화 EPO를 고분자 표면에 그래프트시킬 경우 우수한 혈액적합성, 생체안정성 및 항칼슘화 특성을 가짐을 본 연구팀의 연구 결과 확인한 바 있다.

2. 술폰산화 PEO의 분석

술폰산화 PEO의 합성은 FTIR, NMR 및 원소분석으로 확인하였다.

(1) FTIR

그림 3은 AT-PEO와 술폰산화 된 AT-PEO의 IR 스펙트럼을 나타낸 것으로 술폰산화 된 AT-PEO의 경우 1030cm^{-1} 에서 $-\text{SO}_2$ 기가 관찰되어 그래프트를 확인하였다.

(2) ^1H NMR

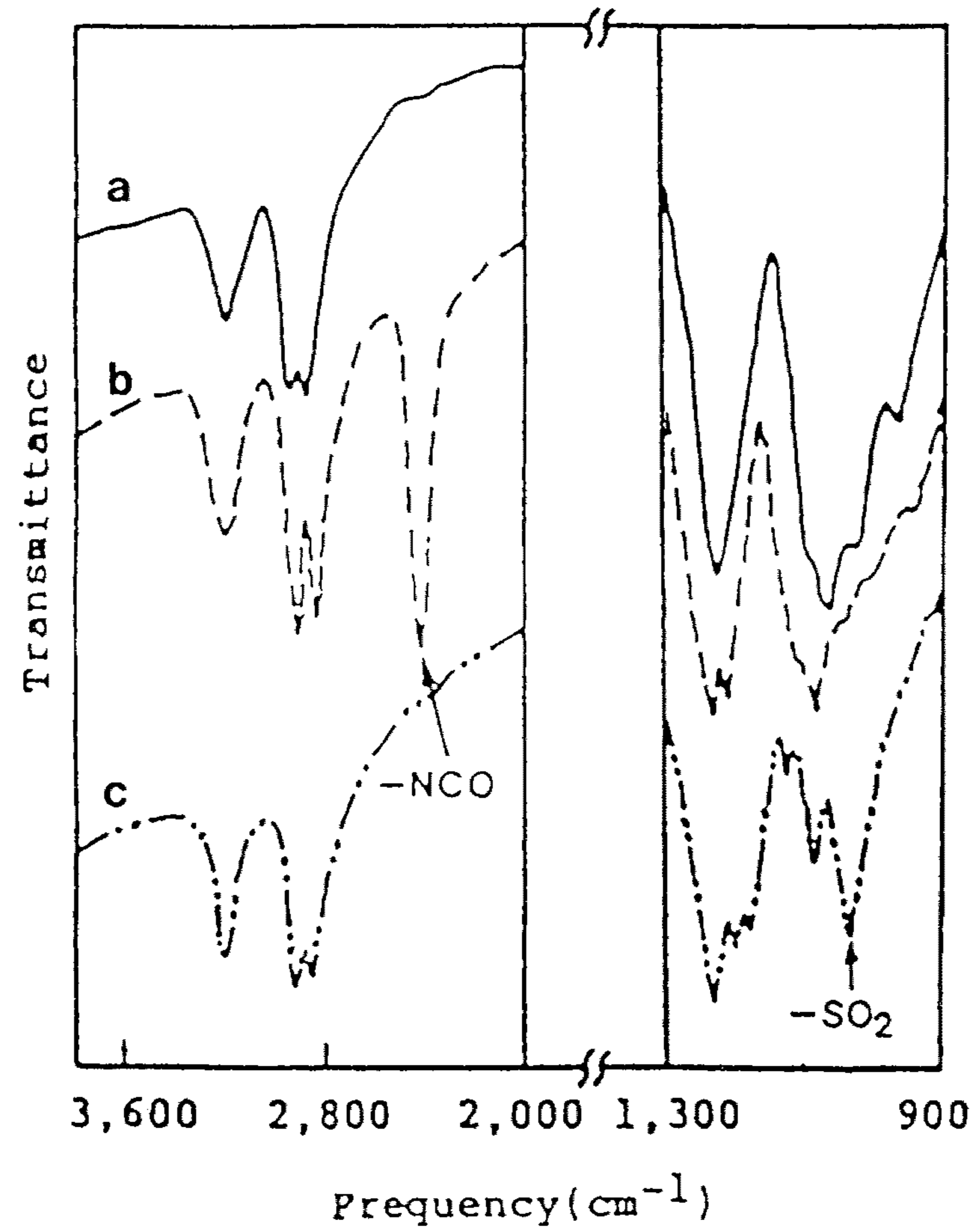


그림 3. AT-PEO와 술폰산화된 AT-PEO의 IR spectrum

미처리 AT-PEO의 경우 1.9 3.8 및 5.4ppm에서 각각 CH₂, CH₂O 및 NH₂기가 나타났으며, 술폰산화 후에는 3.2ppm에서 PST의 CH₂기 peak의 생성과 5.4ppm에서 NH₂와 NH기가 관찰되었다.

(3) 원소분석

합성한 술폰산화 PEO의 황 함유량은 약 2.79%로 이론값이 2.91%인 것과 비교해 볼 때 AT-PEO 말단의 아민기가 약 96% PST로 전환되었다는 것을 확인하였다.

제 2 절 PU 표면의 개질

1. PU-PEO-OH, PU-PEO-NH₂, PU-PEO-SO₃의 제조

PU-PEO-OH, PU-PEO-NH₂, PU-PEO-SO₃의 제조는 PU 표면에 두 단계에 걸쳐 HO-PEO-OH, NH₂-PEO-NH₂, PEO-SO₃를 각각 그래프트 시킴으로 실시하였다. 첫 번째 단계는 PU의 표면에 allophanate reaction을 통하여 HMDI를 그래프트 시킴으로써 진행되었고(PU의 NH와 HMDI의 NCO와의 반응) NCO titration에 의해 측정된 NCO의 농도는 2.5×10^{-8} mol/cm²이었다. 반응 후 PU의 표면에 생성된 free NCO와 각각의 PEO chain 말단의 terminal hydroxy, amine group을 coupling 시켰다. 모든 coupling 반응은 ATR-FT-IR로 확인한 결과 2250cm⁻¹에서 NCO의 흡수띠가 나타남으로 확인하였다.

개질된 PU의 wettability는 wilhelmy plate method를 사용하여 측정하였고 advancing과 receding angle을 표 1에 정리하였다.

표 1. PEG로 개질된 PU의 물에 대한 dynamic contact angle data

Materials	Dry		Hydration*	
	θ_{adv}	θ_{red}	θ_{adv}	θ_{red}
PU(Pellethane)	92.99 \pm 2.84	46.54 \pm 2.84	87.56 \pm 4.06	39.53 \pm 4.65
PU-PEG1K-OH	44.59 \pm 2.54	30.22 \pm 0.68	43.87 \pm 1.63	wetting
PU-PEG1K-NH ₂	36.97 \pm 2.83	24.81 \pm 5.40	28.32 \pm 3.00	wetting
PU-PEG1K-SO ₃	33.78 \pm 1.17	25.23 \pm 6.94	25.57 \pm 2.48	wetting

* Hydration for 1 day

2. PU-PEG3.4K, PU-PEG3.4K-Heparin

PU-PEG3.4K, PU-PEG3.4K-Heparin 공중합체의 합성은 위의 PU 표면 개질법과 이전에 발표한 논문에 의하여 합성하였다(15).

3. 공중합체가 코팅된 glass beads의 제조

PU-PEG-Hep이 코팅된 glass beads 표면의 heparin 농도는 toluidine blue method와 Factor Xa assay에 의하여 조사되었고 그 값은 각각 0.15 ug/cm^2 와 0.03 IU/cm^2 으로 나타났다.

제 3 절 Cytoplasmic calcium level의 측정

Trombin과 collagen에 의한 혈소판의 활성화는 cytoplasmic free calcium level의 변화에 의해 조정할 수 있는 것으로 알려져 있다(12, 13). 고분자 표면에 Fura-2 loaded 혈소판을 접촉시키고 이때의 cytoplasmic free Ca^{2+} 의 농도 변화를 340 nm와 380 nm에서 2분간 exciting 시킨 fluorescence emission intensity에 의하여 측정하였다. 본 연구에서 모든 실험은 protein free suspension에서 수행되었는 바 이는 protein-containing suspension의 조건과는 큰 차이를 보인다. Protein이 존재하는 상황하에서는 beads의 표면에 흡착하게 되고 이는 세포내 calcium 변화를 줄이는 결과를 초래한다. 그림 4는 10~20분 동안 incubation 한 개질 PEG1K 표면과 접촉시킨 혈소판의 cytoplasmic free Ca^{2+} level을 나타낸 것이다. 각 시간에 따라 PU-PEG-NH₂와 PU-PEG-OH 표면은 PU control 보다 free Ca^{2+} level이 높게 나타났다. 또한 PU-PEG1K-NH₂의 free Ca^{2+} 농도가 PU-PEG-OH 보다 더 높게 나타난 것을 확인

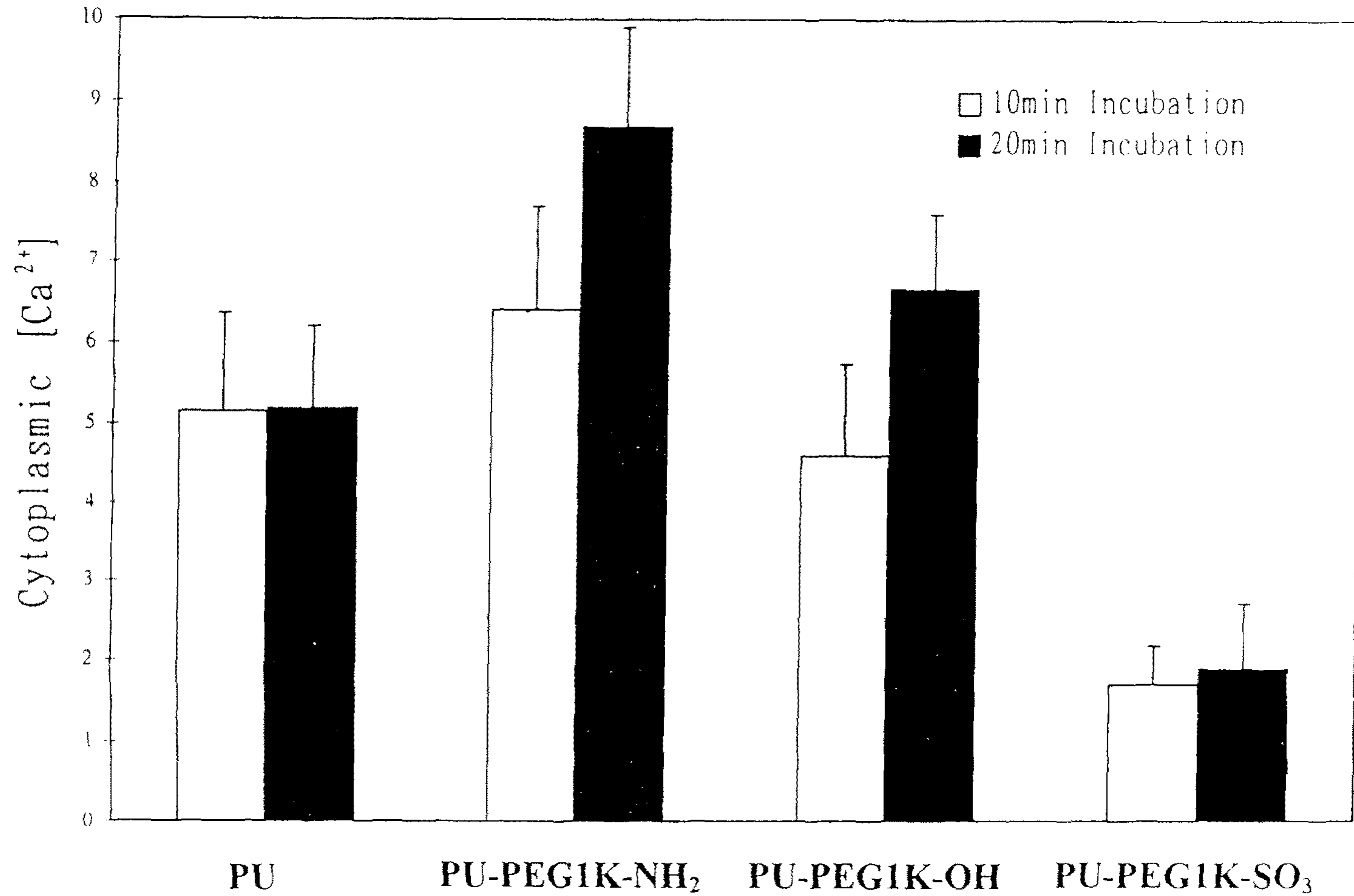


그림 4. Control PU와 PEG1K로 개질한 PU의 cytoplasmic free calcium level(incubation time=10-20분)

할 수 있는데 이는 terminal amino group과 혈소판 membrane과의 ionic interaction에 기인한 것으로 생각된다. 상대적으로 PU-PEG1K-SO₃의 표면은 다른 재료들에 비해 낮게 나타났는데 이는 PU-PEG1K-SO₃에 있는 cytoplasmic free Ca²⁺ 농도가 terminal sulfonate group의 영향으로 확연히 줄었기 때문으로 생각된다. 일반적으로 *in vitro* 혈소판 실험에서 PEG가 그래프트된 표면에서는 PEG의 길이와 표면 PEG의 밀도에 영향을 받는 것으로 알려져 있다(3,4). 본 연구에서 PEG length(m.wt 1,000) 그리고 표면의 밀도 ($2.5 \times 10^{-8} \text{ mol/cm}^2$)를 고정하였을 때 PEG로 개질된 표면에 대한 혈소판 활성화는 terminal functional group의 영향을 받는 것으로 나타났다.

그림 5에 나타낸 상대적으로 긴 PEG chain이(m.wt. 3,350) 그래프트된 PU(PU-PEG3.4K)과 헤파린이 고정화된 PU-PEG3.4K (PU-PEG3.4K-Hep) 표면의 혈소판 cytoplasmic Ca²⁺ level을 나타내었다. PU, PU-PEG1K series와 비교하여 각 시간별로 PU-PEG3.4K가 현저히 낮은 free Ca²⁺ level을 보였다. 또한 PU-3.4K-OH 보다는 높지만 PU-3.4K-Hep의 값도 PU control 보다는 낮은 값을 나타내었다.

제 4 절 *In vitro* 혈소판 test

PU-PEG1K 표면에 대한 혈소판 점착 결과를 그림 6에 나타내었다. 모든 PU-PEG1K 표면들의 각 시간에 따른 혈소판 점착 정도는 그래프트된 PEG chain에 기인하여 control PU보다 낮게 나타났다. PU-PEG-NH₂와 PU-PEG-OH 사이의 혈소판 점착의 차

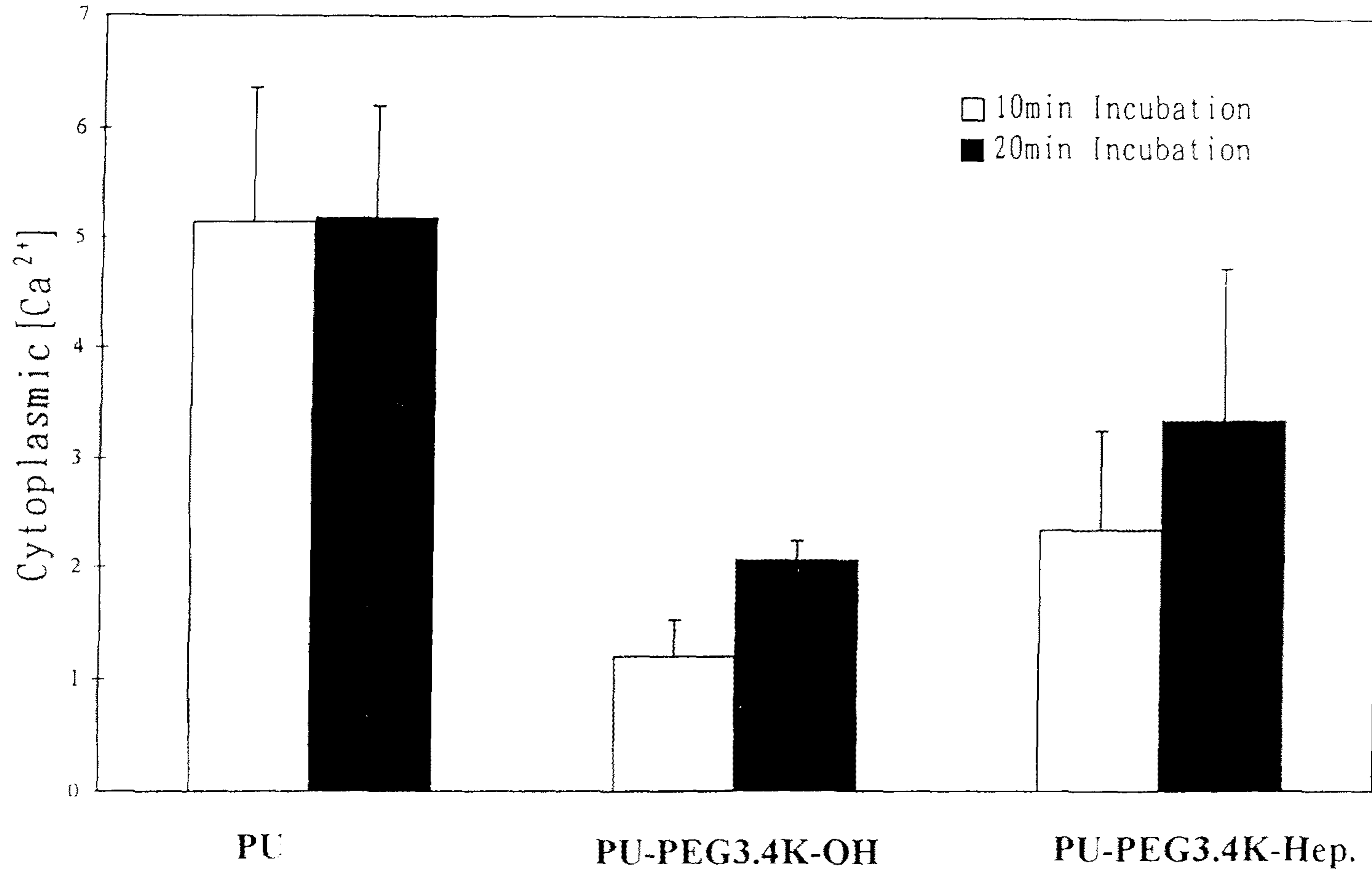


그림 5. PU-PEG3.4K와 PU-PEG3.4K-Hep의 cytoplasmic free calcium level(incubation time=10-20분)

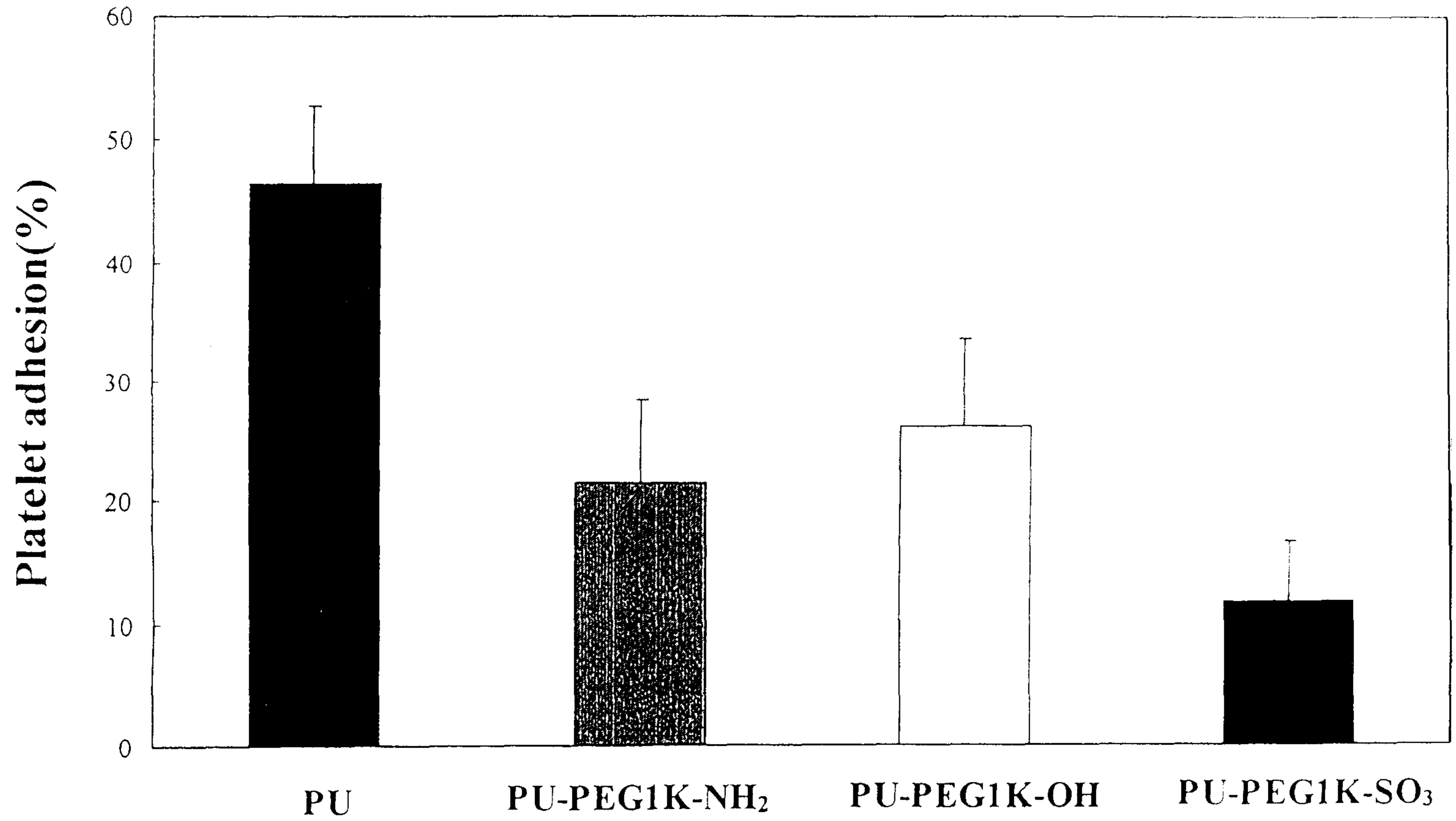


그림 6. Control PU와 PEG1K로 개질한 PU의 혈소판 점착 결과

이는 크게 없으나 PU-PEG-SO₃의 경우 다른 재료들에 비하여 시간에 따른 혈소판 점착량이 현저히 낮음이 확인되었다. PEG1K가 도입된 PU는 control PU 보다 낮은 혈소판 흡착 정도를 나타냈으나 PU-PEG-NH₂와 PU-PEG-OH의 표면은 혈소판의 활성화를 막는 데는 큰 효과를 보이지 않았다. 상대적으로 PU-PEG-SO₃의 표면은 혈소판의 점착뿐 아니라 활성화를 막는 데도 효과적임을 보였다.

이상의 결과로부터 긴 PEG-OH chain(3.4K)가 그래프트 된 PU가 상대적으로 짧은 chain을 갖는 재료에 비해 혈소판의 활성화와 점착을 줄이는데 효과적이고 또한 PEG 표면과 혈소판간의 상호작용은 PEG의 chain 길이뿐 아니라 terminal group에도 영향을 미침이 확인되었다.

제 4 장 결 론

1. PU 표면을 각기 다른 말단기(PU-PEG1-OH, KPU-PEG1K-NH₂, PU-PEG1K-SO₃)를 갖는 PEG(m.wt. 1,000) chain과 긴 chain (m.wt. 3,350, PU-PEG3.4K-OH)을 갖는 PEG로 개질하였다.
2. 개질된 재료들에 대하여 cytoplasmic free calcium 농도의 조사에 의한 혈소판 활성화 및 혈소판 점착 정도를 조사하였다.
3. PU-PEG1K-SO₃와 접촉시킨 혈소판의 cytoplasmic free Ca²⁺

level은 매우 안정적인 반면 PU-PEG1-OH, KPU-PEG1K-NH₂, PU control등은 확연하게 증가함이 관찰되었다.

4. 혈소판 점착실험 결과 PEG가 그래프트 된 모든 재료들은 PU control에 비해 적은 흡착율을 보였다. 특히 PEG1K series 중 PU-PEG1K-SO₃가 가장 낮은 혈소판 점착 특성을 보였다.

5. 상대적으로 긴 PEG chain이 그래프트 된 PU-PEG3.4K-OH와 PU-PEG3.4K-Hep이 현저하게 낮은 cytoplasmic free Ca₂₊ level과 혈소판 점착 특성을 보였다.

6. 이상의 결과로부터 PEG가 그래프트 된 재료들과 혈소판의 상호작용은 terminal functional group과 PEG의 chain 길이에 영향을 받음이 확인되었다.

제 5 장 참 고 문 헌

1. Lelah MD and Cooper SL: *Polyurethane in Medicine*, Boca Raton, Florida, CRC, 1986, pp. 57-60.
2. Ito Y and Imanishini Y: *Blood Compatibility of Polyurethanes*, Boca Raton, Florida, CRC, 1989, pp. 45-55.
3. Park KD and Kim SW: PEO-modified surfaces, in J. Milton Harris (ed), *Poly(ethylene glycol) chemistry: Biotechnical and Biomedical Application*, New York, 1992, pp. 283-301.
4. Mori Y and Nagoaka S: A new antithrombogenic material with long polyurethylene oxide chains. *Trans. ASAIO* 28: 459-463, 1982.
5. Merrill EW and Salzmzn EW: Polyethylene oxide as biomaterial. *ASAIO* 6: 80-84, 1983.
6. Kim YH, Han DK and Park KD: Negative Cilia Concept for Thromboresistance, in Altobelli D.E. et al.(eds), *Handbook of Biomaterials and Application*, Marcel Dekker, 1995, pp. 2219-2236.
7. Han DK, Park KD, Jeong SY, et al.: *In vivo* biostability and calcification-resistance of surface-modified PU-PEO-SO₃. *J. Biomed. Mater. Res.* 27: 1063-1073, 1993.
8. Han DK, Park KD, Ryu GH, et al.: Plasma protein adsorption to sulfonated poly (ethylene oxide) grafted poly

- urethane. *J. Biomed. Mater. Res.* 30 : 23, 1996.
9. Yui N, Kataoka K, Sakurai Y, et al.: *In vivo* and *in vitro* studies on antithrombogenicity of poly(propylene oxide)-segmented nylon 610 in relation to crystalline-amorphous microstructure. *Biomaterials* 9: 225-229, 1988.
 10. Yui N, Suzuki K, Okano T, et al. : Mechanism of cytoplasmic calcium changes in platelets in contact with polystyrene and poly(acryamide-co-methacrylic acid) surfaces. *J. Biomater. Sci. Polymer Edn.* 4 : 199-215, 1993.
 11. Okano T, Suzuki K, Yui N, et al.: Prevention of changes in platelet cytoplasmic free calcium levels by interaction with 2-hydroxyethyl methacrylate/styrene block copolymer surfaces. *J. Biomed. Mater. Res.* 27 : 1519-1525, 1993.
 12. Nakashima S and Nozawa Y: Platelet activation and Ca^{2+} homeostasis. *Blood & Vessels* 17 : 293-306, 1986.
 13. Salzman EW, Johnson P and Ware JA: Measurement of platelet ionized calcium. *Nouv. Rev. Fr. Hematol.* 27: 205-209, 1985.
 14. Grynkiewicz G, Poenie M and Tsien RY: A new generation of Ca^{2+} indicators with improved fluorescence properties. *J. Biological Chemistry* 260(6) : 3440-3450, 1985.
 15. Park KD, Piao AZ, Jacobs H, et al.: Synthesis and characterization of SPUU-PEO-Heparine graft copolymers. *J. Polym. Sci. : PartA, Polymer Chemistry* 29: 1725, 1991.

여 백

제 5 부

비상용성 고분자의 계면특성과 블록공중합체의 계면거동 (Ⅱ)

Part 5

Interfacial Properties of Immiscible Polymer
Blends and Blockcopolymer's Behavior at the
Interface (Ⅱ)

책임자 : 서 용 석

여 백

목 차

제1장 서 론	155
제2장 실 험	157
2-1. 재료 및 시약	157
2-2. 전기모세파 측정장치	158
제3장 결과 및 토론	160
제4장 결 론	165
참 고 문 헌	167

여 백

제 1장 서론

비상용고분자 블렌드계의 특성 고찰에 있어서 가장 중요한 인자는 계면장력이다. 이 인자는 계의 자유에너지를 나타내므로 계면의 열역학적 상태에 대한 의문점을 해결하는 단적인 요소이다. 이는 또 고분자블렌드에 있어서 분산상과 모체수지와 의 형태학적 상황을 나타내는 데 가장 중요한 인자이다. 예로써 비상용계에 있어서 분산상의 크기는 계면장력에 비례하는 것은 잘 알려진 사실이다. 고분자블렌드계에 있어서 최적의 기계적 특성은 특정된 입자크기에서만 나타나므로 계면장력변화는 고분자블렌드의 특성을 변화시키는데 중요한 방법이 되어있다.

계면활성제가 기름/물 간의 경계에 위치함으로써 계면장력이 줄어드는 것은 잘 알려진 사실이다. 마찬가지로 계면활성제의 역할을 하는 블록공중합체를 비상용고분자블렌드계에 첨가함으로써 비상용계의 계면특성을 변화시키는 연구는 이전에 수없이 행하여져 왔다. [1~3]. 블록공중합체가 계면에 위치하여 계면장력을 낮추는 데에 대한 연구는 이들이 계면활성제와 똑같은 역할을 함을 밝혀냈다. 블록공중합체의 첨가는 더 작고 안정한 분산상을 가져다 줄뿐 아니라 입자크기의 분포도도 더 좁아지게 한다. 따라서 블록공중합체도 유용한 계면활성제라고 할 수 있다. 이들 블록공중합체중에서도 이중블록공중합체에 대한 연구는 최근 들어서 많은 이론적인 발전을 가져왔다. 많은 이론적인 연구들은 순수한 두 고분자상 A와 B가 이중블록공중합체(A-B)의 존재하에 계면장력의 변화에 대한 열역학적인 관점에서 이루어 졌다[1]. 이중블록공중합체가 계에 첨가되면 이중공중합체의 혼합엔트로피는 공중합체가 임의로 분산되는 것을 더 선호한다[4]. 그러나 A와 B간의 비우호적인 상호작용은 이들 이중블록공중합체를 계면에 위치하게 한다. 이중블록공중합체가 계면에 위치함으로써 같은 부분끼리 (블록공중합체의 A부분과 A순

수고분자) 혼합하게 될 뿐만 아니라 서로다른 순수 고분자들이 계면에서 멀어지게 되어 서로 싫어하는 고분자들간의 접촉이 적어진다[5]. 따라서 계전체의 혼합엔탈피가 감소하게 된다 [6]. Noolandi와 Hong은 이들이 계의 전체 자유에너지에 대하여 미치는 영향을 고려함으로써 엔탈피 항이 엔트로피항보다 더 크다는 것을 발견하였다[7~10]. 다른 표현으로 나타내면 이중블록공중합체는 계면에 위치하는 것이 계의 전체 에너지 상으로도 선호되는 위치이다. 결과로써 계면에서 순수동종 고분자간의 접촉도 감소하게 되고 블록공중합체에 있어서는 순수고분자 내에서도나 블록공중합체에 있어서는 거의 같으므로 계의 전체 계면장력은 감소하게 되는 것이다[11].

Leibler는 크기이론을 적용하여 서로 비상용계인 A/B/A-B공중합체 삼성 분계에 있어서의 계면장력 감소를 예측하였다[12]. 그는 계면에 존재하는 블록공중합체를 빗살로 간주하였다. 즉 공중합체의 A 부분은 순수고분자A내에 있어서의 하나의 빗살이며 B부분은 다른 고분자B내에서의 또 다른 빗살로, 그리고 계면은 하나의 장벽으로 간주하였다. 이 이론은 빗살을 두부류로 분리하였다. 즉 젖은 빗살과 마른 빗살이다. 이들을 구분하는 기준은 공중합체의 사슬당의 넓이와 순수고분자와 공중합체내의 고분자와의 분자량 비이다. 단위장 면적이 비교적 넓은 사슬에서는 (접합밀도가 낮은 경우) 그리고 순수고분자의 분자량이 낮은 경우에는 젖은빗살이 얻어진다. 즉 순수고분자가 공중합체 빗살내로 침입하게 된다. 그 반대의 경우, 즉 사슬들이 아주길게 연신되어 있고 촘촘히 다져져 있는 경우에는 이 빗살은 순수한 블록공중합체의 판상구조를 닮게되며 마른빗살이 된다. 즉 순수고분자와 공중합체간에서 서로 상호침투가 적게된다. 이들을 구분하는 것은 계면장력이 이들이 서로 상호 침투하는 정도에 의존하게 되는데서 중요한 의미를 지니게 된다.

이 이론에 따르면 계면장력의 감소는 순수소분자상내에서의 공중합체의 부피분율의 승에 따르게 된다는 것이다. 젖은 빗살의 경우 계면장력의 감소는 순수고분자와 공중합체의 분자량이 커질수록 크게되리라고 예측되며 마른

빛살의 경우에는 순수고분자의 분자량과는 관계가 없으며 블록공중합체의 분자량에 따라 증가한다. 아주 비상용계에 있어서 계면이 블록공중합체로 포화될 경우 계면장력은 이론상으로는 0이 된다.

그러나 실제로는 계면장력의 감소는 종종 블록공중합체의 마이셀이 형성됨으로 인하여 한계에 달하게 된다[13]

공중합체의 농도가 마이셀 형성을 위한 임계농도를 넘어서게 되면 자유공중합체 사슬이 응집하게 되어 마이셀을 형성하게 된다. 따라서 계면장력은 거의 일정한 값으로 머무르게 된다. 고분자 모체수비내에서의 공중합체의 마이셀 형성은 소각 X선 산란과 중성자 산란등을 이용하여 실험적으로 입증되었다. 이론적인 연구에 따르면 임계농도는 비상용성이 증가할수록 감소하게 되며 공중합체 및 순수고분자의 분자량이 증가함에 따라서도 감소한다.

본 연구에서는 분자량이 작은 비상용성 고분자계면의 경우 즉 poly(dimethyl siloxane) 과 Poly(ethylene glycol)의 계면장력 및 이들의 블록 공중합체가 첨가된 계에서의 블록공중합체의 농도변화와 순수고분자의 농도변화에 따른 계면장력의 변화를 조사하였다. 계면장력의 측정을 위해서는 전기모세파분산장치 (Electro Capillary Wave Diffraction System - ECWD)를 사용하였다.

제 2 장 실험

2-1 재료 및 시약

낮은 분자량을 가지는 고분자를 사용하였다. 하나는 미국 Petraarch Systems사의 폴리다이메틸사일록산으로서 (제품번호 PS039) PDMS로 약한다. 다른 하나는 미국 Scientific Polymer Products사의 폴리에틸렌글라이콜 (제품번호 496), PEG, 이다. 이들 두제품을 선택한 이유는 이들이 실온에서 액체상태로 있고 점도가 그리 높지가 않아서 연구의 첫걸음으로 쓰기에 알맞기 때문이다. 이외에도 이들은 흥미로운 특징이 있는데 그것은 PDMS의 표면장력이 분

자량변화에 대하여 약한 종속성을 보이지만 PEG의 표면장력은 분자량변화에 전혀 무관하다는 것이다. 이는 PEG가 강한 수소결합을 하기 때문에 분자량이 낮더라도 무한대의 분자량을 갖는 분자와 같은 거동을 나타내기 때문인 것으로 밝혀졌다[14]. 서로다른 표면장력과 점도때문에 이들은 서로 다른 표면과 거동을 보인다. 말단기의 영향을 보기위하여 말단기가 OH그룹으로 끝나는 PDMS (Scientific Polymer Products#805)를 비교군으로 사용하였다. 블록공중합체로는 Poly(dimethyl siloxane-b-ethylene oxide) (Scientifi Polymer Procudts #791)를 사용하였다. 온도는 열교환조를 이용하여 액체를 순환시킴으로써 (Lauda RMS-6) 유지할 수 있었다. 정상흐름상태의 점도는 Canon-Fenske형의 점도계를 각각의 계면장력 측정온도에서 측정하였다. 헵탄은 알드리치사의 HPLC급 시약을 탄소처리후 0.1 μ m 필터로 여과후 사용하였다.

2-2 전기모세파 측정장치 (Electrocapillary Wave Diffraction Measurement, ECWD)

이 장치의 대략적인 개요는 그림 1에 나타나있다. 이 장치에 대한 자세한 설명은 이미 이전에 소개한 바 있으므로[15] 여기서는 간단하게 설명하기로 한다. 전기모세파는 강한 교류를 표면의 작은 면적에 표면으로부터 가까이 근접해있는 (100 μ m 이내) 바늘을 통하여 적용함으로써 표면이 반응하게 되어 모세파가 발생하여 이루어진다. 전에는 바늘보다는 면도날을 이용하기도 하였다. 면도날은 진폭이 더욱 큰 모세파를 발생시킬수 있다는 장점은 있으나 표면과의 평행거리를 맞추기가 어렵다. 바늘은 이런 수평도 유지에 신경을 쓰지않아도 된다는 점 이외에 변에서 미치는 가장자리효과를 배제할 수 있으며 레이저광이 면도날에 수직한 선에서 벗어남으로써 생기는 오차를 줄일수 있다는 장점이 있다. 전장을 걸어주게되면 계면에서의 유전율상수 차이로 인하여 바늘끝을 정점으로하는 파장 0.3~3 μ m 정도의 물결이 일게된다. 이 물결의 진폭과 파장간의 비는 대략 10^3 내지 10^5 정도이므로 우리는 대부분의 점탄성 측정 시 요구되는 조건인, 측정이 단순히 국부적인 마이크로

크기가 아닌 거대규모범위 내에 들고 있음을 알 수 있다.

진폭이 감소하는 원형 파장의 거동은 0차의 원형 Bessel함수로 나타낼 수 있다.

$$J_0(r) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n (k_0 r)^{2n}}{n! \Gamma(n+1)} \quad (1)$$

여기서 k_0 는 모세파벡터이며 $\Gamma(n+1)$ 은 감마함수이며 이는 측정장소가 원점에서 부터 멀리 떨어져 있을 경우에 다음과 같이 Hankel함수로 근사될 수 있다.

$$H_0(r) = \left(\frac{2}{\pi k_0 r}\right)^{-1/2} \cos(k_0 r - \frac{\pi}{4}) \quad (2)$$

이 근사치에 의한 진폭의 오차는 처음 세 정점 이후에는 0.05%이하이며 그 오차는 처음의 파장의 계곡에 있다하여도 0.7%미만이다. 이 원형파장식을 이용하여 측정한 진폭감소상수 및 파장은 평면파를 이용하여 측정한 경우와 잘 일치한다. 그림 2에 나타난 것이 본 연구에 쓰여진 파장들의 3차원적인 평면 단면도를 나타낸다. 이 모델함수는 이상액체 즉 점성이 0인 경우를 나타낸다. 그러나 우리가 사용하는 실제 액상의 경우에는 점도가 있으므로 생성된 파장은 언제나 기계적인 에너지가 열로써 방출된다. 이 에너지 방출을 고려하면 파형은 다음과 같이 나타나게 된다.

$$\Psi(r, t) = \frac{S}{\sqrt{r}} e^{-\beta r} \cos(k_0 r + 2\omega t) \quad (3)$$

여기서 β 는 공간모세파진폭감소상수이며 위상차이는 $k_0 r$ 로 나타나게 되고 진폭은 $r^{-1/2} \exp(-\beta r)$ 에 비례하게 된다. 바늘의 끝에서부터 반경을 따라서 주사해 나가면서 위상차와 진폭의 변화를 얻을 수 있다. 위상차와 보정된 진폭의 로그리듬값을 그림으로써 직선을 얻게되며 이들의 기울기가 k_0 와 β 이다. 이들을 예시적으로 나타낸 것이 그림 3이다. 반경과 위상차 및 교정진폭과의 선형성이 잘 나타나 있다. 그러나 주파수가 높아질수록 선형성은 진원지인 편

끝에서부터 짧은 거리이내로 제한된다. 후에설명되는 바와 같이 이는 서로다른 모드의 거동때문이다.

공간파장벡터 k_0 와 이에 상응하는 모세파의 진폭감소상수 β 는 발원지인 바늘 끝에서부터 레이저광선의 광학적인 분산상을 포착함으로써 얻을수 있다 (그림1). 위상차와 진폭을 반경거리의 함수로 나타낼 때 k_0 와 β 의 값을 나타내며 이 두값으로부터 다음의 분산식 (표면의 운동량방정식)을 이용하여 표면장력 (또는 계면장력) γ 와 아래있는 상의 용적전단점도 η 를 얻을 수 있다.

$$[\epsilon^*k^{*2}/\omega + i\eta(k^*+m) + i\eta'(k^*+m')][i\eta(k^*+m) + i\eta'(k^*+m') + \sigma^*k^{*2}/\omega + g(\rho-\rho')/\omega - \omega(\rho+\rho')/k^*] + [\eta(k^*-m) - \eta'(k^*+m')]^2 = 0 \quad (4)$$

여기서 $k^* = k_0 + i\beta$, $m = [k^{*2} + i\omega\rho/\eta]^{1/2}$, $m' = [k^{*2} + i\omega\rho'/\eta']^{1/2}$, ω 는 각주파수, g 는 중력상수, η 와 η' 는 상층과 하층의 점도이다. 또 ρ 와 ρ' 는 상층과 하층의 밀도이며 ϵ^* 는 $\epsilon - i\omega\kappa$ 로써 ϵ 는 동력학적표면연신탄성이고 κ 는 해당하는 점도(동력학적표면연신점도)이다. σ^* 는 $\sigma - i\omega\mu$ 으로써 σ 는 동력학적표면장력이고 μ 는 횡단점도이다. 복소강도 ϵ^* (따라서 ϵ 와 κ)는 횡단점도 μ 가 0이라는 가정하에, 즉 σ^* 가 σ 와 같다는 가정하에 σ 를 윌헬미판을 이용하여 측정함으로써, 일정각속도에서 k_0 와 β 로부터 얻을 수 있다. ECWD는 이미 많은 유체들에 대하여 그 정확성을 확인한바 있다 [16].

제 3 장 결과 및 토론

본 실험에서 사용되어진 PDMS와 PEG에 대해서는 이미 ECWD를 이용하여 그 표면특성을 측정한 바 있다. 따라서 본 실험에서는 이들의 계면 특성 및 블록공중합체의 계면활성에 대하여서 보고하기로 한다.

파장벡터와 진폭감소상수를 공기/PDMS계와 공기/PEG계에 대하여 주파수의 함수로 나타낸 것이 그림4~7이다. 이들 표면에는 흡착된 단층이 없으므로 계면활성은 없게되어 표면점탄성은 0이되고 따라서 $\epsilon = \omega\kappa = 0$ 이다. 체

적점도가 작은 경우 표면거동식을 약하면 다음과 같이 쓸수 있다.

$$\omega^2 = \frac{\gamma k^{*3}}{\rho} + gk + \frac{4i\omega\eta k^{*2}}{\rho} \quad (5)$$

여기서 점도가 작은 경우 이항을 무시하면 우리는 표면파의 거동을 나타내는 전형적인 Kelvin식을 얻게된다. 이 주파수범위 내에서는 중력항의 값은 무시할 수 있을 정도이므로 파장벡터는 주파수의 2/3승에 비례하게 된다.

그림4가 이 거동을 나타낸다. $\log k_0$ 와 주파수 ω 의 기울기는 2/3가 됨을 볼 수 있다. 이는 이계의 점도가 파장벡터의 값에 영향을 미칠만큼 높지 않다는 것을 나타낸다. 점도가 0이 아니라면, $k^* = k_0 + i\beta$ 이므로 k_0 가 주파수에 대하여 Kelvin식을 따르고 β 는 다음과 같은 Stokes 식을 따르게 된다.

$$\beta = \frac{4\eta k_0^3}{3\rho\omega} \quad (5)$$

따라서 k_0 가 주파수 ω 의 2/3승에 비례하면 β 는 ω 에 비례함을 알 수 있다. 그림5에 나타낸 바와 같이 PDMS의 경우 바로 이런 거동을 잘 따르고 있음을 알 수 있다. k_0 가 주파수 ω 의 2/3승에 비례하면 점도의 영향은 작으므로 파장벡터는 우리의 실험범위 내에서는 온도에 의한 종속성이 작게된다.

반면에 온도에 따른 점도변화는 진폭상수의 값에는 직접적으로 영향을 미치게 된다. PDMS의 표면장력과 점도가 그림 6과 7에 나타나 있다. 단순액상의 경우와 마찬가지로 이 범위 내에서는 주파수에 대한 종속성을 찾아볼 수 없었다. 표2에 측정된 값들을 나타내었다. 점도를 Cannon-Fenske형의 점도계로 측정하였다. 이 값들은 표2에 나타낸 바와 같이 점도차이는 약 6% 정도에 해당한다. 표면장력의 온도 의존성은 $-0.065 \pm 0.005(\text{dyn/cm})/^\circ\text{C}$ 이며 이는 문헌에 보고된 값인 -0.056 과 잘 일치하고 있다. 약간의 차이가 나는 것은 PDMS의 분자량 분포에 기인하는 것 때문으로 사려된다. 여기서 사용된 PDMS는 분자량분포도가 약 1.46 정도이며 분자량이 낮은 올리고머들은 계

면으로 물리게 되어 표면장력의 값에 영향을 미친다.

다른 고분자인 PEG의 경우 표면장력과 점도값을 서로 다른 온도에서 측정하여 그림 8과9에 나타내었다. 측정 주파수 범위 이내에서는 주파수의 의존성이 보이지 않았으며 표3에 나타낸 값은 측정치들의 평균값이다. 비교치로써 점도계로써 측정한 점도값도 표3에 나타내었다. 온도에 대한 표면장력의 종속상수는 $-0.093 \pm 0.005 (\text{dyn/cm})/^{\circ}\text{C}$ 이며 이는 문헌상에 보고된 값 $-0.098 (\text{dyn/cm})/^{\circ}\text{C}$ 과 잘 일치한다. PEG의 경우 그 분자량이 비록 작지만 표면장력은 PEG의 분자량에 거의 의존하지 않는 바 이는 말단에 있는 수산기 간의 수소결합에 기인한다. 점도의 경우 점도계로 측정한 값과 차이는 약 7%정도이며 비교적 ECWD 측정치와 잘 일치한다.

블록공중합체의 계면활성을 보기 위하여 PEG상위에 블록공중합체의 단층을 설치하여 그 계면 특성을 살펴보았다. 이 경우의 주파수 벡터값과 진폭감소상수 값이 그림 10과 11에 나타내었다. 여기서보면 이들은 농도에 대하여 거의 불변임을 알 수 있다. 이는 표면잉여량이 전혀 존재하지 않는 것을 뜻하며 (즉 계면활성이 전혀 보이지 않으며) 이는 블록공중합체가 PEG에 대하여 상용성임을 나타낸다. PEG와 PDMS는 다음에 보는 바와 같이 아주 비상용계이나 Ethylene oxide부분과 PEG와 의 친화력을, 짧은 DMS부분의 반발력만으로는 이겨내지 못하기 때문인 것으로 사려된다. 이는 그림 12에 나타난 바와 같이 표면장력의 변화에서도 추측할 수 있다. 측정오차범위내에서 표면장력의 변화는 없으며 계면 복소강도계수가 0인 경우 즉 $\epsilon^* = 0$ 인 경우 점도와 표면장력은 농도의 영향을 받지않고 일정한 값으로 나타나며 이는 그림13에 나타난 점도에서도 확인된다.

그러나 이 사실은 PEG위에 블록공중합체의 단층을 투입했을 경우이고 그위에 PDMS의 층이 있는 경우에 계면활성은 전혀달라지게된다. 이성분 PDMS/PEG의 계면장력을 상온에서 측정한 결과 $12.35 \pm 0.03 \text{dyn/cm}$ 를 얻었으며 이는 통상의 비상용계인 PMMA/PS계의 값 1.7dyn/cm 보다 훨씬 높은 값으로

서 이 계가 매우 비상용성임을 나타낸다 (그림 14). 블록공중합체를 이 계의 계면에 첨가하였을 경우 이 삼성분계의 계면장력은 급격히 감소하다가 점차로 일정치에 이르게 됨을 알 수 있다. 1%정도의 블록공중합체가 첨가되었을 경우 감소율은 현저히 줄어들게되며 2%이상의 블록공중합체가 첨가되면 거의 일정한 값에 이르는 것을 알 수 있다. 앞서 PEG위에 블록공중합체의 단층을 도포하려 했을 때에는 PEG와 블록공중합체의 ethylene oxide 부분간의 친화력이 짧은 PDMS부분과의 반발력을 극복함으로써 블록공중합체가 PEG내로 용해되어 계면활성이 전혀 나타나지 않았으나 위에 PDMS층이 있는 경우에는 PDMS와 PEG간의 반발력 이외에 PDMS부분간의 친화력이 있어 더 이상 PEG가 블록공중합체를 용해하지 못하게 되어 블록공중합체가 계면상에 머물게 된다.

계면장력의 최대감소치는 약 67%이상에 이르며 이는 계면이 블록공중합체에 의하여 거의 포화 상태에 이른 것으로 사려된다. 물론 계면장력이 일정한 값에 이른 것은 계면이 거의 포화된 경우이외에도 블록공중합체의 농도가 마이셀을 형성하는 경우도 있을 수 있지만 이는 블록공중합체가 순수 고분자상내에서 분산되어 계면으로 분산될 경우에 해당하며 ECWD의 경우처럼 계면의 위치가 확실한 경우에는 (블록공중합체는 바로 계면위에서 주입되므로 거의 분산의 장애가 형성되지않는다) 설령 마이셀이 형성되더라도 표면이 포화된 후에 순수고분자상 체적내로 확산될 것이므로 여기서는 표면농도의 포화가 계면장력이 일정한 값에 이르른 원인이라고 본다. Leibler의 이론에 따르면 표면이 블록공중합체로 완전히 포화가 되는 경우 블록공중합체의 분자량이 아주 높다면 계면장력이 0에 수렴하게되지만 본 실험의 경우에는 짧은 블록공중합체의 길이때문에 블록공중합체가 완전히 독립적인 상을 이루기는 어렵다. 이에대한 이론적인 연구는 현재진행중에 있으며 차후에 보고될 예정이다.

본 연구에 사용된 고분자들은 비교적 분자량이 낮은 올리고머들로서

상온에서 액상을 이루므로 그대로 사용될 수 있었으나 대부분의 상업용 폴리머들은 분자량이 매우 높고 상온에서 고체들이다. 따라서 ECWD를 고분자간의 계면에 응용하기 위해서는 고분자가 용융체가되어 점도가 충분히 낮아서 진폭감소가 그리 급격히 이루어지지않아서 레이저광으로 진폭변화및 위상변화를 감지할 수 있어야 하는데 이는 실제로 이루가기 어렵다. 왜냐하면 잘 알려진 바와 같이 고분자의 경우 분자량이 어느 이상이 되면 용융체의 점도는 분자량의 3.4승에 비례하게되어 급격히 증가하게 되며 이를 낮추기 위하여 온도를 올리게 되면 원하는 정도까지 점도가 낮아지기 이전에 고분자의 분해반응이 개시되어 급격한 구조변화가 일어나게 된다. 따라서 고분자 용융체의 계면에 ECWD를 적용하기는 , 불가능하지않다면, 매우 어렵다고 본다. 또 다른 방법으로는 고분자/고분자간의 직접적인 계면 대신에 고분자용액/고분자용액 간의 계면을 이용할 수 있다. 이 경우에는 고분자.고분자간의 직접적인 계면장력을 측정하기는 어려우나 이를 이론적인 모델과 비교함으로써 고분자/고분자간의 계면장력을 측정할 수 있다.

그림 15는 heptane과 물을 각각 PDMS와 PEG의 용매로 사용하여 용액/용액간의 계면장력을 측정한 것이다. 일반적으로 분자량이 높은 고분자의 경우에는 고분자 함량에 따라 계면장력이 증가하지만 본 실험의 경우 낮은 분자량으로 인하여 용해된 고분자들이 엔트로픽효과에 의하여 계면으로 몰리게 되어 결과적으로 계면장력을 낮추게 된다 [10]. 계면에서는 고분자 사슬이 계면의 한쪽으로 몰리게 됨에 따라 이동엔트로피의 상실이 크며 이는 사슬 길이가 짧을수록 더욱 심화된다. 따라서 계면은 더욱 넓어지게되고 이는 분자량이 큰 분자를 계면에서 몰아냄으로써 더욱 안정하게된다 [12]. 이동엔트로피의 상실로 인하여 계면에 몰리는 고분자의 함량이 많아짐에 따라 이는 거의 순수한 PDMS/PEG간의 계면장력 값을 나타낼 것으로 보이나 본 실험의 범위이내에서는 거기까지 이르지 않는 듯이 보인다. 아마도 이는 고분자들이 표면에만 집중되기 이전에 용액내에서 마이셀을 형성함으로써 계

면에 물리는 고분자량이 한정되어 있는 것으로 사려된다. 이는 15%의 고분자가 용매내에 존재함에도 불구하고 계면장력은 계속 낮아지고 있음에서 알 수 있다.

고분자용액과 용액간의 계면장력에 대한 블록공중합체의 영향을 보기 위하여 10% 고분자를 함유하는 용액에 대하여 블록공중합체를 계면에 주입하여 계면장력을 측정한 그림이 16이다. 여기서도 공중합체가 0.5첨가되었을 때 이미 계면장력은 급격한 감소를 나타내며 1%이상 첨가될 경우 계면장력은 거의 일정한 값에 도달함을 알 수 있다. 이는 고분자/고분자 간의 계면에서와 마찬가지로 고분자용액/고분자용액의 계면의 경우에도 블록공중합체는 계면에 위치함으로써 계의 전체 엔트로피를 낮추게되어 결과적으로 계면장력저하를 가져오게 된다.

제 4 장 결론

본 연구에서는 전기모세파측정장치를 이용하여 고분자/고분자 간의 계면장력 및 블록공중합체가 첨가된 경우의 계면장력 변화를 살펴보았다. 단일 고분자의 표면특성의 경우에는 대체로 문헌에 보고된 값들과 거의 일치하는 결과를 얻을 수 있었으며 PEG위에 블록공중합체를 첨가하였을 경우에는 농도에 따른 표면장력의 변화를 볼 수 없었다. 이는 블록공중합체의 PDMS부분이 짧음으로 인하여 이 부분과 PEG와의 반발력이 공중합체의 Ethyleneoxide 부분과 PEG 간의 친화력을 극복하지 못하여 PEG내에 용해되기 때문이다. 반면에 블록공중합체가 PDMS/PEG계면에 첨가되었을 경우에는 0.5%의 첨가만으로도 현저한 계면장력의 변화를 관찰할 수 있었으며 1%의 공중합체가 첨가되었을 경우에는 거의 일정한 값에 이르게 되었다. 따라서 PDMS와 공중합체의 PDMS부분과의 친화력으로 인하여 공중합체가 계면에 머물게 되며 이에 따른 계면활성으로 인하여 계면장력의 저하를 가져오게 된다.

ECWD의 폭 넓은 응용을 위하여는 고분자/고분자 간의 직접적인 계면장력 측정보다는 고분자용액/고분자용액 간의 계면장력을 측정한 후 이를 이론적인 결과와 비교함으로써 고분자/고분자 간의 계면장력을 얻는 것이 실제적이다. 이의 응용으로써 헵탄과 물간의 계면장력을 측정한 후 이들을 용매로 이용하여 용액/용액 간의 계면장력을 측정하였다. 공통 용매를 사용하는 경우에는 첨가한 고분자의 양에 따라 계면장력은 증가하지만 이 실험의 경우처럼 서로 다른 용매에 분자량이 아주 작은 고분자가 첨가된 경우에는 고분자가 계면에 몰림으로써 계의 이동엔트로피 감소를 가져오게되고 전체계의 에너지가 낮아짐으로써 계면장력의 저하를 가져오게 된다. 고분자가 계면을 완전히 포화시킬 경우에는 용액의 계면장력은 PEG/PDMS간의 계면장력 값이 되어야 하나 그 이전에 용액 내에서 마이셀을 형성함으로써 실제로 계면이 포화되는 상태까지는 이르지 못했다.

고분자용액/용액 간의 계면장력에 블록공중합체가 미치는 영향을 보기 위하여 PDMS10%용액과 PEG10%용액에 블록공중합체를 첨가하였다. 이 경우에도 블록공중합체는 연결부분이 계면에 위치함으로써 계의 자유에너지를 낮추게 되어 결과적으로 계면장력 저하를 가져온다. 앞의 순수고분자 간의 경우와 마찬가지로 여기서도 0.5%의 블록공중합체가 첨가되었을 때 이미 대부분의 계면장력 저하가 일어나며 1%이상의 공중합체가 첨가되면 그 감소율은 현저히 줄어든다.

따라서 공중합체가 계면활성제로 작용할 경우 1% 이상의 첨가는 그리 효과적이지 못하며 이는 고분자블렌드의 산업에서 실제로 상용화제를 첨가할 경우 최대 1% 미만을 사용하는 사실과 일치한다. 본 실험에 대한 이론적인 해석은 현재 진행중에 있으며 이는 차후년도에 보고될 예정이다.

제 5 장 참고문헌

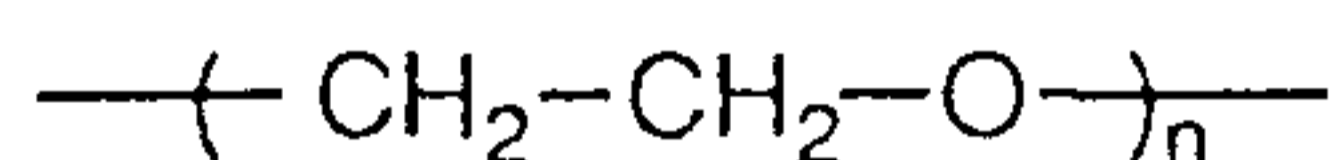
- [1] Paul, D.R. and Newman, S. *Polymer Blends* Academic Press, New York, N.Y., 1990
- [2] Utracki, L.A. *Polymer Alloys and Blends* Verlag, New York, N. Y., 1990
- [3] Folkes , M.J. and Hope, P.S. (eds), *Polymer Blends and Alloys*, Blackie Academic & Professional , New York, N.Y., 1993
- [4] Sanchez, I.C. and Lacombe, R. H. *J. Phys. Chem.*, 1976, 80, 2352
- [5] Sanchez, I.C. and Lacombe, R. H., *Macromolecules*, 1978, 11, 1145
- [6] Paul, D.R., Barlow, J.W., Keskkula, H., *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering* Vol.12, p 399
- [7] Noolandi, J. and Hong, K.M. *Macromolecules*, 1982, 15,482
- [8] Noolandi, J. and Hong, K.M. *Macromolecules*, 1984, 17, 1531
- [9]Noolandi, J. and Hong, K.M. *Macromolecules*, 1983, 13, 1443
- [10] Hong, K.M. and Noolandi, J. *Macromolecules*, 1981, 14, 727
- [11] Hu, W., Koberstein, J.,J. Lingelser J.P. and Gallot, Y. , *Macromolecules*, 1995, 28,5209
- [12] Leibler, L., Orland , H.; Wheeler, J.C., *J. Chem. Phys.*, 1983, 79, 3550
- [13] Shull, K.R., Kramer, E.J., *Macromolecules*, 1990, 23, 4769
- [14] Wu,S., *Polymer Interface and Adhesion*, 1982, Marcel Dekker, New York, N.Y.
- [15] Seo, Y. and Yu, H. , *Langmuir*, submitted
- [16] Ito, K., Sauer, B.B.; Skarlupka, R.J., Sano, M., and Yu, H. *Langmuir*, 1990, 6, 1379

Table 1. Characteristics of Polymer Samples

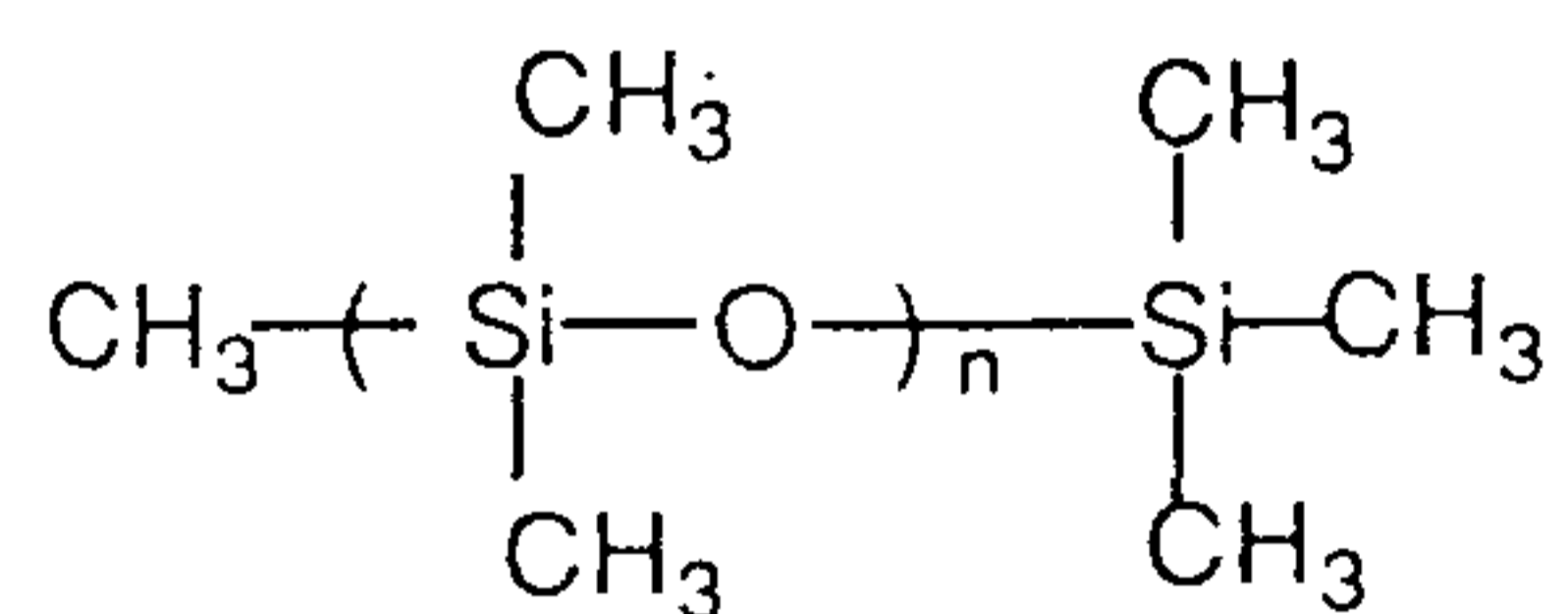
Polymer	Vendor	Molecular Weight	DP*
PEG (a)	Scientific Polymer Products (#496)	350	8
PDMS ^(b) (methyl terminated)	Petrarch Systems (PS039)	1250	17
PDMS ^(c) (hydroxy terminated)	Scientific Polymer Products (#805)	1700	23
PDMS-co-EO ^(d) (Block copolymer)	Scientific Polymer Products (#791)	PDMS 300 PEO 900	4 20

* DP= Degree of Polymerization

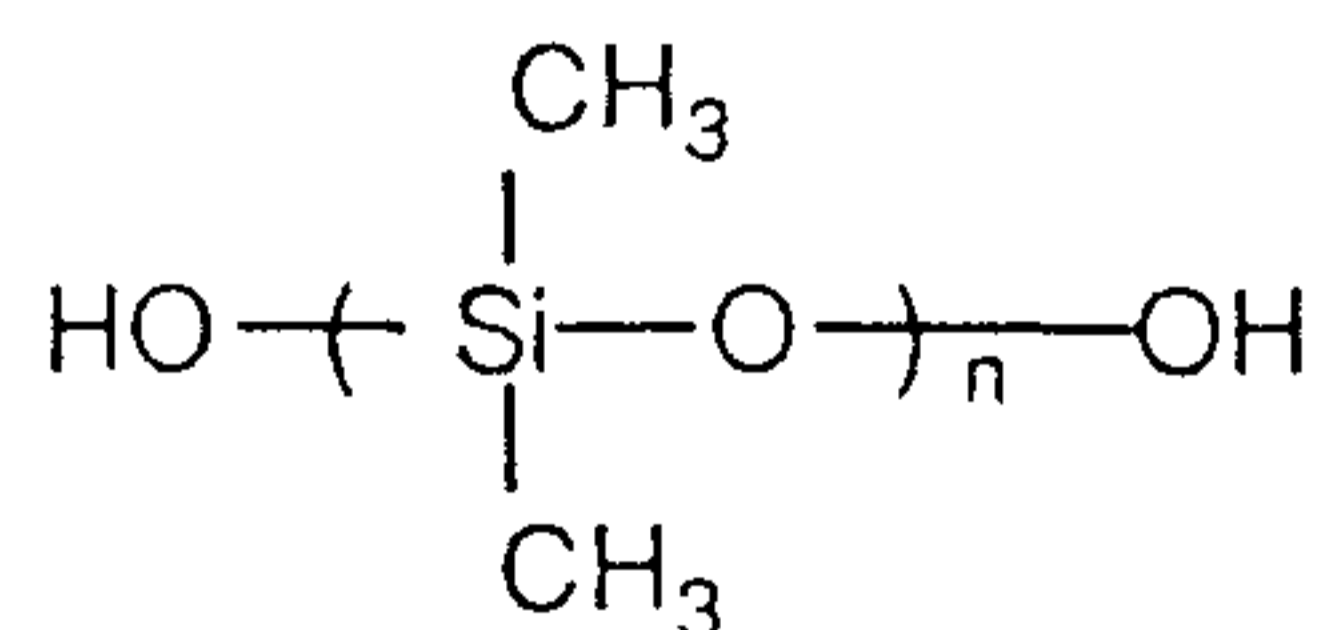
(a)



(b)



(c)



(d)

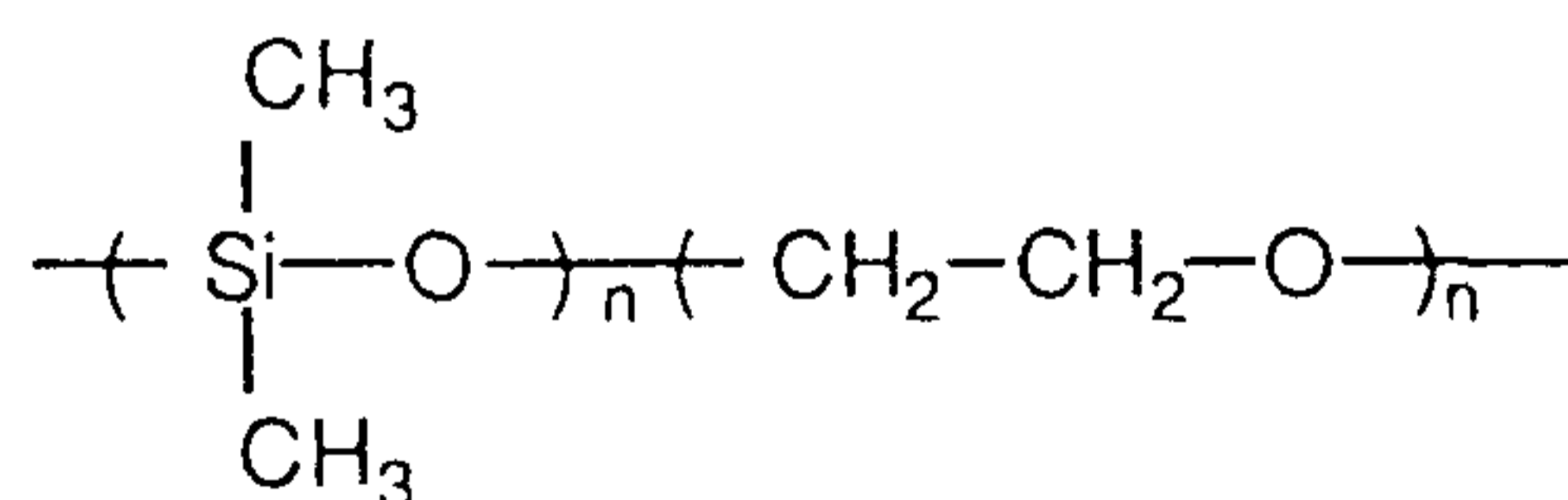


Table 2 Summary of Results for PDMS

Temperature (⁰ C)	Surface Tension (dyn/cm)	Viscosity (cP)	
		ECWD	Capillary Viscometer
40	18.7± 0.2	7.9 ± 0.3	7.4 ± 0.1
55	17.8± 0.2	6.3 ± 0.2	5.9 ± 0.1
70	16.9± 0.2	5.0 ± 0.4	4.8 ± 0.1

Table 3 Summary of Results for PEG

Temperature (⁰ C)	Surface Tension (dyn/cm)	Viscosity (cP)	
		ECWD	Capillary Viscosimeter
40	39.9± 0.6	20.1 ± 0.5	18.7± 0.2
55	38.4± 0.4	13.0 ± 0.5	12.0 ± 0.1
70	37.1± 0.4	9.2 ± 0.2	8.6 ± 0.1

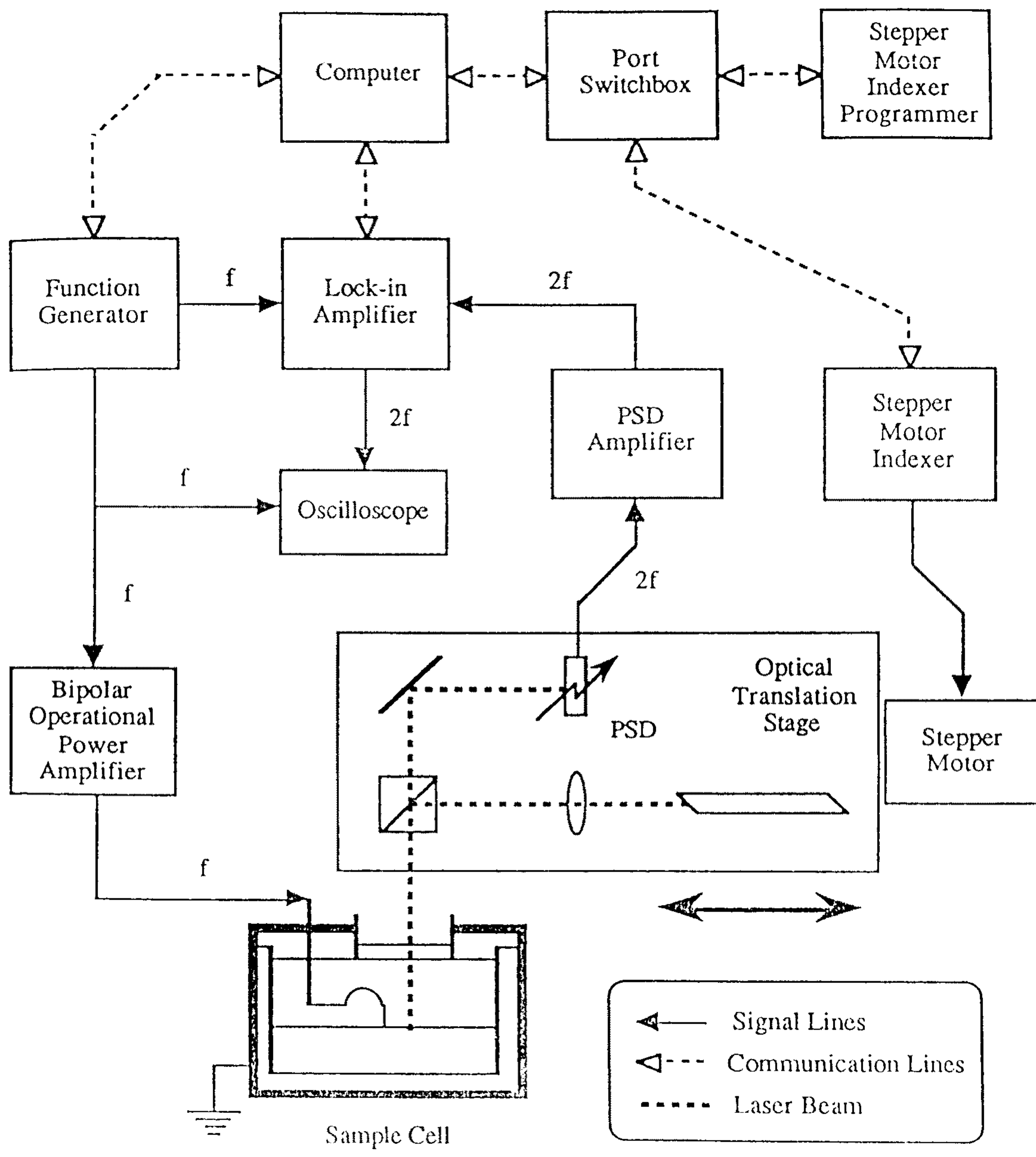


Figure 1. Block diagram of the ECWD apparatus

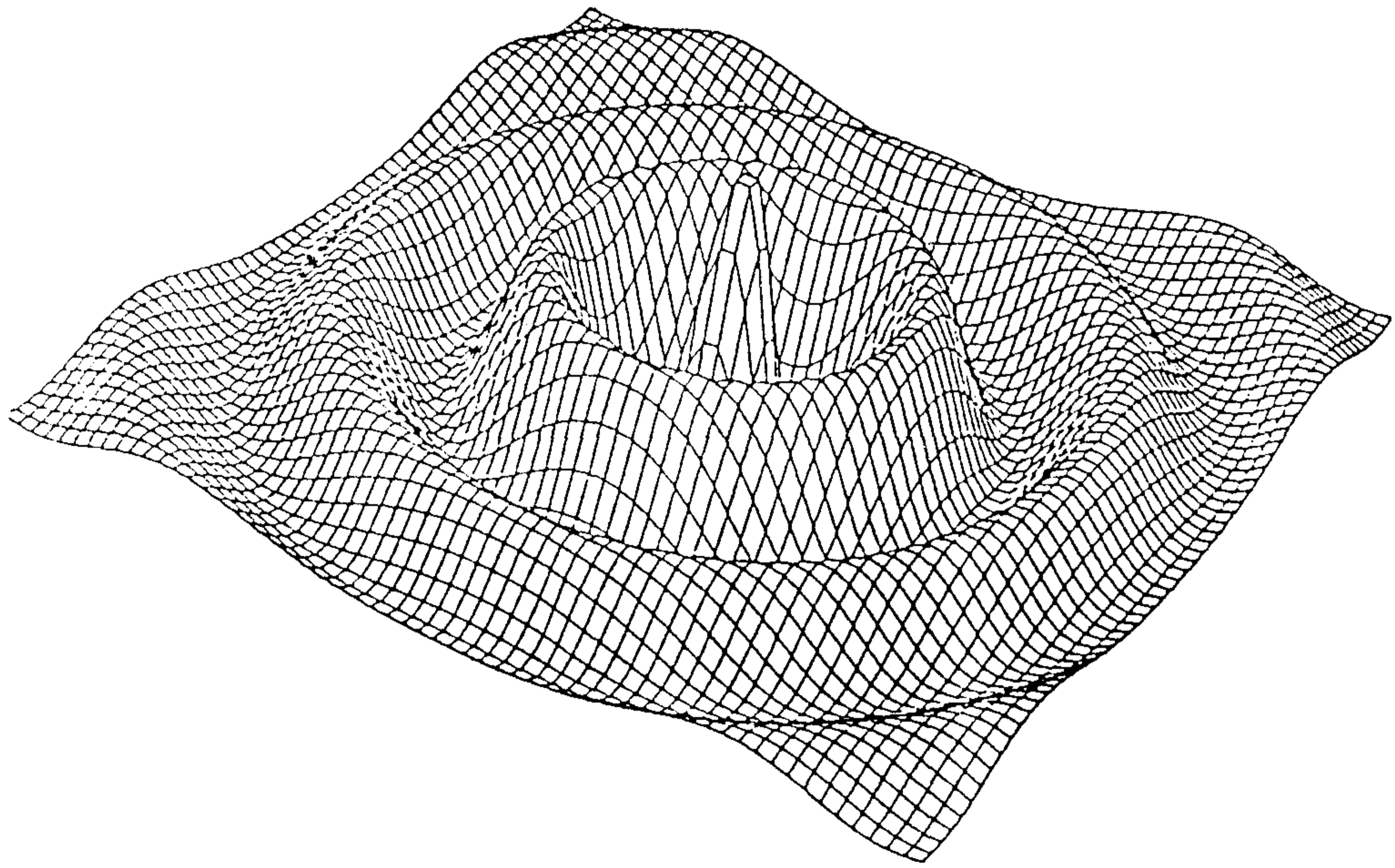


Figure 2. A representation of the circular waves produced by the ECWD technique

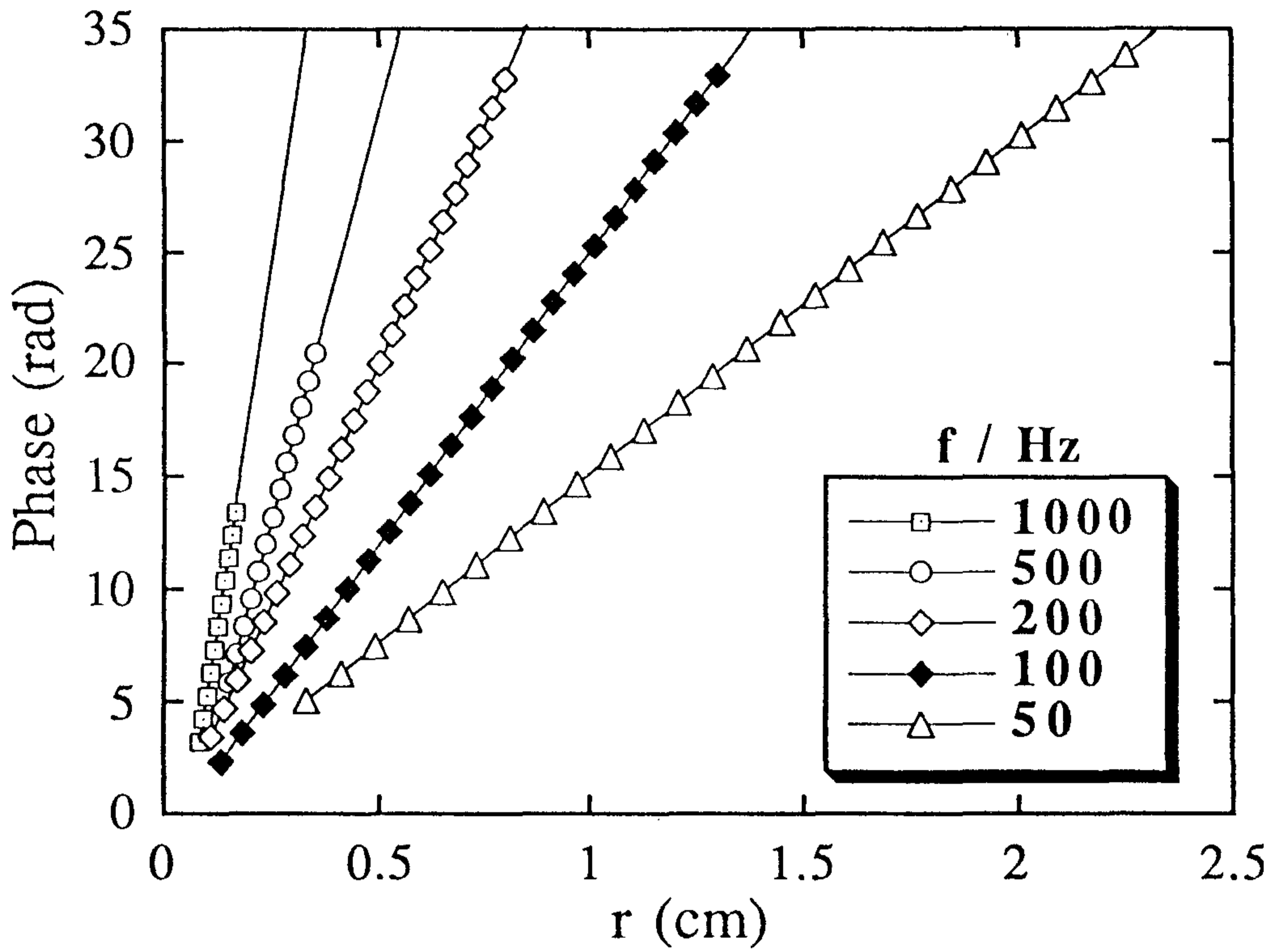


Figure 3 (a).

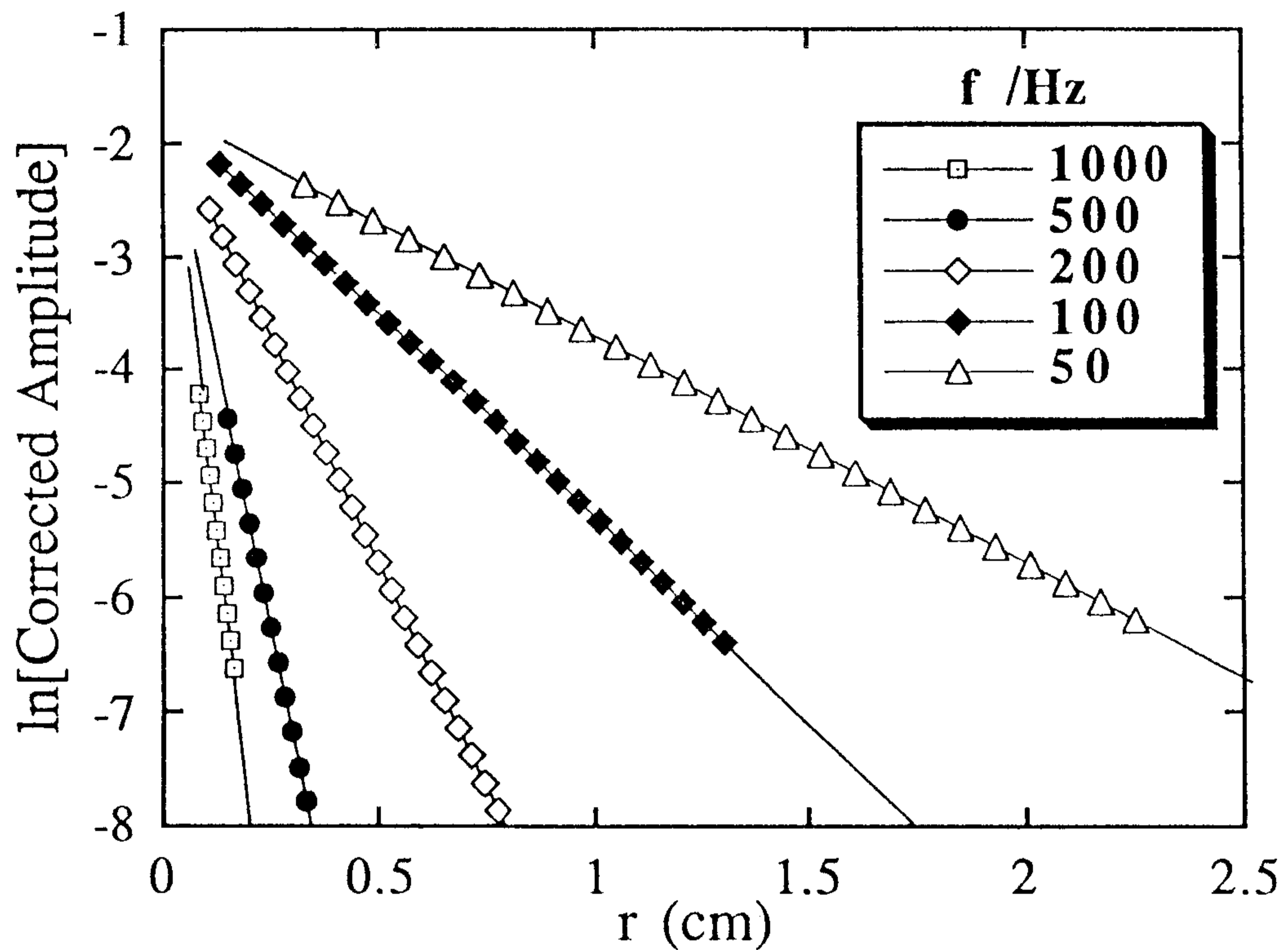


Figure 3 (b).

Figure 3. (a) Plots of phase angle difference between the excitation field and capillary wave against a radial distance r from the field source point, the needle tip, and (B) plots of natural logarithm of the corrected amplitude, $\ln[x^{1/2} S(x)]$, against x for the test system of PDMS, both at different excitation field frequencies f . Both graphs show good straight lines for the five frequencies. The wave vector and damping coefficient are deduced from the slopes of these lines.

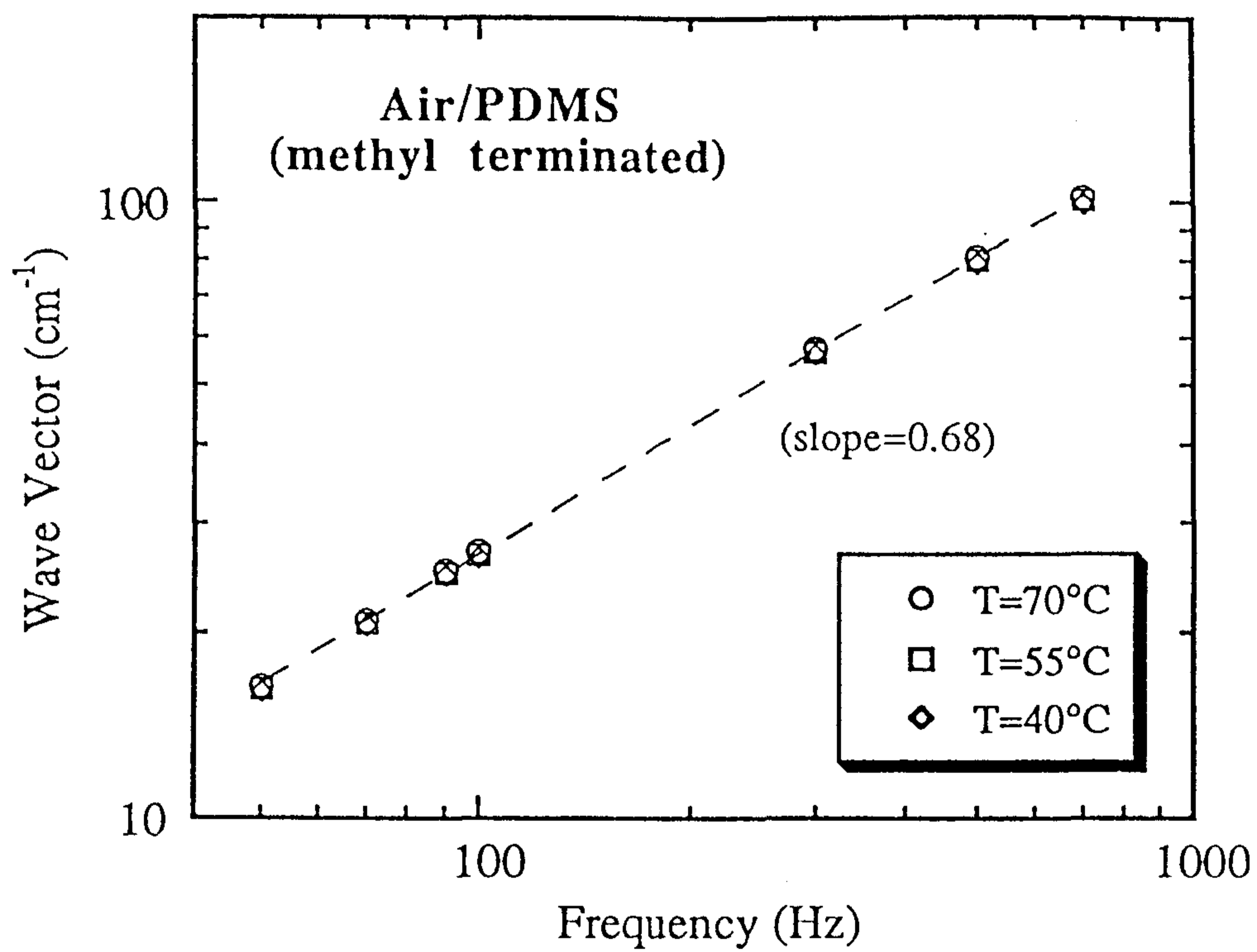


Figure 4. Wave vector as a function of frequency for the Air/PDMS system

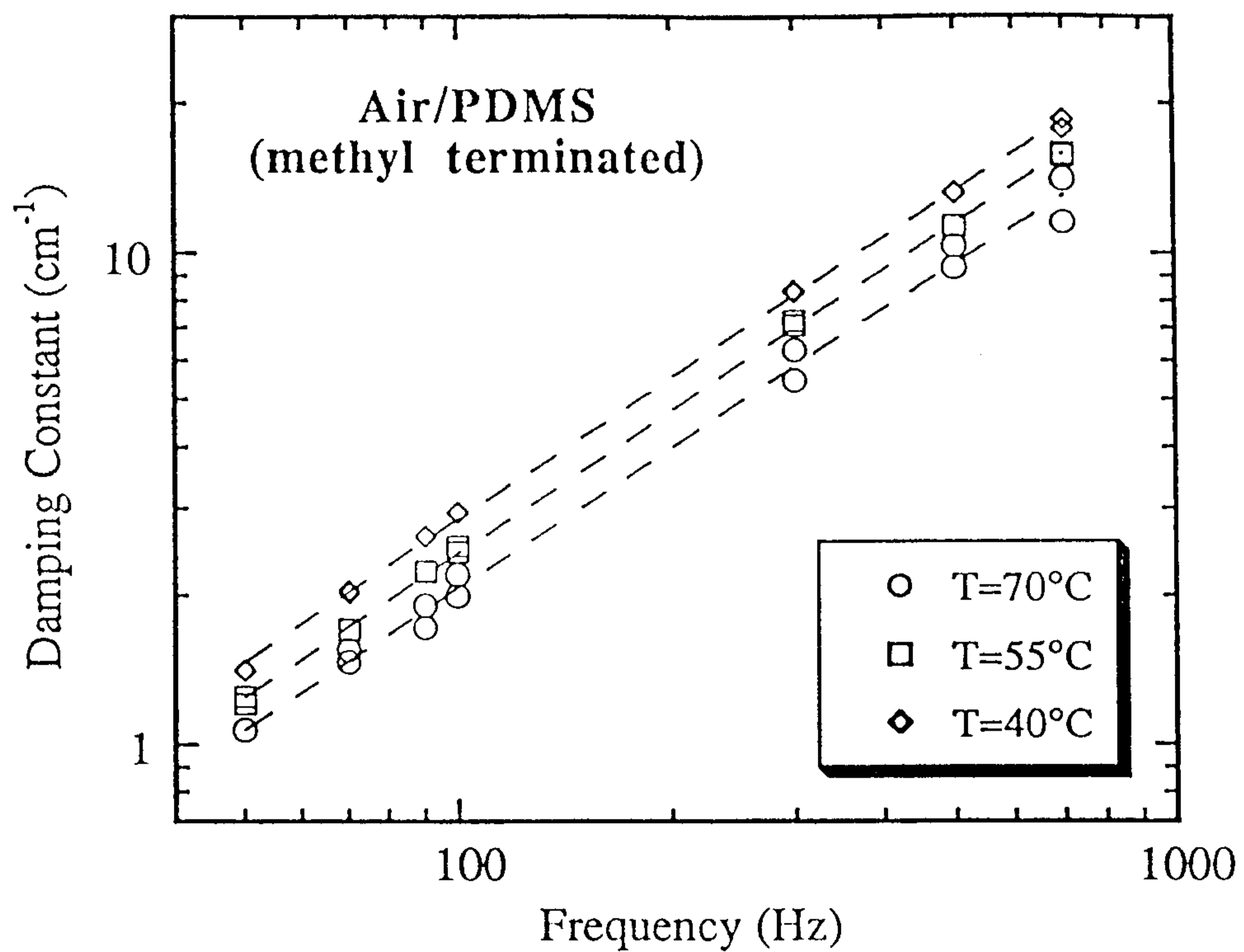


Figure 5. Damping constant as a function of frequency for the Air/PDMS system

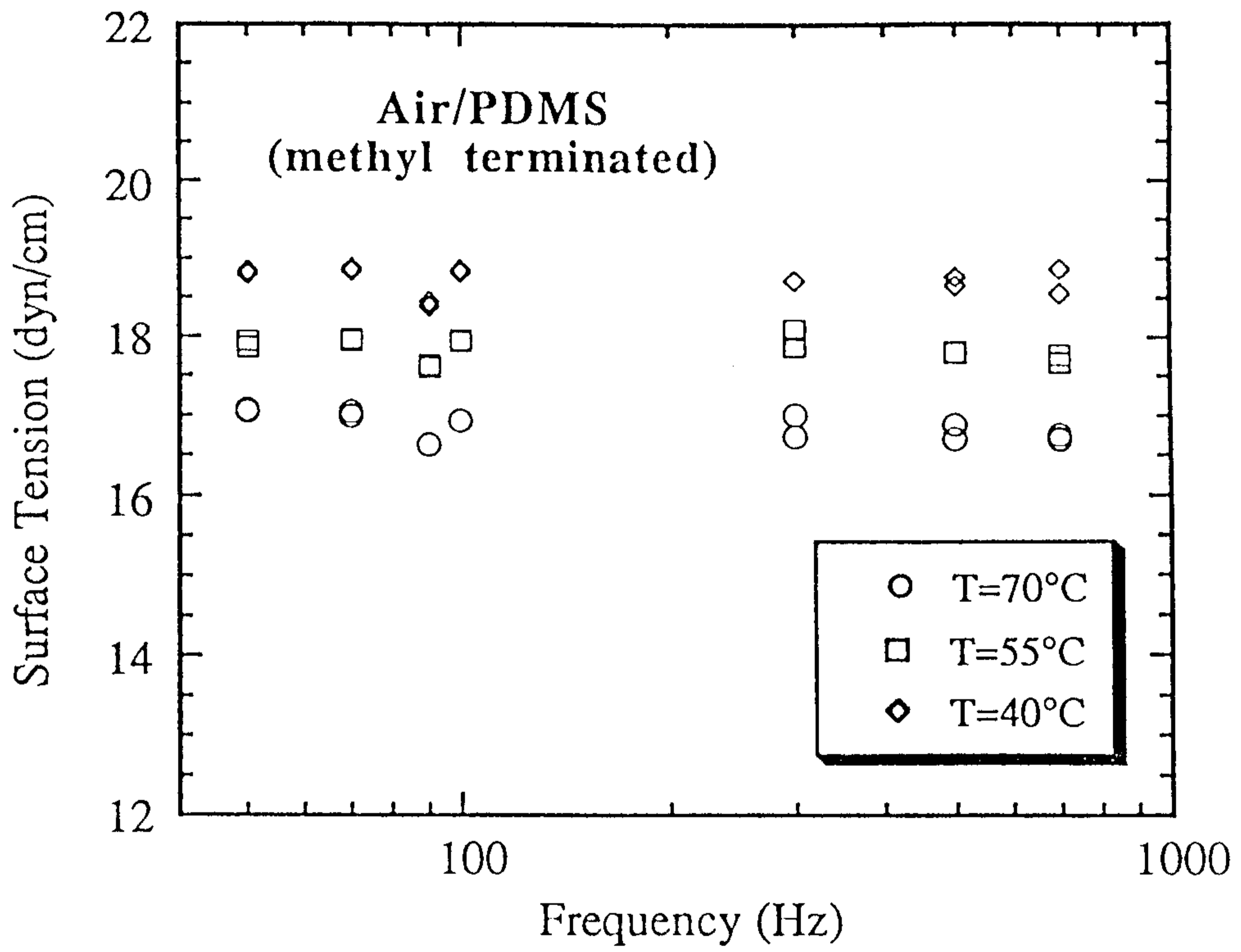


Figure 6. Surface tension values for the Air/PDMS system at various frequencies

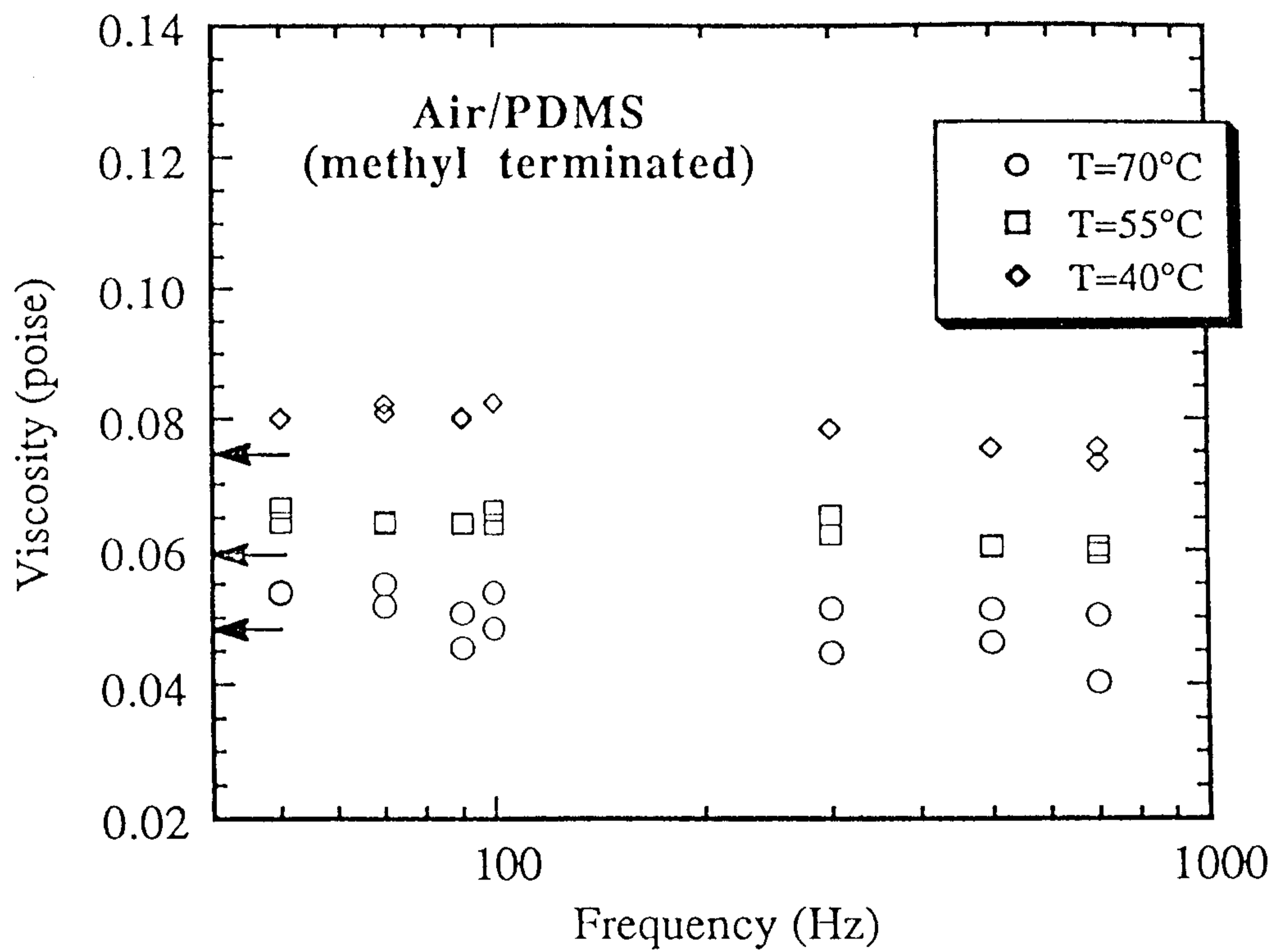


Figure 7. Bulk shear viscosities for PDMS as a function of frequency. The arrows represent values that were obtained with a capillary viscometer.

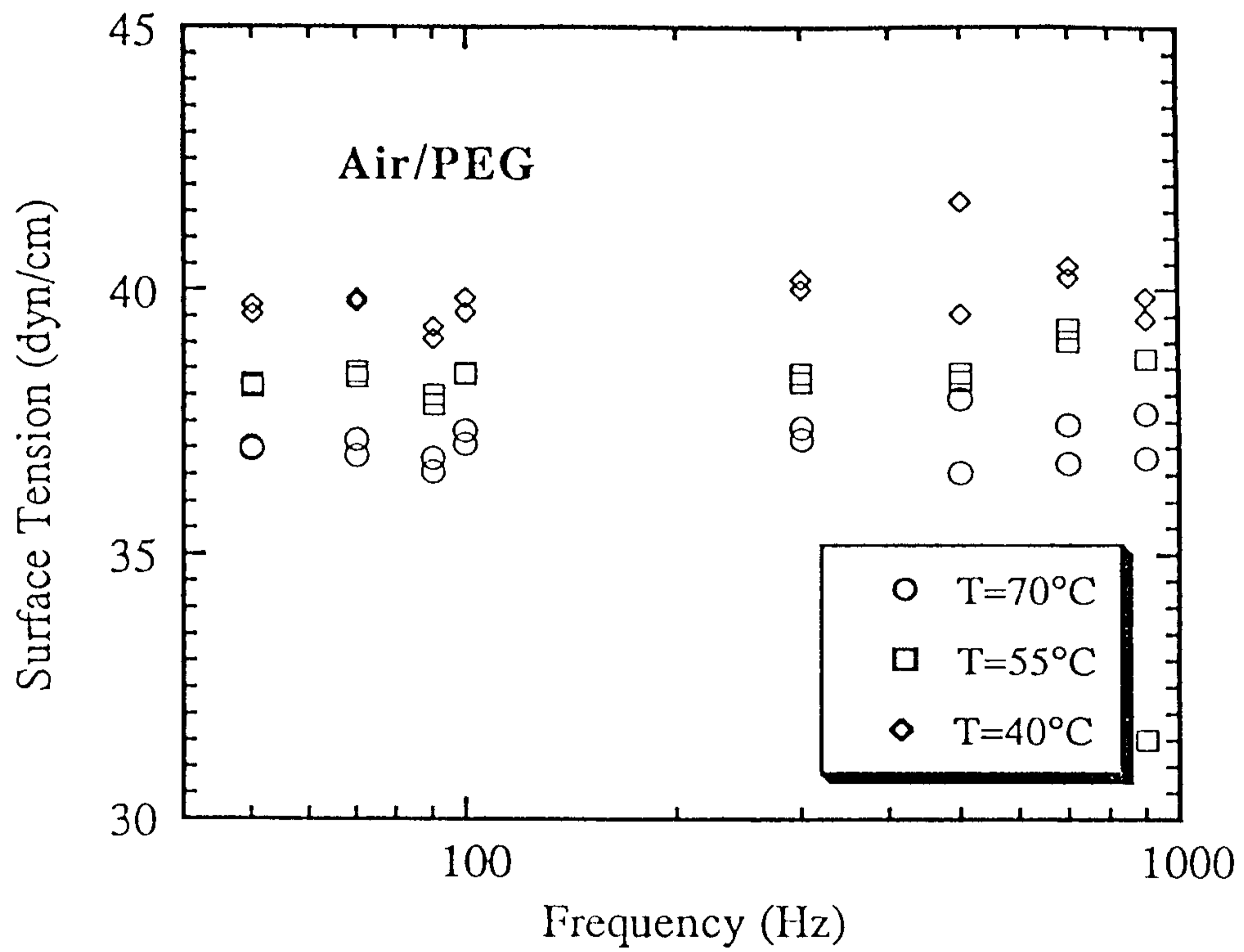


Figure 8. Surface tension values for the Air/PEG system at various frequencies

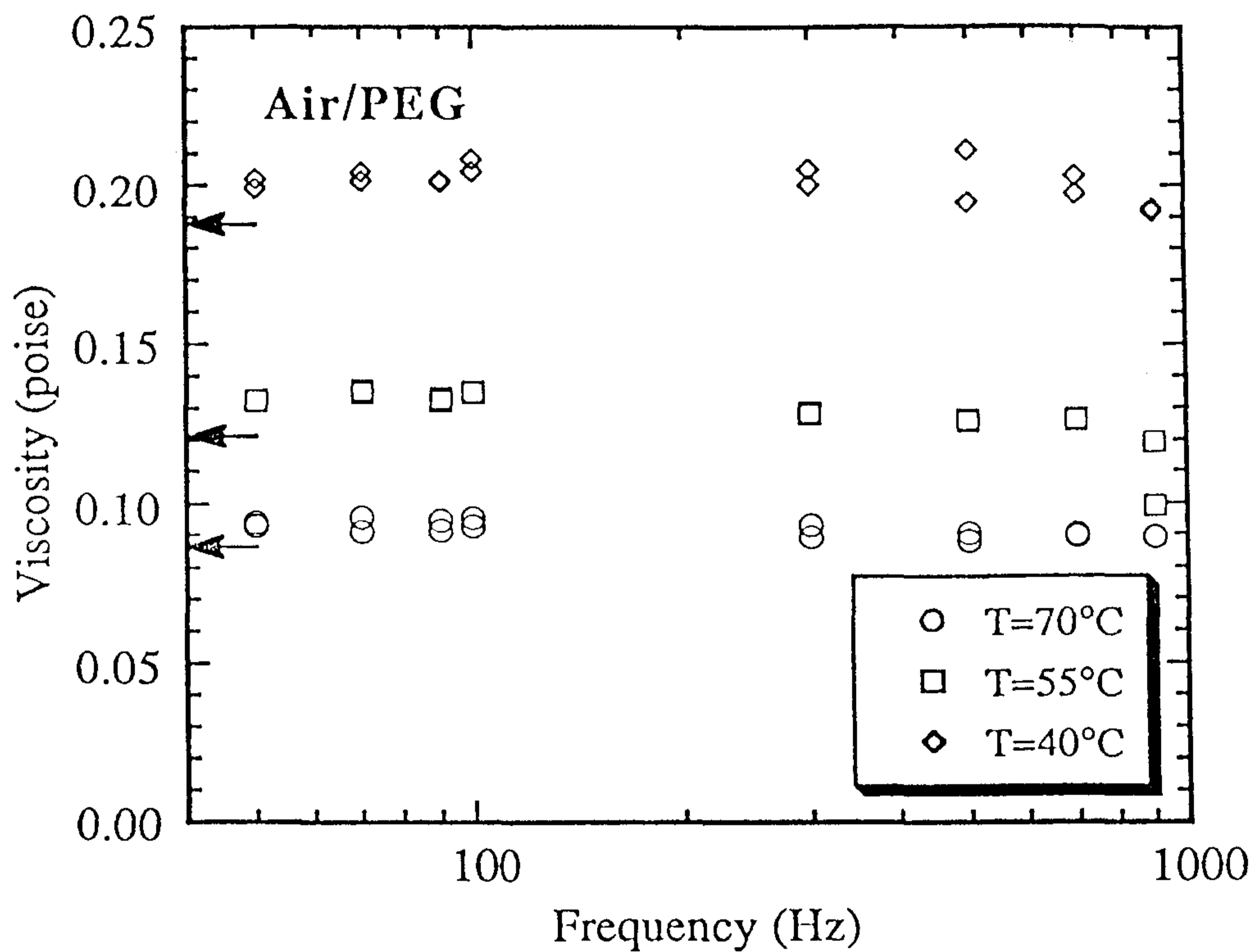


Figure 9. Bulk shear viscosities fro PEG as a function of frequency. The arrows represent values that were obtained with a capillary viscometer.

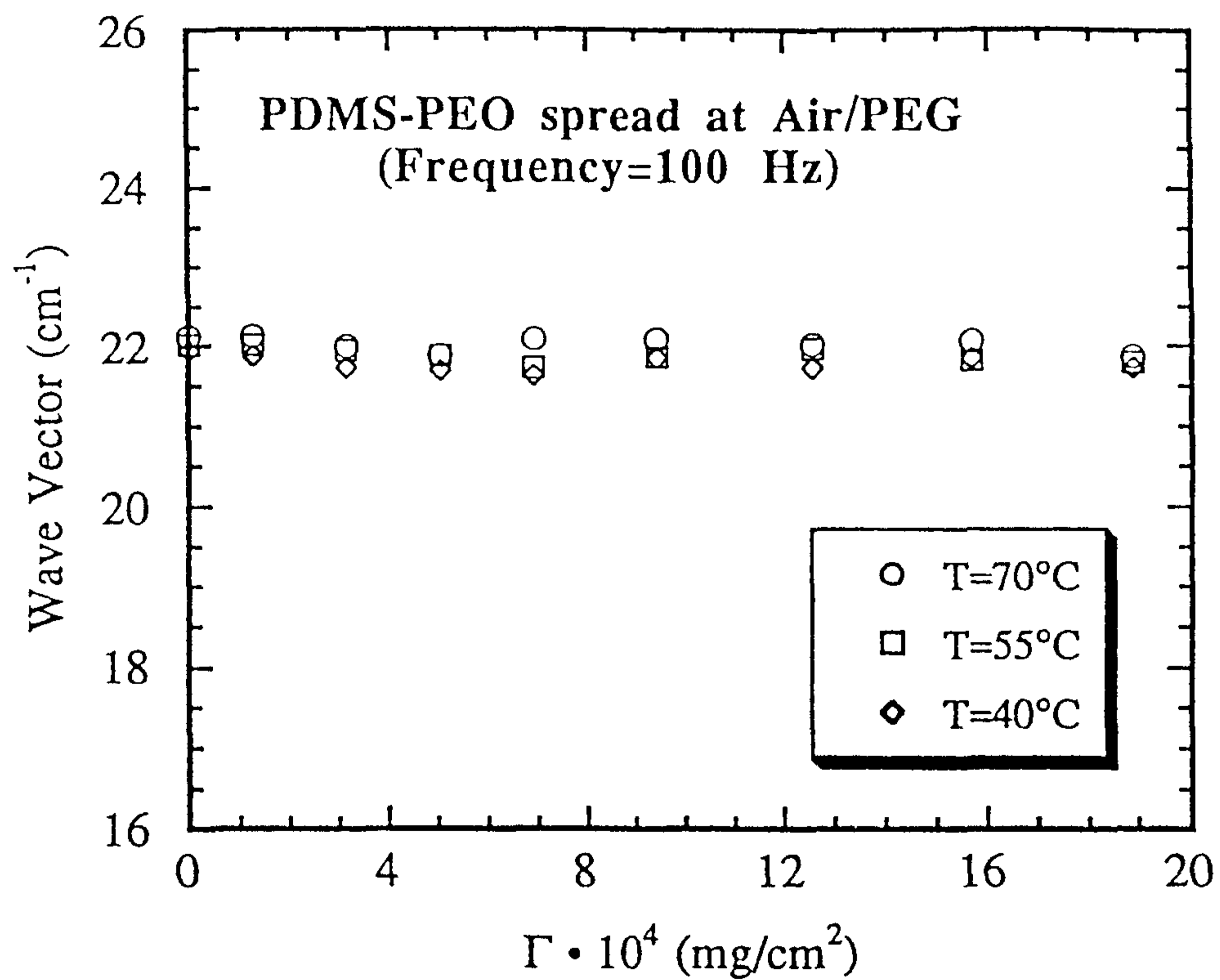


Figure 10. Surface tension values as a function of surface concentration for PDMS-co-EO spread at the Air/PEG interface.

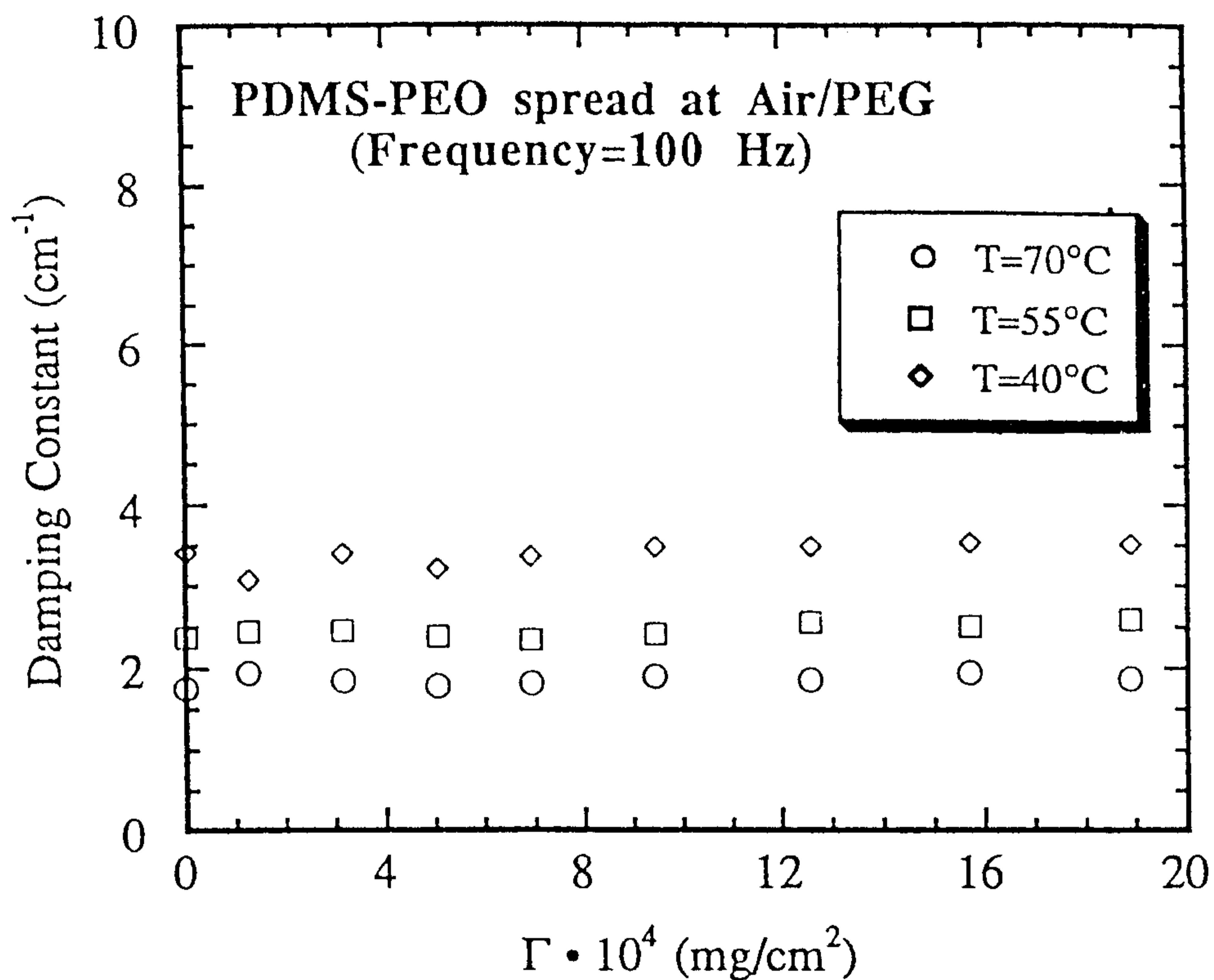


Figure 11. Damping constant as a function of surface concentration for PDMS-co-EO spread at the Air/PEG interface.

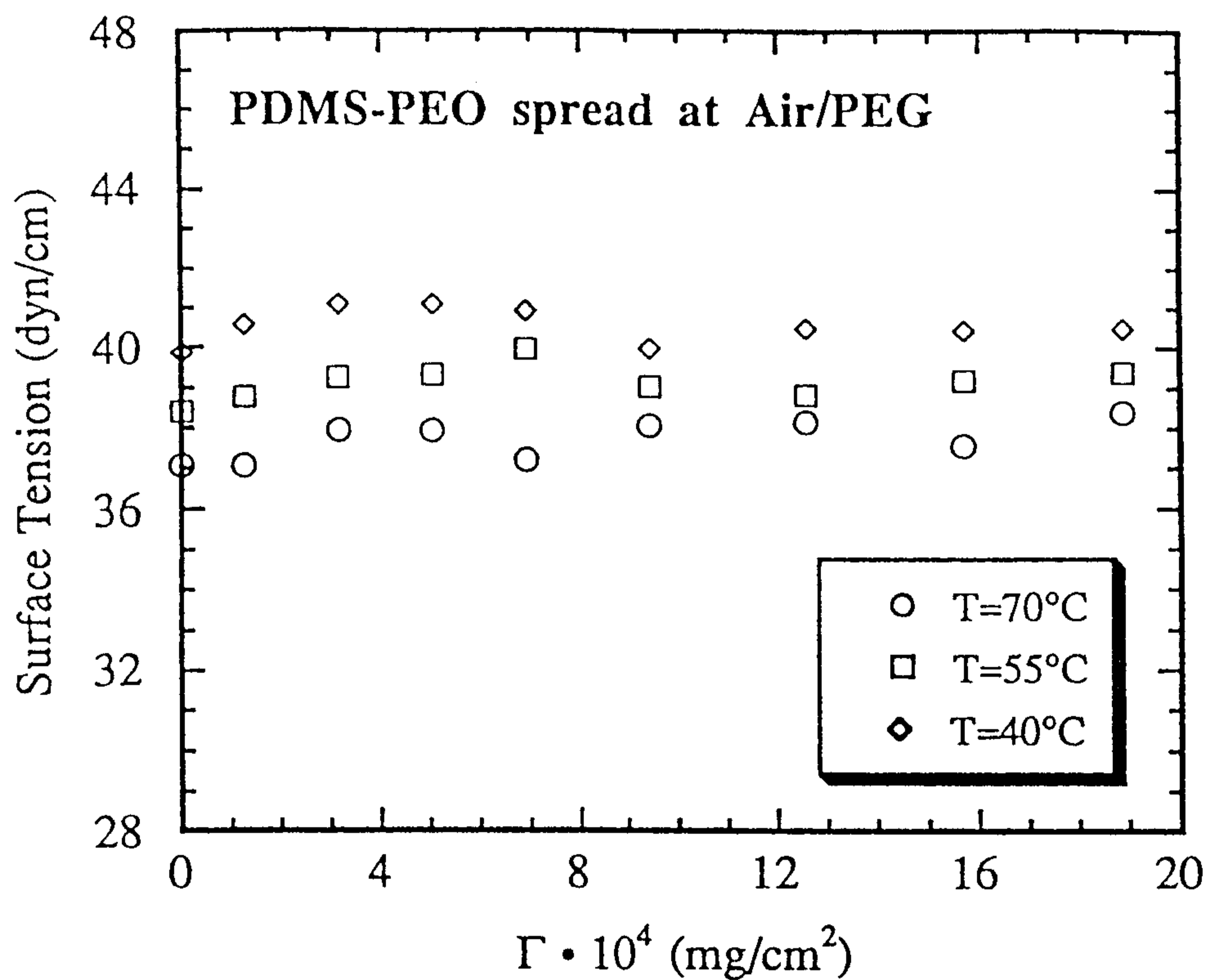


Figure 12. Surface tension values as a function of surface concentration for PDMS-co-EO spread at the Air/PEG interface.

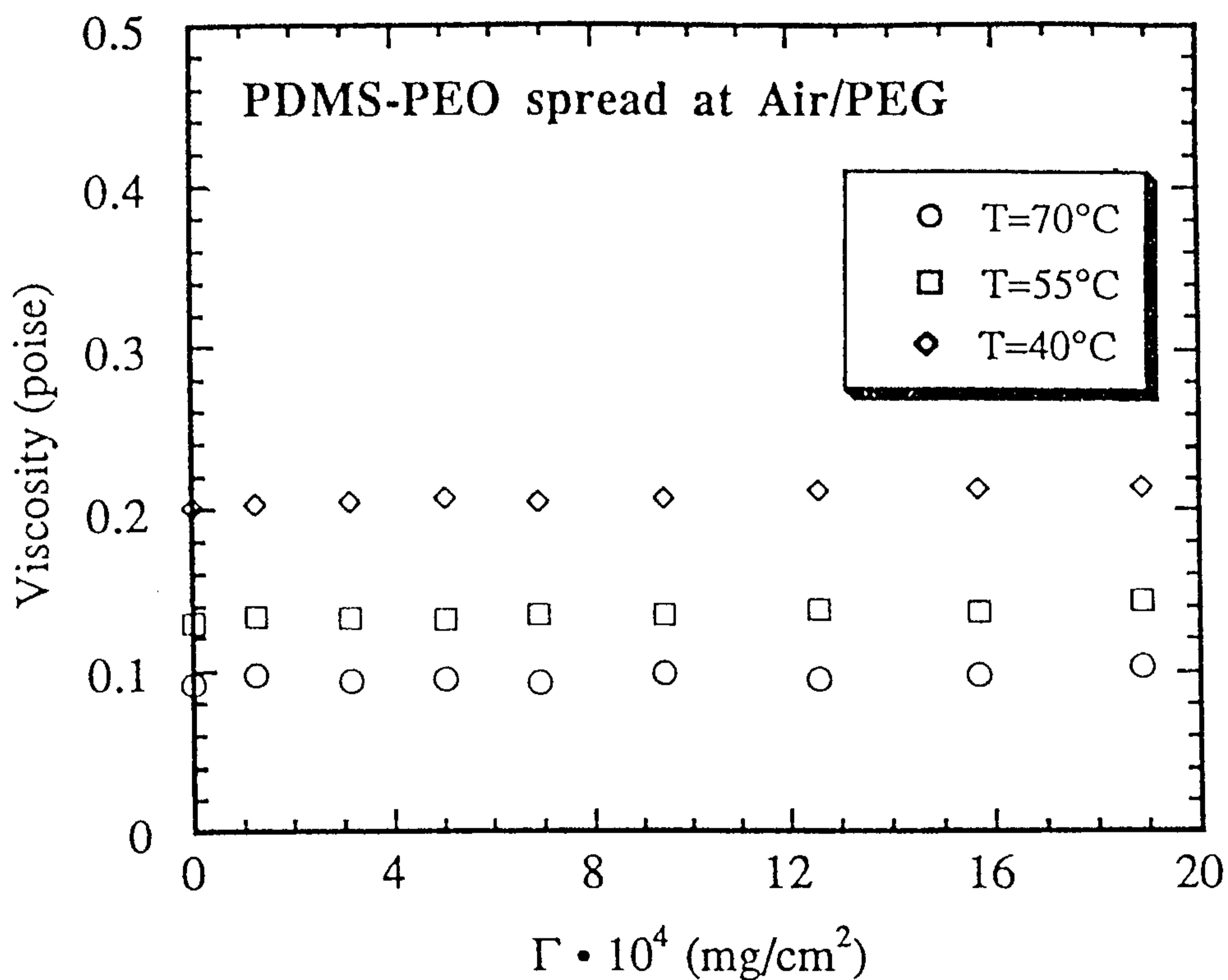


Figure 13. Bulk shear viscosities for PEG as a function of the PDMS-co-EO surface concentration. These values were obtained assuming the absence of a surface film, i.e., $\epsilon^* = 0$. If this assumption is valid, the viscosity values should be invariant.

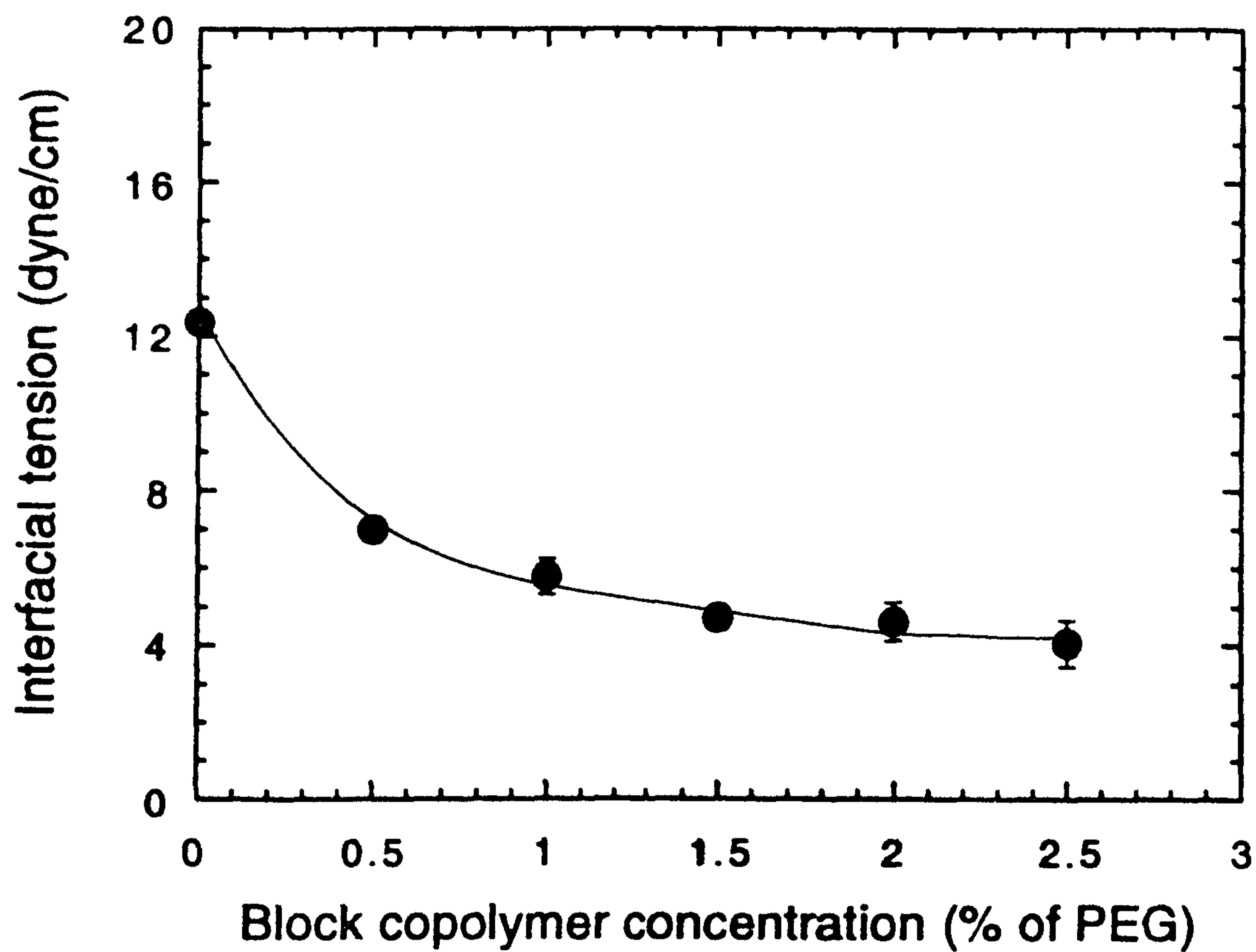


Figure 14. Interfacial tension between PEG and PDMS vs. blockcopolymer concentration

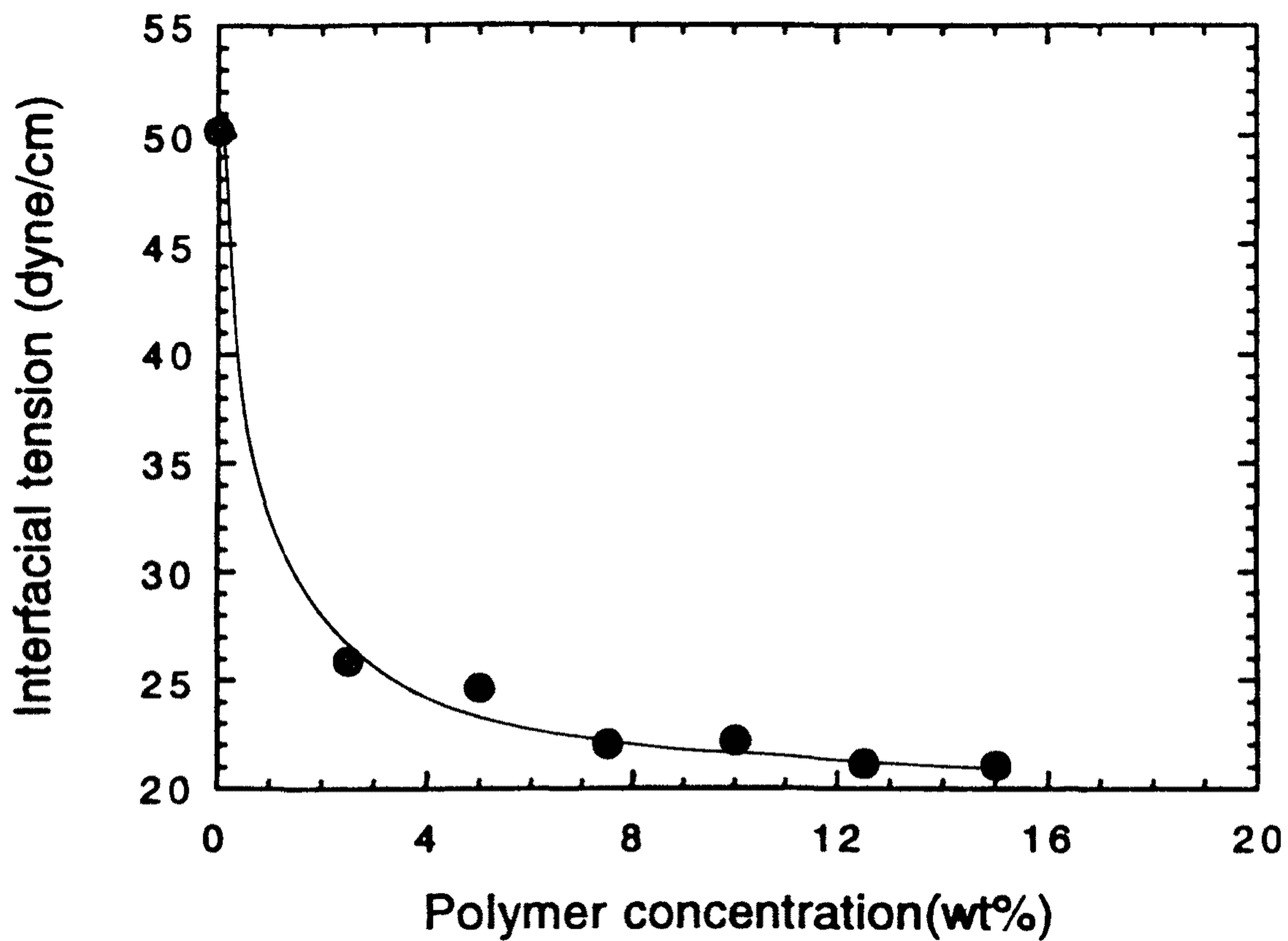


Figure 15. Interfacial tension between PEG solution (in water) and PDMS solution (in heptane)

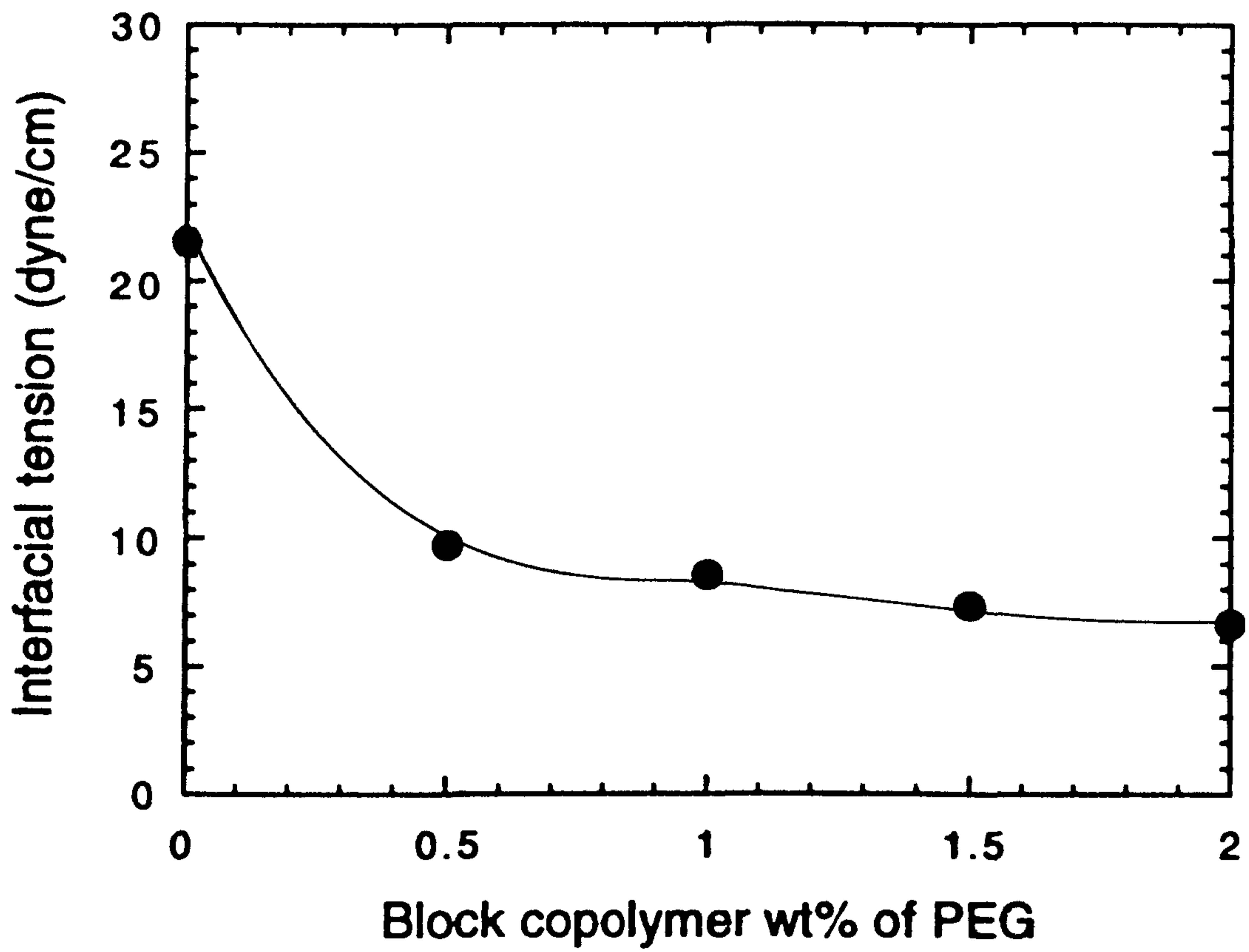


Figure 16. Interfacial tension between 10% PEG solution and 10% PDMS solution

여 백

제 6 부

반경직쇄 고분자의 액정거동 (Ⅱ)

Part 6

Liquid Crystalline Behavior of Semi-Rigid Chain Polymers (Ⅱ)

책임자 : 김 병 철

여 백

목 차

제1장 서 론	193
제2장 실험	194
2-1. Tacticity가 제어된 PVA의 합성	194
2-2. 유연학적 특성의 측정	194
제3장 결과 및 토론	198
제4장 결 론	213
참 고 문 헌	214

여 백

제 1 장. 서 론

1980년대초에 경직쇄 고분자인 aramid를 중합시의 전단력을 제어하여 extended chain을 형성시켜 중합과정에서 섬유를 형성시킬 수 있음이 알려졌다[1,2]. 이후 고분자쇄의 배좌제어(configurational control)에 의한 유연쇄 등방성 고분자의 경직쇄 또는 반경직쇄로의 변환에 의한 비방사 섬유 제조 공정도 보고되었다. 이러한 현상은 polyacrylonitrile(PAN) 및 아크릴 고분자에 최초로 적용되어 비방사 공정에 의한 천연 섬유와 같은 적층 구조의 섬유 제조 기술의 새로운 장을 열었으며 학문적으로도 매우 새롭고 흥미로운 분야로 대두되었다[3-7]. 아크릴계 고분자이외의 유연쇄 고분자중 polyvinylalcohol(PVA)도 특수 전구체를 합성하여 검화시키므로써 syndiotactic diad의 함량을 증가시켜 분자쇄의 배좌 제어에 의해 경직쇄 또는 반경직쇄로의 변환이 가능함이 알려져, 검화 공정중에 섬유상이 형성되는 새로운 비방사 섬유 제조 기술이 보고되었다[8-9]. 제 1차년도에서는 아크릴계 고분자에 대한 해석이 이루어졌고 2차년인 본 연구에서는 PVA에 대한 유변학적 특성을 tacticity와 분자량에 대하여 고찰한다.

제 2 장. 실 험

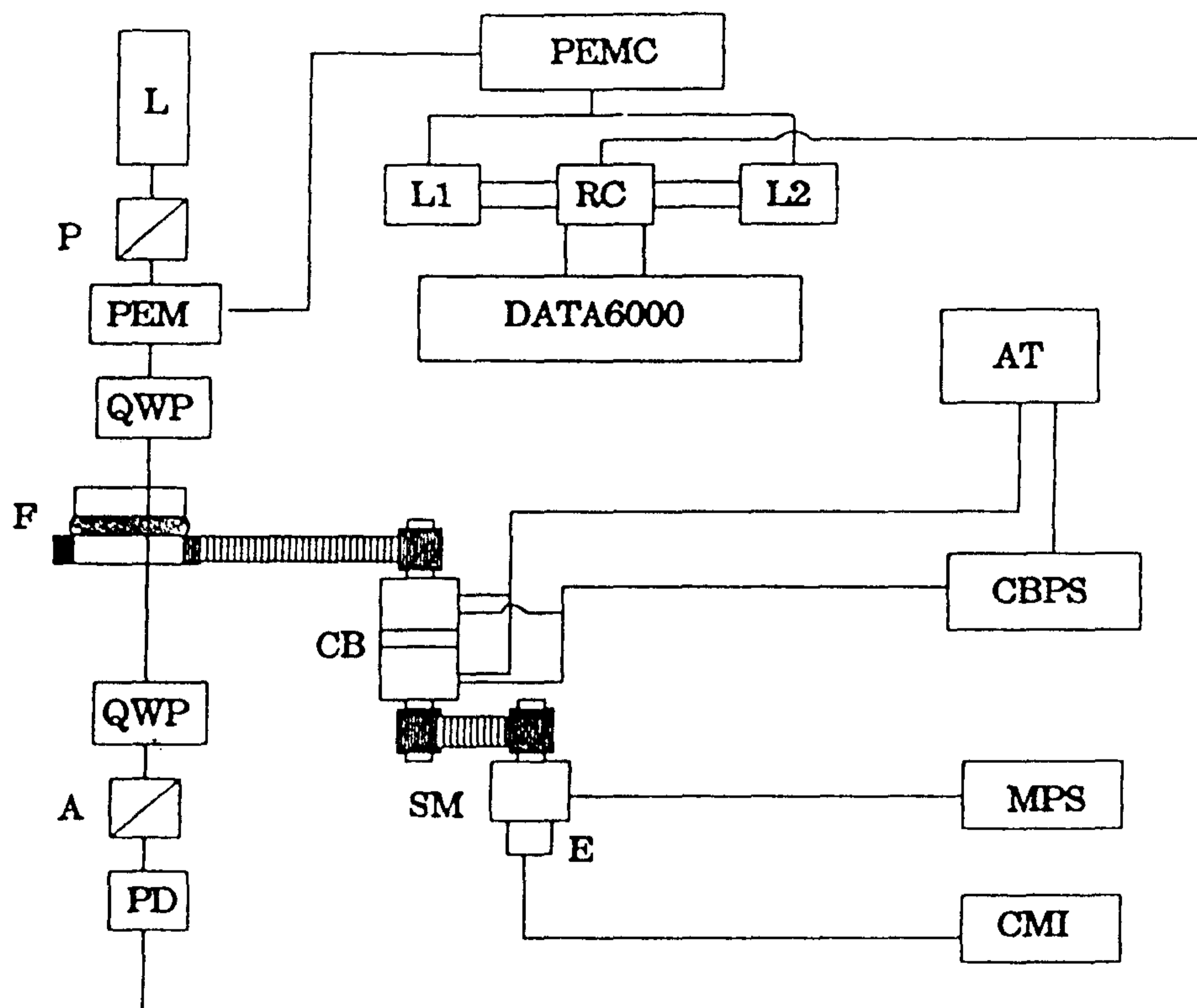
1. Tacticity가 제어된 PVA의 제조

의도된 입체규칙성(stereoregularity)을 갖는 PVA를 얻기 위하여 2가지의 전구체(polyvinylacetate: PVAc와 polyvinylpivalate; PVPi)를 저온에서 자외선 조사 괴중합법으로 합성한 후 이들을 알카리 가수분해 하였다. PVPi로부터 제조된 PVA는 syndiotactic diad(S-diad) 함량이 63~64%에 달하여 syndiotactic PVA(syn-PVA)로 명명하였으며 PVAc로부터 제조된 PVA는 S-diad 함량이 53%정도여서 atactic PVA(a-PVA)로 명명하였다. 두가지 PVA의 수평균중합도(P_n), S-diad함량 및 검화도(D.S.)가 Table 1에 나타나 있다.

2. 유변학적 성질의 측정

PVA/dimethylsulfoxide(DMSO) 용액의 유변학적 특성은 Rheometrics fluid spectrometer (RFS II)로 측정하였으며 이때 사용된 rheometer의 geometry는 직경이 25mm인 cone-and-plate였다.

유동복굴절률은 phase-modulated flow birefringence(Fig. 1)로 측정하였으며 복굴절률(Δn_f)은 식(1)에 의해 계산하였다[10,11]. (Fig. 2)



- | | |
|--------------------------------|---------------------------------|
| A: Analyzer | L2: 2ω Lock-in Amplifier |
| AT: Personal Computer | MPS: Compumotor Power Supply |
| CB: Clutch/Brake | P: Polarizer |
| CBPS: CB Power Supply | PD: Photo-Detector |
| CMI: Compumotor Indexer | PEM: Photo-Elastic Modulator |
| DATA6000: Storage Oscilloscope | PEMC: PEM Controller |
| E: Encoder | RC: Ratio Circuit |
| F: Two Parallel Quartz Plates | SM: Stepping Motor |
| L: Laser | |
| L1: ω Lock-in Amplifier | |

Figure 1. Schematic diagram of phase-modulated flow birefringence experimental apparatus.

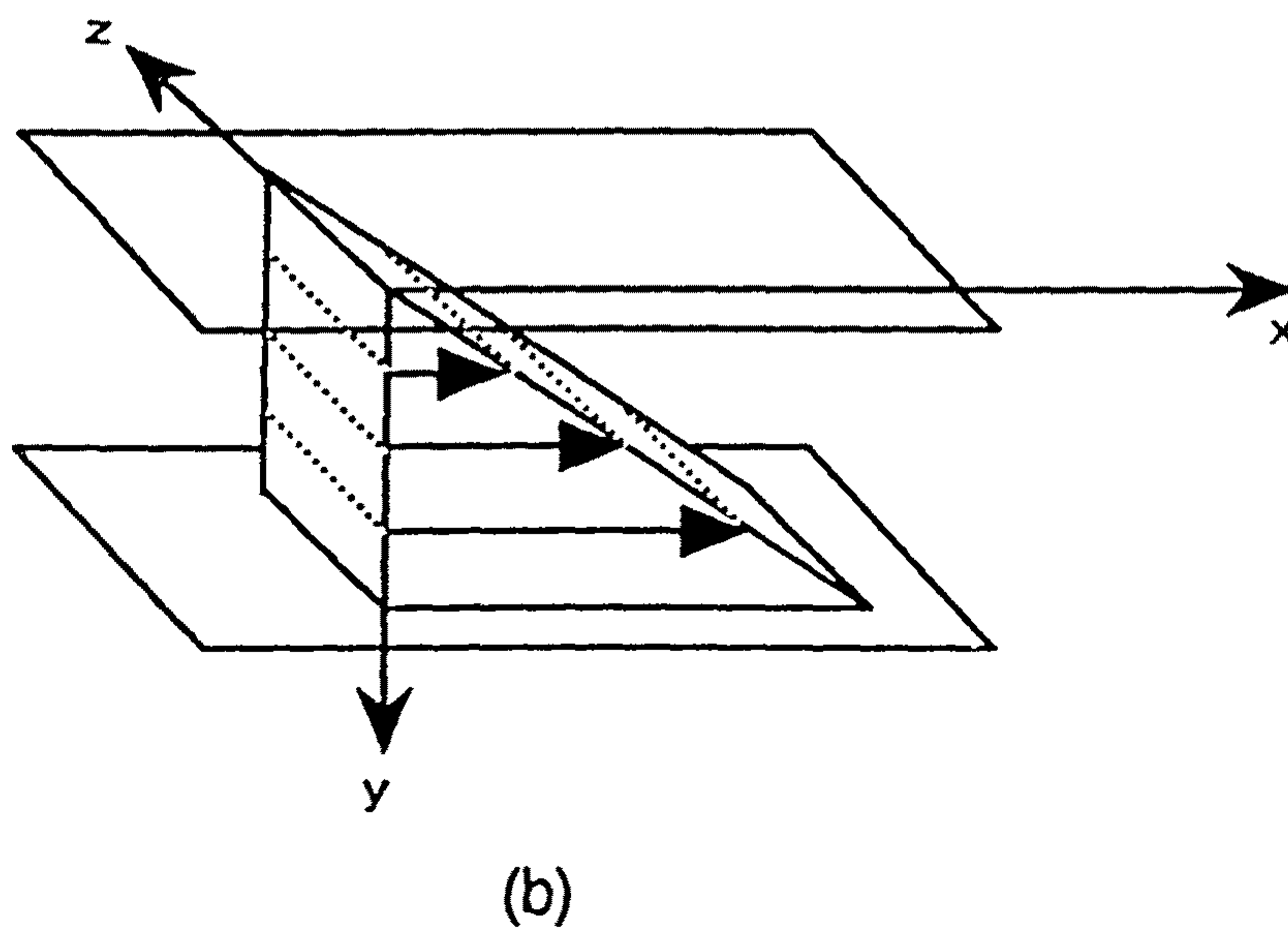
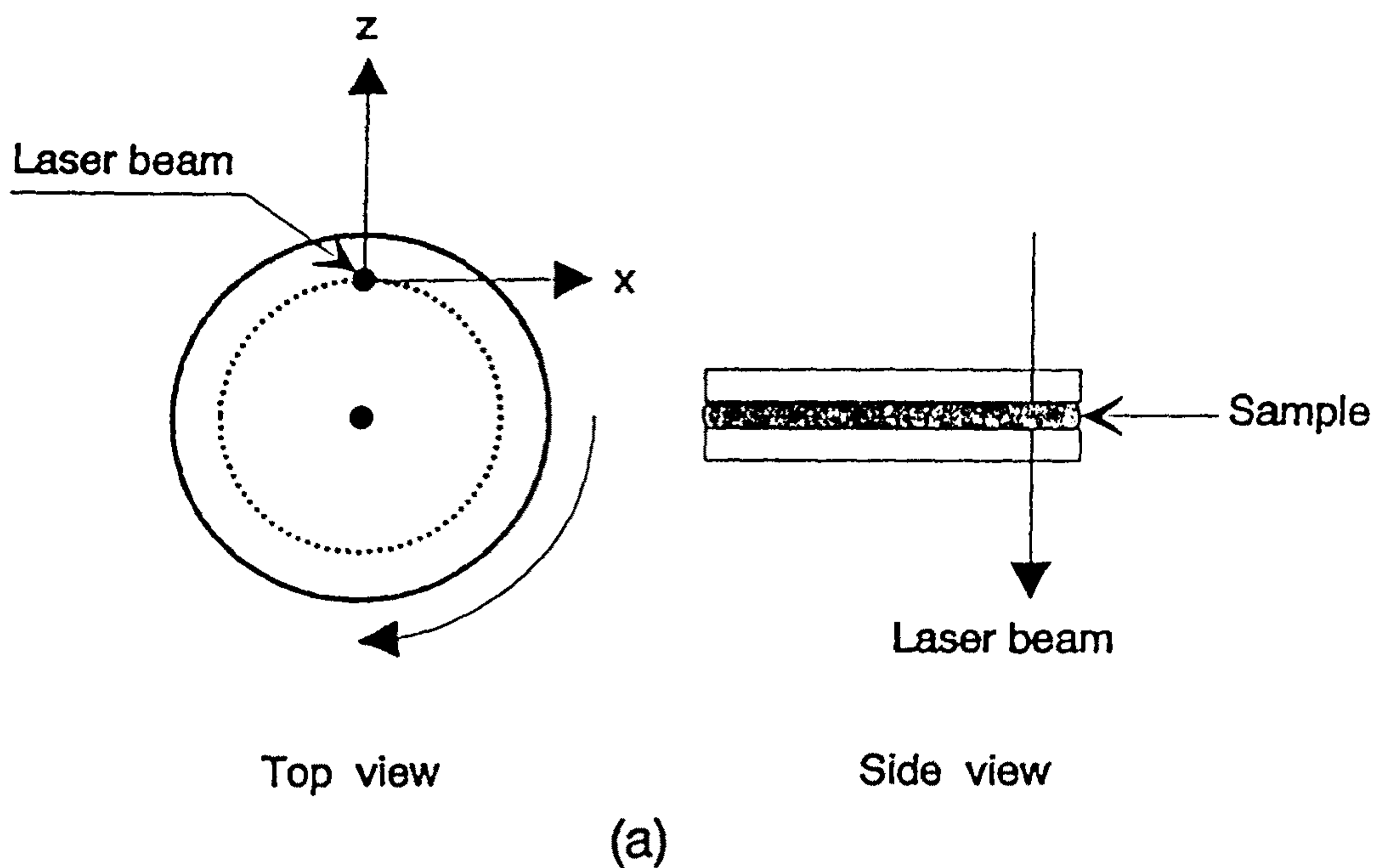


Figure 2. Schematic diagram of (a) two parallel plates (the cell of phase modulated flow birefringence experimental apparatus) and (b) flow geometry.

$$\Delta n_r = \delta' \lambda / 2\pi d \text{ ----- (1)}$$

여기에서, δ' 는 상지연(phase retardance), λ 는 빛의 파장, 그리고 d' 는 용액의 두께이다.

Table I. Physical properties of PVA

Pn	S-diad(%)	D.S.(%)
3,100	52.7	99.9
3,900	52.2	99.9
4,500	52.9	99.9
4,800	52.6	99.9
6,300	63.5	99.9
9,800	63.1	99.9
12,300	63.8	99.9
14,000	63.2	99.9
14,500	63.5	99.9

제 3 장. 결과 및 고찰

PVA의 경우 미검화된 PVAc나 PVPi의 유연성 때문에 검화도(degree of saponification)가 PVA 분자쇄의 경직성에 영향을 미친다. 검화도가 유변학적 특성에 미치는 영향이 Fig. 3에 나타나 있다. 일반적으로 검화도가 큰 용액이 점도의 전단속도 의존성이 더 컸는 데 이것은 검화도의 증가와 더불어 PVA분자쇄가 점점 더 강직쇄로 변해감을 의미한다.

Fig. 4 및 Fig. 5는 분자량이 상이한 a-PVA 및 syn-PVA를 DMSO에 2wt% 녹인 용액의 30°C에서의 점도곡선을 나타낸 것이다. A-PVA 용액의 경우에는 일반 고분자 용액과 마찬가지로 낮은 전단속도 영역에서 Newton 유동 영역이 나타나나 syn-PVA 용액의 경우에는 곧바로 의소성(shear thinning)이 나타나 저전단 영역에서도 Newton 유동 거동이 나타나지 않는다. 현재까지 이러한 Bingham 유형의 유동은 무기물이 충전된 고분자계, 블록 공중합체, 액정 고분자 등과 같은 불균일계에서만 관찰된 것으로 보고되어 왔다. 따라서 syn-PVA은 액정 고분자와 비슷한 경직쇄 고분자 거동을 나타냈다고 볼 수 있다.

2wt%의 고분자 용액을 만들때 a-PVA의 경우에는 Fig. 3에서 보는 것처럼 일반 고분자처럼 점도가 크게 높지 않은 묽은 용액이 얻어지나 syn-PVA의 경우에는 Fig. 4에서 볼수 있듯이 점도가 매우 높아

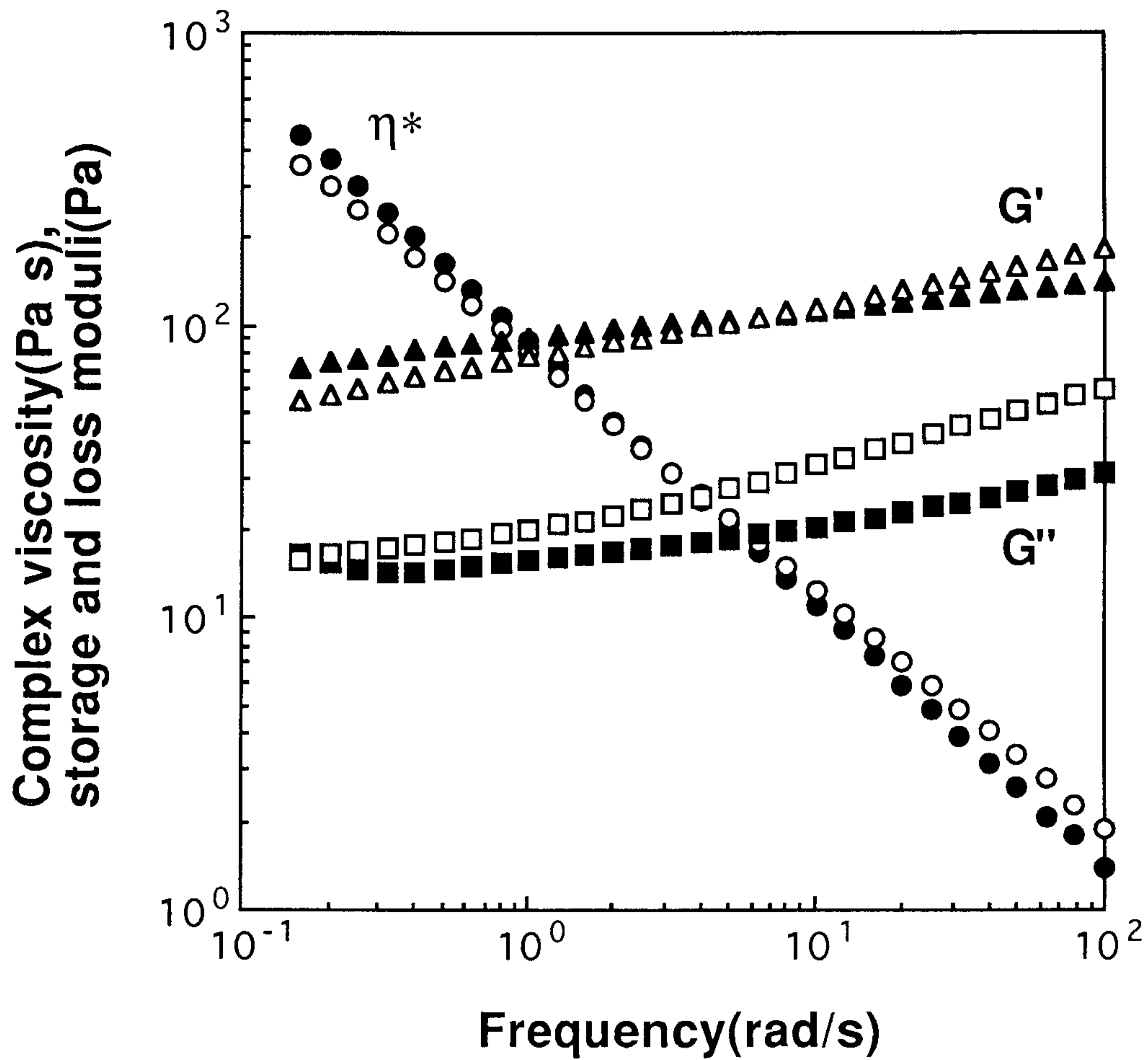


Figure 3. Effect of degree of saponification on complex viscosity (η^*), storage (G') and loss (G'') moduli of 2wt% syndiotactic PVA solutions in DMSO: hollow, 99.7% and P_n of 14,000; filled, 95.4% and P_n of 14,200.

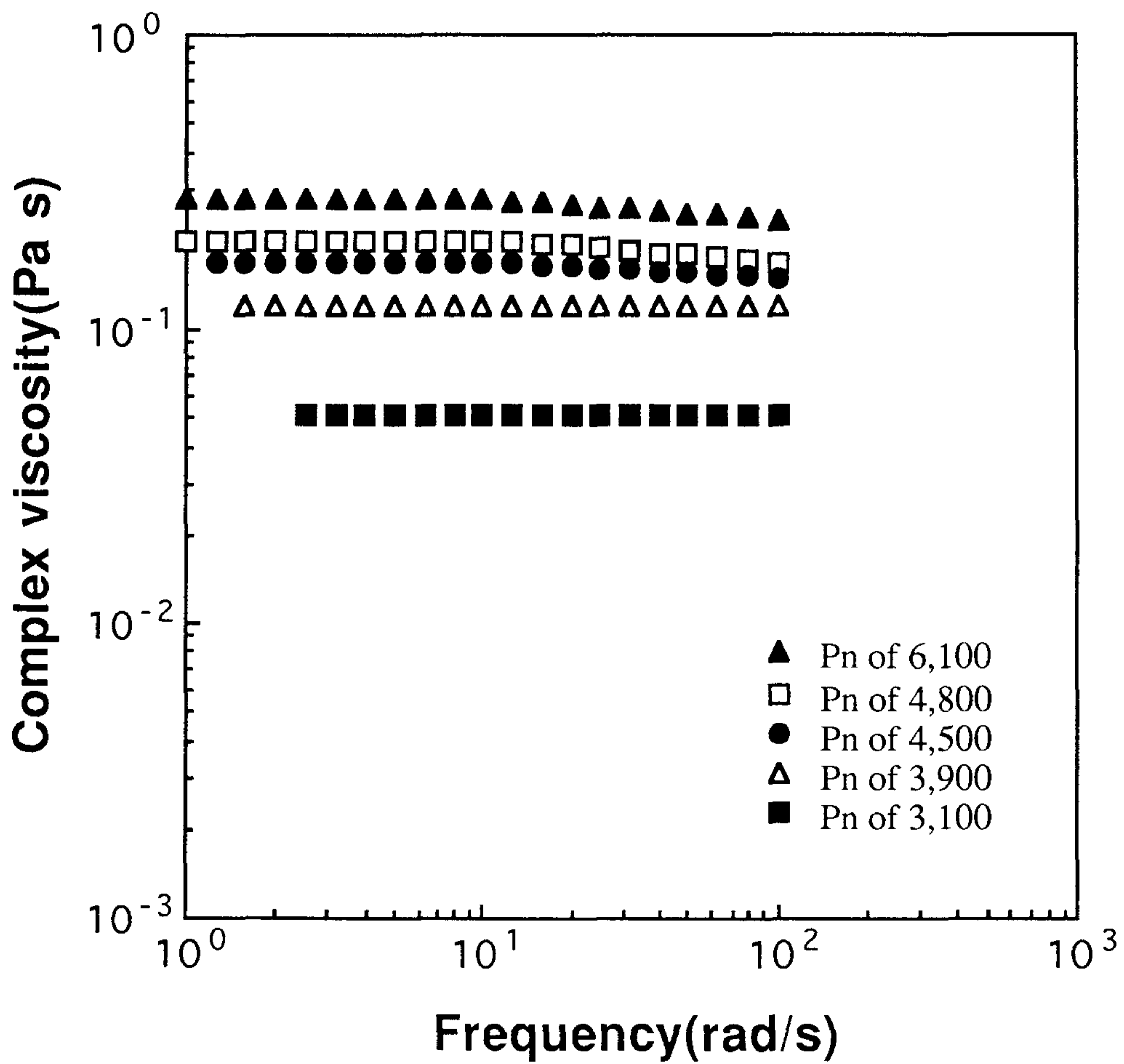


Figure 4. Viscosity curve of 2wt% atactic PVA solutions in DMSO.

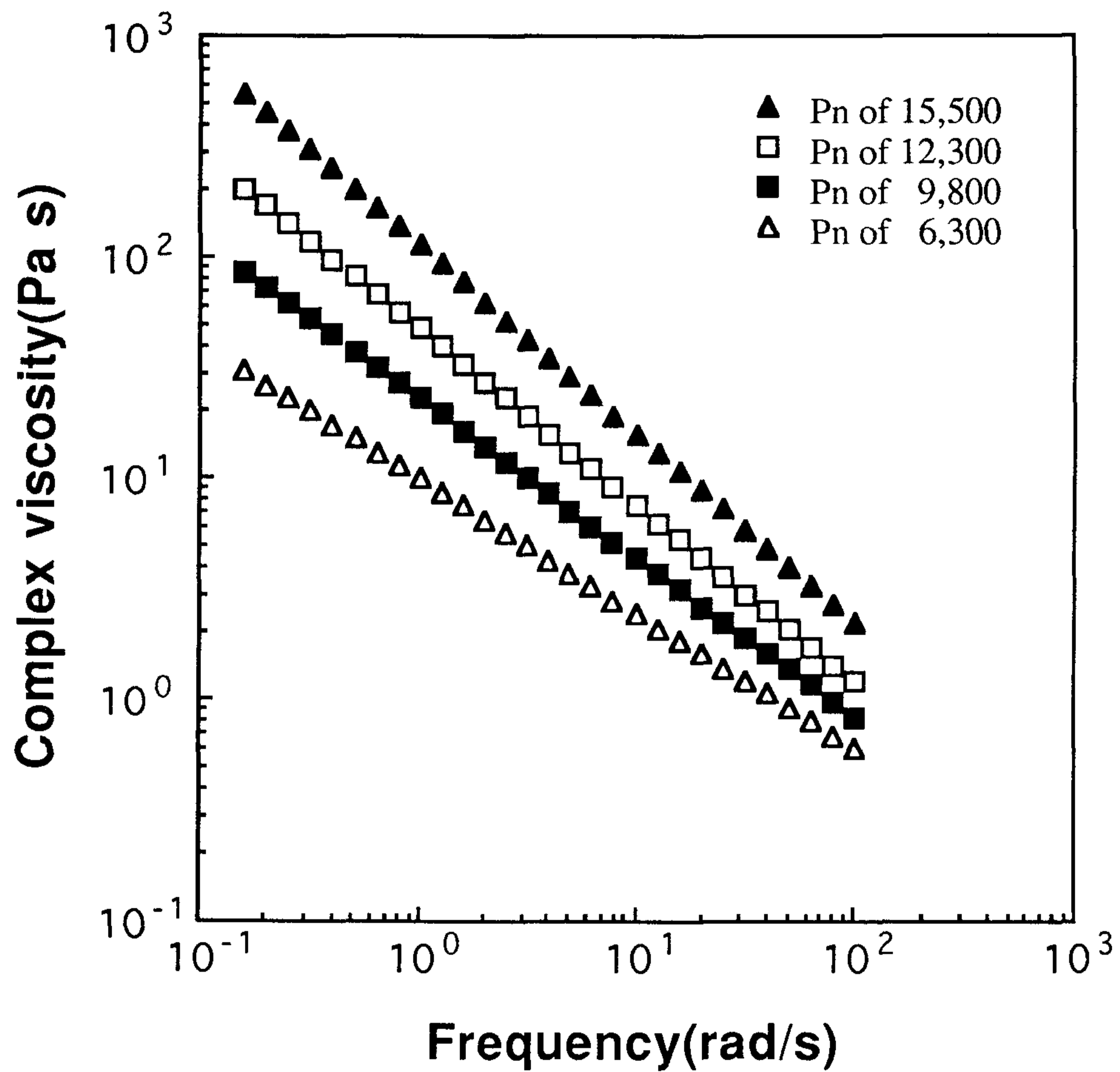


Figure 5. Viscosity curve of 2wt% syndiotactic PVA solutions in DMSO.

저 실제 용액이라기 보다는 겔(gel)과 비슷한 상태가 된다. 이처럼 낮은 농도에서 겔과 비슷한 상태의 용액이 얻어지는 것도 syn-PVA의 경우 분자쇄가 경직쇄에 가까움을 시사한다. 예상되는 바와 같이 syn-PVA는 입체 규칙성(stereoregularity)을 갖는다. 반면에 a-PVA는 구조상 이러한 입체 규칙성을 갖기가 어렵다. 따라서 syn-PVA의 경우 DMSO용액내에서 수산기사이의 분자간 작용력에 의해 분자쇄가 경직화 될 수 있다. 환언하면, syn-PVA의 경우 내부규칙성(internal order)이나 내부구조(internal structure)를 포함하는 중간상(mesophase)을 형성할 수도 있다는 의미이다. 실제로, Fig. 6에 나타나 있듯이 Syn-PVA의 경우 전단속도가 단계적으로 감소될 때 시간에 따른 전단 응력이 감소하는 현상(time decay effect)이 관찰된다. 이러한 전단 시간에 따른 점도 감소는 전단에 의한 내부 구조의 파괴의 결과로 볼 수 있다. 이러한 구조적 개념으로부터 Syn-PVA 용액의 Bingham형의 의소성을 설명할 수 있다. 즉, DMSO 용액내에서 syn-PVA는 전단력에 의한 전단 방향으로 쉽게 배열하는 내부규칙성을 갖고 있어 저전단 영역에서 Newton 유동 거동이 나타나지 않는다고 할 수 있다. 반면에 a-PVA의 경우에는 이러한 현상이 거의 나타나지 않고 Fig. 7에서와 같이 일반 유연쇄고분자 용액과 같은 거동을 나타낸다.

2wt% PVA 용액의 30°C에서의 저장 탄성률(G') 곡선이 Fig. 8과 Fig. 9에 도시되어 있다. 실험적인 결과로부터 대부분의 균일계 등방성 고분자 용액의 $\log G' - \log \omega$ 도시의 기울기는 2인 것으로 알려

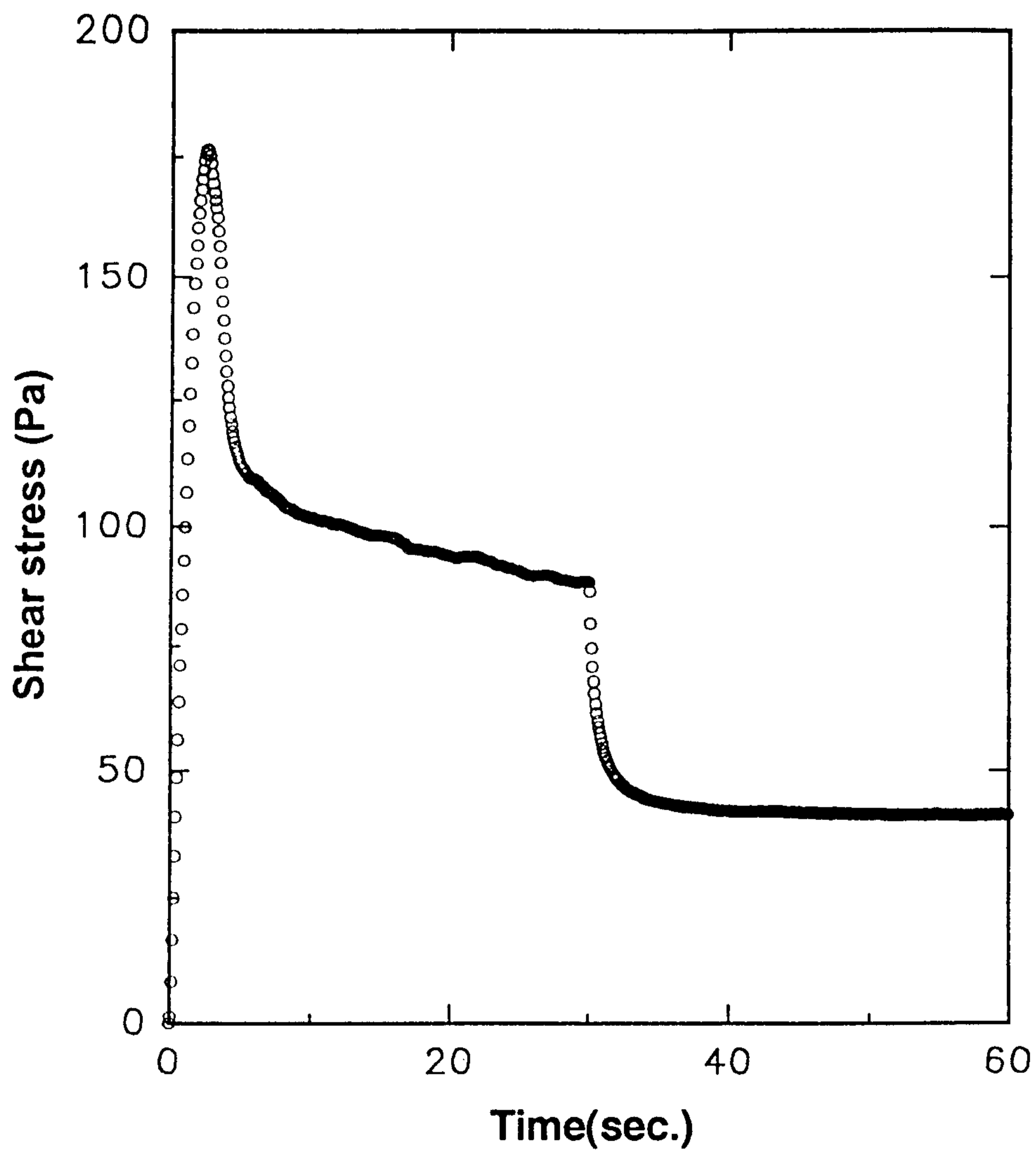


Figure 6. Variation of shear stress of 2wt% syndiotactic PVA with P_n of 15,500 solutions in DMSO with strain when shear rate is decreased from 10 to 1 sec^{-1} .

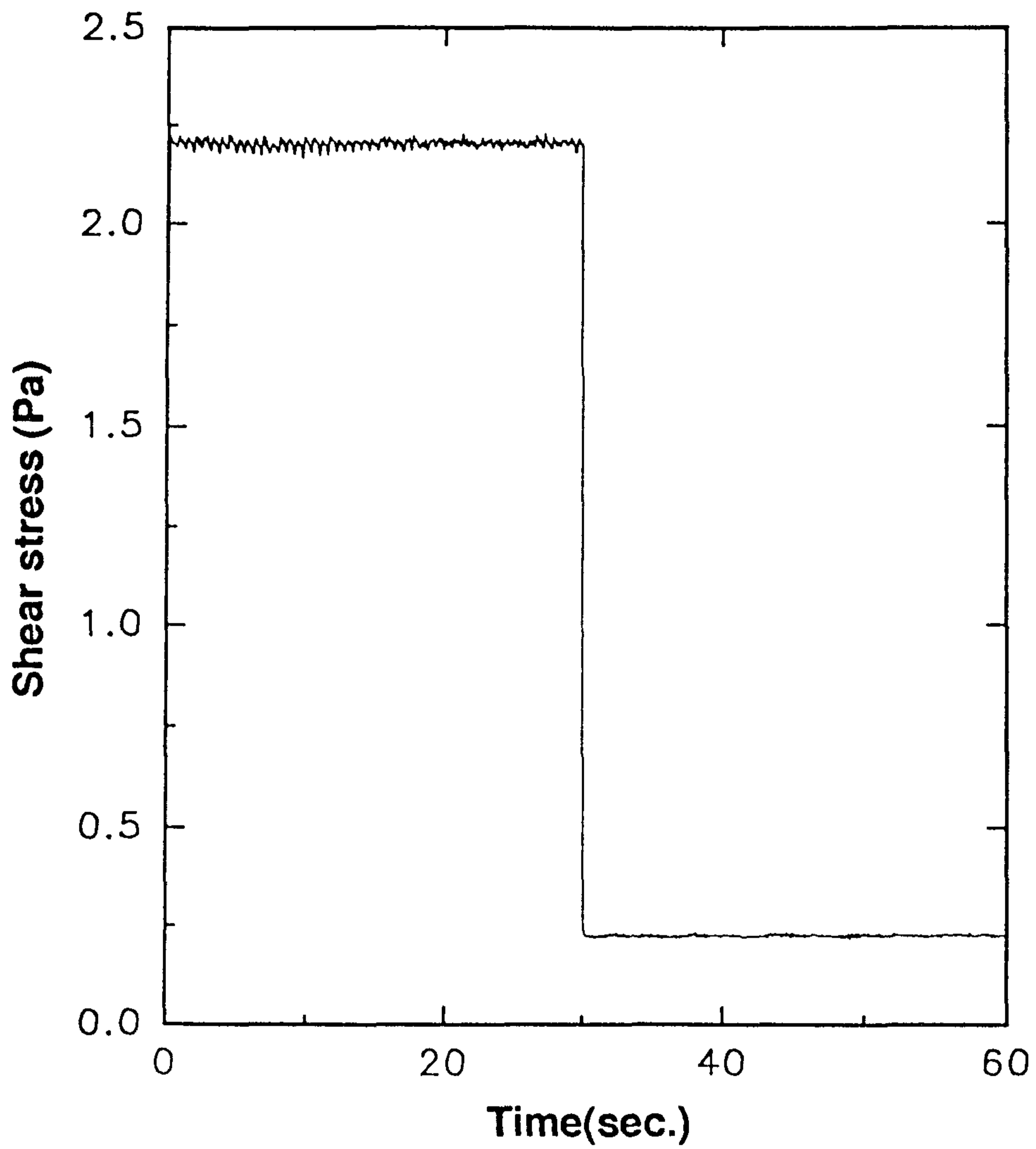


Figure 7. Variation of shear stress of 2wt% atactic PVA with P_n of 4,800 solutions in DMSO with strain when shear rate is decreased from 1 to 0.1 sec^{-1} .

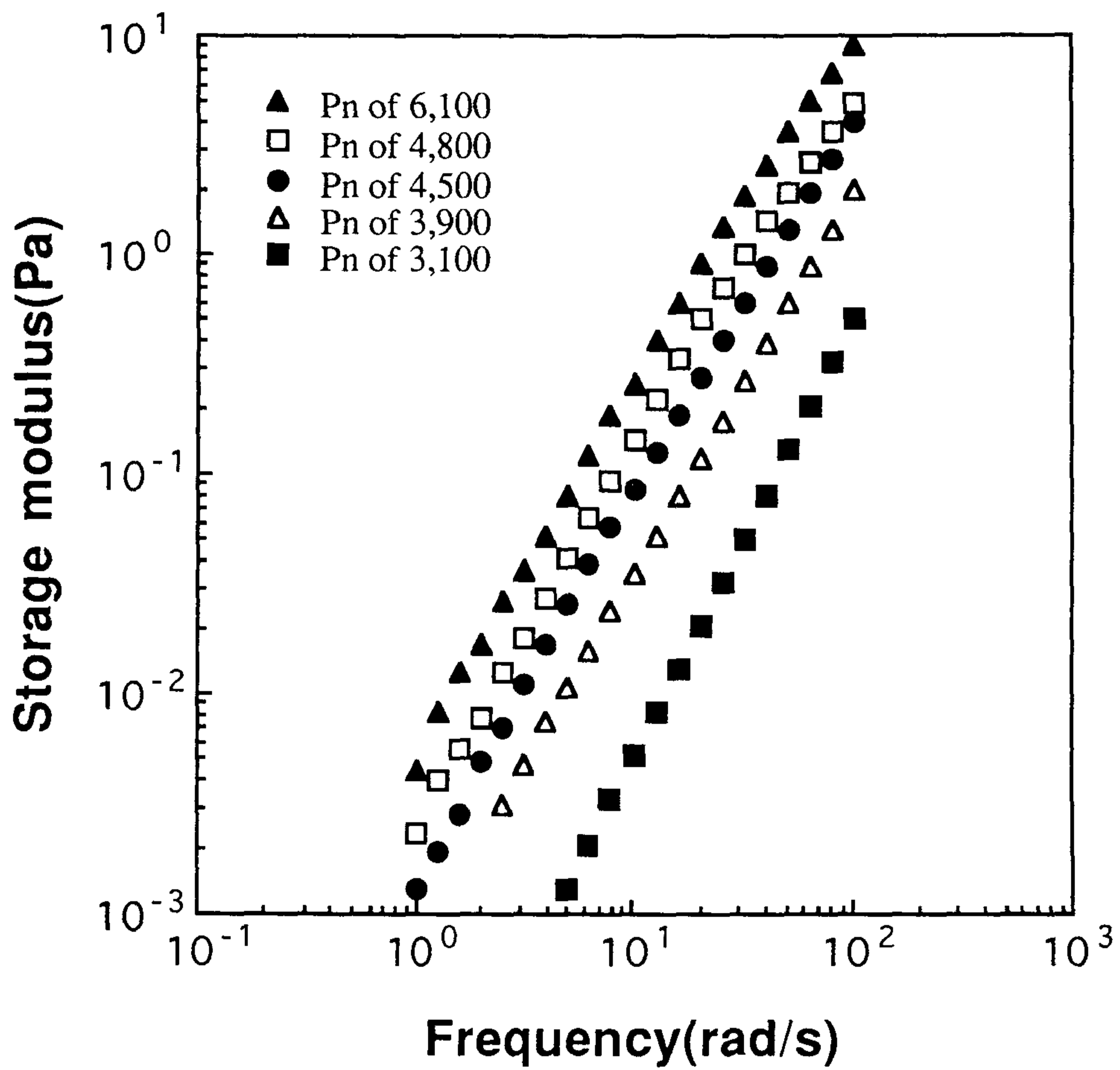


Figure 8. Plots of storage modulus of 2wt% atactic PVA solutions in DMSO vs. frequency.

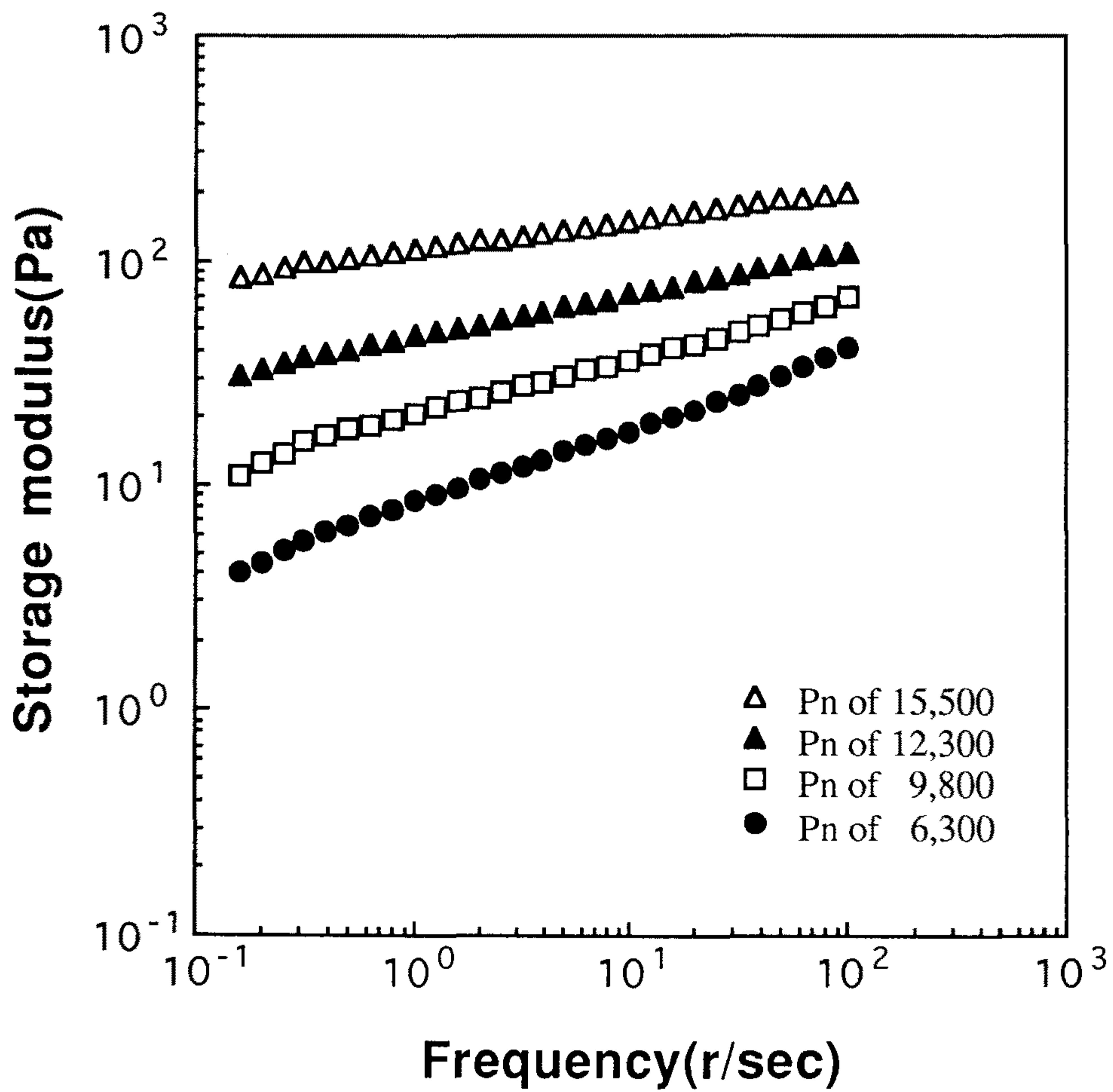


Figure 9. Plots of storage modulus of 2wt% syndiotactic PVA solutions in DMSO vs. frequency.

져 있다. 실제 a-PVA용액의 경우에는 기울기가 약 2로서 이러한 결과와 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. 그러나 syn-PVA의 경우에는 0.2~0.4 정도로서 액정 고분자의 경우와 비슷하다[12,13].

Fig. 10과 Fig. 11은 PVA 용액의 Cole-Cole plot을 나타낸 것이다. 일반적으로 유연쇄 등방성 고분자 용액의 경우 Cole-Cole plot의 기울기는 식(2)에 의해 2가 된다[14].

$$\log G' = 2 \log G'' + \log(6/5G_N^0) \text{ ----- (2)}$$

여기에서, $5G_N^0 = \rho RT/Me$, ρ 는 밀도, R 은 기체상수, T 는 절대온도, 그리고 Me 는 꼬임분자량 (entanglement molecular weight)이다. 이 식은 꼬여진 유연쇄 고분자의 분자 점탄성 이론에 의해 유도되었으며 말단 영역(terminal zone)에 잘 적용되는 것으로 제안되고 있다. Fig. 10에 도시되어 있듯이 a-PVA의 경우에는 이 이론식에 잘 부합되는 것을 알 수 있다. 즉, 분자량에 관계없이 $\log G' - \log G''$ 의 기울기가 약 2이다. 이것은 a-PVA 용액의 경우 상구조(phase morphology)가 항상 같다는 것을 나타내며 a-PVA 용액은 등방상 균일계라는 증거가 된다.

Nematic상의 액정고분자와 같이 고분자계에 있어서 Cole-Cole plot의 기울기가 2이하로 감소되며 곡선상에서 변곡점이 나타나는 것으로 알려져 있다[15]. 실제 syn-PVA 용액의 경우 기울기가 분자량에 따라 달라졌으며 일반적으로 2보다 작은 것을 Fig. 11에서 볼 수

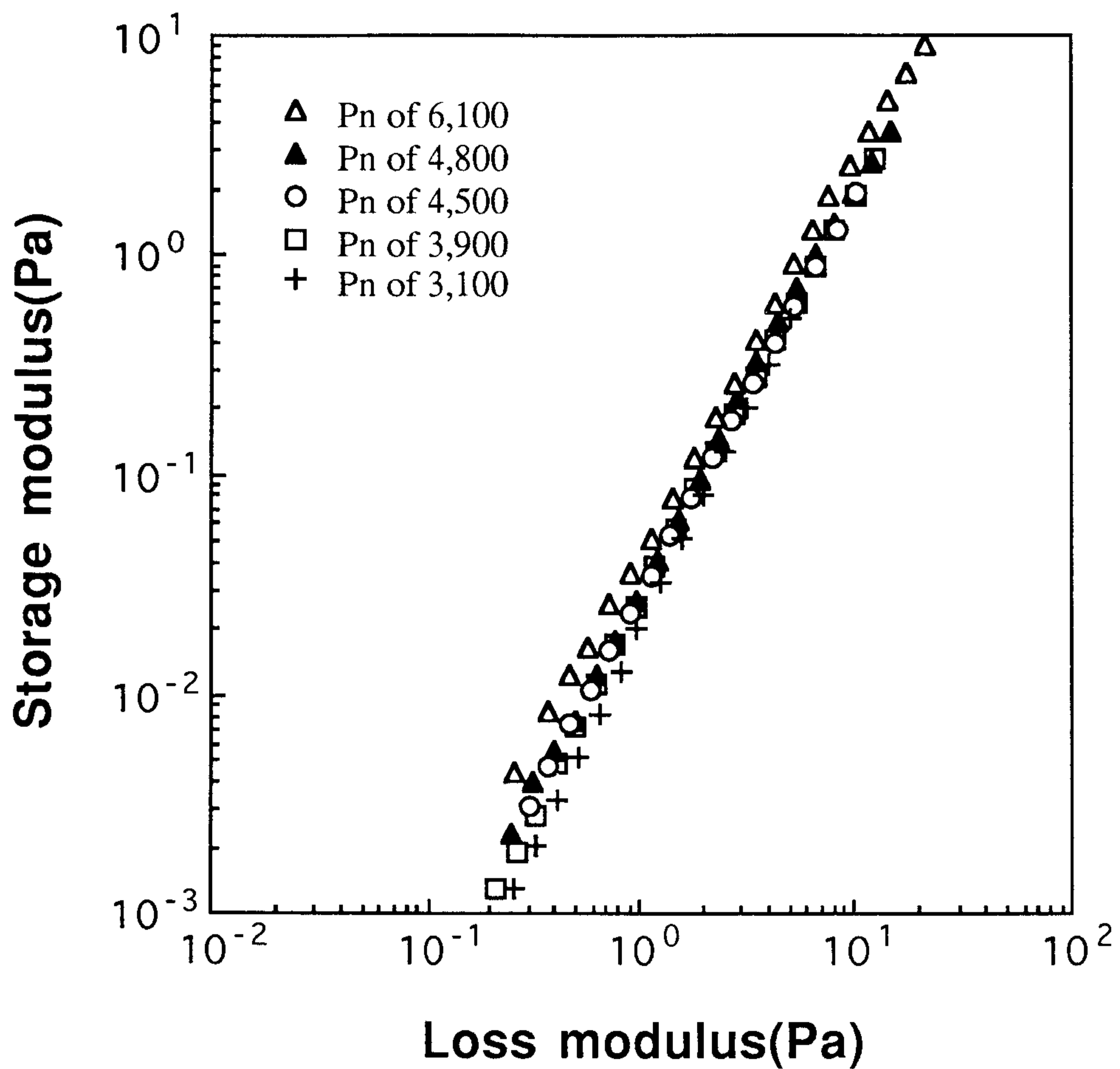


Figure 10. Plots of storage modulus of 2wt% atactic PVA solutions in DMSO vs. loss modulus.

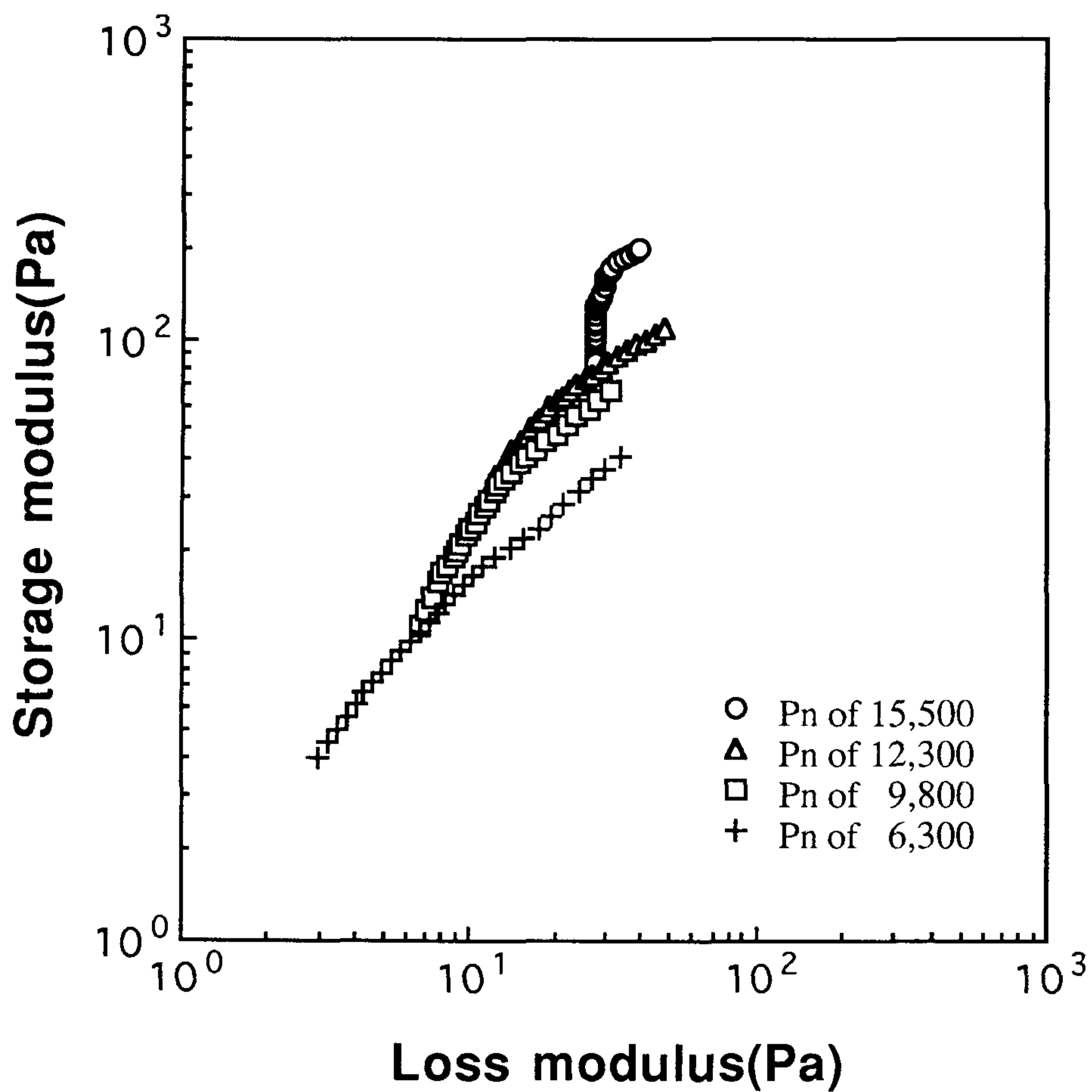


Figure 11. Plots of storage modulus of 2wt% syndiotactic PVA solutions in DMSO vs. loss modulus.

있다. 또한, 곡선상에서 변곡점이 나타나는 것도 알 수 있는 데, 이것은 syn-PVA 분자쇄가 액정 고분자와 비슷하게 경직쇄 특성을 나타내어 분균일계를 생성시킨다는 것을 의미한다.

전단속도에 대한 분자배향의 정도를 정량적으로 비교하기 위하여 a-PVA와 syn-PVA의 용액의 유동 복굴절률을 전단속도에 대하여 Fig. 12와 Fig. 13에 각각 나타내었다. 그림에서 2가지 사실이 주목할 만한 데, 첫째는 Fig. 13에 나타난 것과 같이 syn-PVA의 경우 전단속도의 증가와 더불어 유동 복굴절률이 증가하는 데 비하여 a-PVA의 경우는 Fig. 12에 도시된 것과 같이 유동 복굴절률의 증가가 별로 뚜렷이 관찰되지 않는다. 둘째로, 두 PVA 모두 분자량이 클수록 유동 복굴절률이 크다. 특히, 전단 속도의 증가와 더불어 유동 복굴절률이 Fig. 13에서와 같이 연속적으로 증가하는 경우는 일반 유연쇄 등방 고분자 용액에서는 거의 관찰되지 않는 현상으로 syn-PVA의 경우 미리 조직화된 내부구조(preorganized internal structure)를 갖는 중간상(mesophase)을 형성하며 이러한 내부구조가 낮은 전단력에 의해서도 쉽게 전단 방향으로 배향되어 Bingham 유동 특성을 나타내는 것을 의미한다.

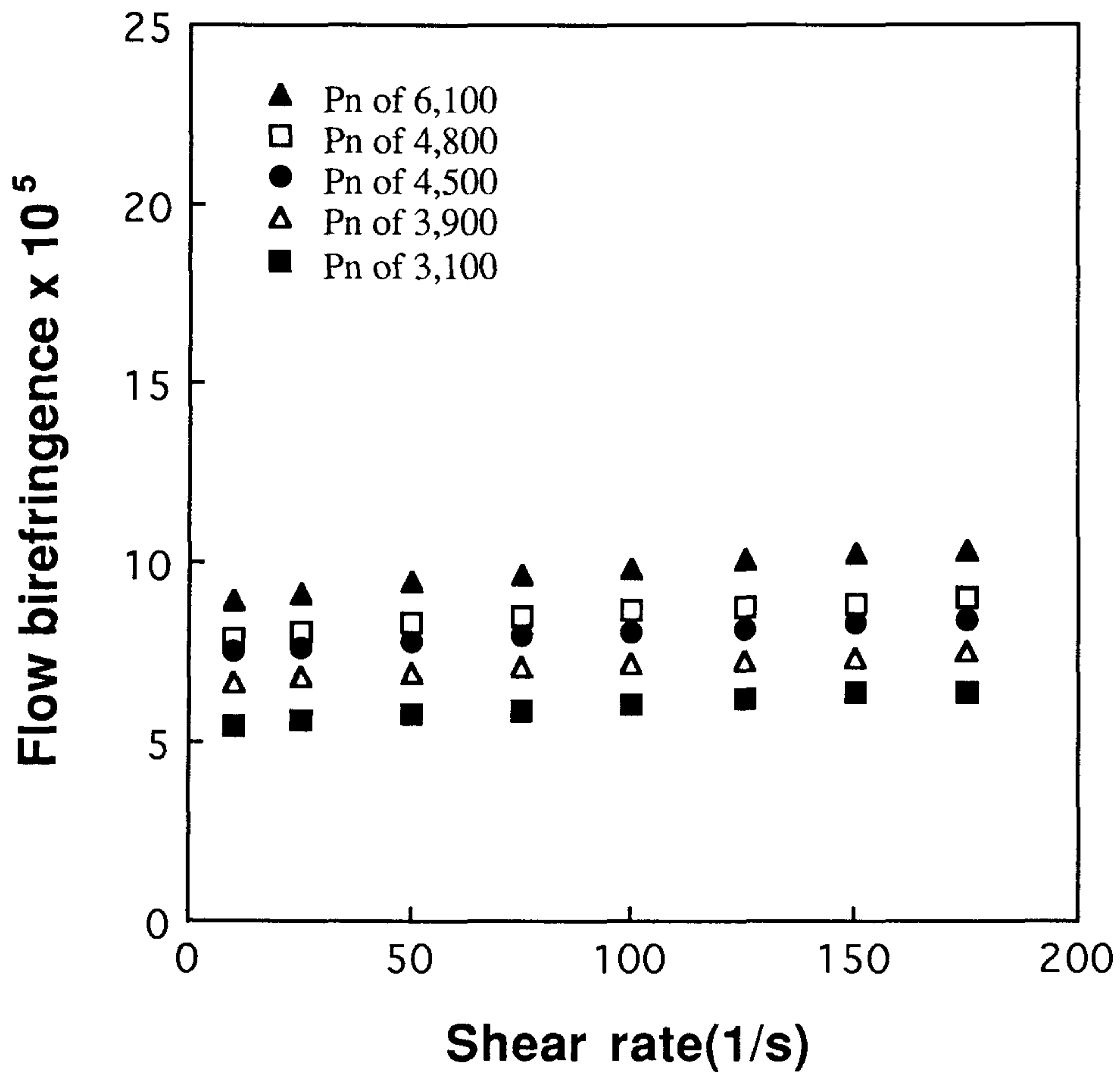


Figure 12. Flow birefringence(Δn_f) of 2wt% atactic PVA solutions in DMSO with shear rate.

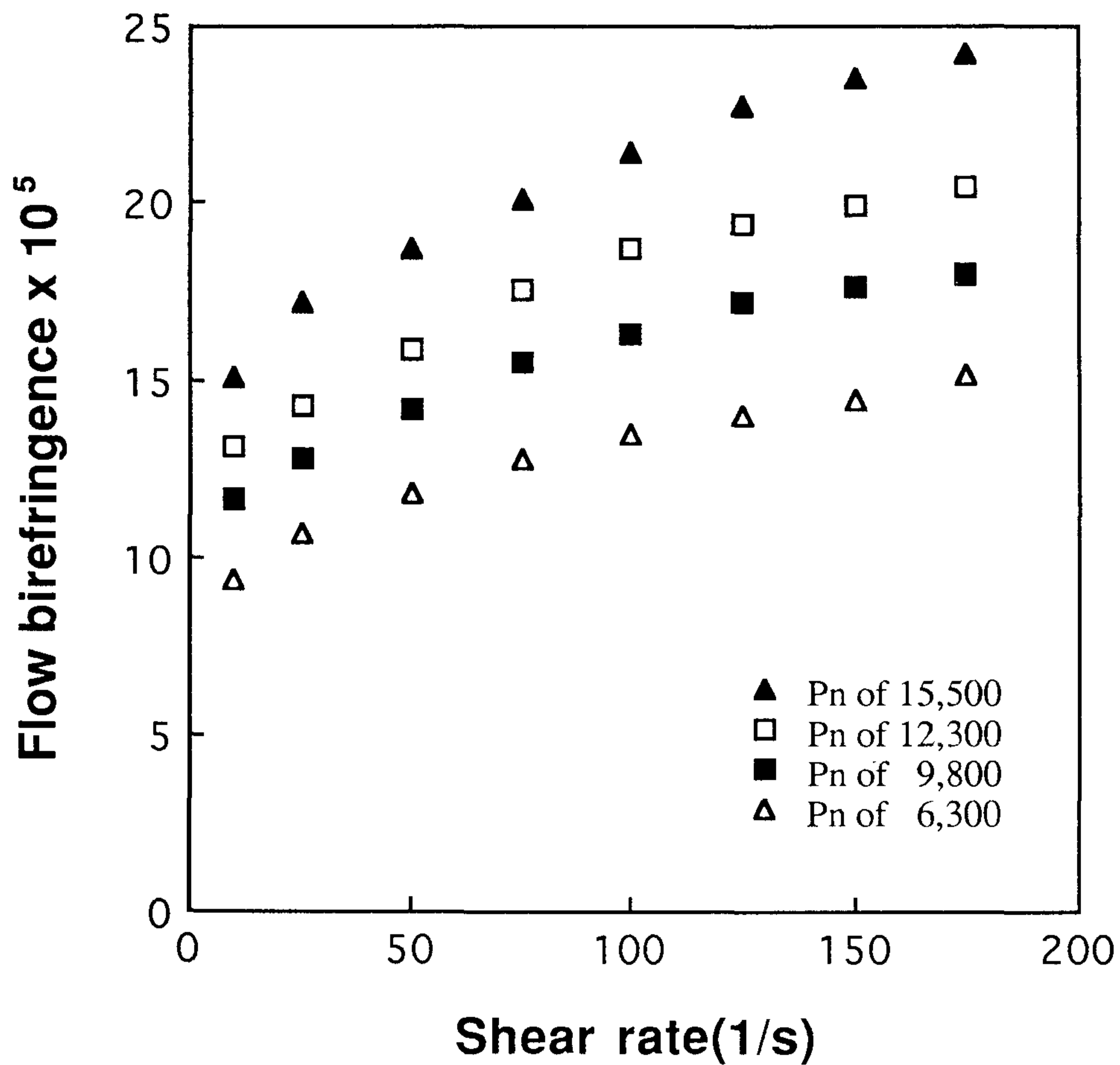


Figure 13. Flow birefringence (Δn_f) of 2g/dl syndiotactic PVA solutions in DMSO with shear rate.

제 4 장. 결 론

PVA의 경우 입체 구조(tacticity)에 따라 유연쇄가 되기도 하고 반경직쇄가 되기도 함을 유변학적 특성으로부터 설명하였다. 이러한 현상은 비닐계 고분자에서는 관찰된 바가 없으므로 향후 용액구조를 미세한 부분까지 관찰하여 그 원인을 더 깊이 규명할 필요가 있다고 사료된다. 입체 구조 제어에 의한 유변학적 특성 조절은 PVA의 가공 기술에 직접 응용되어 고성능 PVA 필름 및 섬유 제조 기술 향상에 기여할 것으로 기대된다.

참고문헌

1. H. S. Yoon and T. W. Son, U. S. Pat. (to KIST), 4,511,623 (1985).
2. H. S. Yoon, Nature, **326**, 580 (1987).
3. C. N. Merriam and W. A. Miller, U. S. Pat.(to Union Carbide Corp.), 3,099,067 (1963).
4. A. J. Pennings and A. M. Kiel, Kolloid Zh., **205**, 160 (1965).
5. L. A. Utracki, M. M. Dumoulin, and P. Toma, Polym. Eng. Sci., **26**, 34 (1986).
6. I. Grop, O. Durcova, and M. Jambrich, Colloid Polym. Sci., **270**, 22 (1992)..
7. B. G. Min, T. W. Son, B. C. Kim, and W. H. Jo, Polym J., **24**, 841 (1992).
8. W. S. Lyoo and W. Sh. Ha, Polymer, in press (1995).
9. W. S. Ha, W. S. Lyoo, and Y. G. Choi, U. S. Pat. pending, 08/449,654 (1995).
10. P. L. Frattini and G. G. Fuller, J. Rheol., **28**, 61 (1984)
11. N. J. Wagner, G. G. Fuller, and W. B. Russel, J. Chem. Phys., **89**, 1580 (1988).
12. S. S. Kim and C. D. Han, Macromolecules, **26**, 6633 (1993).
13. J. D. Ferry, Viscoelastic Properties of Polymers, John Wiley & Sons, New York, 1980, 3rd ed.

14. C. D. Hand and M. S. John, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 3809 (1986).
15. C. D. hand and J. K. Kim, *Polymer*, **34**, 2533 (1993).

여 백

제 7 부

Ferroelectric Liquid Crystalline Polymer 의 합성에 관한 연구 (Ⅱ)

Part 7

A Study on Synthesis of Ferroelectric Liquid Crystalline Polymers (Ⅱ)

책임자 : 황 승 상

여 백

목 차

제1장 서 론	221
제2장 실험	223
2-1. 액정단량체의 합성	223
2-2. 액정고분자의 중합	225
2-3. 분석	225
제3장 결과 및 토론	227
3-1. 액정단량체의 특성화	227
3-2. 측쇄액정고분자의 특성화	233
제4장 결 론	239
참 고 문 헌	240

여 백

제 1 장 서 론

Ringsdorf 등에 의하여 액정(liquid crystal)형성에 있어서 고분자 주쇄와 메조젠(mesogen) 사이에 존재하는 구조단위인 flexible spacer 의 개념이 도입된 이래로 많은 연구자들에 의하여 측쇄액정고분자가 합성되었다.[1] 고분자 주쇄에 강직한 메조젠이 직접 결합하면 결정성 구조를 나타내지만 flexible spacer 가 사이에 도입되면 메조젠의 거동이 주쇄로부터 자유로워져 막대형이나 판형등과 같이 기하학적 이방성을 가지는 메조젠은 용이하게 배열할 수 있고 따라서 결정고체와 액체 전이 사이의 중간상인 액정상을 형성할 수 있다. 이와같이 액정상의 형성은 분자구조와 밀접한 연관을 가지는 데, 최근까지 고분자 주쇄의 종류[2,3], spacer 의 길이와 종류[4-7] 및 메조젠 구조[8,9]가 열적 특성, 상전이 거동 및 액정구조에 미치는 영향에 대하여 보고된 바 있다. 저분자 액정의 구조를 고분자에 도입함으로써 다양한 구조조절이 가능하고 이에 따라서 사용조건에 적절한 온도 및 액정구조를 설계할 수 있다[10]. 고분자 액정의 제조는 저분자 액정에 비하여 상전이 온도를 상승시킬 수 있으며, 경우에 따라서는 형성되는 액정구조의 질서도를 높일 수 있다. 또한 고분자의 구조를 공중합등 다양한 방법으로 변화시킬 수 있기 때문에 구조 변환을 통한 기능설계가 가능한 장점이 있다.

Heterocyclic group 을 액정구조에 도입하면 새로운 기능성을 가지는 액정을 합성할 수 있다[11]. 이것은 heterocyclic group 의 heteroatome 이 액정의 극성을 변화시키고 따라서 액정의 상전이온도 및 분자분극 (molecular polarizability)의 이방성을 변화시키기 때문이다. Heterocyclic group 에 의하여 영구적인 dipole moment 를 가지는 물질을 합성할 수 있다. 따라서 도입되는 heterocyclic group 은 등방화온도, 전이온도 및 액정의 구조를 변화시키게 된다. 저분자액정에 있어서 furan, thiophene 또는 thiazole 을 메조젠으로 하는 액정의 합성은 여러연구자 들에 의하여 보고된 바 있다[12-15].

본 연구에서는 heterocyclic group 을 메조젠에 포함하는 측쇄액정고분자

를 합성하고자 한다. 이러한 구조의 메조겐은 영구적인 dipole moment 를 분자내에 가짐으로서 강유전성 특성을 나타낼 수 있다. 저분자 액정의 강유전성 (ferroelectricity) 은 chiral smectic 구조를 가지는 액정으로부터 발현되며 그 구조는 spacer 와 극성기 부분 및 chiral 기 함유 group 으로 구성되어 있다. 일반적으로 alkyl 기로 구성된 spacer 는 온도의 변이에 따라 유동성을 부여하는 역할을 하며 결과적으로 multi-transition 을 가능하게 한다. Rigid unit 으로 구성된 중앙부는 분극 (polarization) 현상을 이룰 수 있도록 설계되어야 한다. 또한 액정의 구조면에서 smectic layer 의 plane 에 대하여 기울어진 tilted smectic 구조를 가져야 하며 이러한 것으로는 chiral smectic C (Sc^*) 상, chiral smectic F (S_F^*) 상, chiral smectic I (S_I^*) 상등이 있다.[16]

당해연도에는 1차년도에 합성된 저분자 mesogen 을 고분자의 형태로 도입하고 고분자의 설계된 구조와 액정특성 및 texture 에 미치는 영향을 고찰하고자 한다.

제 2 장 실 험

2-1. 액정단량체의 합성

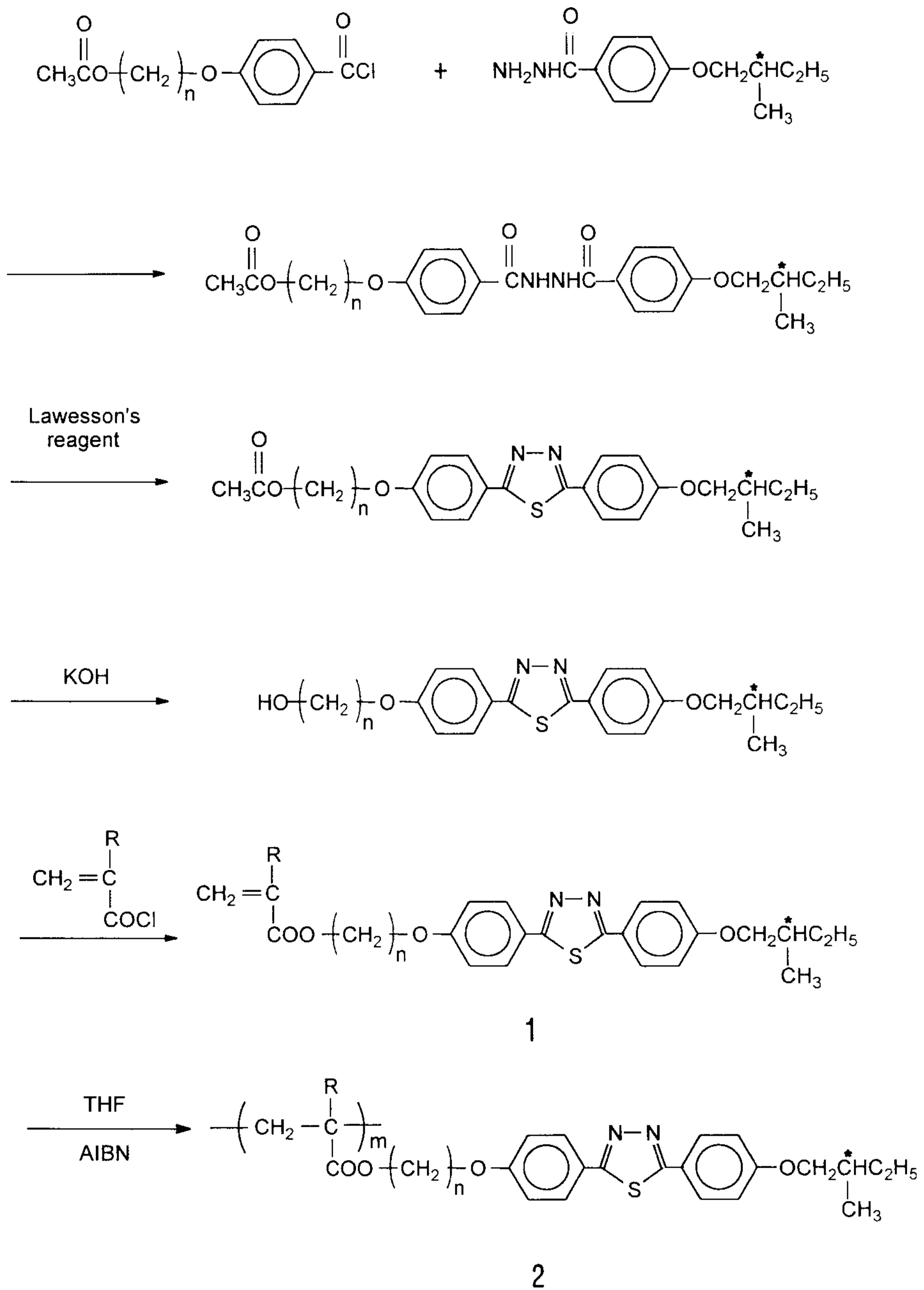
액정단량체는 Scheme 7-1과 같이 합성하였다. 모든 단량체는 동일한 방법으로 합성하였고 대표적인 단량체 1b의 반응방법을 아래에 기술하였다.

2-{4-(6-acryloyloxyhexyloxy)-phenyl}-5-{4-(2-methylbutoxy)-phenyl}-1,3,4-thiadiazole 은 아래와 같이 합성하였다. 먼저 2-{4-(6-hydroxy-hexyloxy)-phenyl}-5-{4-(2-methylbutoxy)-phenyl}-1,3,4-thiadiazole[14,17] (4.7g, 0.01mol) 과 triethylamine(1.12g) 및 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol (inhibitor, 0,004g) 를 dry THF (50ml) 에 용해하여 5°C로 냉각하였다. 이 혼합물을 교반하면서 acryloyl chloride (1g, 0,011mol) 서서히 적가하였다. 적가가 완료된 다음, 5°C 에서 2시간, 60°C 에서 5시간 반응시킨 후, 용액을 상온으로 냉각하고 얼음물에 재침전하여 고체분말을 회수하였다. 회수된 crude product 는 수회 수세한 후 에타놀에 재결정하여 정제하였다. (수율 : 84,0%).

$C_{28}H_{34}N_2O_4S_1$ (494,65) Calc. C 67,99 H 6,94 N 5,66 S 6,48

Found C 68,15 H 6,93 N 5,89 S 6,94

1H NMR ($CDCl_3$) : δ 1,0~2,0 (17H), δ 3,8 (2H), δ 4,0 (2H), δ 4,2 (2H), δ 5,8 (1H), δ 6,1 (1H), δ 6,4 (1H), δ 7,0 (4H), δ 7,9 (4H)



Scheme 7-1. 측쇄액정고분자의 합성 반응식

2-2. 액정고분자의 합성

THF를 용매로 AIBN을 개시제로 하여 라디칼중합하였다. 단량체의 농도는 10 w/v % 로 개시제의 농도는 0,5 w/w %로 하여 동일한 방법으로 중합하였다. 고분자 2b 의 중합공정은 아래와 같다.

단량체 1b (0,5g, 0,001mol) 와 AIBN (2,5mg) 을 THF (4,5ml)에 용해시킨 다음, degassing 하여 sealed ampoule 을 제조하였다. 혼합물을 60°C 에서 24시간 반응시킨 후, 메타놀에 침전하여 중합체를 회수하였다. Chloroform 용액의 제조 후, 메타놀에의 재침전을 2회 실시하여 미반응 단량체 및 불순물을 제거하고 40°C 의 진공오븐에서 24시간 건조하였다. (수율 : 75,9%).

2-3. 분석

1. 열분석장치

Perkin-Elmer 사의 DSC-4 를 사용하였으며 승온 및 강온속도는 10°C /min 로 하였다. 승온시의 전이온도는 열이력의 제거를 위하여 2차 승온시의 값으로 측정하였다.

2. 화학구조분석

FT-IR (Alpha-Centauri FTIR spectroscopy, Mattson, USA) 를 사용하여 정성분석 하였다. 정량화를 위하여 핵자기공명 분광분석을 하였으며 DMSO-d₆ 및 acetone-d₆ 를 용매로 하여 Varian 사의 gemini-300 을 사용하여 분석하였다.

3. 액정구조분석

Mettler 사의 FP82HT 승온장치가 장착된 Leitz 사의 ORPHOLUX-II 편광현미경을 사용하여 열적전이와 액정상을 관찰하였으며, 온도는 Mettler 사의

FP90 hot stage 를 사용하여 조절하였다.

형성되는 액정구조를 자세하게 관찰하기 위하여 SAXS 분석을 하였으며 Macscience 사의 M18X X-ray generator 를 사용하여 온도별로 분석하였다.

4. 분자량측정

GPC (Waters 410 differential refractometer) 를 사용하였으며 chloroform 을 용매로 하여 polystyrene 을 표준시료로 한 calibration curve 로 부터 측정 하였다.

제 3 장 결과 및 고찰

3-1. 액정단량체의 특성화

저분자 액정이 강유전성 (ferroelasticity)을 나타내기 위해서는 chiral carbon 이 존재하고 tilted smectic 구조를 가져야 하는 데, chiral smectic C (Sc^*) 상, chiral smectic F (S_F^*) 상, chiral smectic I (S_I^*) 상등이 이에 해당된다. 따라서 설계 합성된 단량체들이 tilted smectic 구조를 나타내는 지 여부와 분자구조의 변화에 따라 전이특성이 어떻게 달라지는지를 검토하였다.

단량체 1b 의 DSC therogram 을 그림 7-1 에 나타내었다. 모든 결과는 열이력의 배제를 위하여 2차 scan의 값으로 평가하였다. 결정의 용융에 의한 강한 흡열피크가 109.6°C에서 관찰된다. 133.4°C와 141.6°C의 작은 피크들은 각각 smectic 에서 cholesteric 으로 cholesteric 에서 isotropic 으로의 전이들을 나타낸다. 냉각시에도 3개의 전이 피크들이 관찰되는 데 isotropic \Rightarrow cholesteric \Rightarrow smectic 결정으로의 전이를 나타낸다. 결과에서 보여지듯이 액정전이의 과냉각 정도는 작은 반면 결정화의 과냉각은 크게 나타난다. 이것은 액정단량체의 분자량이 비교적 큰데서 오는 결정화속도의 저하에 기인한다. 한편 액정 \Rightarrow 액정전이들은 국소이동에 의하여 전이가 일어나기 때문에 과냉각정도가 작다고 생각된다. 이것은 전이온도에서의 엔트로피 변화가 작다는 사실에서도 증명이 된다.

기타 단량체들의 전이거동 역시 유사한 경향을 나타내는 데 그결과를 표 7-1에 일괄하여 나타내었다. Methylene spacer 길이가 3에서 11로 증가함에 따라 모든 전이온도는 낮은 쪽으로 이동하는 데 이것은 spacer 의 길이가 증가함에 따라 결정구조가 보다 유연하여 지기 때문이다.

액정단량체에 대한 x-ray 분석 결과들은 표 7-2에 나타내었다. 각 단량체 별로 chiral smectic C상을 보여주는 온도에서의 layer 간격을 보여주고 있다.

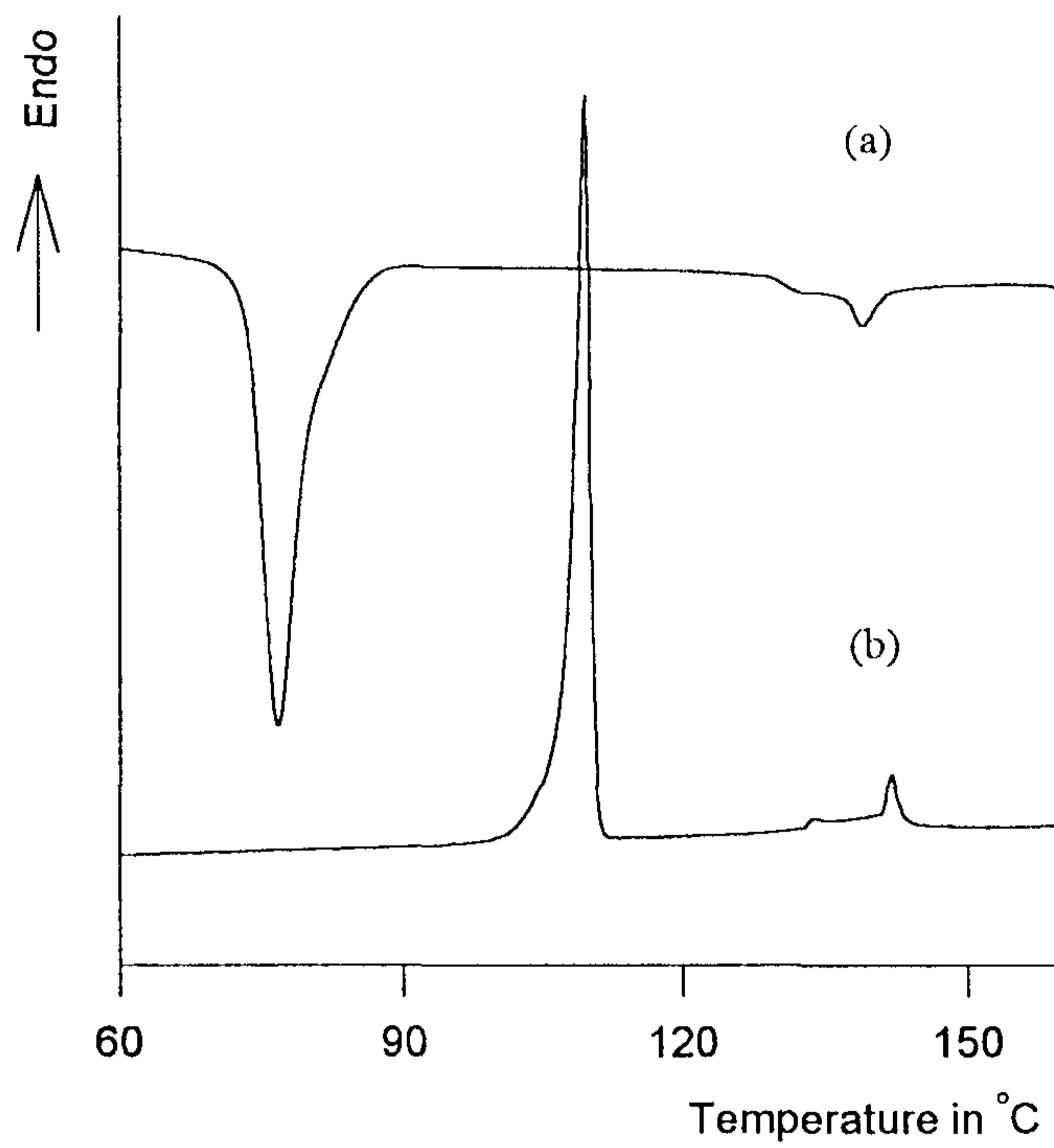


Fig. 7-1. DSC thermograms of liquid crystalline monomer 1b

(a) cooling (b) second heating.

Table 7-1. Phase transition temperature of liquid crystalline monomers

Phase transition temperature in °C								
Sample	Second heating							
	Cooling							
1a	K	115,0	Sm C*	137,31	Ch	147,14	I	
	I	143,68	Ch	133,59	Sm C*	67,18	K	
1b	K	109,6	Sm C*	133,43	Ch	141,56	I	
	I	138,75	Ch	131,56	Sm C*	75,93	K	
1c	K	77,28	Sm C*	120,5	Ch	131,46	I	
	I	126,42	Ch	114,5	Sm C*	70,2	K	
1d	K	93,12	Sm C*	133,75	Ch	177,18	I	
	I	167,4	Ch	129,72	Sm C*	67,41	K	
1e	K	107,32	Sm C*	135,1	Ch	164,1	I	
	I	152,5	Ch	131,5	Sm C*	83,08	K	
1f	K	75,83	Sm C*	124,37	Ch	155,0	I	
	I	146,25	Ch	118,73	Sm C*	56,86	K	

K:crystal, Sm C*:chiral smectic C, Ch:cholesteric, I:isotropic, G:glassy,
-: not detected by DSC

Table 7-2. Layer spacings for monomers measured by X-ray measurements

Sample	Temperature	Layer spacing in Å	
	in °C	Found	Calculated ^a
1a	120	23,1 ± 0,5	26,1
1b	120	26,5 ± 0,5	29,6
1c	100	34,7 ± 0,5	35,9
1d	120	25,5 ± 0,5	26,3
1e	120	28,7 ± 0,5	29,7
1f	100	35,0 ± 0,5	37,1

^a calculated from the length of the molecules in their extended all-trans conformation

모든 단량체들은 상온에서 결정상이나 ordered smectic 상을 보여주고 있다. 상온에서의 x-ray 측정 결과들은 layer thickness 를 나타내는 small angle reflection 외에 분자들이 높은 질서도를 가지고 배열하고 있음을 보여주고 있는 wide angle 영역에서의 reflection 도 관찰된다. 단량체 1b 의 경우 세 개의 Bragg spacing ($5.3 \pm 0.1 \text{ \AA}$, $3.7 \pm 0.1 \text{ \AA}$, $3.5 \pm 0.1 \text{ \AA}$)을 나타내고 있다.

온도의 증가에 따라 모든 액정단량체는 chiral smectic C 상을 형성한다. Chiral smectic C 상에서는 높은 질서도로 배열한 layer 를 반영하는 sharp peak 가 소각영역에서 보여지는 반면, 광각영역의 Bragg spacing 은 관찰되지 않는다. 온도가 더욱 상승하면 cholesteric 상을 형성하는 데, 여기에서는 layer 의 배열이 파괴되어 소각영역에서의 sharp peak 도 사라지게 된다.

각 온도에서의 액정상은 편광현미경으로도 관찰하였다. 그림 7-2 는 액정 단량체 1b 의 texture 를 보여주고 있다. 단량체의 경우 127°C 에서 chiral smectic C 상을 보여주고 있으며 136°C 에서는 oily streaks 를 가지는 cholesteric 상을 나타내고 있다.

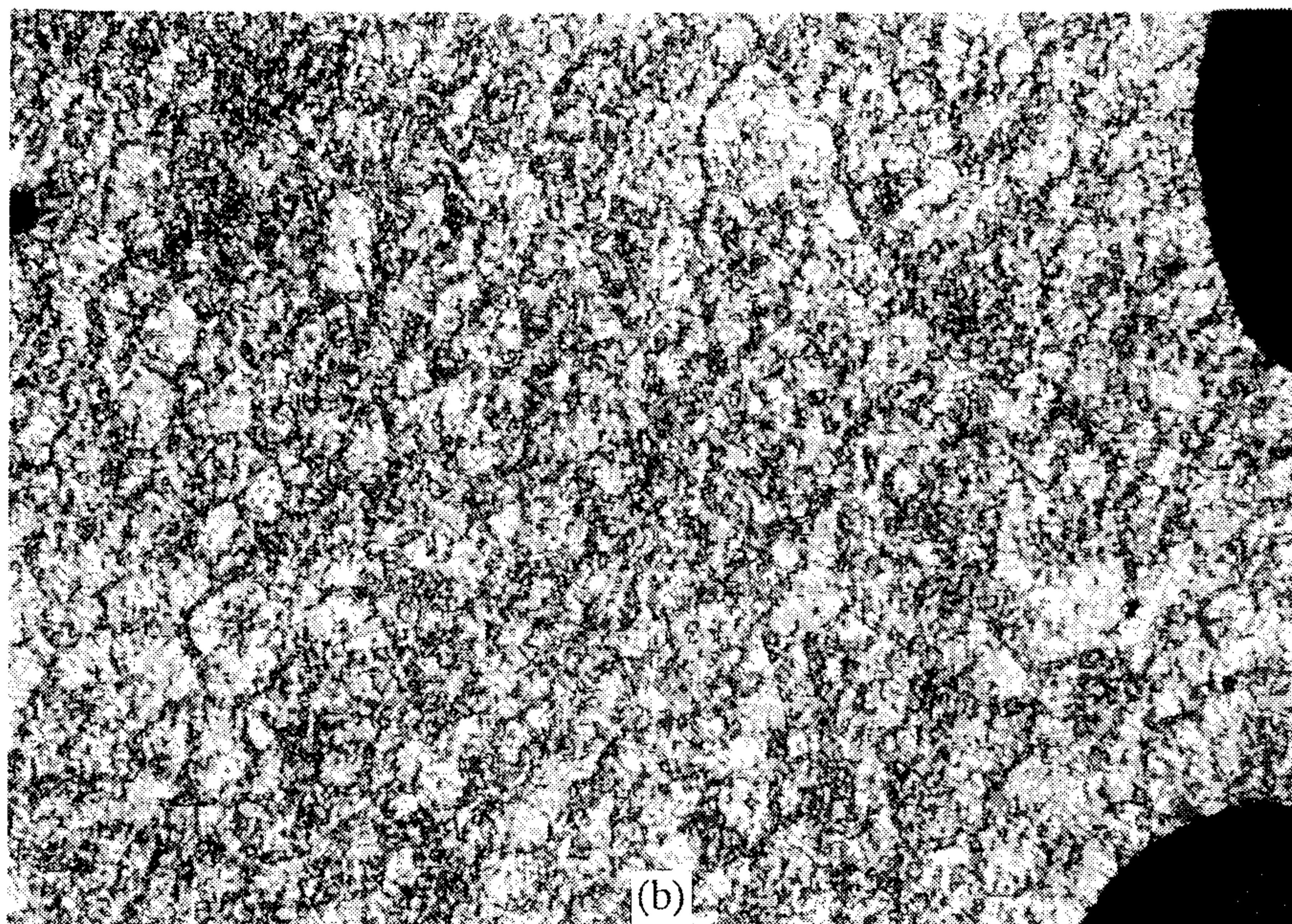
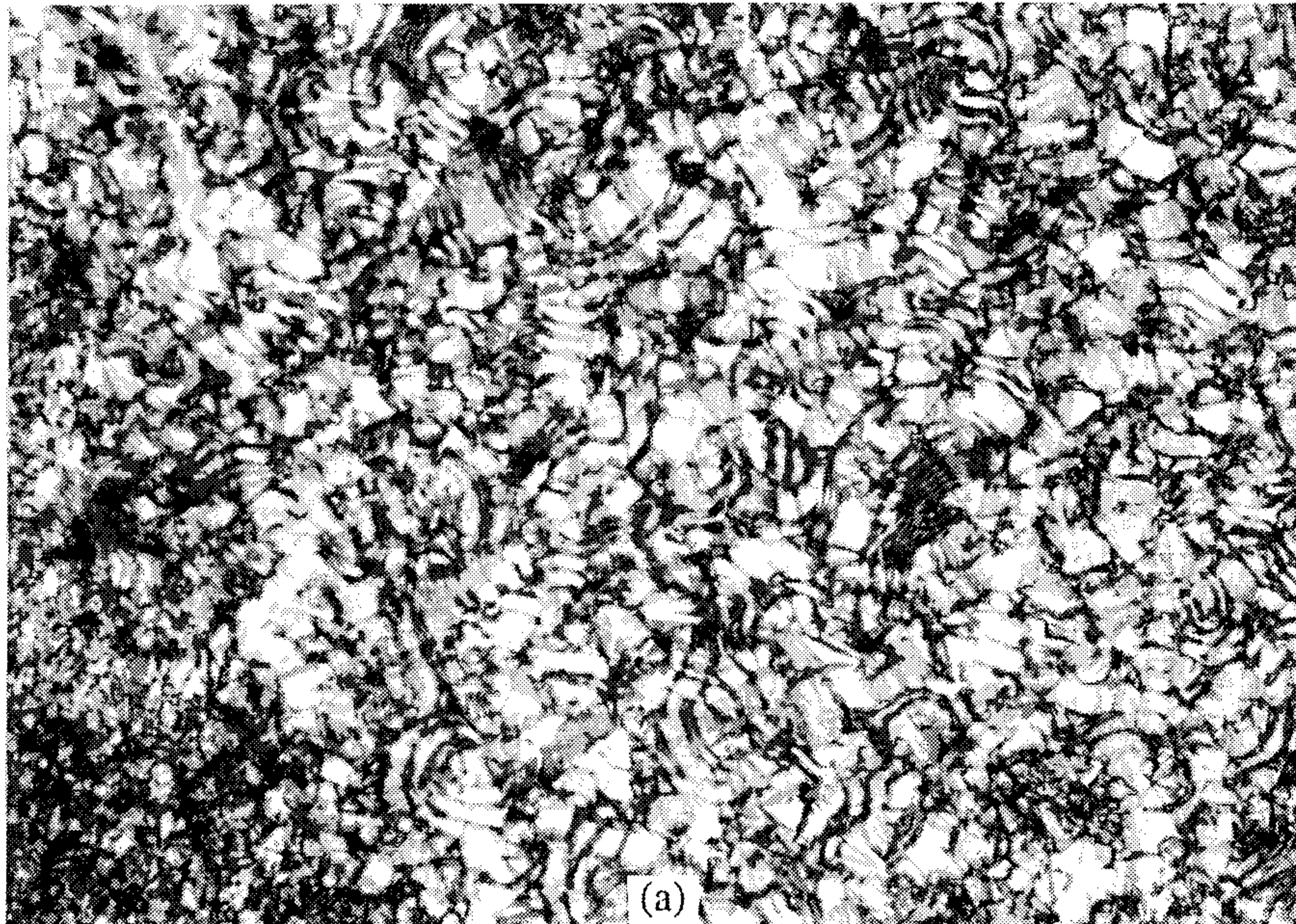


Fig. 7-2. Polarized optical micrographs of monomer 1b.

(a) smectic C* phase of monomer at 127°C

(b) cholesteric phase of monomer at 136°C

3-2. 측쇄액정고분자의 특성화

합성된 액정단량체를 사용하여 라디칼중합(THF, AIBN)으로 측쇄액정고분자를 합성하였다. 표7-3은 각 중합조건과 중합결과를 나타낸 것이다.

그림 7-3은 고분자 2b 의 DSC thermogram 이다. 유리전이온도가 31.2°C 에서 관찰되며 189.1°C 와 199.7°C 에서 1차전이가 관찰이 된다. 이들은 각각 smectic 에서 cholesteric 로의 전이 및 cholesteric 에서 isotropic로 전이에 해당된다. 여타 측쇄액정고분자들의 전이온도를 표 7-4 에 나타내었다. 단량체의 결과로부터 예상되었듯이 methylene spacer 의 길이가 3에서 11로 증가함에 따라 전이온도는 낮은 쪽으로 이동하게 된다.

측쇄액정고분자의 전이온도는 해당 단량체에 비하여 높게 나타나며, mesophase stability 도 증가하게 된다.[11] 액정단량체 1b와 측쇄액정고분자 2b의 경우, 등방화전이온도는 141.6°C 에서 199.7°C 로 증가하고 고분자의 경우는 32°C 부터 168.5°C 까지의 넓은 범위에서 mesophase 를 형성한다. 또한 고분자의 경우는 상온에서 모두 유리상을 이룬다. 그림 7-2 의 편광현미경 사진은 각 전이온도에서 chiral smectic C 상과 cholesteric 상을 형성함을 보여준다.

이 결과는 표 7-5 의 X-ray 결과로부터도 확인된다. Chiral smectic C 상의 경우 소각영역에서 sharp 한 peak 를 나타내며, 온도의 증가에 따라 cholesteric 상을 형성하면 이 peak 는 사라진다. 각 온도에서의 texture 는 편광현미경상으로 재확인할 수 있다. (그림 7-4)

Table 7-3. Polymerization of thiadiazole monomers

Polymer	Solvent	temperature(°C)	Yield(%)	Mn ^a	Mw ^a	Mw/Mn ^a
2a	THF	60	77,6	6,707	12,089	1,80
2b	THF	60	75,9	3,246	4,805	1,48
2c	THF	60	64,7	4,712	7,430	1,58
2d	THF	60	73,4	5,845	13,106	2,24
2e	THF	60	71,2	6,971	14,250	2,04
2f	THF	60	68,1	5,814	14,358	2,47

^a determined by GPC with polystyrene standard

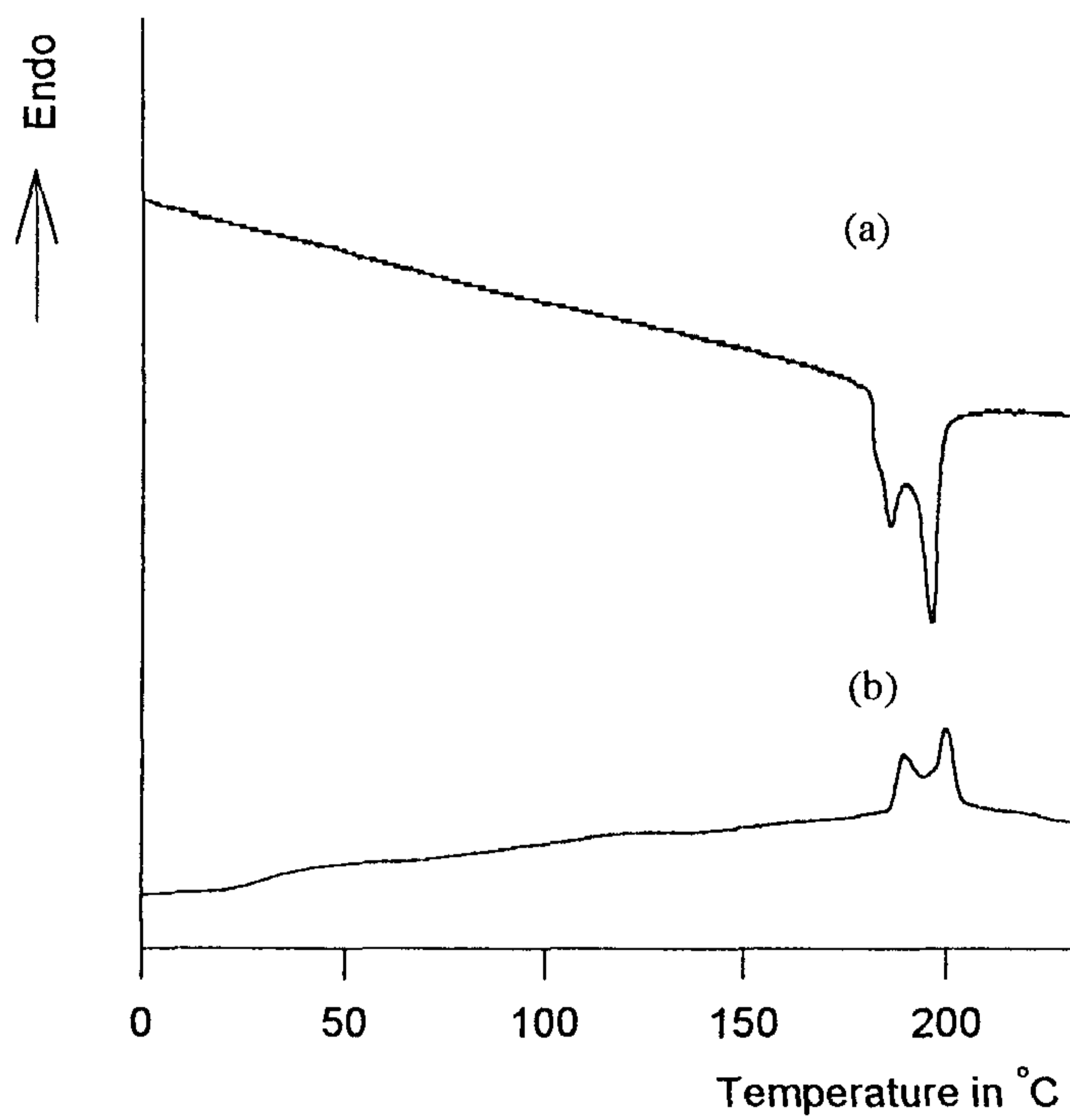


Fig. 7-3. DSC thermograms of liquid crystalline polymer 2b
(a) cooling (b) second heating.

Table 7-4. Phase transition temperature of monomers and polymers

Phase transition temperature in °C	
Sample	Second heating
	Cooling
2a	I 259,68 Sm C* - G
2b	G 31,18 Sm C* 189,06 Ch 199,68 I
	I 196,25 Ch 186,56 Sm C* - G
2c	K 70,52 Sm C* 188,56 I
	I 180,79 Sm C* 68,14 K
2d	G 48,15 Sm C* 234,70 I
	I 227,81 Sm C* - G
2e	G 40,24 Sm C* 198,73 I
	I 193,34 Sm C* - G
2f	K 57,49 Sm C* 173,64 I
	I 164,02 Sm C* 48,65 K

K:crystal, Sm C*:chiral smectic C, Ch:cholestric, I:isotropic, G:glassy,
 -: not detected by DSC

Table 7-4. Layer spacings for polymers measured by X-ray measurements

Sample	Temperature	Layer spacing in Å	
	in °C	Found	Calculated ^a
2a	200	23,5 ± 0,5	25,0
2b	170	27,3 ± 0,5	28,6
2c	150	35,8 ± 0,5	36,0
2d	200	23,1 ± 0,5	25,1
2e	170	25,7 ± 0,5	28,7
2f	150	34,4 ± 0,5	36,1

^a calculated from the length of the molecules in their extended all-trans conformation

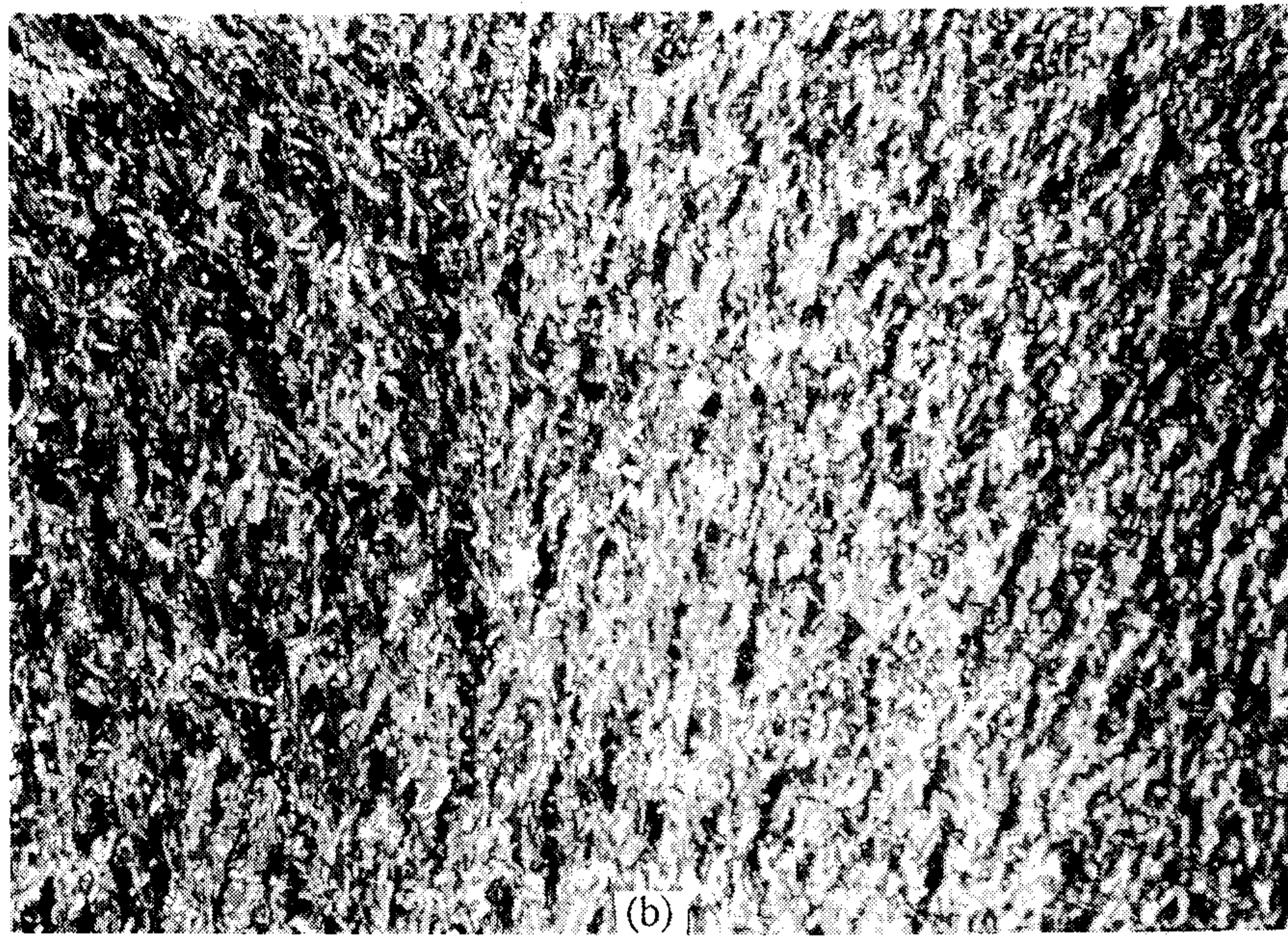
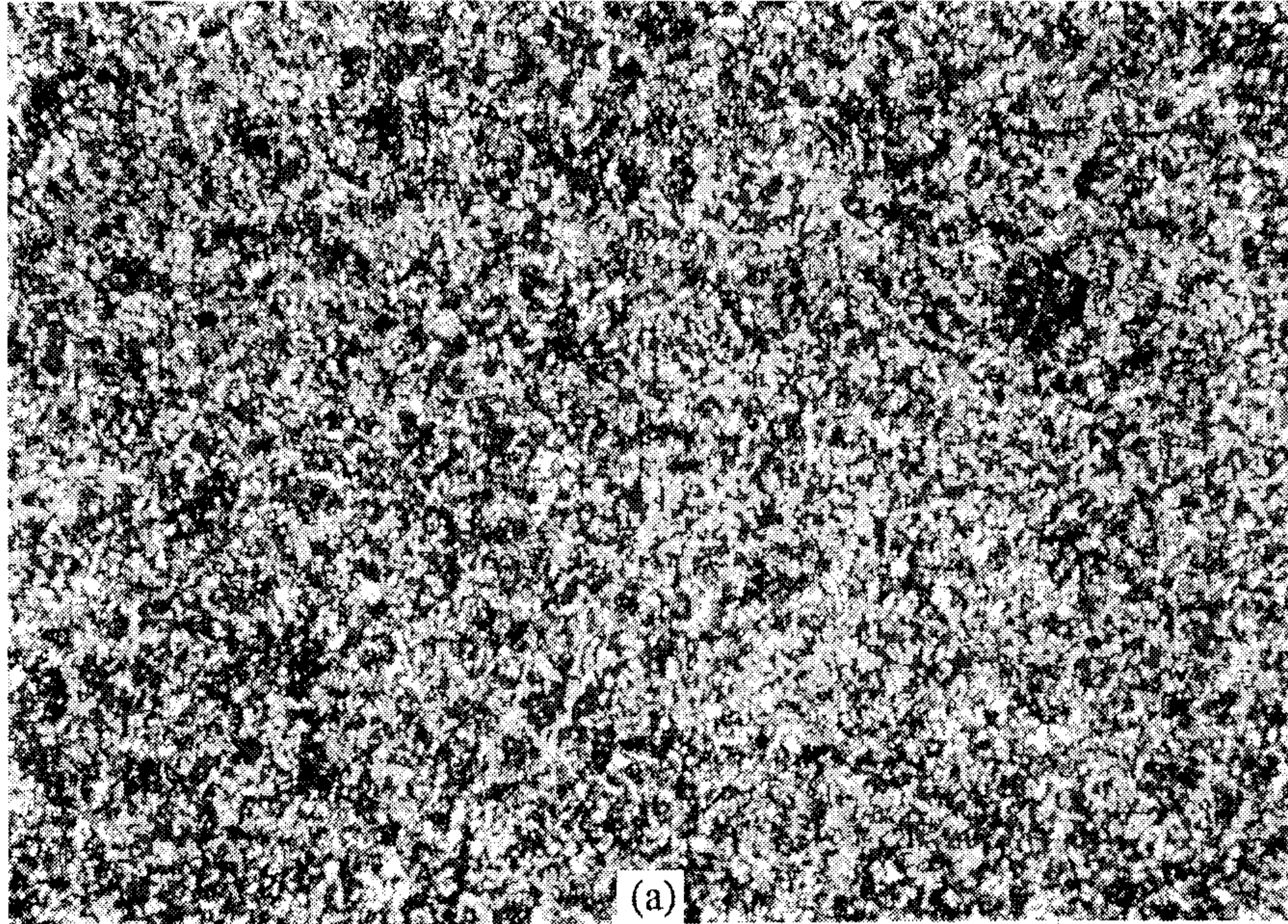


Fig. 7-4. Polarized optical micrographs of polymer 2b.

(a) smectic C* phase of polymer at 175°C

(b) cholesteric phase of polymer at 192°C.

제 4 장 결 론

본 연구에서는 thiadiazole 환을 메조겐으로 가지는 여섯 종류의 액정단량체로부터 새로운 측쇄액정고분자를 합성 및 특성화하였고 구조와 전이특성의 관계에 대하여 고찰하였다. 결론은 다음 같다.

① Thiadiazole 환을 가지는 액정단량체 및 측쇄액정고분자를 합성하였으며 IR, NMR 및 원소분석으로 구조를 확인하였다.

② 합성된 액정단량체의 열분석의 결과 methylene spacer 의 길이가 3에서 11로 증가함에 따라 전이온도가 감소하였다.

③ 합성된 액정단량체의 구조분석 결과 chiral smectic C 상을 형성함을 확인하였고 온도의 증가에 따라 cholesteric 상으로 전환됨을 알 수 있었다.

④ 합성된 측쇄액정고분자의 열분석 결과, 중합에 의하여 각 전이온도는 증가하고 mesophase stability 도 증가함을 알 수 있었다.

⑤ 합성된 측쇄액정고분자는 상온에서 유리상을 형성하며 온도의 증가에 따라 chiral smectic C 상을 형성하고 cholesteric 상을 경유하여 등방화됨을 확인하였다.

당해년도 연구결과를 통하여 thiadiazole 환을 가지는 새로운 측쇄액정고분자를 합성하였으며 이것은 강유전성의 발현에 필수적인 chiral smectic C 상을 형성할 수 있고 mesophase stability 도 매우 안정함을 확인하였다. 또한 상온에서 유리상을 형성하며 chiral smectic C 상의 형성온도는 구조의 변화를 통하여 조절할 수 있음을 알 수 있었다. 3차년도 연구에서는 액정-비액정블럭공중합체를 합성하여 상분리 형태학에 따른 액정구조 및 특성의 변화를 고찰할 예정이다.

참 고 문 헌

1. H. Finkelmann, H. Ringsdorf, J. H. Wendorff, Makromol. Chem. 179, 273 (1978)
2. M. Möller, V. V. Tsukruk, Jürgen Wendling, J. H. Wendorff, H. Bengs, H. Ringsdorf, Makromol. Chem. 193, 2659 (1992)
3. G. Galli, E. Chiellini, Y. Yagci, E. I. Serhatli, M. Laus, M. C. Bignozzi, A. S. Angeloni, Makromol. Chem., Rapid Commun. 14, 185 (1993)
4. K. Kühnpast, J. Springer, P. Davidson, G. Scherowsky, Makromol. Chem. 193, 3097 (1992)
5. Y. Nagase, Y. Takamura, Makromol. Chem. 193, 1225 (1992)
6. M. Werth, H. W. Spiess, Makromol. Chem., Rapid Commun. 14, 329 (1993)
7. L. Angiolini, D. Caretti, C. Carlini, Makromol. Chem., Rapid Commun. 14, 771 (1993)
8. G. Kossmehl, M. Schulz, H. Vieth, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 193, 171 (1990)
9. G. S'heeren, A. Persoons, P. Rondou, J. Wiersma, M. Beylen, C. Samyn, Makromol. Chem. 194, 1733 (1993)
10. M. Engel, B. Hisgen, R. Keller, W. Kreuder, B. Reck, H. Ringsdorf, H. Schmidt, P. Tschirner, Pure & Appl. Chem. 57, 1009 (1985)
11. H. Zschke, "Advances in Liquid Crystal Research and Applications, vol 2", Pergamon Press, Oxford 1980, p. 1059
12. J. W. Brown, D. J. Byron, D. J. Harwood, R. C. Willson, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 173, 121 (1989)
13. R. Cai, J. Preston, E. T. Samulski, Macromolecules 25, 563 (1992)

14. C. Tschierske, H. Zschke, H. Kresse, A. Mädicke, D. Demus, D. Girdziunaite, G. Y. Bak, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 191, 223 (1990)
15. M. Sato, K. Nakadera, K. Mukaida, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 13, 427 (1992)
16. H. Brand and P. Cladis, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 114, 207 (1984).
17. M. M. Miller, D. L. Brydon, J. M. G. Cowie, R. R. Mather, *Macromol. Rapid Commun.* 15, 857

여 백

제 8 부

내열용 열경화성 LCP 매트릭스 개발에 관한 연구

Part 8

A Study on the Development of the Heat Resistant
X-Linked LCP Matrix

책임자 : 홍 순 만

참여연구원 : 이준엽 (고분자연구부 위촉연구원)

길유성 (고분자연구부 위촉연구원)

여 백

목 차

제1장 서론	247
제2장 실험	250
2-1. 열경화성 액정 매트릭스의 합성	250
2-2. 열경화성 액정 매트릭스의 경화	251
2-3. 열경화성 액정 매트릭스의 분석	251
제3장 결고 및 고찰	253
3-1. 합성된 열경화성 액정 매트릭스의 분석	253
3-2. 열경화성 액정 매트릭스의 경과 거동 분석	258
제4장 결론	273
참고 문헌	274

여 백

제1장 서론

최근 첨단산업에서의 신소재 수요증가와 특수 내열 소재 개발의 필요성이 증대 됨에 따라 기존 항공기 소재로 적용되어 왔던 epoxy계 매트릭스 수지는 내열성 (최대사용온도 175℃) 및 전기절연성 등의 한계가 있기 때문에 항공기의 고속화(마하 12-15) 및 대규모화 (1000명 이상)에 대비하여 기존의 epoxy 수지를 base로 한 구조재에서 새로운 첨단소재로 급속히 대체하려는 연구가 시도되어 지고 있다. 더구나 고도 산업화 및 선진기술화를 지향하는 우리나라의 입장에서 볼 때 미래 지향적일 뿐 아니라 현재에도 그 수요가 급격히 팽창 및 변모해 가고 있는 첨단 매트릭스 (사용온도 350℃ 이상) 소재를 기초로한 열경화성 액정고분자계 내열 매트릭스는 화학반응을 이용한 미세 계면구조 제어기술을 극대화 함으로써 차세대 반도체용 내열 전기절연재, 고내열 인쇄 회로기판, 반도체 봉지재, 극초음속 항공기, 우주선, 통신위성용 2차 경량구조재, 계면구조 제어를 통한 알루미늄, 티타늄 등의 내열성 금속 접착제, Cell size control을 통한 스피커용 열경화성 LCP Foam 및 NLO의 Thin Film으로의 적용가능성 등을 개발 함으로써 선진국들과의 고부가가치 산업에서의 국가 경쟁력을 갖출 수 있을 것으로 판단된다. (참조 표 8-1)

(표 8-1) 국내 외 연구개발의 동향 분석표

동향 및 전망 기술분야명	개발 동향		부족기술 (한국)	발전 전망	
	선진국	한국		제품 발전전망	기술 발전전망
내열성, 전기 절연성 매트릭스 소재	IBM, Dow	수입	내열성 epoxy 수지의 고기능화	산업용 소재의 고기능화	전자기 재료 및 반도체산업의 발전
열경화성 LCP Foam	Amoco	全無	Cell size 조절		
열경화성 LCP Adhesive	Hoechst Celanese	全無	계면 접착기술		
내열 열경화성 LCP 매트릭스	Boeing	全無	차세대 매트릭스 재료개발 미세계면 구조제어 기술	차세대 초고속 항공기, 우주선 및 통신위성용 2차 구조재료	내열성 특수 탄소성유 복합소재

일반적으로 강직한 막대형의 단위를 갖는 액정중합체는 우수한 물성으로 인하여 여러 분야에서 많이 연구되고 있다. 특히 액정고분자를 열가소성 수지와 블렌드 함으로써 기존 고분자의 물성을 향상시키는 in-situ composite에 대한 연구가 주로 진행되어 왔다. 액정고분자는 유동상에서 변형이 용이하여 가공이 쉬우며 높은 배향성을 가지므로 가공과 물성면에서 다른 고분자들에 비하여 우수한 성질을 가지고 있다. 또한 열팽창계수가 작고 열적 성질도 우수한 특징을 가지고 있다. 그러나, 흐름방향에 대한 수직방향의 물성이 취약하며 가공온도가 높아 가공이 어렵다는 단점을 가지고 있다.

최근 들어 열가소성 액정고분자의 장점을 살리고 단점을 보완 함으로써 물성을 향상시킬수 있는 열경화성 액정고분자라는 새로운 개념이 도입되었다. 이는 열가소성 액정고분자와 열경화성 수지를 접목시킨 것으로서 두 물질의 장점을 도입한 새로운 개념의 물질이다. 강직한 액정구조를 주쇄에 도입함으로써 기존의 열경화성수지에 비하여 많은 장점을 가지고 있다. 강직한 구조로 이루어져 있으므로 기계적 물성과 내열성이 우수한 특징을 가지고 있으며 가공과정중에 액정형성온도에서 가공하면 액정의 배향성에 의하여 흐름성이 좋게 되므로 가공이 매우 용이한 특징을 가지고 있다. 또한 액정의 성질을 가지고 있으므로 자기장이나 표면처리방법에 의하여 배향성을 자유로이 조절할 수 있는 장점도 가지고 있으며 열팽창계수도 작고 배향방향의 수직방향으로의 물성이 기존의 액정고분자에 비하여 우수하다는 장점을 가지고 있다. 이러한 잇점들로 인하여 최근 이 분야에 대한 많은 관심이 집중되고 있으며 응용분야들도 확대되고 있다. 우수한 물성과 내열성으로 인하여 선진복합재료의 매트릭스로서의 사용이 가능하며 강직한 foam이나 전기재료의 encapsulation재료, 접착제등으로의 사용도 가능하며 응용범위가 매우 넓은 장점을 가지고 있다.

D. J. Broer 와 S. Jahromi 등은 에폭시기를 말단으로 함유한 열경화성 액정 모노머를 합성하였으며, nematic state 에서의 광경화를 통하여 한 방향으로 배향성을 가진 열경화성수지를 제조하였다. C. K. Ober 등은 액정에폭시를 mesophase 상태에서 강한 자기장을 가하여 경화함으로써 배향성을 가지며 열팽창계수가 매우 작은 열경화성수지를 제조할 수 있었다. C. Carfagna 등은 binaphthyl 단위를 주쇄로 갖는 액정모노머를 nematic 상태에서 경화하여 내열성이

우수한 열경화성수지를 얻을 수 있다고 보고하였다. S. Jahromi 등은 액정에폭시 모노머를 에스터단위를 주쇄로 갖는 diamine 과 경화하여 배향성이 열분해온도까지 유지되는 것을 관찰하였다. 또한 경화가 진행됨에 따라 액정상이 nematic에서 smectic으로 변해가는 것을 관찰하였다. C. Carfagna 등은 액정에폭시의 경화시 활성화 에너지가 액정상을 갖지 않는 에폭시에 비하여 매우 낮게 나타난다는 것을 보고하였다. C. Carfagna 등은 에폭시기를 말단으로 하는 benzaldehyde azine을 합성하여 방향족 아민과 경화함으로써 유리전이온도가 높은 경화물을 얻을 수 있었다. C. K. Ober 등은 α -methylstilbene을 주쇄로 갖는 액정에폭시모노머를 합성하여 분자량에 따른 상전이를 관찰하였다. nematic state에서 경화하였을때 모노머의 분자량이 작을 경우에는 smectic 구조를 형성하였고 분자량이 클 경우에는 nematic 구조를 형성한다고 보고하였다. W. F. A. Su 는 biphenyl 단위를 갖는 액정에폭시 모노머를 합성하여 유리전이온도가 높고 전기적 성질이 우수한 경화물을 제조하였다. A. F. Yee 등은 α -methylstilbene을 주쇄로 하는 에폭시의 상전이를 관찰하여 2관능성 아민을 사용하여 경화하였을 경우에는 nematic state를 얻었으며, 4관능성 아민을 사용하여 경화하였을 경우에는 smectic state를 얻었다. 말단기를 에폭시로 가지는 액정모노머 이외에도 C. K. Ober 와 J. L. Hong 등은 말단기에 cyanate기를 가지는 액정 모노머를 합성하여 내열성이 우수한 액정경화물을 얻을 수 있다고 보고하였다. 또한 vinyl기, imide기, acetylene기를 말단기로 갖는 액정모노머에 대한 연구가 진행되고 있으며, 전체적으로 aromaticity를 갖는 열경화성액정고분자에 대한 연구도 진행되고 있다. 특히 이 분야는 초내열성 경화물을 얻을 수 있어 관심이 집중되고 있다.

본 실험에서는 에폭시기를 말단으로 포함하고 주쇄를 에스터 단위로 갖는 액정모노머를 합성하여 경화과정을 분석하고, 경화물의 물성에 대하여 연구하여 경화의 최적 조건을 확립함으로써 내열 열경화성 LCP 매트릭스로서의 사용가능성을 검토하였다.

제2장 실험

2-1. 열경화성 액정 매트릭스의 합성

열경화성 액정 매트릭스 제조에 사용된 시약중 용매는 아세톤, 메틸렌클로라이드, 피리딘을 정제하여 사용하였으며 allyl bromide, 3-chloroperoxybenzoic acid, p-toluenesulfonylchloride, ethyl-4-hydroxybenzoate, hydroquinone 등은 Aldrich의 1급 시약을 정제 없이 그대로 사용하였다.

1) 4-(2-propenyloxy)benzoic acid 의 합성

4-hydroxyethylbenzoate(0.2mol), allyl bromide(0.25mol), K_2CO_3 (0.3mol) 를 acetone 300 ml에 넣고 하루동안 환류한 후 여과, 건조하였다. 건조된 생성물을 200 ml 의 diethylether에 녹인 후 100 ml 의 증류수로 세척하였다. 층분리 후에 ether층을 100 ml의 10% NaOH 수용액으로 추출하였으며, diethylether를 휘발시켰다. 건조후 남은 용액을 30g 의 KOH를 녹인 300 ml의 ethanol/water(1:2) 혼합용액에 넣고 투명해질때까지 가열하였다. 투명한 용액을 얻은 후 용액을 냉각하였으며, 6N HCl 수용액을 pH 2가 될 때까지 투입하였다. 생성된 침전물을 여과한 후 1L 의 증류수로 세척한 후 ethanol에서 재결정하여 4-(2-propenyloxy)benzoic acid(45%)를 합성하였다.

2) p-phenylene di[4-(2-propenyloxy)benzoate]의 합성

위에서 합성한 모노머(0.04 mol)를 p-toluenesulfonylchloride(0.04mol), hydroquinone(0.02mol)과 함께 40 ml pyridine하에서 24시간 반응시켰다. 반응용액을 과량의 증류수에 넣어 침전을 얻은 후 여과하였다. 여과한 침전물을 5% Na_2CO_3 수용액과 과량의 증류수로 세척하였다. 진공오븐에서 건조한 후 ethylacetate에서 재결정하여 p-phenylene di[4-(2-propenyloxy)benzoate](70%)를 합성하였다.

3) p-phenylene di[4-(2,3-epoxypropenyloxy)benzoate]의 합성

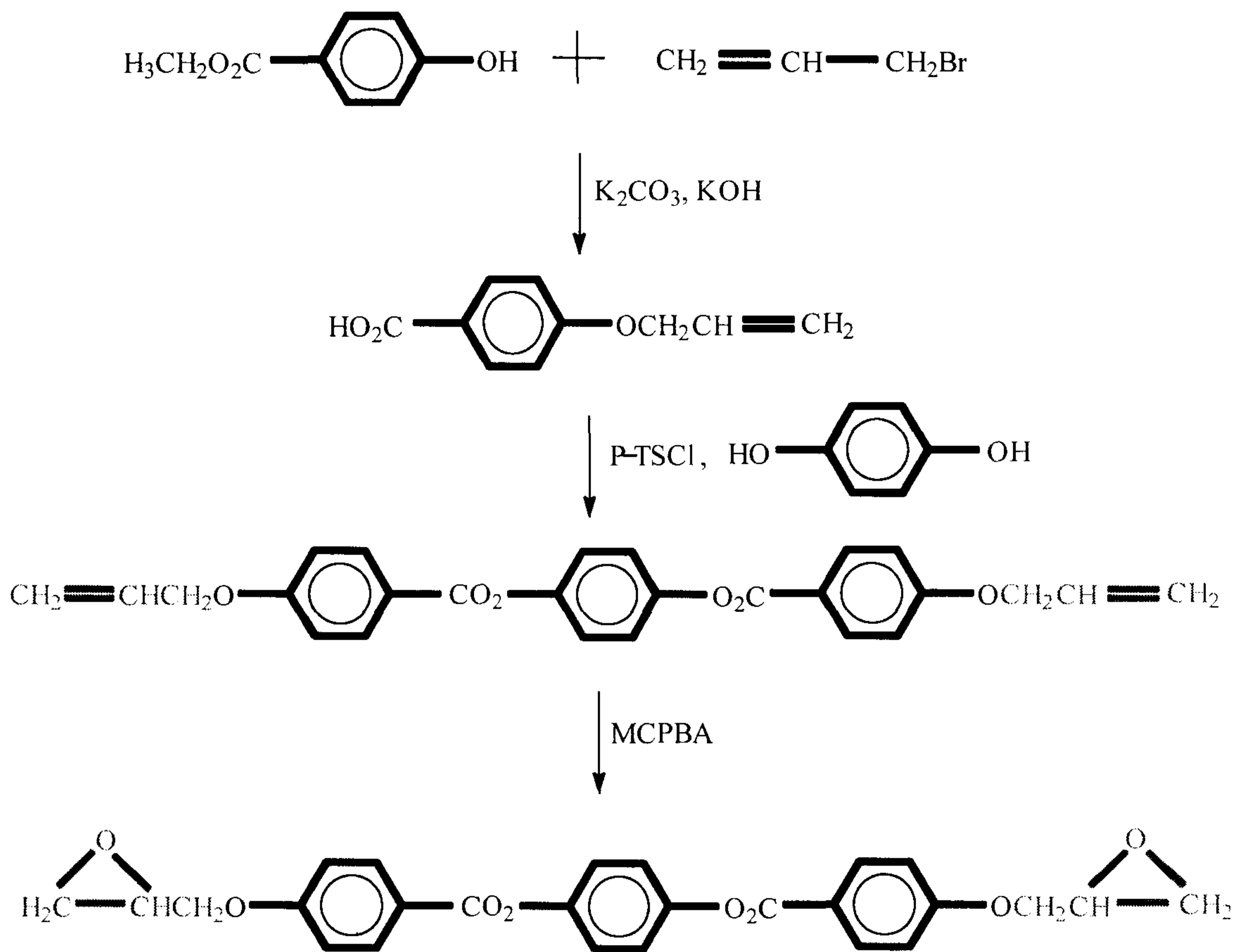
2)에서 합성한 모노머(0.01mol)를 3-chloroperoxybenzoic acid(0.03mol)와 함께 100 ml methylenechloride에 넣어 3일동안 환류하였다. 냉각하여 침전물을 여과해 낸 후 여과한 용액을 5% Na₂SO₃ 수용액, 5% NaHCO₃ 수용액, 포화 NaCl 수용액으로 차례로 세척하였다. methylenechloride 용액을 무수 MgSO₄ 에서 건조한 후 methylenechloride를 휘발하였다. 진공오븐에서 건조한 후 ethylacetate에서 재결정하여 p-phenylene di[4-(2,3-epoxypropenyloxy)benzoate](70%)를 얻었다. 반응식을 Fig. 8-1에 도시하였다.

2-2. 열경화성 액정 매트릭스의 경화

열경화성 액정 매트릭스의 제조에 본 실험에서 합성한 액정 에폭시를 경화 모노머로 사용하였고 경화제는 방향족 계통의 경화제로서 내열성이 우수한 것으로 알려진 diaminodiphenylsulfone (DDS)를 사용하였다. DDS는 Aldrich에서 구입한 시약을 정제없이 그대로 사용하였다. 열경화성 액정 에폭시와 경화제는 methylenechloride에 녹여 혼합하였으며, 진공오븐에서 건조한 후 사용하였다. 에폭시와 경화제의 몰비는 에폭시와 아민의 당량비를 기준으로 하여 1:0.9, 1:0.7, 1:0.5 로 변화시켜 가면서 실험하였으며, 각각을 LP1, LP2, LP3로 명명하였다. 경화 온도는 200, 220, 240 °C로 변화시켜 가면서 경화거동을 관찰하였다. 경화물은 밀폐된 로에서 제조하였으며 DMA 측정을 위한 시편은 필름 형태로 제조하였다.

2-3. 열경화성 액정 매트릭스의 분석

에폭시 모노머의 열분석은 DSC (Du Pont DSC 2100)를 이용하여 승온속도 10°C/min으로 시행하였으며, 모노머의 구조 확인은 FT-IR (Bomem MB 100)과 NMR (Varian)을 이용하여 시행하였다. FT-IR은 resolution 4 cm⁻¹ 로 16 번 scan하였다. NMR 은 200 MHz 로 TMS 를 표준물질로 사용하였다. 모노머의 액정성을 확인하기 위하여 편광 현미경 (Nikon)을 사용하여 분석하였다. 편광 현미경은 배율을 400배로 하여 관찰하였다. 경화물의 열분석은 DSC 와 DMTA (Rheometrics,



EEW : 229

Figure 8-1 Synthetic scheme of liquid crystalline epoxy.

MK Ⅲ)를 이용하였고, 열적안정성을 알아보기 위하여 TGA (Du Pont, TGA 900)를 사용하였다. DMTA는 인장형태의 시편을 이용하여 진동수는 1, 승온속도 5 °C /min 으로 시행하였다. 경화도는 DSC 실험의 발열량으로부터 계산하였으며, 경화과정중의 구조변화는 편광현미경을 이용하여 분석하였다.

제3장 결과 및 고찰

3-1. 합성된 열경화성 액정 매트릭스의 분석

Fig.8-2는 본 실험에서 합성된 액정 divinyl 모노머(LDM)와 액정에폭시 모노머(LDP)의 DSC thermogram을 나타내고 있다. 액정 divinyl 모노머의 경우 101 °C에서 액정전이를 보이고 있으며 156 °C에서 등방전이를 나타내고 있는 것을 관찰할 수 있다. 액정에폭시 모노머의 경우에는 180 °C에서 액정전이를 보이고 있으며 230 °C에서 미약하게 등방전이가 나타나는 것을 관찰할 수 있었다. 따라서 본 실험에서 합성한 모노머가 액정상을 가진다는 것을 간접적으로 확인할 수 있었다.

Fig. 8-3은 모노머의 IR spectrum을 나타내고 있다. LDM의 경우 1640cm^{-1} 에서 비닐기에 의한 피크가 나타나고 있으며 carbonyl기의 stretching에 의한 피크가 1730cm^{-1} 에서 강하게 나타나고 있다. LDP의 경우 비닐기에 의한 1640cm^{-1} 의 피크가 사라지고 새로이 890cm^{-1} - 940cm^{-1} 에 에폭시링에 의한 피크가 나타나고 있는 것을 관찰할 수 있다. 따라서 비닐기의 산화반응을 통하여 에폭시링의 형성이 효과적으로 이루어진 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 8-4 a)와 b)는 LDV와 LEP의 ^1H NMR spectrum을 나타내고 있다. LDM의 NMR spectrum에서는 $-\text{OCH}_2$ 에 의한 피크가 4.2 ppm에서 나타나고 있으며 비닐기의 proton에 의한 피크가 5-6 ppm 사이에서 나타나는 것을 관찰할 수 있다. 또한 액정단위를 형성하는 벤젠링의 proton에 의한 피크가 7-8ppm 영역에서 나타

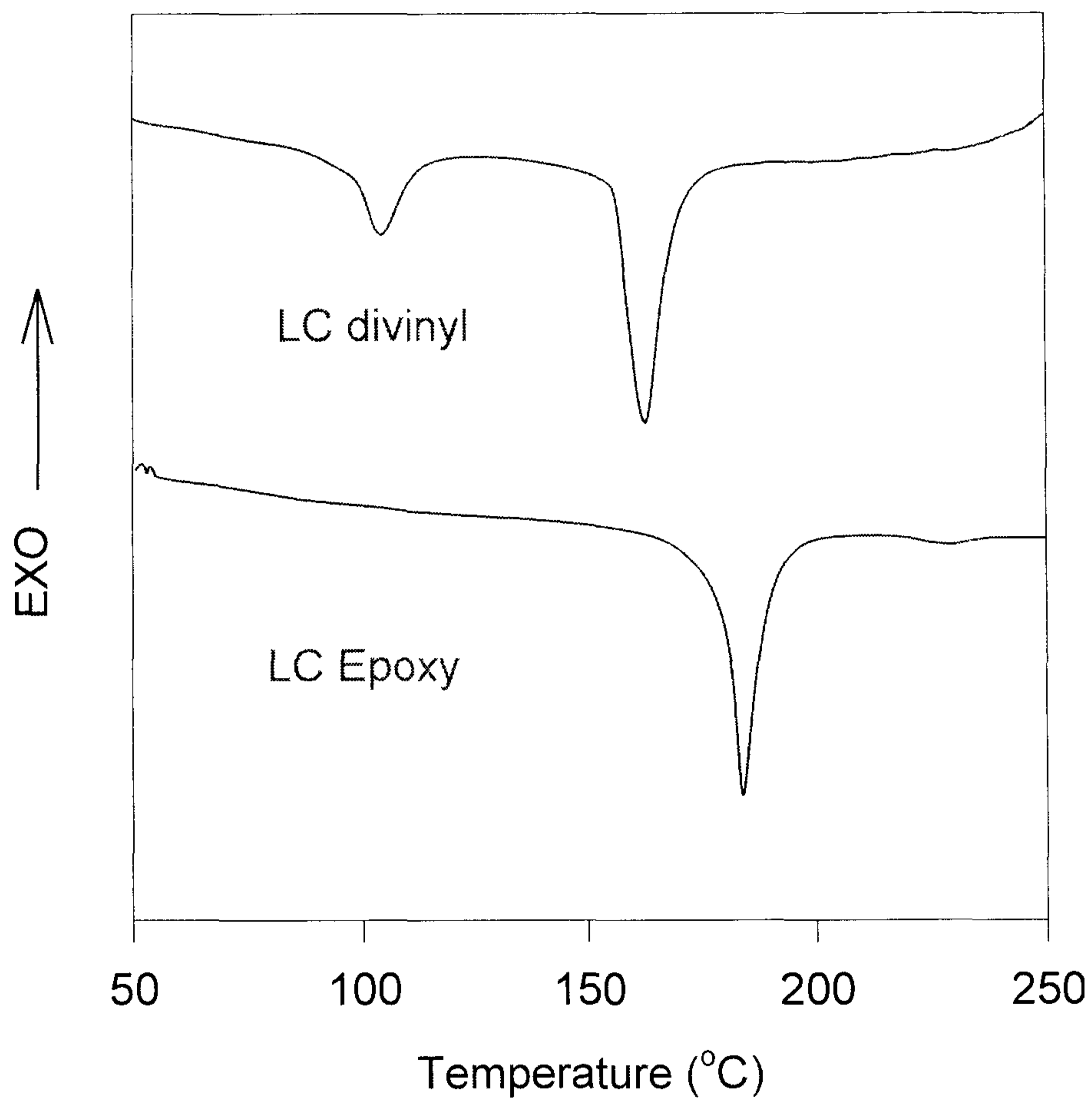


Figure 8-2 DSC thermograms of liquid crystalline monomers.

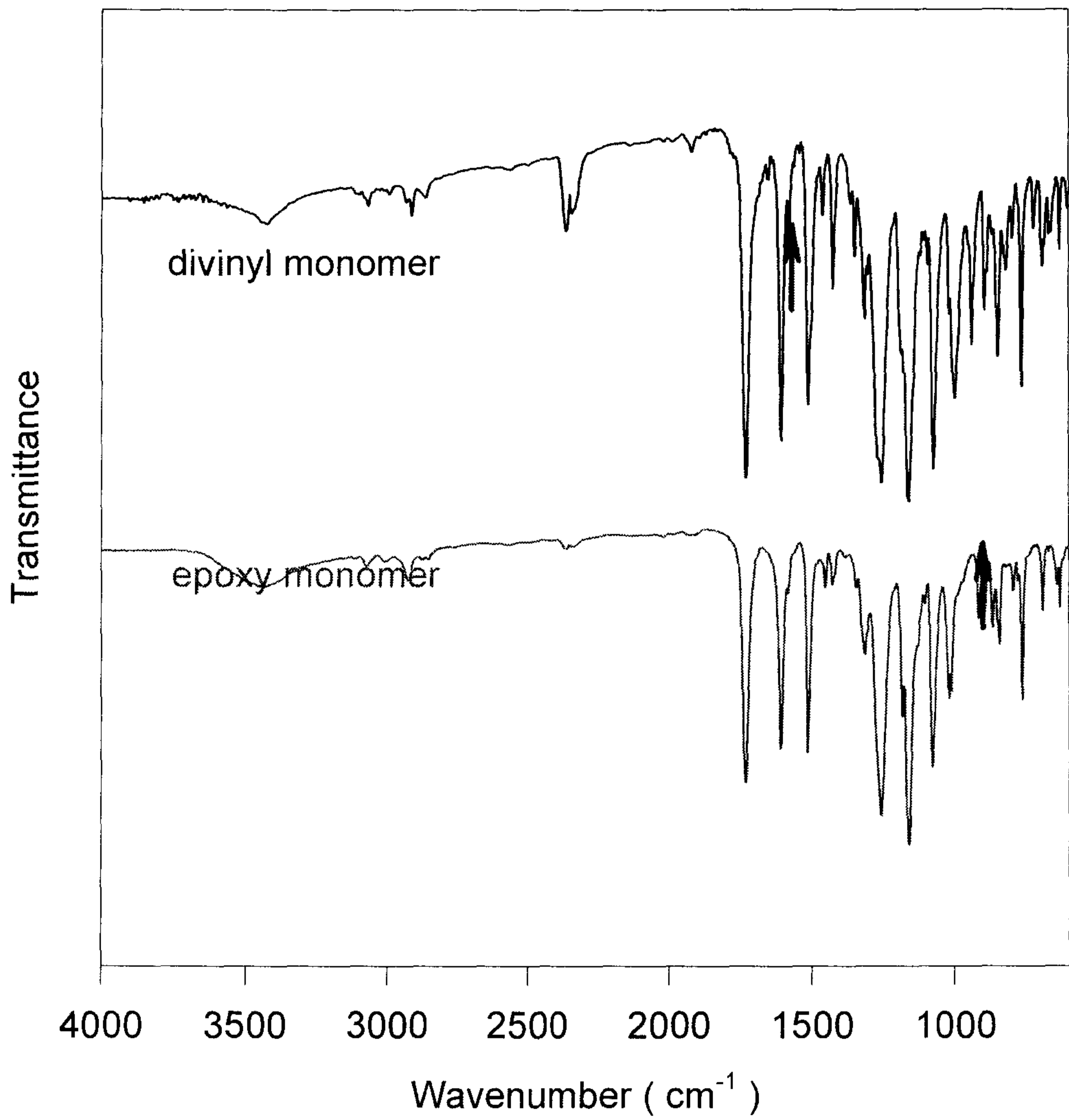
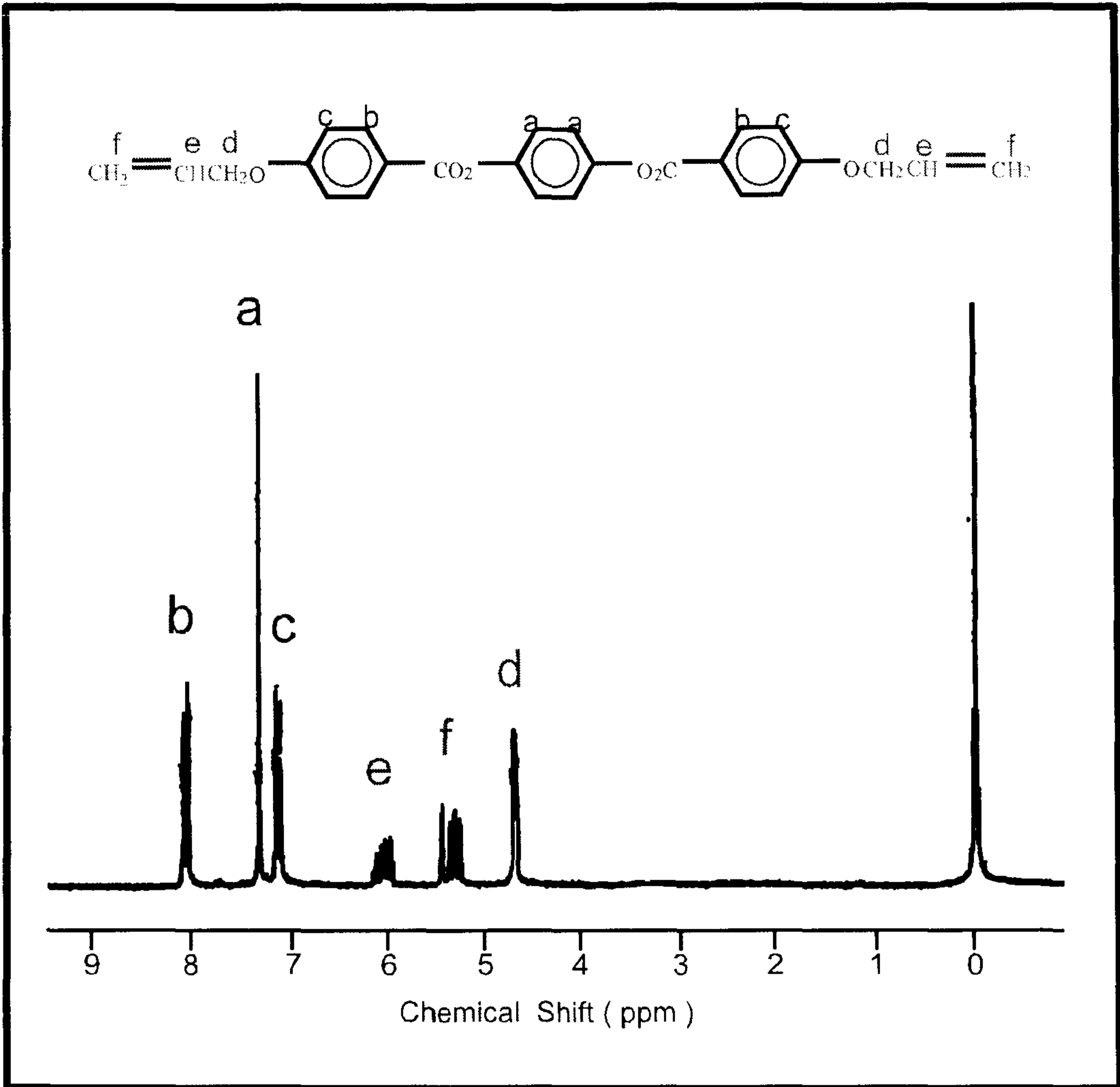
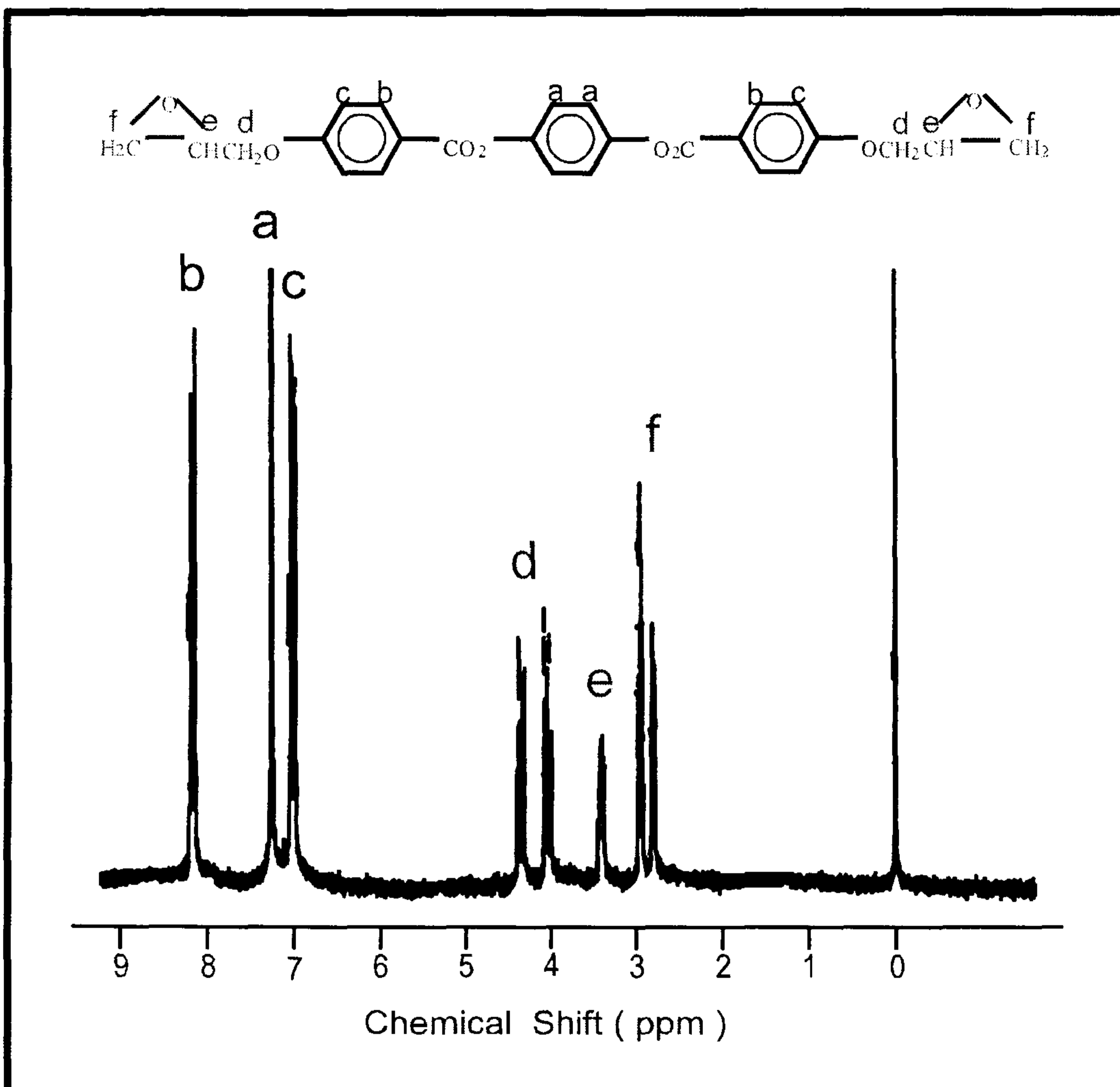


Figure 8-3 IR spectra of liquid crystalline monomers.



a)



b)

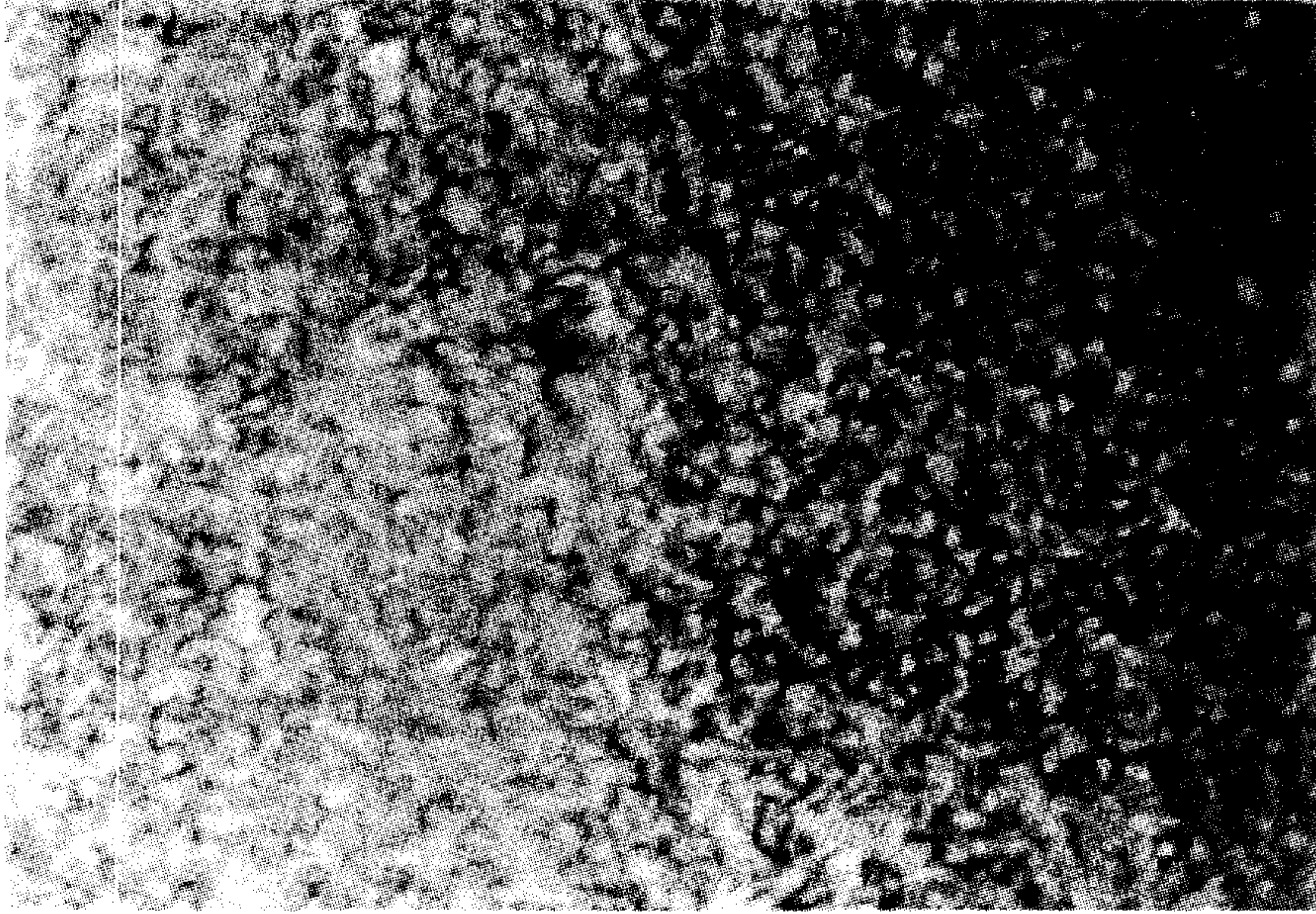
Figure 8-4 ¹H NMR spectra of liquid crystalline monomers.

나는 것을 알 수 있다. LDP의 $^1\text{H-NMR}$ 에서는 비닐기에 의해 나타나던 5-6ppm 영역의 피크가 사라지고 새로이 2-5ppm 영역에서 에폭시 링을 형성하는 proton에 의한 피크가 나타나는 것을 볼 수 있다. 따라서 합성하고자 하는 구조의 에폭시 모노머가 생성되었음을 확인할 수 있었다.

합성된 열경화성 액정모노머의 액정상을 확인하기 위해서 편광 현미경을 사용하여 모노머의 morphology를 관찰하여 Fig. 8-5에 나타내었다. LDM을 DSC 상에서 관찰한 액정 전이영역인 130 °C에서 관찰하였을때 액정상이 나타나는 것을 확인할 수 있었으며 LDP의 경우에도 DSC 상의 액정전이 영역인 200 °C에서 schlieren texture 형태를 갖는 nematic 액정상이 나타나는 것을 관찰할 수 있었다. 230 °C 이상에서는 액정상이 사라지면서 전체적으로 isotropic 한 상태를 나타내었다.

3-2. 열경화성 액정 매트릭스의 경화거동 분석

열경화성 액정 에폭시와 경화제의 몰비를 각각 다른 비율로 혼합한 LP1, LP2, LP3에 대하여 승온 속도를 10°C/min으로 하여 동적 경화거동을 관찰하여 Fig. 8-6에 나타내었다. 각각은 230 °C 근처에서 경화에 해당하는 발열피크를 보였으며 피크온도는 경화제의 양이 감소할수록 높아지는 것을 알 수 있었다. 이는 경화제의 양이 증가할수록 다른 반응들에 비하여 활성화에너지가 낮은 에폭시링과 1° 아민과의 반응가능성이 커지는데 기인한다. 경화제의 양이 적을 경우에는 1° 아민과의 반응가능성이 감소하고 활성화 에너지가 높은 2° 아민과의 반응가능성이 증가하므로 최대발열피크온도는 증가하게 된다. 발열 피크의 초기 기울기는 경화제의 양이 감소할수록 감소하는 경향을 보였다. 이러한 현상은 경화제 양이 감소함에 따라 반응성이 큰 에폭시링과 1° 아민과의 반응확률이 작아지고 2° 아민이나 히드록실기와 반응확률이 높아지는데 기인한다. 한편 각조성에서 300 °C 이상에서 또 다른 발열피크가 관찰되는 것을 볼 수 있는데 이 피크는 경화제의 양이 감소할수록 발열량이 커지는 경향을 보이고 있다. 이는 강직한 막대구조를 갖는 액정에폭시가 화학적으로 아민경화제와 반응한 후에 2차적으로 다른 아민이나 반응에 의하여 생성된 히드록실기와 반응하는 것에 기인한다고 사료된다.



LC divinyl (130 C)

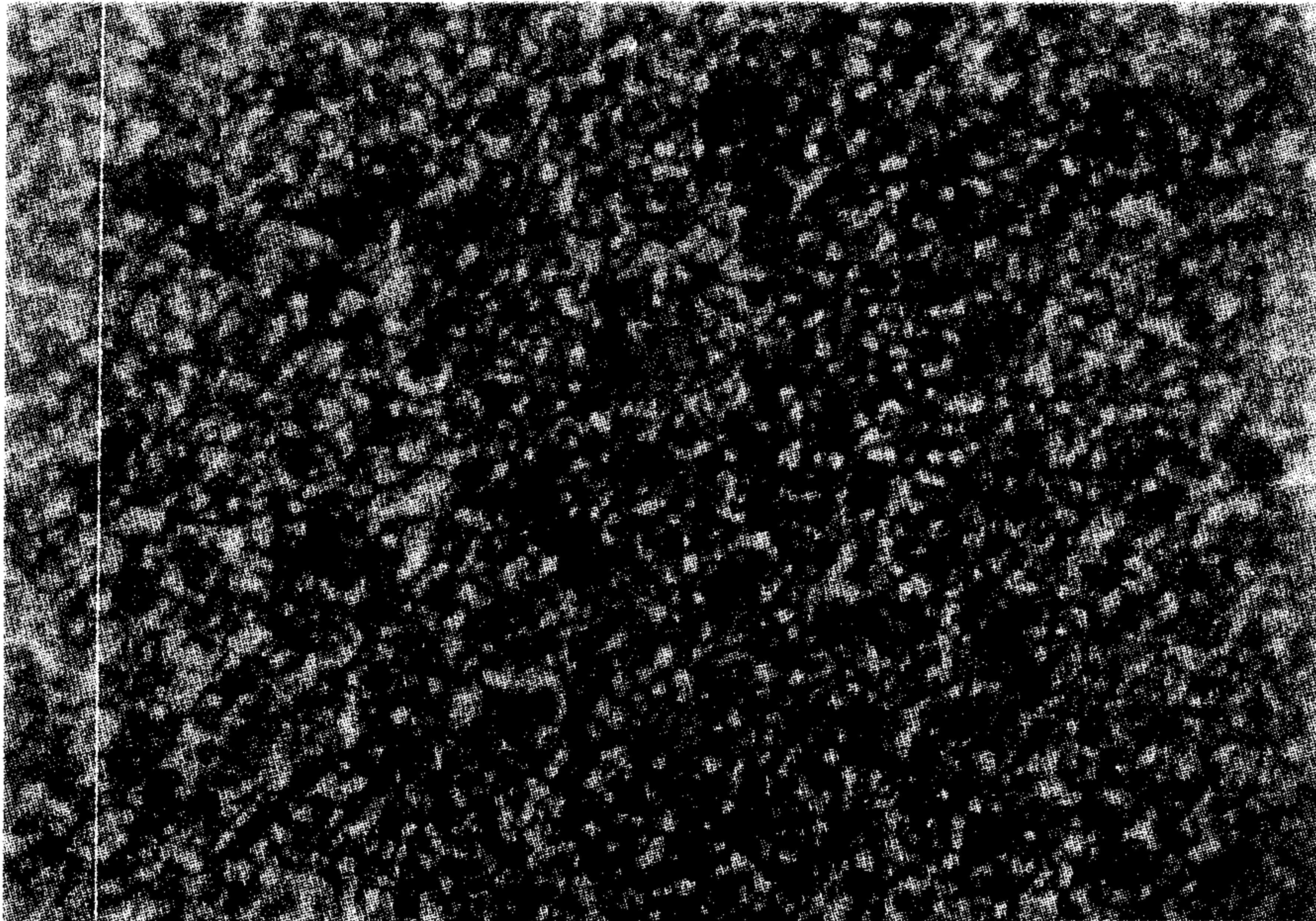


Figure 8-5 Polarized optical micrographs of liquid crystalline monomers

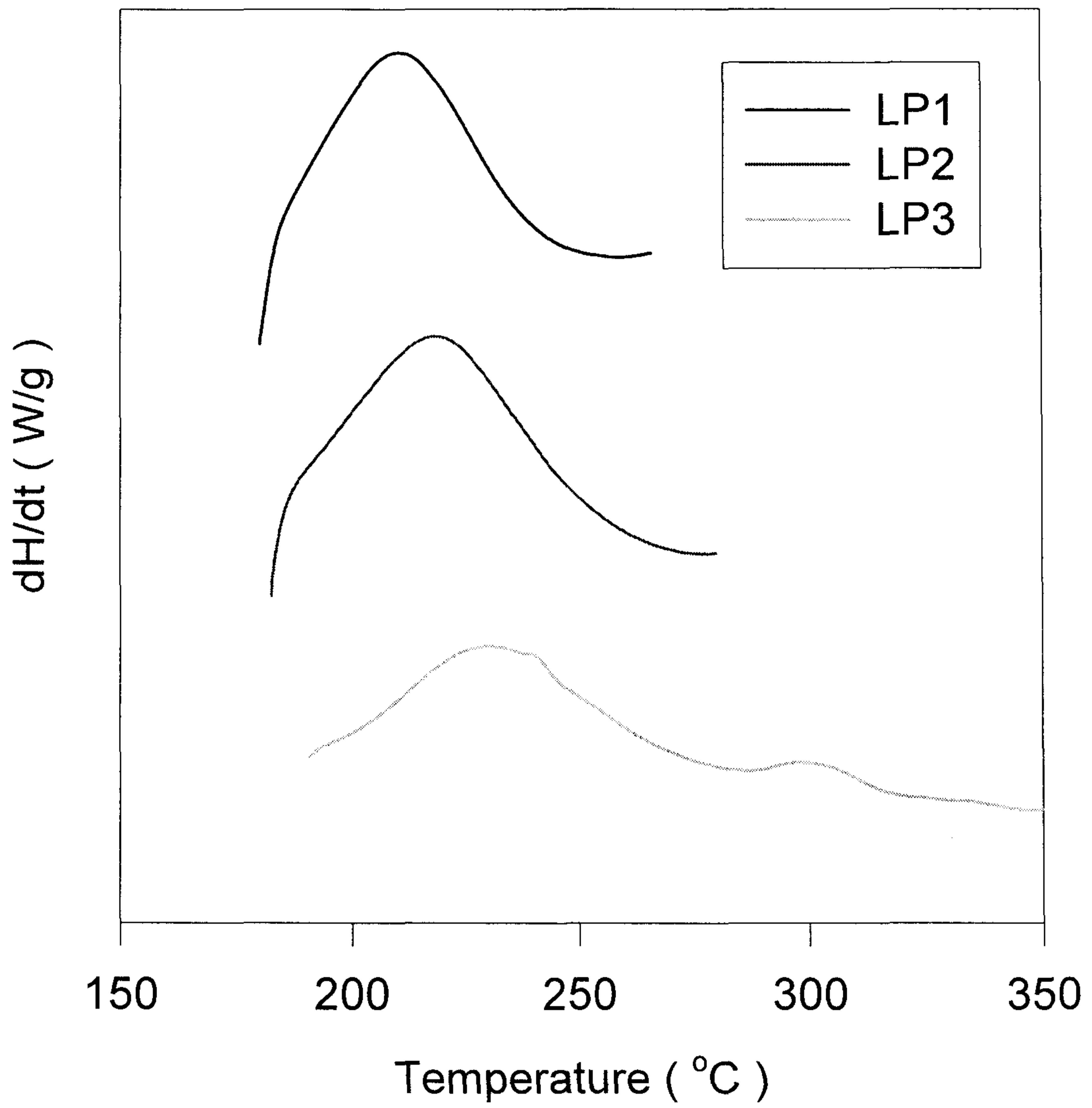


Figure 8-6 Dynamic heating DSC thermograms of LCE/DDS (10°C/min)

기존의 다른 에폭시와 비교하여 본 실험에서 제조한 에폭시는 강직한 구조로 이루어져 있으므로 1차적으로 반응한 후에 사슬의 유연성이 떨어지게 되어 다른 반응의 진행이 매우 어렵게 된다. 따라서 아민과의 1차반응의 활성화에너지에 비하여 2차반응의 활성화에너지는 매우 크게 나타날 것으로 사료되며, 이 반응의 피크온도가 300℃ 이상의 고온에서 나타나게 된다.

Fig. 8-7은 액정 에폭시의 조성에 따른 등온 경화 DSC thermogram을 나타내고 있다. 일반적으로 아민과 경화제의 반응은 autocatalytic 반응으로서 초기단계에서는 반응속도가 가속화되고 겔 형성이후에는 경화반응이 확산에 의해 지배되어 반응속도가 느려지는 경향성을 보인다. 경화속도는 경화시간에 따라 증가하여 최고치를 기록하였다가 시간에 따라 다시 감소하는 경향을 보인다. 이는 액정 에폭시와 아민과의 반응이 autocatalytic reaction임을 암시해 준다. 초기에는 화학적으로 에폭시와 아민과의 반응이 진행하므로 기울기가 증가하지만 그 이후에는 확산에 의하여 반응이 지배되므로 반응속도가 느려지는 경향성을 나타낸다. 또한 경화제의 양에 따라서 반응속도가 증가하는 경향성을 보이고 있는데 이는 경화제의 양이 증가할수록 에폭시와 1° 아민과의 반응이 지배적으로 진행되는 것에 기인한다. 따라서 경화제의 양이 증가할수록 최고반응속도를 나타내는 시간은 감소하는 경향성을 보인다.

Fig. 8-8은 LP1의 경화온도에 따른 DSC thermogram을 보여준다. 경화온도가 상승할수록 최대 경화속도를 나타내는 시간이 감소하고 최대 경화속도와 초기경화속도는 증가하는 경향성을 보여준다. 초기에 경화가 급격히 진행하고 시간에 따라 경화속도가 감소하므로 이 반응은 autocatalytic reaction이라 할 수 있다. 이러한 경향은 LP2와 LP3에서도 관찰되었다.

Fig. 8-9는 200 °C에서 경화하였을때 경화시간에 따른 경화도의 변화를 나타내고 있다. 경화제의 함량이 증가할수록 경화시간에 따른 경화도는 증가하는 경향을 보인다. 전체 경화도 역시 경화제의 양에 따라 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 경화제의 양이 증가할수록 활성화 에너지가 낮은 1° 아민과 에폭시링의 반응이 지배적으로 나타나는 반면, 경화제의 양이 감소하면 활성화에너지가 큰 2° 아민과 에폭시 반응, 히드록실기와 에폭시링과의 반응이 지배적으로 나타나기 때문이다. Fig 8-10은 경화온도에 따른 경화도의 변화를 나타낸다. 경화온도가 상승

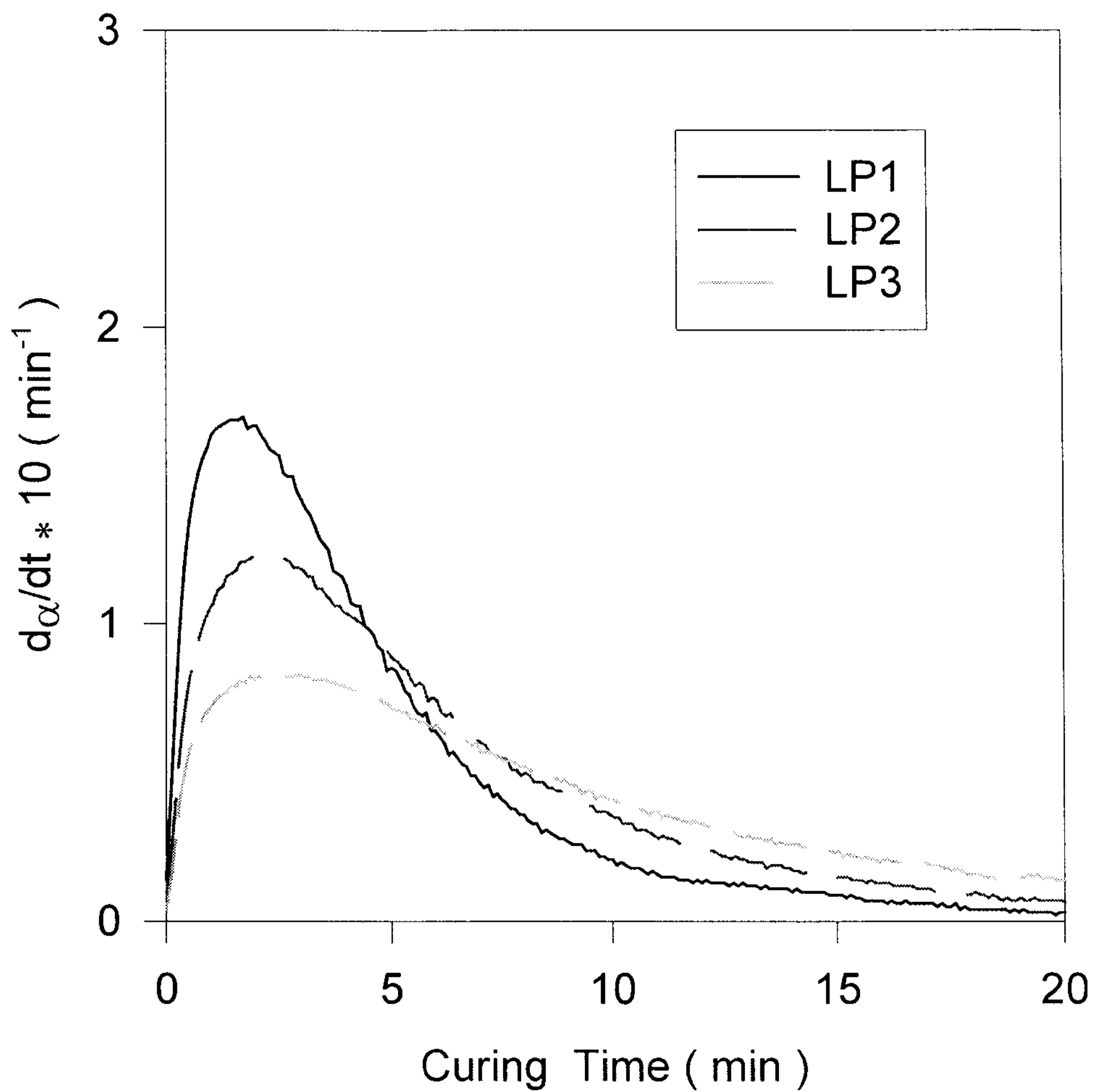


Figure 8-7 Isothermal DSC thermograms of LCE/DDS at 200 °C.

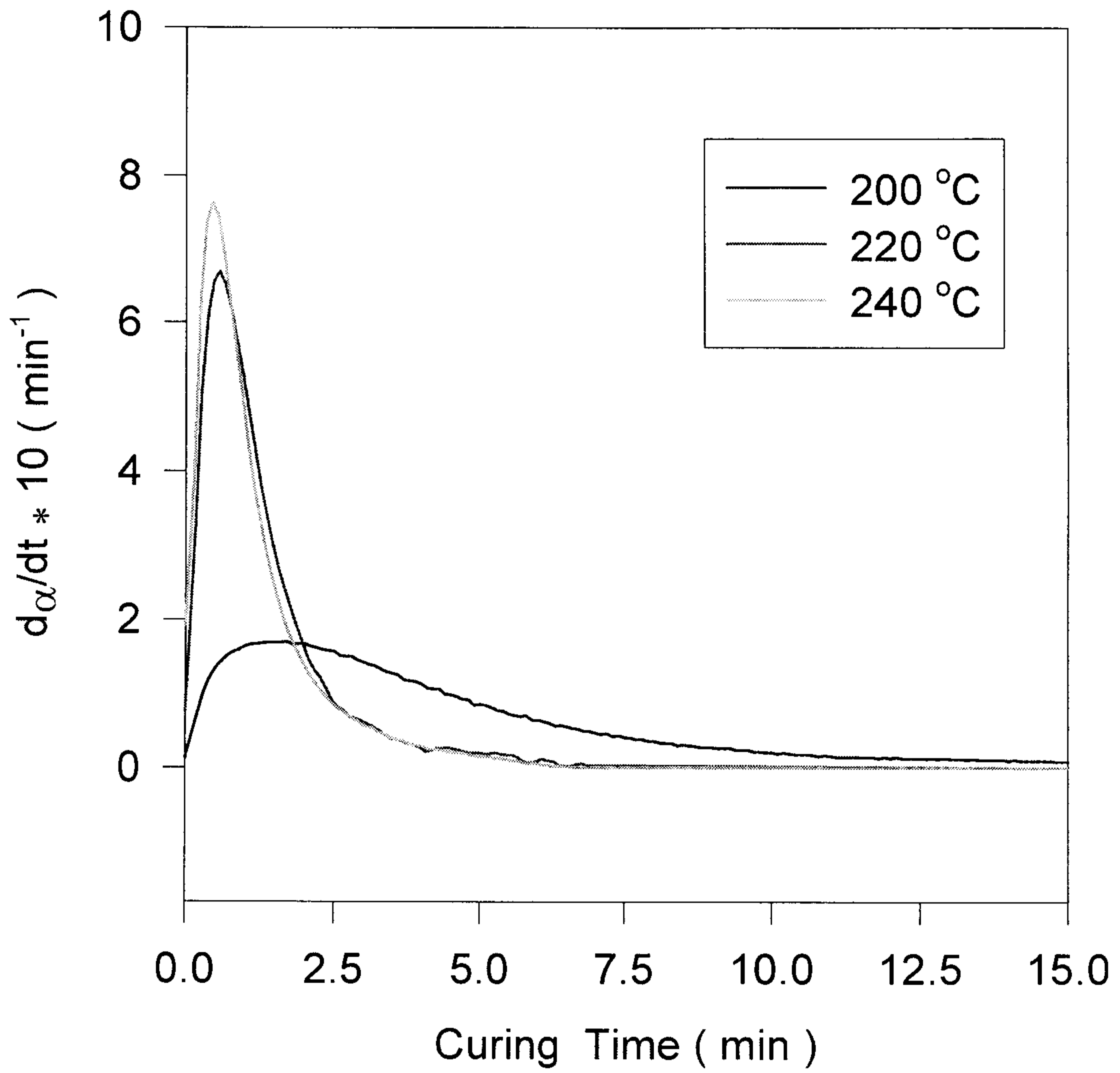


Figure 8-8 Isothermal DSC thermograms of LCE/DDS (1/0.9).

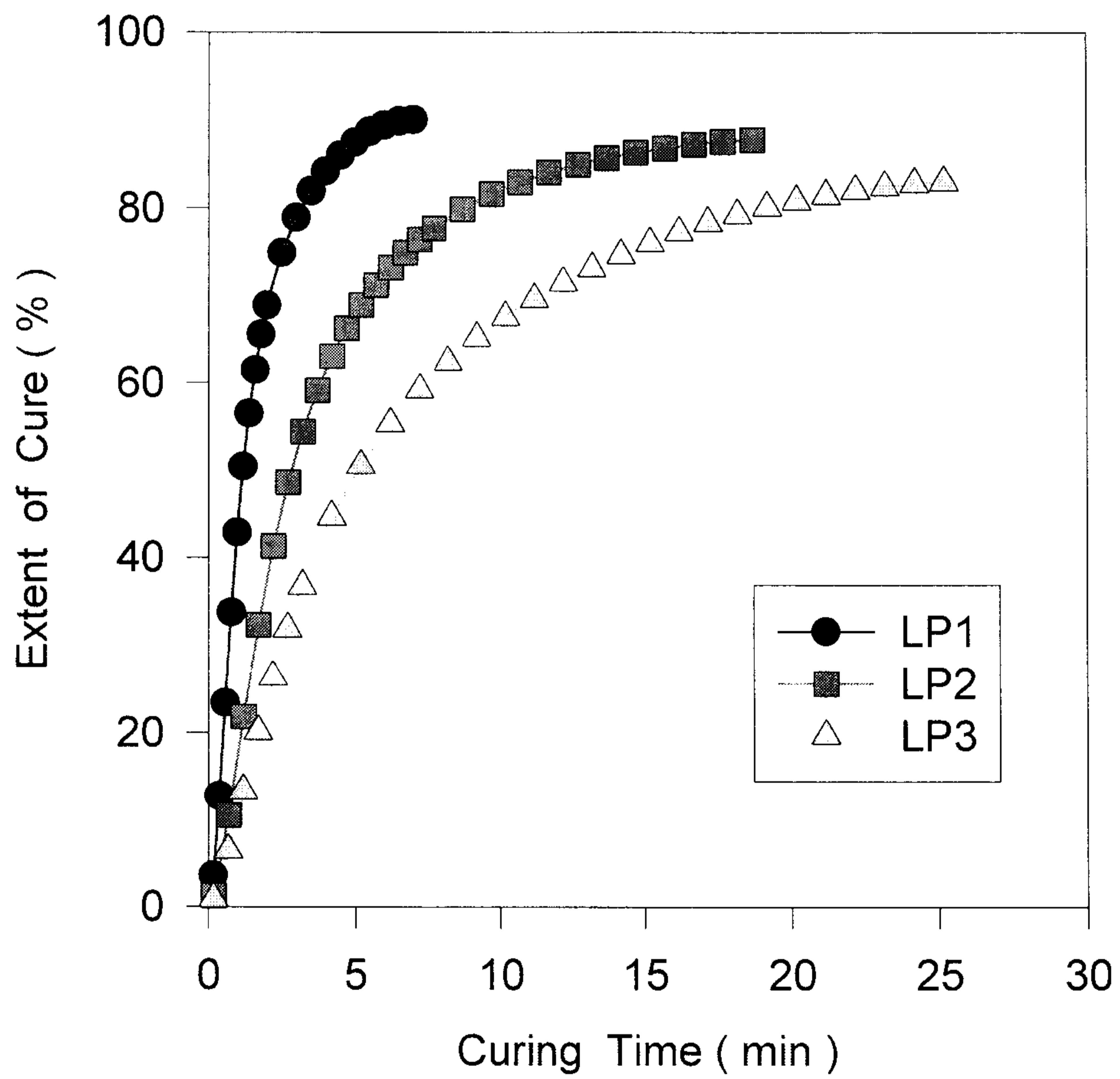


Figure 8-9 Degree of cure of LCE/DDS cured at 200 °C

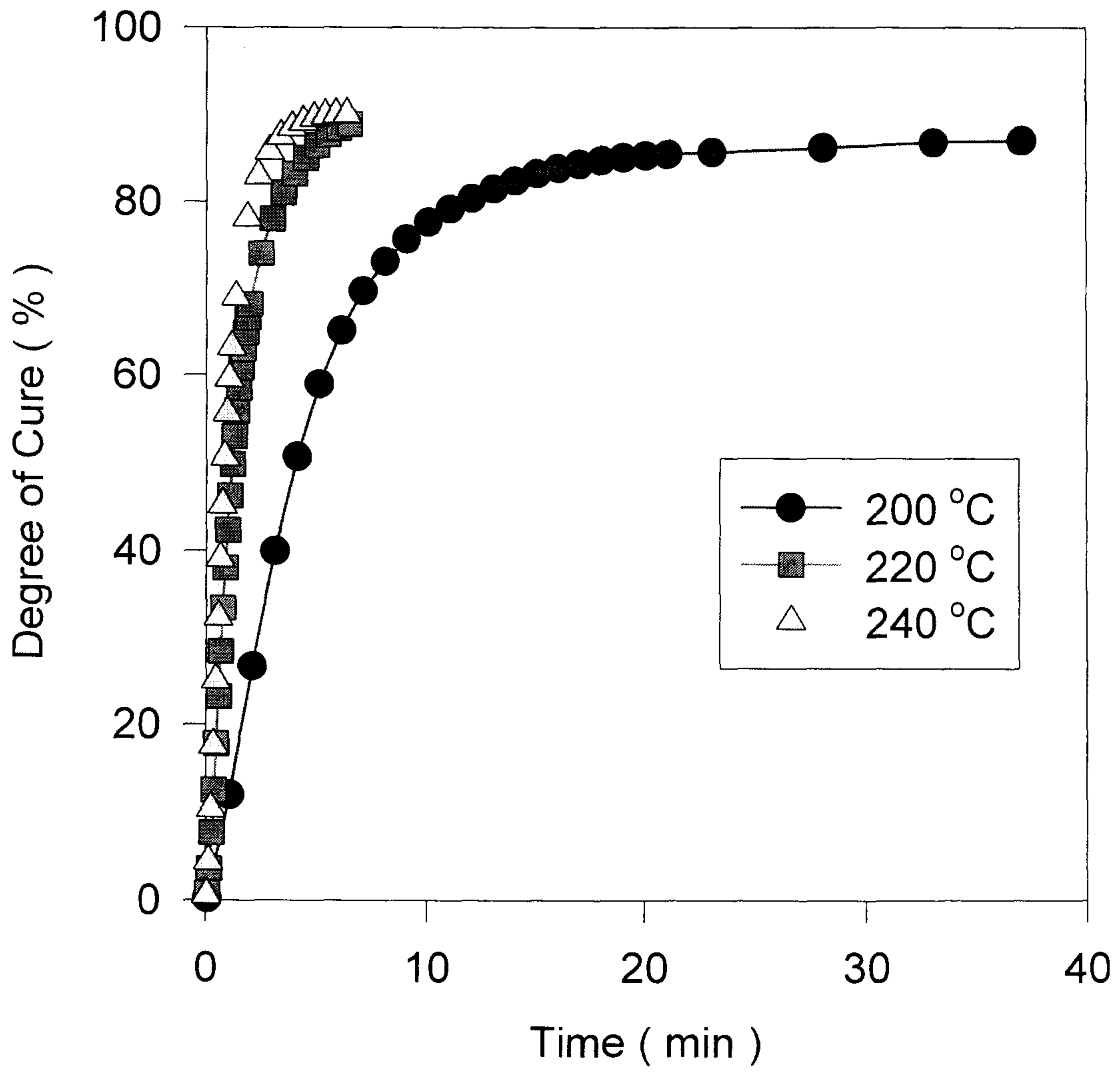


Figure 8-10 Degree of cure of LCE/DDS(1/0.9) as a function of cure time at 200°C.

할수록 경화가 빠르게 진행하며 경화도가 높게 나타나는 것을 관찰할 수 있다. 이는 경화온도가 높아질수록 활성화 에너지가 큰 반응이 진행할 수 있는 것에 기인한다. 경화시간에 따른 경화도의 변화를 관찰하기 위하여 IR을 사용하여 시간에 따른 피크의 변화를 관찰하였다. Fig 8-11은 LP1의 경화시간에 따른 IR 피크의 변화를 나타낸다. 세기가 변하지 않는 카르보닐의 스트레칭 피크를 기준으로 하여 반응의 진행정도를 나타내는 890 - 940 cm^{-1} 의 에폭시링 피크의 변화를 관찰하였다. 반응시간의 증가에 따라 에폭시의 특성 피크인 890 - 940 cm^{-1} 의 피크가 점점 사라지는 것을 볼 수 있다. 이는 에폭시링이 아민 또는 반응에 의하여 생성된 히드록실기와 반응한다는 것을 의미한다.

Fig 8-12는 LP1, LP2, LP3를 각각 200 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2시간 경화하여 얻은 시편의 TGA thermogram을 나타낸다. 경화제의 함량이 증가할수록 최대분해온도가 증가하는 경향을 보이고 있다. 이것으로 보아 경화제 함량에 따라 열적안정성이 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 경화제의 양이 증가할수록 경화도가 증가하는 것에 기인한다.

Fig 8-13은 200 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2시간 경화한 시편의 DMTA thermogram을 보여 준다. 경화제 함량이 증가할수록 인장 모듈러스의 값과 유리전이온도가 상승하는 것을 관찰할 수 있다. LP3의 경우 유리전이온도는 145 $^{\circ}\text{C}$ 였으며 LP1의 경우에는 163 $^{\circ}\text{C}$ 의 유리전이온도를 나타내었다.

Fig 8-14는 LP1, LP2, LP3를 200 $^{\circ}\text{C}$ 에서 경화하였을때 경화시간에 따른 유리전이온도의 변화를 나타내고 있다. 경화시간에 따라 유리전이온도가 초기에는 급격히 상승하다가 일정시간 이후에는 거의 일정한 값을 보이고 있다. 초기에는 화학반응에 의하여 사슬이 성장하다가 gel time 이후에는 화학반응이 사슬의 확산 속도에 의해 결정되므로 겔이 형성된 이후로는 유리전이온도의 증가가 서서히 나타나며 거의 일정하게 된다. 본 실험의 경우 유리화 현상이 관찰되지 않는 것을 볼 수 있는데 이는 활성화 에너지가 높은 320 $^{\circ}\text{C}$ 근처의 반응이 200 $^{\circ}\text{C}$ 에서는 진행하지 못하여 경화도가 증가하지 못한 것에 기인한다. 따라서 본 시스템의 유리전이온도 상승을 위해서는 후경화를 통하여 경화도를 증가시켜야 할 것이다. 경화제양이 증가함에 따라 유리전이온도가 상승하는 것은 경화제양이 증가함에 따라서 경화도가 증가하는 것에 기인한다.

경화의 진행에 따른 경화물 구조의 변화를 관찰하기 위하여 편광현미경을 경화시간에 따라 분석하여 Fig. 8-15에 나타내었다. 경화초기에는 schlieren texture 형태의 구조를 보이며 경화가 진행되면서 점차 smectic 형태의 구조가 생성되는 것을 관찰할 수 있다. smectic상은 경화시간의 증가에 따라 크기가 커지는 경향을 보이나 동시에 전체적으로 isotropic한 구조를 형성해 가는 것을 알 수 있다. 완전한 network을 형성한 이후에는 구조가 전체적으로 isotropic한 형태로 전환되었다. 이러한 현상은 nematic을 형성하던 액정에폭시 모노머가 아민과 반응하면서 긴 사슬을 형성하게 되는데 이렇게 성장한 사슬들이 일정한 층을 이루면서 배향하여 smectic 형태의 구조가 나타나게 되고 이 사슬들이 서로 연결되어 network 구조를 형성하면서 isotropic 구조를 형성하기 때문인 것으로 사료된다.

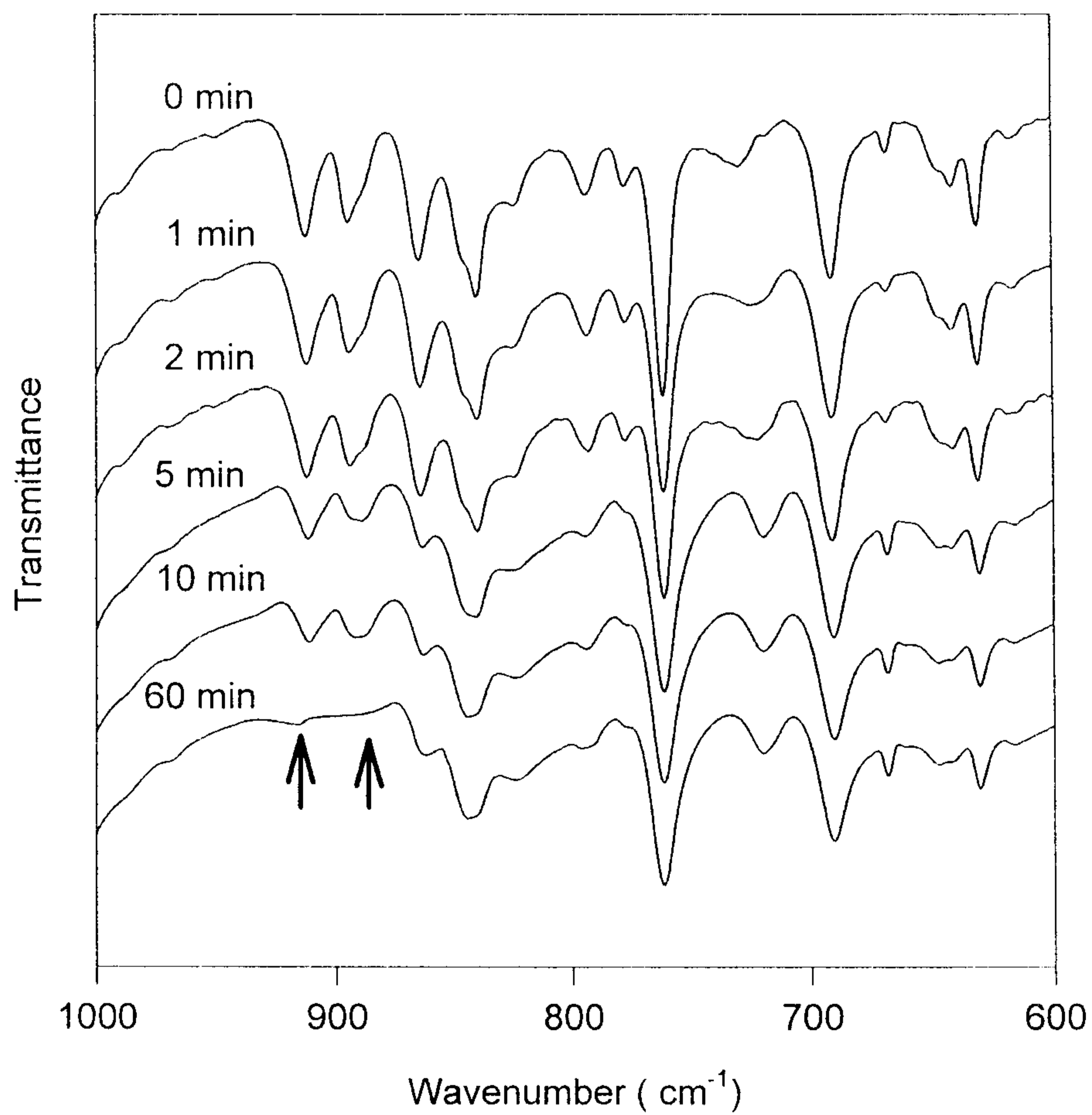


Figure 8-11 IR spectra of LCE/DDS(1/0.9) as a function of curing time at 200 °C

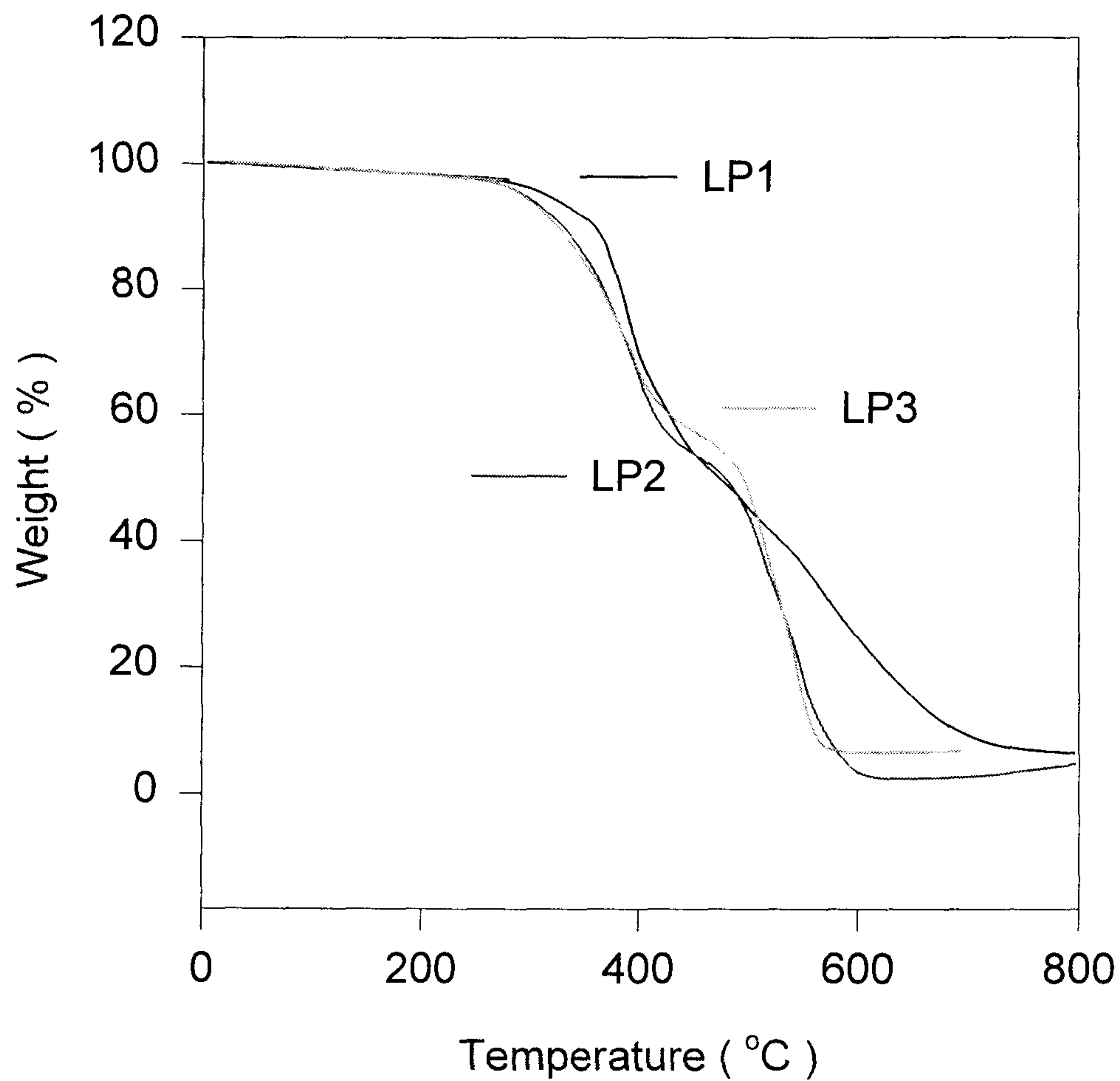


Figure 8-12 TGA thermograms of LCE/DDS cured at 200 °C for 2h

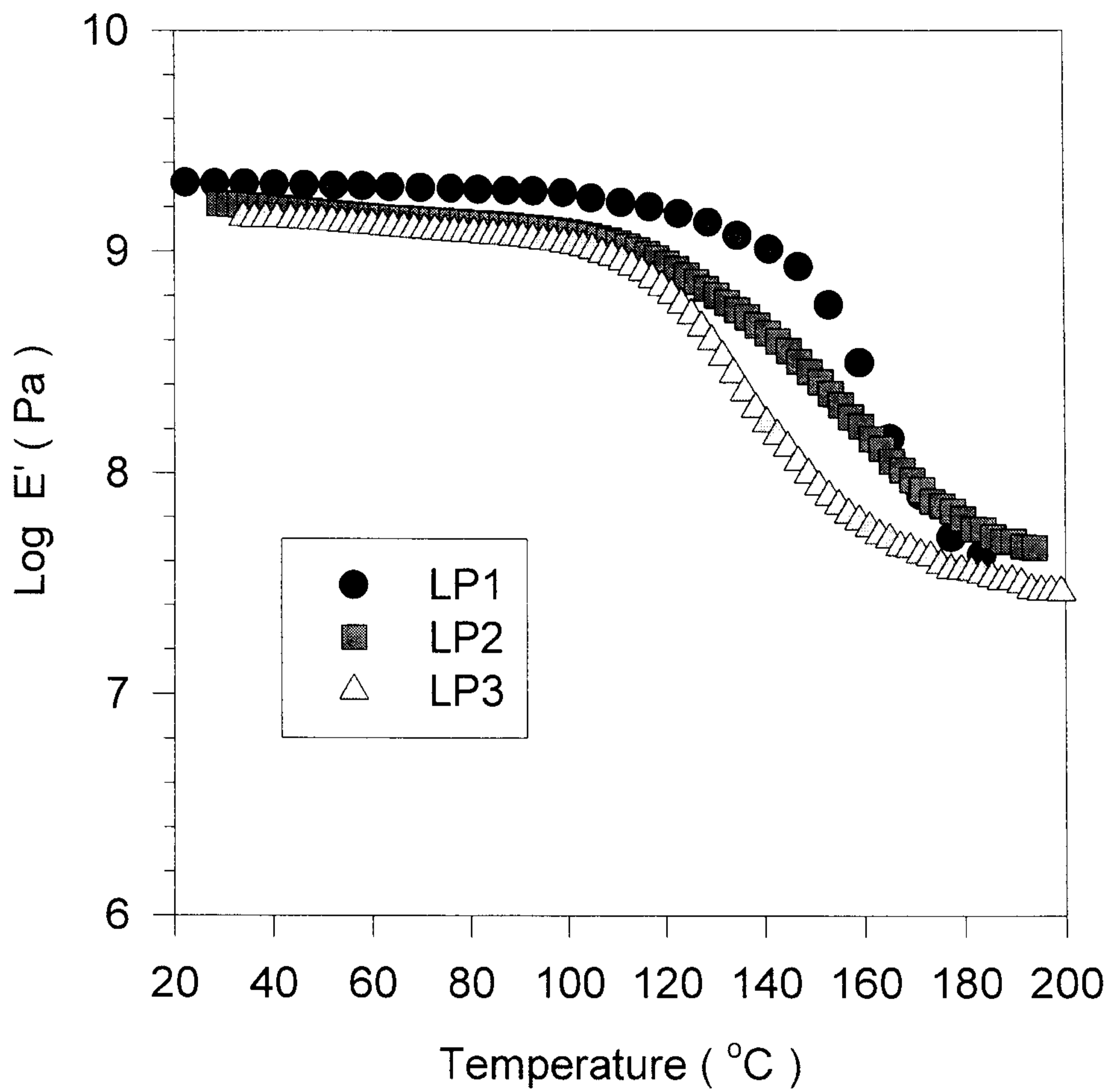


Figure 8-13 Storage modulus of LCE/DDS cured at 200 $^{\circ}\text{C}$ for 2h

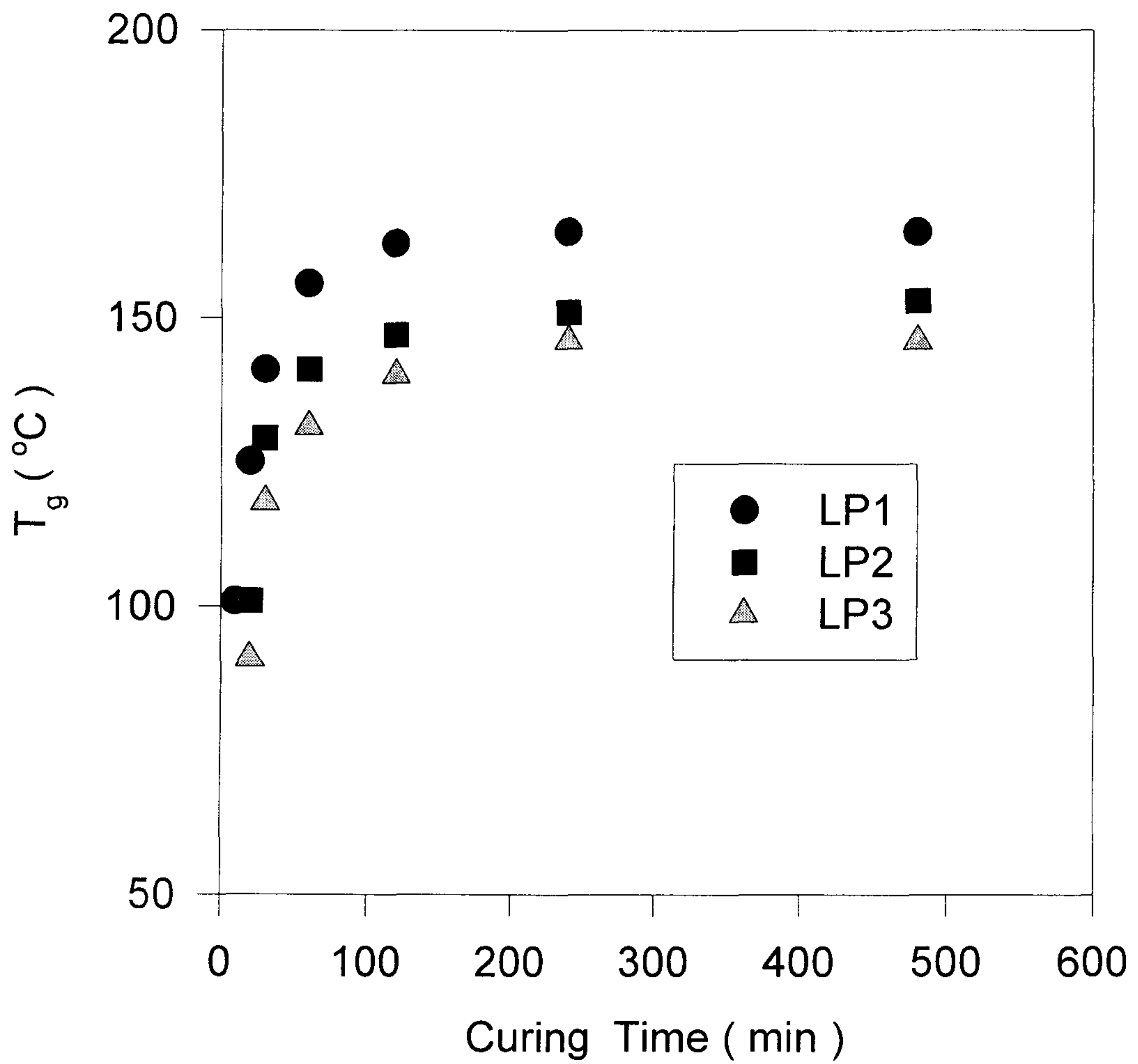


Figure 8-14 Glass transition temperature of LCE/DDS as a function of curing time at 200 °C.

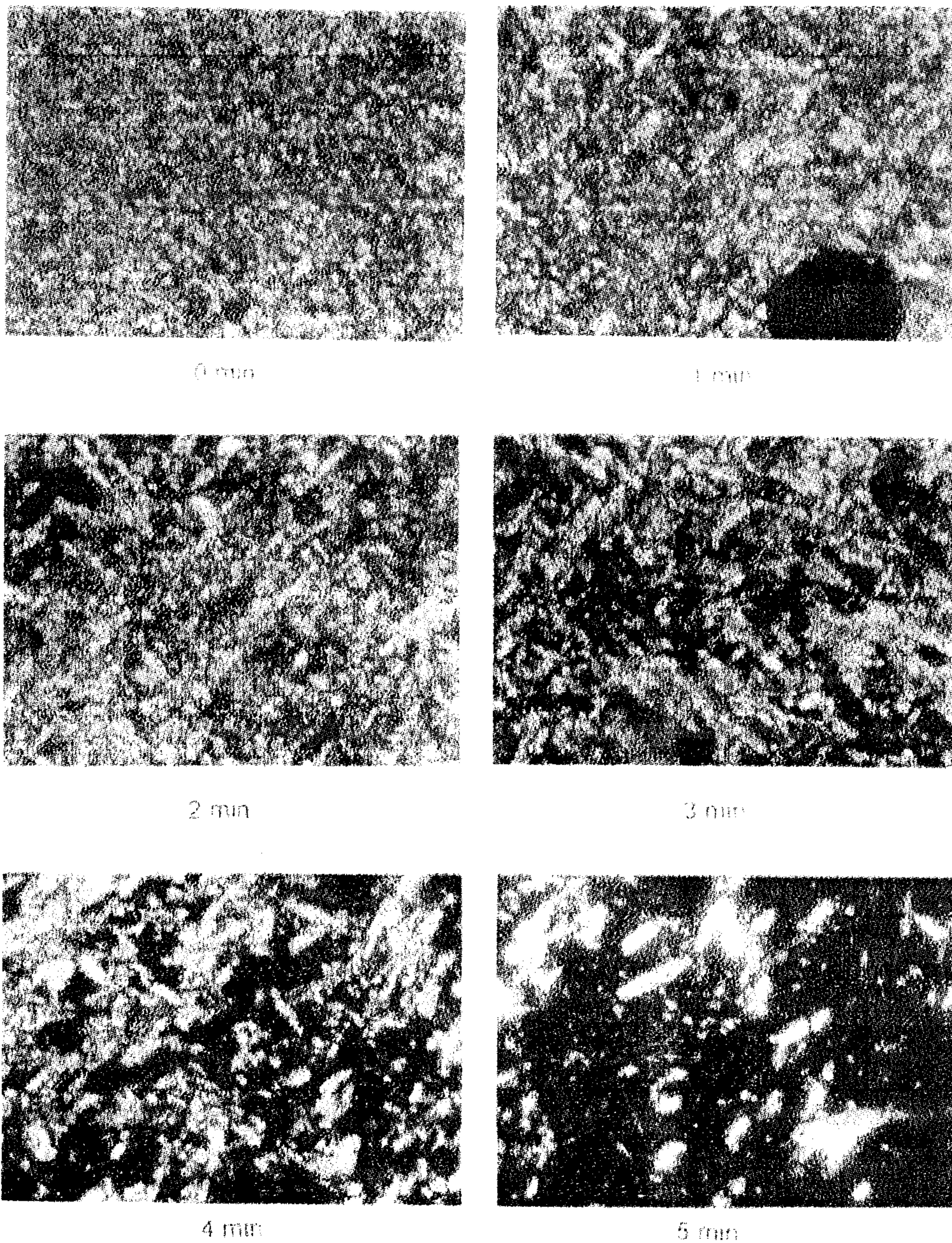


Figure 8-15 Polarized optical micrographs of LCE/DDS(1/0.9) as a function of curing time at 200 °C.

제4장 결론

열경화성 액정 매트릭스 제조에 사용한 에폭시·모노머는 181℃와 230℃ 사이에서 액정성을 나타내었다. 액정에폭시 모노머의 경화반응은 매우 빠르게 진행되었으며 nematic phase에서의 경화속도가 isotropic phase에서의 경화속도에 비하여 현저하게 빠른 것을 알 수 있었다. 경화속도는 경화제함량이 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었으며, 경화온도가 높을수록 빠르게 나타난다는 것을 알 수 있었다. 경화물의 유리전이온도는 경화제의 함량이 증가 할수록 증가하는 경향을 나타내었고, 경화온도가 높을수록, 경화시간이 길수록 증가하는 경향을 보였다. 액정 에폭시 모노머는 방향족 아민과의 경화가 진행됨에 따라 nematic state에서 smectic state로 다시 isotropic state로 변해가는 것을 관찰할 수 있었다. 이번 실험결과를 바탕으로 하여 내열성 향상을 위한 최적의 경화조건을 찾기 위하여 후경화 효과에 대한 연구를 수행할 예정이다.

참 고 문 헌

1. C. Carfagna, E. Amendola, and M. Giamberini, *Liq. Cryst.*, **13(4)**, 571(1993).
2. C. Carfagna, E. Amendola, and M. Giamberini, *Macromol. Chem. Phys.*, **195**, 2307 (1994).
3. C. Carfagna, E. Amendola, and M. Giamberini, *Macromol. Chem. Phys.*, **195**, 279 (1994).
4. C. Carfagna, E. Amendola, M. Giamberini, G. Mensitieri, and M. A. Delnobile, *Polym. Eng. Sci.*, **35**, 137 (1995).
5. C. K. Ober and G. G. Barclay, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **227**, 281 (1991).
6. G. G. Barclay, S. G. McNamee, and C. K. Ober, *Polym. Mat. Sci. Eng.*, **63**, 387 (1990).
7. G. G. Barclay, C. K. Ober, K. Papathomas, and D. Wang, *Polym. Mat. Sci. Eng.*, **63**, 356 (1990).
8. D. J. Broer, J. Lub, and G. N. Mol, *Macromolecules.*, **26**, 1244 (1993).
9. G. G. Barclay, C. K. Ober, K. Papathomas, and D. Wang, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **30**, 1831 (1992).
10. G. G. Barclay, S. G. McNamee, C. K. Ober, K. Papathomas, and D. Wang, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **30**, 1845 (1992).
11. S. Jahromi, W. A. G. Kuipers, B. Norder, and W. J. Mijs, *Macromolecules.*, **28**, 2201 (1995).
12. S. Jahromi, and W. J. Mijs, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **250**, 209 (1994).
13. S. Jahromi, *Macromolecules*, **27**, 2804 (1994).
14. S. Jahromi, J. Lub, and G. N. Mol, *Polymer*, **35**, 622 (1994).
15. J. J. Mallon and P. M. Adams, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **31**, 2249 (1993).
16. W. F. A. Su, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **31**, 3251 (1993).
17. C. Lin and L. Chien, *Macromol. Rapid Commun.*, **16**, 869 (1995).
18. Q. Lin, A. F. Lee, J. D. Earls, R. E. Hefner, and H. Sue, *Polymer*, **35**, 2679 (1994).

제 9 부

폴리페닐렌설파이드/열가소성 수지 알로이 개발

Part 9

A Study for Development of PPS/Thermoplastic Alloy

책임자 : 임 순 호

여 백

목 차

제1장 서 론	279
제2장 실험	286
2-1. 물 질	286
2-2. 블렌딩 및 사출성형	286
2-3. 분 석	288
제3장 결과 및 고찰	290
3-1. 블렌드의 morphology	290
3-2. 블렌드의 열적 성질	295
3-3. 블렌드에서 PC의 분자량 변화	306
3-4. 블렌드의 기계적 물성	308
제4장 결 론	316
참 고 문 헌	317

여 백

제 1 장 서 론

자동차, 우주, 항공분야에 관한 관심이 고조되면서 최근 30년간 이들이 요구하는 물성을 만족시킬 수 있는 열가소성 수지들이 개발되어 왔다. 특히 내열성, 내화학적, 내충격성, 경량성 그리고 가공의 용이함이 소위 엔지니어링 플라스틱이라 불리는 고성능 열가소성 수지의 대표적 물성이라 하겠다.

그 중에서도 방향족으로 구성된 poly(phenylene sulfide)(PPS), poly(etherether ketone)(PEEK), poly(ether sulfone)(PES) 그리고 poly(ether imide)(PEI)등이 개발, 응용되고 있으나 우수한 물성에도 불구하고 각각의 수지들이 갖는 몇 가지 단점 때문에 그 동안 그 응용에 있어서 많은 제한을 받아 왔다. 이러한 단점을 극복하기 위해서는 수지의 분자구조를 변화시켜 새로운 수지를 만드는 방법과 서로 다른 수지를 블렌드 시켜 각각의 우수한 물성만을 발현케하는 방법이 있는데 시간과 경제적인 면에서 후자의 경우에 많은 연구가 진행되고 있는 실정이다.

방향족 구조를 갖는 엔지니어링 플라스틱 중에서도 특히 PPS는 Phillips Petroleum사에 의해 상업화된 이후로 기존의 PET수지를 대체하고 있는 차세대 고분자 복합재료의 매트릭스로서 각광받으리라 예상되는 수지이다. 그러나 PPS수지는 내열성, 내화학적, 전기절연성 그리고 치수안정성 등의 우수한 물성에도 불구하고 낮은 유리전이 온도(T_g)와 높은 결정화도에 기인하는 내충격성의 결여로 응용범위가 지극히 제한되어 있는 상태이다.

이번 연구에서는 PPS와 HDPE, PET 그리고 PC와의 블렌드를 통해 PPS의 물성향상을 타진하고 블렌드의 상거동과 기계적 물성간의 관계를 알아보며 PC와의 블렌드에서는 상용화제로써 에폭시를 도입하여 어떻게 에폭시가 상용화제로써의 역할 수행이 가능한지에 대한 반응 메커니즘을 규명하고 아울러 상용화제로써의 효과를 역시 상거동과 기계적 물성의 평가에 의해 고찰해 보고자 한다.

1.1 Poly(phenylene sulfide)(PPS)

PPS는 복합재료에 주로 사용되는 결정성 고분자이다. PPS의 우수한 기계적 특성, 내화학적 그리고 높은 온도에서의 열안정성과 치수안정성으로 전기/전자재료, 자동차부품과 coating제를 포함한 몇 가지 응용분야에 있어서 점차 그 매력을 더 해가고 있다. PPS는 가장 이상적으로는 1,4-phenylene과 황 원소로 이뤄진 alternating series로 구성되어 있다.

PPS는 약 285°C의 높은 용융온도와 200°C이하에서는 아직까지 용제를 찾을 수 없을 정도의 우수한 내화학적과 전기절연성 그리고 난연성 등의 특징을 가지고 있는 고성능 엔지니어링 열가소성 수지로서 Phillips petroleum사에서 1973년에 상업화하여 Ryton이라는 상품명으로 공급해온 이래로, 현재 그 특허 만기로 인하여 많은 수지 공급자들에 의해 다양한 등급으로 공급되고 있다. 주요 공급자를 살펴보면 Phillips petroleum사를 비롯하여 Höchst Celanese사에서 일본 Kureha Chemical사의 수지를 수입하여 Fortron이라는 상품명으로 판매하고 있으며, General Electric사에서는 역시 일본의 Tosoh Susteel사의 수지를 Supec이라는 이름으로 그리고 Miles사에서는 독일에서 수입하여 Tedur라는 상품명으로 판매하며 현재 국내에서는 선경에서 Suntra라는 상품명으로 제조, 판매하고 있다.

1950년대 말과 1960년대 초에 걸쳐 Dow chemical사의 R. W. Lenz 등은 cuprous *p*-bromothiophenoxides의 self-condensation 반응을 이용한 합성법을 개발하였다⁽¹⁾. 이로부터 고분자로서의 PPS는 열적 안정성, 불용성 그리고 가열 시 독특한 가교 특성을 가지고 있다는 것이 알려졌다. 그러나 metal-*p*-halogenothiophenoxides의 self-condensation반응을 이용한 PPS중합은 부 반응 조절이 어렵기 때문에 그 중합도가 20이하이며, 반응 후 잔존해 있는 구리 성분을 제거하기 어려운 단점이 있다.

PPS의 상업화를 위한 최초의 합성 방법은 1967년 Phillips petroleum사의 J. T. Edmond jr.와 H. W. Hill에 의해 개발되었다⁽²⁾. Phillips공정이라 불리는 이 방법은 N-methylpyrrolidone등과 같은 극성 용매 내에서 *p*-dichlorobenzene과 sodium sulfide를 260°C, 11atm에서 반응시키는 것이

다. 이러한 공정에 의해 분자량이 약 15,000~20,000 정도인 PPS를 얻을 수 있다고 보고 한바가 있다. Phillips 공정은 중합을 위한 일련의 nucleophilic displacement reaction을 포함하며 반응의 부산물로서 염화나트륨이 생성되는 공정이다. 이러한 기술에 근거하여 Phillips petroleum사에서는 1973년에 미국 텍사스 부저에 연간 2700톤 규모의 공장을 설립하여 최초의 PPS 상업화를 시작하였다⁽³⁾.

PPS는 DMTA 측정 결과 무정형의 경우 T_g 가 약 88°C 부근에서 나타나며 용융 peak(T_m)가 285°C 부근에서 나타나는 것을 확인할 수 있으며, T_g 이상에서 빠른 속도의 결정화가 일어나 발열 결정화에서의 T_c peak가 관찰된다. 냉각 curve를 살펴보면 $220\sim 240^{\circ}\text{C}$ 부근에서 freezing 또는 melt crystallization 발열 peak (T_{mc})가 관측됨을 볼 수 있는데 이 peak는 PPS의 분자량과 그 구조에 영향을 받는다. D. G. Brady에 따르면 100% 결정성 PPS의 용융열은 약 $19.1\text{cal/g}(80\text{J/g})$ 인 것으로 조사되었다⁽⁴⁾.

PPS의 가장 중요한 특징은 산소의 존재 하에서 가열했을 때 그 물성이 변한다는 것이다. 이러한 변화는 분자량의 증가에 기인한 것이며 경화, 가교, 사슬연장 등의 현상으로 설명된다. PPS의 이러한 물성변화에 관한 많은 연구가 진행되었으나 아직도 그 화학적인 완전한 이해는 이루어지지 않고 있다. 다만, 모델 시스템에 대한 연구를 통해 이 현상은 산화가교, 열가교, 사슬절단 및 사슬연장과 관계가 있는 것으로 생각되며 일반적으로 경화라고 불려지고 있다.

열가소성 수지 가운데 PPS만이 가지고 있는 이러한 경화 현상의 중요성은 경화 반응을 통하여 단일 PPS로부터 다양한 분자량을 갖는 PPS제품을 만들 수 있다는 데 있다. 즉 경화 정도를 조절하여 PPS 수지를 코팅에서부터 모든 종류의 성형물에 이르기까지 그 응용 범위를 넓힐 수 있다는 것이다.

PPS의 또 하나의 주목할 만한 특징은 도핑(doping)시에 전기 전도도를 갖는다는 것이다. PPS는 높은 전기 전도도를 부여할 수 있는 가공이 용이한 고분자이며, 더욱이 최근에는 polyphenylene oxide, polyphenylene selenide 등과 함께 polyphenylene chalcogenides로 불리는, 가공이 가능한

전기 전도성 고분자의 일종으로 간주되고 있다. PPS의 이러한 특징은 그 구조적인 요인 때문인데, 주로 황 원소가 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있다. 방향족 고리 사이에 있는 황 원소는 고분자 사슬의 유연성을 제공하여 가공성을 부여하고, 그 p orbital은 고분자 사슬을 따라 연속적인 orbital overlap을 부여한다. 또한 phenyl ring은 결정 내에서 서로 직각으로 존재하지만 황 원소와 더불어 풍부한 orbital overlap을 형성한다. PPS를 -78°C 에서 AsF_5 로 도핑 하였을 경우 약 $0.2\sim 0.3\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 의 전기 전도도를 갖는 것으로 알려져 있다⁽⁵⁾.

이와 같이 내열성, 내화학적, 치수 안정성 그리고 전기 절연성 등의 탁월한 물성을 갖는 PPS는 일반 산업 기기 분야뿐만 아니라 전기, 전자 분야, 자동차 분야, 설비 기기 분야 등에서 그 수요가 계속 확산되고 있다. PPS는 순수한 수지와 복합재료의 형태로 현재 그 생산량이 전세계적으로 약 28,000톤 정도이며 연간 약 10%의 소비 성장률이 전망되고 있다. 국내에서는 현재 compounding 제품을 기준으로 약 1,200톤 정도가 소비되고 있으며 2000년에는 그 수요가 400톤을 넘을 것으로 추정되고 있다.

1.2 PPS 블렌드

고분자 블렌드는 둘 또는 그 이상의 순수한 고분자를 물리적으로 혼합하여 각각의 수지가 가지고 있는 물리적 특성, 가공성 그리고 비용 절감 등의 상호 보완적인 효과를 얻는 것을 그 목적으로 한다. 특히 고분자를 블렌딩 함으로써 순수한 고분자의 단점을 보완할 수 있다는 점이 분명해짐에 따라 고분자 블렌드 분야는 새로운 제품의 생산 및 기존의 제품을 개선한다는 관점에서 많은 연구가 진행되고 있다.

PPS의 물성향상과 적용 범위의 확대를 위한 연구는 여러 가지 측면에서 시도되고 있다. 먼저 유리섬유, 탄소섬유, 또는 glass/mineral filler등의 충전제를 첨가하는 방법이 있다. 이는 현재 여러 수지 공급자들에 의해 공급되고 있지만 특히 섬유상 충전제의 첨가는 PPS의 강성과 탄성계수에 있

어서 상당한 향상을 보인 반면, 섬유가 공정 동안에 고체상태로 남아 있으므로 공정상의 어려움과 더불어 비용 상승효과를 가져왔다. 다른 방안으로는 PPS의 T_g 상승을 위하여 분자 구조를 조절하는 방법이 있다. 이는 PPS 고유의 특성인 고온, 산소 분위기에서의 가교반응을 이용하거나 PPS의 중합시 단량체로써 *p*-dichlorobezene 이외에 *m*-dichlorobenzene, trichloro-aromatic material 등을 이용하기도 한다. 그러나 이러한 신소재 개발은 시간과 비용이라는 측면에서 경제성이 떨어지므로 현재에는 이종의 고분자와의 블렌드를 통한 물성향상을 도모하는 측면에서 활발한 연구가 진행되고 있다.

M. F. Cheung 등은 PPS와 bisphenol A polysulfone(PSF)의 블렌드를 통하여 그 열적, 기계적 특성과 상거동을 조사하였으며, 블렌드의 고무 강화(rubber toughening)를 시도하였다⁽⁶⁾⁽⁷⁾. 열적특성과 morphology 관측을 통하여 PPS 30 wt%이하에서 그 domain이 혼재 함을 확인하였다. 또한 PPS의 공정을 위한 고온의 환경에서 발생하는 outgassing은 PSF의 분해를 초래하여 PSF의 분자량이 감소하였으며 이러한 현상은 기계적 물성에 영향을 미쳤다고 보고하고 있다. PSF의 분자량 감소는 PPS의 양이 증가할수록, 즉 PPS 매트릭스 상에서 더욱 확연하였다.

A. Golovoy 등은 PPS와 polyarylate (PAR)의 블렌드에서 유리전이 거동과 morphology를 분석하였다⁽⁸⁾⁽⁹⁾. PPS/PAR 블렌드에서는 앞에서 PPS/PSF의 경우와 마찬가지로, PPS 15~40wt.%사이에서 무정형과 결정성 domain이 서로 다른 PPS domain 구조를 갖으며, 공정 동안에 PAR의 분자량이 감소하는데, PPS의 양이 많아질수록 그리고 공정이 반복될수록 그 현상이 두드러진다고 보고하였다. 이는 높은 온도에서 PPS를 가공할 때 H_2O , SO_2 그리고 H_2S 와 같은 gas가 발생하므로써 PAR의 hydrolysis속도가 증가하기 때문이며, 다른 hydrolysis-prone polymer, 즉 PET나 PC 등과의 블렌드에서도 같은 효과를 보일 것이라고 예측하고 있다.

V. M. Nadkarni와 S. Radhakrishnan은 PPS와 HDPE, PTFE의 powder블렌딩을 통하여 그 결정 구조와 morphology에 대하여 조사하였다⁽¹⁰⁾. 그들은 X-ray diffraction으로부터 PPS/HDPE의 경우 그 결정화도가

rule of mixture보다 훨씬 큰 값을 갖는 다는 것을 발견하였는데, 이는 블렌드의 powder 공정 시에 압축 성형 온도 보다 낮은 T_g 를 갖는 HDPE의 flow가 일어나서 compaction과 orientation을 형성하기 때문인 것으로 설명하였으며, 이를 morphology 관찰을 통하여 확인하였다. T. H. Chen과 A. C. Su는 PPS와 HDPE의 블렌드를 통하여 그 domain 크기와 상전환 공정에 관하여 고찰하였다⁽¹¹⁾ 블렌드의 morphology 관찰에서 HDPE 분산상의 표면은 protruding fibrils의 특징을 가지고 있으며, PPS 분산상의 표면은 orange-peel 형상을 나타내는 것으로 관찰되었는데, 이러한 현상은 두 상의 연속 결정화(sequential crystallization)와 고체화 과정(solidification stage)에서 PPS 결정의 loose packing에 기인한 것이라고 설명하고 있다.

J. P. Jog 등은 PPS와 HDPE 그리고 PET의 블렌드에서 PPS의 결정화 거동을 조사하였다⁽¹²⁾. 이차 성분, 즉 HDPE, PET가 분산상 domain으로 존재할 때 PPS/HDPE의 경우보다 PPS/PET에서의 PPS 결정화가 가속화된 것을 알 수 있었는데, 이는 PPS의 결정화 온도 범위(225~255°C)에서 각 성분 사이의 유동성과 chemical interaction의 차이에 기인한 결과라고 언급하고 있다.

V. L. Shingankuli 등은 PPS와 PET, 유리 섬유 강화 PPS와 PET의 블렌드를 통하여 그 블렌드의 열적, 결정화 거동을 조사하였다⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾. PPS의 기핵화는 PET의 존재로 인하여 향상되었으며 PPS의 결정화 속도 상수는 PPS 결정화 온도 범위에서 그 온도가 낮을수록 그리고 조성은 PPS/PET 75/25 부근에서 가장 큰 값을 나타내었다고 보고하였다. 또한, P. J. Yoon과 J. L. White는 PPS와 여러 수지들의 블렌드를 통하여 PPS와 다른 고분자 용해사이의 interfacial tension을 조사하였다⁽¹⁵⁾. Interfacial tension이 immiscible liquid 사이의 극성 차이에 연관성이 있다는 것을 고려하여, polyethylene(PE)을 기초로 한 블렌드와 PPS를 기초로 한 블렌드 시스템을 비교, 고찰하였다. 계면장력의 측정 결과는 PE/polyamide 6 (PA6) > PE > PET > PE/polycarbonate(PC) > PE/PPS > PE/PSF > PE/PS 그리고 PPS/PA6 > PPS/PE > PPS/polypropylene(PP) \approx PPS/PET > PPS/PC > PPS/PS > PPS/PSF 순서였다고 보고하였다.

K. Mai 등은 PPS와 PSF, PEK-C (polyetherketone with phthalidylidene groups)의 블렌드를 통하여, 용융온도, 용융시간, 열처리온도, 그리고 열처리 시간이 PPS의 용융 거동에 미치는 영향을 조사하였다 (16).

이상에서와 같이 PPS가 처음 개발, 상업화된 이후로 PPS의 가공성과 물성향상 면에서 PPS블렌드 분야에 관한 연구가 전세계적으로 활발히 진행된 상태이나 국내에서는 아직은 미비한 시점에 있다. 따라서, 이번 연구가 보다 향상된 물성을 갖는 PPS블렌드 개발에 대한 초석이 되리라 생각된다.

제 2 장 실험

2-1. 물질

이번 연구에서 사용된 PPS 수지는 Phillips petroleum Toray Inc.의 Ryton E2480으로서 연갈색 과립 형태이며 결정성 선형 고분자이다. PC는 G. E. Plastics사의 Lexan 141L로서 투명한 pellet 형태의 무정형 열가소성 수지이며 HDPE는 한양화학 그리고 PET는 KOLON의 KOPET의 KP177Y의 백색의 과립형태의 결정성 고분자를 사용하였다.

2-2. 블렌딩 및 사출성형

각 수지를 130°C에서 4시간 건조한 후, 조성별로 dry 블렌딩 하였다. 무게 비로 PPS/Polymer(HDPE, PET, PC)의 비율을 100/0, 75/25, 50/50, 25/75, 0/100으로 하였으며, Werner & Pfleiderer co-rotating twin screw extruder ZSK-30을 이용하여 용융 혼합하였다. 이번 실험에 사용된 압출기는 modular intermeshing type으로 screw 직경이 30.7mm이고 길이는 880mm이다. 압출기의 가공 조건으로는 HDPE와 PET의 경우엔 hopper, 축 중간 그리고 die에서의 온도를 각각 290°C, 290°C 그리고 300°C로 하였으며, PC와의 블렌드에서는 모든 영역에서 250°C로 하였다. PPS/PC 블렌드의 경우 낮은 온도로 용융압출된 이유는 PPS가 고온에서 outgassing 하는 것을 감소시키며 die stability와 용융 점도를 조절해 주기 위해서이다. Screw 속도는 130rpm으로 고정하였다. 그 공정의 개략적인 그림을 그림1에 나타내었다.

제조된 pellet은 다시 80°C에서 24시간동안 건조시킨 후 PPS/HDPE와 PPS/PET의 경우엔 Mini max molder (Custom Scientific Instruments Inc.

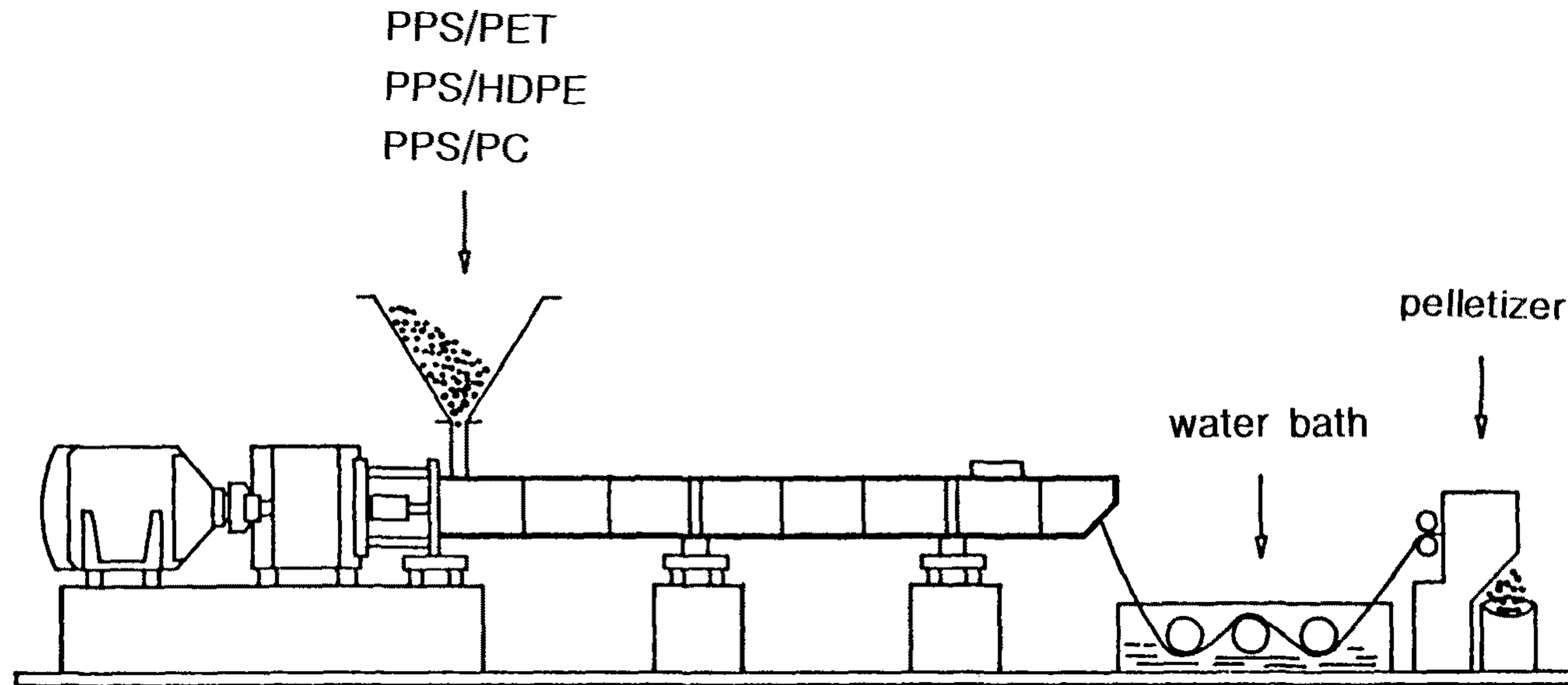


그림 1. W & P twin screw extruder의 개략도

CS-183MMX)를 사용하였으며 PPS/PC의 경우엔 Gas Injection molder(The Sheffer Corp. 6020FF6K)를 사용하여 rectangular bar와 dumbbell 모양의 시편을 사출성형을 하였다. 사출성형은 300°C에서 그리고 mold의 온도는 PPS/HDPE와 PPS/PET는 상온에서 그리고 PPS/PC는 70°C로 하였다.

2-3. 분석

2-3-1. Morphology 분석

사출성형에 의해 제조된 시편의 파단면을 관찰하기 위해 gold-paradium으로 10~30nm 정도의 두께로 코팅한 후 주사 전자 현미경 (Scanning Electron Microscopy, SEM, Hitachi 2-2500)을 이용해 HDPE는 1,000배로 PET의 경우엔 2,000배로 그리고 PC의 경우엔 8,000배의 배율로 분석하였다.

2-3-2. 열적 성질의 분석

사출 성형한 시편은 Dynamic Mechanical Thermal Analyzer (DMTA, Polymer Laboratories)를 사용하여 상온에서 170°C까지 2°C/min과 1Hz의 frequency로 dual cantilever bending mode로 탄성율과 $\tan \delta$ 를 측정하였다.

2-3-3. 기계적 성질의 측정

사출성형을 한 시편들을 PPS/HDPE와 PPS/PET의 경우엔 120°C에

서 4시간 동안, 그리고 PPS/PC는 140°C에서 4시간동안 annealing을 행하였다. 굴곡실험과 인장실험은 Instron(model 4201)을 이용하여 측정하였다. 블렌드의 굴곡강도 및 굴곡탄성율의 측정은 ASTM D790에 의거하여 3-point bending mode에서 수행하였다. 이때 span length는 50mm로 하였으며 cross-head speed는 PPS/HDPE와 PPS/PET의 경우엔 2mm/min, 그리고 PPS/PC는 1.1mm/min으로 하였다. 인장강도와 인장탄성율의 측정은 ASTM D638에 의거하여 PPS/HDPE와 PPS/PET의 경우 25mm의 grip length와 10 mm/min의 cross-head speed로 그리고 PPS/PC의 경우엔 각각 56mm와 5mm/min으로 수행하였다.

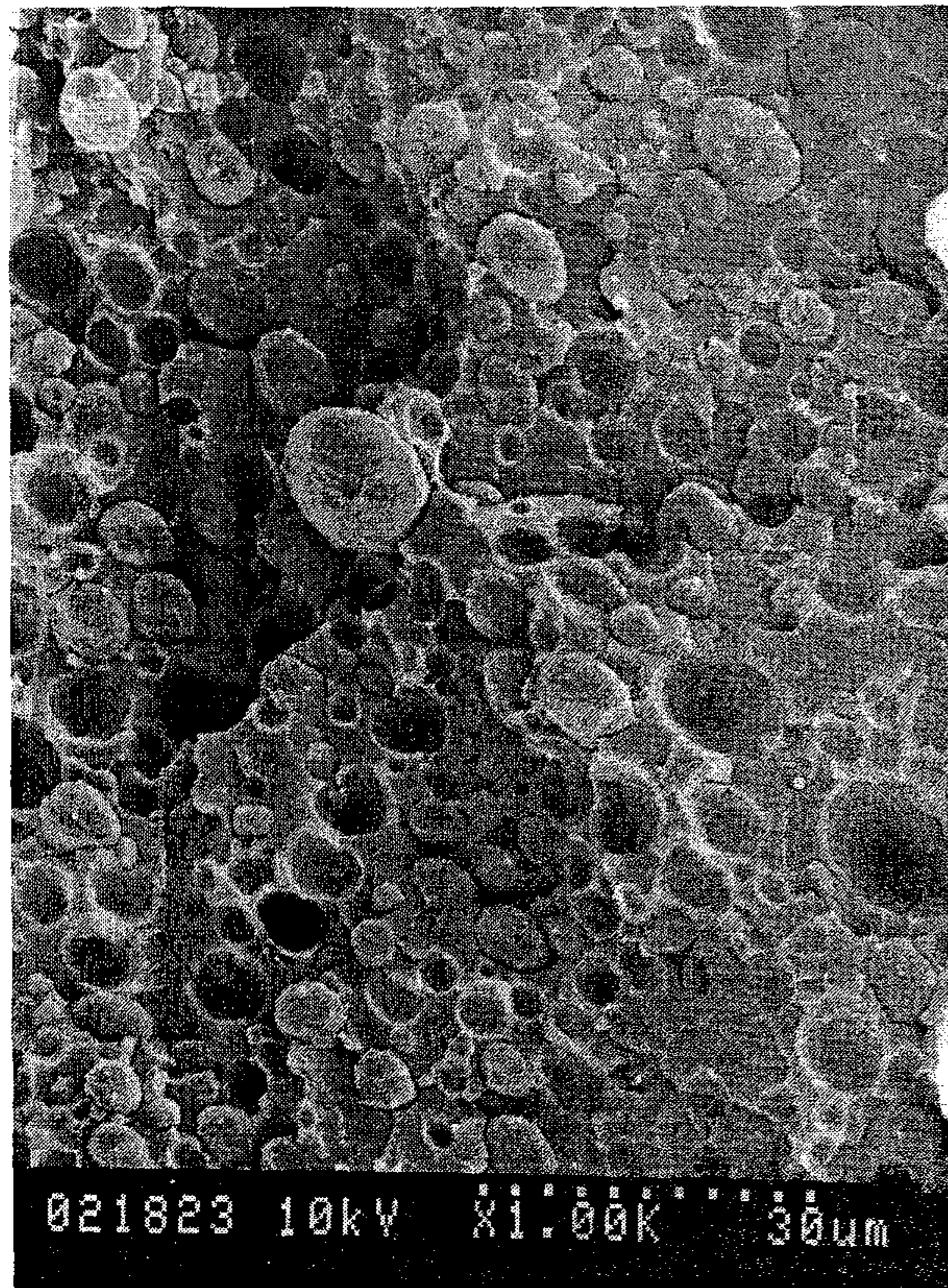
2-3-4. 용액 점도의 측정

PPS/PC 블렌드의 경우엔 용융 블렌드 시 나타나는 PC의 분해를 조사하기 위하여 블렌드에서 PC의 성분을 추출하여 용액 점도를 측정하였다. 용매는 dichloromethane을 이용하였으며, 추출한 PC로 0.005g/ml의 수용액을 제조하여 25°C에서 Ostwald 점도계를 사용하여 용액 점도를 측정하였다.

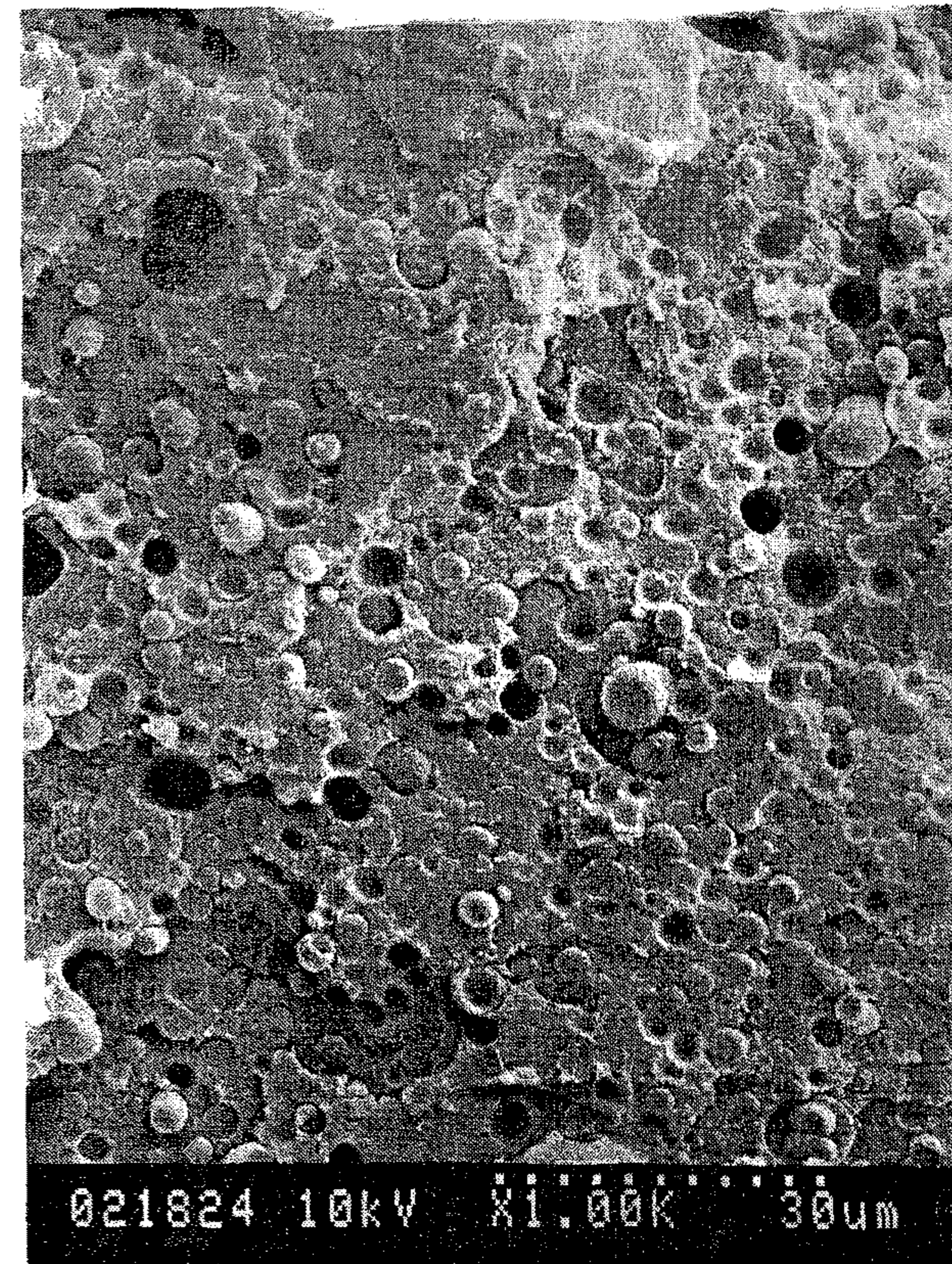
제 3 장 결과 및 고찰

3-1. 블렌드의 morphology

그림2는 PPS/HDPE 블렌드의 파단면 morphology를 SEM을 이용하여 관찰한 사진이다. 그림에서 보듯이 PPS/HDPE 블렌드에서 상분리가 일어남을 알 수 있는데, PPS/HDPE 25/75 일 때 PPS의 domain 크기가 크게는 약 $12\mu\text{m}$ 에서 작게는 $2\mu\text{m}$ 까지 다양한 분포를 보이는 것을 알 수 있으며 PPS의 함량이 증가한 PPS/HDPE 50/50 에서는 PPS의 domain 크기와 그 크기 분포가 모두 작아 졌음을 확인 할 수 있다. 반면 PPS/HDPE 75/25 에서는 이전의 두 조성에서와 다른 morphology를 갖는 것으로 미루어 보아 PPS/HDPE 50/50과 75/25사이에서 상 전환이 일어났음을 예측할 수 있다. PPS/HDPE 75/25 에서는 domain으로 존재하는 HDPE의 형태가 spherical type과 rod type이 공존하는 것으로 관찰되었다. P. J. Yoon과 J. L. White의 PPS와 다른 고분자 melt간의 interfacial tension에 관한 연구에서 보여주는 것과 같이 SEM사진을 통해 모든 조성에서 matrix와 domain간의 adhesion이 좋지 않은 것을 확인할 수가 있었으며 그 이유는 PPS/HDPE가 비교적 높은 interfacial tension을 갖기 때문이라고 사료되며 이것이 기계적 물성을 결정짓는데 큰 영향을 미치리라 생각된다. 그림3은 PPS/PET 블렌드의 파단면을 관찰한 사진이다. 역시 PPS/PET 블렌드에서도 상분리를 관찰할 수가 있다. PPS/PET 75/25의 경우 PET가 domain으로 존재하며 PET의 함량이 많아짐에 따라 PPS/PET 50/50에서 볼 수 있는 것과 같이 PET domain내에 PPS subinclusion이 존재함을 확인하였다. PPS/PET 25/75에서는 PPS/PET 50/50의 PET domain에서 볼 수 있는 morphology 즉, PET 매트릭스에 PPS domain이 관찰됨으로써 PPS/PET 25/75와 50/50 사이에서 상전환이 일어남을 확인할 수가 있었다. SEM사진에서, interface에서의 adhesion이 PPS/PET가 PPS/HDPE의 경우보다는 양호한 것으로

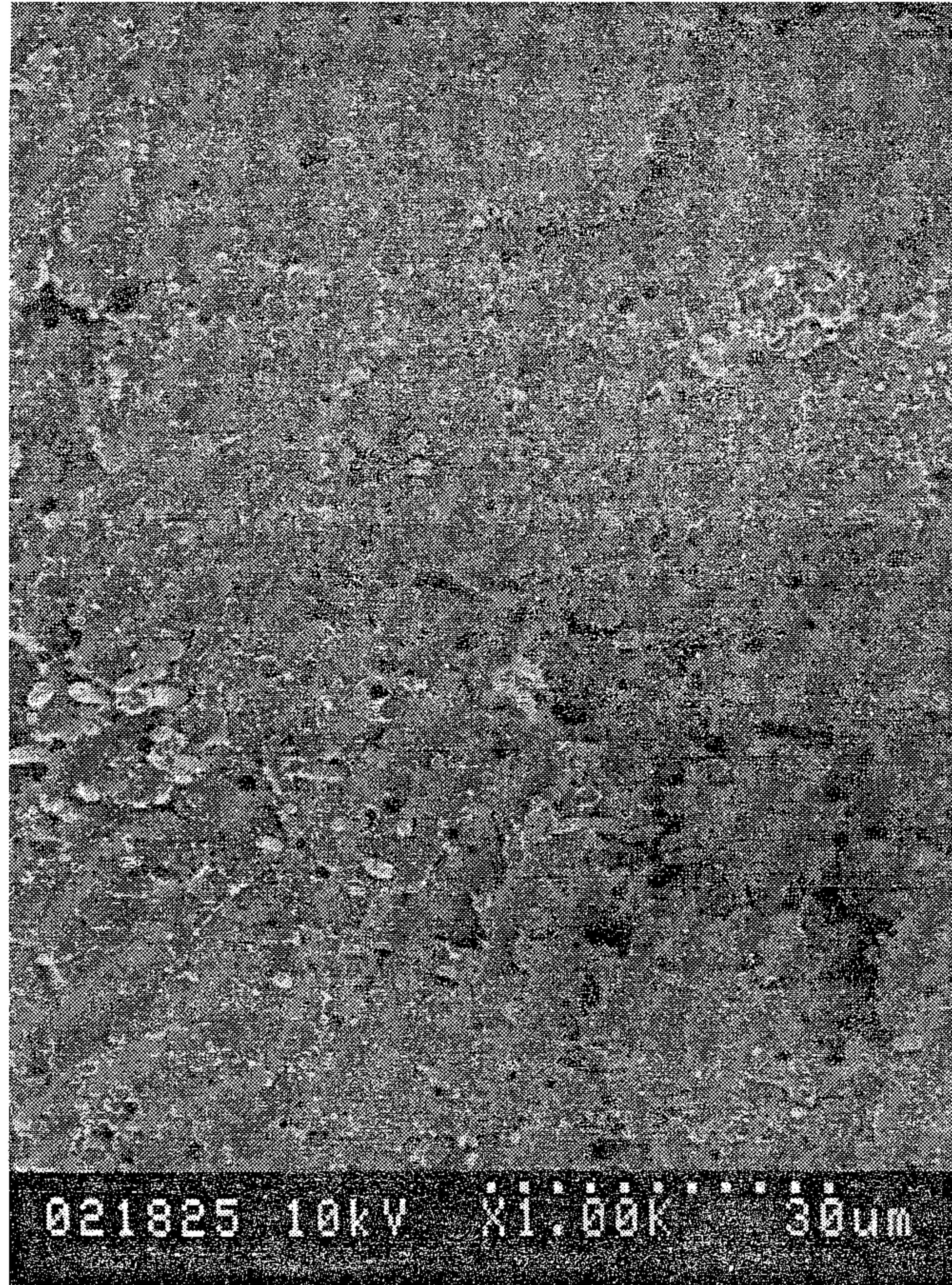


(a) PPS/HDPE = 25/75 wt%



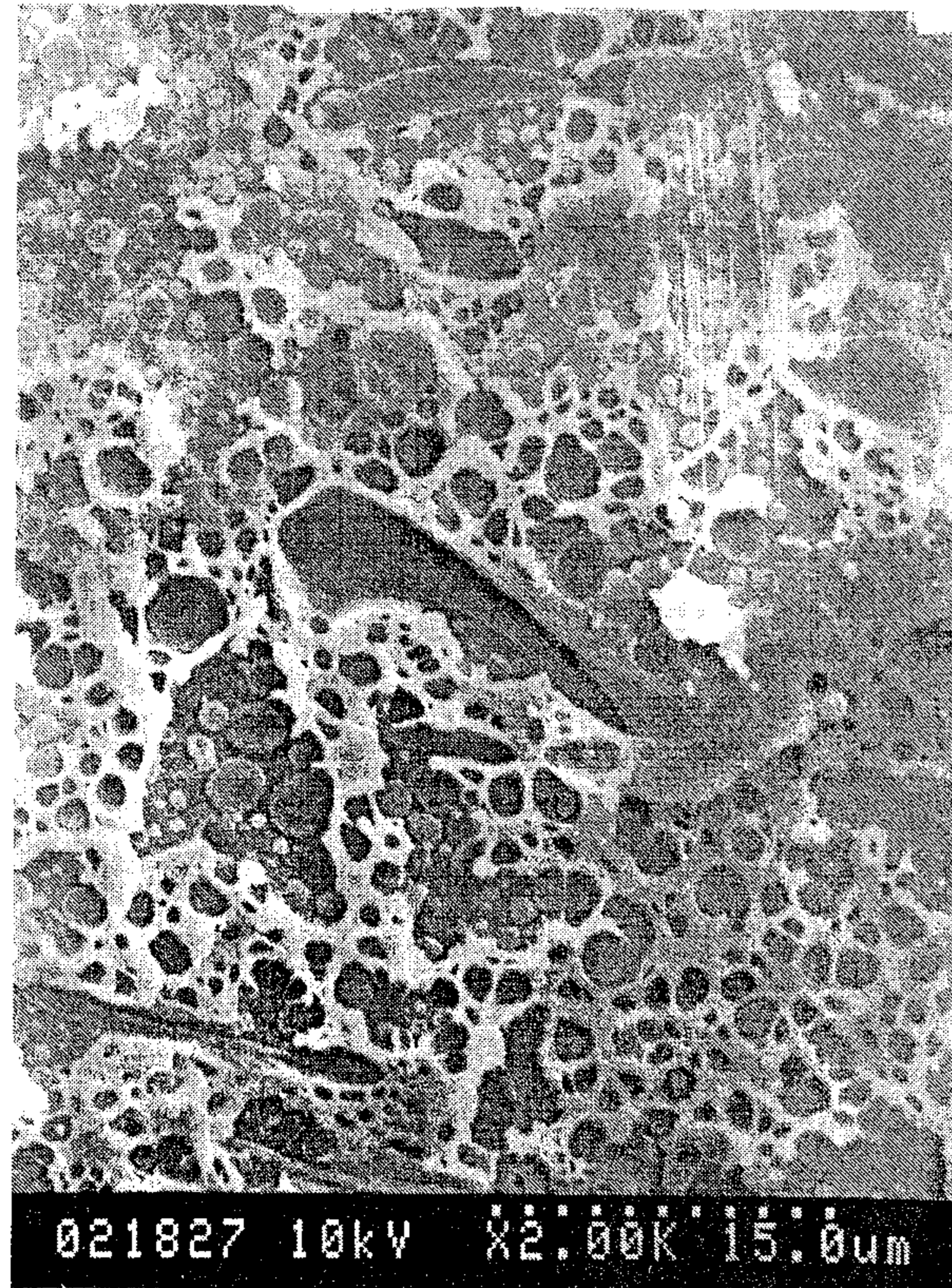
(b) PPS/HDPE = 50/50 wt%

그림 2. PPS/HDPE 블렌드 압출물의 파단 단면에 대한 SEM 사진

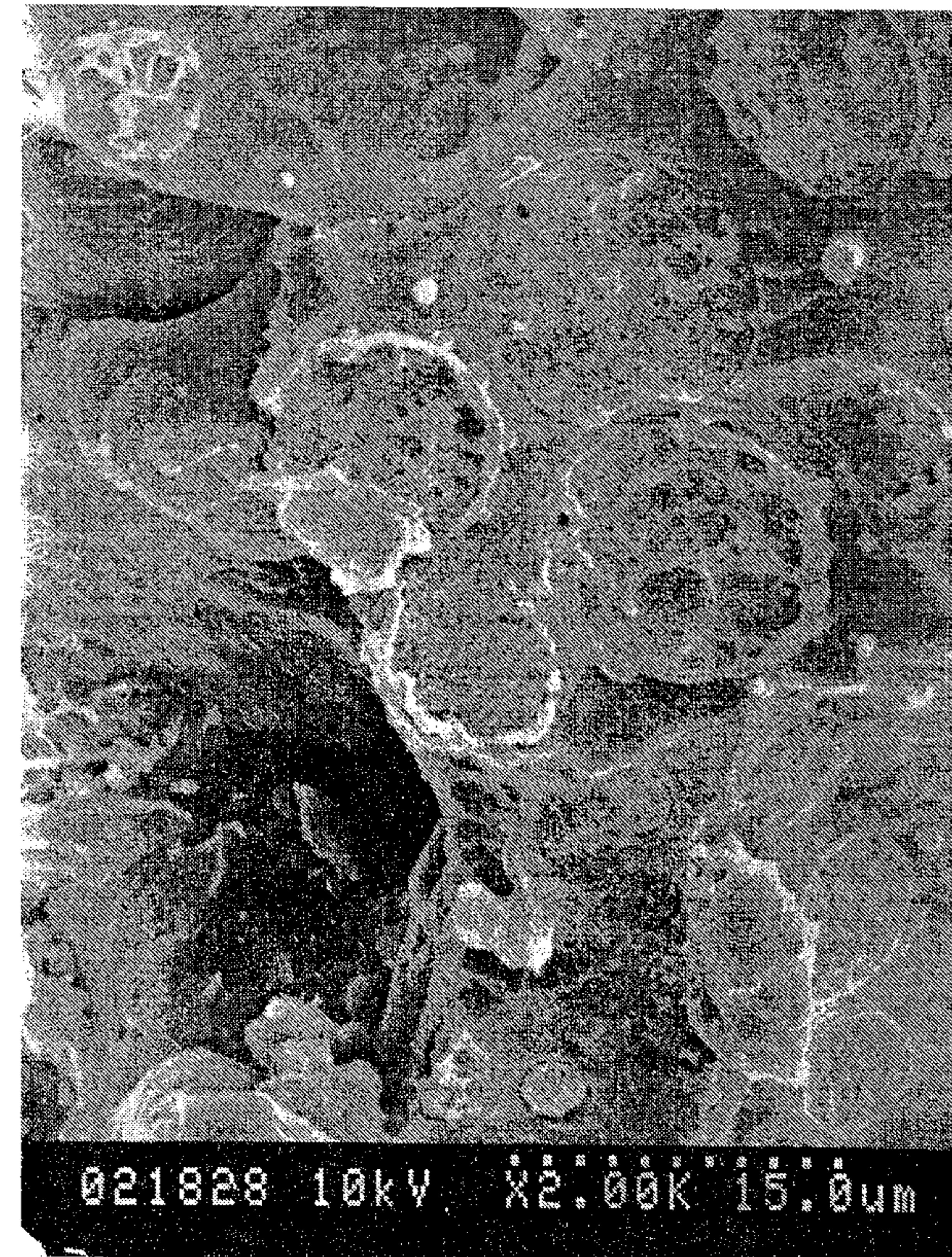


(c) PPS/HDPE = 75/25

그림 2. PPS/HDPE 블렌드 압출물의 파단 단면에 대한 SEM 사진

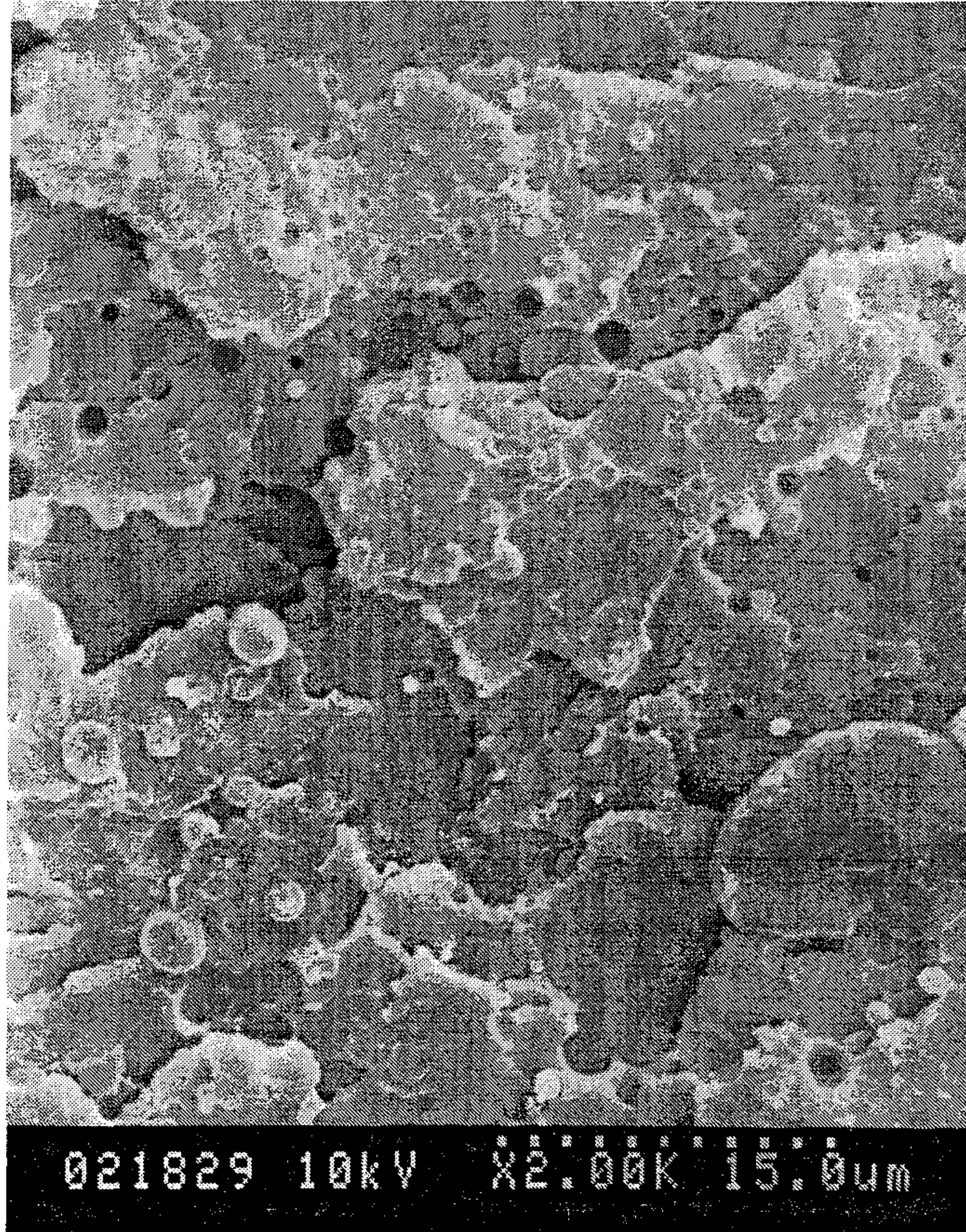


(a) PPS/PET = 25/75 wt%



(b) PPS/PET = 50/50 wt%

그림 3. PPS/PET 블렌드 압출물의 파단 단면에 대한 SEM 사진



(c) PPS/PET = 75/25

그림 3. PPS/PET 블렌드 압출물의 파단 단면에 대한 SEM 사진

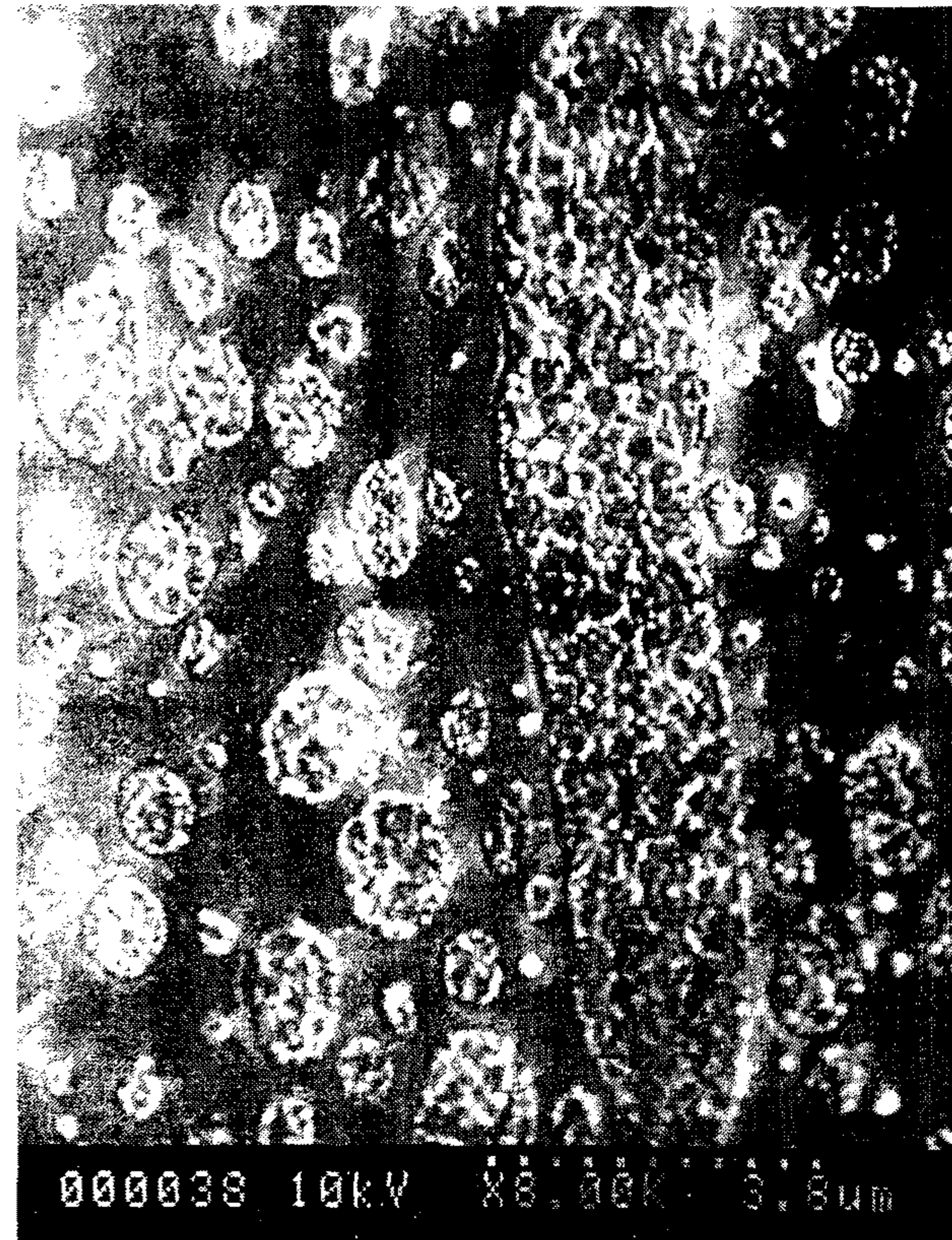
보이며 PPS/HDPE와 PPS/PET가 25/75일 때 PPS domain의 크기가 PET 매트릭스 상에서 더 작은 것으로 관찰된다. 이것은 앞서 언급한 P. J. Yoon과 J. L. White의 실험⁽¹⁵⁾과 일치하는 결과이다. 그림4는 PPS/PC 블렌드의 파단면을 관찰한 사진이다. SEM사진 분석 결과 PPS/PC는 50/50과 75/25 사이의 조성에서 상전환이 일어남을 확인 할 수가 있었다. 한편, PPS/PC 25/75의 경우 interfacial adhesion이 상당히 좋지 않은 것으로 관찰되는데 이는 M. F. Cheung과 A. Golovoy등의 PPS/PSF 블렌드의 연구⁽⁶⁾⁽⁷⁾에서와 비슷한 효과로서 PPS/PC 블렌드에서의 annealing 조건이 140°C 였는데 이 온도는 PPS의 T_g 보다는 높은 온도이나 PC의 T_g 보다는 낮은 온도이므로 고결정성 고분자인 PPS의 수축속도와 비결정성 고분자인 PC의 수축속도의 차이, 즉 expansion coefficient의 차이가 interface에서의 응력을 더욱 심화 시켰으며 그 결과 interfacial adhesion이 더욱 좋지 않게 하는 효과를 나타냈다고 사료된다. PPS/PET의 경우와 마찬가지로 PPS/PC 50/50에서도 상전환이 일어나려고 하는 PPS domain의 경우 PC subinclusion이 관찰되며 PPS/PC 75/25에서는 domain으로 존재하는 PC의 형태가 irregular할뿐만 아니라 $0.1\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ 까지 그 크기 분포가 무척 광범위한 것을 그림5에서 확인할 수 있었다.

3-2. 블렌드의 열적 성질

그림6과 7은 열처리한 PPS/HDPE 블렌드 사출 성형물의 DMTA 결과를 보여주고 있다. 그림6에서는 PPS/HDPE 블렌드의 modulus를, 그림7에서는 $\tan \delta$ 를 나타내었다. 이들 그림에서 보는 바와 같이 PPS/HDPE의 함량에 무관하게 PPS는 약 115°C에서 그리고 HDPE는 -120°C에서 각각 T_g 를 갖는 것으로 SEM사진에서 확인한 바와 같이 상용성이 없는 블렌드임을 알 수가 있다. 한편 고온에서의 modulus의 거동이 조성에 따라 상당한 차이가 있음을 그림으로부터 알 수가 있다. PPS/HDPE의 조성이 75/25

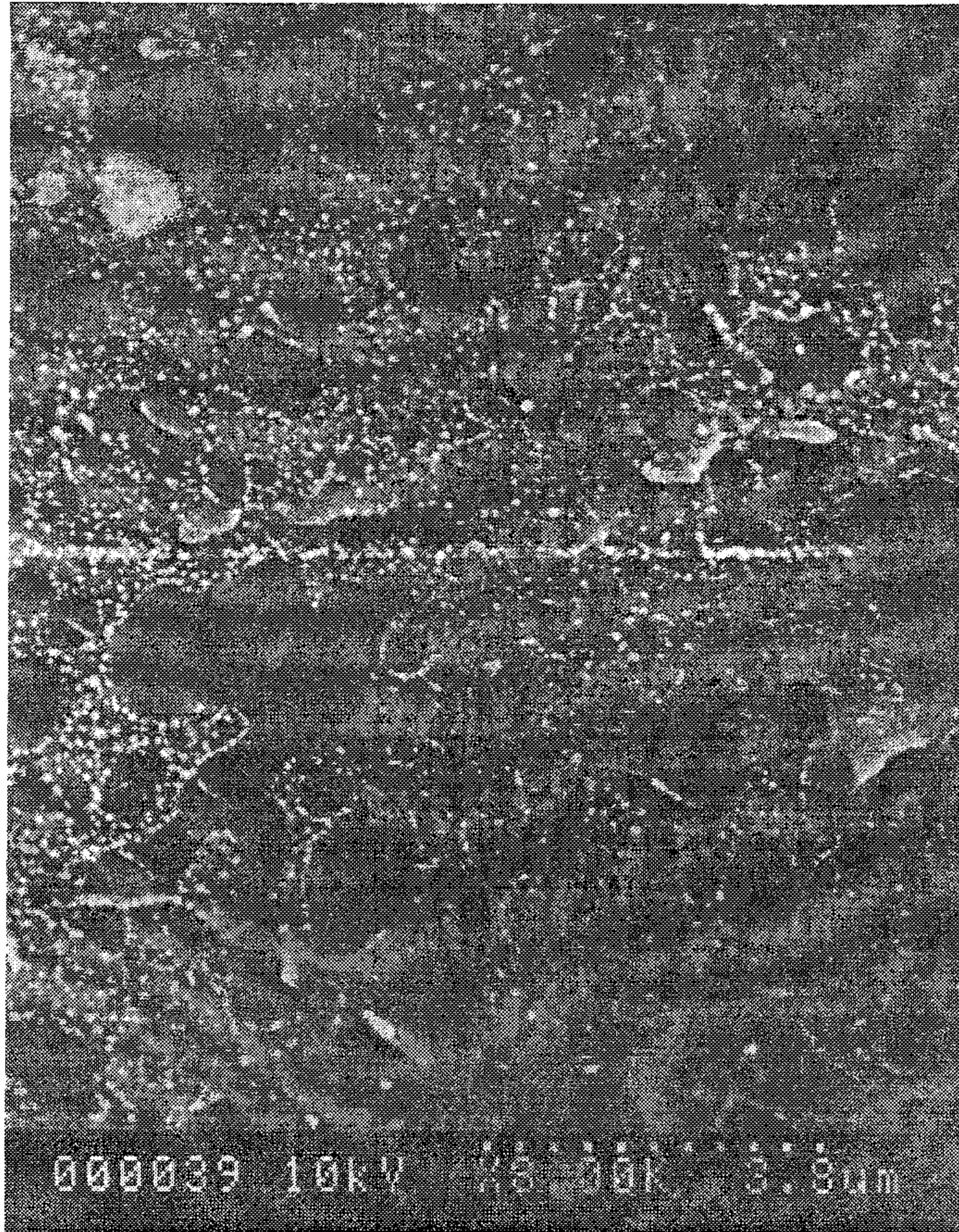


(a) PPS/PC = 25/75 wt%



(b) PPS/PC = 50/50 wt%

그림 4. PPS/PC 블렌드 압출물의 파단 단면에 대한 SEM 사진



(c) PPS/PC = 75/25

그림 4. PPS/PC 블렌드 압출물의 파단 단면에 대한 SEM 사진



그림 5. PPS/PC(75/25) 블렌드 압출물의 파단 단면에 대한 SEM 사진 ; etched

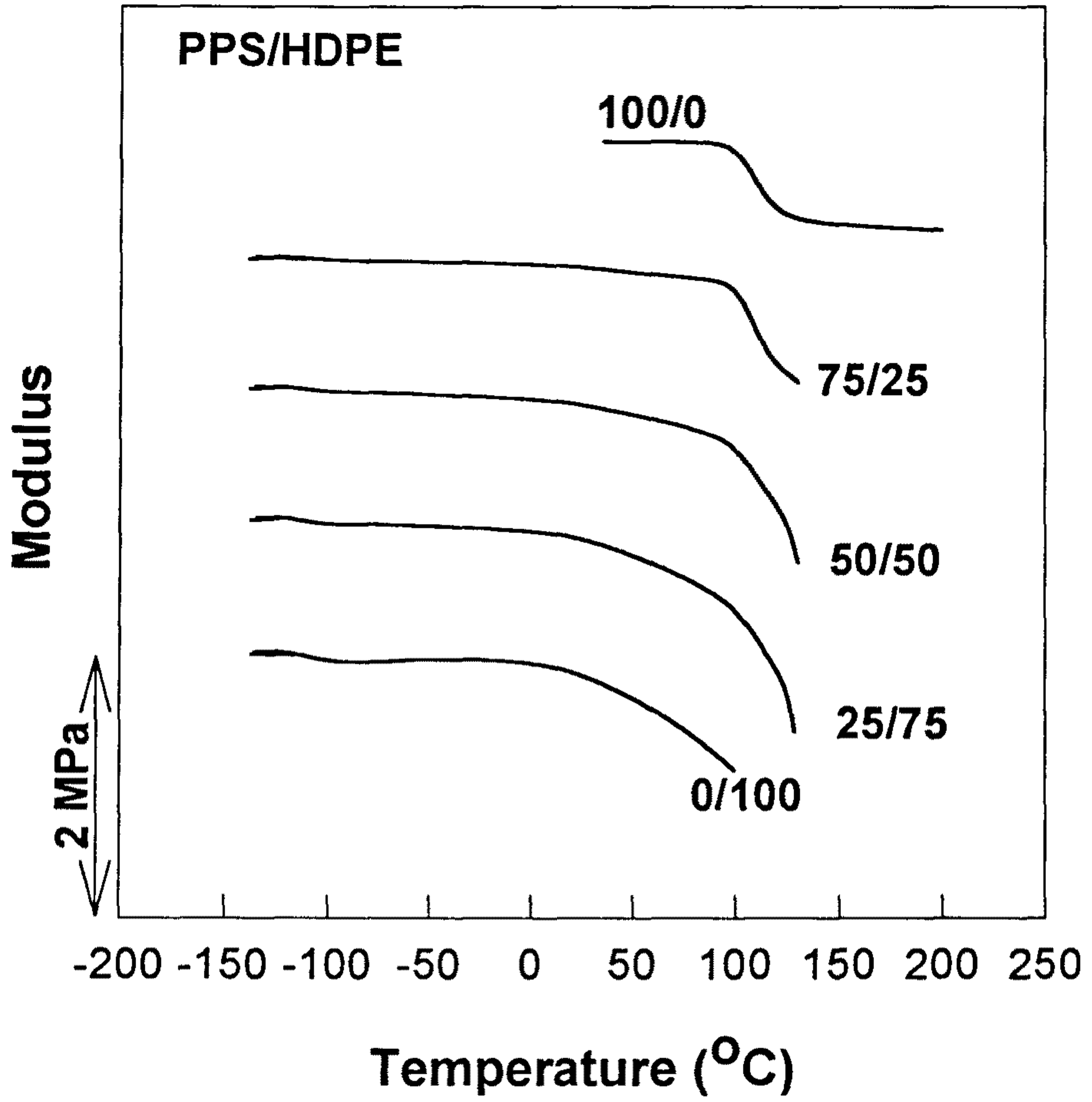


그림 6. PPS/HDPE 블렌드의 DMTA 결과
: modulus

Fig 6. DMTA thermogram of PPS/HDPE blends
: modulus

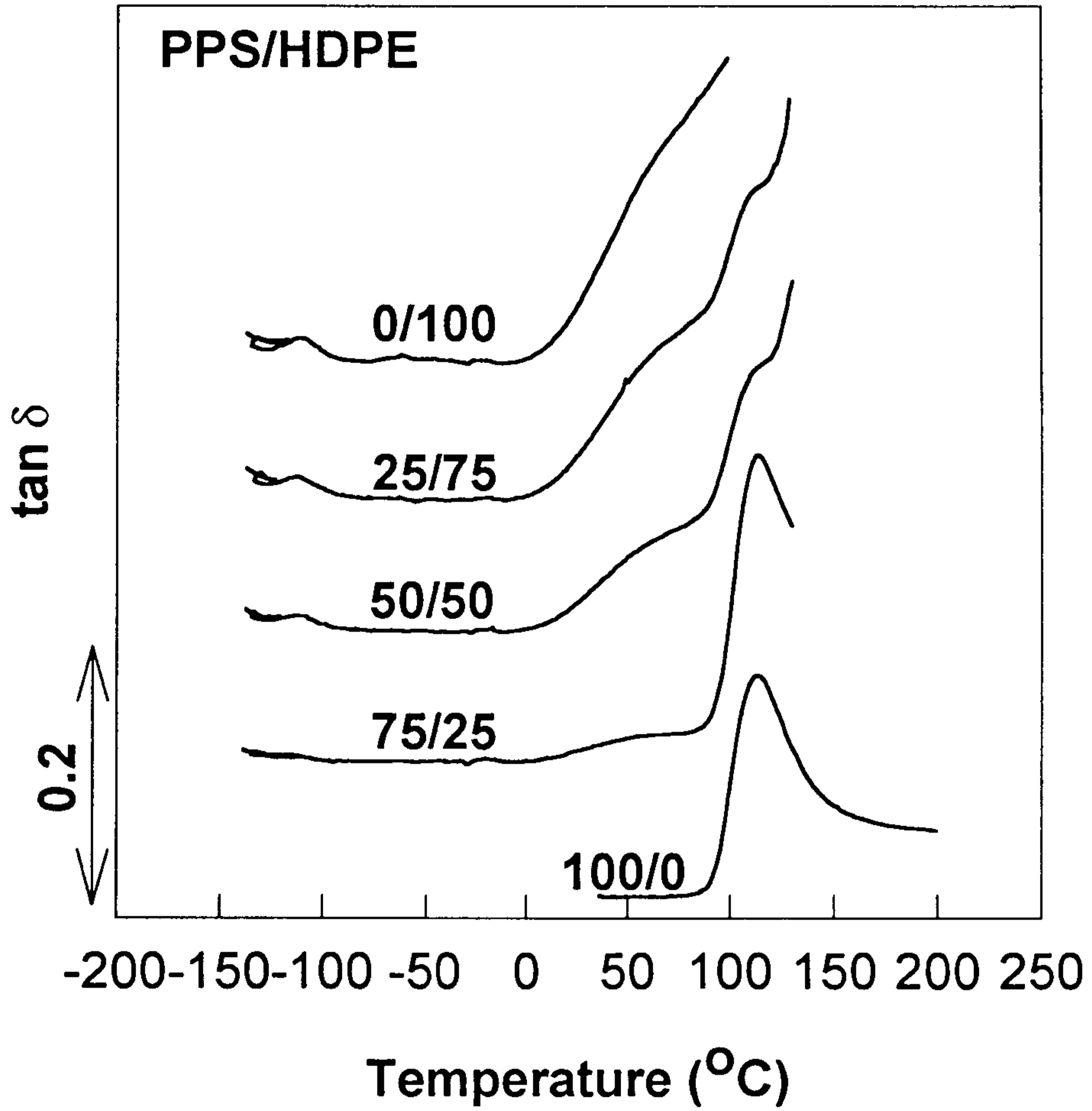


그림 7. PPS/HDPE 블렌드의 DMTA결과

: tan δ

Fig 7. DMTA thermogram of PPS/HDPE blends

: tan δ

일 때와는 달리 50/50과 25/75의 경우는 고온에서의 modulus가 급격하게 감소하는 것을 볼 수가 있는데 이것은 modulus가 매트릭스에 연관된 성질로서 HDPE의 함량이 작은 경우에는 PPS가 매트릭스이므로 고온에서도 modulus가 비교적 일정한 반면 HDPE의 함량이 커지면서 상전환에 따라 HDPE가 매트릭스가 되므로 modulus의 급격한 감소를 갖게 된다. 이는 PPS/HDPE의 상전환 현상을 morphology로 분석한 결과와 일치한다. 그림8과 9는 열처리한 PPS/PET 블렌드 사출 성형물의 DMTA결과이다. PPS/PET의 경우에서도 조성에 무관하게 PPS는 115°C에서 T_g 를 갖는 반면 PET는 그림의 화살표가 나타내듯이 PPS의 함량이 증가 할 수록 T_g 가 낮아지는 것이 관찰되었다. 이것은 A. Golovoy와 M. F. Cheung의 PPS/PAR 블렌드에서 나타나는 PPS에 의한 PAR의 degradation과 같은 효과가 PPS/PC 및 PPS/PET에서도 나타나리라는 예상과 같은 결과를 보여주고 있다. 그림10과 11은 PPS/PC 블렌드의 DMTA결과인데 PPS/PET 블렌드의 경우와 마찬가지로 PPS의 T_g 는 모든 조성에서 일정한 반면, PC의 T_g 는 급격하게 감소하는 것을 관찰 할 수가 있었다. 이는 고온에서 PPS의 outgassing으로 인한 PC의 degradation에 따른 PC의 분자량 감소에 기인하는 효과로 사료되며 그 반응 메커니즘은 그림12와 같다.

Degradation of PC

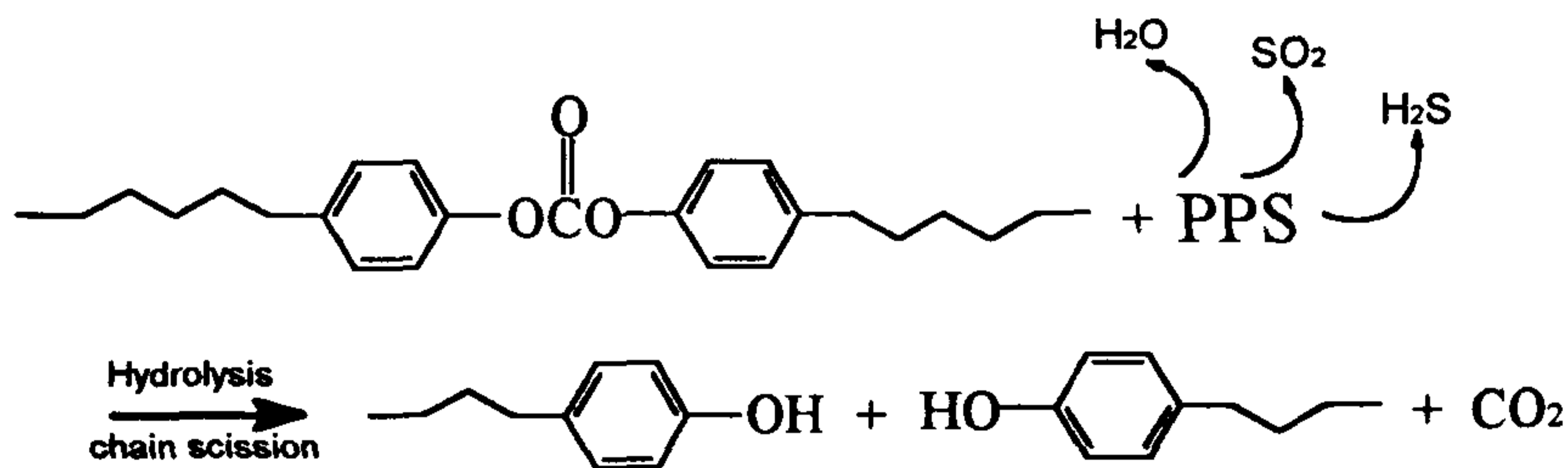


그림 12. PPS에 의한 PC degradation 메커니즘

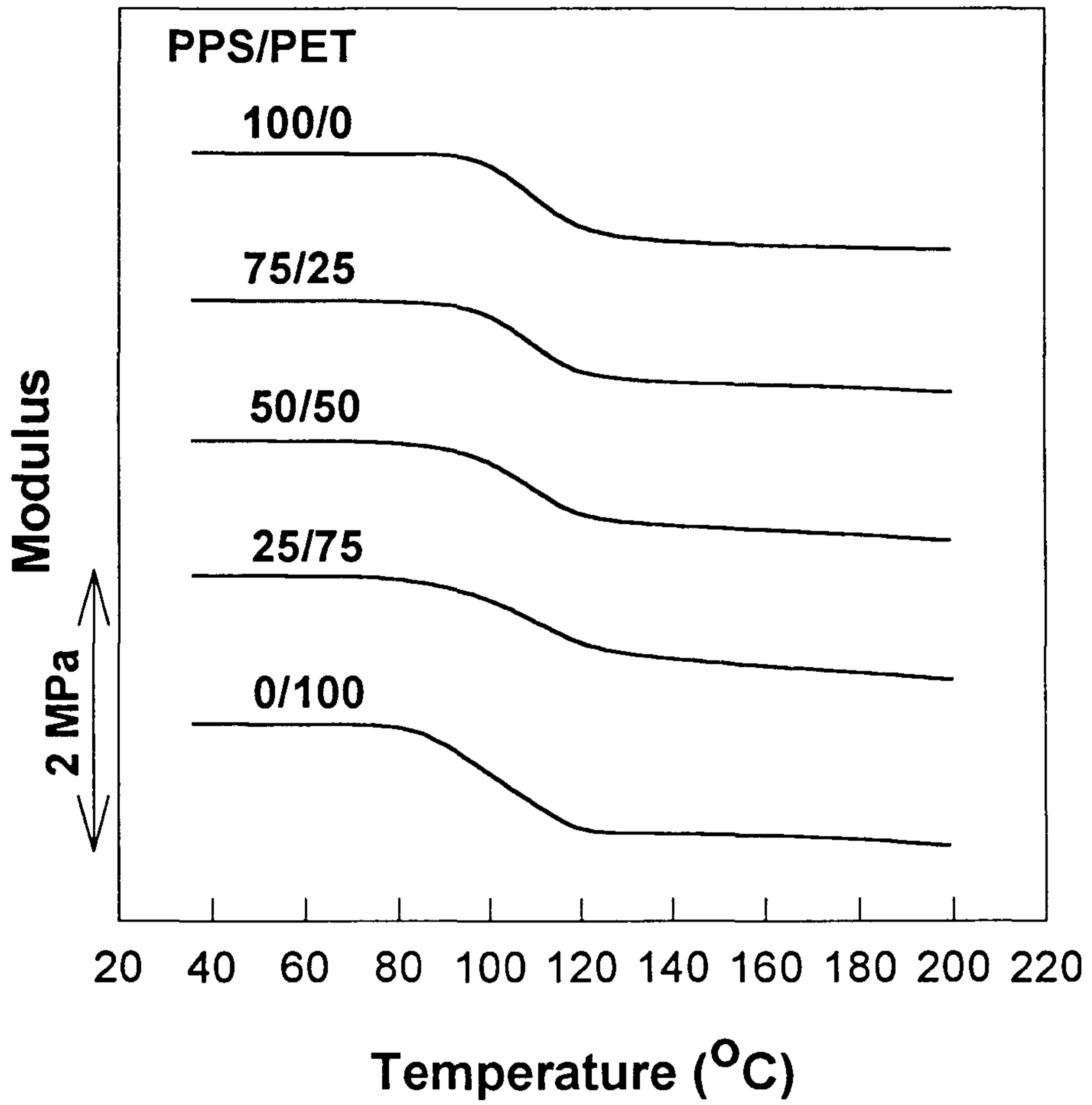


그림 8. PPS/PET 블렌드의 DMTA결과
: modulus

Fig 8. DMTA thermogram of PPS/PET blends
: modulus

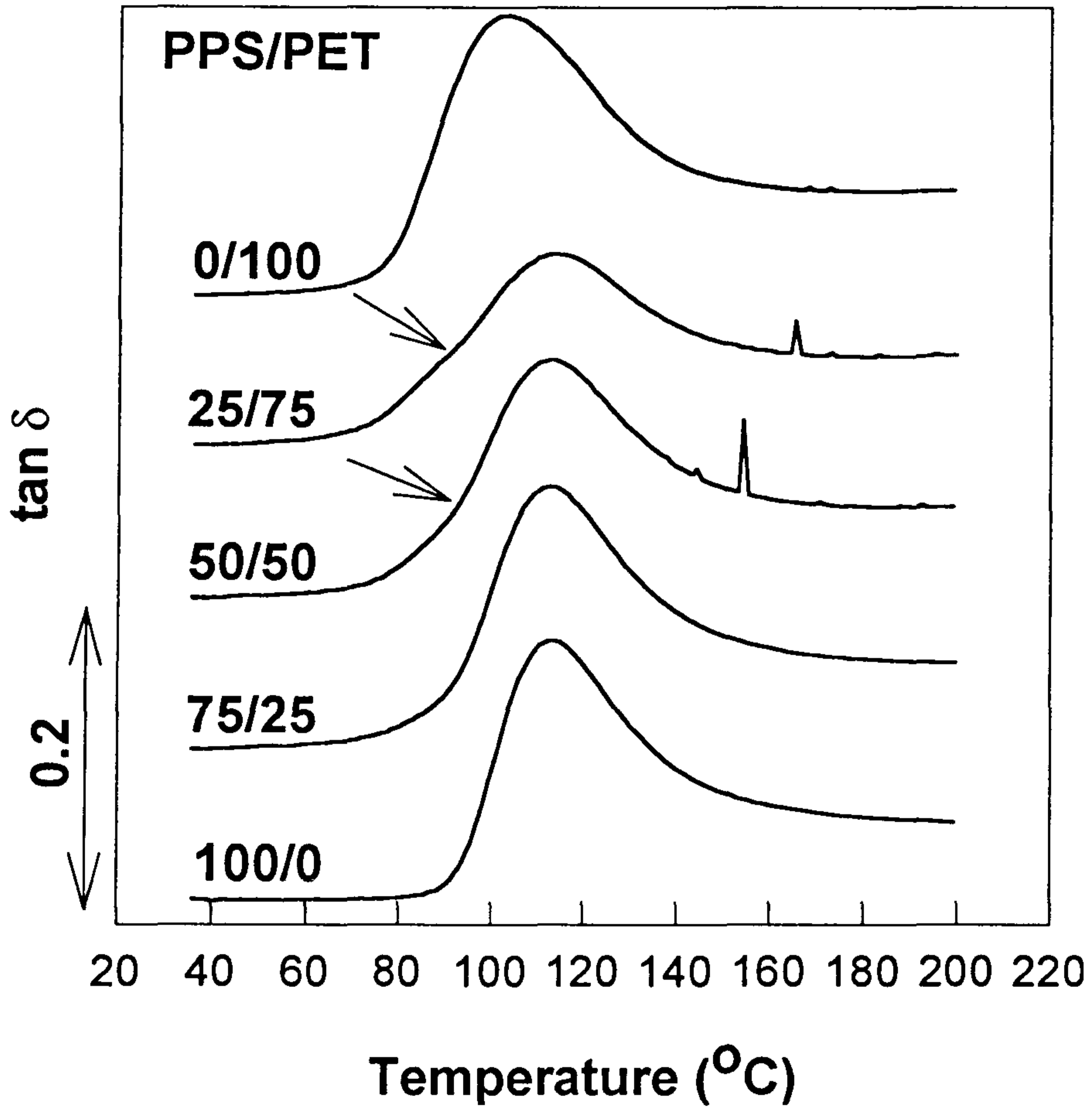


그림 9. PPS/PET 블렌드의 DMTA 결과
: tan δ

Fig 9. DMTA thermogram of PPS/PET blends
: tan δ

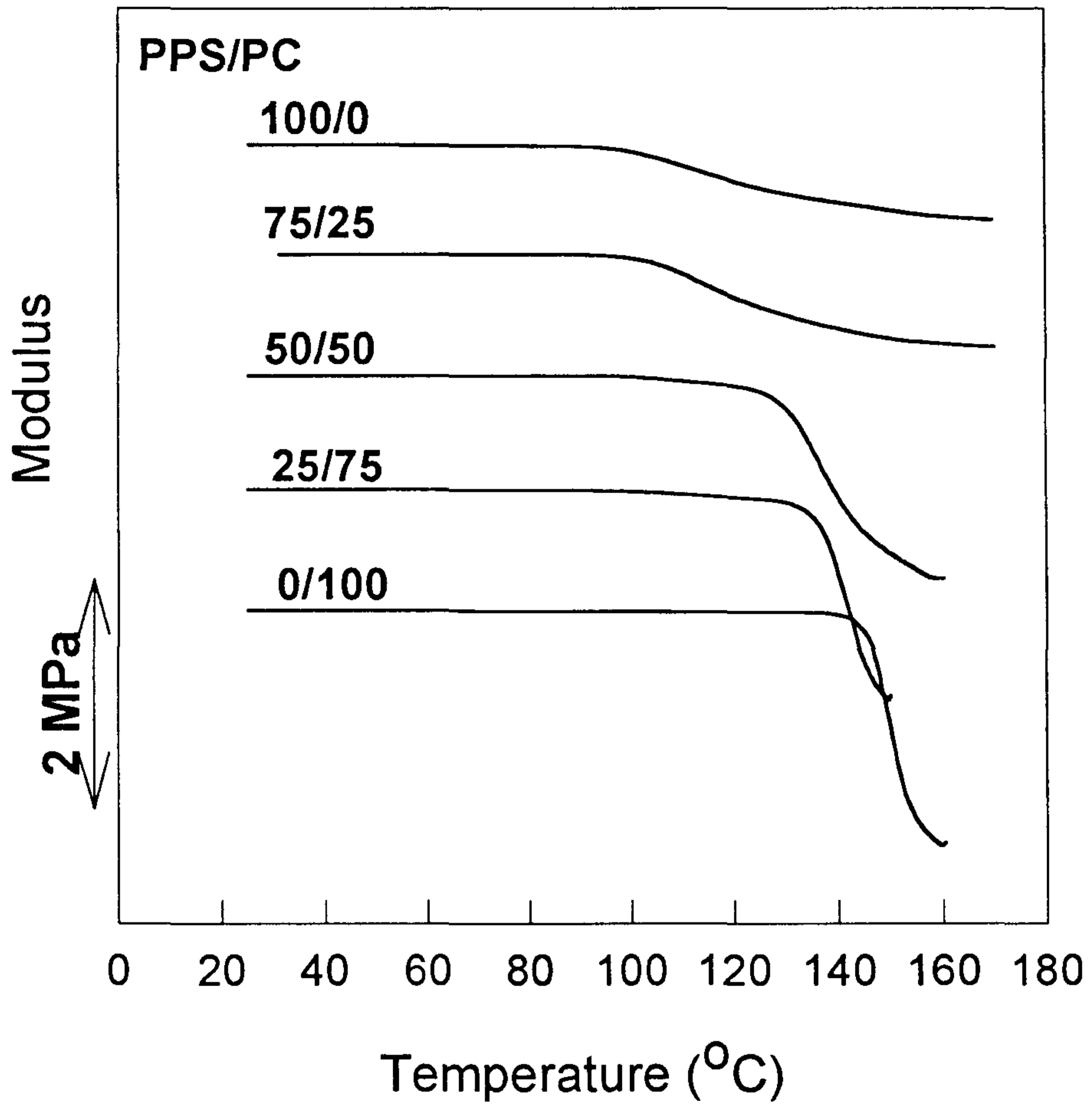


그림 10. PPS/PC 블렌드의 DMTA 결과
: modulus

Fig 10. DMTA thermogram of PPS/PC blends
: modulus

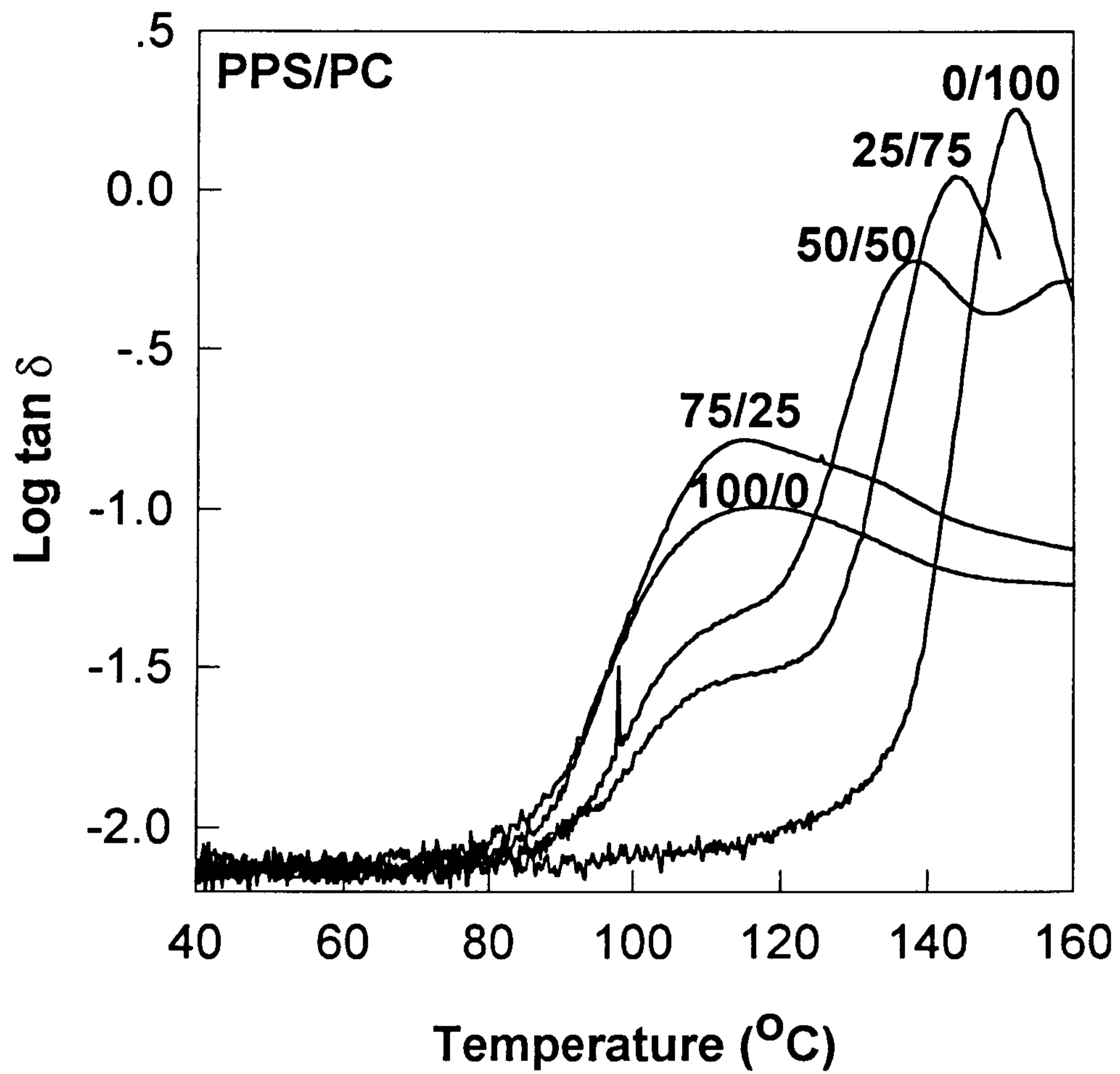


그림 11. PPS/PC 블렌드의 DMTA결과

: log tan δ

Fig 11. DMTA thermogram of PPS/PC blends

: log tan δ

3-3. 블렌드에서 PC의 분자량 변화

앞에서 언급한 바와 같이 PPS/PET와 PPS/PC 블렌드에서 분자량 감소가 그 열적, 기계적 성질에 미치는 영향을 조사하기 위하여 PPS/PC 블렌드에서 dichloromethane으로 PC를 추출하여 그 용액 점도를 측정하여 PC의 분자량을 조사하였다. 추출한 PC로 0.005g/ml 농도의 수용액을 제조하였으며 Ostwald 점도계를 사용하여 그 상대 점도를 측정한 후 One point method를 이용하여 고유점도를 측정하였다. 이론적으로 고유점도는 최소한 네 가지 종류의 농도를 갖는 용액의 각각의 점도를 측정하여 그 무한 회석으로의 외삽으로 결정된다.

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right) = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\ln \eta_{re}}{c} \right)$$

$$\eta_{re} = \text{상대점도} = \eta / \eta_0 = t / t_0$$

$$\eta_{sp} = \text{비점도} = \eta_{re} - 1$$

$$c = \text{농도 (g/ml)}$$

한편, 고유 점도를 측정할 수 있는 경험식들이 제안되었는데 그 식들은 다음과 같다.

i) Huggins 식

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k'[\eta]^2 c \quad (1)$$

ii) Kraemer 식

$$\frac{\ln \eta_{re}}{c} = [\eta] + k''[\eta]^2 c \quad (2)$$

iii) Schulz-Blaschke 식

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k''' [\eta]^2 \eta_{sp} \quad (3)$$

여기서 k', k'', k''' 는 주어진 용매, 온도, 고분자에 대하여 일정한 상수이다.

k' 과 k'' 은 일반적으로

$$k' - k'' \approx 1/2 \quad (4)$$

의 관계가 있다고 알려져 있다.

식 (1), (2)와 (4)를 조합하면 단 하나의 농도에서 용액 점도 측정을 통하여 고유 점도를 측정할 수 있는 Solomon-Cuita식이 얻어진다. 이러한 one point method는 농도와 η_{sp}/c 또는 η_{rel} 이 선형관계를 가지고 있을 때 정확한 값을 가진다고 알려져 있으며 그 공식은 아래와 같다.

$$[\eta] = \frac{\sqrt{2(\eta_{sp} - \ln \eta_{rel})}}{c}$$

Polydisperse linear polymer에 대하여 점도 평균 분자량(viscosity average molecular weight)은 Mark-Houwink-Sakurada식에 의해 주어진다.

$$[\eta] = K \bar{M}_v^a$$

여기에서 K 와 a 는 주어진 용매, 온도, 고분자에 대하여 상수이다. 이러한 이론적 배경을 통하여 PPS/PC블렌드에서 추출된 PC의 고유점도와 그 점도 평균 분자량은 표 1과 같다. 표 1에서 보는 바와 같이 PPS/PC블렌드에서 추출한 PC가 PPS의 함량이 많아질수록 분자량이 감소하는 것을 볼

수가 있는데 이는 PPS의 함량이 커질수록 PC와 PPS의 접촉이 많아지고 이로 인하여 PC의 분해가 가속화된 결과라고 사료된다.

표 1. PPS/PC 블렌드에서의 PC의 점도평균분자량

Table 1. Viscosity average molecular weight of the PC fraction in PPS/PC blends.

PPS/PC wt %	η_{rel}	$[\eta]$ dl/g	M_v
0/100	1.247	0.4583	30342
25/75	1.229	0.4271	27778
50/50	1.181	0.3422	21058
75/25	1.152	0.2898	17109

3-4. 블렌드의 기계적 물성

그림13과 14에 PPS/HDPE 블렌드의 인장실험과 굴곡실험의 결과를 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 PPS/HDPE는 인장실험과 굴곡실험에서 탄성율은 rule of mixture를 따르는 반면, 인장 강도와 굴곡강도는 HDPE의 함량이 많아짐에 따라 급격하게 감소하는데, 이는 PPS와 HDPE와의 interfacial tension이 크기 때문에 계면에서의 접착력이 좋지 못한 결과라고 사료되며 일정한 힘을 받았을 때 interface에서 crack이 성장하는 일종의 통로가 되기 때문인 것으로 사료된다. 그림15와 16은 PPS/PET 블렌드의 인장실험과 굴곡 실험 결과이다. 그림에서와 같이 굴곡탄성율은 PPS/PET가 80/20일 때 가장 큰 값을 갖게 되는데, 이는 J. P. Jog와 V. L. Shingankuli와의 연구⁽¹²⁾에서처럼 PPS가 소량 첨가됨에 따라 PPS의 결정화도가 증가

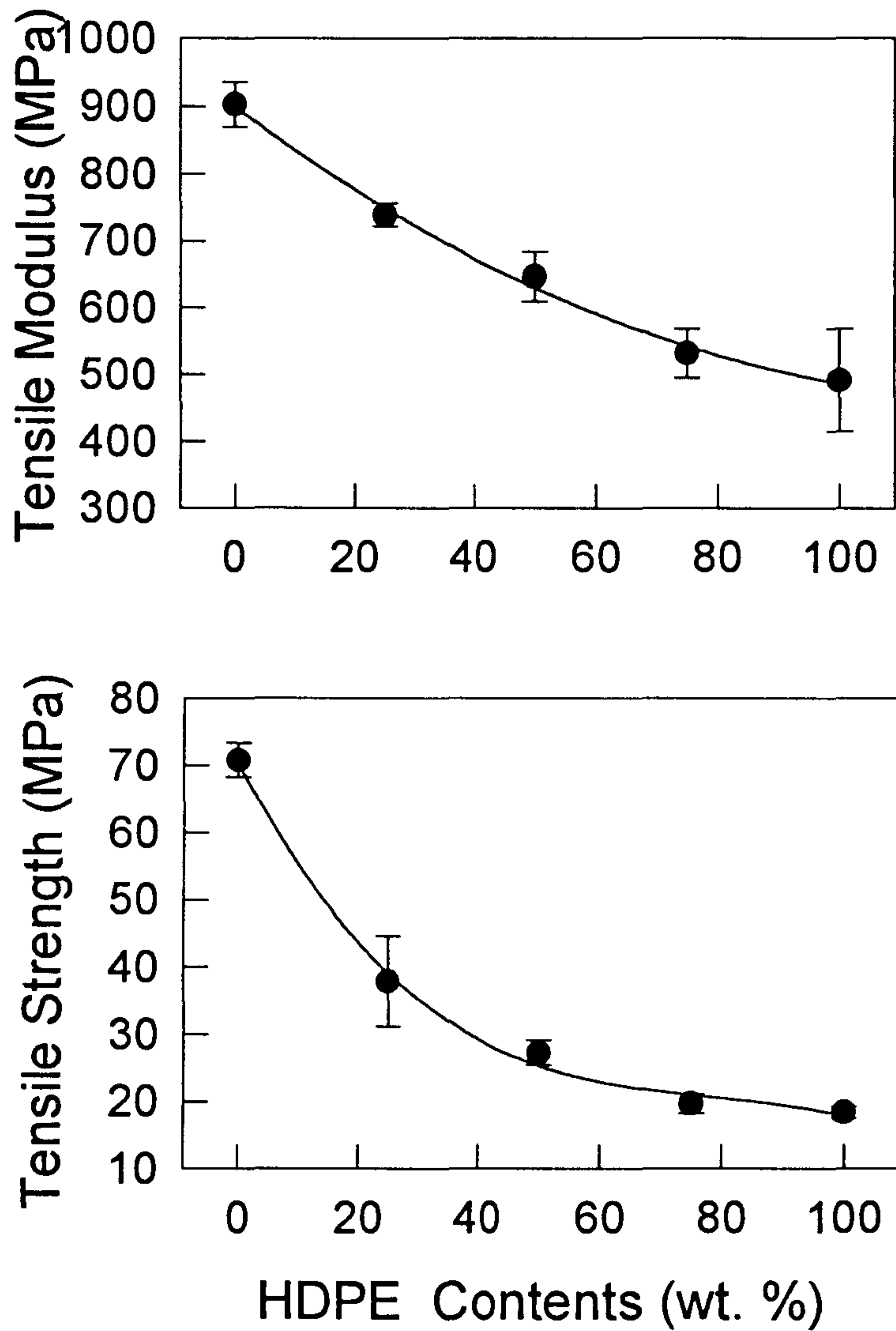


그림 13. 인장실험 결과 : HDPE의 조성에 따른 PPS/HDPE 블렌드의 인장탄성을 및 인장강도

Fig 13. Tensile test results : tensile modulus and strength as a function of HDPE wt. % for PPS/HDPE blends

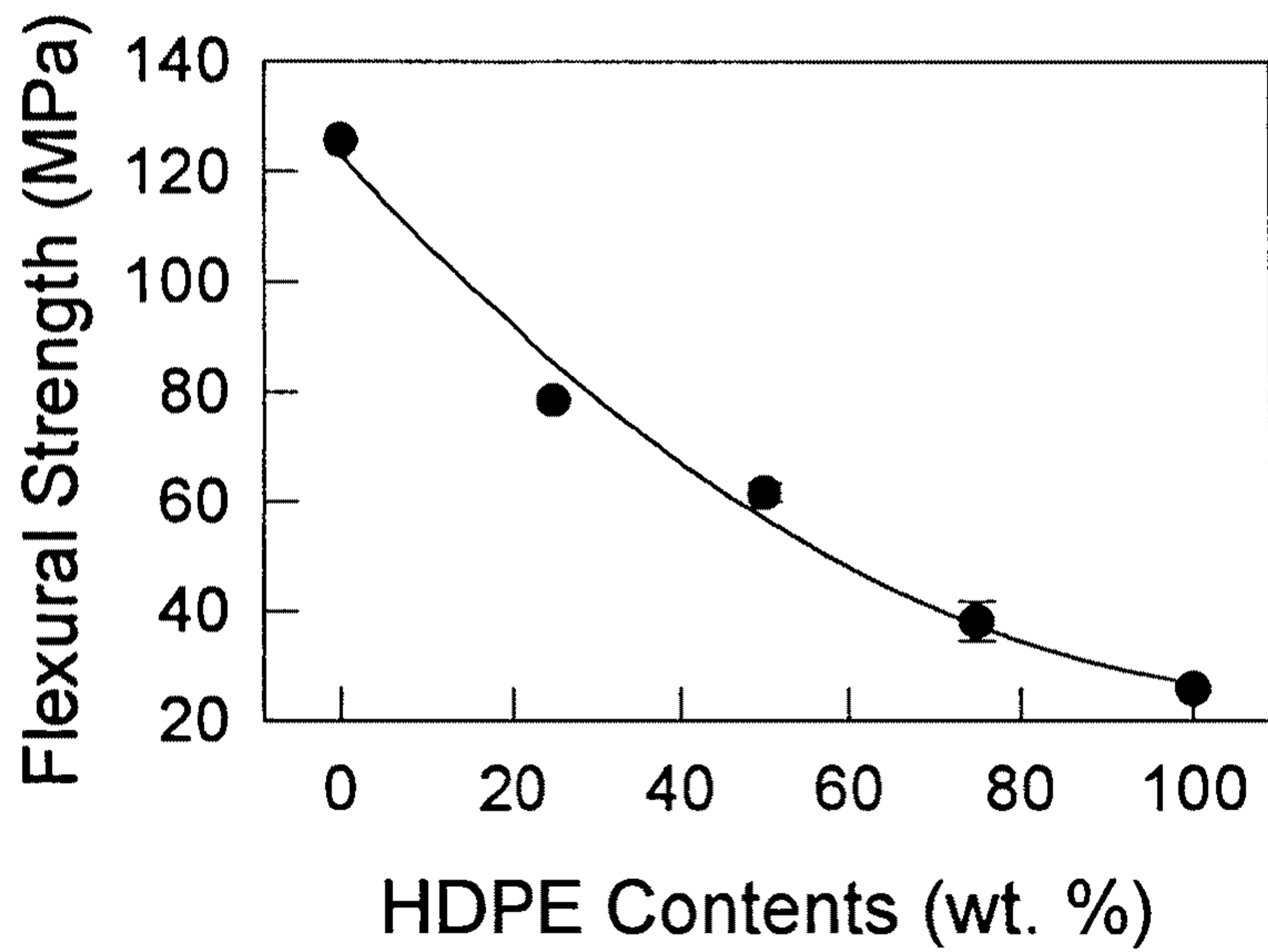
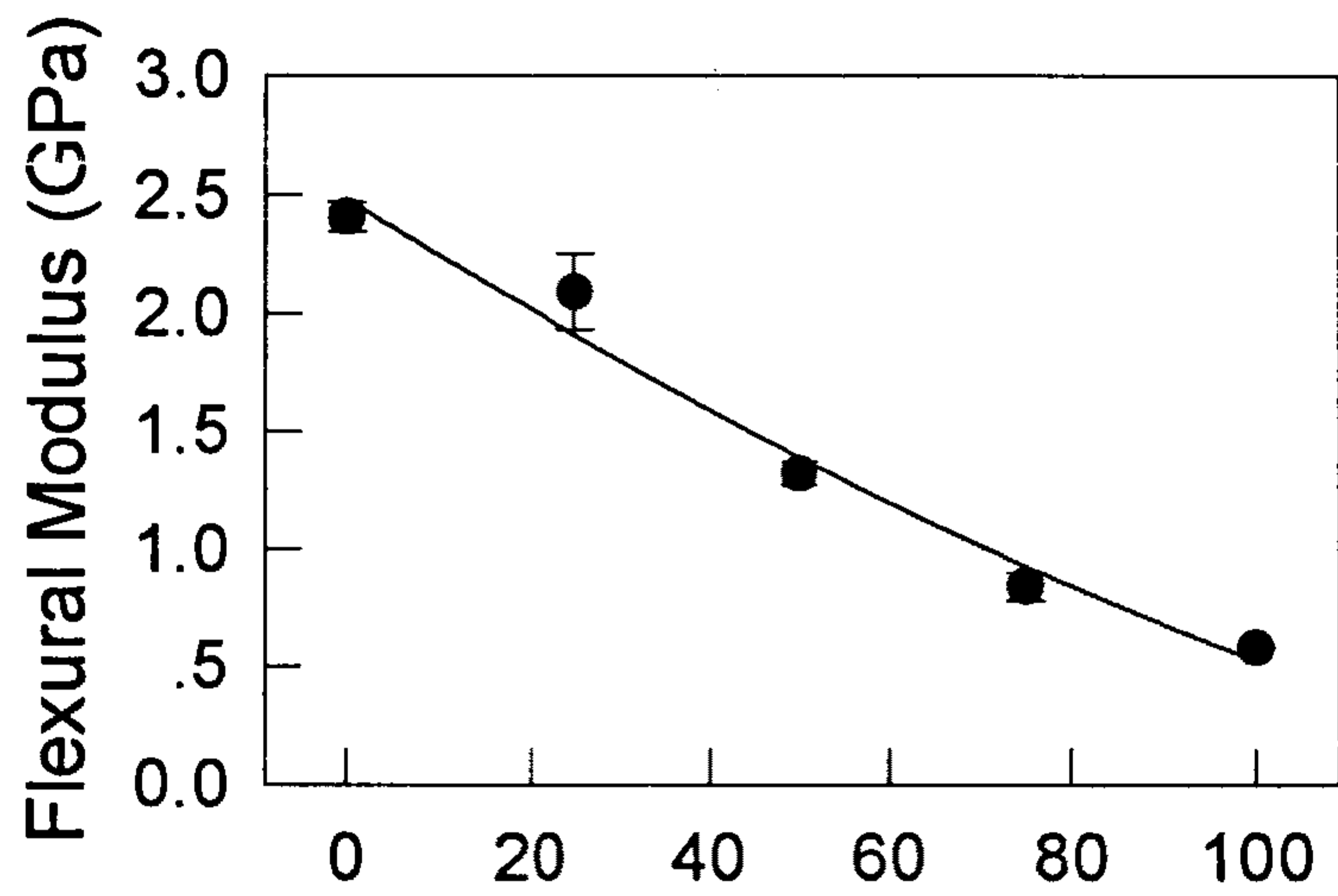


그림 14. 굴곡실험 결과 : HDPE의 조성에 따른 PPS/HDPE 블렌드의 굴곡탄성율 및 굴곡강도

Fig 14. Flexural test results : flexural modulus and strength as a function of HDPE wt. % for PPS/HDPE blends

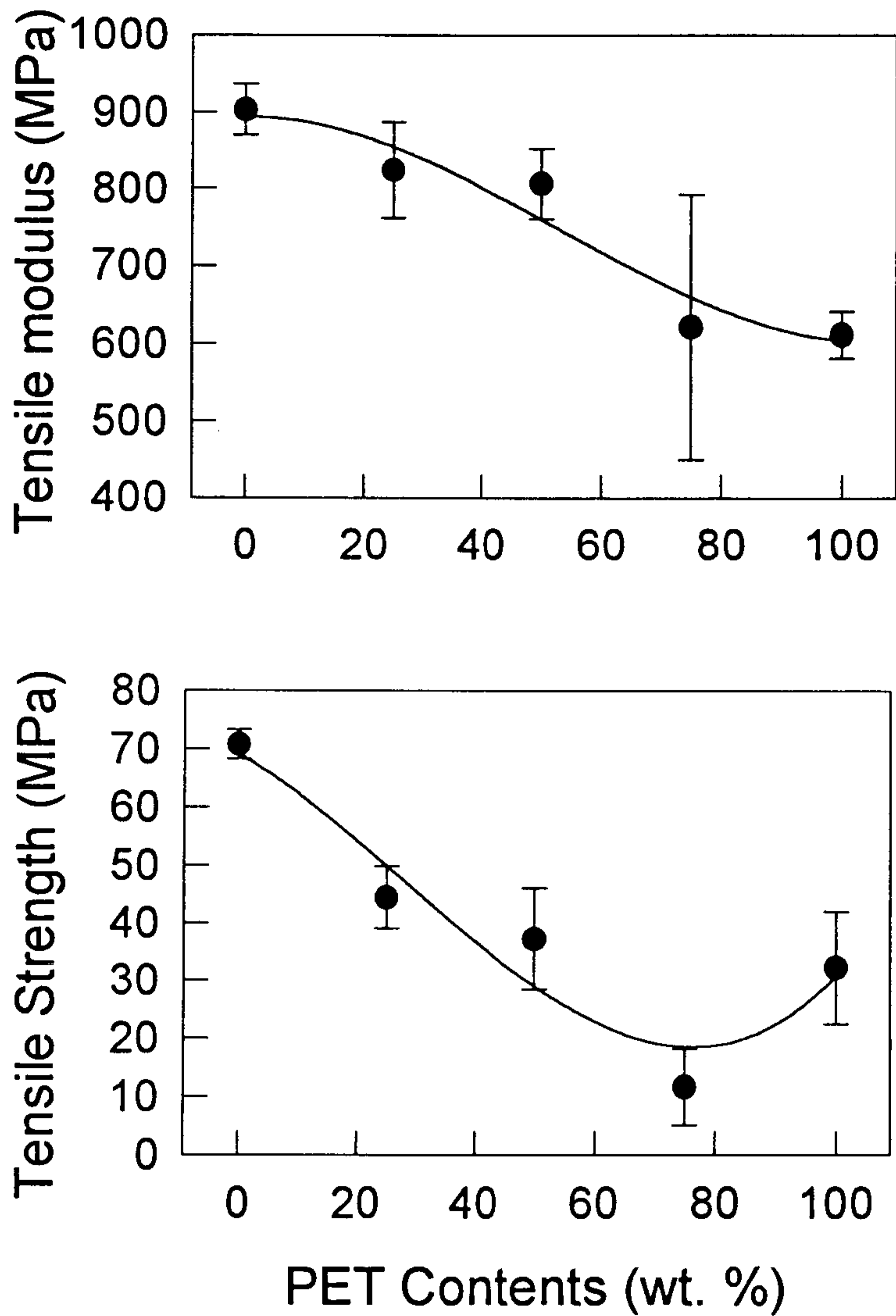


그림 15. 인장실험 결과 : PET의 조성에 따른 PPS/PET 블렌드의 인장탄성율및 인장강도

Fig 15. Tensile test results : tensile modulus and strength as a function of PET wt. % for PPS/PET blends

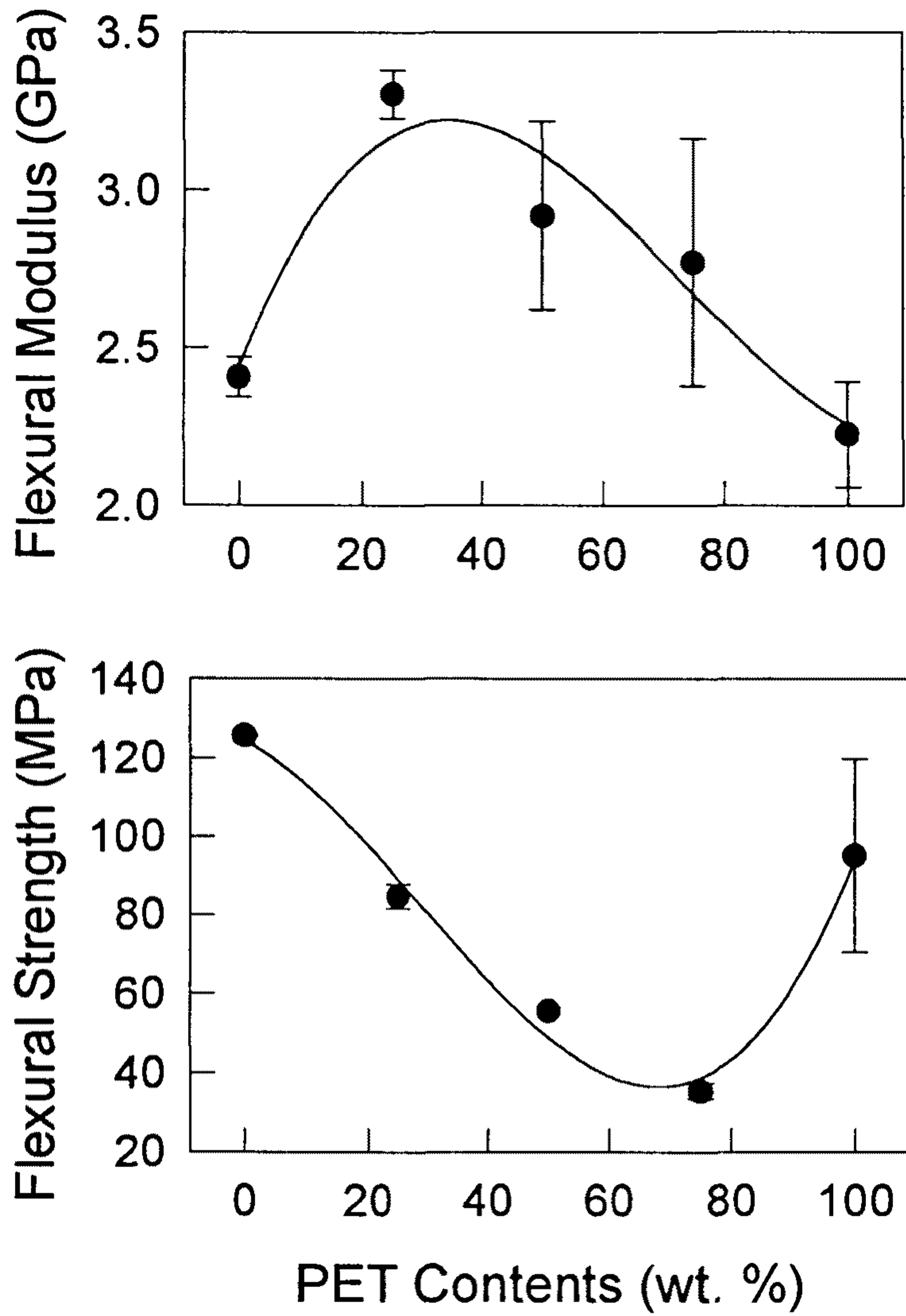


그림 16. 굴곡실험 결과 : PET의 조성에 따른 PPS/PET 블렌드의 굴곡탄성을 및 굴곡강도

Fig 16. Flexural test results : flexural modulus and strength as a function of PET wt. % for PPS/PET blends

하여 블렌드의 굴곡 탄성율이 증가했다고 사료되며, 점차 PPS의 함량이 많아질수록 굴곡 탄성률이 급격히 감소하는 것은 PET 분자량이 감소했기 때문이라고 생각된다. 이런 현상은 그림 17과 18에서보듯이 PPS/PC 블렌드에서도 같은 현상이 관찰된다.

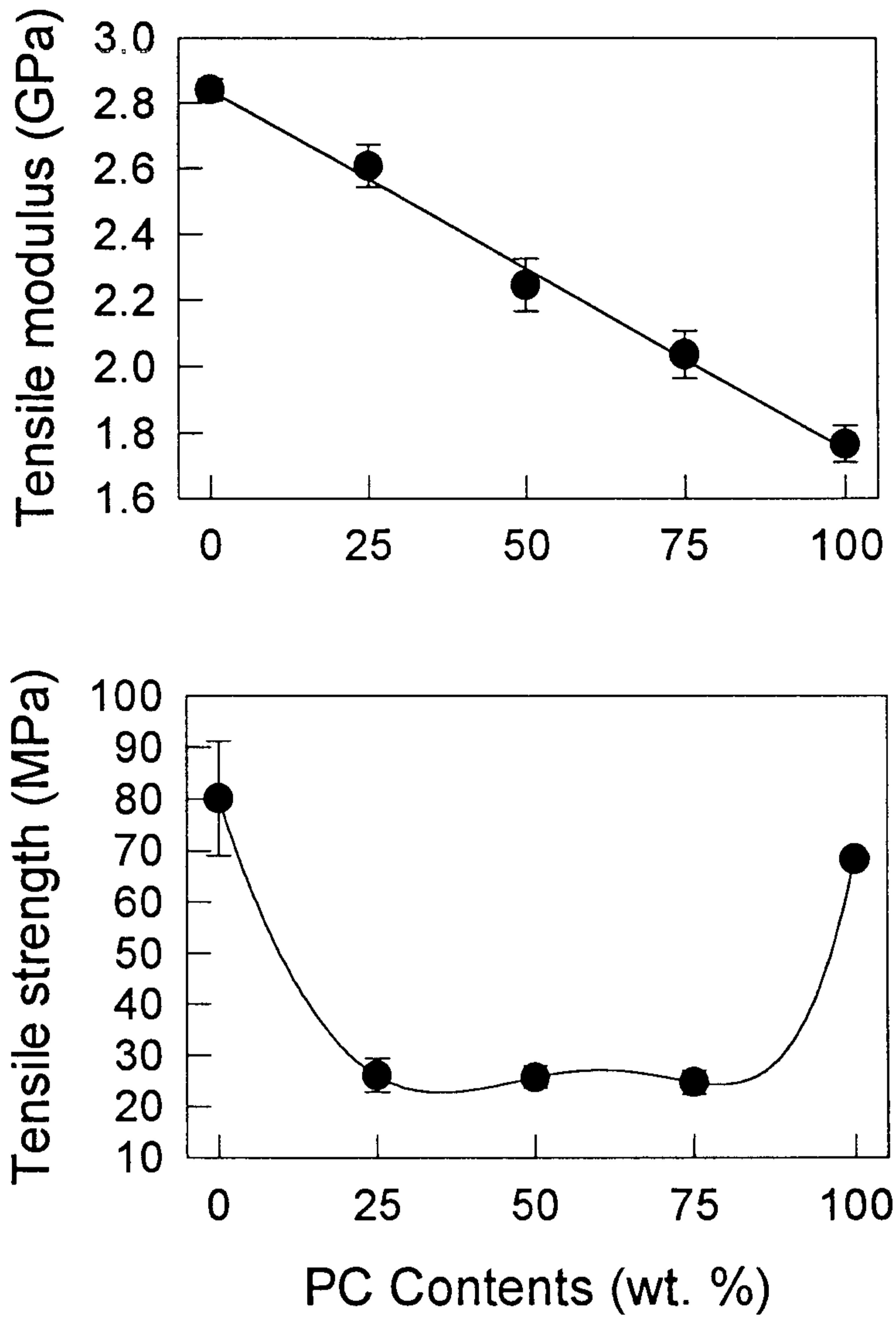


그림 17. 인장실험 결과 : PC의 조성에 따른 PPS/PC 블렌드의 인장탄성율 및 인장강도

Fig 17. Tensile test results : tensile modulus and strength as a function of PC wt. % for PPS/PC blends

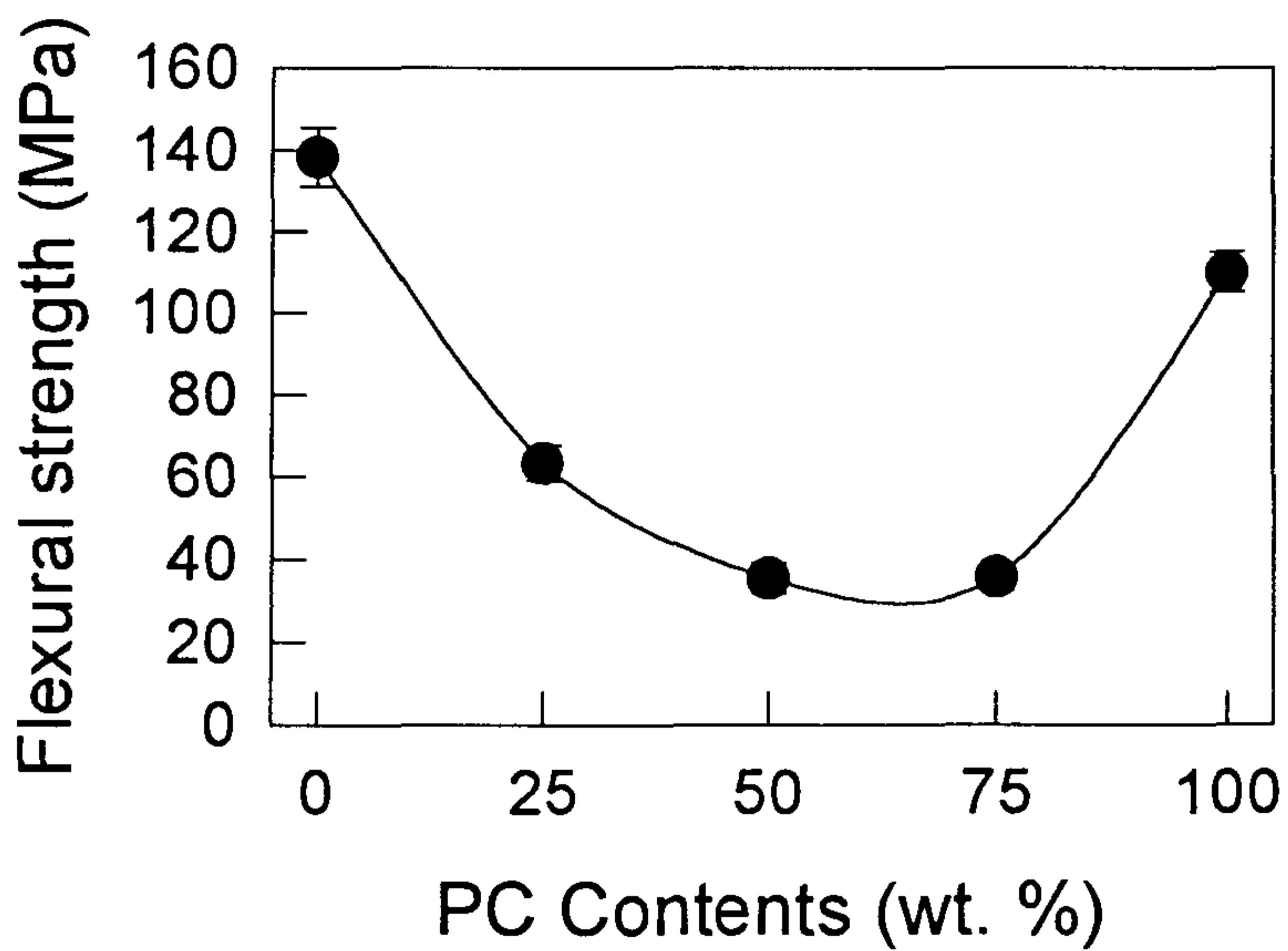
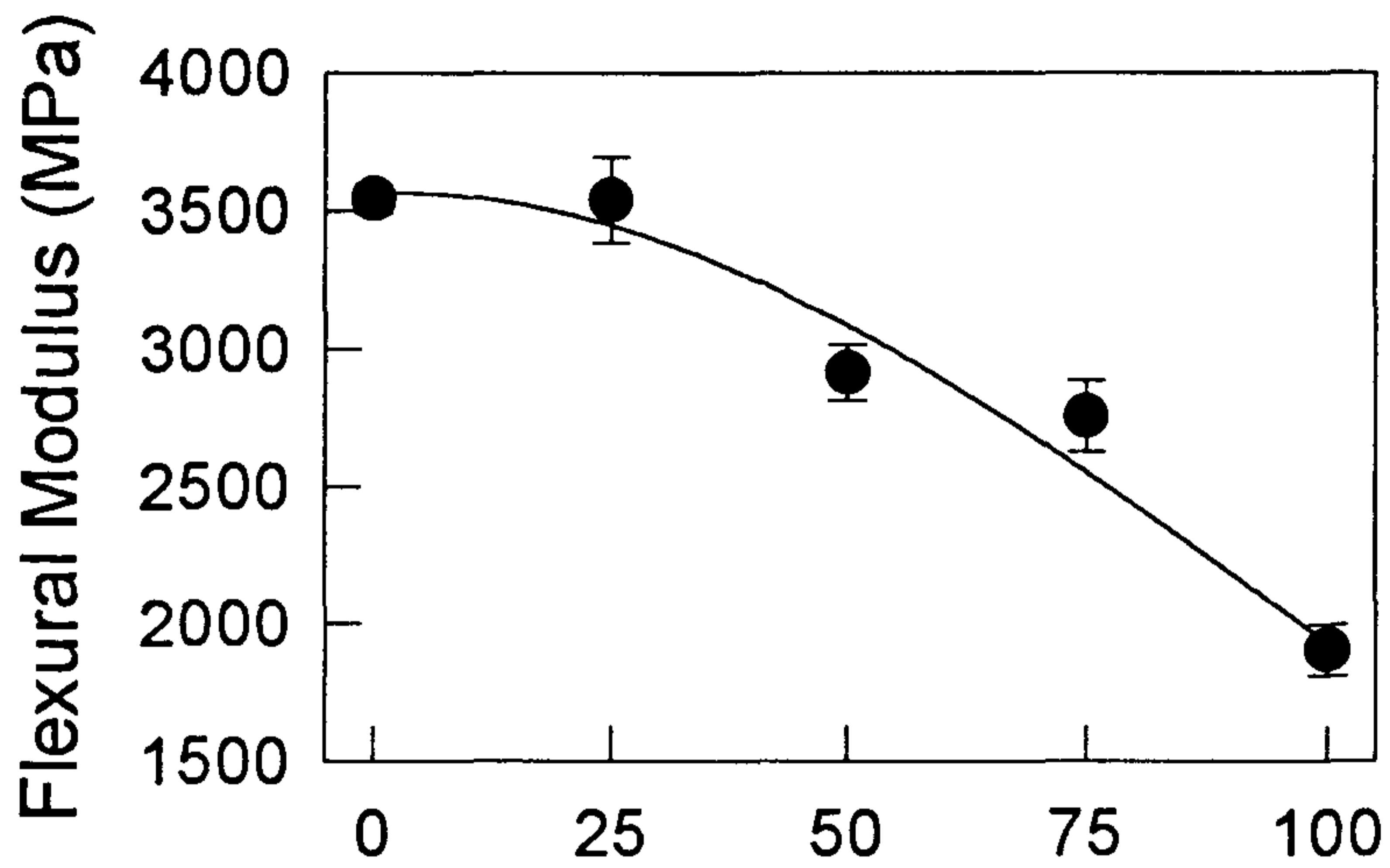


그림 18. 굴곡실험 결과 : PC의 조성에 따른 PPS/PC 블렌드의 굴곡탄성율 및 굴곡강도

Fig 18. Flexural test results : flexural modulus and strength as a function of PC wt. % for PPS/PC blends

제 4 장 결 론

이번 PPS/HDPE, PPS/PET 그리고 PPS/PC 블렌드의 열적, 기계적, 모폴로지 분석에 대한 결론은 다음과 같다.

1. PPS는 HDPE, PET 그리고 PC와 상용성이 없음을 관찰하였고 PPS/HDPE와 PPS/PC는 50/50과 75/25사이에서, 그리고 PPS/PET는 25/75와 50/50사이의 조성에서 상전환이 일어남을 확인하였다.
2. 기계적물성의 측정결과 PPS/PET의 경우 80/20에서 굴곡탄성율이 가장 큰 값을 보이는데 이는 PET가 PPS의 결정화에 도움을 주었기 때문이라고 사료되며 그 결과 PPS/HDPE와는 달리 PPS의 함량이 증가함에 따라 PPS의 domain이 커졌음을 확인하였다.
3. PET와 PC는 PPS와 용융 블렌드를 하였을 경우에 PPS의 outgassing에 의해 degradation됨을 확인하였으며 이런 효과는 PPS의 함량이 커질수록 더욱 심화됨을 관찰하였다.

참 고 문 헌

1. R.W. Lenz, C.E. Handlovits, H.A. Smith, *J. Polym. Sci.*, **58**, 351 (1962)
2. J.T. Edmond Jr., H.W. Hill, *U.S. Patent*, 3,354,129 (1967)
3. J.I. Kroschwitz, ed., "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2nd ed., Wiley-Interscience, Vol. 11, pp. 531-557
4. D.G. Brady, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 2541 (1976)
5. T.A. Skotheim, ed., "Handbook of conducting Polymers", Marcel Dekker Inc., Vol. 1, pp.239-254 (1986)
6. M.F. Cheung, A. Golovoy, H.K. Plummer, H. van Oene, *Polymer*, **31**, 2299 (1990)
7. M.F. Cheung, A. Golovoy, H. van Oene, *Polymer*, **31**, 2307 (1990)
8. A. Golovoy, M.F. Cheung, M. Zinbo, *Polym. Commun.*, **30**, 322 (1989)
9. A. Golovoy, K.A. Mazich, M.F. Cheung, V.K. Berry, *Polym. Bull.*, **22**, 175 (1989)
10. V.M. Nadkarni, S. Radhakrishnan, *Polym. Eng. Sci.*, **27**(8), 547 (1987)
11. T.H. Chen, A.C. Su, *Polymer*, **34**(23), 4826 (1993)
12. J.P. Jog, V.L. Shingankuli, V.M. Nadkarni, *Polymer*, **34**(9), 1966 (1993)
13. V.L. Shingankuli, J.P. Jog, V.M. Nadkarni, *J. Appl. Polym. Sci.*, **35**, 335 (1988)
14. V.L. Shingankuli, J.P. Jog, V.M. Nadkarni, *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 1463 (1994)
15. P.J. Yoon, J.L. White, *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 1515 (1994)
16. K. Mai, M. Zhang, H. Zeng, S. Qi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 57 (1994)

여 백

제 10 부

액정/고분자 계면의 해석과 응용 (I)

Part 10

Analysis and Application of Liquid Crystal/Polymer Interface (I)

책임자 : 김 영 철

여 백

목 차

제1장 서 론	323
제2장 실 험	326
2-1. 시료 및 배향막의 제조	326
2-2. TN-LCD셀의 제조	329
2-3. 전기광학적 특성의 분석	330
제3장 결과 및 고찰	332
3-1. 인가전압과 투광도	332
3-2. 전기광학적 응답특성 및 응답속도	333
제4장 결 론	346
참 고 문 헌	348

여 백

제 1 장 서 론

액정표시장치(LCD)는 경량이며 구동전압 및 전력소모량이 기존의 CRT에 비하여 극히 적어 배터리로 운용되는 랩톱컴퓨터, 워드프로세서 및 개인정보단말기(PDA), 각종 계측기기 등 전자, 정보기기에 있어서 인간과 기기간의 인터페이스로서 필수불가결하게 되었다. 따라서 휴대용 전자, 정보기기의 수요증가와 기능향상에 대한 필요성에 의해 LCD의 표시정보량, 해상도, 시야각, 콘트라스트, 및 응답속도등 여러 기능면에서의 성능향상이 끊임없이 요구되고 있다. 현재는 TN- 및 STN형 표시소자가 주로 사용되고 있으나 박막트랜지스터(TFT)를 이용한 능동구동방식 및 강유전성액정(FLC)의 사용등에 관한 연구로 응답속도를 획기적으로 높일 수 있는 기술이 속속 개발되고 있어서 가까운 장래에 HDTV 및 탁상용 컴퓨터의 모니터에까지 이용될 전망이며 시야각의 확대를 위한 연구도 지속적으로 이루어지고 있다.

지금까지는 액정표시소자의 여러 구성성분 중에 주로 액정 자체 및 구동 회로등에 많은 연구와 투자가 진행되어 왔고 현재로서도 많은 제품들이 상업화되어 있으나 액정을 투명전극상에서 일정한 방향으로 보다 간편한 방법에 의해 안정되게 배향시키기 위한 액정배향막에 관한 연구에서는 상대적으로 큰 진전을 이루지 못하고 있다. 특히 저분자 액정과 고분자막 계면의 특성에 관한 정확한 이해를 통한 배향막의 설계 및 제조는 아직 이루어지지 못하고 있다.

현재 상업적으로 제조되고 있는 TN-LCD, STN-LCD, 및 FLC는 일반적으로 두 투명전극(ITO-glass) 사이에 액정이 채워

져 있는 샌드위치 셀의 형태로서 전기장의 인가 및 제거에 의하여 액정분자의 배향방향이 바뀔때 셀의 양단에 일정한 각도로 부착된 편광판의 작용으로 광투과도가 변하는 것을 이용하고 있다. 전기장에 의한 스윙칭시 광투과도차이(콘트라스트비)를 극대화하고 안정된 디스플레이성능을 얻기 위해서는 전기장이 인가되지 않았을 때에도 액정분자들이 원하는 방향으로 일정하게 배향하고 있어야 하는데, 대개 이를 위하여 폴리이미드 등의 고분자 액정배향막층을 투명전극과 액정층의 사이에 삽입시킨다. 그러나, 폴리이미드 배향막의 형성공정은, 예를 들면, '용액의 도포 - 80°C에서 15분간 경화 - 170~250°C 에서 60분간 후경화'[1]와 같이 많은 에너지와 시간이 소요되는 공정이다. 또, 경화 후에도 나일론천이 감겨져 있는 드럼에 의한 기계적 마찰(rubbing 또는 buffing)공정을 거쳐야 비로소 액정을 배향시킬 수 있는 능력을 갖게된다. 이러한 마찰공정은 종종 미세한 형태로 폐턴화된 ITO전극 또는 능동구동형 디스플레이의 박막트랜지스터층을 파괴하기도 하며, 배향막 표면에 축적된 정전기는 최종 제조된 디스플레이 패널의 수율을 낮추고 화상의 일그러짐등 불량률을 높이는 요인이 된다.

따라서, 이와같은 종래방법의 문제점을 해소하기 위하여 기계적 마찰에 의하지 않는 무마찰 액정배향막 제조법에 관한 연구가 시야각의 확대에 관한 연구와 병행하여 최근에 들어 활발히 진행되고 있다. 비교적 오래전부터 연구된 바 있는 산화규소등의 유전체를 사향증착하는 방법[2]을 사용하여 액정을 배향시킬 수도 있으나 이 방법은 비경제적이며 TN-LCD에서 흔히 적용되는 약 3도 이하의 낮은 액정경사각(pretilt angle)을 얻기가 어렵다. 또한 최근 polyvinylcinnamate계 유도체등과 같이 광반응성이 있는

고분자물질에 편광자외선을 조사하는 방법[3, 4], 액정성 단량체를 전기장 및 자기장하에서 광중합하는 방법[5], 고분자 전구체 (polymer precursor)층을 형성시키고 표면을 액정과 접촉시킨 채 전기장 또는 자기장 하에서 열경화 또는 광경화시키는 방법[6], Langmuir-Blodgett막(LB막)을 형성시킨 뒤 전기장 또는 자기장 속을 통과시키는 방법[7], 측쇄형 또는 주쇄형 액정고분자를 가열한 채 자기장하에서 배향하는 방법[8, 9]등이 제시되어 있으나 배향효과 및 안정성의 부족등 성능상의 문제, 공정 또는 장치의 복잡성 및 매우 높은 자기장의 필요성등 실시상의 문제점들을 가지고 있다. 이상에서 서술한 바와 같이 마찰에 의하지 않는 액정 배향막의 제조공정에 있어서는 액정배향성능과 더불어 실시의 간편성 및 대량생산성 등도 매우 중요하다.

본 과제에서는 무마찰 액정배향막 제조법으로 이용가능성이 기대되고 있는 방법중 하나인 자기장이용법중 아직 시도되지 않은 계면이방화법에 대하여 연구하였다. 고분자막과 접촉하고 있는 액정분자들을 자기장을 가하여 배향시켰을 때 배향된 액정이 가열된 고분자막의 표면에 미치는 영향, 즉 계면이방화현상에 대하여 고찰하였으며 이 현상에 영향을 미치는 인자들을 검토하였다. 또, 자기장에 의해 이방화된 액정-고분자 계면을 배향막으로 사용한 TN-LCD셀을 제조하여 그 전기광학적특성을 기존의 마찰된 폴리이미드 배향막을 사용하여 제조한 TN-LCD셀과 비교함으로써 자기장에 의한 계면이방화법의 실용가능성에 대한 기초연구를 수행하였다.

제 2 장 실 험

본 연구에서는 적절한 용제에 용해된 무정형이거나 결정화도가 매우 낮은 투명한 열가소성고분자의 용액을 스핀코팅함으로써 액정배향막으로 사용될 고분자막을 투명전극부착 유리판(ITO-glass)위에 형성시키고, 그 위에 단일성분 또는 혼합물 형태의 nematic 액정을 접촉시킨 후, 자기장하에서 일정 온도범위내에서 가열하고 냉각시켜 얻어진 기판을 액정배향막으로 사용하는데, 자기장에 의해 배향된 액정이 가열된 고분자막과의 계면을 이방화시킴으로써 상온으로 냉각되고 자기장이 제거되어도 계속해서 액정을 일정방향으로 배향시키는 메모리효과를 갖는 현상과 그 이용방법을 고찰한다.

2-1. 시료 및 배향막의 제조

본 연구에서는 nematic 액정으로서 Merck사의 E63를 사용하였으며 그 특성은 표 2-1에 요약하였다. 또한, 액정과 접촉한 후 자기장 속에서 이방화되어 배향막으로 사용될 고분자막의 재료로는 폴리비닐포름알 (polyvinyl formal, PVFM, Aldrich Chemicals., Inc.)이 사용되었다.

PVFM을 chloroform에 녹여 1wt.%의 용액을 얻고 이를 1500rpm의 회전속도로 $2 \times 3 \text{cm}^2$ 크기의 ITO유리위에 spin coating 한 후 100°C 로 유지되는 convection oven속에서 30분간 건조하였다. 두께 측정기(Depth Profiler)로 측정한 결과 얻어진 PVFM 막의 두께는 $3,300 \pm 100 \text{ \AA}$ 이었고 원자간력현미경(Atomic Force Microscope) 으로 측정한 막 표면의 평활도는 100 \AA 이내였다.

표 2-1 E63의 물성

Property	Value
S-N(°C)	-
N-I(°C)	87.5
$\eta/20^{\circ}\text{C}(\text{cSt})$	38.2
$\Delta\epsilon$ (1kHz, 20°C)	15.57
ϵ_{\parallel} (1kHz, 20°C)	20.89
ϵ_{\perp} (1kHz, 20°C)	5.32
Δn (589nm, 20°C)	0.224
n_{\parallel} (589nm, 20°C)	1.742
n_{\perp} (589nm, 20°C)	1.518

PVFM이 coating된 ITO-glass 두 장과 5.6 μ m 두께의 polyethylene terephthalate (PET) film spacer를 사용하여 blank cell을 구성하고, E63를 모세관현상을 이용하여 주입한 뒤 네 모서리만을 epoxy수지로 고정하여 자기장 처리용 임시셀을 제조하였다. 2T의 자기장내에 온도조절이 가능한 알루미늄제 heating block을 설치하고 온도를 일정하게(60, 80, 100, 120 $^{\circ}$ C) 유지시키면서 임시셀을 올려놓고 5분 간 방치하였다가 분당 5 $^{\circ}$ C의 속도로 30 $^{\circ}$ C까지 냉각시키고 자기장 밖으로 꺼냈다(그림 2-1 참조).

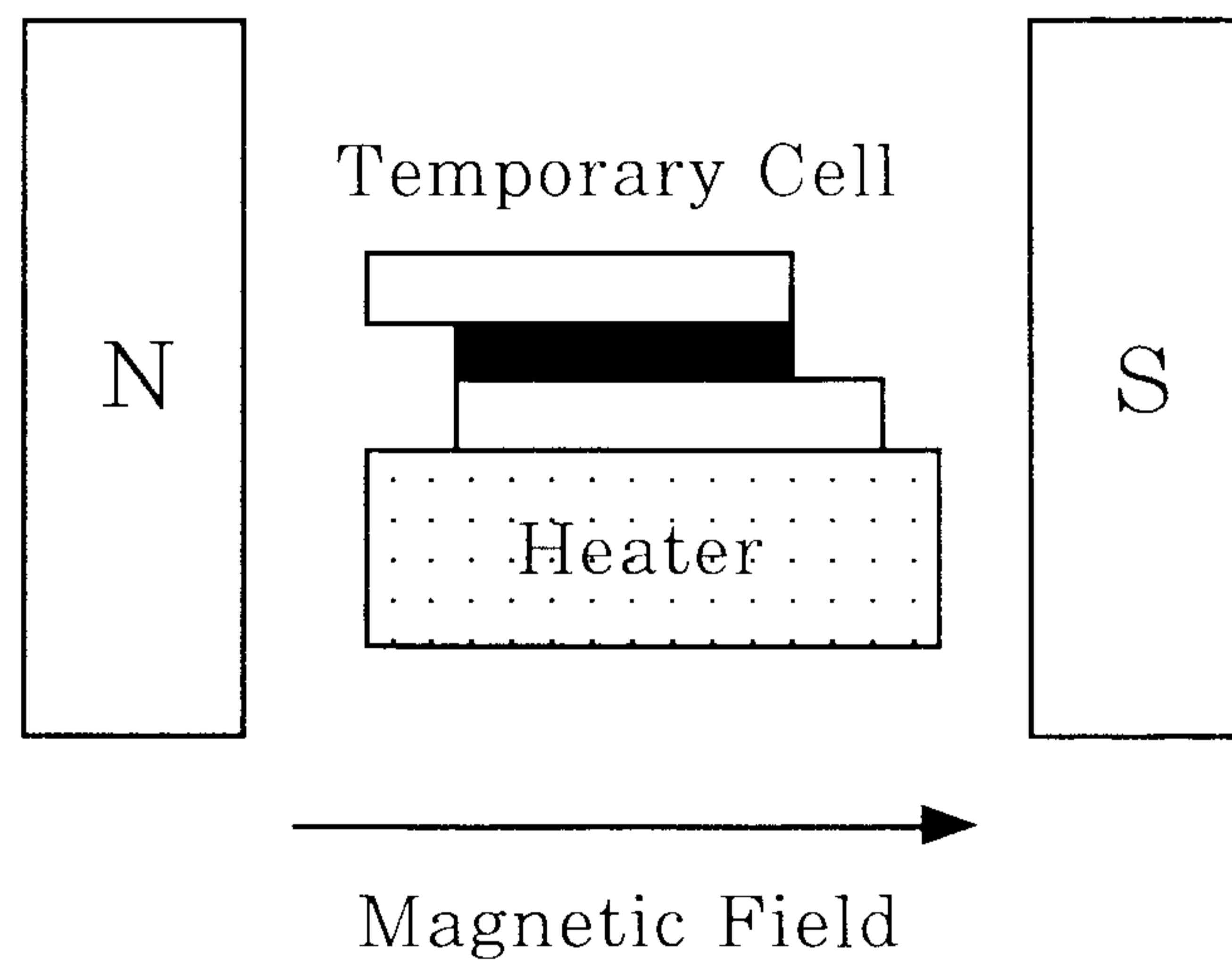


그림 2-1. 임시셀의 자기장처리에 의한 배향막의 제조

자기장 처리된 임시셀이 상온으로 냉각된 후 편광방향이 서로 평행인 두 장의 편광판 사이에 놓고 셀을 면상에서 회전시키면서 투광도를 관찰한 결과, 60°C에서 자기장처리한 경우를 제외한 모든 셀에 있어서 액정분자들이 자기장방향으로 배향되어 있음을 확인하였고, 편광현미경 관찰시에도 배향상의 큰 결함은 발견되지 않았다.

2-2. TN-LCD 셀의 제조

자기장 처리된 임시셀을 해체하여 두 장의 액정/배향막/ITO-glass 적층판을 얻고, 5.6 μm 두께의 PET film spacer를 사이에 두고 서로 직교하는 방향으로 부착시킨 후, epoxy수지로 봉지하여 그림 2-2와 같은 TN-LCD셀을 제작하였다.

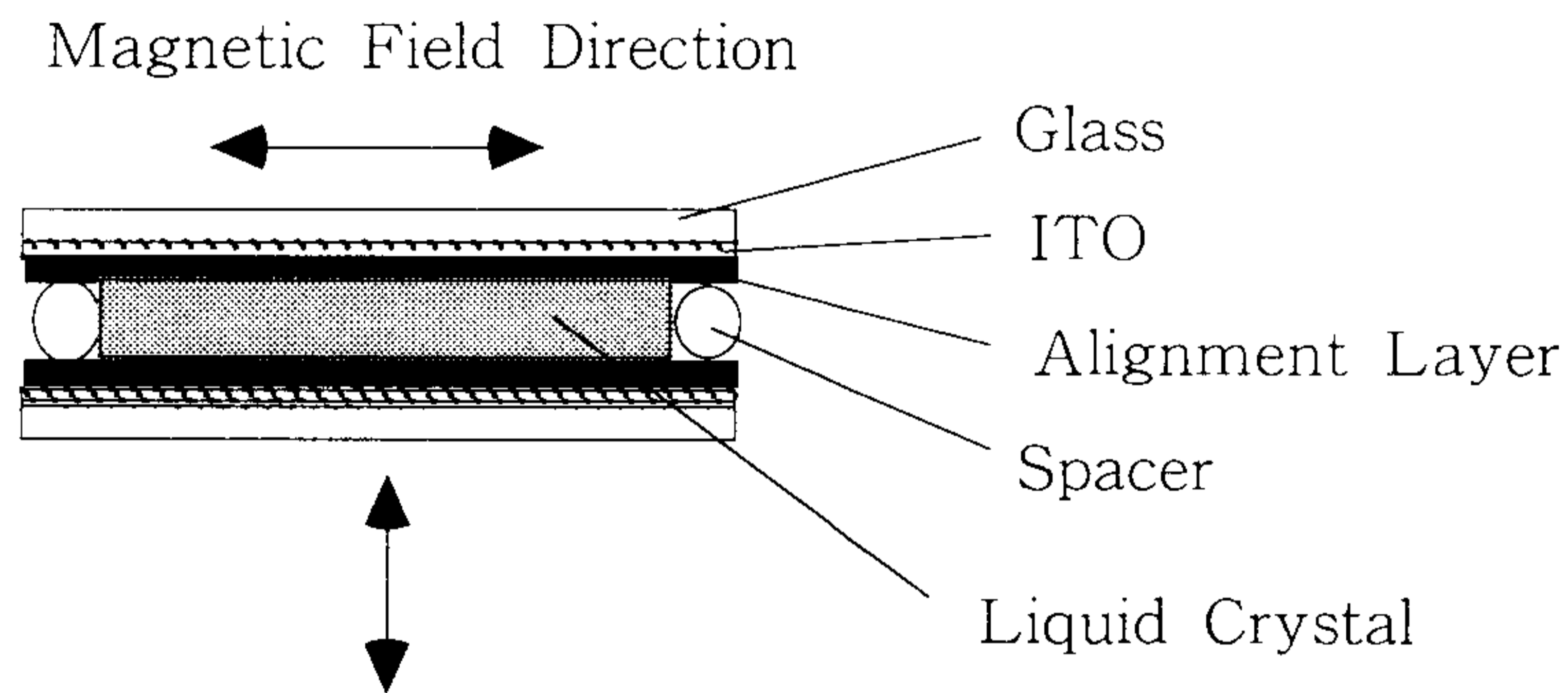


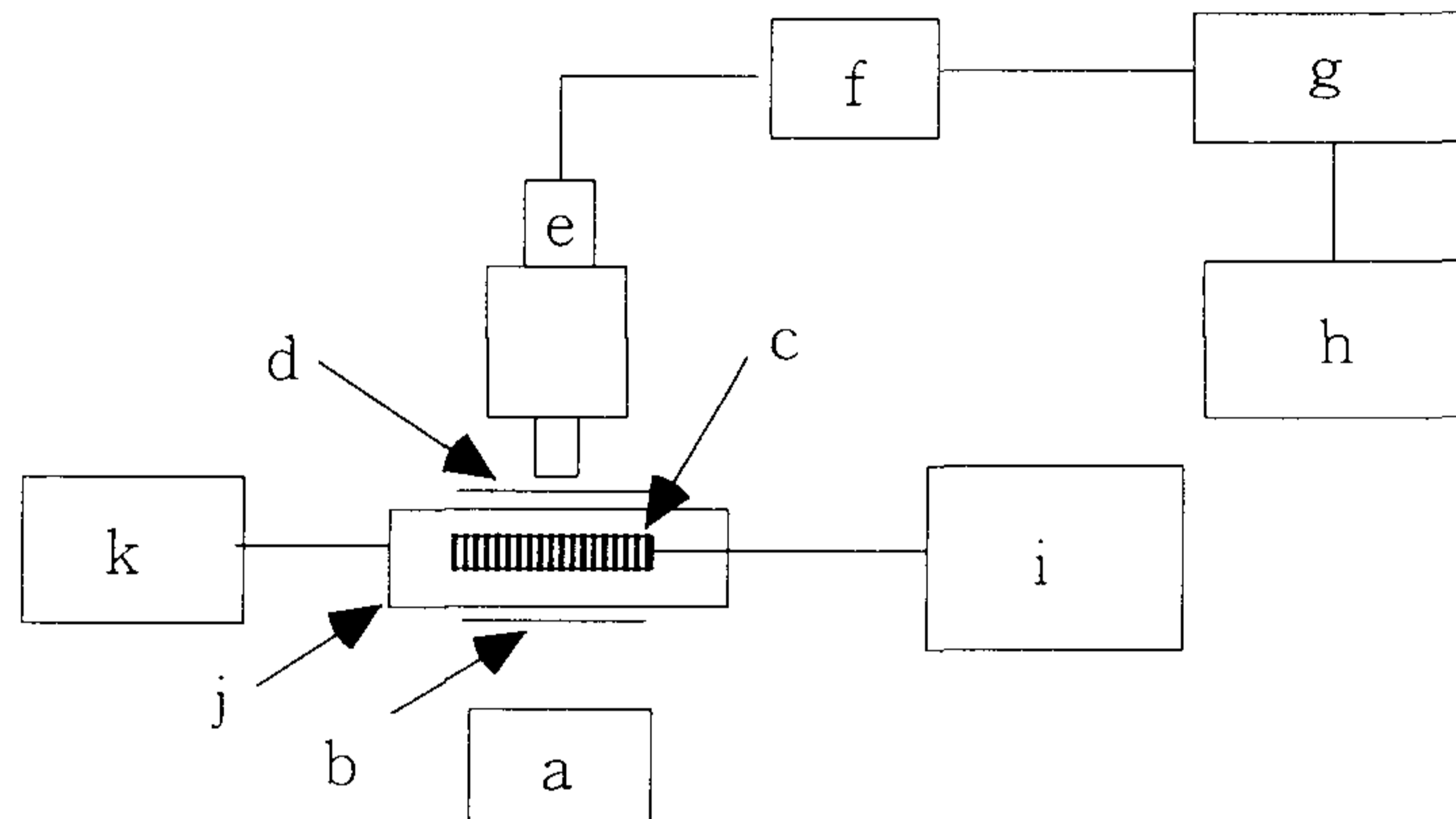
그림 2-2. TN-LCD 셀의 구성도

모든 제조조건은 동일하나 액정배향막으로서 마찰처리된 폴리이미드막(SE3140, Nissan Chemical Industry)을 사용한 TN-LCD셀 역시 제조하여 그 특성을 자기장 처리법에 의한 배향막을 사용한 결과와 비교하였다.

2-3. 전기광학적 특성의 분석

제조된 TN-LCD셀을 다크모드(dark mode)로 작동하도록 편광방향이 서로 평행인 두 편광판 사이에 위치시킨 후 전기광학적 특성을 측정하였으며 측정장치의 구성은 그림 2-3과 같다. 측정장치의 기본적인 구성은 편광현미경을 이용하며 Quartz-Halogen 램프를 광원으로 사용한다. 이 경우 광원에 인가되는 전압은 흔들림이 없는 10V의 직류전원을 사용하여 광원에 의한 noise를 최소화 하였다.

전기장의 피크-투-피크 전압(peak-to-peak voltage, V_{pp})을 증가시키면서 100Hz의 직각파를 셀의 양단에 인가할 때 TN-LCD셀의 상대광투과도 변화를 측정하였다. 투과광량을 photo diode를 사용하여 감지하고 amplifier를 통하여 증폭시킨 뒤, digital storage oscilloscope상에 인가전압의 파형과 함께 기록하고 컴퓨터로 전송하여 전기광학적 응답특성 및 응답시간들을 측정하고 각 시료들간의 차이점에 대해 비교분석하였다.



a: light source, b: polarizer, c: sample,
 d: analyzer, e: photo diode, f: amplifier,
 g: digital storage oscilloscope, h: computer,
 i: function generator j: heating stage
 k: temperature controller

그림 2-3. TN-LCD cell의 전기광학적 특성 측정장치

제 3 장 결과 및 고찰

3-1. 인가전압과 투광도

PVFM/E63의 계면을 자기장처리하여 얻어진 배향막을 사용한 5.6mm E63 TN-LCD셀에 100Hz의 직각파를 인가할 때 V_{pp} 의 증가에 따르는 상대투광도의 변화는 그림 3-1과 같다.

자기장처리시 80°C에서 5분간 가열하였다가 5°C/min로 냉각시켜 형성된 배향막을 사용한 TN-LCD셀(시료명 PVFM080)의 경우, 인가전압의 증가에 따르는 상대투광도의 증가는 마찰 polyimide배향막을 사용한 비교시료와 가장 유사한 거동을 보였다. Threshold 전압상에서는 약 1V가 낮았으나 포화투광도를 나타내는 전압은 약 9V로 서로 같았는데, 이는 각 온도에서 가열-냉각되어 제조된 배향막시료들 중 PVFM080의 경우가 비교시료와 가장 근접한 고분자/액정간 interaction 강도를 갖는다는 것을 의미한다. 그러나 PVFM100과 PVFM120의 경우는 비교시료에 비해 threshold 전압이 약 3V, 포화투광도를 나타내는 전압이 약 4V가량 낮아 고분자/액정간의 interaction이 상대적으로 작은 것으로 보인다.

따라서 자기장내에서 고분자/액정의 계면을 처리하는 계면이 방화법에 있어서, 가열온도는 매우 중요한 변수가 된다는 것을 알 수 있으며 가장 적절한 가열온도의 선택을 위해서는 neamatic 액정성을 나타내는 온도범위, 고분자의 유리전이온도, 그리고 고분자와 액정의 상호 친화도(compatibility)등이 보다 상세히 고려되어야 할 것으로 생각된다.

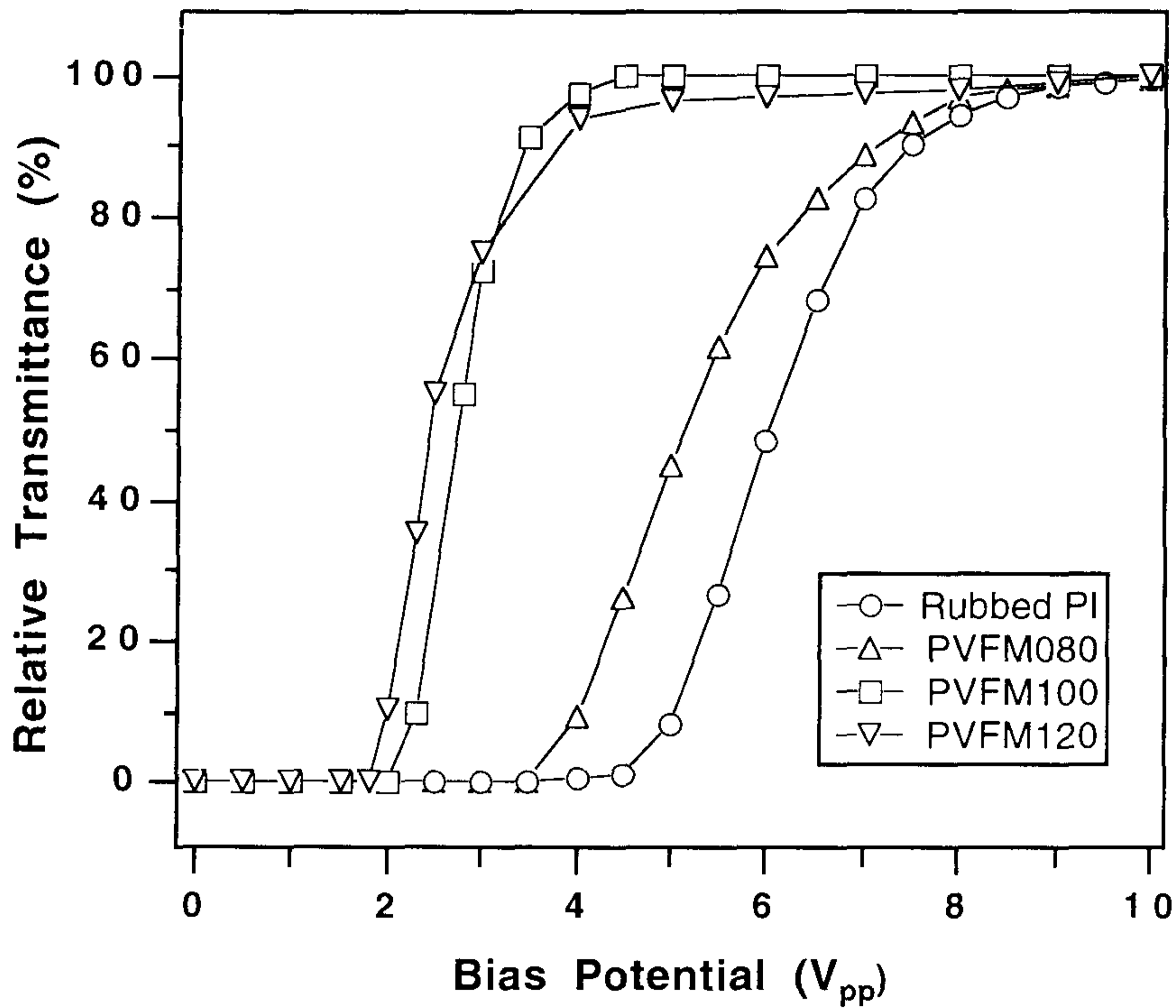
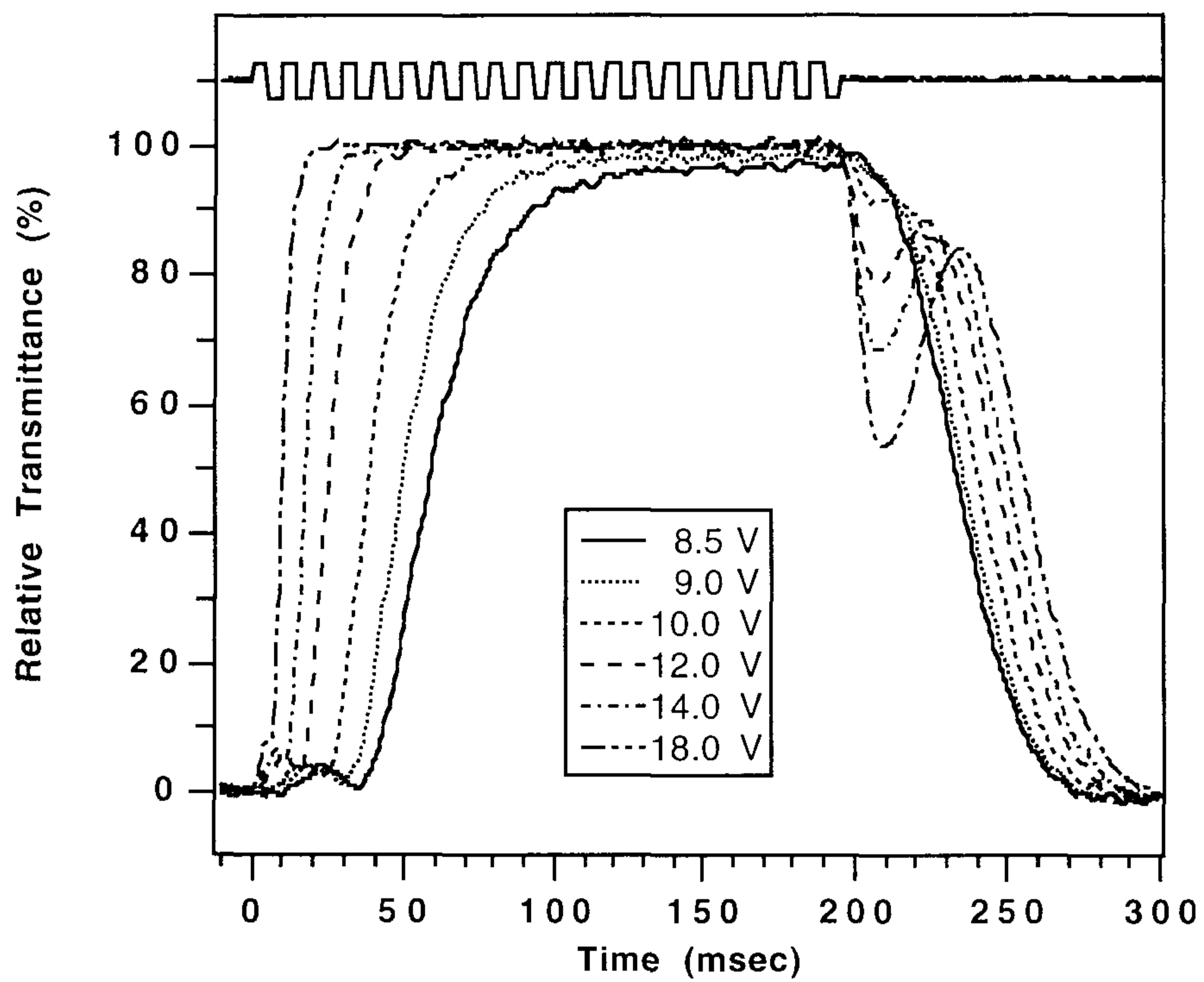


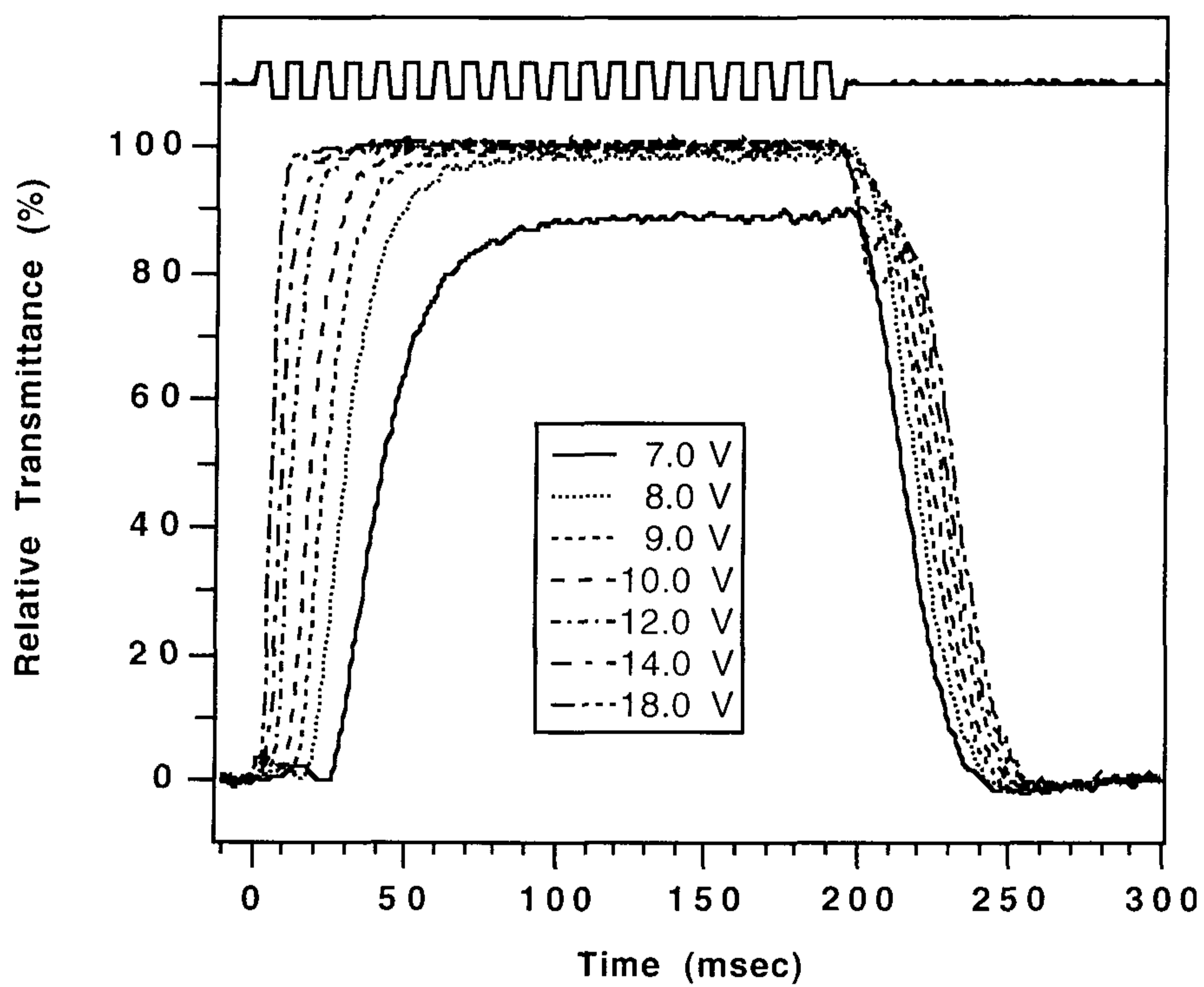
그림 3-1. 100Hz의 직각파형 교류를 TN-LCD셀의 양단에 인가할 때 인가전압에 따르는 상대투광도의 변화. 시료명칭의 숫자는 자기장처리시의 가열온도를 나타냄.

3-2. 전기광학적 응답특성 및 응답속도

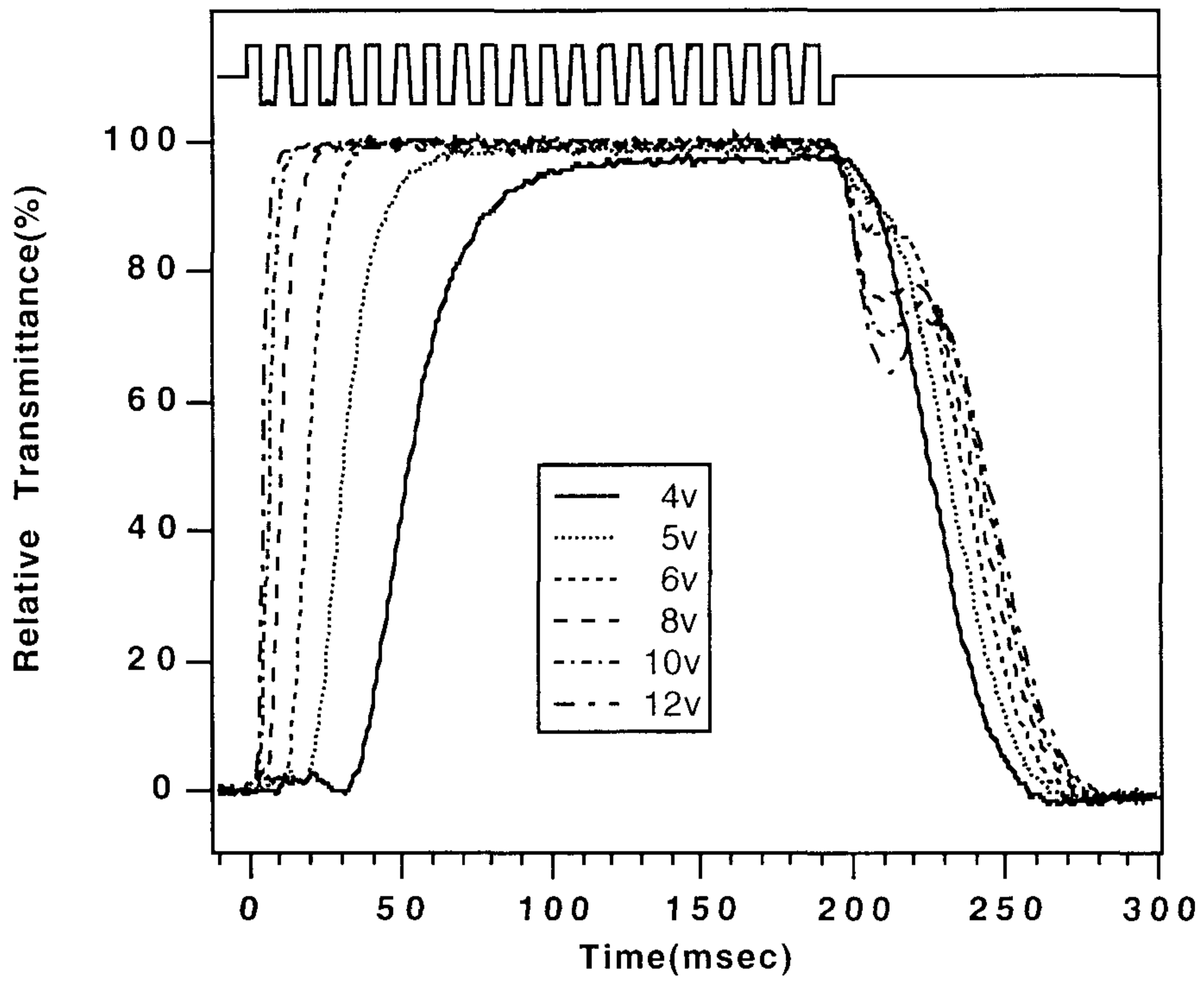
인가전압을 달리하면서 기록한 각 시료들에 대한 전기광학 응답곡선은 그림 3-2와 같다. 각 응답곡선을 살펴보면 비교시료와 PVFM080의 경우는 약 9V에서, PVFM100과 PVFM120의 경우는 약 4V에서 전기장의 스위칭에 의한 정상 on-off거동이 시작



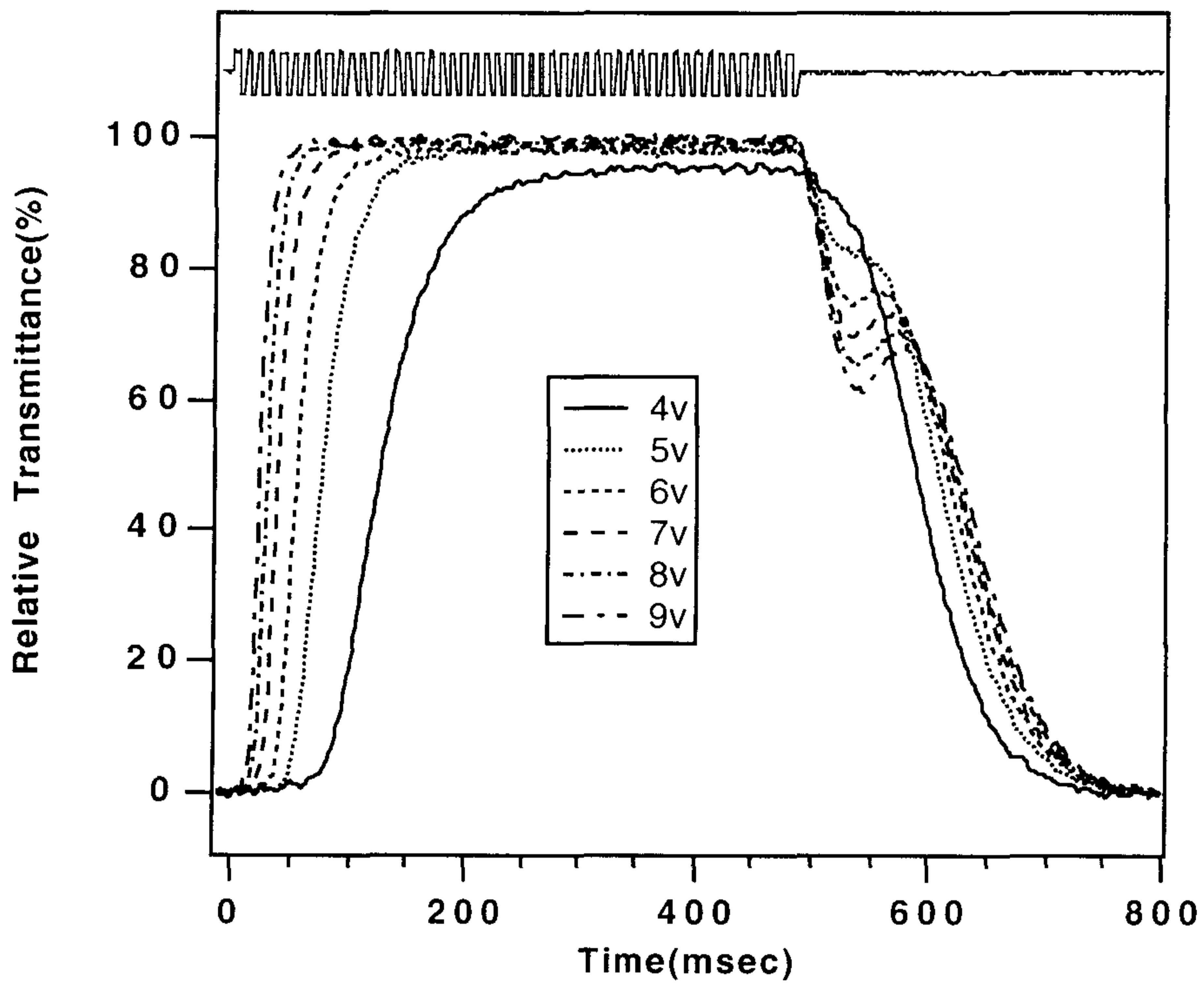
(a) Rubbed Polyimide



(b) PVFM080



(c) PVFM100



(d) PVFM120

그림 3-2. 각 TN-LCD 셀의 전기광학적 응답곡선.. 시료명칭의 숫자는 자기장처리시의 가열온도를 나타냄.

되는 것을 알 수 있다. 모든 경우에 있어서, 인가전압이 높을 때에는 전기장이 제거된 후 투광도가 0으로 직접 감소하지 않고 약간 감소한 후 오히려 증가하였다가 0으로 다시 감소하는 ‘bounce’ 현상이 관찰된다. 이 ‘bounce’현상은 계면 부근에서 급속히 재배향하는 액정분자들에 의해 야기된 back-flow에 의한 것으로 알려져 있는데, 인가전압이 높을수록, 또 액정과 배향막사이의 anchoring strength가 클수록 그 크기가 크고 switch-off 시점에서부터 멀게 나타나는 경향이 있으므로[10~13], 그림 3-2(a)에서 두드러지게 관찰되는 ‘bounce’는 앞서 전압-투광도곡선의 해석에서 언급한 바와 같이 rubbed PI의 경우가 가장 큰 액정/고분자 interaction을 가지기 때문인 것으로 보여진다.

또한, 각 시료들의 응답곡선에서 나타나는 공통점 중 하나는 switch-on시간이 짧은 경우 switch-off시간이 길어진다는 사실인데, 인가전압이 높을수록 액정이 전기장에 따라 배향하는 속도는 빠르지만 switch-on상태에서는 상대적으로 큰 elastic energy를 보유하고 있게 되므로 switch-off시 더 빠른 속도로 배향막의 preferred direction을 따라 재배향하게 되고, 따라서 더 큰 back-flow효과에 의해 bounce 역시 커지게 되므로 switch-off시의 재배향속도는 더 느려지게 된다.

각각의 응답곡선에서 그림 3-3과 같이 전기장을 인가한 후 10%의 상대투광도를 나타낼 때 까지 소요되는 시간을 on-time delay(t_d), 이후 90%의 상대투광도를 보이는 데 걸리는 시간을 rise-time(t_r), t_d+t_r 을 on-time(t_{on}), 그리고 전기장을 끈 후에 10%의 상대투광도로 떨어질 때 까지 소요되는 시간을 off-time(t_{off})라고 정의하며, 총응답시간(total response time), t_{tot} 는

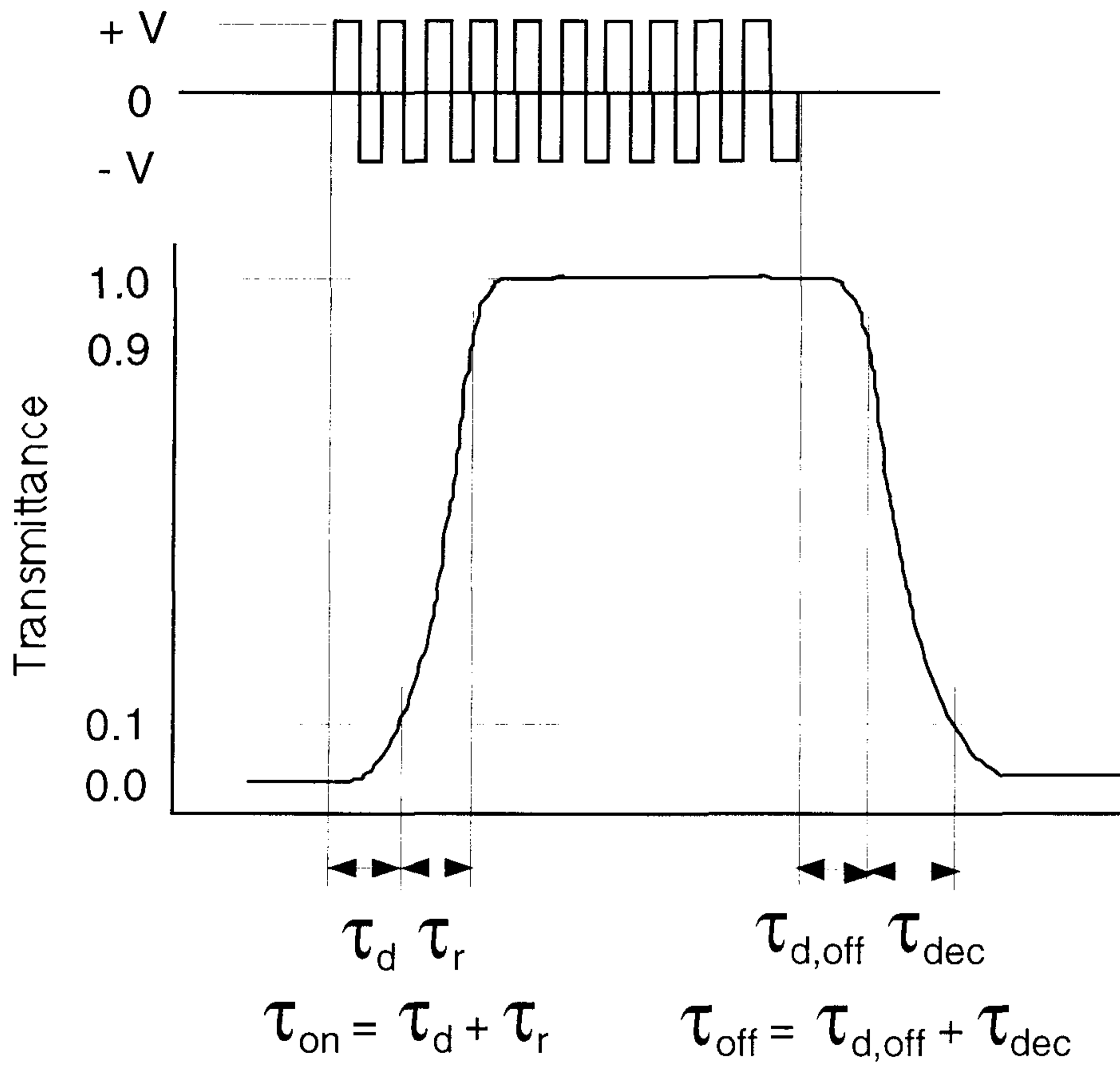


그림 3-3. LCD 셀의 동작에 있어서 각종 응답속도의 정의.

$t_{on}+t_{off}$ 로서 LCD cell의 응답속도를 나타내는 지표로 사용될 수 있다. 그림 3-2로부터 각 시료에 대해 이상의 전기광학적 응답 속도들을 계산하여 요약하면 표 3-1과 같다.

모든 시료에 있어서 인가전압이 증가하면 t_{on} 이 감소하며 t_{off} 가 길어지지만 t_{on} 의 감소폭이 t_{off} 의 증가폭보다 크므로 결국 t_{tot} 는 감소하게 된다. 또, t_{on} 에 미치는 t_d 와 t_r 의 영향은 거의 대등한 것으로 나타났다.

그리고, 표 3-1에서 PVFM080과 PVFM100의 총응답시간이 비교시료인 rubbed PI를 사용한 비교시료보다도 빠르다는 것을 알 수 있었다. 이에 대한 정확한 이유는 아직 설명할 수 없으나 마찰된 폴리이미드/액정 계면의 경우가 자기장에 의해 생성된 계면보다 액정과 배향막 사이의 interaction이 더 강하기 때문인 것으로 추측된다. PVFM080과 PVFM100의 총응답시간이 모두 비교시료인 PI보다 작으며 서로 큰 차이가 나지 않으나, 앞서 살펴본 인가전압-상대투광도 거동에서 PVFM100의 threshold voltage는 PVFM80보다 약 2V, 포화상대투광도를 나타내는 전압은 약 4V 낮았다. 이와같은 현상은 PVFM100의 배향막상에서 액정분자의 anchoring이 PVFM080의 경우보다 약하기 때문인 것으로 생각되며 따라서 낮은 인가전압에서 전기장에 배향한다. 같은 인가전압하에서도 PVFM100의 경우 액정분자들이 전기장에 훨씬 빨리 배향하며 액정과 배향막사이의 작은 interaction (약한 anchoring)으로 인해 t_{off} 가 길어지더라도 그 증가폭이 t_{on} 의 감소폭에 미치지 못하므로 결국 PVFM100의 t_{tot} 이 더 작다.

표 3-1. PVFM/E63의 계면을 자기장처리하여 얻어진 배향막 및 마찰폴리이미드 배향막을 사용한 5.6 μ m-E63 TN-LCD셀에 100Hz의 직각파를 인가할 때 얻어지는 각 전기광학적 응답속도(msec).

V_{pp}	Specimen	t_d	t_r	t_{on}	t_{off}	t_{tot}
5	rubbed PI	-	-	-	-	-
	PVFM080	46	64	110	24	134
	PVFM100	23	22	45	55	100
	PVFM120	59	55	114	178	292
7	rubbed PI	48	82	130	52	182
	PVFM080	28	35	63	36	99
	PVFM100	11	14	25	63	88
	PVFM120	30	28	58	194	252
9	rubbed PI	37	36	73	63	136
	PVFM080	16	22	38	42	80
	PVFM100	7	8	15	68	83
	PVFM120	19	16	35	202	237

주) Specimen code의 숫자는 자기장처리시의 가열온도를 나타냄.

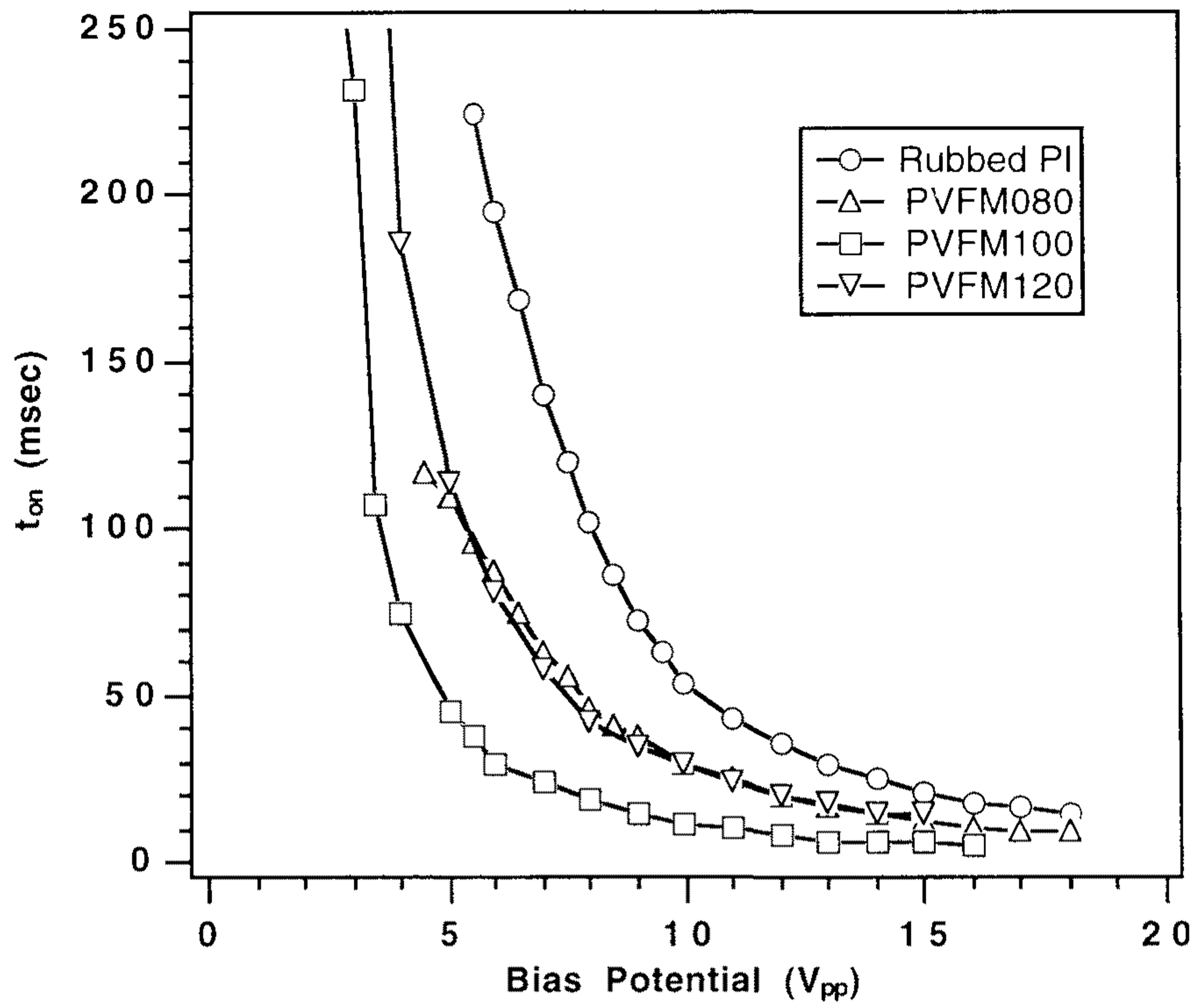
이와같이 PVFM080의 경우가 PVFM100의 경우보다 액정과 배향막사이의 interaction 즉, 액정분자의 anchoring strength가 큰 것으로 나타난데 대한 설명은 다음과 같다. PVFM080은 배향막 형성시 시료를 자기장하에서 80°C로 가열하여 5분간 방치하였다가 5°C/min의 속도로 냉각한 경우로서, 사용된 액정인 E63의 등방화온도는 87.5°C이기때문에 80°C에서는 자기장에 의해 배향된 nematic 액정상을 형성하고 있으며 이 상태에서 5분간 PVFM의 표면과 접촉함으로써 계면의 이방화가 효과적으로 이루어질 수 있었던 것으로 판단된다. PVFM의 유리전이온도가 약 108°C로서 가열온도 80°C보다는 상당히 높지만 무정형의 고분자인 PVFM과 액정과의 계면에서는 액정분자가 상당량 침투하여 들어갈 수 있으므로 그 계면부근에서의 유리전이온도는 훨씬 더 낮으리라 예상된다. 반면 PVFM100의 경우는 자기장하에서 100°C로 가열하였을 때, 등방성 액체상을 형성하므로 유동성이 매우 커서 가해진 자기장에 의해 배향하지 않는다. 다만, 5°C/min의 속도로 냉각할 때 E63의 등방화온도(87.5°C)이하에서 액정이 nematic 상으로 변하며 이 때부터 PVFM과 E63사이의 계면을 이방화시킬 수 있는 작용이 시작되었을 것으로 추측된다. 그러나, 액정이 자기장에 의해 배향된 상태에서 PVFM의 표면과 접촉한 시간이 PVFM080의 경우보다 현저히 짧으므로 그 계면에는 약한 메모리효과 만이 남게된다.

임시셀을 120°C로 가열한 경우(PVFM120)는 액정의 등방화온도는 물론, PVFM의 유리전이온도도 넘어서게 되므로 액정분자들과 고분자쇄들 모두의 mobility가 매우 높아지게 된다. 따라서

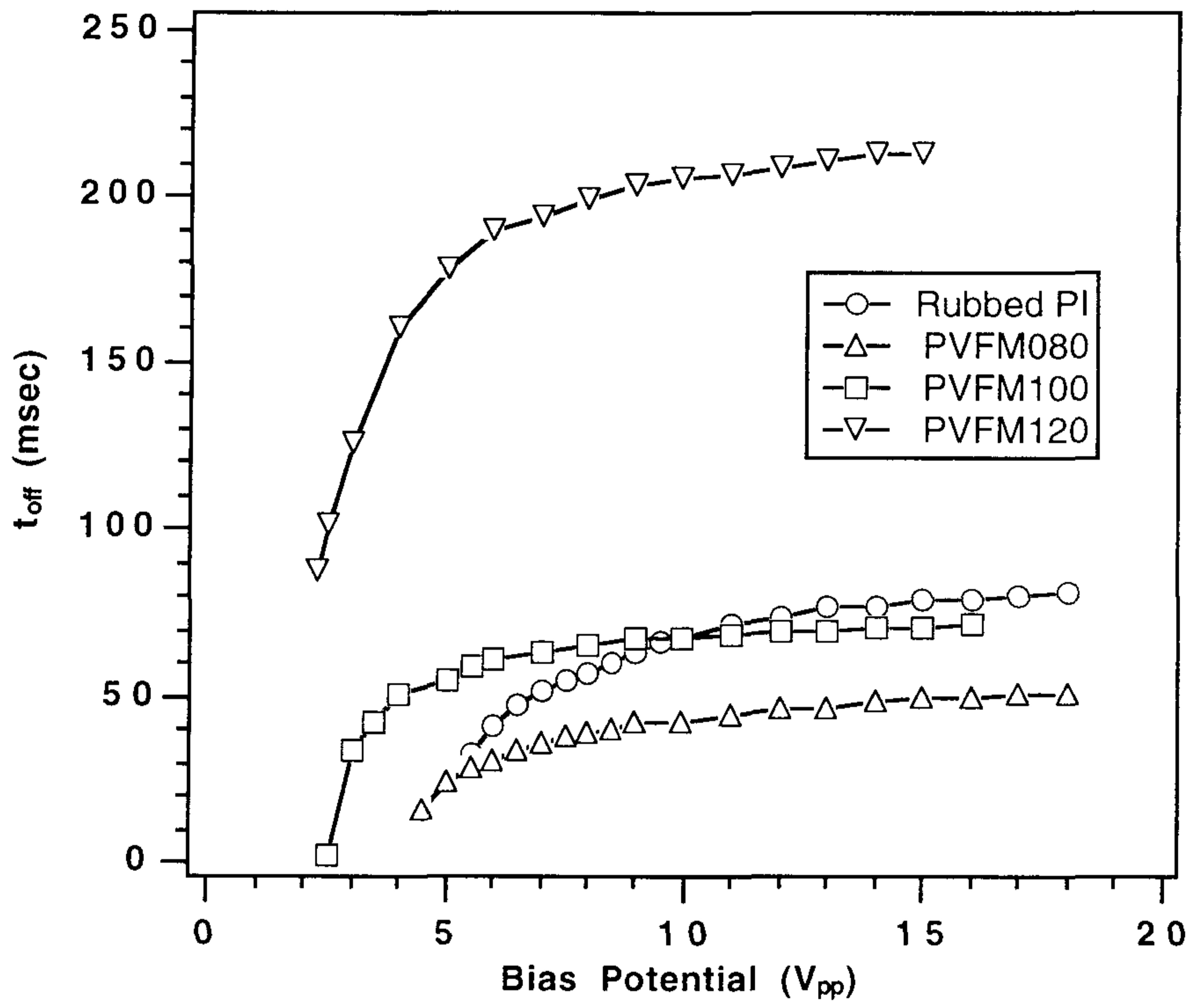
PVFM층은 많은 양의 액정분자들을 흡수하여 액정과 단일상을 형성하였을 가능성이 높으며 이 때에는 액정분자들도 자기장에 의해 배향하지 못한다. 이러한 단일상은 냉각시 다시 상분리하여 새로운 고분자분산형액정(polymer-dispersed liquid crystal, PDLC)의 구조로 변화하며, 액정의 등방화온도 이하에서는 자기장에 의한 배향의 memory효과가 부여될 것으로 예측되나, PVFM층의 두께가 약 3,300 Å으로 매우 얇아 가시광선을 산란시킬 정도의 액정방울(LC droplet)들을 내부에 형성시키지는 못할 것이다. 다만, PVFM층과 액정층사이에는 복잡한 계면구조가 형성되며 그 계면의 두께 또한 타 시료의 경우보다 두꺼울 것이나 액정층과의 경계는 불명확할 것으로 추측된다.

그러나, PVFM120의 경우에도 PVFM과 액정의 계면에 어느 정도의 interaction이 생성되므로 TN-LCD셀로서의 작동이 가능하였다. 그림 3-3에서와 같이 t_{on} 은 PVFM080과 비슷하였으나, t_{off} 의 경우는 마찰 폴리이미드배향막으로 제작된 비교시료를 포함한 모든 타시료에 비해 길게 나타났다. 이는 PVFM120의 복잡한 계면구조를 반영하는 결과로서 앞으로도 지속적인 연구가 필요할 것으로 생각된다.

본 연구에서는 자기장처리시 액정/고분자 계면의 가열온도로서 액정과 고분자의 상혼합온도(Phase Mixing Temperature 즉, 2상 상태에서 단일상 상태로 변화하는 온도, Upper Critical Solution Temperature 또는 UCST라고도 함)이하를 사용하는 것이 유리한 것으로 판명되었다. 상혼합온도 이상으로 액정/고분자 계면이 가열되면 액정과 고분자막이 단일상을 이루게 되고 상



(a) t_{on} vs V_{pp}



(a) t_{off} vs V_{pp}

그림 3-3. 인가전압에 따르는 각 TN-LCD 셀의 t_{on} 과 t_{off} 의 변화

온으로 냉각시킬 때 상분리되어 액정배향막이 투명성을 잃게 될 가능성이 있으며, 복잡한 계면구조의 형성으로 인하여 그로부터 제조된 TN-LCD셀의 전기광학적 거동의 해석이 매우 어려워질 뿐만 아니라 총응답시간도 현저히 길어지는 불리한 결과가 나타난다. 가열온도는 액정의 등방화온도보다 높아도 무관하지만 고분자막의 유리전이온도보다 50°C이상 낮으면 액정의 배향에 의해 계면이 잘 이방화될 수 없다. 실제 60°C에서 가열-냉각하여 얻어진 배향막을 가지고는 결함없는 TN-LCD셀을 제조할 수 없었다.

제 4 장 결 론

고분자막과 액정이 접촉하고 있는 임시셀을 자기장하에서 일정온도로 가열한 뒤 5분간 방치하였다가 5°C/min의 속도로 상온부근까지 냉각시킨 후 자기장 밖으로 꺼내면, 고분자막은 자기장이 가해졌던 방향으로 액정을 배향시킬 수 있는 능력을 갖게 되었다. 임시셀을 설정온도에서 가열 및/또는 냉각할 때, 액정분자들은 nematic 액정상을 이루며 자기장의 영향으로 자기장과 평행한 방향으로 배향되고, 이 때 고분자막과의 계면에 영향을 주어 액정을 배향하는 기능이 생성한다. 이 방법은, 임시셀을 자기장하에서 처리할 때 사용하는 전자석내 공간의 크기에 따라 수십 또는 수백장을 동시에 처리할 수 있으므로 액정배향막의 대량생산을 가능하게 한다. 이와 같은 공정에 의해 형성된 배향막으로 LCD를 제조하였고, 전기장의 스위칭에 따라 액정분자들이 전기장에 평행

하게 배향했다가 원래 자기장의 인가방향으로 재배향되는 거동을 지속적으로 반복시킬 수 있었다.

본 연구에서는 자기장을 이용하여 매우 간단한 공정에 의해 액정배향막을 대량으로 제조할 수 있는 새로운 방법에 관한 기초연구결과를 제시하였다. 우수한 액정배향성능 또한 얻을 수 있어서 최종 제작된 디스플레이 셀의 전기광학적 응답성능도 기존의 마찰 폴리이미트 배향막을 사용한 경우에 필적할 만한 수준이 되는 것으로 생각된다. 지속적인 연구를 통하여 자기장하에 놓여진 액정과 고분자막의 계면에서 일어나는 현상을 보다 명확히 이해하고, 제조된 액정배향막의 장기적 안정성, 보다 적합한 고분자막재료 및 액정의 선택, 최적의 자기장 처리조건등 성능향상에 관하여 노력을 계속한다면 자기장에 의한 계면이방화법은 실제 LCD의 제조공정에 응용할 수 있는 새로운 액정배향막 제조방법이 될 수 있을 것으로 판단된다.

참고문헌

1. Data Sheet for Nissan Alignment Coatings for LCDs-SUNEVER Series.
2. J. L. Janning, *Appl. Phys. Lett.*, **21**, 173 (1972).
3. 대한민국 공개특허 제 95-00932호.
4. 일본공개특허 제 05-034699호.
5. 일본공개특허 제 01-113728호.
6. 일본공개특허 제 04-350822호.
7. 일본공개특허 제 05-080340호.
8. 일본공개특허 제 06-313886호.
9. 일본공개특허 제 02-043517호.
10. C. J. Gerritsma, C. Z. van Doorn, and P. van Zanten, *Phys. Lett.*, **A48**, 263 (1974).
11. F. Nakano, H. Kawakami, H. Morishita, and M. Sato., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **19**, 659 (1980).
12. C. Z. van Doorn, *J. Appl. Phys.*, **46**, 3738 (1975).
13. D. W. Berreman, *J. Appl. Phys.*, **46**, 3746 (1975).

제 11 부

전도성 폴리아닐린의 산소투과현상 (Ⅱ)

Part 11

Oxygen Transport through Conductive Polyaniline (Ⅱ)

책임자 : 강 용 수

여 백

목 차

제1장 서론	353
1.1 폴리아닐린	353
1.2 고분자 기체 분리막	356
1.3 폴리아닐린 분리막의 기체 투과도	359
제2장 실험	360
2.1 시약	361
2.2 기기	361
2.3 막 제조	362
2.4 X-ray Diffractometry	367
2.5 EPR 실험	367
2.6 UV-VIS 실험	369
2.7 전기 전도도 측정	369
제3장 결과 및 논의	369
3.1 기체 분리막으로서의 폴리아닐린	369
3.2 폴라론과 산소간 상호작용	375
3.3 PANI와 산소의 상호작용 메카니즘	383
제4장 결론	392
참고 문헌	393
Appendix	395

여 백

제 1장 서론

1.1 폴리아닐린

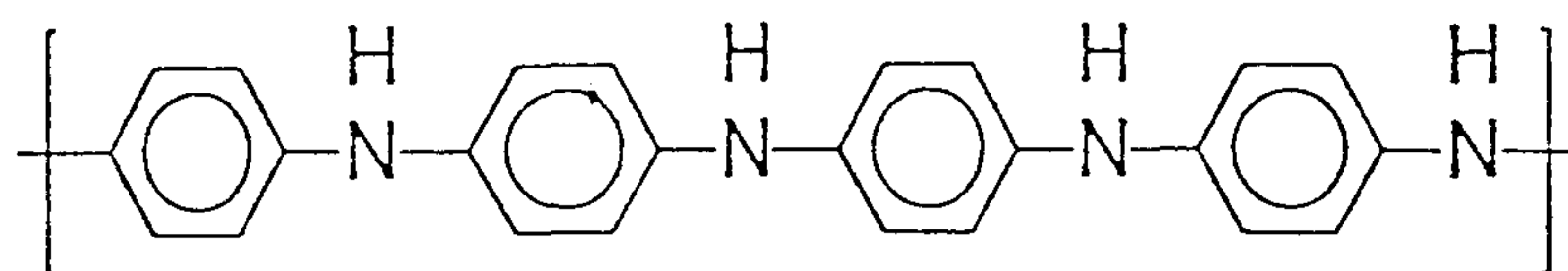
전기전도성 고분자는 전기 전도성을 갖는 새로운 성질 때문에 전자 재료로서의 응용에 대한 가능성으로 인해 많은 관심을 끌어들였다. 전기 전도성을 갖는 고분자의 대표적인 예로는 폴리아세틸렌 (PA), 폴리피롤 (PPy), 그리고 폴리아닐린 (PANI) 등이 있다. 이 물질들의 특징은 고분자 사슬을 따라 conjugated π -system을 가지고 있다는 점이며, doping되었을 때 이 conjugated π -system으로 인해 전기 전도성을 띠게 된다. 이러한 π -conjugated 전도성 고분자 중에서 폴리아닐린은 화학적으로 비교적 안정하기 때문에 특히 많은 관심을 끌어들였다.

폴리아닐린은 산성 매질속에서 적당한 산화제를 가하여 oxidative polymerization을 통해 얻을 수 있으며 산화상태에 따라 Figure 1에 나타난 것과 같은 몇가지 분자구조를 갖게 된다[1,2].

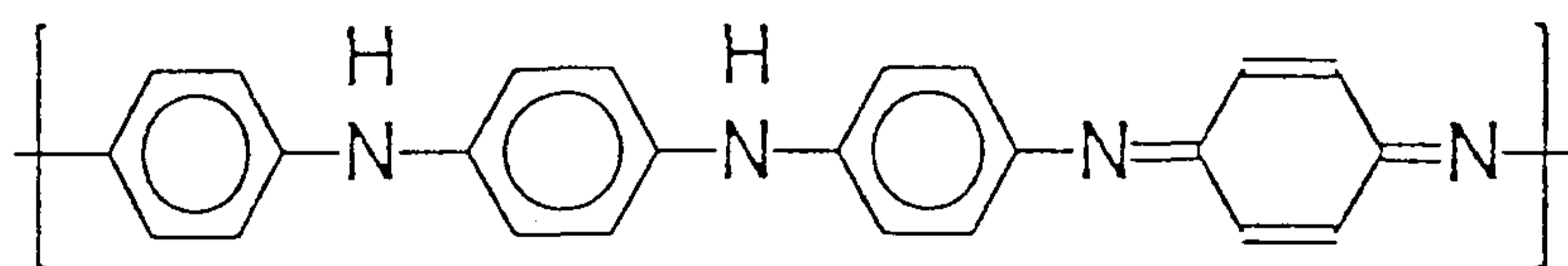
폴리아닐린을 양성자성 산으로 doping하면 Figure 2의 과정을 거쳐 폴라론 (홀전자 양이온) 격자를 형성하게 된다[3]. 산의 음이온과 폴리아닐린의 질소원자의 몰비로 표현되는 doping level은 dopant 농도의 함수로 주어진다. 폴라론은 자유 홀전자이므로 전자 상자기 공명 분광법 (EPR spectroscopy) 으로 관찰할 수 있다.

폴리아닐린의 중요한 성질 중 하나인 유기 용매 NMP (N-methylpyrrolidinone)에 대한 용해도는 폴리아닐린을 필름이나 섬유 또는 다른 고분자와의 복합물질로 제조할 수 있도록 하였으며 이것으로 인해 폴리아닐린의 응용 범위는 크게 확장되었다[4].

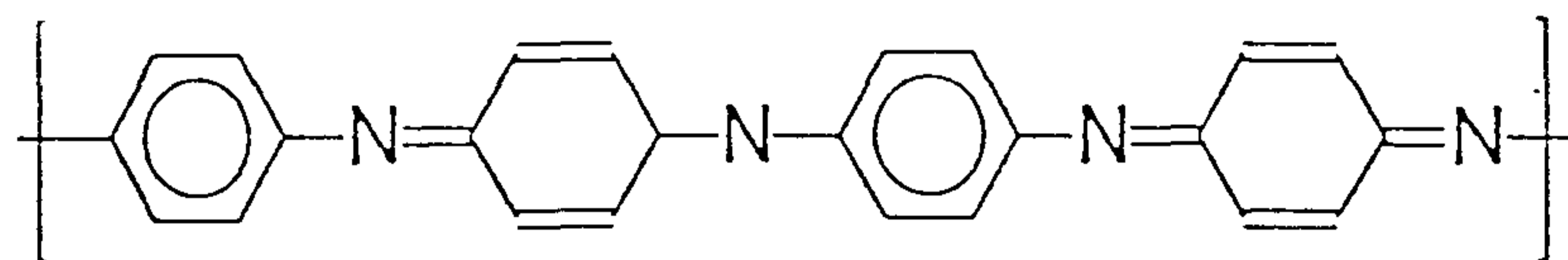
최근에 발표된 폴리아닐린의 여러 성질중 흥미있는 것은 이것이 기체 분리용 고분자 물질로 사용될 수 있다는 사실이다. 이 사실은 Anderson 등에 의해 최초로 보고되었으며 doping level에 따라 각각 다른 기체 투과도를 얻을 수 있었다[5]. 특히 적당한 doping level에서는 산소/질소의 선택도가 30에 달하며 이것은 지금까지 밝혀진 어떤



Leucoemeraldine



Emeraldine



Pernigraniline

Figure 1. Polyaniline of Three Oxidation States

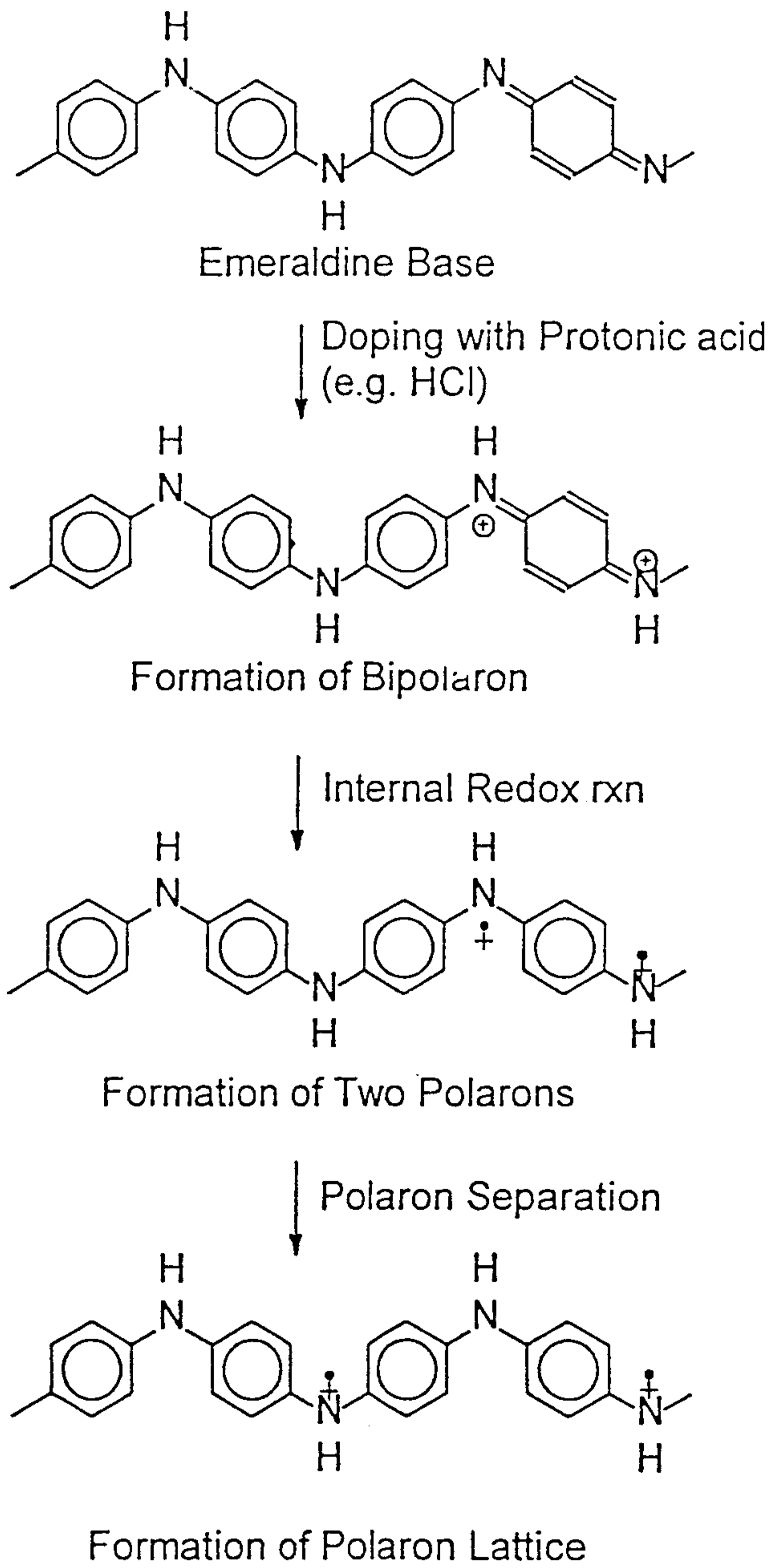


Figure 2. Doping mechanism of PANI

고분자 분리막 소재의 것보다도 높은 값이다. 그들의 제안에 의하면 기체가 폴리아닐린을 투과하는 것은 폴리아닐린 사슬간의 channel에 의한 것이며 이 channel의 크기가 투과도를 결정하는 인자라고 한다. 예를 들어 폴리아닐린의 doping level을 증가시키면 channel의 많은 부분이 dopant의 음이온으로 채워지며 투과도는 감소한다. 또한 dedoping 되면 channel로부터 dopant 음이온이 제거되어 투과도는 다시 증가한다. 따라서 적당한 농도의 dopant로 다시 doping하면 최적의 투과도를 얻을 수 있다.

1.2 고분자 기체 분리막

Mitchell에 의해 기체 분리막이 최초로 선보인 이후 수많은 물질과 분리막 제조 방법이 연구되었다. 최근들어 기체 분리막은 산소 부화, 수소 회수, 천연 가스, 공기 탈수, 탄화수소 처리등 많은 분야에 걸쳐 이용되고 있다.

분리막을 통해 투과되는 기체의 양은 투과도 P로 나타내며 이것은 몇 가지 실험적인 방법으로 구할수 있다. 이중 가장 널리 쓰이는 방법은 '일정 부피법'으로 실험 장치를 설치하는 것이 쉬우며 비교적 정확한 측정을 할 수 있다는 장점이 있다. 또한 투과물질의 확산계수와 용해도를 동시에 얻을 수 있는 장점이 있다. 이 방법에서는 기체를 분리막의 한쪽면(upstream)과 연결된 용기에 채워넣고 일정한 부피(V)를 갖는 반대면(downstream)에서 시간에 따른 압력의 증가를 기록한다. 전형적인 '일정 부피법'의 실험결과를 Figure 3에 나타내었다. 표준 압력과 온도(STP)에서 분리막을 투과한 기체의 물질량은 다음과 같이 나타낸다.

$$\Delta P = \Delta p V T_0 / 760 (T_0 + T) \quad (1)$$

여기서 Δp 는 downstream의 압력변화, T_0 는 273.15K 그리고 T는 실험

온도(°C)이다. 기체투과는 다음과 같이 표현된다.

$$P = \Delta Q L / \Delta t A P_0 \quad (2)$$

여기서 ΔQ 는 정상상태에서 시간 Δt 동안 투과한 기체의 표준 압력과 온도(STP)에서의 물질량, L 은 분리막의 두께, A 는 분리막의 유효 면적 그리고 p_0 는 upstream 의 압력이다.

투과도를 나타내는데 가장 많이 쓰이는 단위는 Barrer $[(10^{-10} \text{cm}^3(\text{STP})\text{cm} / (\text{cm}^2 \text{sec cmHg}))]$ 이다. 정상상태의 직선부분을 연장한 선이 시간축과 만나는 교점을 time lag θ 라고 한다. Fick의 법칙을 만족할 때 확산계수 D 와 용해도 S 는 각각 식(3)과 (4)로 나타낼 수 있다.

$$D = \frac{L^2}{6\theta} \quad (3)$$

$$S = \frac{P}{D} \quad (4)$$

두 종류의 기체를 분리할 때 이상적인 선택도는 다음과 같이 성분 A와 B에 대한 투과도의 비로서 나타낼 수 있다.

$$\alpha_{AB} = \frac{P_A}{P_B} \quad (5)$$

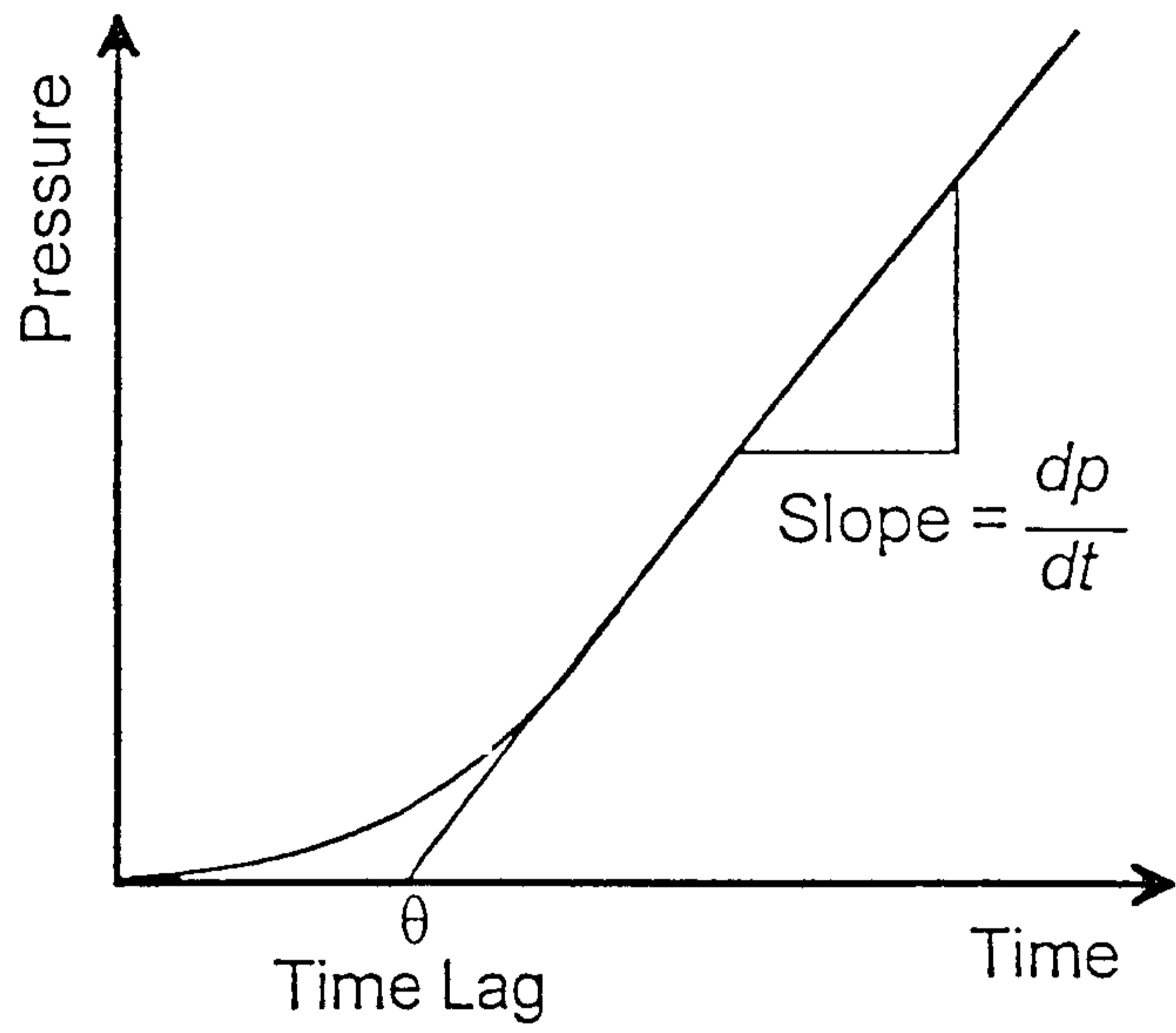


Figure 3. Typical permeation and time lag curve

1.3 폴리아닐린 분리막의 기체투과도

각기 다른 doping 레벨을 갖는 폴리아닐린 막에 대한 질소와 산소의 투과도 그리고 선택도를 표 1에 나타내었다. 비전도성 고분자 분리막에 비해 투과도는 낮지만 선택도는 대단히 높은 값을 보이고 있다. 본 연구에서 구한 폴리아닐린 분리막에 대한 투과도는 Anderson등[5]에 의한 것에 비교하여 약간 작은 값을 보이며 Martin등[14]에 의한 것과는 비슷하다. 이 차이는 막을 제조하는 조건이 다르기 때문이라고 생각된다. Anderson의 경우 NMP/THF의 공용매를 사용하였으며 THF의 끓는점이 낮은 관계로 용매를 제거하는 제막과정에서 빠른 속도로 용매가 증발되었을 것이다. 이로 인해 얻어진 막에는 많은 공동(pore)이 생성될 수 있다. 이 사실은 막의 밀도를 측정하여 확인할 수 있었다. Acetone에 의한 부피-대-질량 비를 이용한 방법으로부터 얻은 밀도는 1.272 g/mL (± 0.012)이며 이 값은 Anderson[5]에 의해 얻어진 1.244 g/mL에 비해 크다. 다시 말해 본 연구에서 사용된 막은 Anderson의 그것에 비해 고분자 매질내에 적은 자유부피 (free volume)를 가지며 이로 인해 감소된 투과도를 보이게 되는 것이다.

폴리아닐린의 as-cast 필름도 상당히 우수한 기체 분리 능력을 보이는데 그 선택도는 6.53에 달한다. 4M HCl로 doping된 폴리아닐린의 경우 산소나 질소 어느 기체에 대해서도 측정할 수 있을 정도의 투과도를 보이지 않는다. dedoping되면, 투과도가 감소하는 대신, 산소/질소의 선택도는 as-cast 폴리아닐린 필름 보다 증가한다. 폴리아닐린의 경우 특이한 점은 doping 레벨의 관점에서는 동일한 as-cast와 dedoped 막의 투과도가 다르다는 것이다. 이 사실은 두 경우간에 doping/dedoping과정에서 발생한 supermolecular structural difference가 있음을 의미한다. Dedoping한 후 폴리아닐린을 다시 doping하면 doping level이 증가함에 따라 투과도는 감소하고 선택도는 증가하는 특성을 보인다.

Table 1. Permeation Characteristics of Various Polyaniline Membranes.

	Gas	P	D	S	α
As-Cast	O ₂	1.24x10 ⁻¹	8.80x10 ⁻⁹	2.32x10 ⁻³	6.53
	N ₂	1.90x10 ⁻²	2.67x10 ⁻⁹	7.18x10 ⁻⁴	
4M Doped	O ₂	x	1.05x10 ⁻¹⁰	x	x
	N ₂	x	x	x	
Dedoped	O ₂	4.82x10 ⁻²	2.15x10 ⁻⁹	2.24x10 ⁻³	9.03
	N ₂	5.35x10 ⁻³	3.21x10 ⁻¹⁰	1.57x10 ⁻³	
0.0150M Redoped	O ₂	2.64x10 ⁻²	3.84x10 ⁻¹⁰	6.68x10 ⁻³	12.2
	N ₂	2.17x10 ⁻³	5.88x10 ⁻¹¹	3.37x10 ⁻³	
0.0175M Redoped	O ₂	1.27x10 ⁻²	2.61x10 ⁻¹⁰	6.48x10 ⁻³	x
	N ₂	x	x	x	
0.0200M Redoped	O ₂	8.13x10 ⁻³	1.42x10 ⁻¹⁰	7.20x10 ⁻³	x
	N ₂	x	x	x	

P(Permeability) in barrers : 1barrer = 1x10⁻¹⁰ cm³ (STP) cm /cm² cmHg sec

D(Diffusivity) in cm²/sec.

S(Solubility) in cm³ (STP)/cm³ cmHg.

d-spacing in Å

x : below detection limit.

투과도는 확산계수와 용해도의 곱으로 주어지므로 양쪽 모두에 이상적으로 영향을 받는다. 식 (3)과 (4)를 이용해 구한 확산계수와 용해도를 표 1에 나타내었다. 확산계수는 주로 intersegmental distance (d-spacing)과 chain flexibility에 의해 결정되는 속도론적 변수이며 용해도는 분리막과 투과종의 상호작용의 크기를 반영하는 열역학적 변수이다.

Doping에 의해 발생한 폴라론은 산소와 상호작용하는 주 화학종이며 용해도가 투과기체의 막에 대한 친화도에 의해 주로 결정되어진다는 것을 고려하면 폴리아닐린에 대한 산소의 용해도는 doping level에 따라 증가할 것으로 생각된다. 그러나 산소의 용해도는 doping level의 전체 영역에 대해 $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3\text{cmHg}$ 의 크기에 머무르는 반면 확산계수는 크게 변한다.

제 2 장 실험

2.1 시약

Aniline (extra pure grade)은 무색이 될때까지 감압증류하여 사용하였으며 ammonium persulfate ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, extra pure grade), NMP (N-methylpyrrolidinone, Aldrich), hydrochloric acid (HCl, Merck) 그리고 ammonium hydroxide (NaOH, Kanto Chemical)는 구입하여 정제하지 않고 사용하였다. 폴리아닐린의 합성이나 doping, dedoping에 사용한 물은 역삼투법으로 이온을 제거하여 사용하였다. 1,1-Diphenyl-2-picrylhydrazyl(DPPH, Aldrich)는 Aldrich사에서 구입한 benzene solvent로 재결정 하였다. 사용한 산소 기체는 99.999% 이상의 고순도 기체를 사용하였다.

2.2 기기

X-ray diffraction patterns 은 X-ray diffractometer(Rigaku

Geigerflex D/Max-B System)로 얻어졌다.

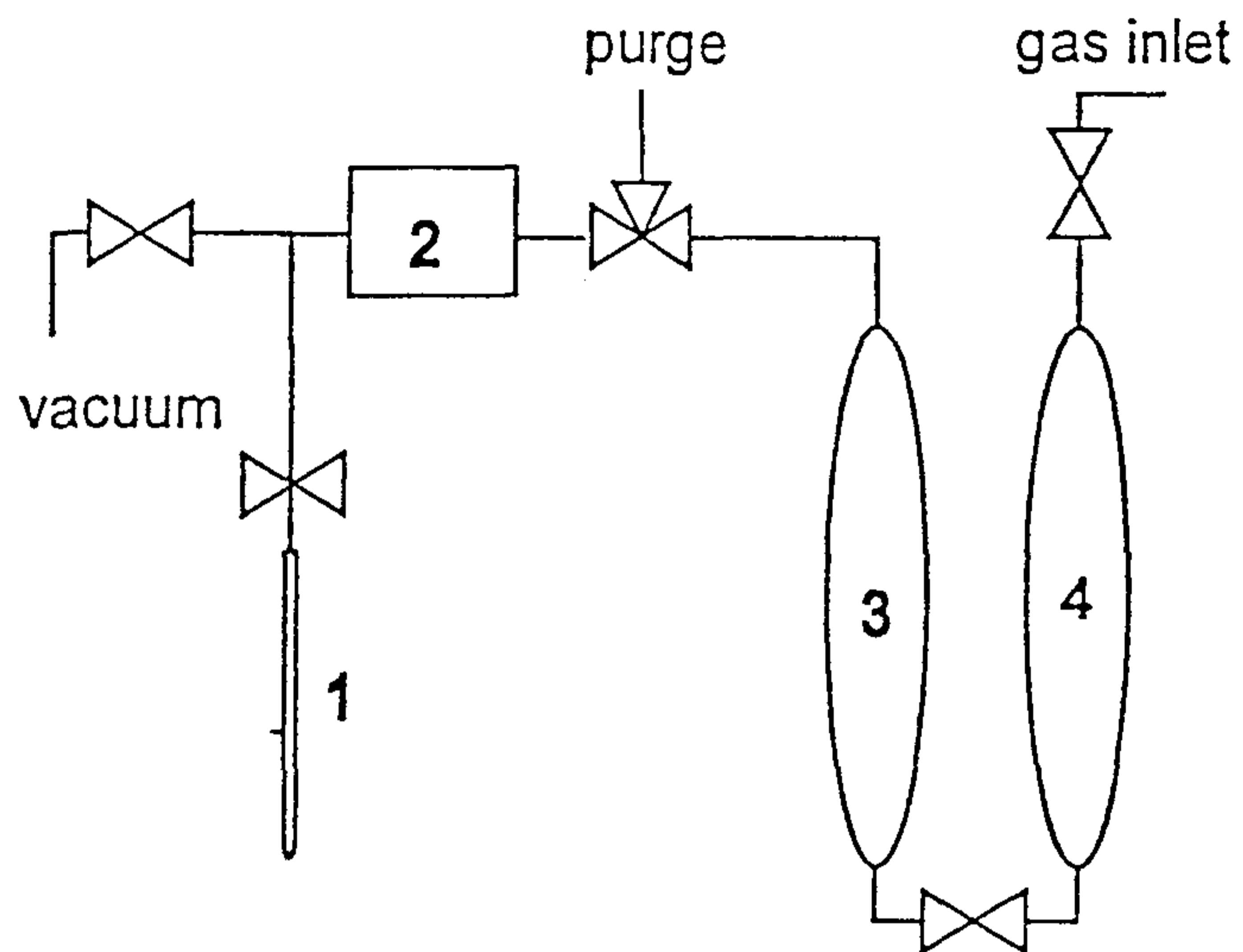
EPR 실험은 Bruker의 ER 200 E-SRC 모델을, 기체 압력 측정에는 Sensotec사의 A100을 사용하였다. EPR 측정 장치의 개요도는 Figure 4에 실렸다.

UV-VIS-NIR spectra는 Shimadzu사의 UV-3101 PC Spectrophotometer로 얻어졌고, 이 실험 장치는 Figure 5에 도시하였다.

전기 전도도는 van der Pauw법으로 측정하였으며, Figure 6에 도시한 것과 같이 직접 제작한 일정 전류 전원[6]을 사용하였다. 전기 전도도 data는 interfaced PC (data 전환 card, PCL-812PC는 PC-LabCard사 제품으로 구입)로 얻어졌다. Data 전환 프로그램은 C 언어로 짜여졌으며 Appendix에 실었다. 전기 전도도에 미치는 온도 영향을 제거하기 위하여 항온 장치가 되어 있는 water bath (25.6 ± 0.1 °C)하에서 실험하였다. 직접 제작한 전기 전도도 cell은 폴리아닐린과 구리선 사이의 전기적 접촉을 향상시키도록 쓰여졌다. 이 실험 장치는 Figure 7에 나타내었다.

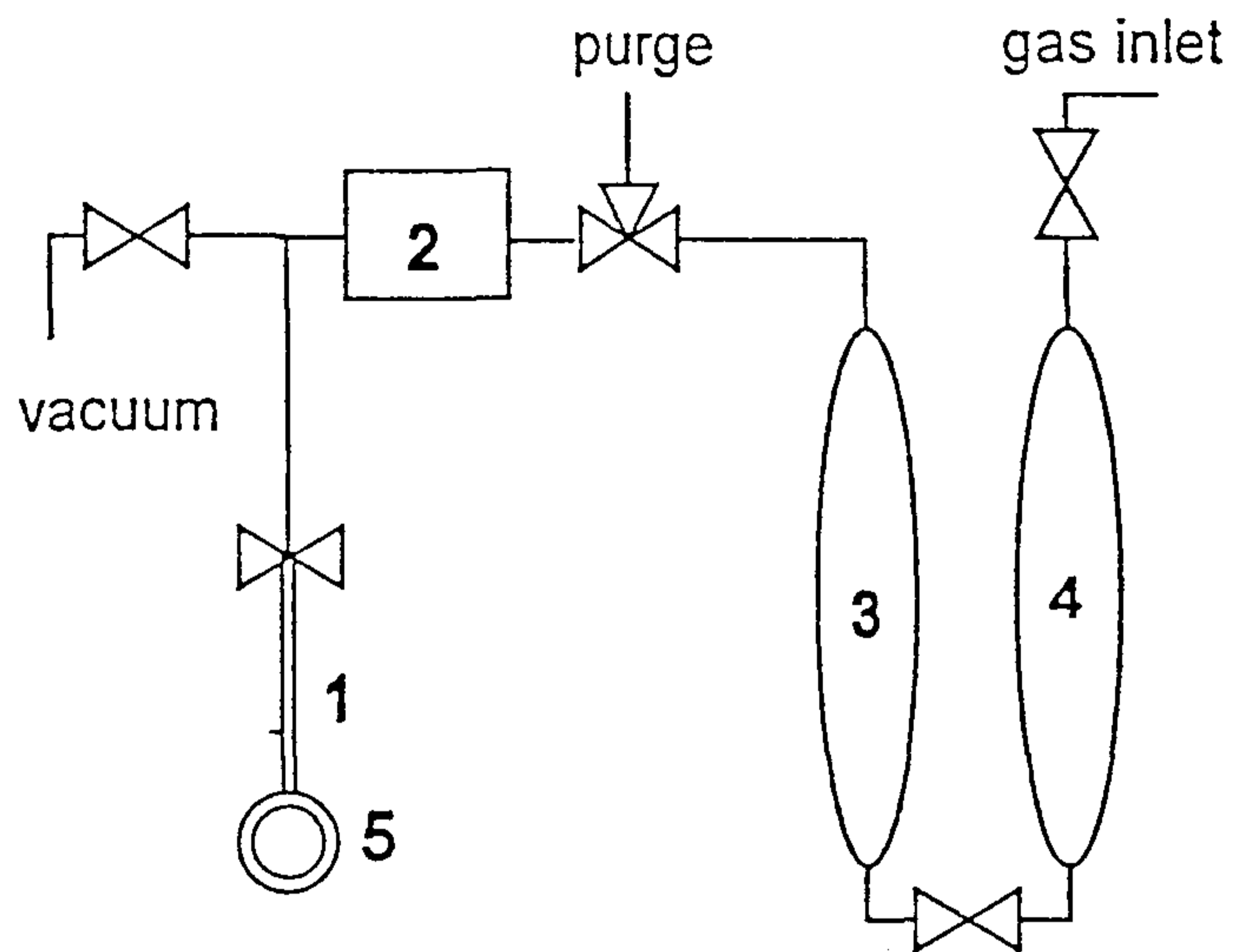
2.3 막 제조

폴리아닐린은 1M HCl 수용액에서 ammonium persulfate를 산화제로 사용하여 oxidative polymerization을 통해 합성하였다. aniline (18.23 mL)과 ammonium persulfate (22.3 g)를 각각 300 mL와 200 mL의 1M HCl 수용액에 녹여 ice bath에서 보관하였다. Aniline의 1M HCl수용액을 저어주면서 산화제 용액을 가해주었다. 단량체와 산화제의 몰비는 4:1로 고정하였으며 반응시간은 3시간이었다. 생성된 침전은 거름종이 (Whatman[®] International Ltd., #1)를 사용해 거르고 세척액이 무색이 될 때까지 물로 세척하였으며 1M NH₄OH 수용액으로 15시간동안 처리하여 emeraldine base를 얻었다. 생성된 푸른색의 침전을 거



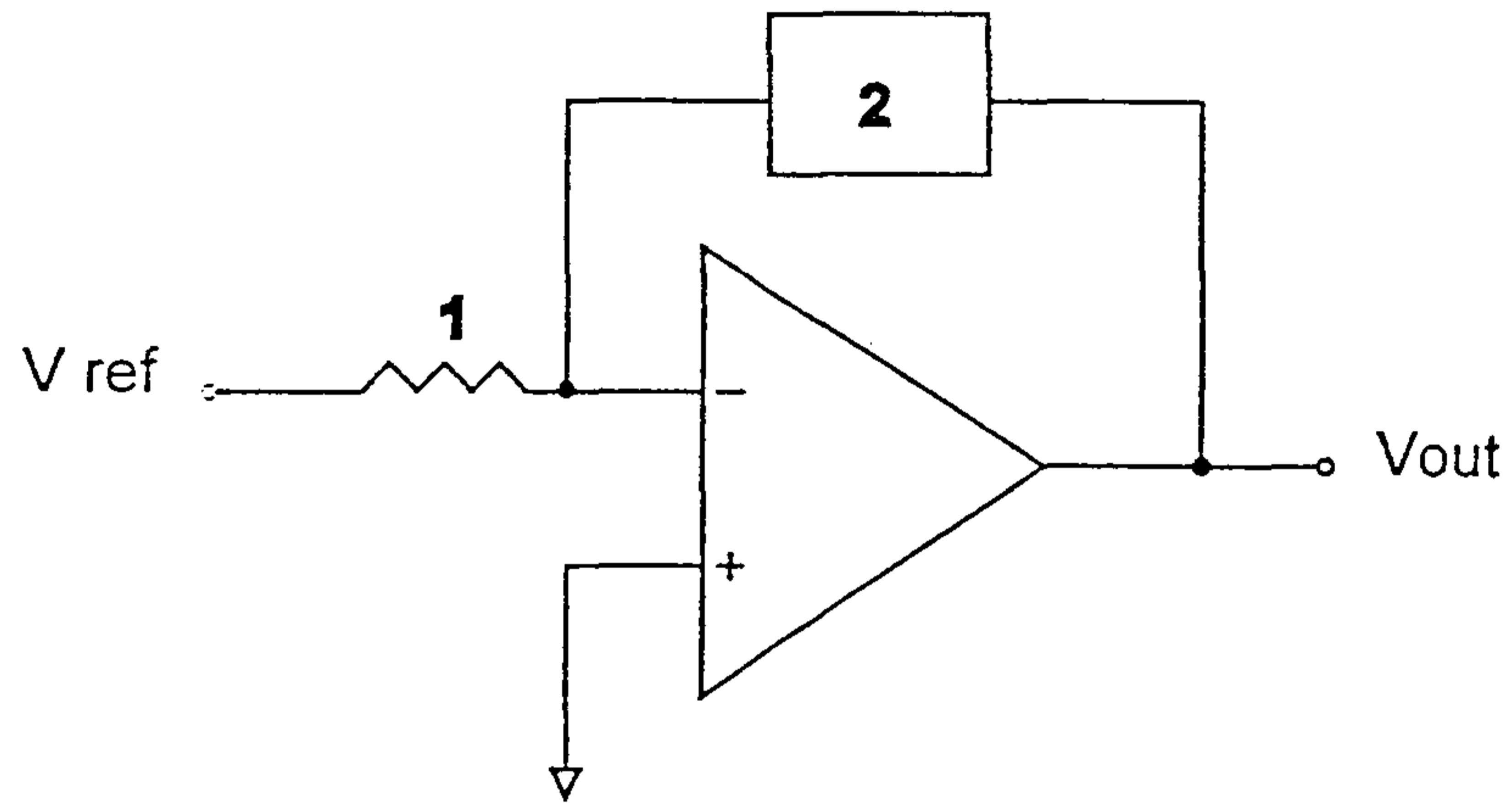
- 1 : EPR cell 2 : pressure gauge
 3 : gas reservoir 4 : high pressure chamber

Figure 4. Schematic Diagram for EPR Experiment



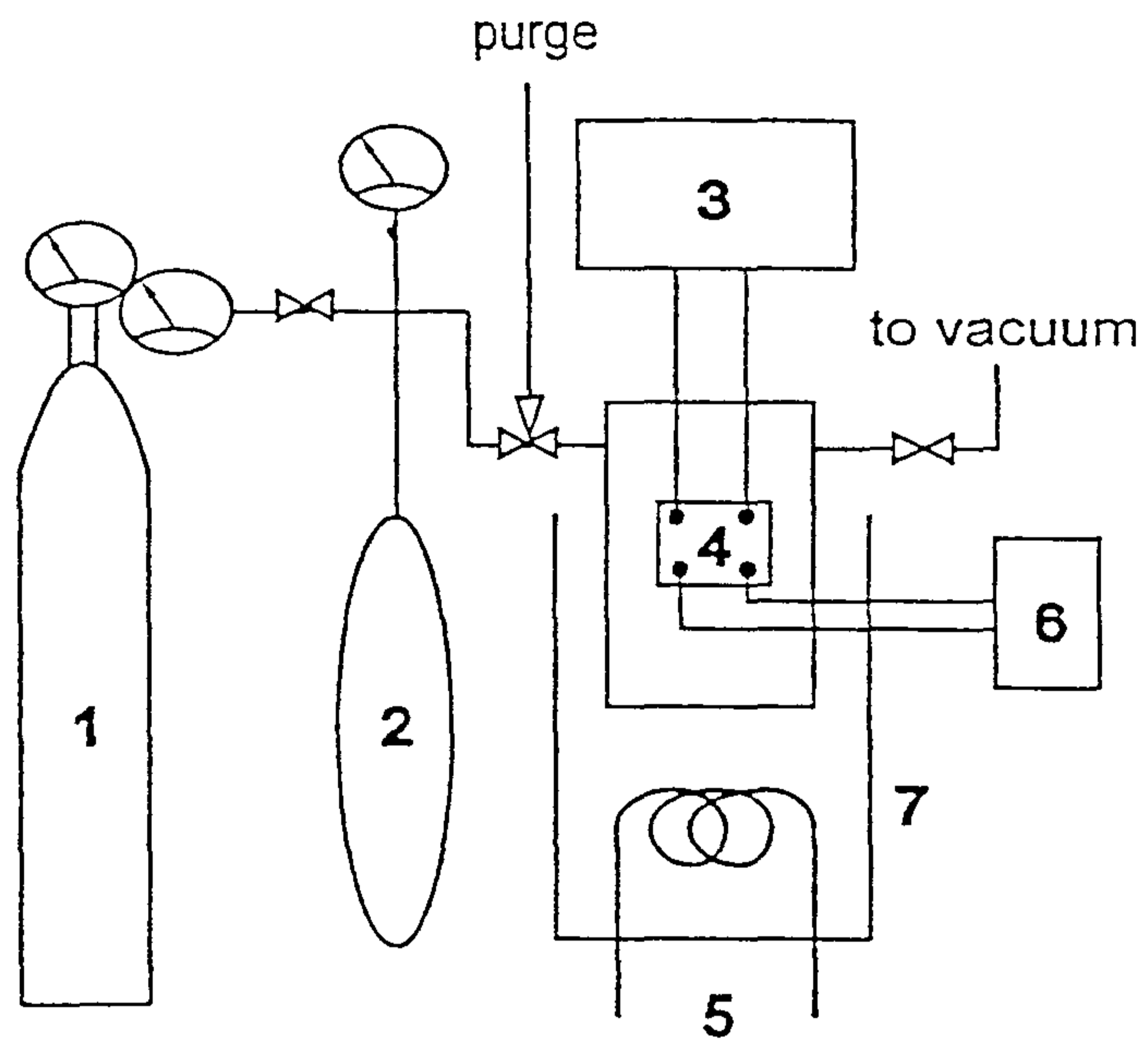
- 1 : UV cell 2 : pressure gauge
 3 : gas reservoir 4 : high pressure chamber
 5 : quartz window

Figure 5. Schematic Diagram for UV Experiment



1 : variable resistance 2 : sample

Figure 6. Schematic Diagram of Constant Current Source



- 1 : gas bomb 2 : gas reservoir
 3 : current source 4 : PANI film
 5 : heater 6 : computer 7 : water bath

Figure 7. Conductivity Measurement System

름종이로 거른 후 실온, 진공하에서 48시간동안 건조하고 막자와 막자사발을 이용해 갈아 고운 가루의 형태로 만든다..

Emeraldine base의 가루를 NMP에 8 wt%가 되도록 가하고 막자와 막자사발을 이용해 갈아준다. 얻어진 용액을 거름종이를 이용해 거른 후 유리판에 casting하여 120℃에서 3시간동안 방치하면 폴리아닐린의 막 (as-cast)이 생성된다. 이런 격렬한 건조 상태하에서의 필름은 결정 상으로 형성하기 위한 시간이 적기 때문에 대부분 무정형 상태가 된다.

이 as-cast 막은 4M HCl에 24시간동안 담가 완전히 doping된 막을 얻었으며 이 막을 다시 1M NH₄OH 수용액으로 48시간동안 처리하여 dedoping된 막을 얻었다. Dedoping된 막은 각각 여러 HCl 수용액 농도 별로 48시간동안 처리하여 redoping된 막을 얻었다. 각각의 막은 실온, 진공에서 48시간동안 건조하여 사용하였다. Doping 과정에서 생겨나는 pH의 변화를 막기 위하여 과량의 dopant 용액을 사용하였다.

2.4 X-ray Diffractometry

각각 다른 doping level을 갖는 폴리아닐린 필름에 대해 측정하였으며 얻어진 스펙트럼은 분석하기 전에 smoothing하였다. 최대값을 보이는 점의 2θ (degree)를 Bragg 식에 대입하여 d-spacing을 구하였다.

$$d = \lambda / 2d \sin \theta$$

여기서 λ는 광원의 파장 (1.5405 Å), θ는 goniometer 눈금이며 d는 d-spacing을 의미한다.

2.5 EPR 실험

폴리아닐린 막을 작은 조각 (1 x 5 mm)으로 잘라 EPR cell에 넣은 후 이 cell을 실험중 발생할 수 있는 leak의 영향을 무시할 수 있을 정도의 큰 부피를 갖는 용기에 연결하였다. 기체를 가하기 전에 적어도 2

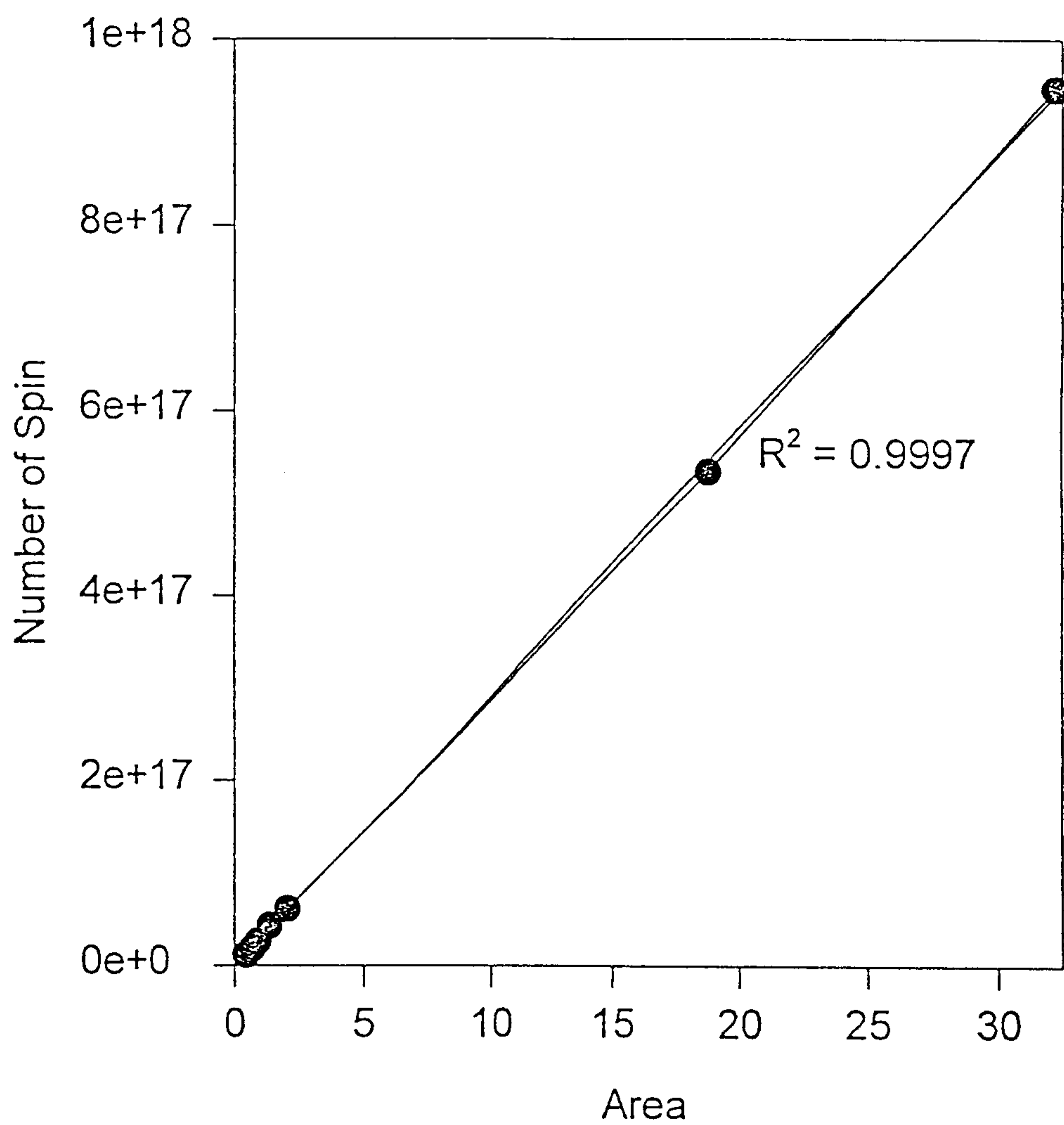


Figure 8. Calibration Curve of Spin Concentration

일 동안 진공처리를 하였으며 얻어진 스펙트럼은 두번 적분하여 그 세기를 구했다. benzene에 녹인 DPPH (1,1-Diphenyl-2-picrylhydrazyl)를 사용하여 폴리아닐린의 spin 농도를 계산하였다. 그 calibration curve는 Figure 8 에 나타내었다.

2.6 UV-VIS 실험

1.000M HCl로 doping 된 폴리아닐린 필름은 직접 만든 quartz UV cell에 담겨졌다. 이 cell은 EPR 실험에서 쓰여졌던 같은 장치에 연결되었다. 모든 spectra는 diffuse reflectance 방법으로 얻어졌다. spectrophotometer의 baseline은 BaSO₄의 reflectance spectrum으로 교정되었다.

2.7 전기 전도도 측정

Computer에 의해 전압 강하를 읽어들이고 후, 1.000M HCl로 doping 된 폴리아닐린의 전기 전도도, σ 는 다음과 같은 방정식으로 계산되었다.

$$\sigma = \frac{\ln 2}{\pi d} \frac{i}{V} \quad (7)$$

여기서 σ 는 전기 전도도, i 는 걸어준 전류(단위:Ampere), d 는 sample의 두께, 그리고 V 는 측정된 전압이다.

제 3 장 결과 및 논의

3.1 기체 분리막으로서의 폴리 아닐린

표 1 에서와 같이, 폴리아닐린 필름이 doping되면 투과도는 어떤 경향으로 감소한다. : 더욱 높은 doping 수준으로 갈수록, 투과도는 더욱 낮

아지고 선택도는 높아진다. 이전에 밝혔듯이, 투과도는 확산 계수와 용해도에 의해 영향을 받는다. 어느 것이 투과도에 우세하게 결정하는지를 알기 위하여, 여러가지로 doping 된 폴리아닐린 필름의 X-ray diffraction patterns와 polaron 농도를 측정하였다.

산소는 highest occupied orbital, $2p\pi_g^*$ 에 짝짓지 않은 두 개의 홀전자를 갖는 상자성 분자이고 doping된 폴리아닐린도 또한 N 위치에 폴라론(라디칼 양이온)을 갖는 상자성 물질이다. 산소와 doping된 폴리아닐린 모두 상자성이므로 자기적 dipole-dipole interaction이 있게 될 것이다. 즉 용해도는 폴라론 농도가 증가할수록 증가할 것이다. 다시 말해서 폴라론 농도가 doping 된 폴리아닐린 필름에 녹아 있는 산소의 양에 의존할 것이다. doping 용액의 pH에 따른 폴라론 농도의 변화는 Figure 9에 제시하였다. doping 용액의 pH 감소함에 따라 폴라론의 농도는 증가하다가, pH=0 에서 최대가 된다. 그러나 더욱 높은 doping 수준에서는(pH<0) 폴라론 농도는 다시 감소하게 된다. 이것은 폴라론들이 서로 결합하여 Bipolarons로 형성되는 경향이 있음을 나타낸다.

상이하게 doping 된 폴리아닐린 필름들의 전기 전도도 측정에 의해 높은 doping 수준에서는 Bipolarons를 형성한다고 확신시켜 준다. Figure 10 은 다르게 doping 된 폴리아닐린 필름의 전기 전도도를 보여준다. Figure 10에서 볼 수 있듯이 HCl 용액의 농도가 1M 이하에서 전기 전도도는 한결같이 증가하는 반면, 1M 이상에서는 평준화된다. 비록 폴리아닐린이 높은 doping 수준에서 적은 폴라론 농도를 갖지만, 전기 전도도는 1M HCl로 doping 된 폴리아닐린 필름과 비슷하다. 이러한 결과는 Bipolarons를 형성한다는 좋은 증거를 제시한다.

Figure 11은 as-cast, 4M HCl-doped, dedoped 그리고 상이하게 redoping 된 폴리아닐린 필름의 raw X-ray diffraction patterns이다. 넓은 무정형 영역(amorphous halo)과 사슬간 결정성 영역으로 기인된 10 degrees에서 넓은 peak를 제외하고는 날카로운 결정성(crystalline)

peak이 존재하지 않는다[13]. 제조 과정에서 여러가지로 다른 폴리아닐린 필름들의 미시적 구조는 *Pouger et al.* [13] 이미 연구되어졌다. 가장 강한 peak에서부터 d-spacing이 방정식 (6) 을 이용하여 계산되어 질수 있다. 여러가지로 doping된 PANI 필름들의 d-spacing은 Table 2 에서와 같이 폴리아닐린의 doping level이 증가함에 따라 감소한다. 다르게 doping된 PANI 필름의 확산 계수는 doping level이 증가함에 따라 감소한다. ; 이것은 d-spacing에 기인되었을 것이다. 이러한 이유는 Polymeric matrix에서 어떤 기체의 확산이 격자간 거리(intersegmental distance)와 사슬의 경직성에 의해 주로 결정되기 때문이다 [12]. 폴리아닐린 막에 의한 기체 분리 메카니즘의 규명은 더욱 더 많은 연구를 필요로 한다.

Table 2. D - Spacing of Variously Doped Polyaniline Films

	d-spacing (Å)
As-Cast	3.95
4M Doped	3.53
Dedoped	3.95
0.001M Redoped	3.82
0.050M Redoped	3.75
1.000M Redoped	3.59

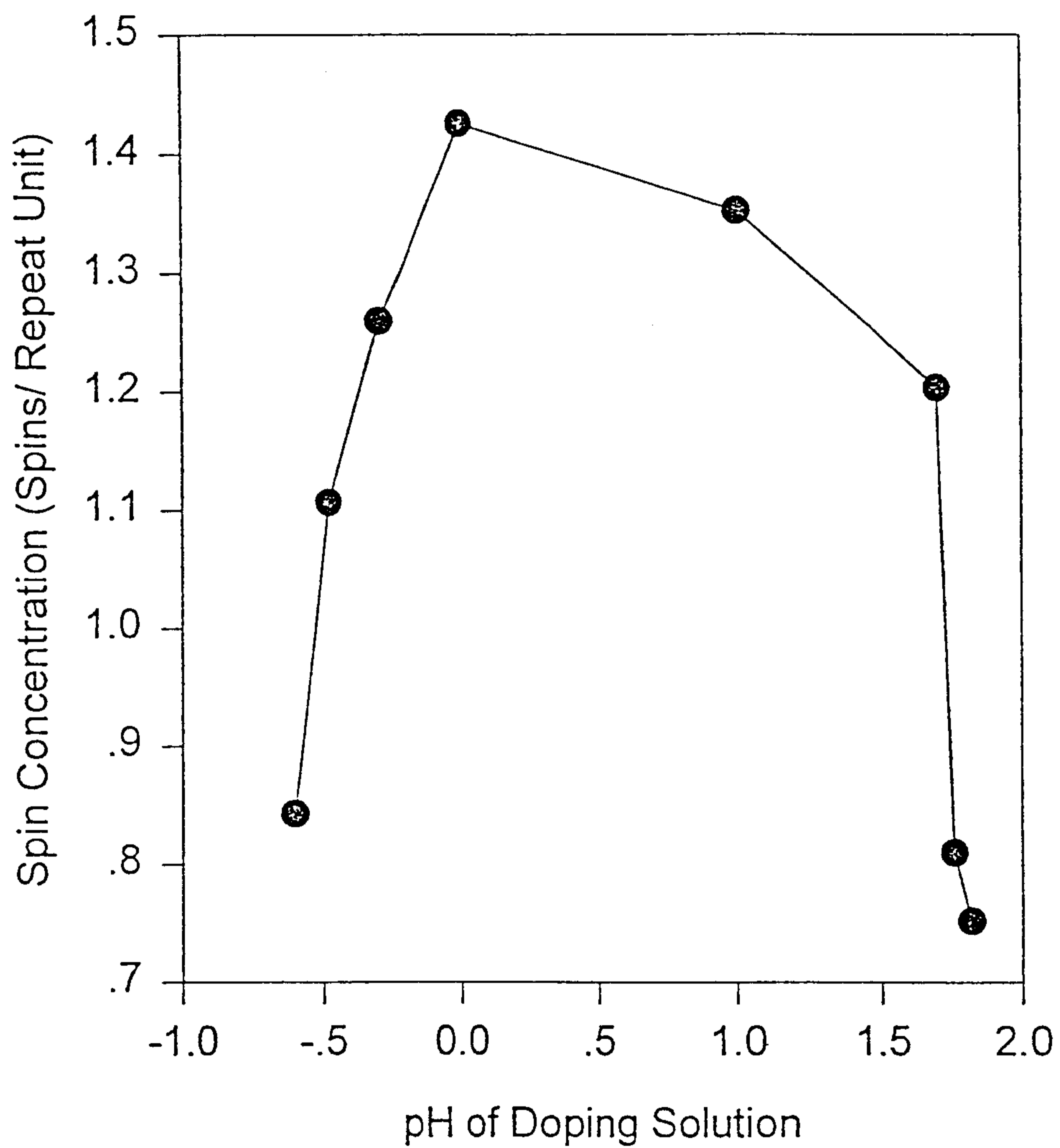


Figure 9. Dependence of the Polaron Concentration On the pH of the Doping Solution

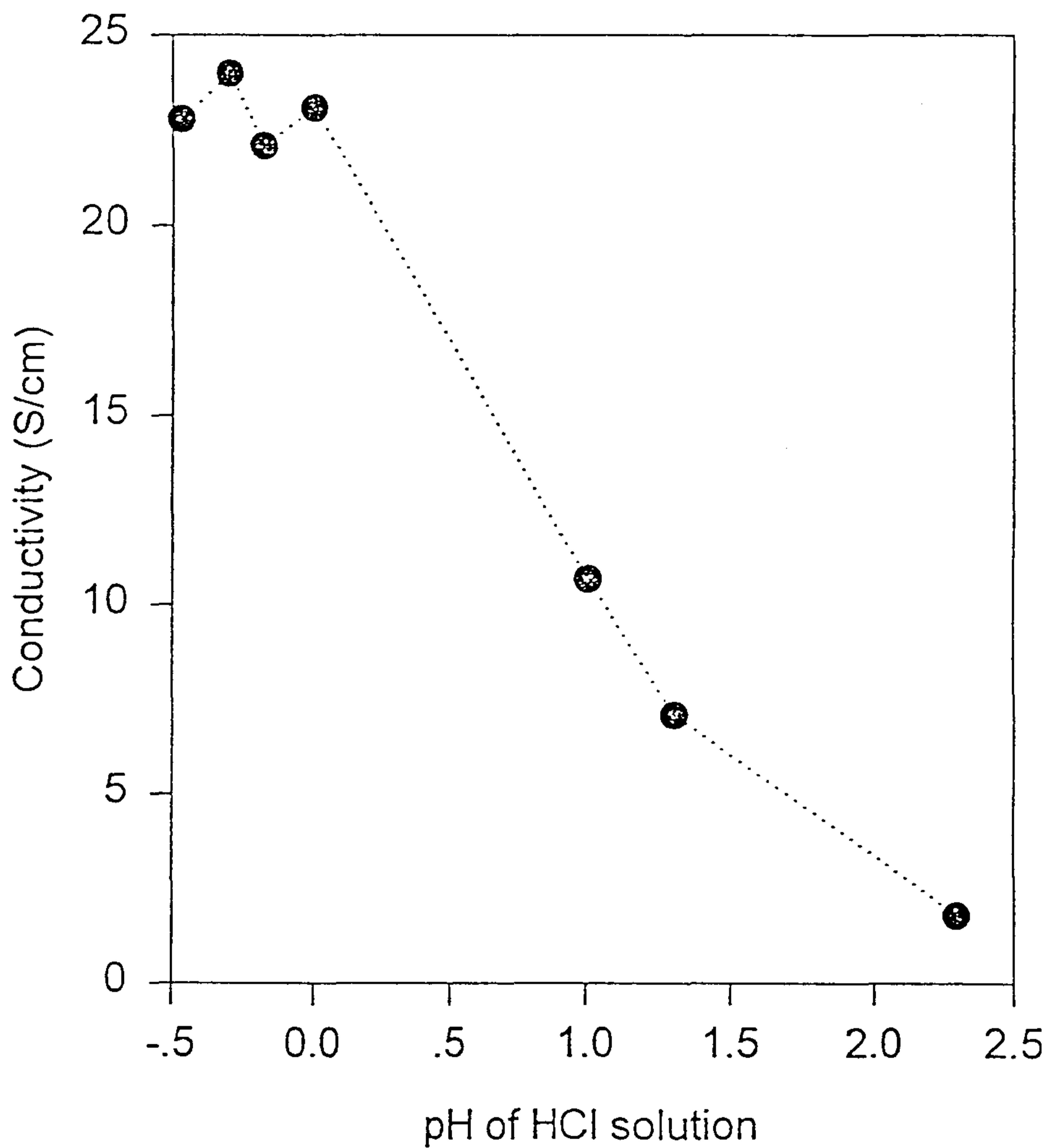


Figure 10. The Electrical Conductivity of PANI Film as a Function of the pH of the Doping Solution

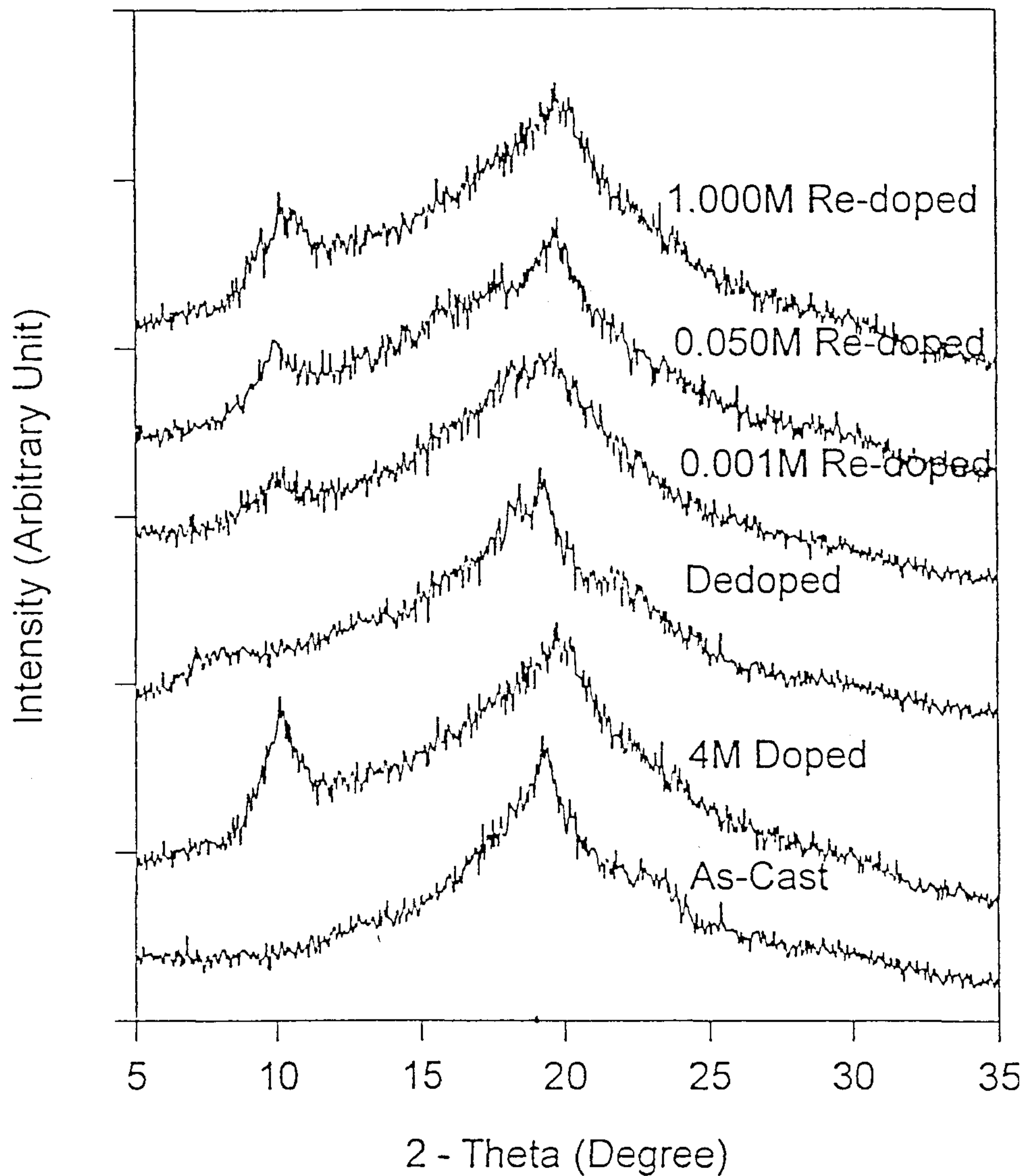


Figure 11. X-Ray Diffractogram of Various PANI films

3.2 폴라론과 산소간 상호작용

폴리아닐린과 산소간 상호작용을 규명하기 위해, EPR spectra를 얻었다. 알다시피, 폴라론 농도는 Figure 12에 나타나듯이 산소에 노출이 되어짐에 따라 변하게 된다. EPR spectrum intensity에서 계산된 폴라론 농도는 산소-노출 시간에 따라 감소한다.

이 실험에서 EPR spectrum의 선폭(linewidth)은 넓어지고 산소 분위기 하에서 폴라론의 g-값은 Figure 13과 Figure 14에 제시되었다.

처음 상태(진공 분위기 하)에서 peak-to-peak 선폭(ΔH_{pp})는 0.63 Gauss 이고 1200분 동안 산소에 노출되었을 때는 1.10 Gauss가 된다. 이 선폭은 전자의 spins과 걸어준 외부 자기장 사이 상호작용 뿐만 아니라 sample내에서 전자 spins들의 상호작용에 의한다. 이런 사실은 선폭으로 부터 spin 환경을 알 수 있다. EPR-linewidth은 다음 방정식에 의해 결정된다.

$$g_e \beta_e \Delta H_{1/2} \geq \frac{\hbar}{2} \text{ or } \Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2} \quad (8)$$

여기서 g_e 는 전자의 g-값, $\Delta H_{1/2}$ 는 선폭(Gauss), β_e 는 Bohr magneton, Δt 은 들뜬 spin 상태의 lifetime(sec), ΔE 는 두 전자 level사이의 에너지 차이이다. 방정식 (8)에서 한 상태의 lifetime의 증가는 선폭(linewidth)의 감소를 야기한다[15]. 수소와 질소는 핵자기 모멘트를 갖기 때문에, 전자들과 핵들 사이의 hyperfine interaction은 EPR 선폭을 넓어지게 한다. 이것은 폴라론의 lifetime이, 산소에 노출되었을 때, 감소하고 이러한 사실이 산소-폴라론의 binding이 불안정하다는 것을 의미한다.

이 실험에서 폴라론의 g-값은 처음 상태에서는 2.0030이고 산소에 1200분 노출된 후에는 2.0027이 된다. 자유 전자의 g-값은 2.002322인

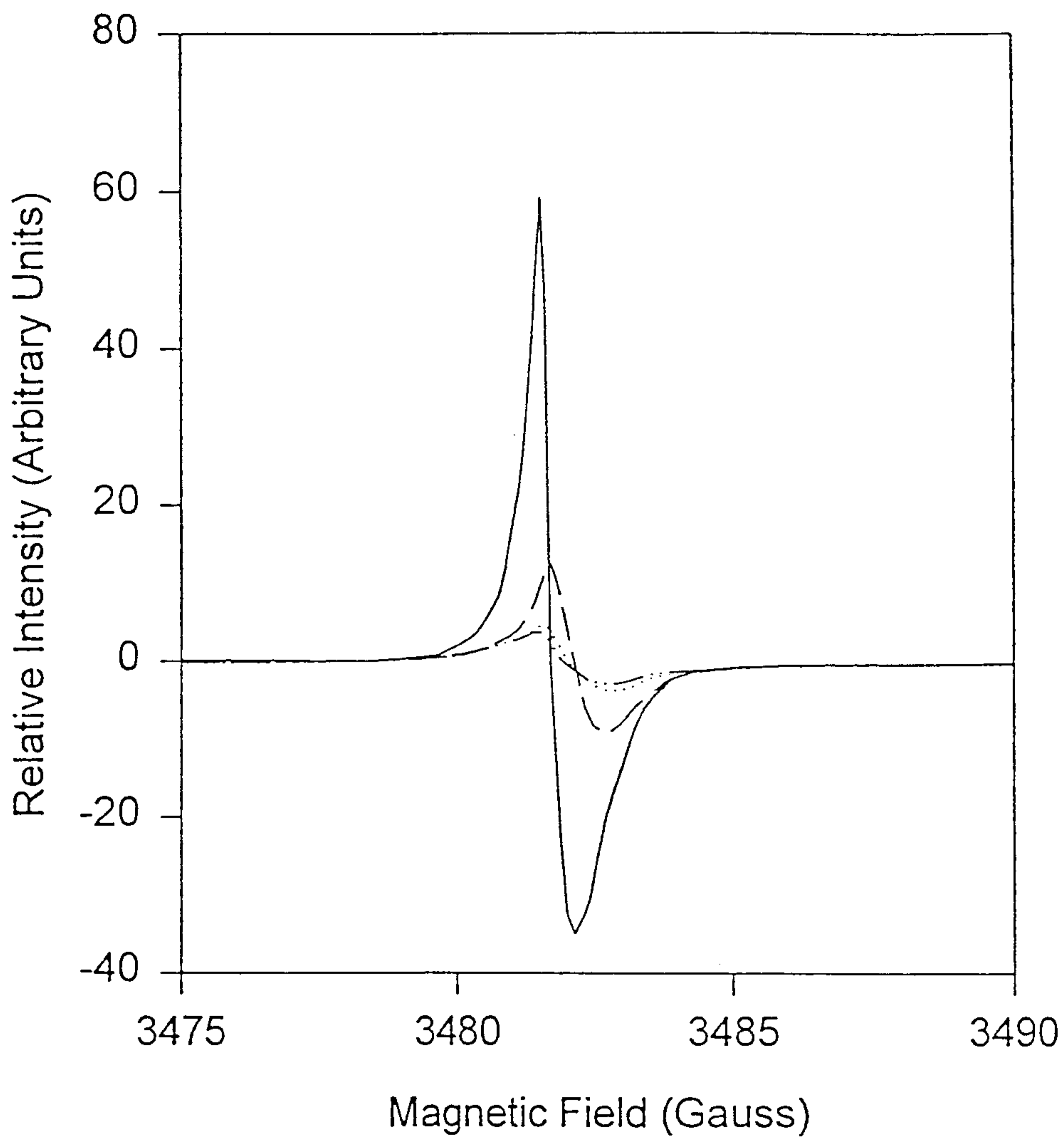


Figure 12. Change in EPR Spectrum of PANI

— t = 0min - - - t = 240min

..... t = 720min - · - · t = 1200min

where t is the oxygen exposure time

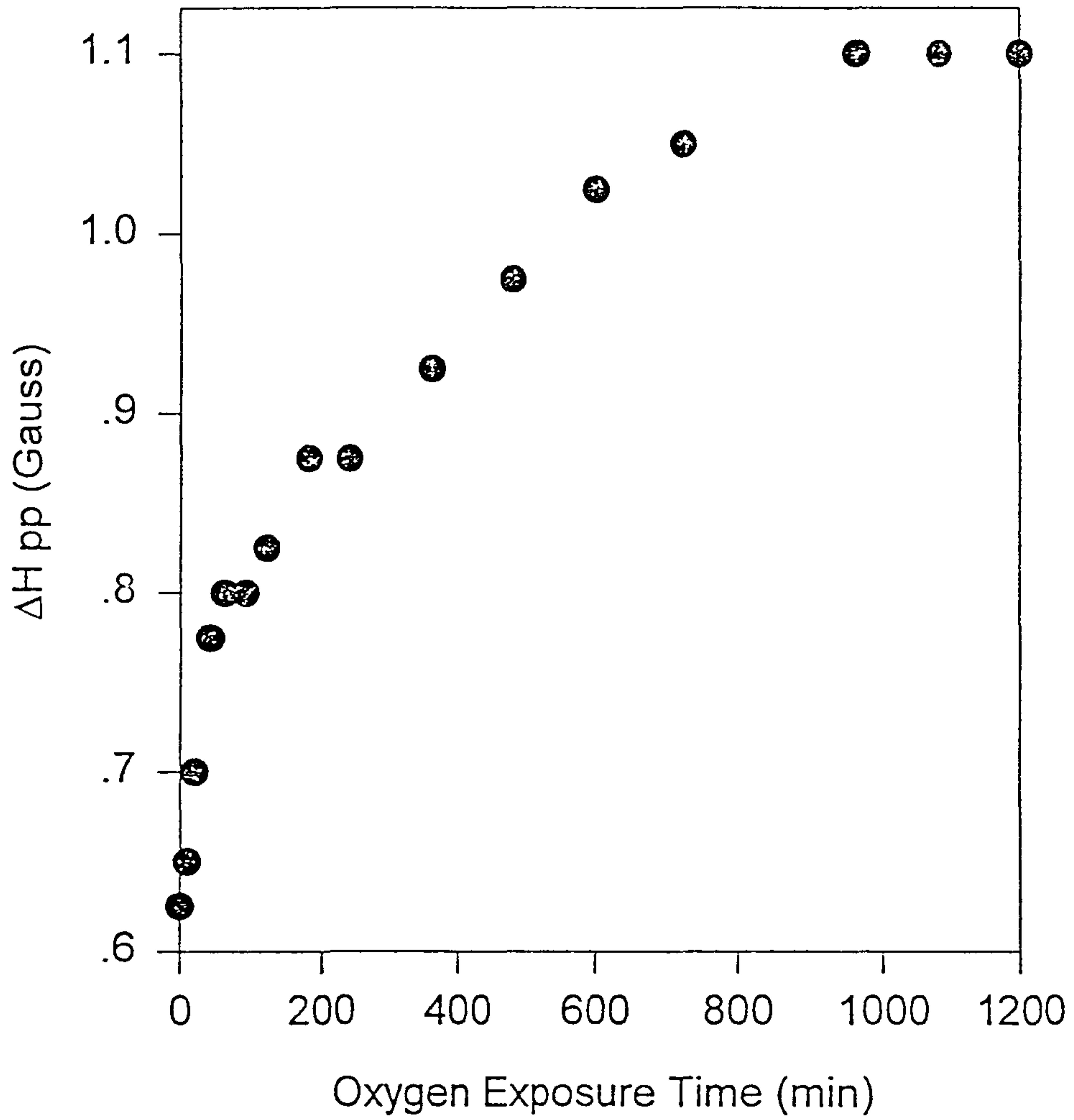


Figure 13. Increase in EPR Spectrum Linewidth with Oxygen-Exposure Time

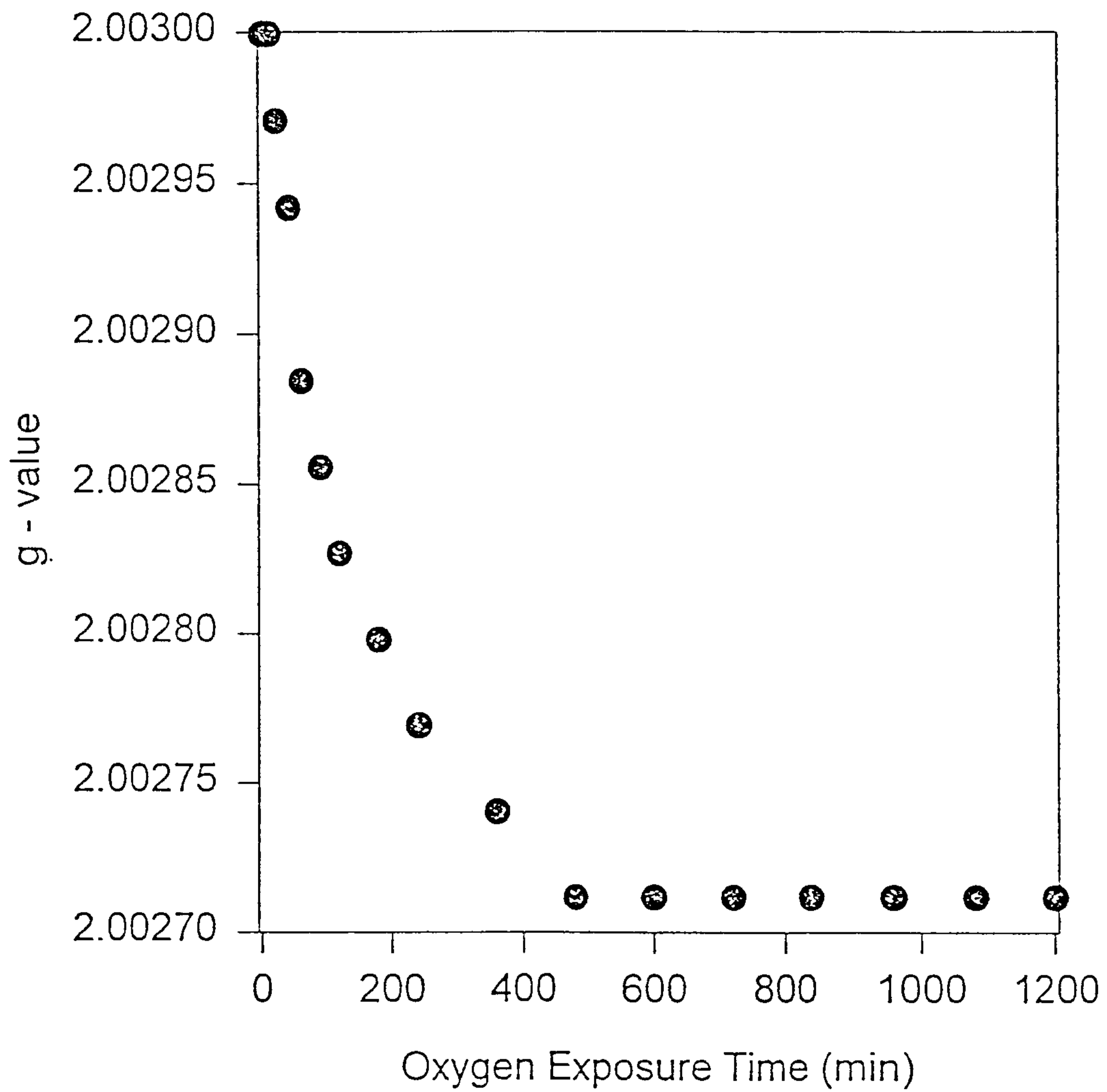


Figure 14. Decrease in g-value of EPR Spectrum With Oxygen-Exposure Time

반면, 원자, 분자, crystals에서 자유 라디칼의 g-값은 그들의 전자 구조에 의존한다[15]. 방정식 (9)에서, g-값은 전자 spin의 공명(resonance)를 위한 조건으로써 얻어진다.

$$g_e = \frac{h\nu}{H\beta_e} \quad (9)$$

이전에 언급하였듯이, g_e 는 공명 상태에서의 마이크로파의 주파수(ν)와 외부 자기장(H)의 함수로 표현되는, 자유 전자의 g-값이다. g_e 의 상이한 값은 전자 질량과 자기 모멘트의 속도 의존성에서 기인되는 상대적 효과로 나타난다. 또한 그 값은 spin-orbit, spin-other orbit, 그리고 orbit-orbit 의 상호 작용을 바꾸는 자기장에 의한 전자 속도의 변경으로 기인된 diamagnetic 효과에서 나타난다. 이 연구에서 g-값의 감소는 폴라론-산소의 orbit 상호 작용의 증거가 될 수 있다.

이전에 언급했듯이 폴라론 농도가 산소-노출 시간에 따라 감소하는 것이 발견되었다. 폴라론 농도는 노출된 산소 압력에 의해 결정되는 한정된 값으로 궁극적으로 감소한다. 1M HCl 로 doping된 PANI 필름의 spin 농도의 감소는 , Figure 15에서, 137.9 kPa 산소에 노출된 시간의 함수로 나타내어 진다. Figure 15에서 볼수 있듯이, 폴라론 농도는 산소 노출 시간이 20 hours가 지난후 한계 값에 도달한다. Figure 16은 여러 압력에서 산소에 노출된, 1M HCl로 doping된, 폴리아닐린 필름에 흡수되는 산소의 양을 보여준다. 얻어진 흡수 등곡선은 ethylcellulose system에서 유기 증기에서 얻어질 수 있는 것과 비슷한 경향을 가진다.[10]. glassy polymers 에서 기체 흡수는 더욱 복잡한 흡수 등곡선을 따른다. 이것은 Henry의 법칙과 Langmuir 항들의 결합으로 잘 표현되어진다[11]. 이것은 전형적인 dual mode sorption이다. 이 이론은

glassy polymer에서 두 종류의 흡수 자리들이 존재한다는 가정을 하고 있다. 하나는 Henry의 법칙을 따르는 움직이는 기체 분자들로 차지하고 rubbery polymers에서 낮은 기압 기체의 흡수와 비슷한 흡수로 되

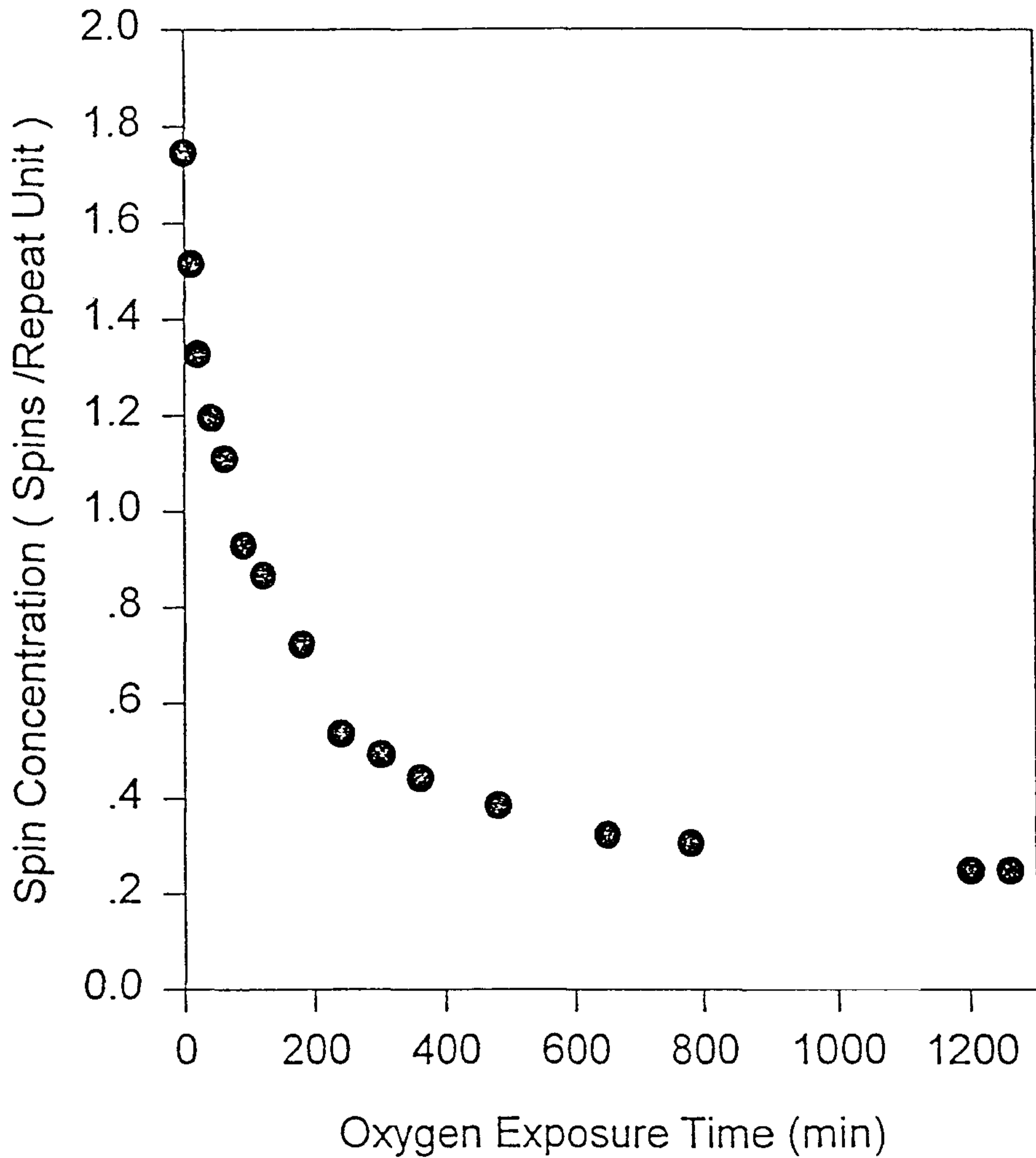


Figure 15. Decrease in Polaron Concentration with Time at Oxygen Pressure of 137.9 kPa

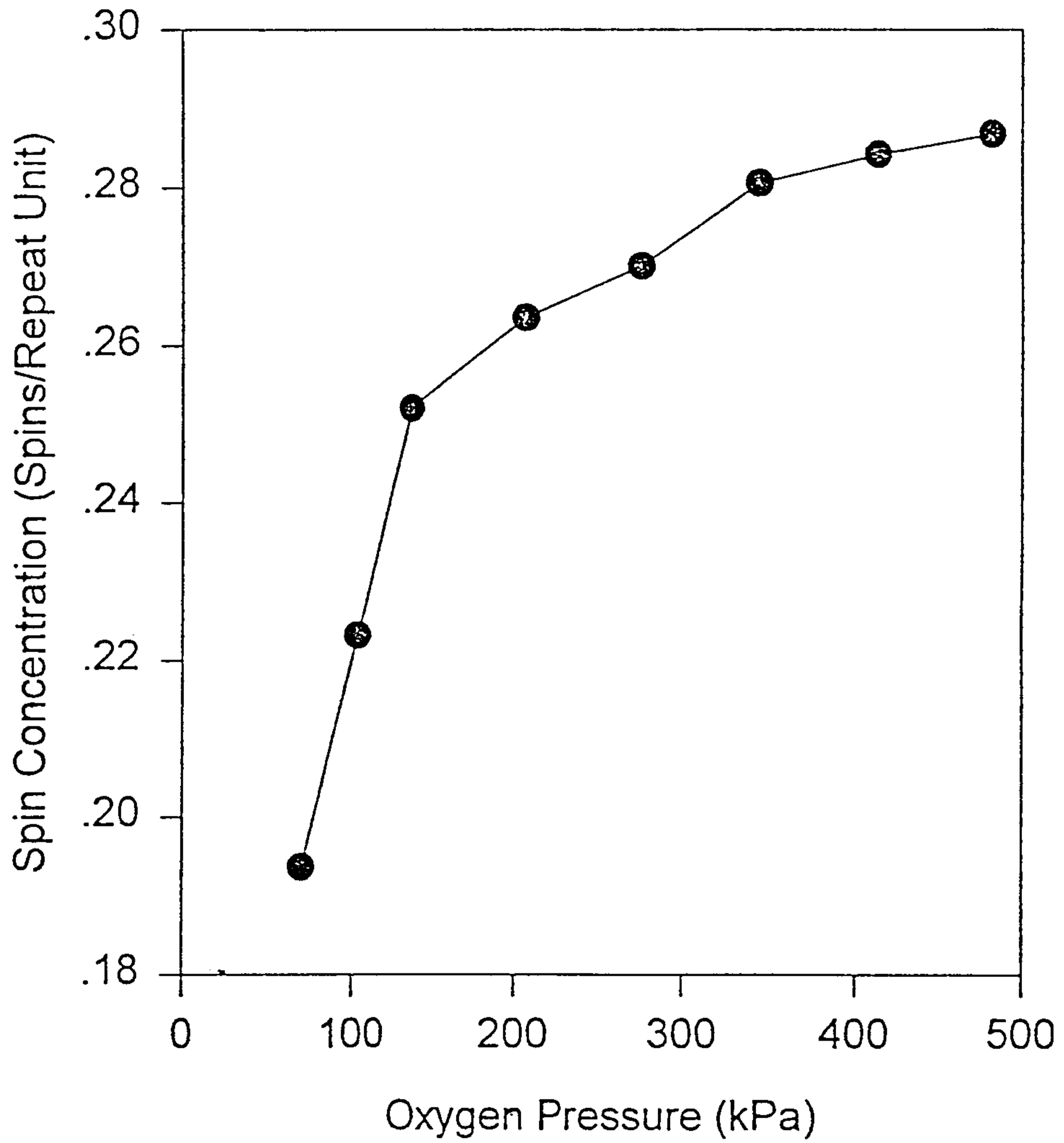


Figure 16. Increase of Reacted Polaron Concentration with the Oxygen Pressure

어있다. 그 다른 종류의 흡수 자리는 glassy polymers에서만 있다. 이 자리들, 즉 Langmuir 흡수 자리들은 glass transition 동안 glassy 상태에서 고정된 격자간 packing defects에서 부터 형성되는 microvoids 또는 여분의 자유 공간과 연관되어 있다. Langmuir 자리에 흡수된 통과되는 분자들은 Henry의 법칙의 흡수 자리의 분자들 보다 훨씬 덜 유동적이다. 그러나 이 두가지의 흡수된 기체의 밀도는 전 membrane 을 걸쳐 평형상태가 된다. 여기서 주목해야 할 점은, dual sorption 이론이 원래 glassy polymer에서 단순한 기체에 나타나는 Henry의 법칙 행동에서 음의 편차를 설명하기 위하여 개발되었다. 이런 glassy polymer는 그것의 matrice를 걸쳐 퍼져 있는 microvoids 또는 holes 를 가지고 있다고 가정한다. 결론적으로 holes에 흡수된 기체의 분율은 방정식 (10)에서 재시된 C_H 로 표시된다.

$$C = C_D + C_H = S_P + C'_H \frac{bp}{1 + bP} \quad (10)$$

여기서 C 는 용해도(Solubility), C_D 는 Henry 형태 자리에서의 용해도, C_H 는 Langmuir 자리들의 용해도, S 는 Henry의 법칙 dissolution constant, b 는 hole affinity constant, p 는 압력, 그리고 C'_H 는 hole 포화 상수(이것은 unrelaxed volume에서의 흡수 용량의 측정값이다.)이다. C'_H 의 값은 T_g 이하에서 온도가 증가할 수록 감소한다. dual sorption은 glassy polymer에서 흡수 보다 다른 상황들에 적용되기 때문에, 흡수의 2차 형태는 hole-filling 과정에서만 한정되는 것으로 여겨질 수 없다. 보통, 흡수의 2차 형태는 micro-heterogeneous medium에서 통과하는 분자들을 움직일 수 없게 하는 다른 메카니즘과 관계 있을 것이다[14]. 이러한 설명은 플라톤이 폴리아닐린에 의한 산소/질소

분리 메카니즘에 영향을 끼친다는 증거가 될 수 있다.

3.3 PANI 와 산소의 상호작용 메카니즘

산소에 노출될 때 폴라론 농도가 감소하는 메카니즘을 이해하기 위하여 UV-VIS-NIR spectra를 얻었다. Figure 17은 1M HCl로 doping 된 PANI film이 137.9 kPa의 산소에 노출되었을 때의 UV spectra이다. UV 흡수 peak들은 270, 320 그리고 640 nm이다. Emeraldine salt(ES)에 대한 광학적 연구들은 고분자 주사슬에 전자들과 홀(holes)들의 투입에 의한 charged defects에 대한 정보를 준다. ES에서, 270, 320 nm의 흡수 peak들은 $\pi \rightarrow \pi^*$ band gap 흡수에 의한 것이고, 640 nm의 흡수 peak는 benzoid에서 quinoid로 들뜨는 것과 연관된 charge-transfer에 의한 것이다[7]. Figure 18은 폴라론이 산소에 노출되었을 때 폴라론 peak이 blue shift되고, 폴라론과 산소 사이에 가역적인 상호작용을 보여준다. 이 실험에서, 640nm의 폴라론 peak이, 산소에 노출되었을 때 더욱 짧은 파장으로 이동하고, 다시 처음 상태의 조건으로 갈 때는 다시 가역적으로 돌아오는 것을 보여준다. 자외선 흡수가 기저 상태에서 들뜬 상태로의 전자 들뜸을 야기시키더라도, 전자가 결합으로 붙들고 있는 핵들이 어느 파장에서 흡수될 것인지 결정하는 중요한 역할을 한다. 그 핵들, 즉 폴라론이 존재하는 N 자리는 전자가 묶여 있는 힘을 결정하고 기저 상태와 들뜬 상태들 사이의 에너지 간격에 영향을 미친다. 그러므로, 특징적인 전이 에너지와 흡수된 빛의 파장은 전자들 자체보다도 산소에 노출된 원자들 단위의 성질이다. 아마도, 폴라론과 산소의 상호작용은 polaron-band 전이가 산소에 노출되기 전에 더욱 높은 에너지를 필요로 한다. 다시 말해, 그 상호작용은 폴라론들의 편재화를 야기시킨다. 전기 전도도는 간접적으로 흡수 spectra에 관련이 있기 때문에, Emeraldine salt 필름의 전기 전도도를 측정하는 것이 필요하다. 이 연구에서 폴리아닐린의 전기 전도도가 산소에 노출될 때 시간

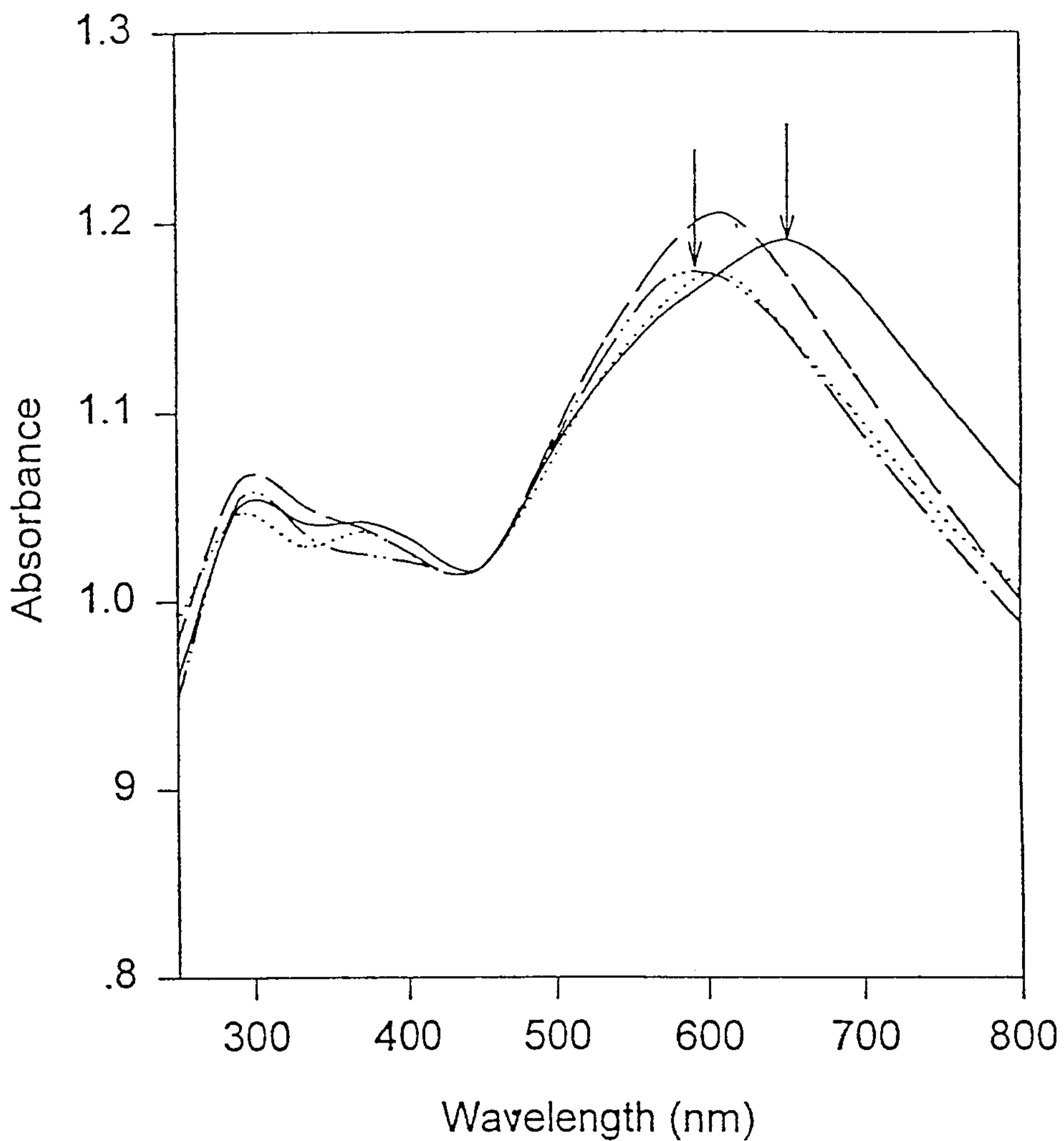


Figure 17. Blue Shift of Polaron Peak When Exposed to Oxygen

— t = 0 hrs - - - t = 8 hrs
 t = 22 hrs - · - · t = 48 hrs

where t is the oxygen exposure time

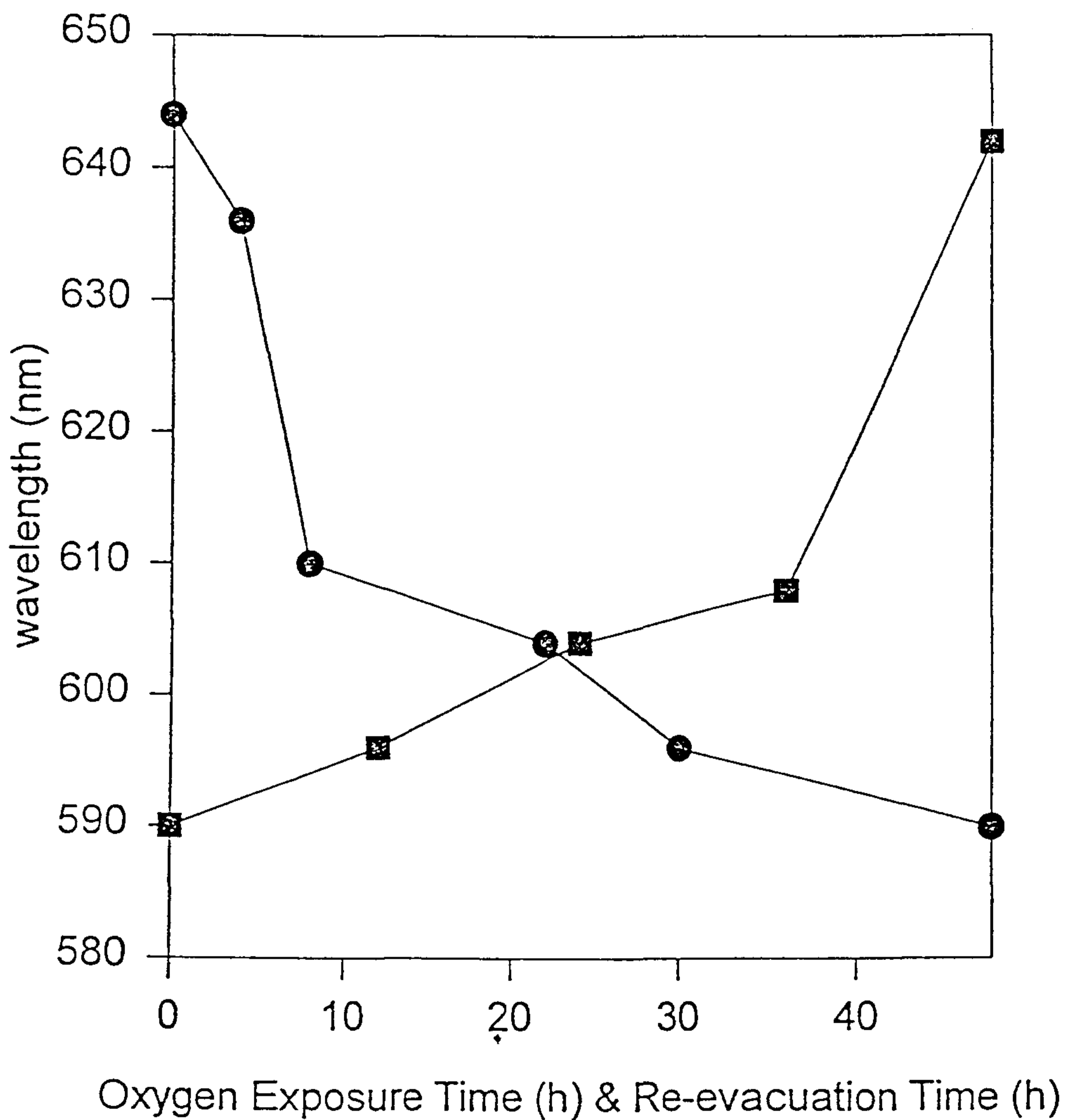


Figure 18. The Shift Extent of Polaron Peak

- Oxygen Exposure Time vs. Peak Move
- Re-evacuation Time vs. Peak Move

에 따라 조금씩 감소함을 보여준다. Figure 19 는 4M HCl로 doping 된 PANI가 진공 상태에서 전기 전도도가 감소함을 보여준다. 진공 상태에서 물의 탈착이 전기 전도도를 감소시킨다. 왜냐하면, 수분이 폴리아닐린의 전기 전도도에 중요한 역할을 하기 때문이다[16]. Figure 20 은 산소 분위기하에서(137.9 kPa) 전기 전도도의 감소를 나타낸다. 이것은 전자들의 편재화로 비롯된다. EPR spectrum 선폭의 편짐현상, 폴라론 peak의 blue shift와 같은 이전 실험 결과와 전기 전도도 실험 결과들과는 좋은 일치를 보인다. Figure 20 과 Figure 21 에서 볼 수 있듯이 폴라론들과 산소 사이에 가역적 상호 작용은 전기 전도도 실험에서 발견된다. PANI의 전기 전도도는 산소를 제거시켰을 때에(즉 산소 노출 이전과 같은 조건을 만들면) 완전히 되돌아 온다.

고립된 ES 사슬의 Valence Effective Hamiltonian(VEH) band 구조는 Figure 22 [9] 에서 제시한다. 전자-홀 비대칭의 결과로, 낮은 폴라론 band Pa(반이 차있는) 는 다른 valence band (valence band의 끝보다 0.96eV 위에 위치함)와는 확연히 구별된다. 반면 높은 폴라론 band Pb(비어있음)은 conduction band 끝보다 0.16eV 밑에 있다. 높은 폴라론 band Pb는 평평하고 낮은 폴라론 band는 0.7eV 퍼져 있다. 모든 실험 결과들은 폴라론들이 편재화함을 지지한다. 산소는 Figure 23에 나타나듯이 HOMO에 있는 홀전자들로 인한 상자성을 나타낸다는 사실은 잘 알려져 있다. 실험 결과들은 폴라론들과 산소 분자들 사이에 특정한 상호 작용을 한다는 것을 나타내 준다. 그러나 어떤 종류의 상호 작용이 우세한가 하는 것은 완전히 이해되지는 않는다. 폴라론들과 산소 사이 상호작용 특성을 이해하기 위하여 더욱 많은 실험 결과가 병행되어야 할 것이다.

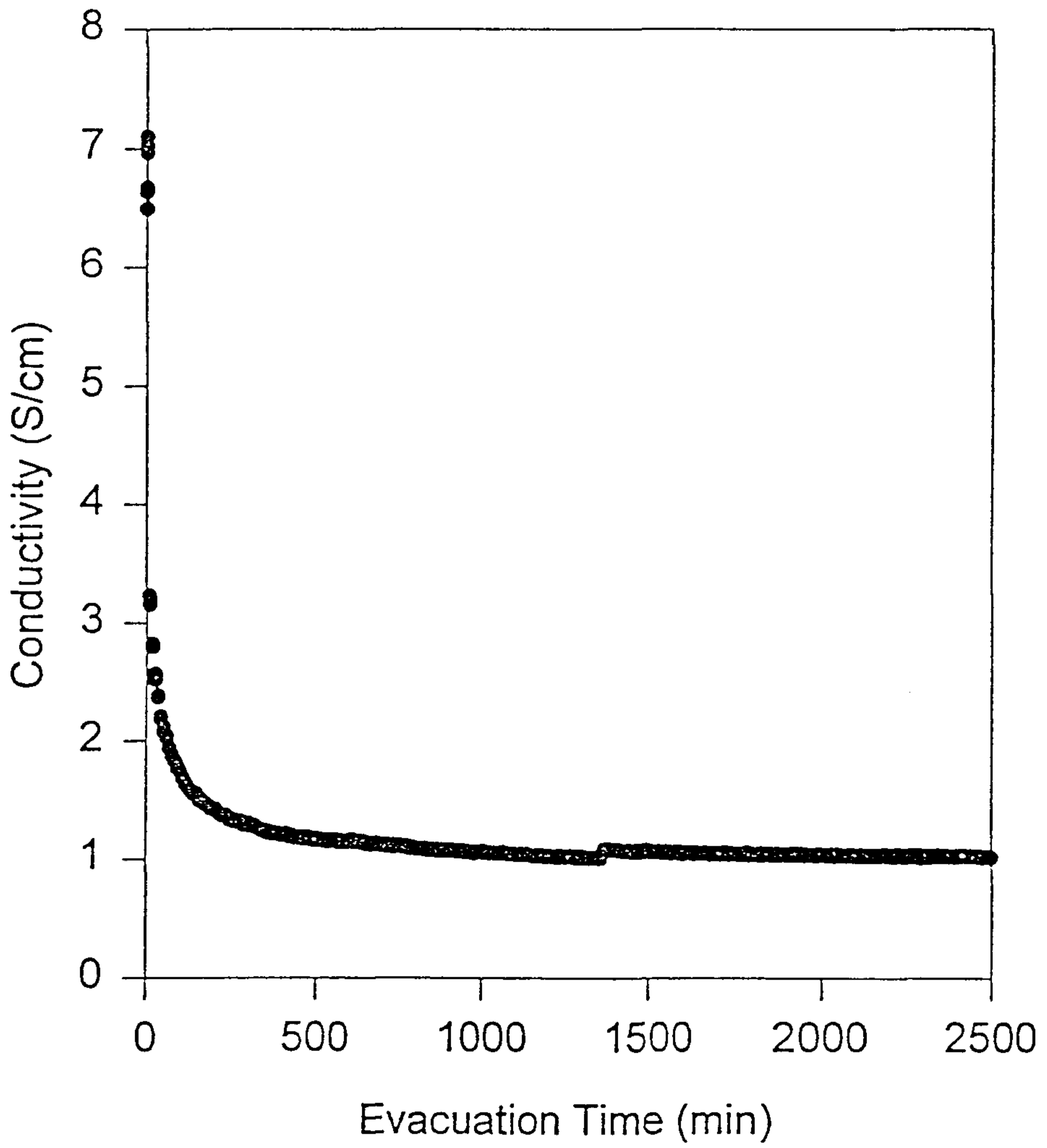


Figure 19. Decrease in Electrical Conductivity When Evacuated

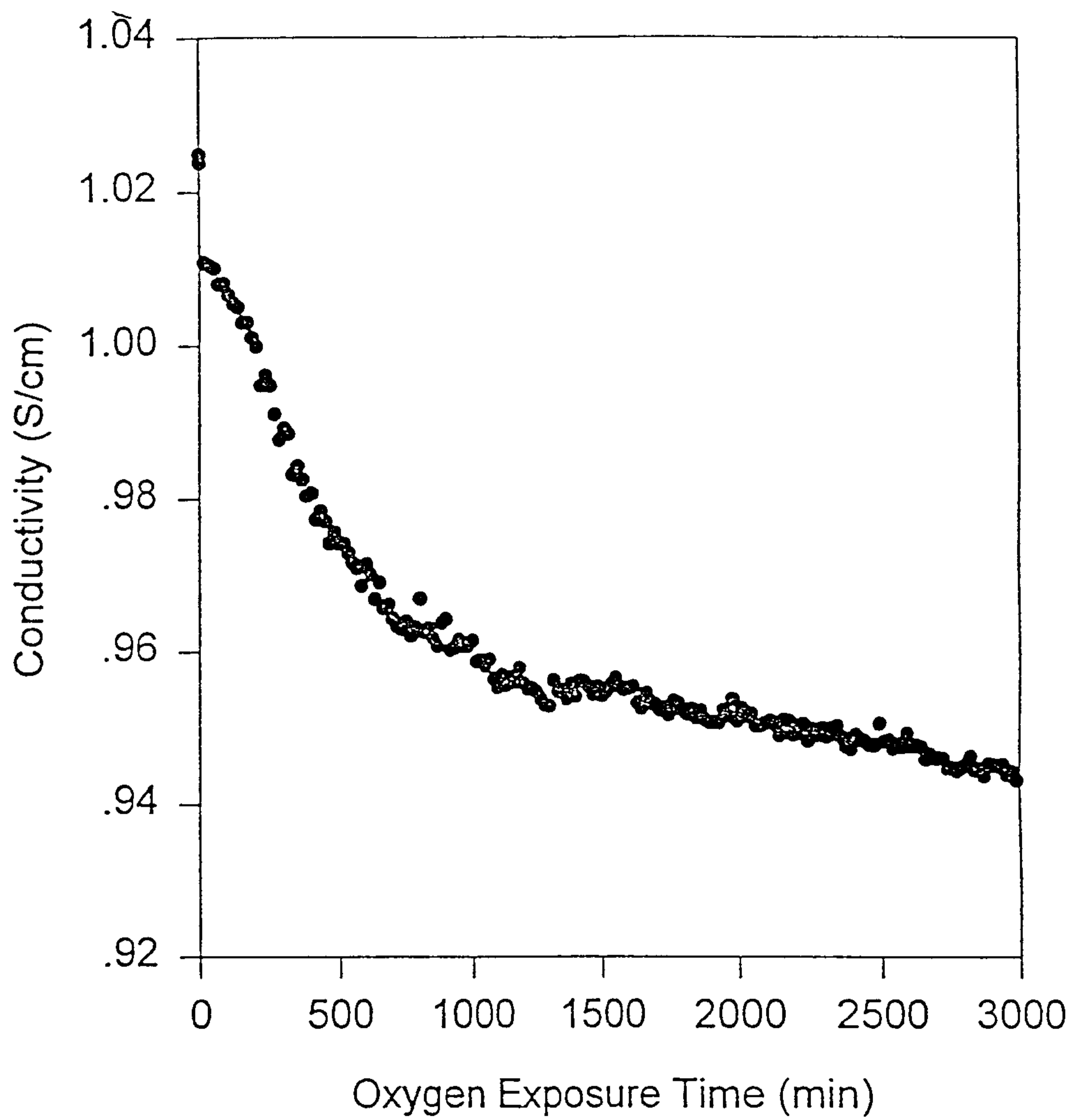


Figure 20. Decrease in Electrical Conductivity When Exposed to Oxygen.

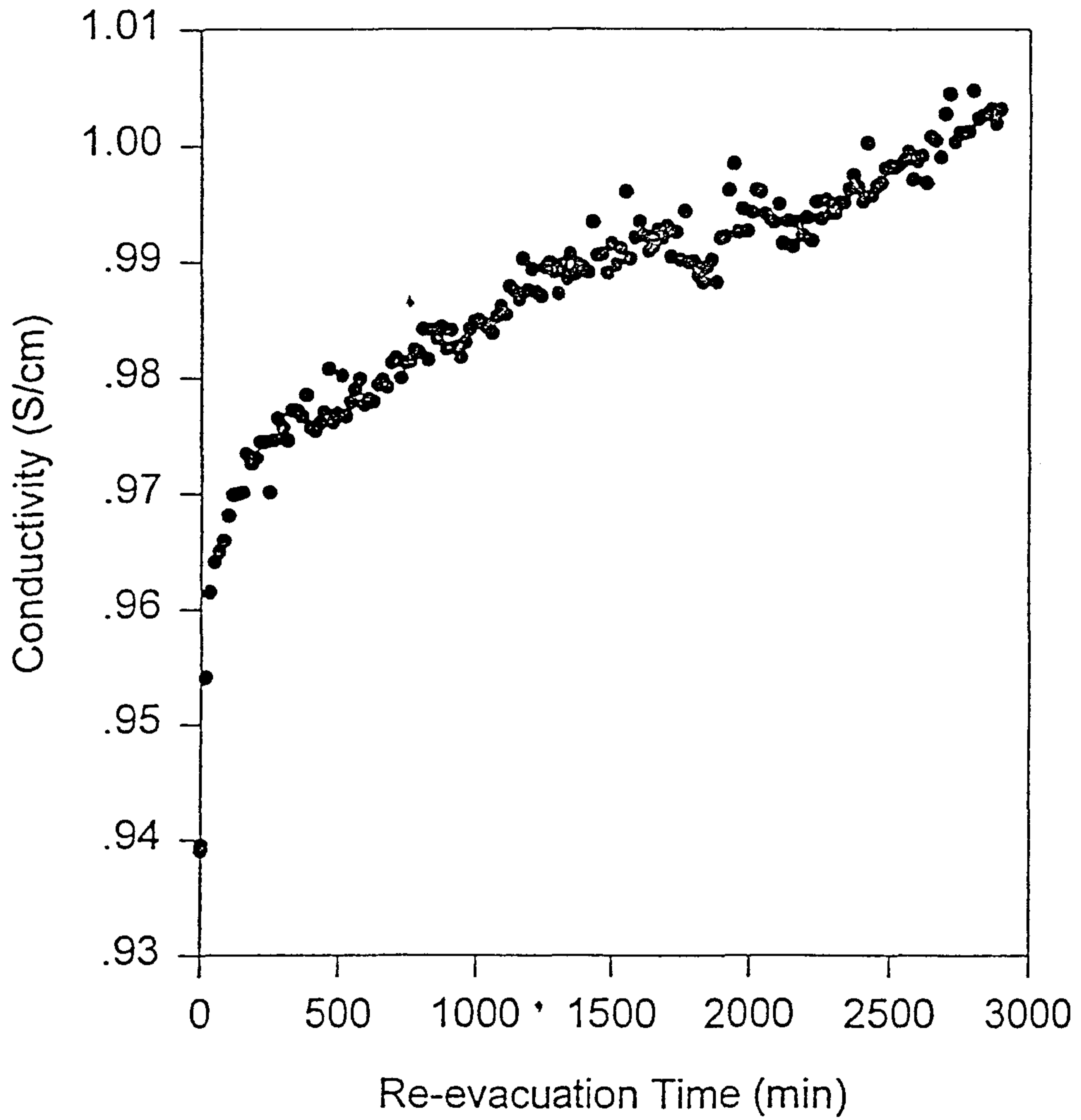


Figure 21. Increase in Electrical Conductivity When Re-evacuated

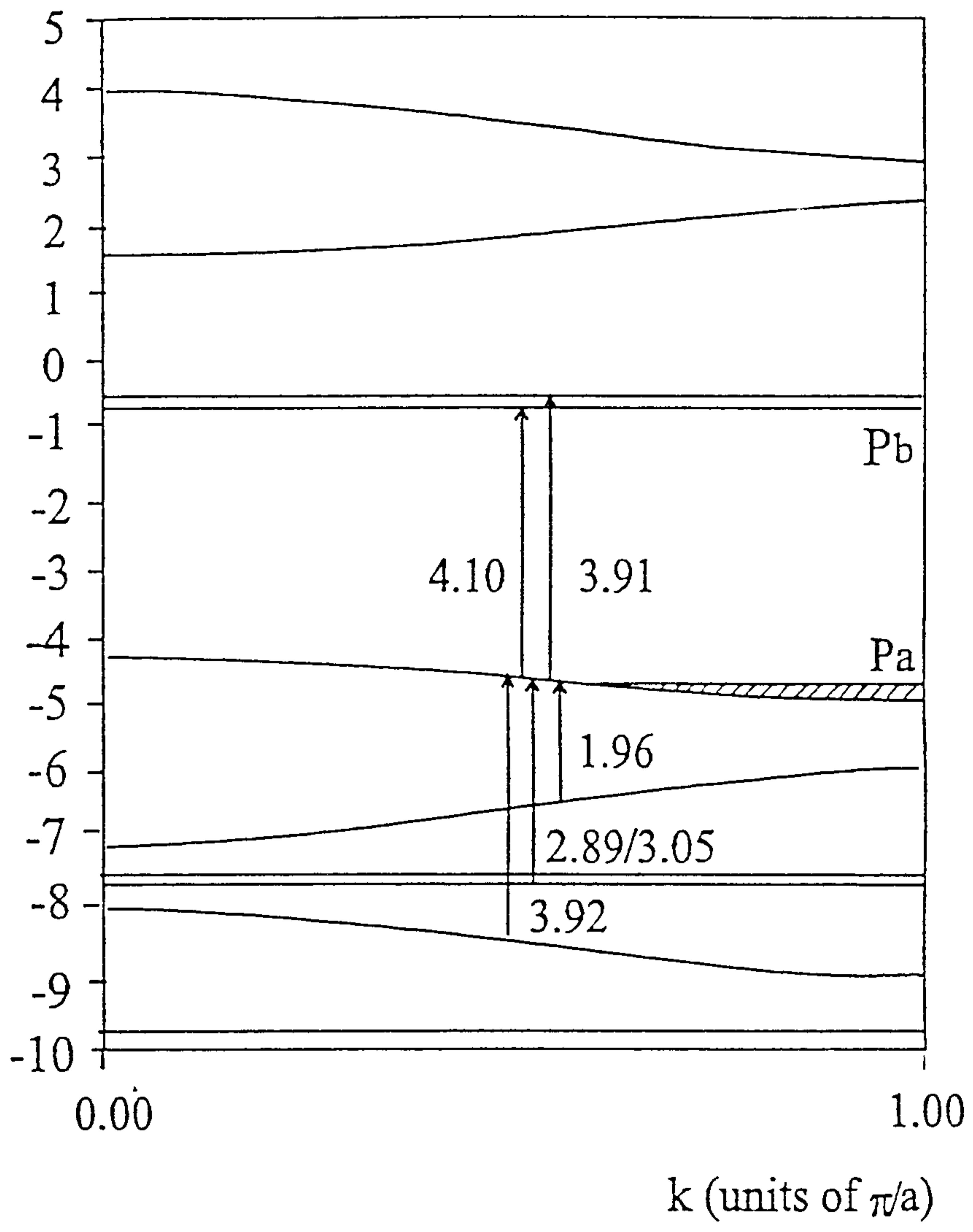


Figure 22. VEH Electronic Band Structure of the Polaron Lattice in ES

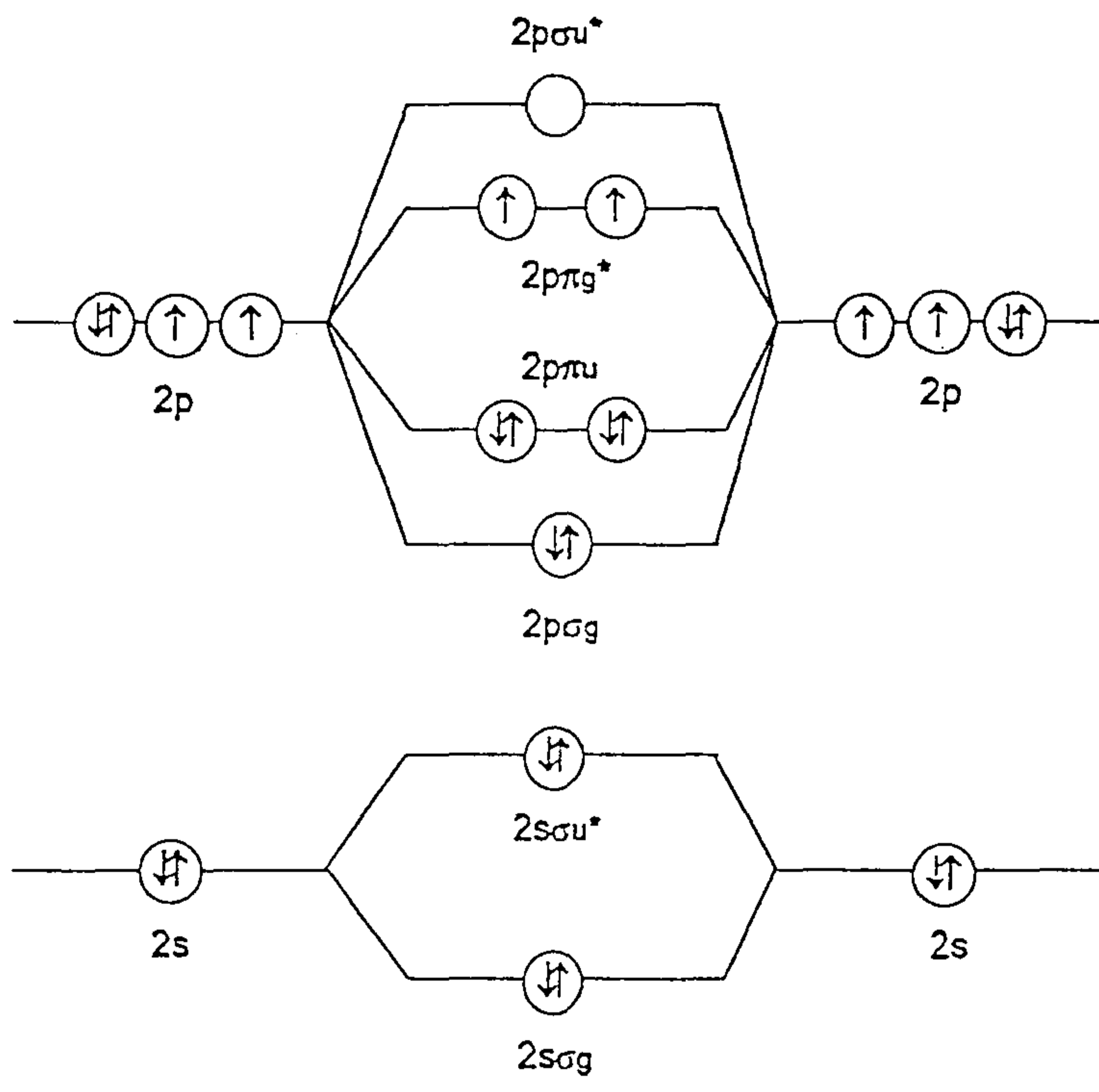


Figure 23. The MO Description for Molecular Oxygen

제 4 장 결론

기체 투과도는 doping level에 의해 영향을 받는다. ; 높은 doping level 일수록, 낮은 투과도를 갖고 높은 선택도를 갖는다. 산소 분자들과 폴라론들 사이의 상호 작용에도 불구하고, 산소-투과도 증가에 대한 산소-용해도의 기여는 중요할 정도로 크지 않다. 대신, doping된 폴리아닐린의 투과도는 확산 계수에 강하게 의존한다. 이 확산 계수는, wide angle X-ray diffraction 실험에서 측정된, doping level별 감소된 격자간 거리에 의한 산소/질소 기체 분자들의 선택적 투과에 기인 된다.

폴라론들과 산소 분자들 사이 상호작용은 EPR, UV spectroscopy 그리고 전기 전도도 측정에 의해 연구되었다. 이 연구에서 폴라론들과 산소 분자들 사이에 분명한 상호작용이 존재하고, 더우기 이 상호작용이 가역적임을 밝혔다. 폴라론 peak의 blue shift는 폴라론들의 편재화에 기인됨이 또한 밝혀져 왔다.

폴라론 농도는 산소 분위기 하에서 시간에 따라 감소하였다. 폴라론 농도의 감소와 EPR 선폭의 퍼짐효과는 폴라론들이 산소와 상호작용을 통해 편재화 됨을 나타낸다. 상이한 g-값은 폴라론들과 산소 분자들 사이 orbit 상호작용을 의미한다.

산소 분위기 하에서 전기 전도도의 감소는 전자들의 편재화로 설명될 수 있다. 다시 말해서, doping된 폴리아닐린이 산소에 노출되었을 때, 폴라론들과 산소 사이 상호작용에 의해 전자들이 편재화 되고 전기 전도도는 감소 된다. 이 상호 작용의 자세한 메카니즘은 완전히 이해되지 않고 더 많은 연구를 필요로 한다.

5. References

1. A. G. Green and A. E. Woodhead, *J.Chem.Soc.*, **97**, 2388 (1910).
2. A. Watanbe, K. Mori, Y. Iwasaki and Y. Nakamura, *J.Chem.Soc., Chem. Commun.*, **3** (1987).
3. S. Stafstrom, J. L. Bredas, A. J. Epstein, H. S. Woo, D. B. Tanner, W. S. Huang and A. G. MacDiarmid, *Phy. Rev. Lett.*, **59**, 1464 (1987).
4. K. R. Kromak, E. M. Sheer and A. G. MacDiarmid, *Macromolecules*, **24**, 4157 (1991).
5. M. R. Anderson, B. R. Mattes, H. Reiss and R. B. Kaner, *Science*, **252** (1991).
6. Douglas A. Skoog, *Introduction to Instrumental Analysis*, 4rd Ed., Saunders Colledge Press, 1992.
7. J. M. Ginder, A. J. Epstein, *Phys.Rev.B*, **41**, 10674 (1990)
8. C. N. Banwell, *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*, 3rd Ed, McGraw-Hill Book Company, 1983.
9. J. Libert, J. L. Bredas, and A. J. Epstein, *Phys. Rev.B*, **51**, 5711 (1995)
10. R. M. Barrer, J. A. Barrie, and J. Slater, *J. Polym. Sci.*, **27**, 177 (1958).
11. P. Meares, *J. Am.Chem.Soc*, **76**, 3415 (1954).
12. W. J. Koros and G. K. Fleming, *J. Membrane Sci.*, **83**, 1 (1993).
13. J. P. Pouget, M. E. Jozefowicz, A. J. Epstein, X. Tang and A. G. MacDiarmid, *Macromolecules*, **24**, 779 (1991).

14. W. R. Vieth, J. M. Howell and J. H. Hsieh, *J. Membrane Sci.*, **1**, 177, (1976).
15. B. Ranby, J. F. Rabek, *ESR Spectroscopy in Polymer Reseach*, 1st Ed, Springer-Verlag, 1977.
16. M. Angelopoulos, Anjan Ray, A. J. Epstein and A. G. Macdiarmid, *Synthetic Metals*, **21**, 21, (1987)
17. 이 혁 재, 석사학위 논문, 서강 대학교, 1994.

APPENDIX

```
#include <stdio.h>
#include <dos.h>
#include <time.h>

#define BASE 0x220

void    beep(unsigned h,unsigned sec);
void    trig_timer();
double  timeused(struct time *tm2, struct time *tm1);
int     dayused(struct tm *d2, struct tm *d1);
double  getdata();
void    wait(int wait_count);
int     day;

main()
{

char          filename[81];
FILE          *out;
int           i,j;
double       sum=0,tdata=0;
double       tused;
struct time  tstart,tnow;
time_t       tcurr,tcheck;
struct tm    *tcurr_tm,*tcheck_tm;

clrscr();
```

```

printf("Enter Data Filename : ");
gets(filename);
if((out=fopen(filename,"at"))==NULL)
    {
        printf("\nOpening %s Failed.",filename);
        exit(0);
    }

beep(1000,100);

outportb(BASE+10,0);          /*Select Channel 0*/
outportb(BASE+9,0);          /*Set Gain to 1 */

time(&tcurr);                  /*Print Experiment Time to File*/
tcurr_tm=gmtime(&tcurr);
fprintf(out,"\nCurrent Time is %s\n",ctime(&tcurr));
printf("\nCurrent Time is %s\n",ctime(&tcurr));
fclose(out);

gettime(&tstart);              /*for Time at Each
Data Point*/

        outportb(BASE+13,1);          /*Enable Current
Source*/
        printf("\nwait stable\n");
        wait(20);

        fopen(filename,"at");
        for(j=1;j<=30;j++)
            {

```

```

        trig_timer();                                /*Beginning
of Data Aquisition*/
        sum=0;
        tdata=0;
        for(i=1;i<=10000;i++)
        {
            if(i==5000)
            {
                gettimeofday(&tnow);
                time(&tcheck);
                tcheck_tm=gmtime(&tcheck);
                day=dayused(tcheck_tm,tcurr_tm);
                tused=timeused(&tnow,&tstart);
                beep(1000,50);
            }
            sum=sum+getdata();
            if(i==10000) {
                tdata=sum/10000.;

                fprintf(out,"%15.2f,%15.4f\n",tused,(tdata-2048.)*10./4096.);

                printf("%15.2f %15.4f\n",tused,(tdata-2048.)*10./4096.);
            }
        }
        fclose(out);

        outportb(BASE+13,0);                          /*Disable Current
Source*/
        printf("wait next\n");

```

```

        wait(450);

do    {

        if(!kbhit()==0)                /*Check User's End
of Job Interrupt*/
        {
            if(getch()==0x2d)
            {
                outportb(BASE+13,0);    /*Disable Current
Source*/
                outportb(BASE+11,0);    /*Disable Pacer
Trigger*/

                exit(0);
            }
        }

        outportb(BASE+13,1);            /*Enable Current
Source*/
        printf("wait stable\n");
        wait(20);

        fopen(filename,"at");
        for(j=1;j<=15;j++)
        {
            trig_timer();                /*Beginning
of Data Aquisition*/
            sum=0;
            tdata=0;

```



```

        for(i=1;i<=10000;i++)
        {
            if(i==5000)
            {
                gettimeofday(&tnow);
                time(&tcheck);
                tcheck_tm=gmtime(&tcheck);
                day=dayused(tcheck_tm,tcurr_tm);
                tused=timeused(&tnow,&tstart);
                beep(1000,50);
            }
            sum=sum+getdata();
            if(i==10000) {
                tdata=sum/10000.;

                fprintf(out,"%15.2f,%15.4f\n",tused,(tdata-2048.)*10./4096.);

                printf("%15.2f %15.4f\n",tused,(tdata-2048.)*10./4096.);
            }
        }
    }
    fclose(out);

    outportb(BASE+13,0);                /*Disable Current
Source*/
    printf("wait next\n");
    wait(450);

}while(1);

```

```
}
```

```
void beep(unsigned h, unsigned sec)
```

```
{
```

```
sound(h);
```

```
delay(sec);
```

```
nosound();
```

```
}
```

```
double timeused(struct time *tm2, struct time *tm1)
```

```
{
```

```
return( (tm2->ti_hour + (double)(24*day*3600.) - tm1->ti_hour)*3600. +
```

```
        (tm2->ti_min - tm1->ti_min)*60.      +
```

```
        (tm2->ti_sec - tm1->ti_sec)          +
```

```
        (tm2->ti_hund - tm1->ti_hund)/100.   );
```

```
}
```

```
int    dayused(struct tm *d2, struct tm *d1)
```

```
{
```

```
return( (d2->tm_mday - d1->tm_mday) );
```

```
}
```

```
void trig_timer()
```

```
{
```

```
outportb(BASE+3,0x74);
```

```
outportb(BASE+1,10);
```

```
outportb(BASE+1,0);
```

```
outportb(BASE+3,0xb4);
outportb(BASE+2,9);
outportb(BASE+2,0);
outportb(BASE+11,2);
}
```

```
double getdata()
{
double          hi,lo,data;

do
    {
    hi=inportb(BASE+5);
    }while(hi>=16);

lo=inportb(BASE+4);

data=hi*256.+lo;

return(data);

}
```

```
void wait(int wait_count)
{

int i;

for(i=0;i<wait_count;i++)
```

```
{
delay(1000);
if(!kbhit()==0)
    {
    if(getch()==0x2d)
        {
        exit(0);
        }
    }
}
}
```


제 12 부

전도성고분자의 안정성 향상에 관한 연구 (Ⅱ)

Part 12

Stabilization of Conductive Polymers

책임자 : 김 동 영

여 백

목 차

제1장 서론	407
1-1. 폴리피론의 overoxidation 현상	407
제2장 실험	410
2-1. 폴리피롤의 전기화학중합	410
2-2. Cyclic Voltammetry(CV)	410
2-3. UV-Vis spectroscopy	412
2-4. FT-Ramn spectroscopy	412
제3장 결과 및 고찰	414
3-1. Overoxidation에 대한 인가전압의 영향	414
3-2. Hydroquinone의 영향	417
3-2-1. Cyclic Voltammetry	417
3-2-2. UV-Vis spectroscopy	422
3-2-3. FT-Raman spetroscopy	425
제4장 결론	431
참고문헌	432

여 백

제 1 장 서 론

최근에 리튬계 2차전지가 전자, 정보기기에 많이 사용되고 있으며 이에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 리튬-수소전지, 리튬이온전지 등이 현재 생산되고 있으며 앞으로 기존의 액상전해질보다 안정하며 효율이 높은 고분자 고체전해질로 대체하는 연구가 이루어지고 있고 일부 실용화 단계에 있다. 양극전극물질도 현재 사용하고 있는 카본 혹은 graphite를 폴리피롤 혹은 폴리아닐린과 같은 전도성고분자를 이용하는 방법도 발표되고 있다. 폴리피롤계 양극전극을 사용한 리튬이차전지가 BASF사에서 1988년에 최초로 발표된 후 폴리아닐린, 폴리아센계도 알려지고 있다[1, 2].

폴리피롤은 Li/Li^+ 에 대하여 2.0~4.0V의 전압구간에서 안정성을 지니고 있다고 알려져 있다[3]. 그러나 전류밀도를 증가시키기 위하여 전압구간을 확장하면 충방전을 반복할 경우 폴리피롤은 급격히 안정성이 감소하여 비가역적인 산화가 일어나게 되고 이를 overoxidation이라고 말한다. 이러한 overoxidation은 폴리피롤의 충방전 능력을 현저히 감소시켜 이차전지의 수명을 단축시키게 된다.

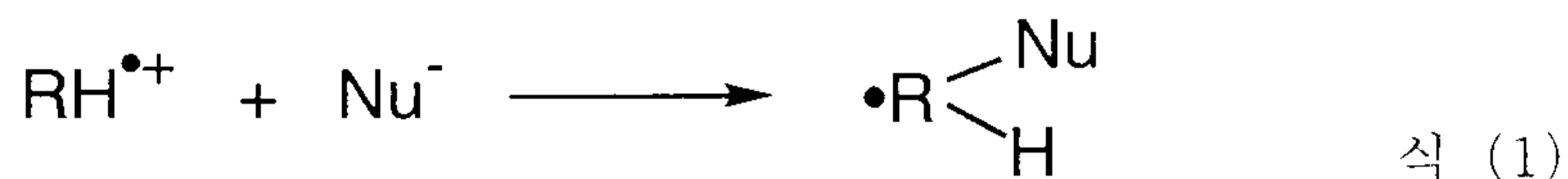
본 연구에서는 cyclic voltammetry, UV-VIS spectroscopy, FT-Raman spectroscopy 등의 방법으로 폴리피롤의 overoxidation현상을 규명하고, 또한 비가역적 산화현상을 억제할 수 있는 방법으로서 hydroquinone을 소량 첨가하여 전기화학적 특성 및 폴리피롤의 구조의 안정성 향상에 관하여 검토하고자 한다.

1-1. 폴리피롤의 overoxidation 현상

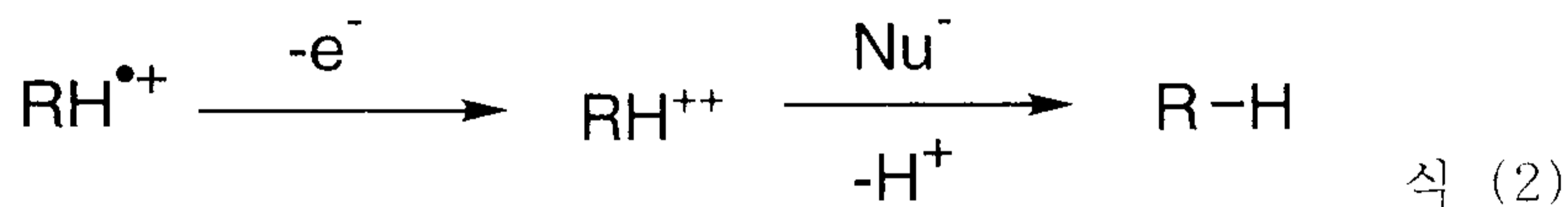
폴리피롤은 1M NaClO_4 수용액에서 SCE 기준전극에 대하여 0.7V 이상의 포텐셜에서 overoxidation 현상이 일어난다고 보고되어 있다[4].

이러한 비가역적인 산화현상은 전해질용액에 따라서 달라지며 예로서 1M KNO₃ 수용액에서는 0.8V[5], 산성용액에서는 1.0V 이상이 된다[6].

Beck 등에 의하면 폴리피롤의 overoxidation은 주로 전하를 띤 고분자와 친핵체(nucleophile)과의 반응에 관계된다고 보고하였다[7]. 이러한 반응에서 폴리피롤의 라디칼 양이온(radical cation, polaron) 형태는 반응성이 충분하지 않지만, 강한 친핵체의 공격을 완전히 배제하지는 못한다. 이와 같은 반응의 일반식은 식 1과 같이 나타낼 수 있다.



많은 경우에 radical cation은 dication (bipolaron)으로 산화되고 다시 친핵체와 식 2처럼 반응한다.



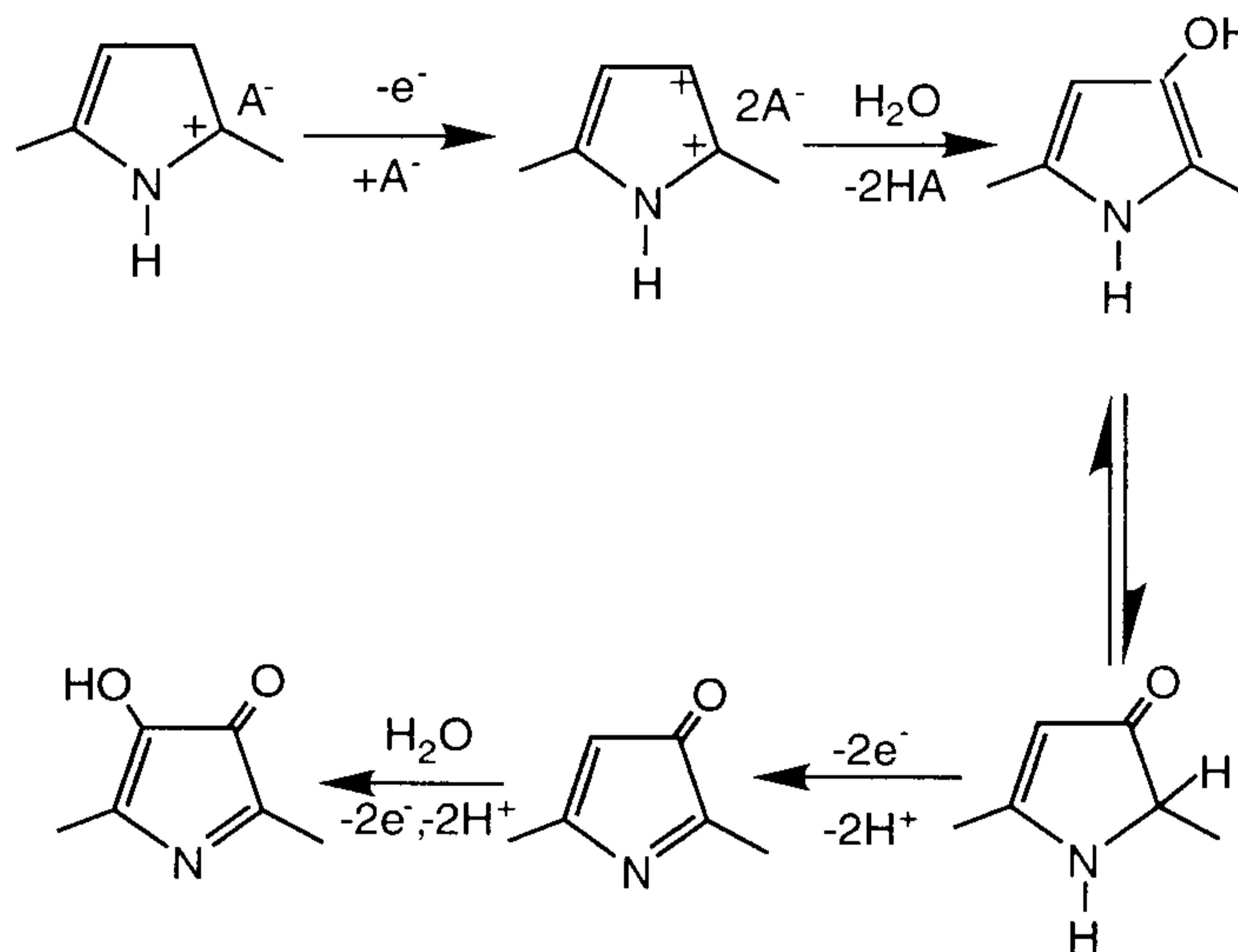
특히 폴리피롤의 경우 높은 산화 포텐셜에서 β,β' 치환이 일어나게 되며 형성된 pyrrolinone은 산화가 더욱 진행되어 4-hydroxyl기를 가지는 물질을 형성하게 된다(식 3). Christensen 과 Hammett 등은 overoxidation의 결과 식 3의 반응에 따라서 3개의 피롤모노머에 1개의 치환이 일어난다고 제안하고 있다[4].

이러한 overoxidation에서의 치환반응은 친핵체의 종류 및 medium의 성질에 크게 영향을 받는다. 강염기하에서 폴리피롤의 overoxidation은 상당히 많은 부분이 치환되고 있으며, pH=13에서는 overoxidation이 일어나는 포텐셜이 0.45V로 낮아지게 된다[7].

반면에 nucleophile이 적게 포함된 용액(예로서 acetonitrile에 물이 0.1% 함유된 경우)에서는 overoxidation 산화포텐셜이 1.9V로 증가한다. 그러나 이 경우에도 비가역적인 산화반응물은 수용액과 같은 구조로 변화하게 된다[7].

Br^- 이온이 존재할 경우 가역적, 비가역적 산화반응이 모두 일어난다고 보고되었다[8]. Propylene carbonate 용액하에서는 acetonitrile과는 다른 반응이 진행되어 피롤 ring 1개당 전자 1개를 소모하여 많은 치환체를 형성한다고 알려져있다[3, 9].

앞에서 보고된 바와 같이 폴리피롤의 overoxidation 현상은 전해질에 따라서 많은 차이를 나타내고 있지만 본 연구에서는 수용액상에서 일어나는 비가역적 반응을 중심으로 연구하고 이의 안정성 향상에 관한 첨가제 효과를 검토하였다.



식 3. Overoxidation mechanism of polypyrrole

제 2 장 실험

2-1 폴리피롤의 전기화학중합

PPy은 일반적으로 널리 쓰이고 있는 전기화학적 중합방법으로 중합을 하였는데, working electrode는 1cm x 1cm 크기의 시료를 중합할 수 있는 백금판 또는 ITO (Indium Tin oxide) glass를 사용하였고, 상대전극(counter electrode)는 작용전극(working electrode)보다 크기가 큰 백금판을 사용하였다. Pyrrole(Aldrich Chem. Co., 99%) monomer는 중합전에 감압증류를 하여 사용하였고, dopant는 NaDS(Dodecyl sulfate sodium salt, Aldrich Chem. Co., 98%)와 실험실에서 TBACl(Tetrabutyl ammonium chloride, hydrate, Aldrich Chem. Co., 98%)과 NaDS를 1:1로 합성하여 만든 TBADS(Tetrabutyl ammonium dodecyl sulfate)를 사용하였다. 0.036M의 전해질 용액 NaDS/증류수 혹은 TBADS/ACN (acetonitrile)에 pyrrole monomer 0.36 mole을 첨가(모노머:전해질 용액 = 40:1)하여 2mA의 일정전류를 50초동안 인가하여 100mC의 전하량이 가해지도록 하였다. 또한 가해진 전하량과 산화 전류의 관계를 살피기 위해 2mA의 전류를 25, 50, 100초동안 공급하여 중합한 것을 각각 비교하였다. 일정한 전류는 Yokogawa Type 2553 Voltage-Current Source를 이용하여 공급하였다. 그리고 전기화학적 중합장치의 모식도를 Figure 1에 나타내었다.

2-2 Cyclic Voltammetry(CV)

Cyclic Voltammetry는 EG&G Princeton Applied Research사의 Scanning Potentiostat (Model 362)를 사용하여 행하였으며 전해질은

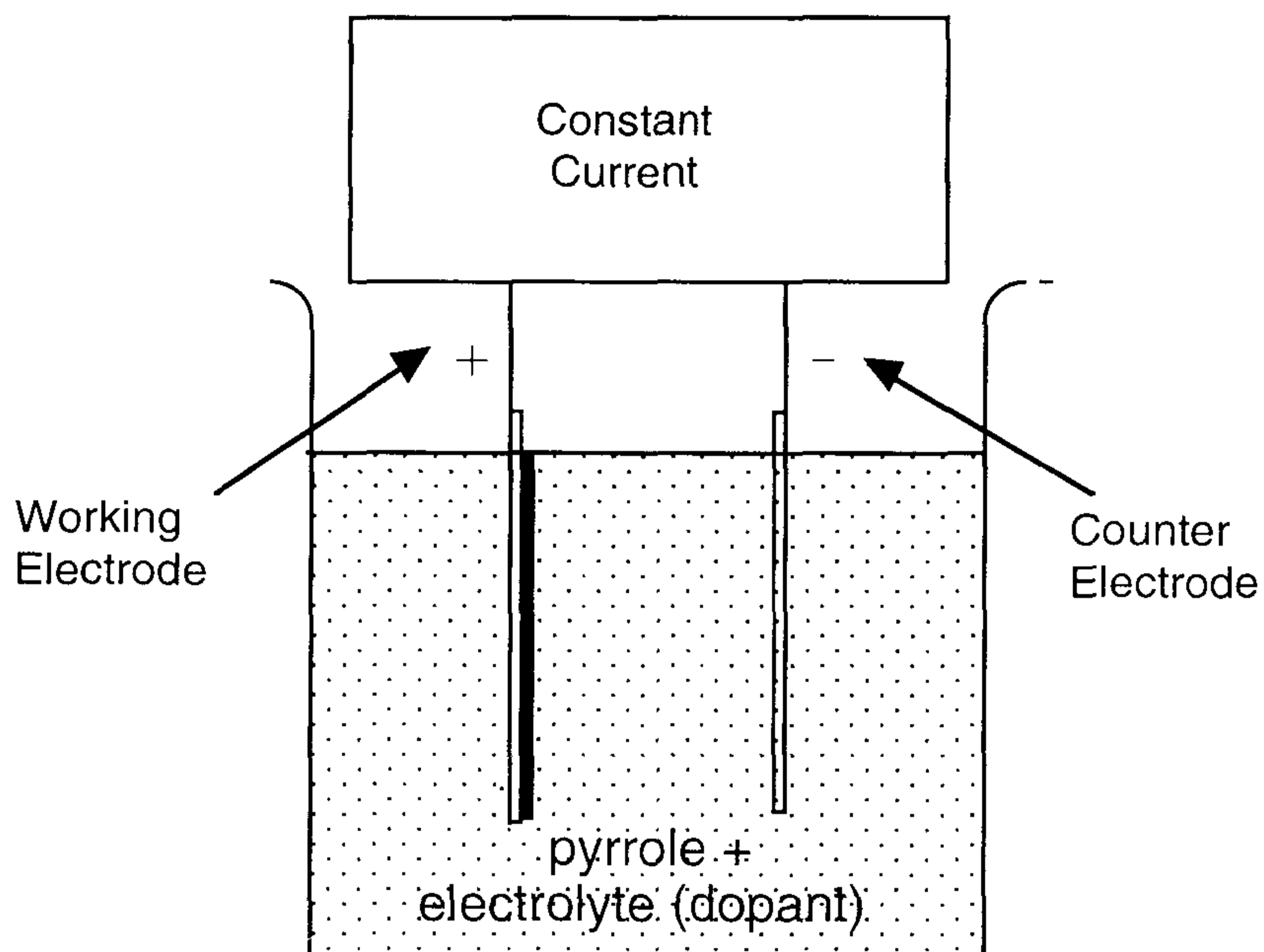


Figure 1. Schematic diagram of electrochemical polymerization apparatus.

0.1M의 NaDS/H₂O를 사용하였다. Scan 속도는 50mV/sec (UV-Vis, Raman 분석시는 20mV/sec)로 하였고, 기준전극(reference electrode)은 Ag/AgCl (AgCl이 포화된 KCl 4M 수용액)을 사용하였다. Scan 속도는 시료나 작용전극에 따라 조금씩 차이를 두었다. 그리고 PPy의 overoxidation에 대한 hydroquinone의 효과를 알아보기 위해 electrolyte에 0.001M, 0.005M, 0.01M의 hydroquinone을 첨가하여 CV를 측정하였다. Cycle은 산화-환원 반응이 일어난다고 볼 수 있을 때까지 계속 측정하였다.

2-3 UV-Vis spectroscopy

CV에서 cycle이 진행됨에 따라 PPy의 안정성 및 구조의 변화를 관찰하기 위하여 in-situ UV-Vis 분석을 하였다. 작용전극은 전기화학적 중합에 의해 형성된 필름의 접착력을 향상시키기 위하여 ITO glass 표면에 silane 처리를 하고나서 65°C에서 30분간 열처리를 하고 methanol로 여러 번 세척하였다. 그리고 상대전극, 기준전극, 전해질용액 등의 나머지 중합조건들은 위와 같게 하였는데 working electrode가 바뀌면 산화-환원 거동이 달라지기 때문에 scan 속도는 20mV/sec로 하였고, scan range도 백금전극일 때와는 다르게 -1.0~0.7V로 조정하여 potential이 -1.0V일 때를 환원상태로 하고 0.5V일 때를 산화상태로 하여 각 potential에서 in situ로 UV-Vis spectrum을 측정하였다. UV-Vis 장치는 Hewlett Packard사의 8452A Diode Array Spectrophotometer를 이용하였다. Figure 2에 In-situ UV-Vis spectroscopy와 CV cell의 scheme을 나타내었다.

2-4 FT-Raman spectroscopy.

NaDS를 dopant로 하여 Pt plate에 중합한 PPy을 CV 측정을 하면서 cycle이 진행됨에 따라 변하는 구조와 hydroquinone의 효과를 확인하기 위해 일정한 cycle을 반복한 후, Raman spectroscopy 분석을 하였다. 중합직후의 시료와 일정한 cycle이 진행된 후의 산화전위(0.7V)에서 Raman spectrum을 측정하여 전해질 용액에 0.005M의 Hydroquinone을 첨가한 것과 첨가되지 않은 시료를 비교하였다. FT-Raman은 Perkin-Elmer사의 NIR FT-Raman spectrometer (System 2000, Nd:Yag laser, $\lambda=1064\text{nm}$)을 사용하여 측정하였다.

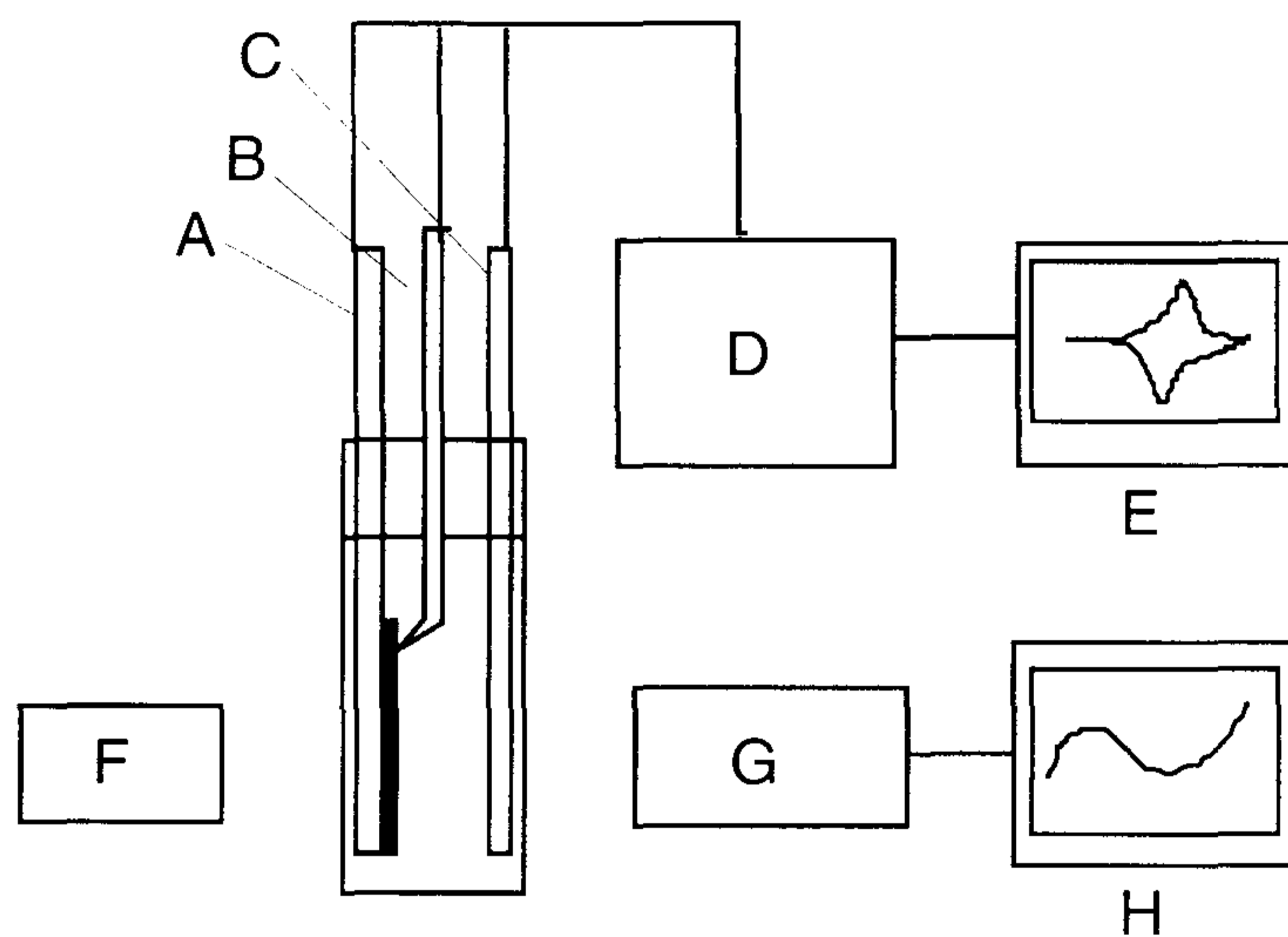


Figure 2. In-situ UV/VIS Spectroscopy and Cyclic Voltammetry

- A: Working Electrode (ITO)
- B: Reference Electrode (Ag/AgCl)
- C: Counter Electrode (Pt)
- D: EG&G 273 Potentiostat/Galvanostat
- E: Cyclovoltammogram
- F: Light Source
- G: H/P 8452A Diode Array Spectroscopy
- H: UV/VIS spectrum

제 3 장 결과 및 고찰

3-1 Overoxidation에 대한 인가전압의 영향.

Figure 3 에 나타난 PPy/NaDS의 CV결과처럼 NaDS/H₂O에서 행한 PPy의 산화-환원반응이 비교적 안정하게 일어났다. 산화상태에서는 PPy의 색이 검정색이지만, 환원이 이루어짐에 따라 진한 황색으로 변하였다. 그리고 DS⁻의 부피가 크기 때문에 산화-환원 반응시 Na⁺가 이동하는 것으로 알려져 있으며[10], 다른 시스템에 비해 PPy/NaDS가 가장 안정한 거동을 나타낸다. 인가전압이 0.3V까지일 때는 수 백회의 cycle이 진행되어도 안정하지만 Figure 4 에서처럼 0.7V의 산화포텐셜에서는 cycle이 100회 정도만 되어도 비가역적인 산화인 overoxidation이 일어나 서서히 전기적 활성이 감소하기 시작하여 150회 이상 진행되면 현저히 감소하였다. 이로부터 PPy/NaDS 시스템은 전기화학적 활성이 산화포텐셜에 따라서 달라지게 되며 전극과 PPy 필름의 박리 혹은 산화-환원과정에서 도핑문제 등이 영향을 미치지 않으므로 폴리피롤의 비가역적인 산화현상을 연구하기에 적합한 시스템이다. 이처럼 산화포텐셜이 증가할수록 overoxidation이 활발하게 일어나 PPy의 전기화학적 안정성을 감소시키는 결과를 가져왔다.

수용액상태에서 폴리피롤에 일어나는 overoxidation 현상은 서론부에서 언급된 바와 같이 도판트의 음이온과 결합하여 전기적으로 안정한 상태를 이루고 있는 산화상태의 PPy 주쇄에서 전자가 빠져나가고 전해질 용액상의 물분자가 도입되면서 hydroxyl group들이 산화된 PPy의 main chain에 친핵성 공격을 하여 질소원자에 전자들이 보다 많아지게 되는 enamine과 같은 구조를 갖게되며 polymer chain의 π -system이 부

분적으로 방해를 받는다. Hydroxyl group들은 환원될 때에도 제거되지 않고 keto-enol tautomerism에 의해 π -system이 파괴되어 PPy의 안정성을 저하시킨다.

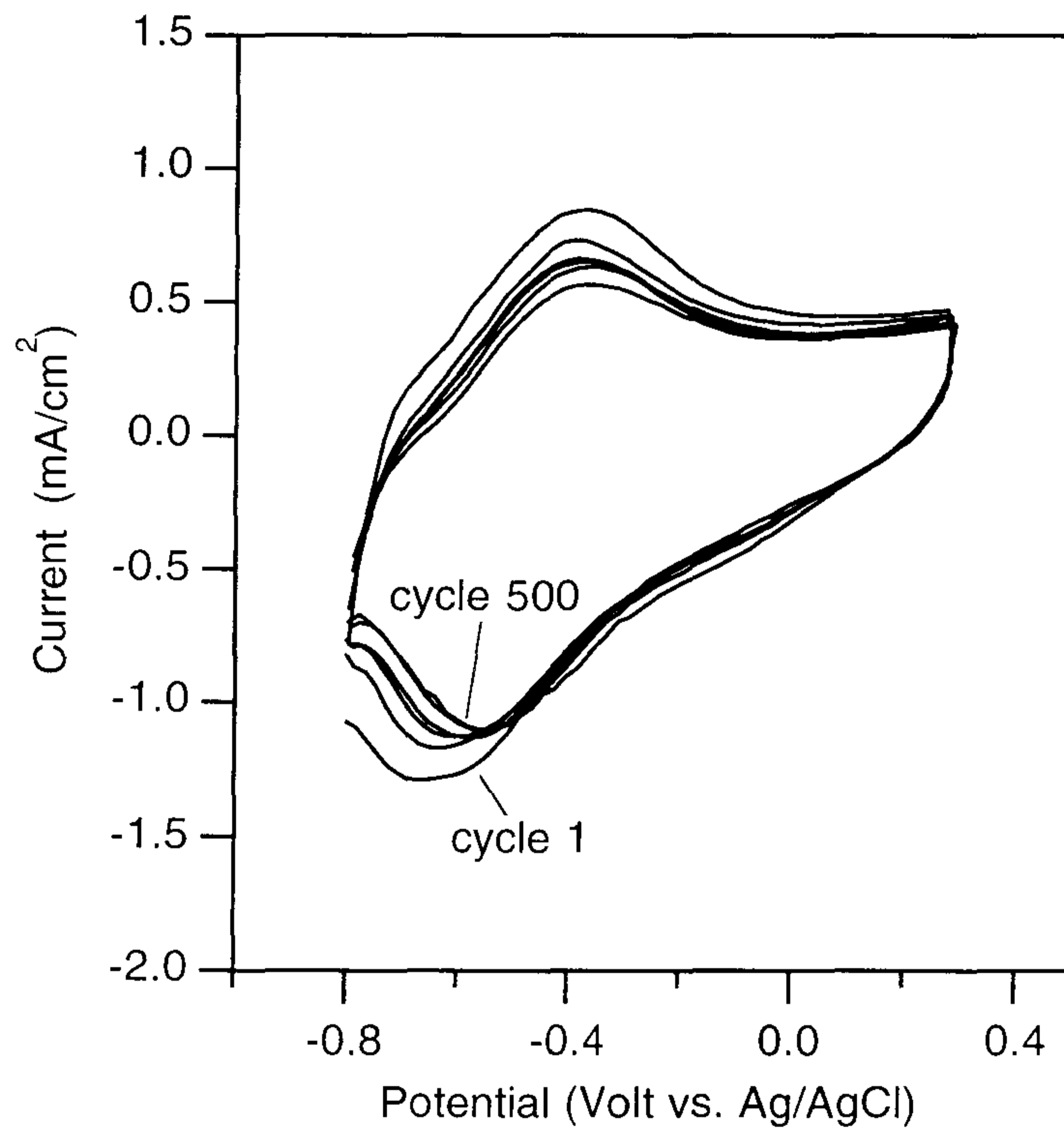


Figure 3. Cyclic voltammogram of PPy/DS in 0.1 M NaDS aq. solution. Scan rate 50mV/sec; scan range -0.8~0.3V vs. Ag/AgCl reference electrode. Every 100th cycle is recorded.

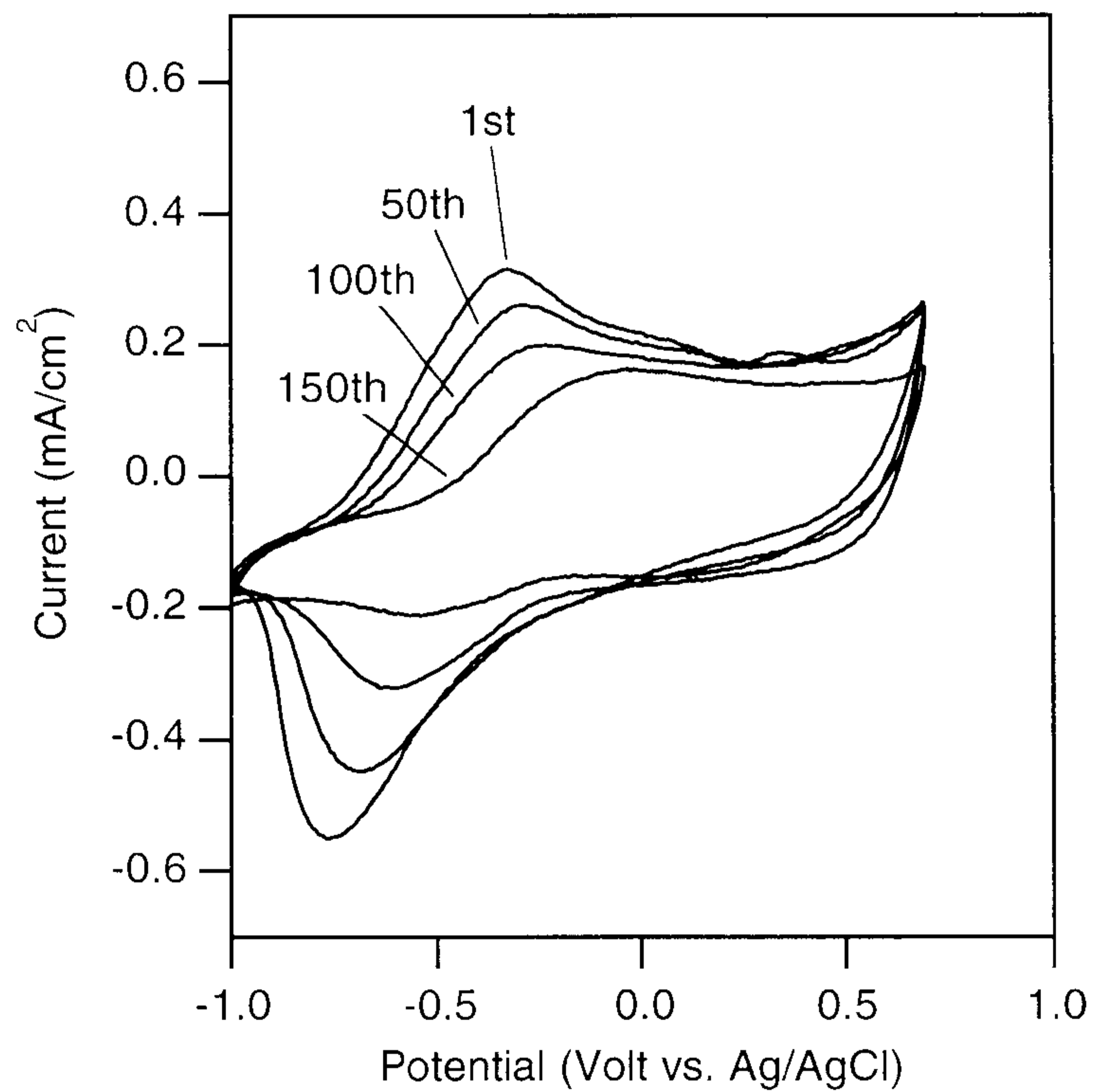


Figure 4. Cyclic voltammogram of PPy in 0.1 M NaDS aq. solution. PPy is polymerized on ITO glass using TBADS/ACN solution as supporting electrolyte. Scan rate: 20mV/sec Scan range: -1.0~0.7 Volt vs. Ag/AgCl reference electrode.

3-2 Hydroquinone의 영향

3-2-1 Cyclic Voltammetry

폴리피롤의 overoxidation에 대한 hydroquinone의 첨가효과를 관찰하기 위해 0.1M의 NaDS/H₂O 전해질용액에 소량의 hydroquinone을 첨가하여 전기화학적 특성변화를 실험하였다. Figure 5에 hydroquinone만의 cyclic voltammogram을 나타내었다. Hydroquinone은 산화에 의하여 quinone으로 변하게 되며 여러개의 산화-환원 피크들이 나타난다. 산화는 0.0V에서 환원은 0.05V 와 -0.15V에서 전기화학반응이 일어난다. 또한 0.5V 이상과 -0.7V이하에서는 매우 큰 산화 및 환원 피크를 나타낸다. 특히 0.5V보다 큰 산화포텐셜에서 일어나는 반응은 폴리피롤의 비가역적인 산화반응이 일어나는 전위이며 이때 hydroquinone이 폴리피롤의 전기화학적 특성을 바꾸게 되며 이를 다음 절에서 보다 상세히 고찰하게 된다.

전해질에 들어가는 hydroquinone의 양에 따라 폴리피롤의 산화 피크전류가 어떻게 변하는지 알아보기 위해 0.001M, 0.005M, 0.01M 농도로 hydroquinone을 각각 전해질용액에 첨가하여 cyclic voltammetry를 측정하였다. Hydroquinone의 양이 많아질수록 Figure 5에 나타난 hydroquinone만의 피크들이 강하게 나타났다. 또한 Figure 6에서 나타낸 것처럼 PPy/NaDS의 산화피크전류가 cycle수가 증가함에 따라 서서히 감소하며, 0.001M 첨가한 경우 인가전압 0.8V에서는 oxidation current의 감소폭이 컸으나 0.005M 첨가한 것은 인가전압의 증가에 상관없이 비슷한 감소경향을 보였다. 0.001M 첨가한 것은 hydroquinone의 효과가 크게 나타나지 않고 200회 정도의 cycle에서 전기적 활성이 서서히 감소함을 관찰하였다.

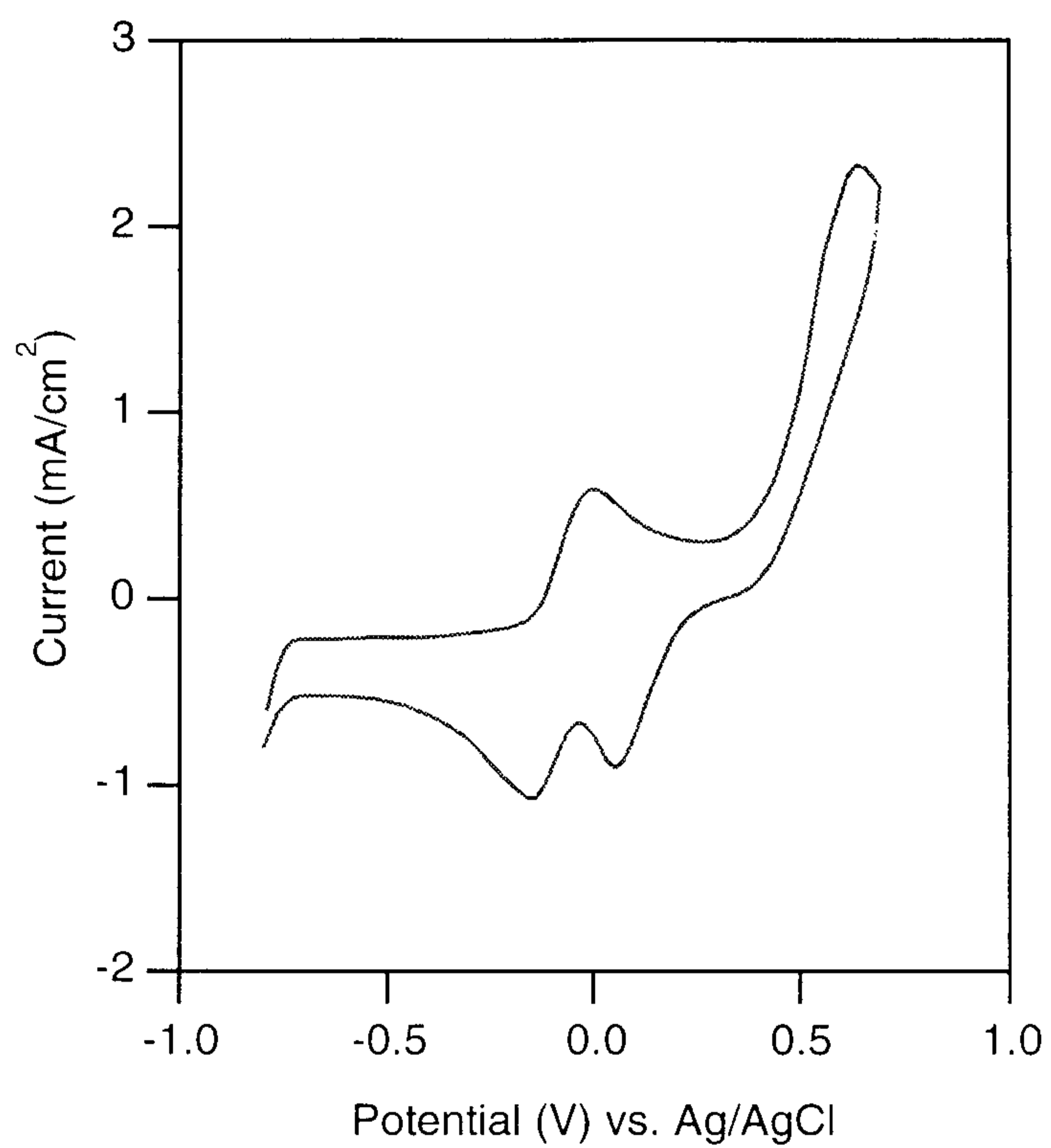


Figure 5. Cyclic voltammogram of hydroquinone in 0.1M NaDS aq. solution. Scan rate 50mV/sec: scan range -0.8~0.7 V vs. Ag/AgCl reference electrode.

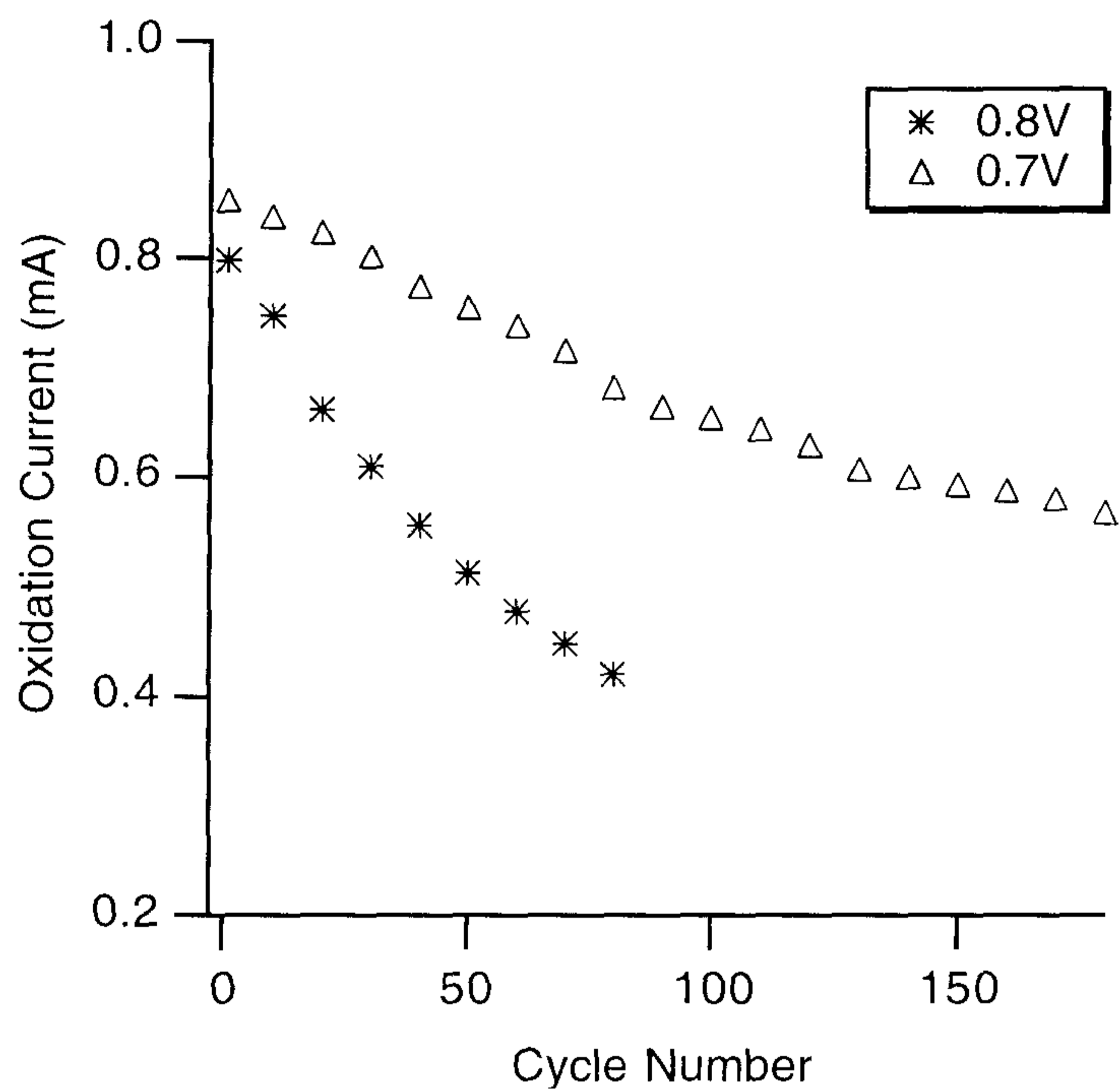


Figure 6-a. Oxidation peak-current of PPy/NaDS with respect to the maximum oxidation potential. Electrolyte: 0.1M NaDS aq. solution with 0.001M hydroquinone.

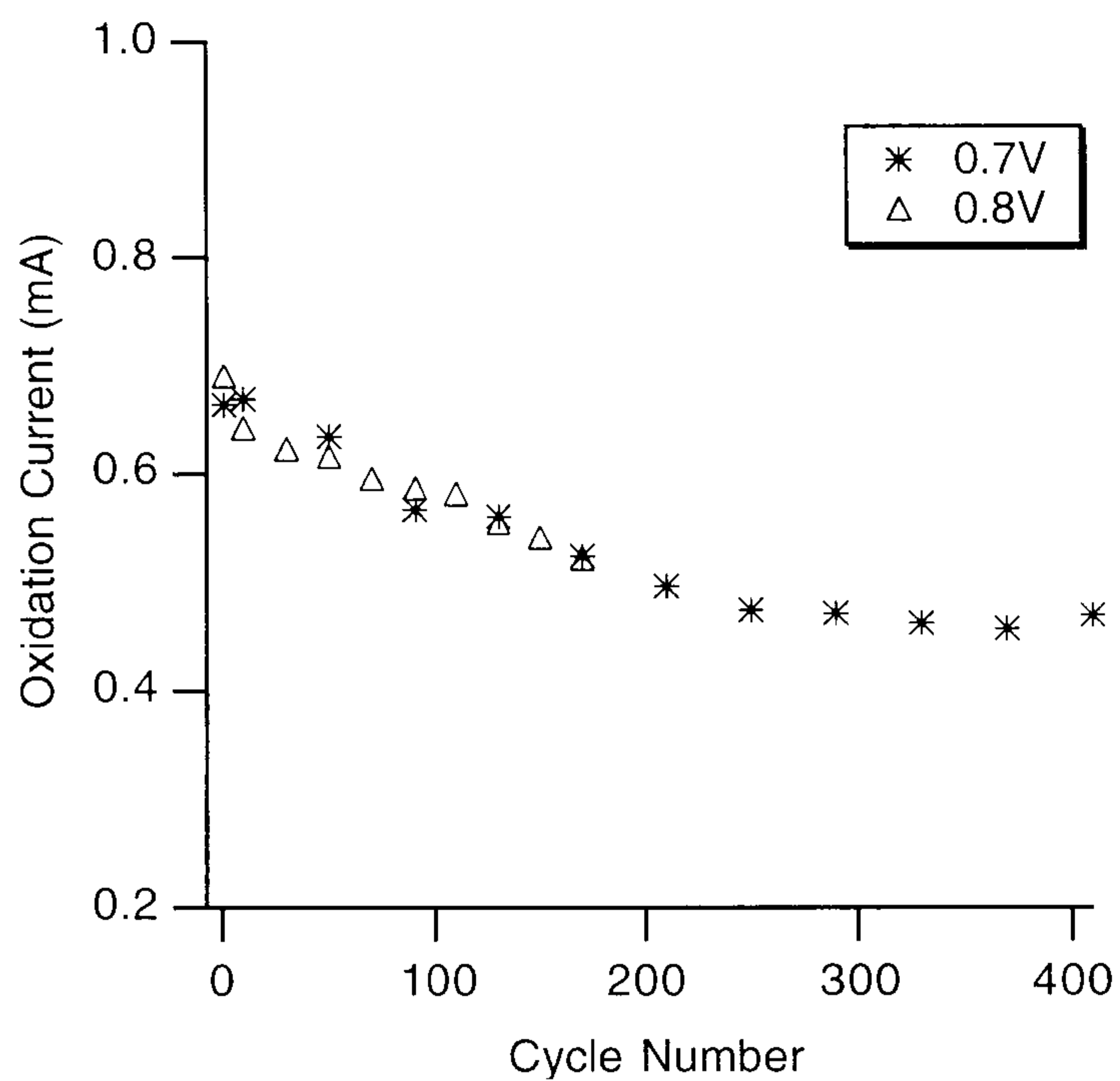


Figure 6-b. Oxidation peak-current of PPy/NaDS with respect to the maximum oxidation potential. Electrolyte: 0.1M NaDS aq. solution with 0.005M hydroquinone.

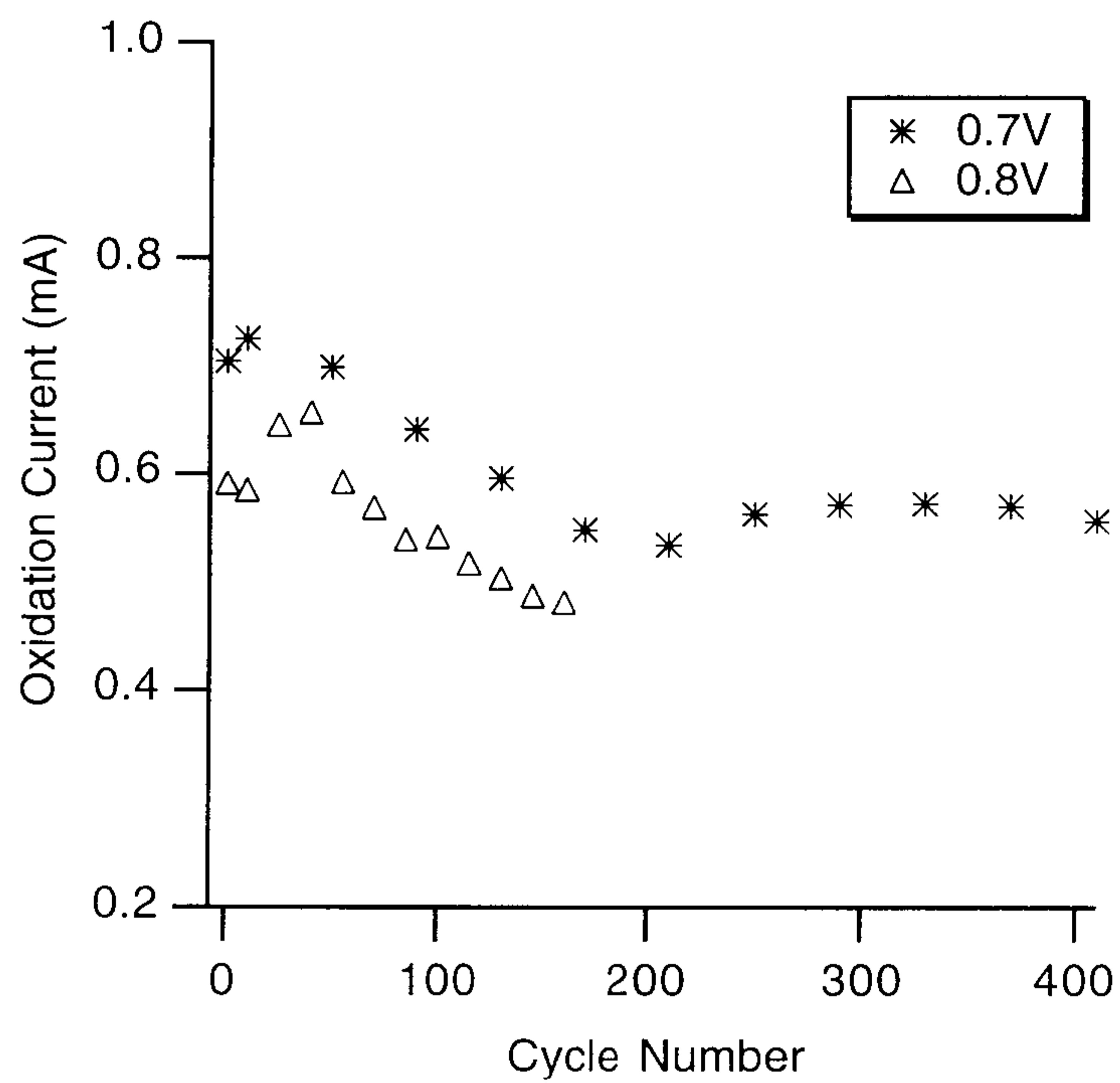


Figure 6-c. Oxidation peak-current of PPy/NaDS with respect to the maximum oxidation potential. Electrolyte: 0.1M NaDS aq. solution with 0.01M hydroquinone.

그리고 0.01M 첨가한 것에서는 oxidation current의 감소되는 경향이 불규칙적으로 나타났는데, 이것은 hydroquinone의 농도가 너무 높아져도 전해질용액내에서 다른 부반응이 생기고 이것으로 인해 불안정한 거동을 나타내는 것으로 생각된다. 따라서 본 연구에서는 hydroquinone의 영향을 보기 위해 가장 안정하다고 생각되는 0.005M의 hydroquinone을 첨가한 시스템을 사용하였다.

Hydroquinone을 0.005M 농도 첨가한 0.1M의 NaDS/H₂O 전해질용액에서 측정한 PPy/TBADS의 CV를 Figure 7에 나타내었는데 PPy의 산화-환원 피크들이 hydroquinone의 산화-환원피크들과 함께 나타나있다. Figure 4와 비교하여 알 수 있듯이 인가전압을 0.7V까지 올려서 산화-환원을 반복했을 때 120회 cycle후에도 초기상태와 비교하여 큰 차이 없는 전기화학적으로 안정한 CV를 보여주고 있다.

3-2-2 UV-Vis spectroscopy

Hydroquinone의 첨가에 의하여 높은 전압까지 산화포텐셜을 증가시켜 산화-환원을 반복하여도 폴리피롤이 전기화학적인 활성을 유지하는 이유를 분자구조적인 측면에서 구체적으로 살펴보기 위해 ITO 투명전극을 사용하여 형성시킨 PPy/TBADS필름의 UV-Vis 스펙트럼을 CV실험과 동시에 in-situ 방법에 의해 검토하였다. Figure 8에 나타낸 산화포텐셜(0.5V)에서 hydroquinone을 첨가하지 않은 PPy의 UV-Vis 스펙트럼(CV range: -1.0V ~ 0.7V)에서는 산화-환원이 반복되면서 초기의 480nm 영역에서 흡수를 보이는 bipolaron band 구조[11]를 유지하지 못하고 단파장쪽으로 서서히 shift하면서 동시에 polaron band의 흡수영역인 560nm 피크의 흡수가 서서히 증가하였다. 또한 폴리피롤의 환원상태의 스펙트럼의 변화를 Figure 9에서 나타내었다.

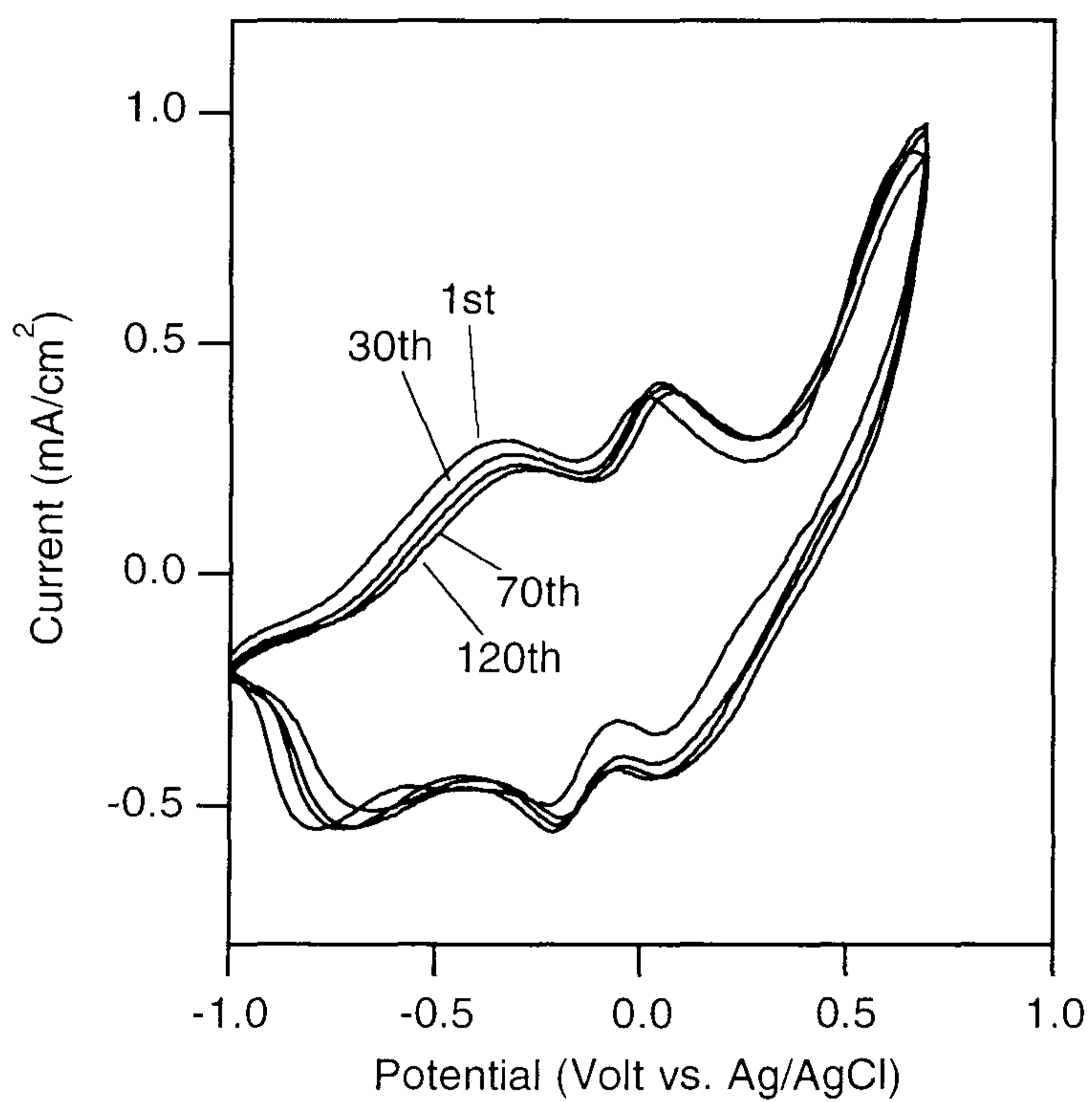


Figure 7. In-situ UV-VIS spectra of PPy in oxidized and reduced state after electrochemical redox cycles in 0.1M NaDS aq. solution with 0.005M hydroquinone.

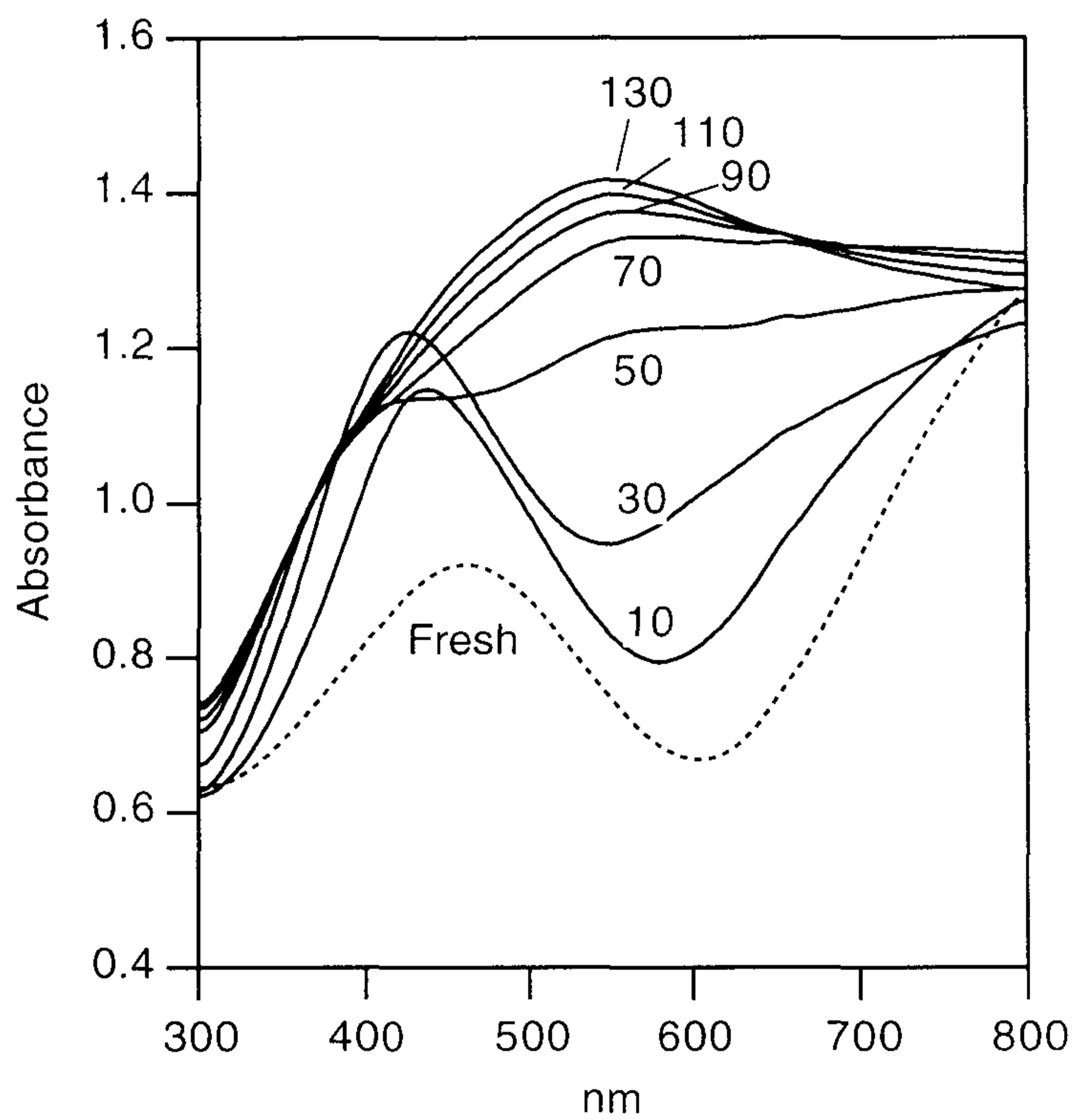


Figure 8. In-situ UV-VIS spectra of PPy in oxidized state at 0.5V after electrochemical redox cycles in 0.1M NaDS aq. solution. Scan range: -1.0~0.7V vs. Ag/AgCl reference electrode.

환원포텐셜(-1.0V)에서의 스펙트럼은 cycle이 진행됨에 따라 폴리피롤의 $\pi-\pi^*$ 특성 피크인 450nm에서의 흡수도가 서서히 감소하면서 단파장쪽으로 약간 shift되었다. 이러한 UV-Vis 스펙트럼에서 나타난 것처럼 비교적 높은 포텐셜 구간에서 산화-환원 반응이 진행될수록 높은 산화 포텐셜에서 폴리피롤 주쇄에 비가역적인 산화반응이 진행되어 구조가 변화하고 산화상태에서는 초기의 bipolaron 구조의 완전한 산화상태를 가지지 못하고 구조적인 결함이 도입되어 conjugation 길이가 짧은 unit이 생기며 결과적으로 중간산화 상태로 유지되고, 유사하게 환원상태도 구조적인 변화로 인하여 전기화학적으로 환원상태의 폴리피롤구조인 aromatic구조를 이루지 못하고 있음을 알 수 있었다. 그러나 Figure 10 에 나타난 것처럼 hydroquinone을 0.005M 농도로 첨가한 0.1M NaDS 수용액에서 산화-환원을 반복하여 150회 cycle 이후에도 산화상태 및 환원상태의 스펙트럼이 초기의 상태와 비교하여 크게 변화되지 않고 계속적으로 안정하게 산화-환원 반응이 진행되었다. Figure 7에서와 같이 hydroquinone첨가시 폴리피롤이 안정한 전기화학적인 활성을 유지하도록 hydroquinone이 폴리피롤의 구조적인 변화를 억제한다고 볼 수 있다.

3-2-3 FT-Raman spectroscopy

Figure 11 에 나타난 PPy/NaDS의 FT-Raman spectra에서는 cycle 회수의 증가에 따라서 double bond stretching 피크 영역에서 초기의 1580cm^{-1} 피크가 서서히 감소하면서 1610cm^{-1} 에서 새로운 피크가 생성되었다. FT-Raman 스펙트럼에서 이 영역의 피크위치 및 크기는 폴리피롤의 이중결합의 conjugation 길이에 영향을 받게되며 이로부터 폴리피롤 산화상태의 구조적 변화를 예측할 수 있다[12].

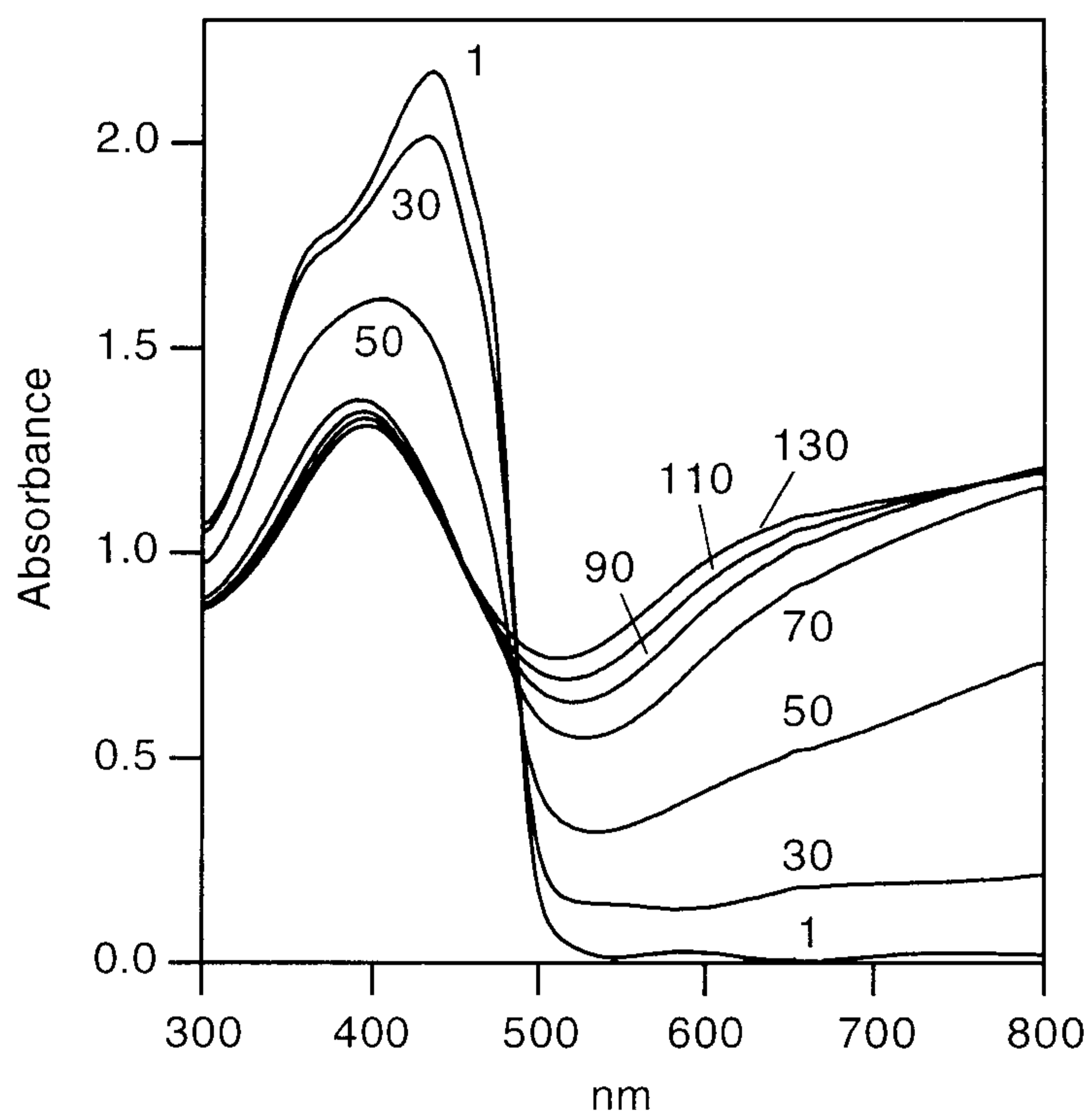


Figure 9. In-situ UV-VIS spectra of PPy in reduced state at -1.0V after electrochemical redox cycles in 0.1M NaDS aq. solution. Scan range: -1.0~0.7V vs. Ag/AgCl reference electrode.

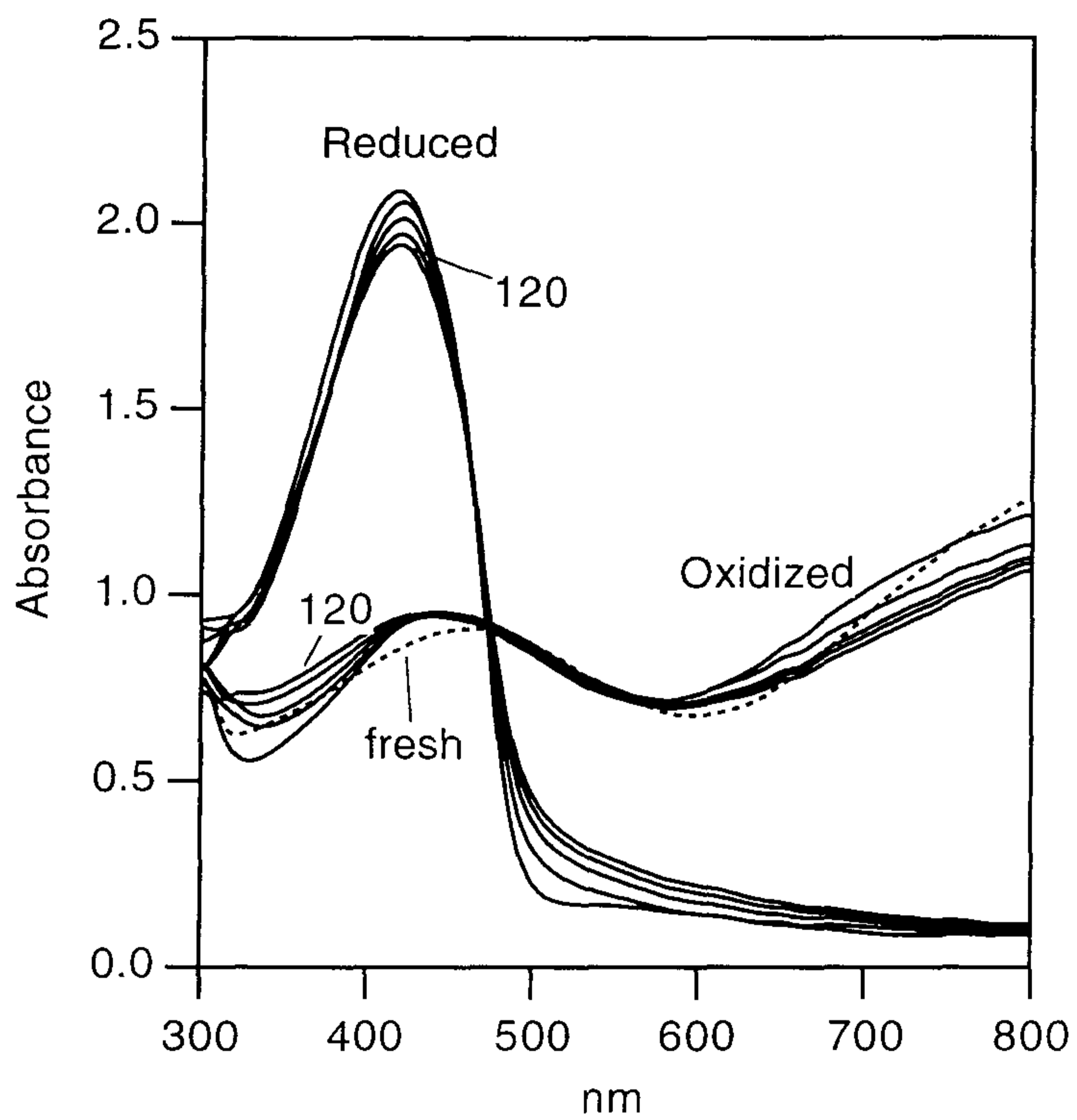


Figure 10. In-situ UV-VIS spectra of PPy in oxidized and reduced state after electrochemical redox cycles in 0.1M NaDS aq. solution with 0.005M hydroquinone. Scan range: -1.0~0.7V vs. Ag/AgCl reference electrode.

이중결합의 피크위치가 적은 wavenumber에 위치할수록 conjugation 길이가 길고 반대로 큰 wavenumber에 위치할수록 높은에너지에서 피크가 나타나며 상대적으로 conjugation 길이가 짧은 부분이 형성됨을 말한다. 폴리피롤의 overoxidation에 의한 비가역적인 산화반응이 일어나고 폴리피롤환에 도입된 hydroxyl기 혹은 ketone기에 의하여 폴리피롤의 구조적 변화를 가져오고 결과적으로 conjugation 길이가 짧은 부분이 형성되어 반복적인 산화-환원반응이 진행되면 초기의 산화상태를 유지하지 못하고 불안정한 산화상태를 형성하여 전기화학적 활성이 감소됨을 알 수 있다.

Hydroquinone은 앞(Figure 5)에서 언급했던 것처럼 그 자체가 전기화학적으로 산화-환원반응이 계속적으로 일어나기 때문에 Figure 12에서 볼 수 있듯이 150회의 cycle에서도 산화상태에서 double bond의 피크 위치인 1580cm^{-1} 영역에서의 위치가 변화지 않으며 그 밖의 다른 영역에서도 큰 변화없이 peak를 유지하는 것으로 보아 반복적인 산화-환원 과정에도 PPy의 초기상태가 변하지 않고 전기화학적 안정성이 유지됨을 알 수 있다. 이러한 결과들에서 볼 때 electrolyte내에 소량 존재하는 hydroquinone의 역할은 0.7V부근에서 hydroquinone 자체의 전기화학적 산화가 우세하게 일어나 이 영역에서 PPy의 산화를 억제하며 이로 인해 PPy의 구조를 안정화시키며 폴리피롤의 전기적 활성을 유지시키게 된다.

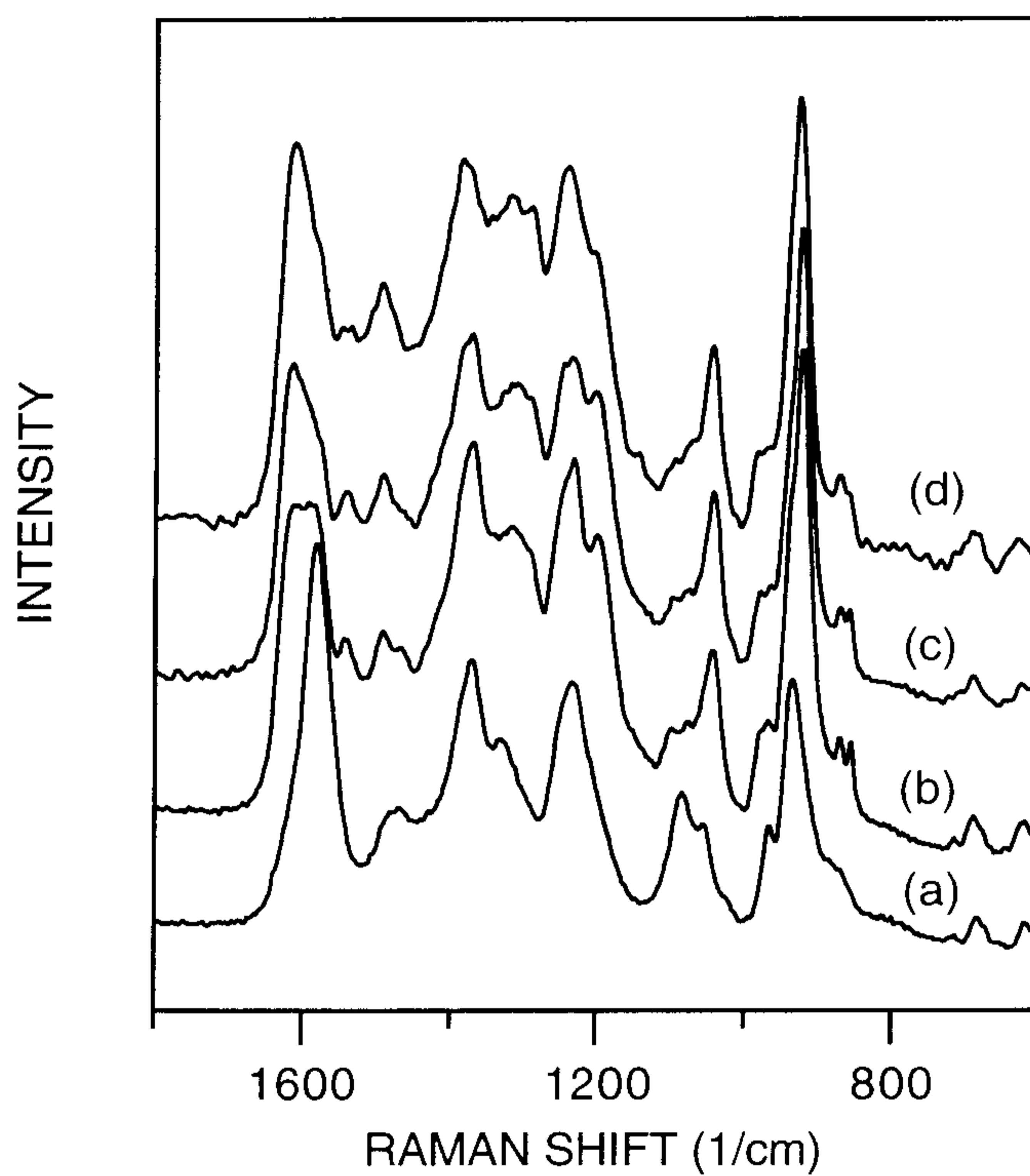


Figure 11. FT Raman spectra of PPy/NaDS film in oxidized state after electrochemical redox cycles in 0.1M NaDS aq. solution between -0.85~0.7 volt vs. Ag/AgCl reference electrode. (a) As grown film; (b) after 30 cycles; (c) 70; (d) 160.

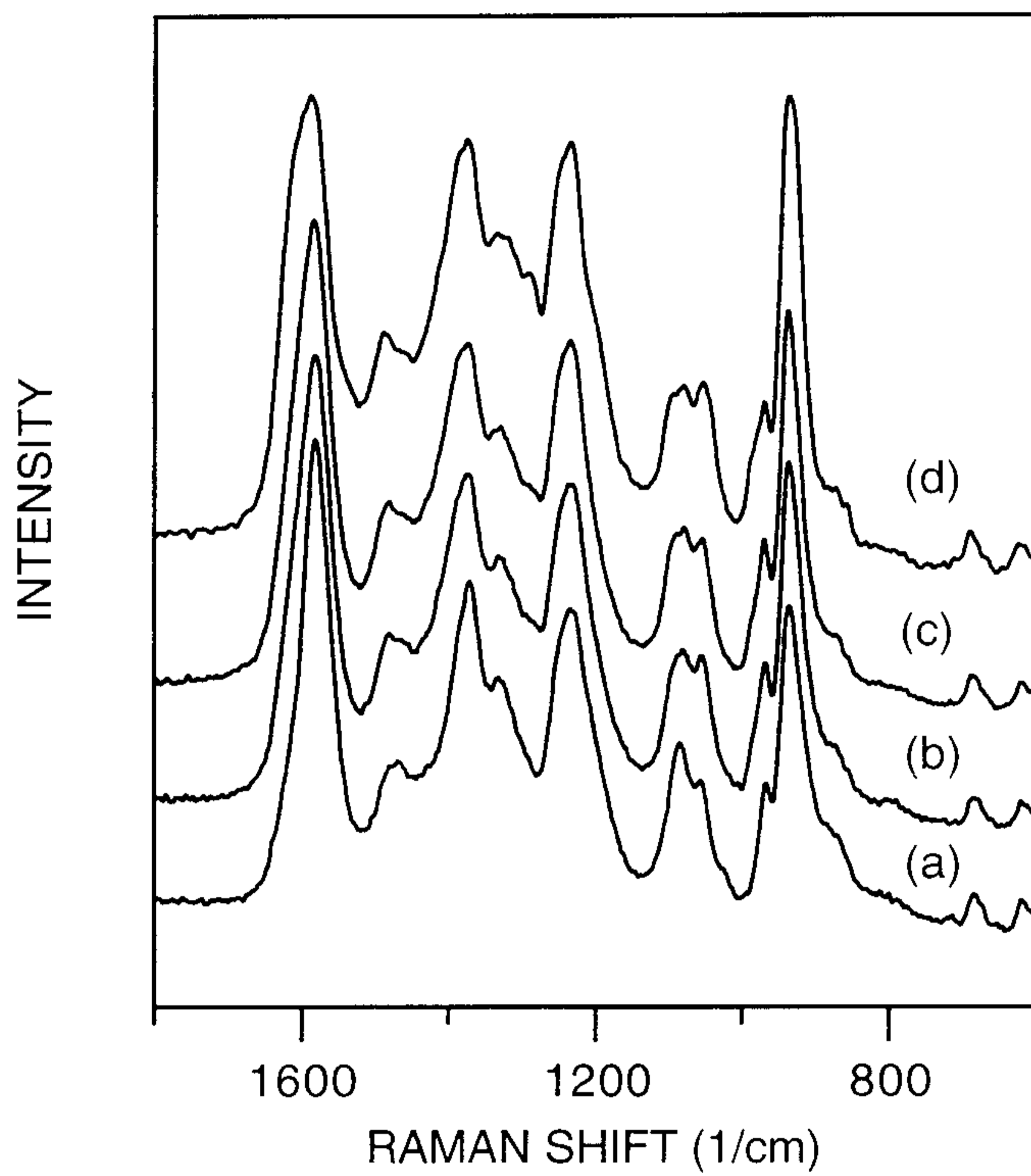


Figure 12. FT-Raman spectra of PPy/NaDS film in oxidized state after electrochemical redox cycles in 0.1M NaDS aq. solution with 0.005 M hydroquinone between $-0.85 \sim 0.7$ volt vs. Ag/AgCl reference electrode. (a) As grown film; (b) after 30 cycles; (c) 70; (d) 150.

제 4 장 결 론

PPy/DS의 경우 산화포텐셜을 0.7V까지하여 산화-환원을 반복하면 over-oxidation현상에 의하여 전기화학적 활성이 150 cycle후 현저히 감소되었다. 폴리피롤의 구조변화는 산화 및 환원 상태에서 모두 변화하고 있으며 UV-VIS spectroscopy로 부터 산화상태는 초기의 bipolaron band 구조를 유지하지 못하고 560nm의 흡수가 증가하고 있다. FT-Raman의 결과에서는 cycle회수가 증가함에 따라서 double bond stretching peak영역에서 초기의 1580cm^{-1} 피크가 감소하면서 1610cm^{-1} 의 새로운 피크가 생성되었다. 이로부터 over-oxidation의 영향으로 폴리피롤의 구조가 변화하고 결과적으로 short conjugation length를 가지는 불완전한 산화상태를 형성하여 전기적인 활성이 감소됨을 알 수 있다.

Hydroquinone은 전기화학적으로 산화-환원반응이 일어나며 이를 0.005M 첨가하여 폴리피롤의 산화-환원을 반복하였을 때 hydroquinone을 첨가하지 않았을 때보다 전기화학적 활성이 유지되었다. 특히 spectroscopy 결과는 150 cycle이후에도 초기의 상태와 비교하여 크게 변화되고 있지 않으며 FT-Raman의 경우에도 산화상태에서 double bond의 피크위치가 유지되고 있는 것으로 부터 반복적인 산화-환원 과정에서도 폴리피롤의 초기상태가 변하지 않음을 알 수 있었다. Hydroquinone의 역할은 우선적으로 0.7V 부근에서 hydroquinone이 전기화학적으로 산화가 일어나며 이 영역에서 폴리피롤의 산화를 억제하고 따라서 폴리피롤의 구조를 안정화 시킨다고 고려된다.

참 고 문 헌

1. R. Bittihn, G. Ely, F. Woeffler, H. Münstedt, N. Naarmann and D. Naegele, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **8**, 51 (1987).
2. P. Passiniemi and J. E. Osterholm, *Synth. Met.*, **18**, 637 (1987).
3. P. Novák and W. Vielstich, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 3300 (1991).
4. P.A. Christensen and A. Hamnett, *Electrochim. Acta*, **36**, 1263 (1991).
5. S. Asavapiriyant, G.K. Chandler, G.A. Gunawardena and D. Pletcher, *J. Electroanal. Chem.*, **177**, 245 (1984).
6. G. Mengoli, M.M. Musiani, M. Fleischman and D. Pletcher, *J. Appl. Electrochem.*, **14**, 285 (1984).
7. F. Beck, P. Braun, and M. Oberst, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **91**, 967 (1987).
8. F. Beck and M. Berst, *Synth. Met.*, **28**, 43 (1989).
9. P. Novak and W. Vielstich, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 1681 (1990).
10. E.-L. Kupila, J. Lukkari, and J. Kankare, *Synth. Met.*, **74**, 207 (1995).
11. J.L. Brédas, J.C. Scott, K. Yakushi, and G.B. Street, *Phys. Rev. B*, **30**, 1023 (1984).
12. B. Tan and G. Zerbi, *J. Chem. Phys.*, **92**, 3892 (1990).

제 13 부

다성분 강인화재를 이용한 열경화성 수지의 강인화 (Ⅱ)

Part 13

Multiphase Toughening of Brittle Thermosets (Ⅱ)

책임자 : 김 준 경

여 백

목 차

제1장 서론	437
제2장 실험	438
2-1. 시약	438
2-2. 중합	438
2-3. 시편제조 및 물성평가	441
제3장 결과 및 고찰	444
3-1. 강인하 에폭시계에서의 상분리 거동	444
3-2. 강인하 에폭시의 기계적 물성	447
3-3. 강인화 기구 및 상승효과	453
제4장 결론	463
참고문헌	465

여 백

제1장 서론

에폭시 수지는 기계적 물성이 우수하고, 내약품성, 치수 안정성 등이 뛰어나기 때문에 복합재료의 매트릭스, 접착제, 반도체의 봉지제등에 널리 이용되고 있다^{1,2}. 그러나 이런 여러가지 장점에도 불구하고 에폭시 수지는 강인화도, 즉 크랙의 진행에 대한 저항성이 취약하기 때문에 고성능 구조재료로의 사용에는 많은 제약을 받아 왔다. 그러므로, 최근 수십년간 에폭시 수지의 강인화를 위한 연구가 활발히 수행되어 왔다.

에폭시 수지의 강인화는 고무, 열가소성 수지 등 2차 분산상을 도입하는 방법이 일반적이며, 그 중에서 고무상을 이용한 강인화 방법이 지금까지 보고된 것 중에서 가장 높은 강인화도의 증가를 보여 주고 있다³⁻⁸. 그러나 단순 고무상의 첨가는 공정상에 어려움이 있으며, 첨가되는 고무의 취약한 물성으로 인하여 에폭시 수지의 탄성율, 항복강도등의 기계적 물성과 유리전이온도의 손실을 수반한다. 반면에 열가소성 수지를 이용한 강인화는 에폭시 수지의 기계적 물성과 유리전이온도의 손실은 없으나 강인화 효과가 고무상에 비해 적으며 열가소성 수지상의 형태구조의 제어가 어렵다.

그러므로 최근에는 고무상과 열가소성 수지를 동시에 첨가하여 각 강인화제에서 유발되는 서로 다른 강인화 기구들 간의 상호작용에 의한 상승효과를 유발시켜 강인화도의 증가와 더불어 기계적 물성저하를 최소화하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 본 연구에서는 이러한 관점에서 hard segment인 MDI와 soft segment인 amine-terminated butadiene rubber(ATBN)의 공중합체를 합성하여 에폭시 수지의 강인화제로 이용하였으며, 중합시 hard segment/soft segment 조성과 soft segment인 ATBN의 분자량을 변화시켜 이들이 강인화도에 미치는 영향에 대해 고찰하였다.

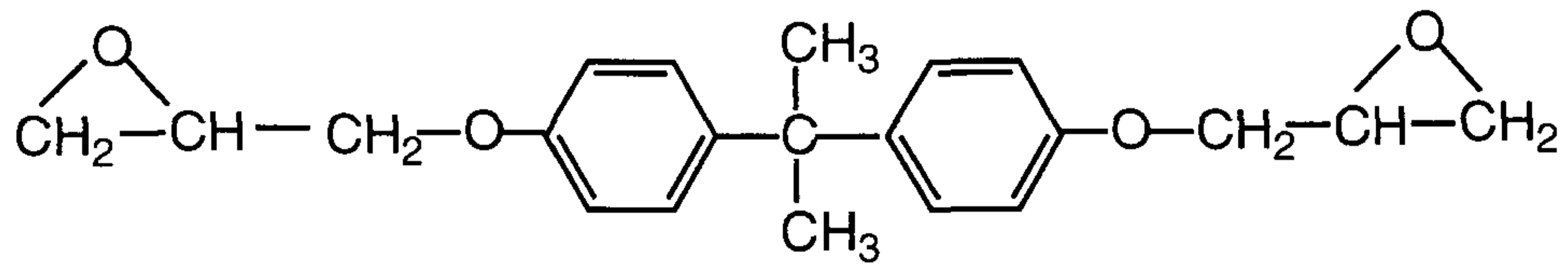
제2장 실험

2-1. 시약

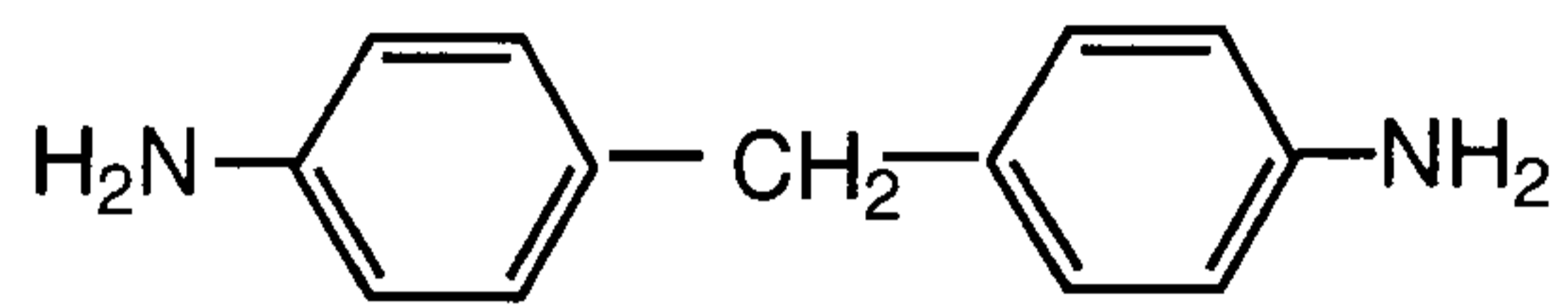
Hard segment로는 4,4'-diphenyl methane diisocyanate(MDI, 동경화성)을 사용하였으며, soft segment로는 서로 다른 분자량을 갖는 amine terminated butadiene acrylonitrile rubber(ATBN, B.F.Goodrich)를 사용하였다. 또 1,4-butanediol(Junsei chem.)을 chain extender로, N,N'-dimethyl acetamide(DMAc, Junsei chem.)를 중합용매로 사용하여 MDI-ATBN copolymer를 중합하였다. 에폭시는 이관능성인 DGEBA형 에폭시인 Epon 828(Shell Co.)을, 경화제로는 diamino diphenyl methane(DDM, Aldrich chem.)을 사용하였으며 이들의 화학구조는 Fig. 1에 나타내었다.

2-2. 중합

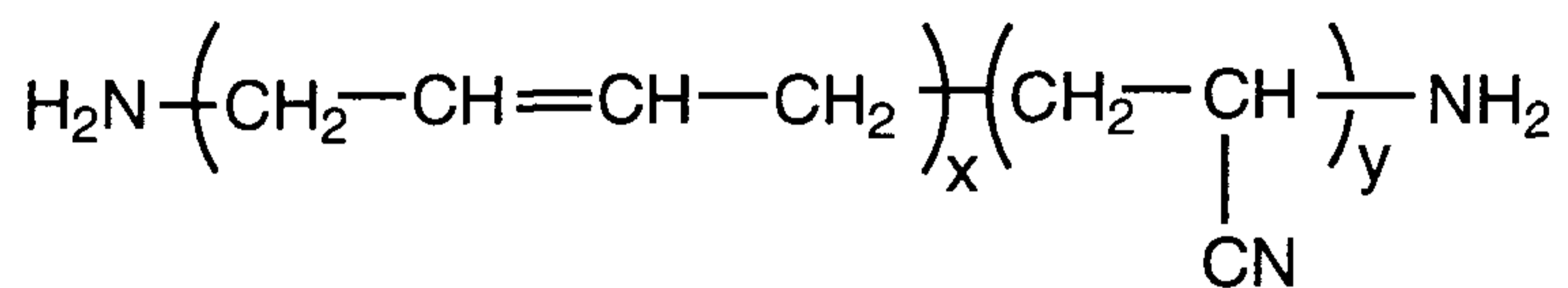
Polyurethane copolymer는 Fig. 2에서 보는 바와같이 2단계 용액중합법을 이용하여 합성하였다. 첫단계에서는 중합용매인 DMAc에 MDI를 녹인 용액에 ATBN을 적가하며 교반을 하여 ATBN의 양 말단에 MDI가 반응된 isocyanate terminated prepolymer를 제조하였으며, 다음 단계에서 chain extender로써 1,4-buthanediol을 적가하여 중합을 진행시켰다. 중합시 MDI가 공기중의 수분과 반응하여 부반응물을 생성하는 것을 방지하기 위하여 반응기 내부에 질소를 유입시켜 질소 분위기를 유지하며 중합을 진행하였다. 중합이 완료되면 용액을 비용매인 과량의 아세톤에 적가하여 미반응 단량체는 제거하고 copolymer를 석출시켰으며, 석출된 copolymer는 회수한 후 진공오븐을 사용하여 60°C에서 10시간 동안 건조시켰다.



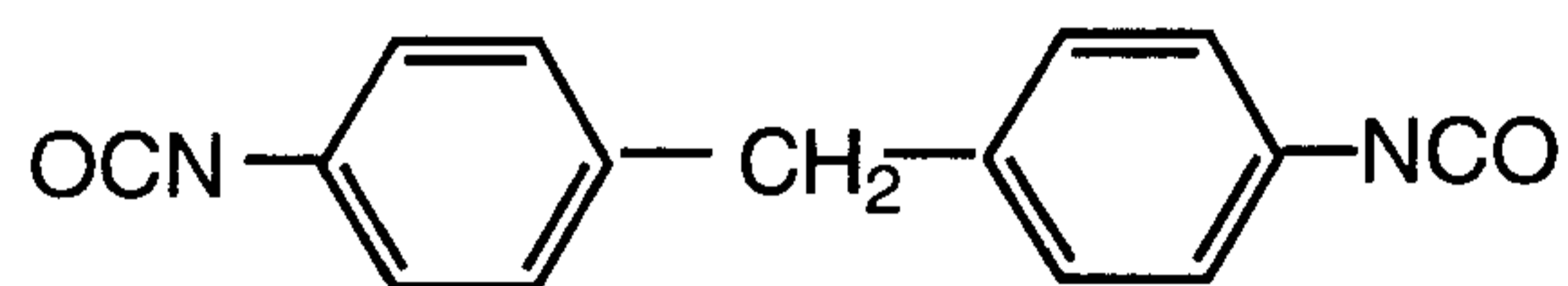
DGEBA: diglycidyl ether of Bisphenol A



DDM: 4,4'-diamino diphenyl methane



ATBN: amine terminated butadiene acrylonitrile rubber



MDI: 4,4'-diphenyl methane diisocyanate

Fig.1. Chemical structure of materials

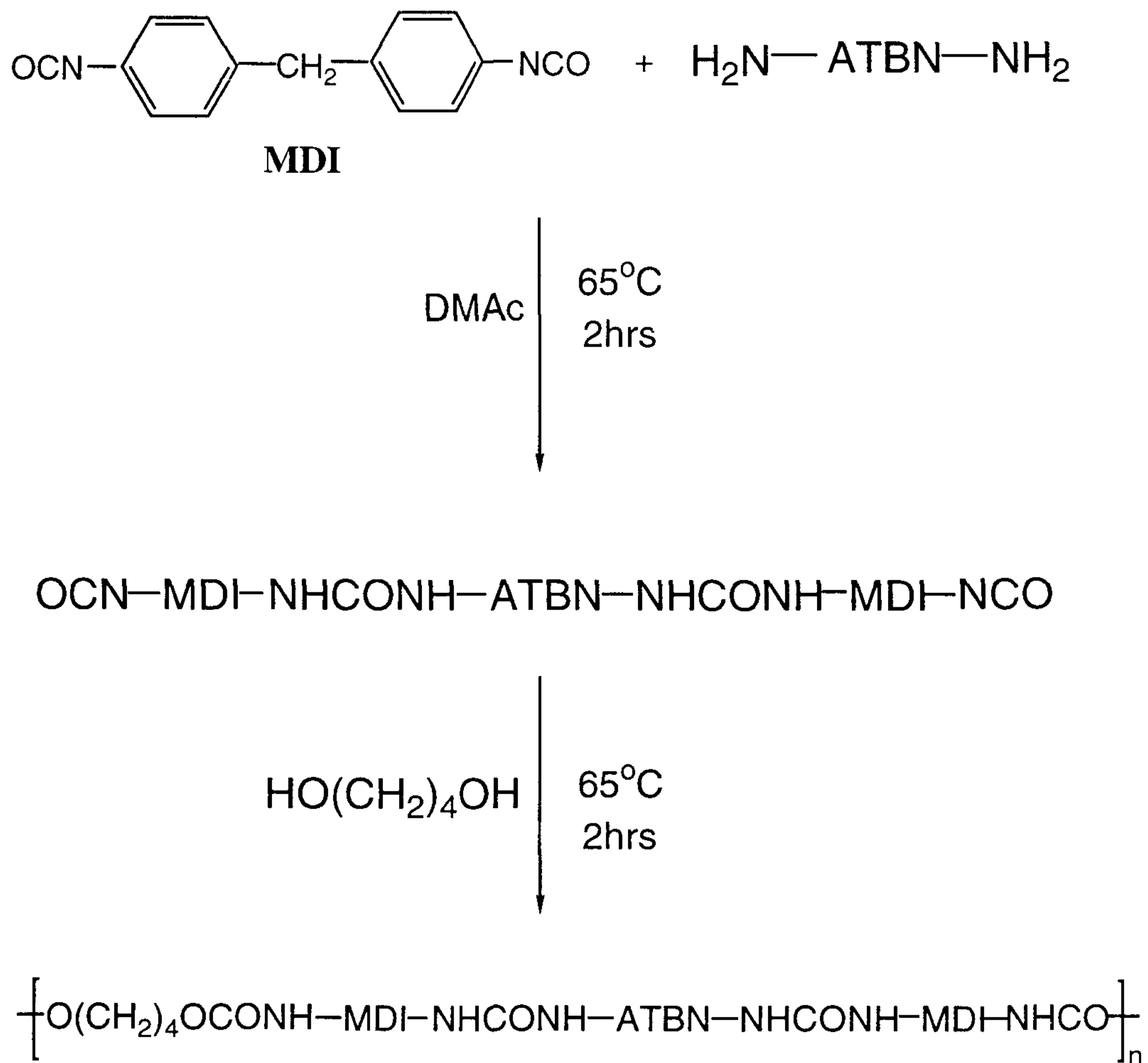


Fig.2. Polymerization scheme.

2-3, 시편제조 및 물성평가

에폭시 수지에 합성된 copolymer를 첨가한 다음 균일한 용액이 될때까지 승온하며 교반을 시켰다. Copolymer가 에폭시 수지에 녹아 균일한 용액이 되면 교반을 중지하고 서서히 냉각하여 copolymer를 상분리 시켰다. 상온에서 경화제인 DDM을 혼합 후 진공 하에서 미세기포를 제거한 후 미리 예열시킨 mold에 혼합액을 부어넣고 경화시켜 시편을 제조하였다. 경화는 80°C에서 2시간, 후경화는 150°C에서 2시간 동안 진행시켰다. 본 연구에서는 copolymer의 hard/soft segment의 조성변화에 따른 강인화 효과를 검토하고자 하므로 첨가되는 copolymer의 함량은 10 wt% 로 고정하였다.

본 연구에서 강인화에너지(strain energy release rate, G_{IC})는 single-edge notched (SEN) 시편(4x11x100 mm)을 제조하여 three-point bending (3PB) 방법으로 시험한 후 다음의 식에 의해 구하였다.⁹

$$U = G_{IC} \times B \times D \times \phi \quad \phi = 0.5 \times (a/D) + (1/18\pi) \times (2L/D) \times (a/D)^{-1}$$

여기서 U는 하중-변형 곡선에서의 파단 에너지이고, B는 시료의 두께, D는 시료의 폭, a는 초기 크랙의 길이, L은 하중점간의 거리를 각각 나타낸다. SEN 시편의 notch는 diamond saw로 만든 pre-notch에 액체질소에 담가두었던 면도날을 삽입하여 tapping에 의해 만들었다. 3PB 시험은 Instron을 사용하였으며, 전단속도는 50 mm/min로 고정하였다. 시편의 항복응력과 탄성율은 일축압축시험을 통해 구하였다. 시험에 사용된 시료는 높이와 폭의 비가 2:1인 직육면체로 제조하였으며, Instron을 사용하여 0.5 mm/min의 전단속도로 시험하였다.

시편의 파단면을 관찰하여 강인화재의 분산과 강인화기구를 조사하기 위하여 전자주사현미경(SEM)을 사용하였다. 이때 시료의 표면에 전자가 하전되는 것을 방지하기 위해 gold/palladium 으로 시료 표면을 코팅하여 관찰하였다. 크랙 전단에서

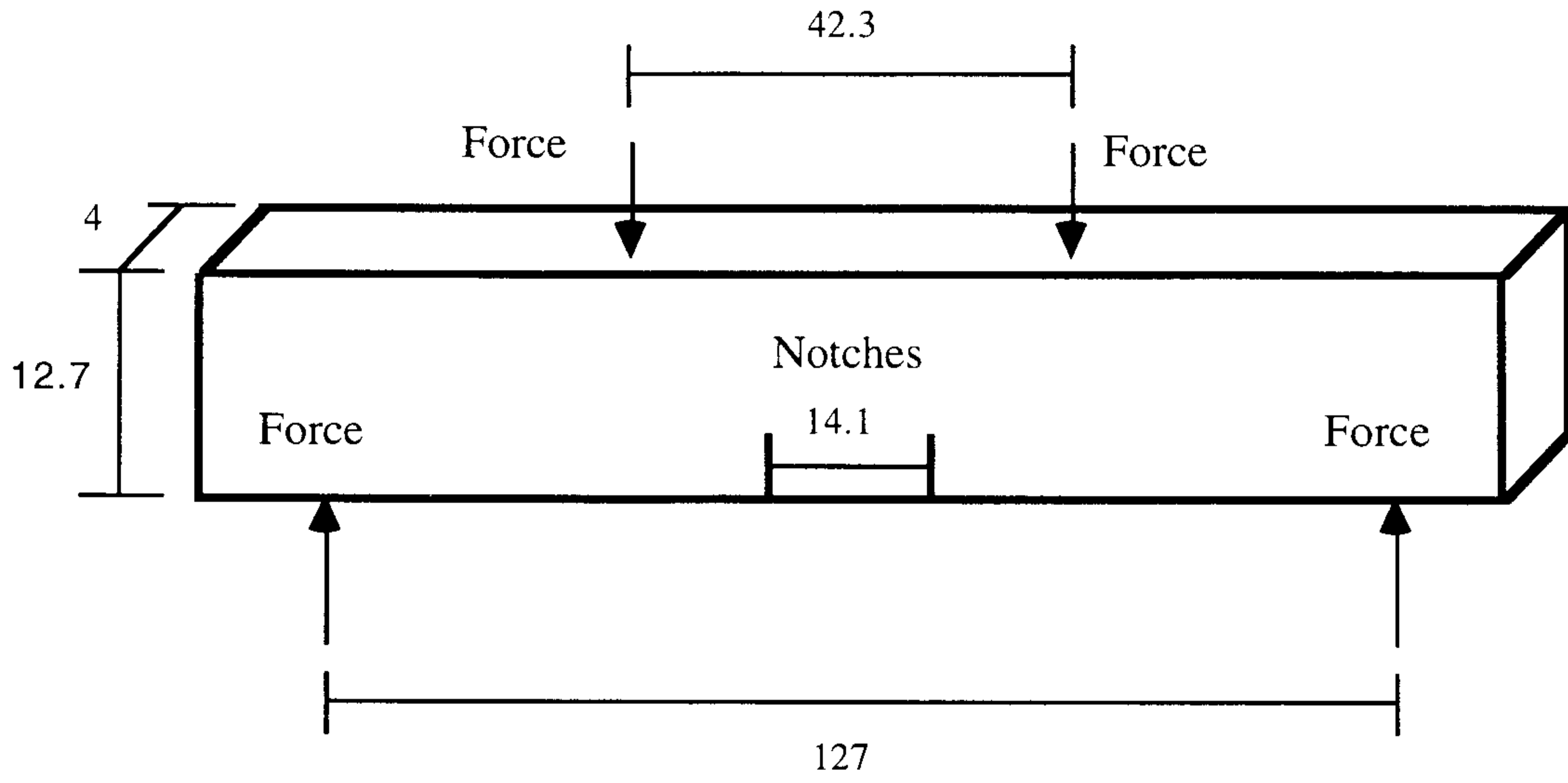


Fig.3 DN-4PB specimen geometry(unit: mm)

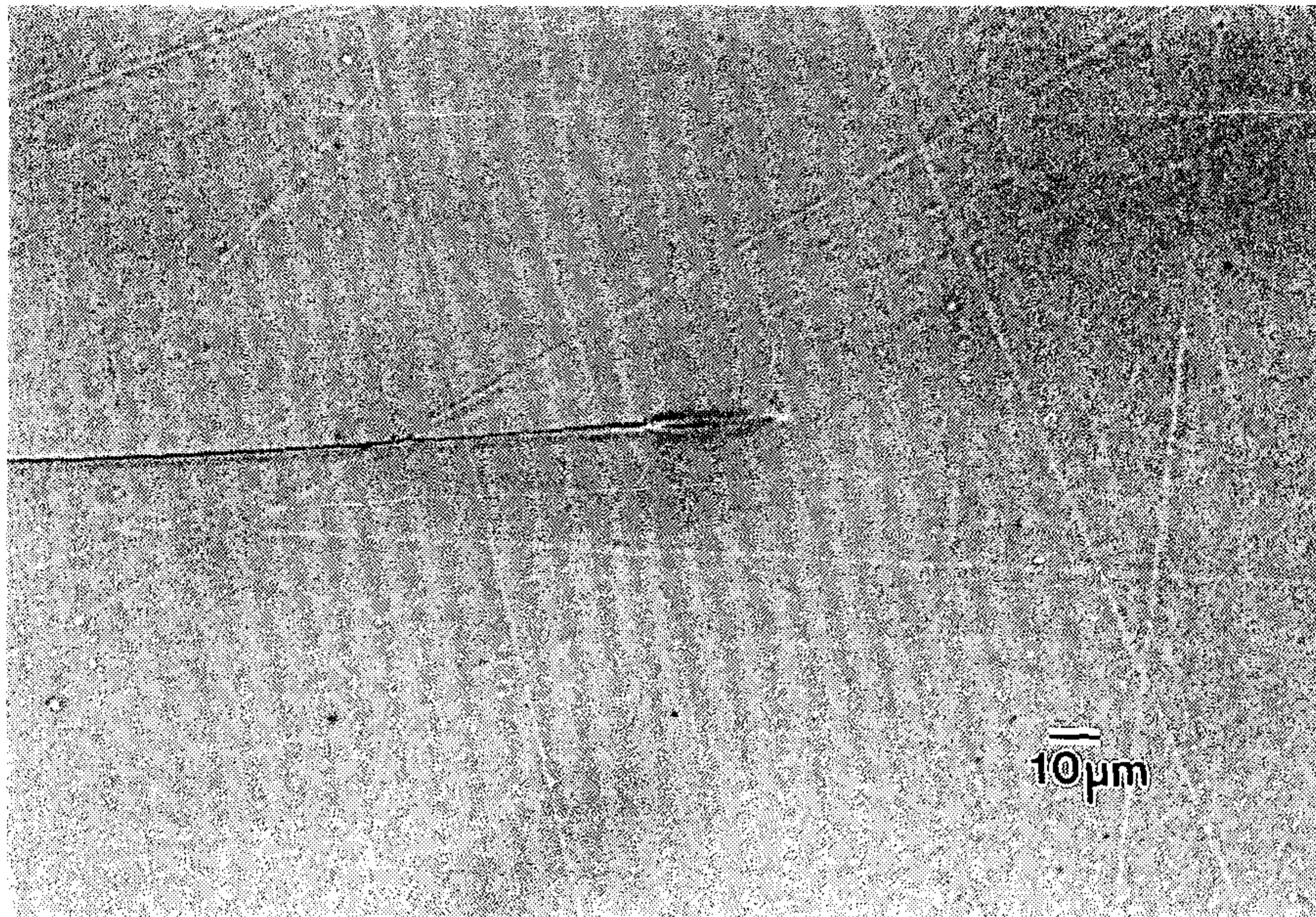
의 소성변형 영역 및 cavitation 영역을 관찰하기 위해 double-notched four-point bending (DN-4PB) 방법을 사용하였으며 Fig. 3에 시료의 크기와 하중 배치 형태를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 동일한 길이의 두개의 크랙을 만든 후, 하중을 가하면 두개의 크랙에 동일한 응력이 집중되며 계속 하중이 증가하면 두개의 크랙중 어느 한쪽만 파단이 일어나고 나머지 한쪽의 크랙은 진행을 멈추게 된다. 이 정지된 크랙이 있는 시편을 petrographic polishing 방법을¹⁰ 사용하여 박편 시편을 만들어 광학 현미경으로 관찰하였다.

제3장 결과 및 고찰

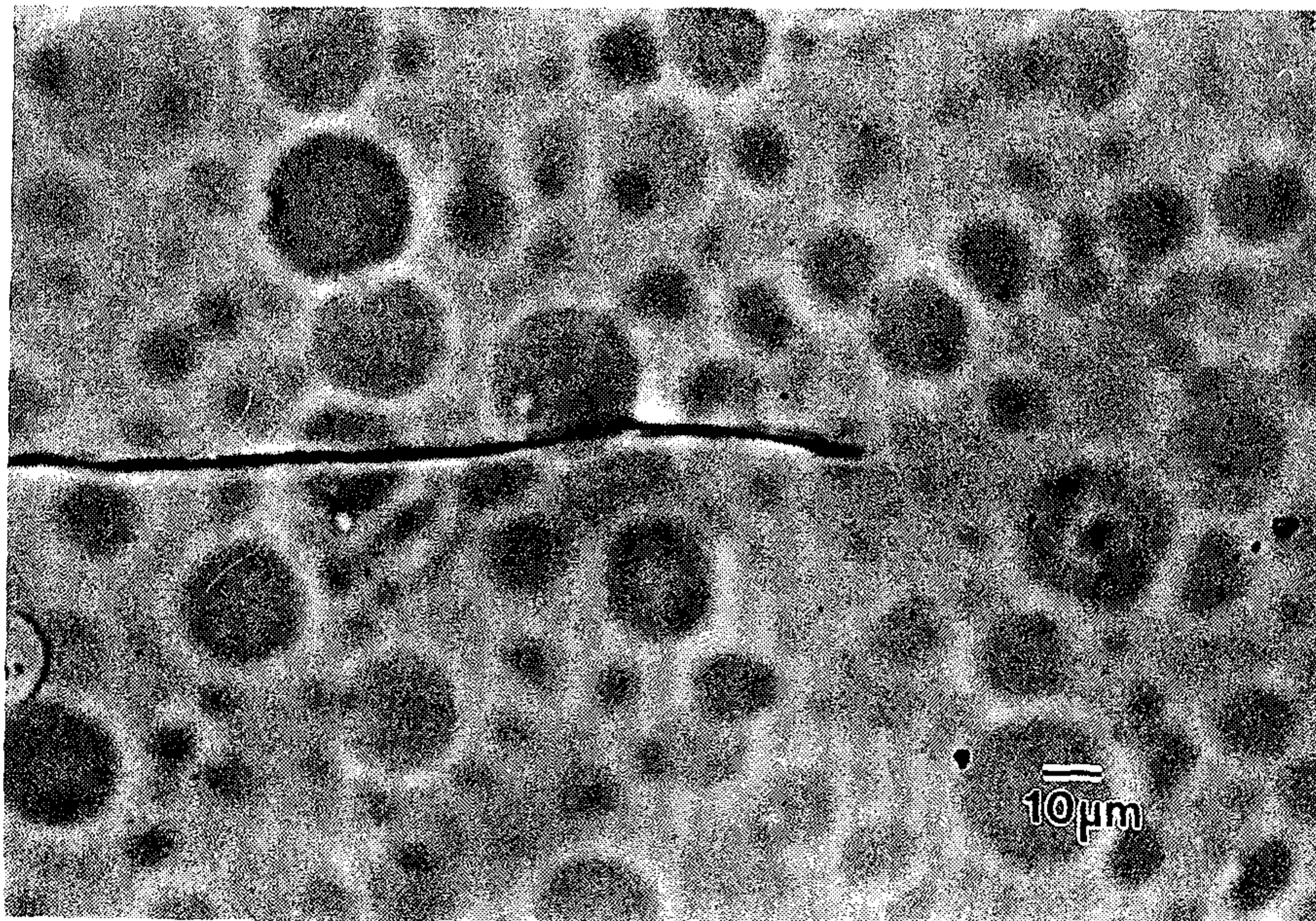
3-1. 강인화 에폭시 계에서의 상분리거동

ATBN 만으로 강인화한 에폭시의 경우 ATBN의 분자량은 상분리 및 에폭시의 강인화도에 영향을 미친다. ATBN 강화 에폭시의 경우 일반적으로 상분리가 경화 중에 일어나는 것으로 알려져 있으나 분자량이 비교적 작은 1400과 1800 g/mol인 ATBN이 첨가된 에폭시의 경우에는 Fig. 4a의 DN-4PB 시료의 박편 광학현미경 사진에서 보는 바와 같이 macro한 상분리를 관찰할 수 없었으며 다만 crack 전단에서 약간의 매트릭스의 소성변형에 따른 birefringence를 볼 수 있다. 그러나 분자량이 비교적 큰 2600g/mol인 ATBN은 에폭시와의 상분리가 일어나며, 이는 Fig. 4b의 광학현미경 사진이나 Fig. 5의 전자현미경 사진에서 확인할 수 있다. 이 경우 분자량이 큰 ATBN은 에폭시 매트릭스에서 수 μm 에서 최대 직경 수십 μm 인 구형 domain으로 상분리가 일어나며 크기분포가 크다. 상분리가 일어난 ATBN domain은 ATBN의 함량이 단지 10wt%인 것을 감안하면 상당량의 에폭시가 포함되어 있음을 알 수 있다. 위와 같은 결과들은 ATBN/에폭시 블렌드의 상분리에 대하여 다음과 같은 두가지 가능성을 시사해 준다. 첫째, 분자량이 작은 ATBN은 에폭시 내에서 microphase로 상분리되어 있어 현미경상에 관찰되지는 않으나 cavitation에 따른 소성변형을 유발하여 강인화도를 향상시키거나, 둘째, ATBN과 에폭시와의 우수한 친화성으로 인하여 분자량이 작은 ATBN은 에폭시 수지와 균일상을 형성하며 그에 따른 매트릭스의 ductility 를 증가시킴으로 강인화도를 증가시키며, 분자량이 큰 ATBN은 에폭시를 함유하는 domain을 형성한다.

MDI/에폭시 혼합물은 고온에서 단일상을 형성하나 온도를 내림에 따라 상분리가 일어난다. 이는 열가소성수지/열경화성수지 블렌드에서 일반적으로 일어나는 현상으로 MAI/에폭시의 경우, Fig. 6에서 보는 바와 같이 nodular 구조로 상분리가 일



(a)



(b)

Fig.4. Optical micrographs of thin sections taken mid-plane and near the crack tip of DN-4PB samples of modified epoxy with ATBN rubbers (a) ATBN1400 10wt%; (b) ATBN2600 10wt%.

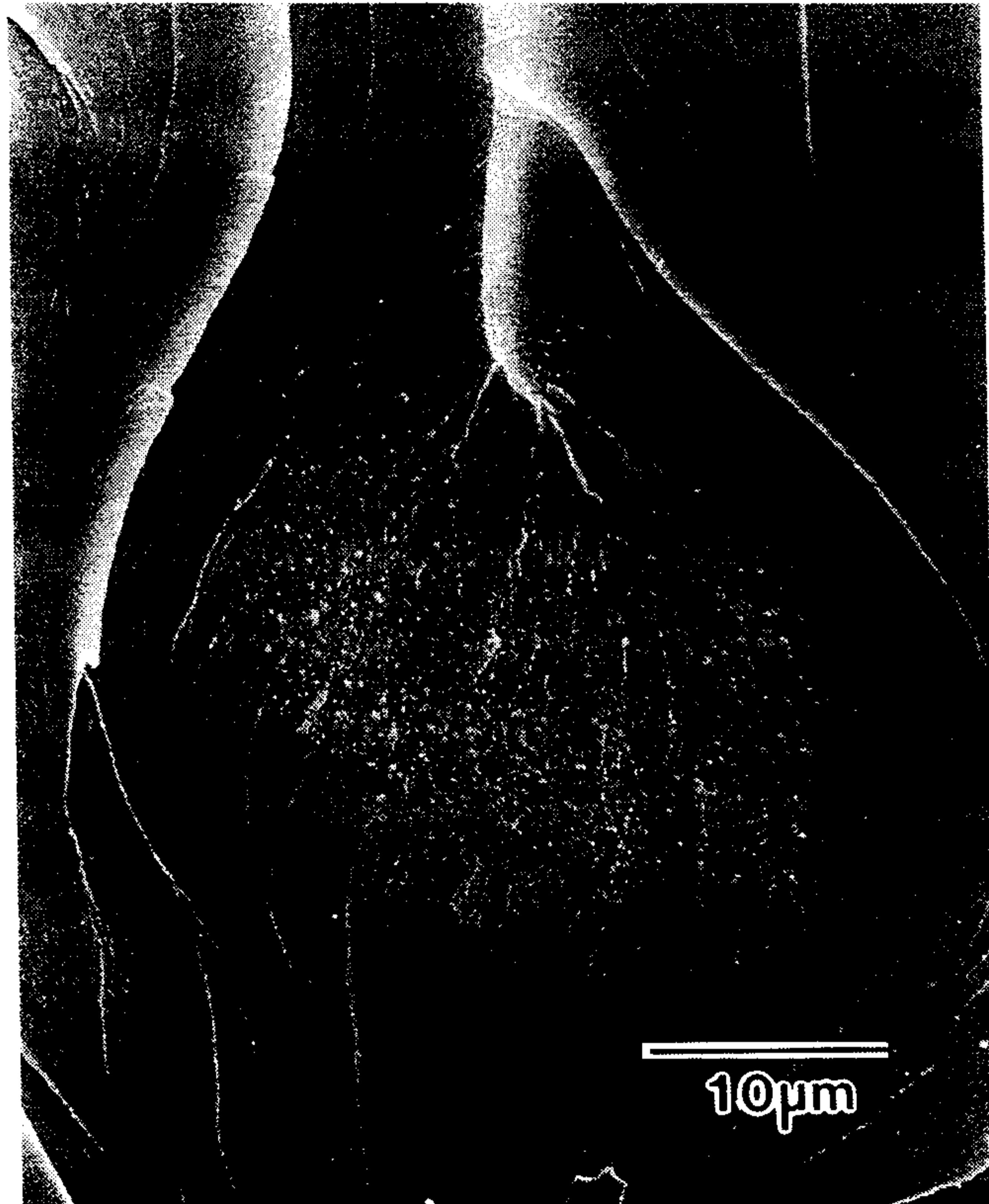


Fig.5. Scanning electron micrograph of the fracture surface of modified epoxy with ATBN2600 10wt%.

어난 것을 관찰할 수 있다. 그러나 MDI의 조성이 작은 경우에는 명확한 상분리를 관찰할 수 없으며, 이는 MDI와 에폭시가 어느 정도의 친화성을 가지고 있음을 시사해 준다.

MDI-ATBN copolymer/에폭시 혼합물의 경우 MDI의 경우와 유사하게 고온에서 단일상을 형성하나 냉각과정 중 열가소성 수지인 MDI에 의한 일차 상분리가 일어나 용액이 혼탁해지며 에폭시와 친화성이 있는 고무상인 ATBN은 경화과정 중 상분리가 일어난다. 공중합체의 경우 경화과정 후에 ATBN은 제한된 mobility 때문에 독립된 domain으로 상분리되지 못하며 혼합과정 중 이미 상분리가 일어난 MDI domain 내부에 분산상으로 존재하는 형태구조를 가지리라 예상되며 이는 시료의 파 단면에서 볼 수 있는 internal cavitation의 형태구조로 부터 확인할 수 있다.(3-3 참조) 이들 공중합체/에폭시 계에 있어서 상분리 거동은 공중합체의 화학적 조성에 따라 영향을 받는다. MDI/ATBN 조성이 50/50과 70/30(wt%)인 copolymer로 개질된 에폭시의 경우에 구형 domain으로 상분리가 일어나나 30/70wt% 인 조성의 copolymer로 개질한 에폭시계에서는 ATBN의 분자량에 관계없이 경화과정 후에도 상분리를 관찰할 수 없는데, 이는 이 조성에서 열가소성 수지인 MDI 함량이 상분리를 유발하기에 너무 적기 때문으로 믿어진다.

3-2. 강인화 에폭시의 기계적 물성

MDI-ATBN copolymer로 강인화된 에폭시 수지계에 있어서 copolymer의 화학적 조성 및 강인화재로서의 조성에 따른 강인화 에폭시의 탄성율과 항복강도의 변화를 Fig. 7과 Fig. 8에 각각 나타내었다. 강인화재를 첨가하지 않은 에폭시 수지의 탄성율과 항복 응력은 각각 2.7 GPa 과 129.8 MPa 을 나타내며 그림에서 보는 바와 같이 hard segment인 MDI와 chain extender인 1,4-buthanediol 만으로 중합된 강인



Fig.6. Scanning electron micrograph of the fracture surface of MDI/BD copolymer modified epoxy:

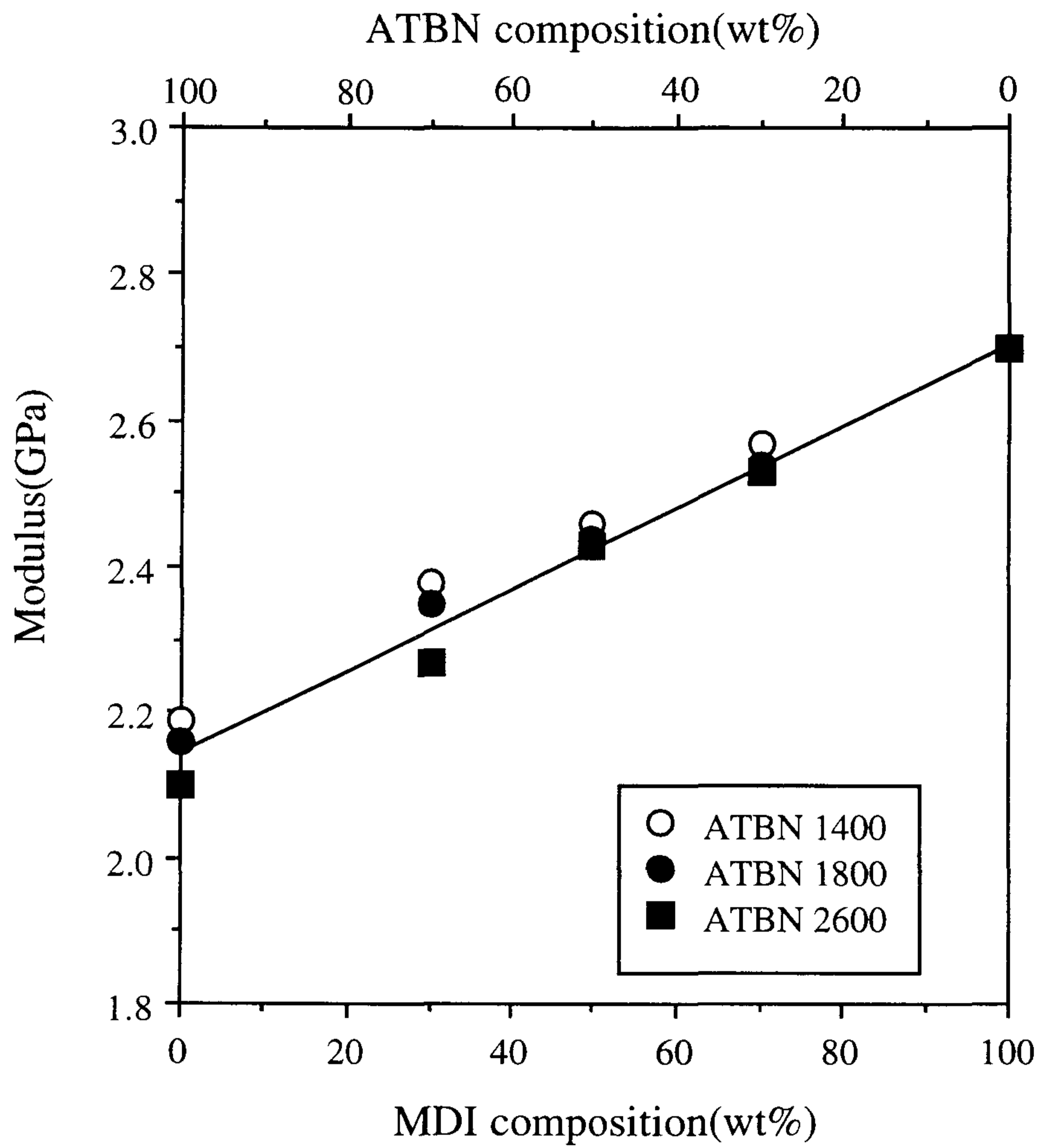


Fig.7. Effects of MDI composition on the modulus of modified epoxies

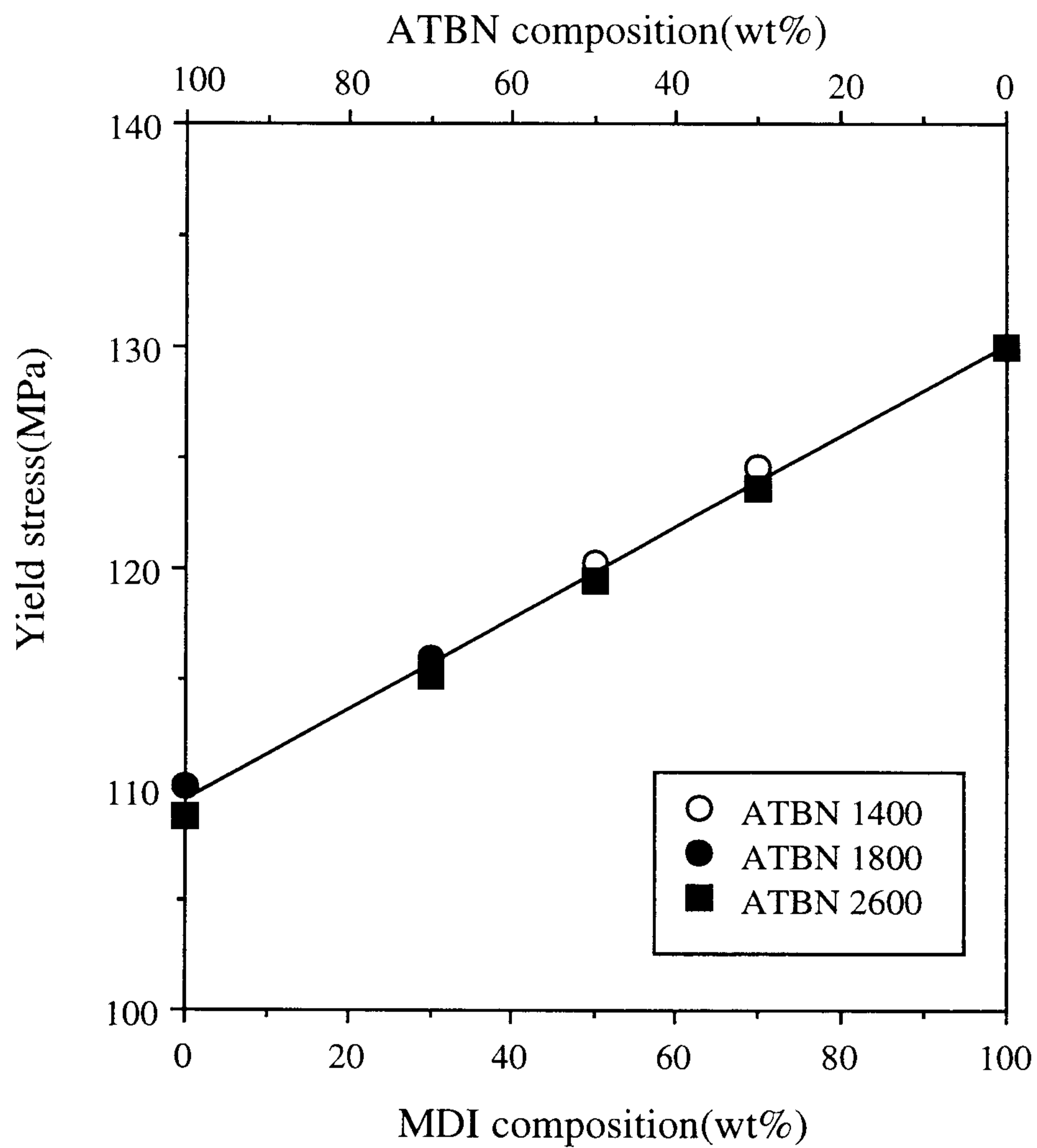


Fig.8. Effects of MDI composition on the yield stress of modified epoxies

화재를 첨가한 경우에는 강인화재 첨가에 따른 에폭시 수지의 물성저하가 없다. 그러나 soft segment인 ATBN이 포함된 copolymer를 강인화재로 사용한 경우 copolymer 내의 ATBN의 조성이 증가할 수록 에폭시 수지의 탄성율과 항복응력이 감소하는데, 이러한 물성의 손실은 고무상 강인화계에서 나타나는 일반적인 현상으로 첨가되는 고무상의 상대적으로 낮은 물성에 기인한다. 그러나 본 실험에서와 같이 hard segment를 가지는 공중합체를 이용한 경우 순수 고무상 만을 첨가한 강인화계에 비해 물성의 손실이 적으며 이는 본 강인화계의 장점중 하나이다. 그리고 그림에서 볼 수 있듯이 강인화 에폭시의 탄성율과 항복강도는 copolymer 내의 ATBN의 분자량에 따라서는 크게 영향을 받지 않는음을 알 수 있는데 이는 ATBN의 분자량은 에폭시 수지와 친화성이나 상분리 거동에 크게 영향을 미치지 못한다는 사실을 간접적으로 시사해 준다.

에폭시의 강인화도는 강인화재를 첨가하지 않은 에폭시의 경우 200 J/m^2 정도에 불과하나 강인화재를 첨가한 경우 Fig. 9에 나타낸 바와 같이 강인화도가 크게 증가한다. 강인화 에폭시의 강인화도는 soft segment인 ATBN만을 첨가한 경우가 hard segment인 MDI만으로 중합된 polyurethane을 첨가하였을때보다 더 크게 증가하며, 또 ATBN의 분자량이 증가할수록 더 큰 강인화도를 나타내는데 이는 분자량 증가에 따른 상분리로 인하여 crack bifurcation 이나 crack bridging등의 새로운 강인화 기구들이 도입되기 때문으로 믿어진다. Hard segment 인 MDI와 soft segment인 ATBN이 copolymer 형태로 모두 도입된 경우에는 그림에서 보는 바와 같이 두 조성을 단독으로 첨가하였을 때보다 더 큰 강인화도의 증가를 보이는 상승효과가 나타나며 이러한 상승효과는 copolymer의 MDI의 함량이 증가할수록 커지다가 MDI/ATBN의 조성이 70/30 wt%에서 최대 값을 나타낸다. 이러한 상승효과는 hard segment인 MDI에 의한 crack bridging mechanism과 soft segment인 ATBN에 의한

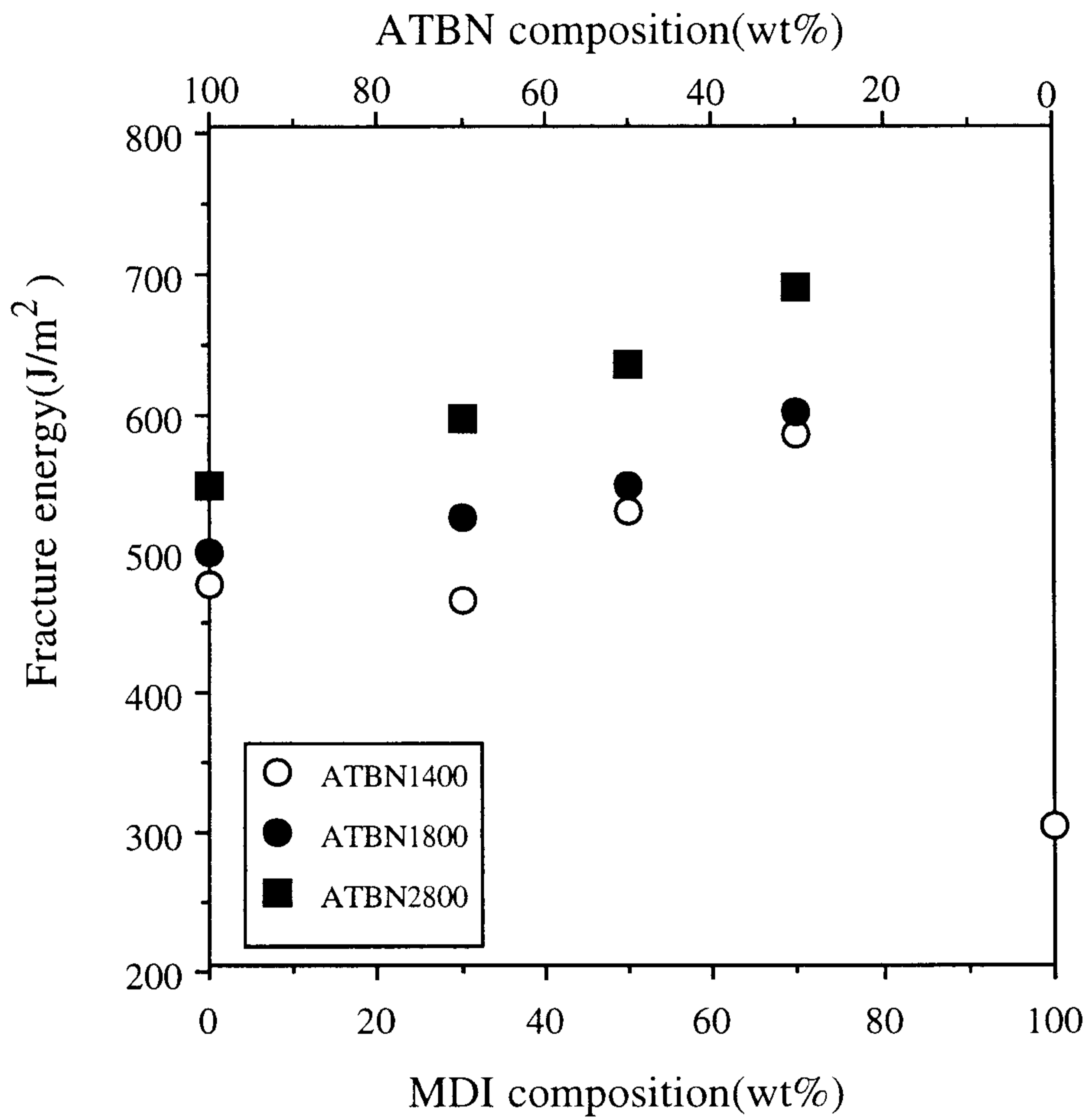


Fig.9. Effects of MDI composition on the fracture toughness of modified epoxies

cavitation/plastic deformation mechanism의 상호작용에 의한 결과로서 뒤에서 자세히 언급하고자 한다. (3-3. 참조) MDI/ATBN 공중합체로 강인화된 에폭시의 경우 최대 강인화도를 부여하는 공중합체의 최적 조성은 고무상인 ATBN의 분자량에는 영향을 받지 않으나 강인화도의 절대 증가량은 ATBN의 분자량이 증가할 수록 증가한다. 이는 ATBN의 분자량이 증가함에 따라 MDI domain내에서 분리된 상의 크기가 증가하여 그에 따른 cavitation/plastic deformation mechanism의 기여도가 증가하기 때문으로 믿어지며 이 또한 뒤에서 자세히 고찰하기로 한다.(3-3. 참조)

3-3. 강인화 기구 및 상승효과

ATBN 만으로 강인화된 에폭시의 경우 위에서 언급한대로 ATBN의 분자량이 작은 경우 상분리를 관찰할 수 없으나 현미경상에서 관찰되지 않는 ATBN microdomain에 의한 cavitation에 따른 매트릭스의 소성변형이나, ATBN과 에폭시와의 친화성에 의한 따른 매트릭스의 ductility의 증가 때문에 강인화도가 향상된다고 믿어진다. 분자량이 큰 ATBN으로 강화된 에폭시의 경우 상분리된 domain은 볼 수 있으나 (Fig. 5 참조) 역시 고무상에 의한 전형적인 cavitation 현상은 관찰할 수 없다. 그러나 domain 뒤쪽에 생성된 crack bifurcation line이나 main crack이 굴절된 현상으로 미루어 보아 이들 domain에 의한 crack bridging/crack bifurcation mechanism이 작용한 것을 알 수 있으며, 이들 새로운 mechanism의 도입이 향상된 강인화도의 이유로 추정된다.

MDI 만으로 강인화된 에폭시의 경우 Fig. 6에서 보는 바와 같이 상분리된 nodular domain 뒤에 crack bifurcation line이 생성된 것으로 미루어 보아 열가소성수지 강화 에폭시 계에서 일반적으로 볼 수 있는 crack bridging/crack bifurcation mechanism이 주 강인화 기구로 작용하고 있음을 알 수 있다.

합성된 MDI-ATBN copolymer로 강인화된 에폭시의 경우 Fig. 10에서 보는 바와 같이 절단면의 형태구조는 본 강인화계에서 작용하는 여러 강인화기구를 시사해 준다. 일반적으로 고무 입자의 도입에 의한 에폭시 수지계의 주된 강인화 기구는 고무 입자의 cavitation과 그에 따른 매트릭스의 소성변형으로 알려져 있다.⁸ 고무상인 ATBN을 공중합체의 한 조성으로 가지는 MDI-ATBN copolymer 강화 에폭시계에 있어서도 순수 고무상만으로 강인화된 에폭시계와 마찬가지로 그림에서 보는 바와 같이 상분리된 domain들의 cavitation에 따른 동공들을 볼 수 있다. 그러나 이러한 동공들의 형태는 전형적인 고무상 강인화에서 볼 수 있는 구형이 아니며 고배율에서 관찰하면 내부에 많은 fibril 구조가(Fig. 13c 참조) 관찰되는 것으로 미루어 보아 위에서 언급한 대로 MDI domain 내에 상분리되어 있는 ATBN에 의한 internal cavitation 현상이 일어났음을 알 수 있다. 이와 같은 internal cavitation 현상은 그림에서 화살표를 표시된 영역, 즉 crack initiation 영역 안에서 뚜렷이 관찰되며, 동공의 크기가 원래 상분리된 domain의 크기보다 매우 큰 것으로 미루어 보아 매트릭스의 소성변형 역시 크게 일어난 것을 알 수 있다. 반면에 화살표 밖의 영역, 즉 crack propagation 영역에서는 뚜렷한 고무상의 cavitation을 관찰할 수가 없으며 매트릭스의 소성변형 역시 작은 것을 볼 수 있다. 이러한 차이는 crack initiation 영역의 crack propagation 영역보다 상대적으로 높은 응력장에 기인한다. MDI-ATBN copolymer 강화 에폭시계에 있어서 이러한 고무상의 internal cavitation 현상 및 그에 따른 morphology는 고무상인 ATBN의 조성 및 분자량에도 영향을 받는다. Fig. 11에서 보는 바와 같이 Fig. 10의 경우에 비하여 ATBN의 조성이 큰 공중합체를 강인화재로 사용한 경우 고무상의 조성이 증가함에도 불구하고 crack initiation 영역에서도 뚜렷한 internal cavitation을 관찰할 수 없는데 이는 hard segment인 MDI에 의한 crack bridging 현상에 동시에 영향을 받기 때문이다. 강인화재 조성과 강인화 기구, 그리



Fig.10. Scanning electron micrographs of the fracture surface of modified epoxy with MDI/ATBN2600 70/30wt%.

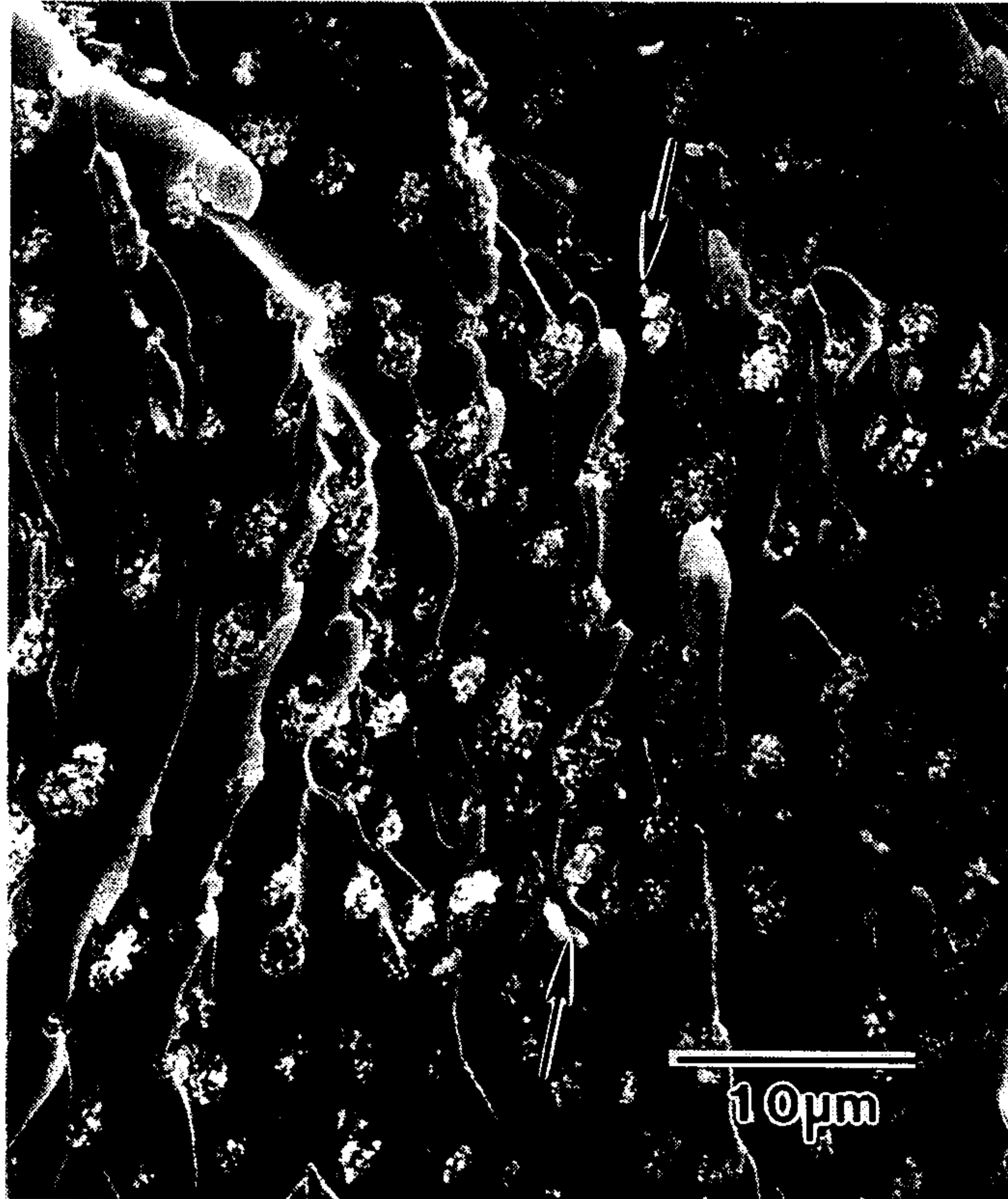


Fig.11. Scanning electron micrograph of the fracture surface of modified epoxy with MDI/ATBN2600 50/50wt%.

고 형태구조와의 관계는 위에서 자세히 언급하기로 한다. 개질된 에폭시의 강인화도는 Fig. 10의 경우가 Fig. 11의 경우보다 매우 크며(Fig. 9 참조) 이는 강화에폭시의 강인화도가 고무상의 cavitation 능과 밀접한 관계가 있음을 시사해 준다.

MDI-ATBN copolymer로 강인화된 에폭시의 경우 강인화도에 있어서 Fig. 9에서 보는 바와 같은 synergistic effect를 나타내며 이는 이 계에서 작용하는 강인화 기구들과 밀접한 관계에 있다. 이런 hard segment-soft segment 계의 우수한 물성은 이미 여러 차례 보고되고 있는 현상으로 Fetters and James에 의하면 butadiene으로 이루어진 단일상의 고무에 비해 styrene-butadiene-styrene(SBS)과 같이 thermoplastic인 polystyrene이 포함되어있는 다성분 고무가 더 우수한 기계적 성질을 나타낸다고 보고하고 있다.¹¹ 이들은 SBS의 우수한 물성은 polystyrene domain이 고무상에 의한 저온유동을 막아주고 응력이 가해졌을때 소성 변형을 유발하여 파단에 에너지를 흡수하며 우수한 물성을 나타낸다고 주장하고 있다. 또 Smith등은 polyurethane의 경우에 hard segment가 chain간의 수소결합에 의해 domain을 형성하고 이러한 domain이 물리적인 가교역할을 하기 때문에 위에서 예시한 SBS copolymer와 마찬가지로 polyurethane copolymer에서도 thermoplastic hard segment domain이 소성 변형을 유발하여 에너지를 흡수하여 우수한 물성을 나타낸다고 주장하고 있다.¹²

그러나 역시 Hard segment-soft segment 계인 MDI-ATBN copolymer의 우수한 강인화 효과는 Fetter나 Smith등이 주장한대로 단순히 hard segment에 의해 유발되는 소성변형 때문이 아니라 각 segment에 의해 유발되는 각 강인화 기구들의 positive interaction 때문으로 믿어진다. 위에서 언급한 대로 soft segment인 ATBN에 의한 강인화 기구는 cavitation/plastic deformation mechanism이며 hard segment인 MDI에 의한 강인화 기구는 crack bridging mechanism이다. MDI에 의한 crack

bridging mechanism은 상분리된 MDI 입자의 뒷쪽에 꼬리 형태의 crack bifurcation line이 형성되는 사실로 확인 될 수 있다. 이런 crack bifurcation line은 crack이 진행 중 분산되어 있는 입자를 만났을 때 그 입자를 뚫고 지나가지 못하고 돌아나간 crack이 응력장의 변화 때문에 입자의 후면에서 서로 다른 높이에서 만나기 때문에 생성되며 step과 welt로 구성되어 있다. Crack이 지나간 뒤에도 절단되지 않은 입자는 진행하고자 하는 crack의 양면을 붙잡아 줌으로서 crack의 진행을 억제하는 1차 crack bridging 효과를 나타낸다. 또 crack bifurcation line을 형성하는 welt는 crack의 완전 절단이 일어나기 전 까지 crack을 잡아주는 2차 crack bridging 효과가 있으며 welt는 생성 시 매트릭스의 소성 변형을 수반한다. 이런 crack bridging 효과는 공중합체 내에 hard segment인 MDI의 조성이 증가함에 따라 커지며, 그에 따라 크랙 전단에서의 응력이 증가하며 그에 따라 soft segment의 cavitation을 쉽게 유발시킬 수 있다. 또 copolymer 내에서 MDI의 함량 증가에 따른 bridging 효과가 커지면 위에서 언급한 대로 입자의 완전한 파단이 일어날 때 까지 크랙 전단에서의 hydrostatic stress component가 계속적으로 증가하게 되며 이처럼 증가된 hydrostatic stress component는 비결정성 고분자인 에폭시의 항복 거동에 영향을 미친다. 그 변형 거동은 다음과 같이 변형된 Von Mises 식으로 부터 예측할 수 있다.¹⁴

$$\tau_{vm} = \tau_y - \mu_m p$$

$$p = (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3) / 3$$

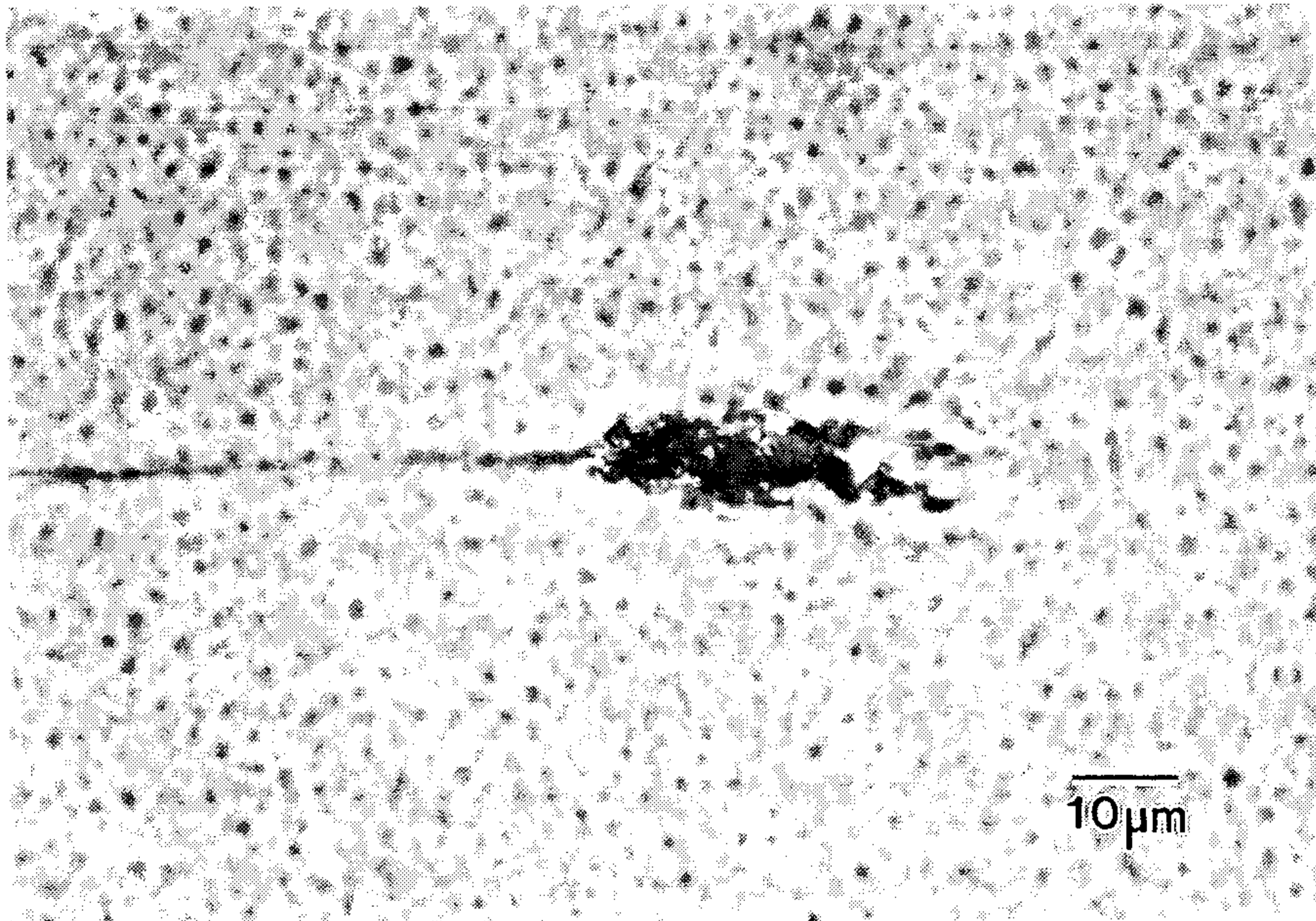
여기서 τ_{vm} 은 von Mises shear stress 이고, τ_y 는 yield stress under pure shear, μ_m 은 물질 상수이고, p 는 hydrostatic stress 를 나타낸다.¹⁵ 위의 식에서 보는 바와 같이 bridging에 의해 크랙 전단에서의 hydrostatic stress component가 증가하게 되면 매트릭스인 에폭시의 소성 변형에 필요한 응력이 감소하는 것을 알 수 있다. 이러한 bridging에 의한 항복응력의 감소는 강인화도의 증가와 직결되며, 더 나아가 크

랙 전단에 생기는 소형변형 영역에 커다란 영향을 미친다. 즉 다음 식에서 보는 바와 같이 plastic zone의 크기는 항복 응력의 제곱에 반비례 한다.

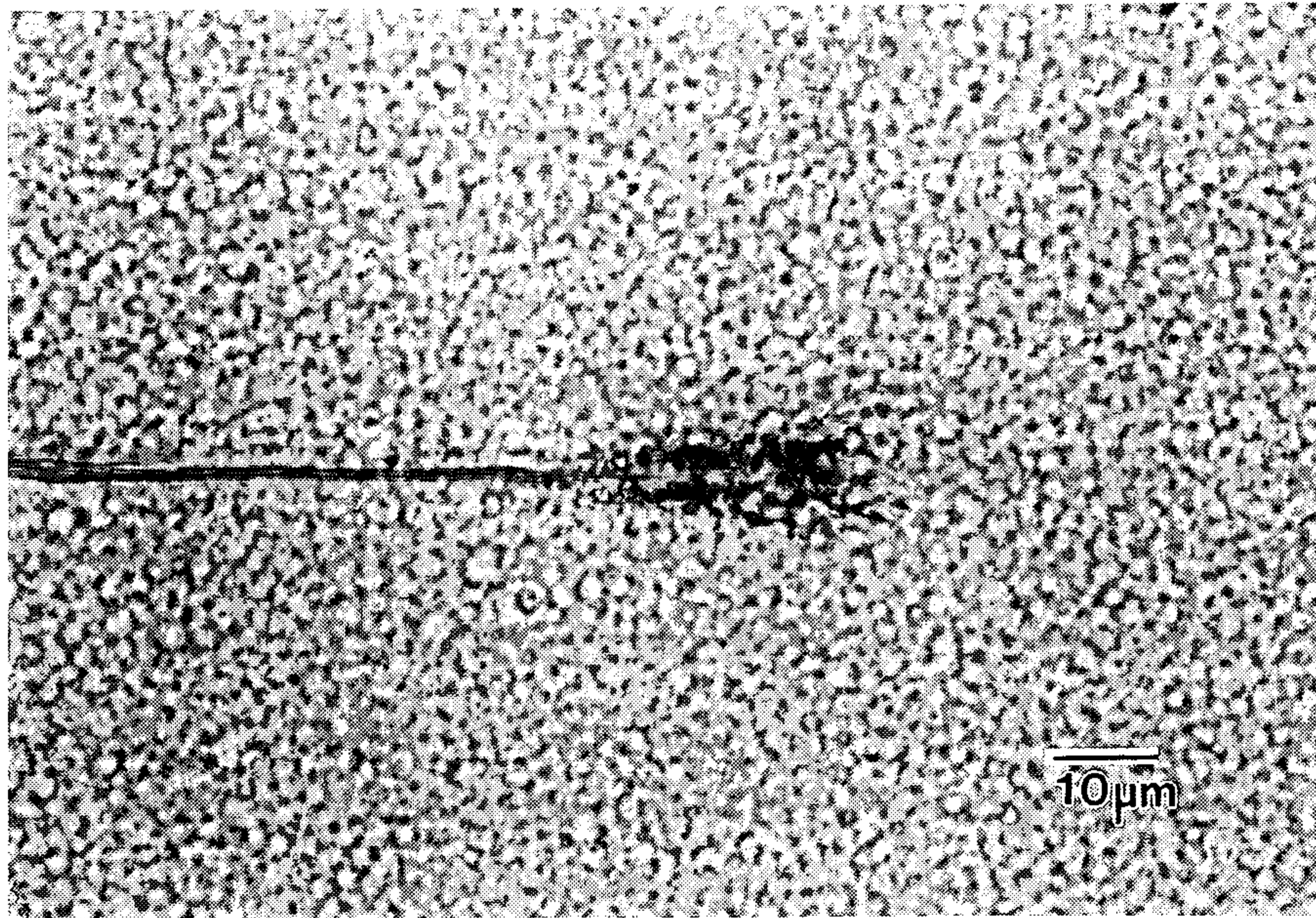
$$(\sigma_{yu}/\sigma_{ym})^2 = r_{ym}/r_{yu}$$

여기서 σ_{yu} 와 σ_{ym} 은 순수 에폭시와 강인화된 에폭시 수지의 항복 응력을, r_{ym} 과 r_{yu} 은 순수 에폭시와 강인화된 에폭시 수지의 plastic zone 의 두께를 각각 나타낸다. 그러므로 위 식에서 예측되는 바와 같이 bridging mechanism과 cavitation/plastic deformation mechanism에 의한 상호작용에 의해 MDI/ATBN의 조성에 따라 강인화도에 있어서 상승효과가 나타나는 것으로 믿어지며 이는 Fig. 12의 DN-4PB 시료의 박편 광학 현미경 사진들에서 확인된다. 그림에서 보면 크랙의 전단 부근에 어두운 영역, 즉 고무상 입자의 cavitation zone이 나타나는데, 일반적으로 이 cavitation zone의 크기는 그 계의 강인화도와 비례한다. 이런 cavitation zone 의 크기는 그림에서 보는 바와 같이 MDI의 조성이 증가함에 따라 증가하는데 이는 강인화도의 결과와 잘 일치하며, 더 나아가 강인화기구들의 positive interaction에 의한 상승효과를 잘 설명해 준다.

MDI-ATBN copolymer에 의한 강인화 효과는 첨가된 copolymer내의 ATBN의 분자량과도 밀접한 관계가 있으며 ATBN의 분자량이 증가할수록 강인화도 역시 증가하는 것을 알 수 있다.(Fig. 9 참조) ATBN의 분자량은 cavitation 능에 영향을 주며 이것은 Fig. 13의 강인화 에폭시의 절단면의 전자 현미경 사진들에서 확인할 수 있다. 그림에서 보는 바와 같이 ATBN의 분자량이 커짐에 따라 internal cavitation이 뚜렷이 일어나는 것을 볼 수 있으며 이것은 큰 분자량의 ATBN이 MDI domain 내에서 상대적으로 큰 상을 형성하여 쉽게 cavitation이 되기 때문으로 사려된다. 이는 Fig. 14의 광학 현미경사진에서 보는 바와 같이 소성 변형과 직접적인 관계가 있는 cavitation zone 의 크기가 ATBN의 분자량이 증가될수록 크다는 사실로도 확인된다.



(a)



(b)

Fig.12. Optical micrographs of thin sections taken mid-plane and near the crack tip of DN-4PB samples of modified epoxy:

(a) MDI/ATBN2600 70/30wt%; (b) MDI/ATBN2600 50/50wt%.

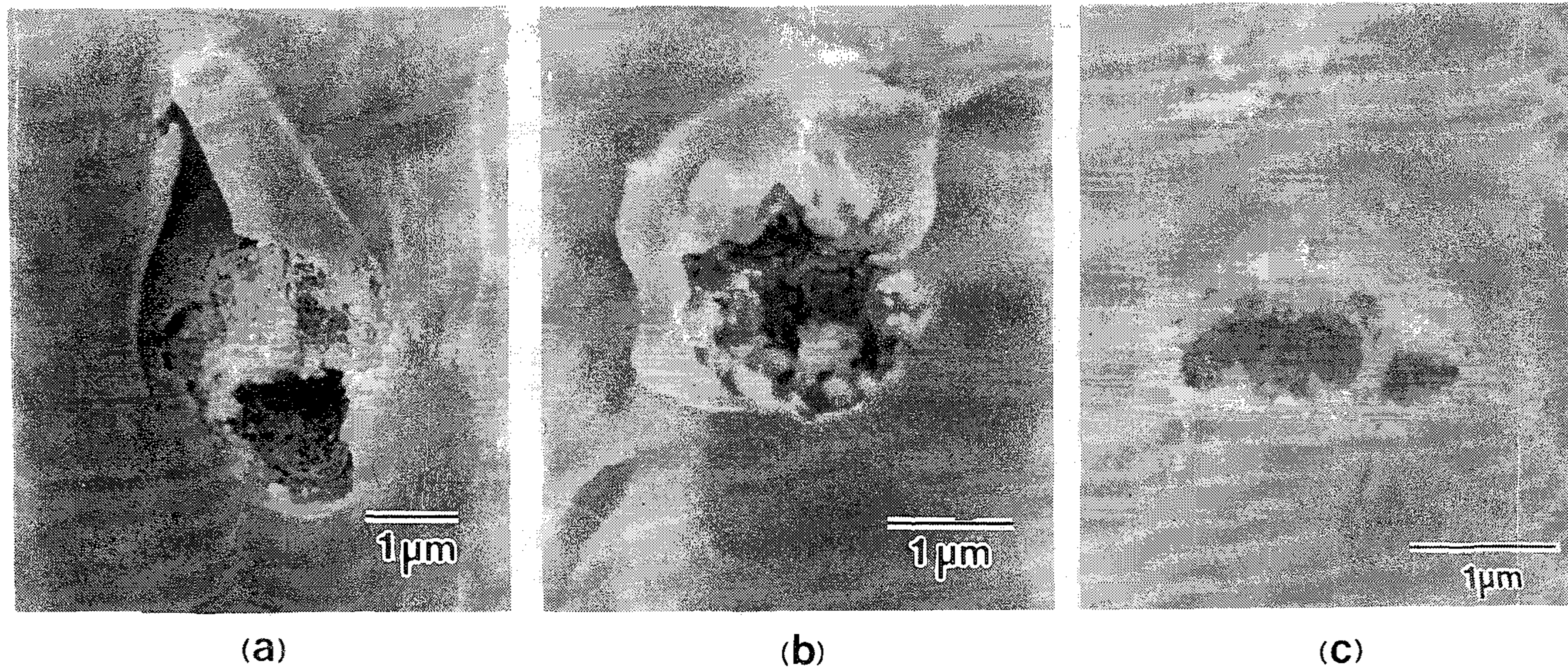
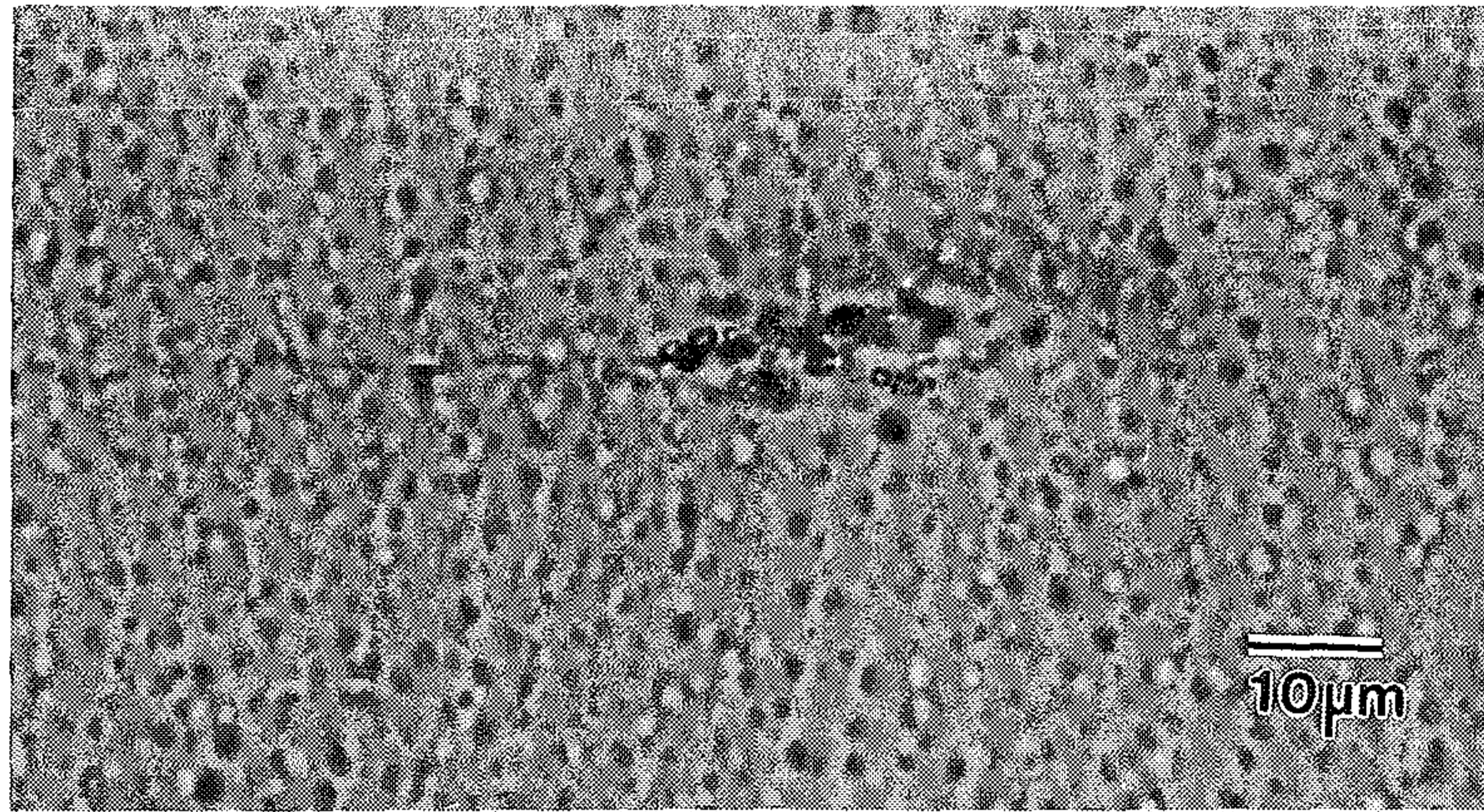
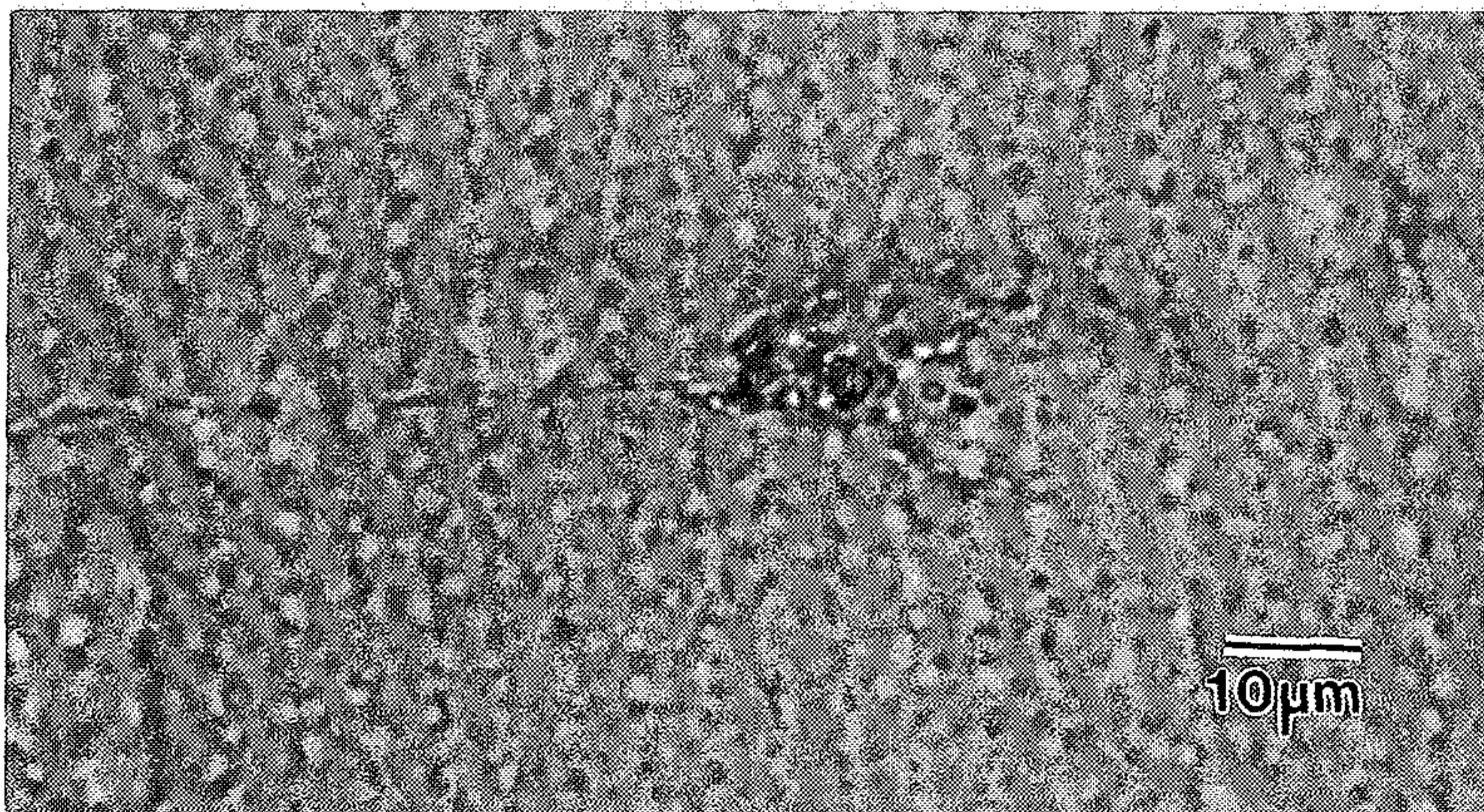


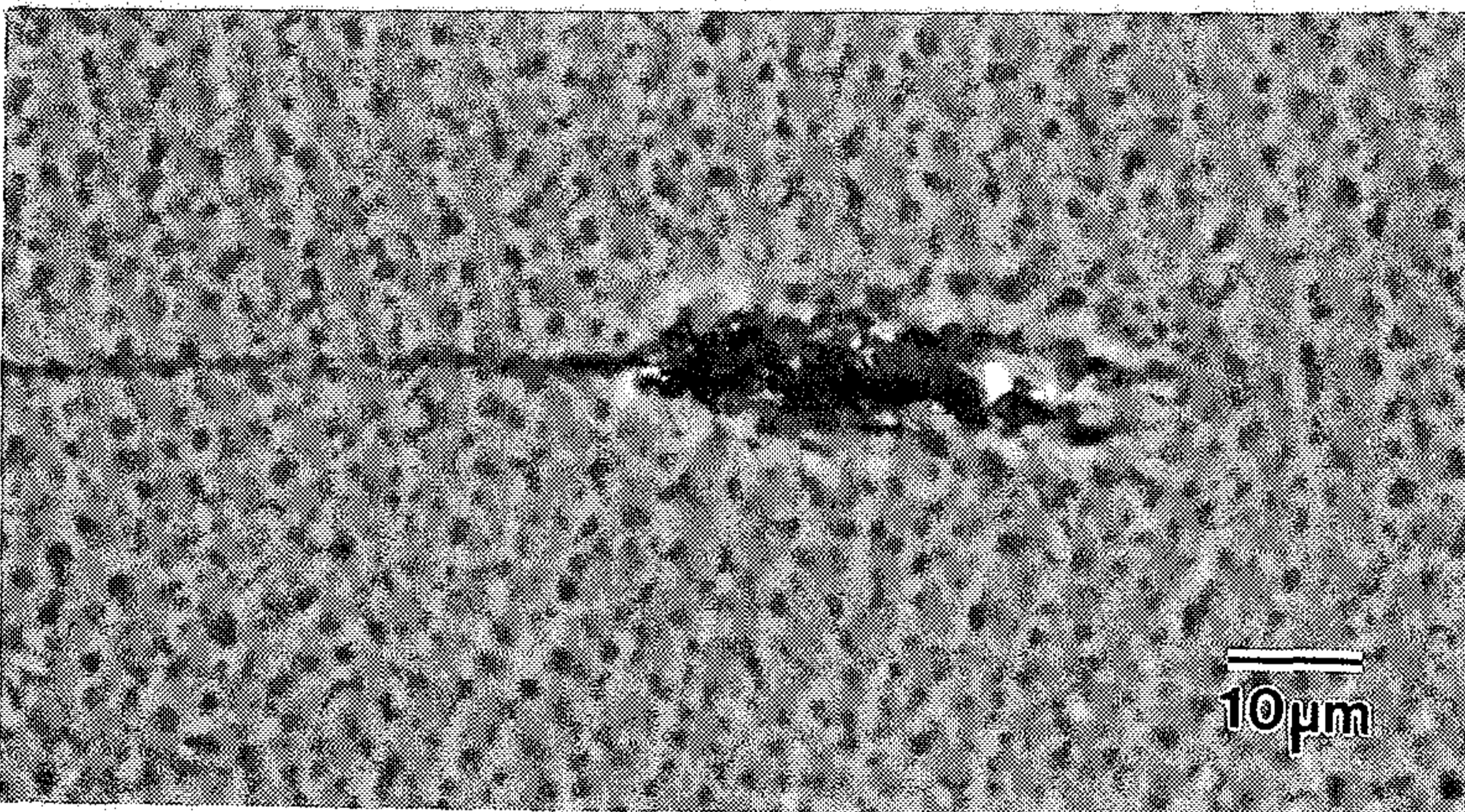
Fig.13. Scanning electron micrographs of the fracture surface of modified epoxy:
(a) MDI/ATBN1400 70/30wt%; (b) MDI/ATBN1800 70/30wt%;
(c) MDI/ATBN2600 70/30wt%.



(a)



(b)



(c)

Fig.14. Optical micrographs of thin sections taken mid-plane and near the crack tip of DN-4PB samples of modified epoxy:

- (a) MDI/ATBN1400 70/30wt%; (b) MDI/ATBN1800 70/30wt%;
(c) MDI/ATBN2600 70/30wt%.

제4장 결론

MDI와 ATBN을 이용하여 2단계 용액중합법으로 합성한 polyurethane copolymer는 에폭시의 강인화에 큰 효과를 나타내며, hard segment인 MDI와 soft segment인 ATBN의 조성 및 ATBN의 분자량에 따라 각기 다른 강인화 효과를 나타낸다.

강인화제로 사용된 copolymer에서 MDI/ATBN의 조성을 변화시키면, 이 계에서 일어나는 강인화기구들인 MDI에 의한 crack bridging mechanism과 ATBN에 의한 cavitation/plastic deformation mechanism에 영향을 미쳐 그에 따라 최종 강인화도를 결정된다. MDI의 함량이 증가하면 고무상인 ATBN의 조성이 감소함에도 불구하고 강인화 에너지가 증가하다가 MDI/ATBN이 70/30wt%인 조성에서 가장 큰 강인화도를 나타낸다. 또 이들 공중합체를 강인화제로 사용한 경우, 두 조성을 단독으로 첨가하였을 때보다 더 큰 강인화도의 증가를 보이는 상승효과가 나타나며 이러한 상승효과는 hard segment인 MDI에 의한 crack bridging mechanism 과 soft segment인 ATBN에 의한 cavitation/plastic deformation mechanism의 positive interaction에 의한 상승효과 때문이다.

MDI-ATBN copolymer에 의한 강인화 효과는 첨가된 copolymer내의 ATBN의 분자량과도 밀접한 관계가 있으며 ATBN의 분자량이 증가할수록 강인화도 역시 증가한다. ATBN의 분자량은 cavitation 능에 영향을 미쳐 ATBN의 분자량이 커짐에 따라 internal cavitation이 뚜렷이 일어나는 것을 볼 수 있는데, 이는 큰 분자량의 ATBN이 MDI domain 내에서 상대적으로 큰 상을 형성하여 쉽게 cavitation이 되기 때문으로 믿어진다. 그러나 에폭시의 탄성율과 항복응력의 감소는 MDI/ATBN의 조성에 따라 결정되며 ATBN의 분자량에는 영향을 받지 않는다.

Hard segment-soft segment 공중합체를 강인화제로 사용하는 경우 상분리가

가능한 분자량이 큰 soft segment를 사용하며 각 강인화 기구들의 상호작용을 극대화할 수 있는 최적 조성을 선정하면 매트릭스 수지의 물성 손실을 최소화하며 최대 강인화를 얻을 수 있다.

참 고 문 헌

1. Potter, W.G., "Epoxy Resins", Springer, New York, 1970.
2. Lee, H. and Neville, K., "Handbook of Epoxy Resins", McGrawhill, New York, 1967.
3. R.A. Pearson and A.F. Yee, *J. Mater. Sci.* **21**, 2462 (1986).
4. R.A. Pearson and A.F. Yee, *J. Mater. Sci.* **21**, 2475 (1986).
5. R.A. Pearson and A.F. Yee, *J. Mater. Sci.* **21**, 2471 (1986).
6. K. Mizutani, *J. Mater. Sci.* **28**, 2178 (1993).
7. W.D. Bascom, *J. Mater. Sci.* **16**, 2657 (1981).
8. S.C. Kunz, *J. Mater. Sci.* **16**, 3141 (1981).
9. E. Plati, and J.G. Williams, *Polym. Eng. Sci.* **15**, 470 (1975).
10. A.S. Holik, R.P. Kambour, S.Y. Hobbs and D.G. Fink, *Microstruct. Sci.* **7**, 357 (1979)
11. Fetters, L.J., *J. Polym. Sci. Pt C*, **26**, 1 (1969)
12. Smith, T. L., *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **12**, 1825 (1974)
13. A.J. Kinloch and R.J. Young, "Fracture behaviour of polymers", Elsevier Appl. Sci. Pub., New York, 1985
14. P.B. Bowden, in "The physics of glass polymer", edited by R.N. Haward (Applied Science Publishers Ltd, London, 1975)
15. J.N. Sultan and F.J. McGarry, *Polymer Eng. Sci.* **13**, 29 (1973).

여 백

제 14 부

가용전기전도성 고분자의 개발

Part 14

Development of Electrically Conducting Polymers Soluble in Organic Solvents

책임자 : 이 준 영

여 백

목 차

제1장 서론	471
1-1. 연구개발의 필요성	471
1-2. 본질적 전기전도성 고분자	473
1-3. 연구의 내용	477
제2장 실험	478
2-1. 가용성 폴리피롤의 합성	478
2-2. 가용성 폴리아닐린의 합성	479
2-3. 가용성 피롤-아닐린 공중합체의 합성	479
2-4. 전기전도도 측정	481
제3장 결과 및 토론	482
3-1. 가용성 폴리피롤	482
3-2. 가용성 폴리아닐린	492
3-3. 가용성 아닐린-피롤 공중합체	500
제4장 결론	507
참고 문헌	508

여 백

제1장 서론

1-1 연구개발의 필요성

전기, 전자 및 정보산업의 급속한 발전에 따라 다양한 특성의 신소재에 대한 필요성이 대두되고 있는 현재, 높은 가공성과 다양한 기계적 물성을 가지며 경제적이지만 전기 부도체인 플라스틱에 도전성을 부여하려는 노력이 부단히 시도되고 있다. 1980년대부터 선진국에서 상업화를 위한 연구투자를 집중한 결과로 전도성고분자를 이용한 시제품들이 미국, 독일 및 일본의 기업과 연구소등에 의해 선을 보이고 있는데, 예를들면 폴리아닐린 또는 폴리아센을이용한 2차전지^[1,2], 폴리피롤을 이용한 콘덴서^[3,4] 그리고 전자파차폐(EMI Shielding) 및 대전방지용 전도성 고분자 재료^[5]가 1990년대들어 시제품의 형태로 등장하게 되었다.

이와같이 전도도가 금속에 버금가는 본질적 전도성 고분자 (Intrinsically Conducting Polymer, ICP)인 polyaniline, polypyrrole, polythiophene 등의 특징을 잘 활용하면 상기의 응용분야 이외에도 지금까지 금속이 주로 사용되어온 각종 분야를 대체하거나 신소재로서 사용될 수 있다. 예를들어 ICP에 의한 구리, 니켈, 은등과 같은 금속성 충전재의 대체, 필름이나 섬유의 도전성 부여를 위한 ICP의 이용, 그리고 철재의 부식을 막기 위하여 ICP로 처리한 후 재도장하는 기술등 상업화가 가능한 분야가 매우 광범위하다. 또, 최근에는 고분자물질에 대한 ICP의 안정화 효과가 발견되어 고분자 첨가재로서의 역할도 주목을 받고 있다.

그러나, 지금까지의 ICP들이 대부분 불용불융의 물질로서 다루기가 용이하지 않고 기존 범용 고분자 수지와와의 상용성도 한계를 가지고

있어 상업화에 큰 장애가 되어왔다. 그러나 이것은 ICP의 개질이나 ICP를 일정크기와 모양을 가지는 미세 입자상으로 제조하여 블렌드내에 균일하게 분산시킴으로 요구되는 전도도를 얻을 수 있다. 또, 블렌딩 기술의 수준에 따라서는 적은량의 ICP를 첨가하면서도 도전성 고분자재료로서 필요한 수준의 전도도(10^{-4} S/cm 이상이면 전자파차폐 및 대전방지에 사용가능)를 얻는 것이 가능하다. 따라서 무엇보다도 가공성과 도전성 및 열안정성이 우수한 고분자재료를 제조하기 위해서는 새로운 ICP 중합기술의 개발과 기존 전도성고분자의 개질 및 고기능화가 요구되며 이것이 실현되는 경우 용융 또는 용해에 의해 가공성이 향상된 전도성 고분자의 제조가 가능하며 응용성이 확대될것으로 기대된다. 가공성이 있는 본질적 전도성 고분자는 화학중합에 의하여 대량생산이 가능하므로 기존의 방법과 기술적인 측면에서 뿐만 아니라 경제적인 측면에서도 충분히 경쟁이 가능하다. 또한 관련제품의 국산화에 의한 수입대체 효과가 매우 크고 이 기술이 첨단 신소재 개발에 관한 기술이므로 향후 예측되는 기술이전의 어려움을 조기에 대처할 수 있고 자체 기술 개발에 의한 생산원가 절감과 대외 기술이전도 가능한 기술이 될 수 있다. 본 연구에서 개발된 재료는 전자파차폐재, 대전방지포장재, 유색 도전성도료, 대전방지 접착재등의 재료로서 광범위하게 사용됨으로써 인체에 영향을 미치는 전자파를 제어하는 등 일상생활의 질을 높이고, 전자기기의 전자파간섭 및 정전기에 의한 오동작을 없앴으로 산업재해를 방지할 수 있으며, 보다 신뢰도가 높은 국산제품의 이미지를 구축할 수 있다. 따라서 본 연구의 목표는 가공성이 우수하며 높은 전도도와 고기능성을 가진 본질적 전도성 고분자를 합성하고 그 특성을 관찰한다.

1-2 본질적 전기전도성 고분자

Shirakawa에 의해 공액이중결합을 가진 polyacetylene을 할로겐으로 도핑하면 전기전도도가 절연체 및 반도체 영역에서 금속영역으로 증가한다는 사실^[6,7,8]이 알려진 후 많은 전기전도성 고분자가 합성되었고 이의 성질에 대한 연구와 응용에 대한 연구가 지난 15년간 활발히 수행되었다.

공액이중결합을 가진 대부분의 고분자 물질은 전기전도도가 절연체 및 반도체영역에 속하며 금속이나 이온으로 도핑을 하여야만 비로서 전도체가 된다. polyacetylene은 공기중에서 쉽게 산화하여 물성이 열화되므로 상업화에는 어려움이 있다. Polyphenylene은 열적 안정성이 아주 우수할 뿐만 아니라 분말야금기술을 이용하여 가공을 할 수 있는 장점이 있다.^[9] 그리고 엔지니어링 플라스틱으로 생산이 되고 있는 polyphenylene sulfide는 공액이중결합을 가진 구조는 아니지만 도핑하면 구조변화를 일으켜서 전도성을 가진다.^[10] 도판트는 전기적 성질뿐만 아니라 기계적, 전기화학적 물성에도 영향을 주며 전도성 고분자의 안정성에도 영향을 미친다.

1980년대초 이후부터 polyacetylene과 달리 공기중에서 매우 안정한 polypyrrole^[11-14], polyaniline^[15,16]과 polythiophene^[17,18]에 대한 연구가 집중적으로 이루어졌다. 이러한 전도성 고분자들은 화학적 중합에 의해 분말로 얻을 수 있으며 또한 전기화학적 중합에 의해서 필름상태로 얻을 수 있으며 항상 중합과 동시에 doping이 일어난다. 그러나 이들 전도성 고분자는 대부분 불용, 불용이며 비정질 상태로 얻어져서 분자량 또는 분자구조등 분석이 어려운데 이는 분자간의 인력이 매우 크기 때문이다. 세계적으로 가장 많이 연구가 되고 있는 polypyrrole과 polyaniline에 대해

서 보다 자세히 서술하였다.

1. Polypyrrole

G. P. Gardini에 의해서 1973년 화학적 산화 방법에 의해 형성된 polypyrrole이 전도성을 가진다는 보고^[11]가 있는 후 많은 연구와 응용에 대한 연구가 행하여졌다. Polypyrrole은 전기중합법에 의해 상당히 강한 강도의 film을 얻을 수 있으며 화학적 산화방법에 의해서 분말 형태로도 얻을 수 있다. 또한 유도체를 다양하게 만들 수도 있으며^[19,20] 공중합^[21]이 비교적 간단하여 processing이 가능한 전도성 고분자를 얻을 수 있다. 하지만 유도체나 공중합체는 전도도가 polypyrrole에 비해 낮은 경향이 있다. 그림1에 여러가지 polypyrrole 유도체의 전도도를 나타내었다.

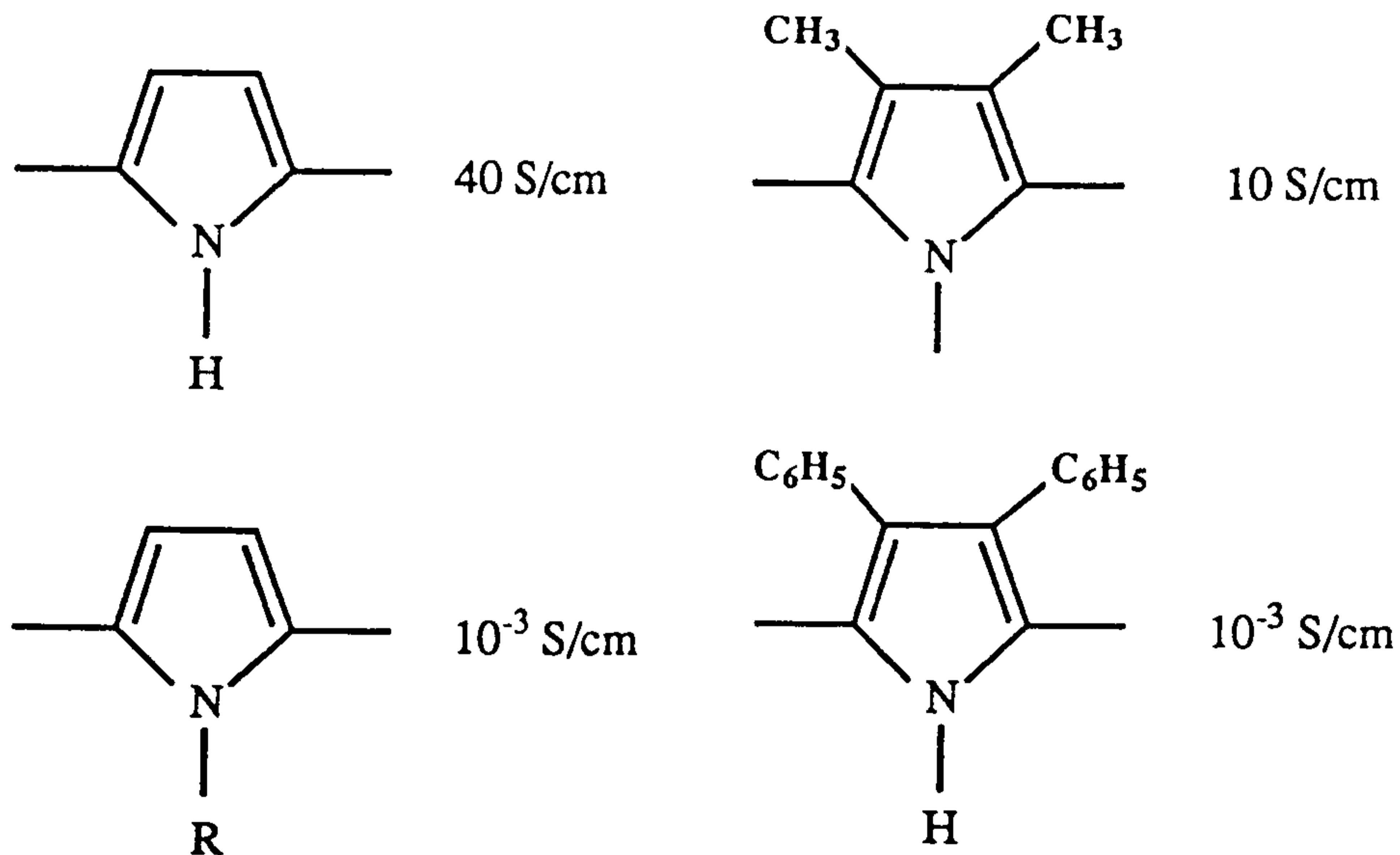


Fig. 1. Conductivity of various derivatives of polypyrrole.^[22]

Polypyrrole은 doping이 된 정도에 따라서 polaron과 bipolaron 두 가지 형태의 구조를 가질 수 있으며 Polypyrrole은 분자쇄간에 강한 인력이 작용하여 불용, 불용이므로 단량체에 그림2에 보이는 바와 같이 octyl과 같은 long alkyl chain이나 ester group을 side group으로 붙여 분자쇄간의 인력을 감소시켜 용해성을 부여하는 등의 연구가 진행되어 왔다.^[23,24]

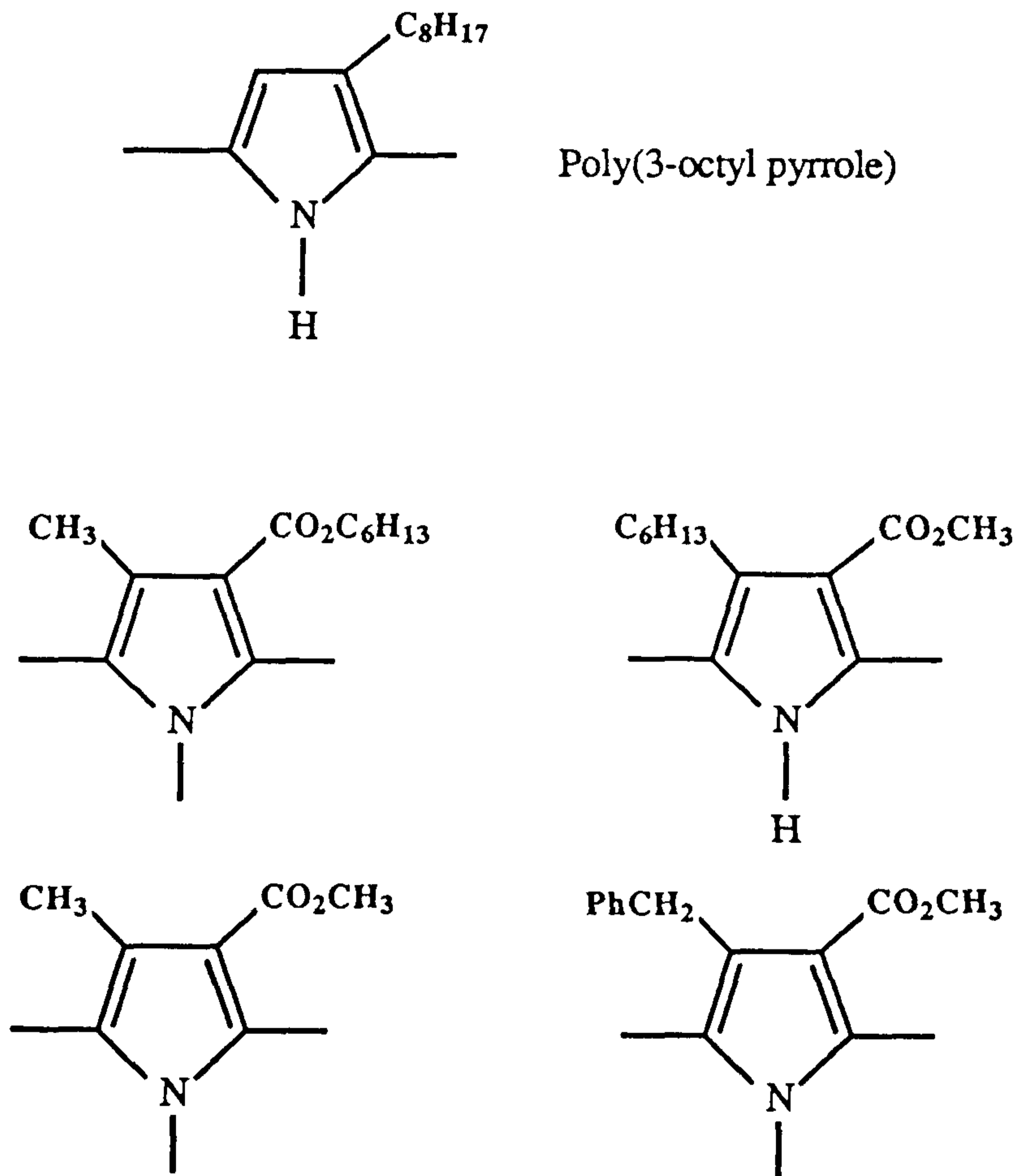


Fig. 2. Chemical structures of soluble polypyrrole derivatives.

2. Polyaniline

Polyaniline은 현재까지 알려진 전도성 고분자중에서 단량체의 가격이 제일 싼 전도성 고분자로서 그의 응용에 대한 연구가 많이 진행되어 플라스틱 배터리와 같은 시제품이 나오는 단계에 있다. 이미 100여년 전에 polyaniline의 합성에 대해서 알려져 왔지만 Macdiarmid^[25]에 의해 1984년부터 본격적인 연구가 시작되었다. Polyaniline은 산화상태에 따라서 3가지 이름으로 불리고 있는데 그림3에 나타내었다. Leucoemeraldine은 완전 환원된 구조이며, emeraldine은 중간정도 산화된 구조이며, pernigraniline는 완전히 산화된 구조이다. 일반적인 중합에 의하여 aniline을 중합하면 polyaniline은 중간산화 상태인 emeraldine으로 중합이 되며 이것을 acid로 doping하면 전도도를 가지게 된다.

Polyaniline도 polypyrrole과 마찬가지로 불용, 불용이므로 가공이 용이하지 않은 단점이 있다. 하지만 emeraldine base를 NMP에 용해시킬 수 있다는 연구결과^[26-28]가 보고된 후에 polyaniline의 가공성에 대한 많은 연구가 이루어져 왔다. Polyaniline은 황산과 같은 강산에서도 용해가 되는 것도 보고되었다.^[29] 최근에 polyaniline base에 long alkyl chain을 함유하고 있는 dodecyl benzene sulfonic acid(DBSA)나 camphor sulfonic acid(CSA)와 같은 functionalized protonic acid로 protonation시키면 이 polyaniline은 chloroform 또는 m-cresol과 같은 유기용매에 녹일 수 있고 또한 용융이 되기 때문에 다른 고분자와 블렌딩이 가능해진다.^[30-33] 이 방법은 종래의 polyaniline/HCl salt를 암모니아수로 환원시킨 polyaniline base에 protonic acid로 doping하여야 하는 복잡한 경로를 거친다. 한편, emulsion 중합에 의하여 도핑이 합성과 동시에 이루어지는 가용성 polyaniline을 합성하는 방법도 보고되어 있다.^[34]

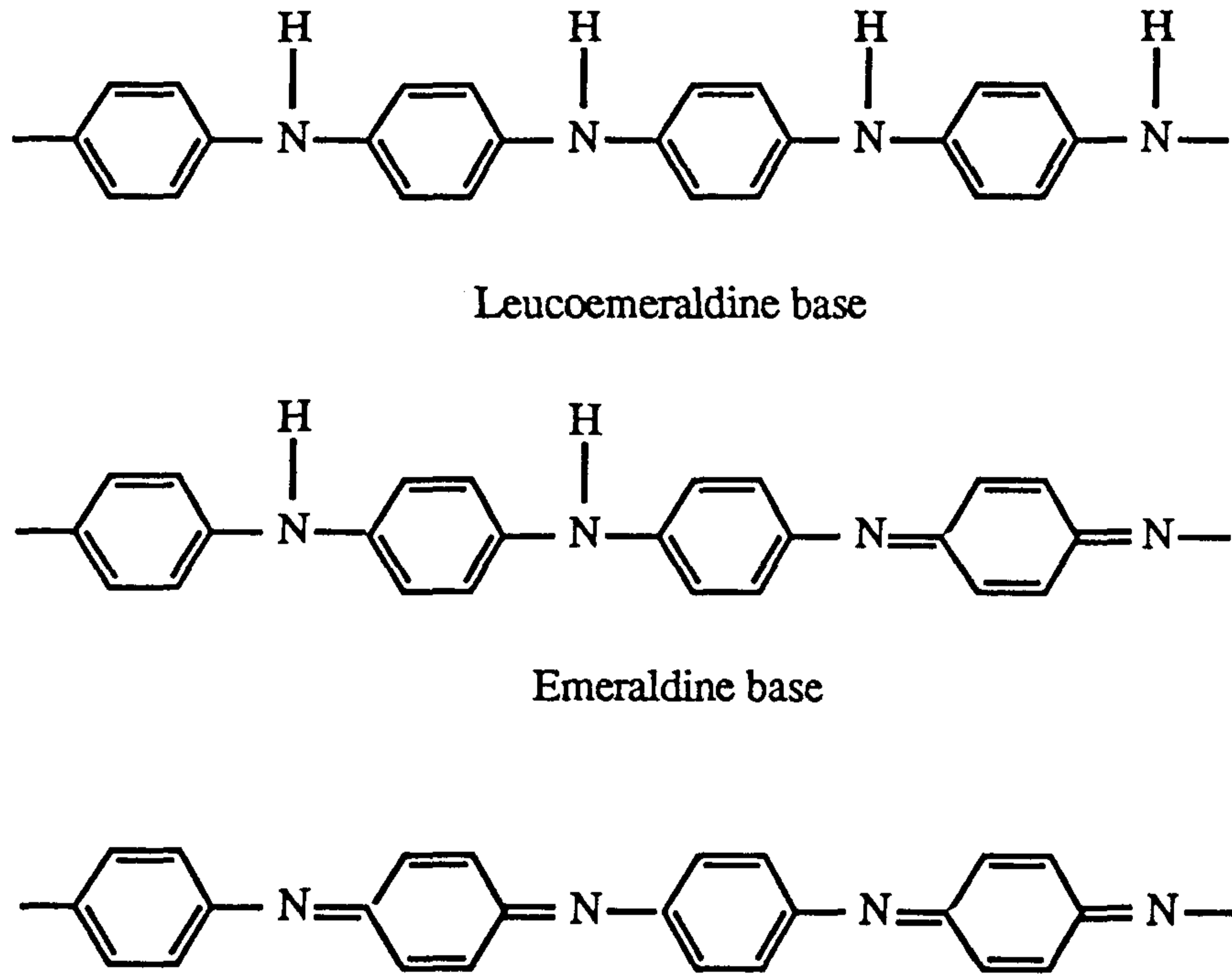


Fig. 3. Molecular structure of polyaniline at different oxidation states.

1-3 연구의 내용

본 연구에서는 유기용매에 쉽게 용해가 되는 가용성 폴리피롤, 폴리아닐린 그리고 피롤과 아닐린 단량체의 공중합 고분자를 수용액중에서 합성하는 방법을 개발하고 그 전도성 고분자들의 특성을 관찰하였다.

제2장 연구추진방법

2-1 가용성 폴리피롤의 합성

가용성 폴리피롤의 합성은 산화제 및 도판트의 농도, 그리고 반응 온도를 변화시키면서 합성하여 여러범위의 전도도와 용해성을 가진 폴리피롤을 합성하였다.

도판트로 사용되는 DBSA(Janssen Chimica) 24.3g(0.0745 mole)을 증류수 400 ml에 녹여 0°C로 조절되는 반응조에 넣고 감압증류된 피롤(Aldrich) 단량체 10g(0.149 mole)을 넣은 후 20분간 격렬히 교반한다. 산화제인 ammonium persulfate, APS(Junsei Chemical Co.) 7.3g(0.032 mole)을 증류수 100 ml에 녹여 위의 단량체 용액에 격렬히 교반하면서 약 30분에 걸쳐 천천히 부가하여 반응을 시킨다. 24시간 동안 반응시킨 후 과량의 methanol을 첨가하여 반응을 종료시킨 후 침전물을 여과하였다. 여과된 폴리피롤을 증류수, methanol, acetone으로 수차례 세척한 후 여과하여 얻어진 분말을 진공오븐에 넣어 30°C에서 24시간 건조하였다.

polypyrrole 분말과 캐스팅된 필름을 FT-Raman Spectroscopy(Perkin-Elmer System 2000 FT-Raman spectrometer)와 UV-VIS-NIR Spectroscopy(Hewlett Packard 8452A Diode Array Spectrometer)에 의하여 그 화학적 구조를 확인하였고 원소 분석을 행하여 N/S 비로서 doping level을 계산하였다. 한편, 여러 유기용매에 대한 용해성도 측정하였다.

2-2 가용성 폴리아닐린의 합성

가용성 폴리아닐린의 합성도 폴리피롤의 경우와 마찬가지로 산화제 및 도판트의 농도, 그리고 반응 온도를 변화시키면서 합성하여 여러 범위의 전도도와 용해성을 가진 폴리아닐린을 합성하였다.

도판트로 사용되는 DBSA(Janssen Chimica) 73.9g(0.23 mole)을 증류수 800 ml에 녹여 0°C로 조절되는 반응조에 넣는다. 위의 용액에 감압증류된 아닐린(Aldrich) 단량체30g(0.31 mole)을 넣은 후 20분간 격렬히 교반한다. 이때 아닐린 단량체와 DBSA가 착체를 형성하여 교반이 어려우므로 교반이 수월하게 될 때까지 증류수를 첨가한다. 산화제인 APS(Junsei Chemical Co.) 69.8g(0.31 mole)을 증류수 500 ml에 녹여 위의 단량체 용액에 격렬히 교반하면서 약 30분에 걸쳐 천천히 부가하여 반응을 시킨다. 24시간 동안 반응시킨 후 과량의methanol을 첨가하여 반응을 종료시킨 후 침전물을 여과하였다. 여과된 폴리아닐린을 증류수, methanol, acetone으로 수차례 세척한 후 여과하여 얻어진 분말을 진공오븐에 넣어 30°C에서 24시간 건조하였다.

위에서 얻어진 polyaniline 분말을 FT-Raman Spectroscopy와 UV-VIS-NIR Spectroscopy에 의하여 그 화학적 구조를 확인하였고 원소 분석을 행하여 N/S 비로서 doping level을 계산하였다. 한편, 여러 유기용매에 대한 용해성도 측정하였다.

2-3 가용성 피롤-아닐린 공중합체의 합성

공중합체의 합성은 단량체를 투입하는 순서가 서로 다른 3가지 방법으로 행하였다.

1. 아닐린/피롤 순서

도판트로 사용되는 DBSA(Janssen Chimica)를 증류수에 녹여 0°C로 조절되는 반응조에 넣는다. 위의 용액에 감압증류된 아닐린(Aldrich) 단량체를 넣은 후 20분간 격렬히 교반한 후 산화제인 APS(Junsei Chemical Co.)를 증류수에 녹여 위의 단량체 용액에 격렬히 교반하면서 약 30분에 걸쳐 천천히 부가하여 일정시간 동안 반응을 시켜 폴리아닐린 블럭을 먼저 합성한 후, 그 용액에 피롤 단량체를 첨가하고 다시 일정량의 산화제를 첨가하여 일정 시간동안 반응시켜 피롤 블럭을 합성하였다. 반응이 완료된 후에 과량의 methanol을 첨가하여 반응을 종료시킨 후 침전물을 여과하였다. 여과된 공중합체를 증류수, methanol, acetone으로 수차례 세척한 후 여과하여 얻어진 분말을 진공 오븐에 넣어 30°C에서 24시간 건조하였다.

위에서 얻어진 공중합체 분말을 FT-Raman Spectroscopy와 UV-VIS-NIR Spectroscopy에 의하여 그 화학적 구조를 확인하였고, 여러 유기용매에 대한 용해성을 측정하였다.

2. 피롤/아닐린 순서

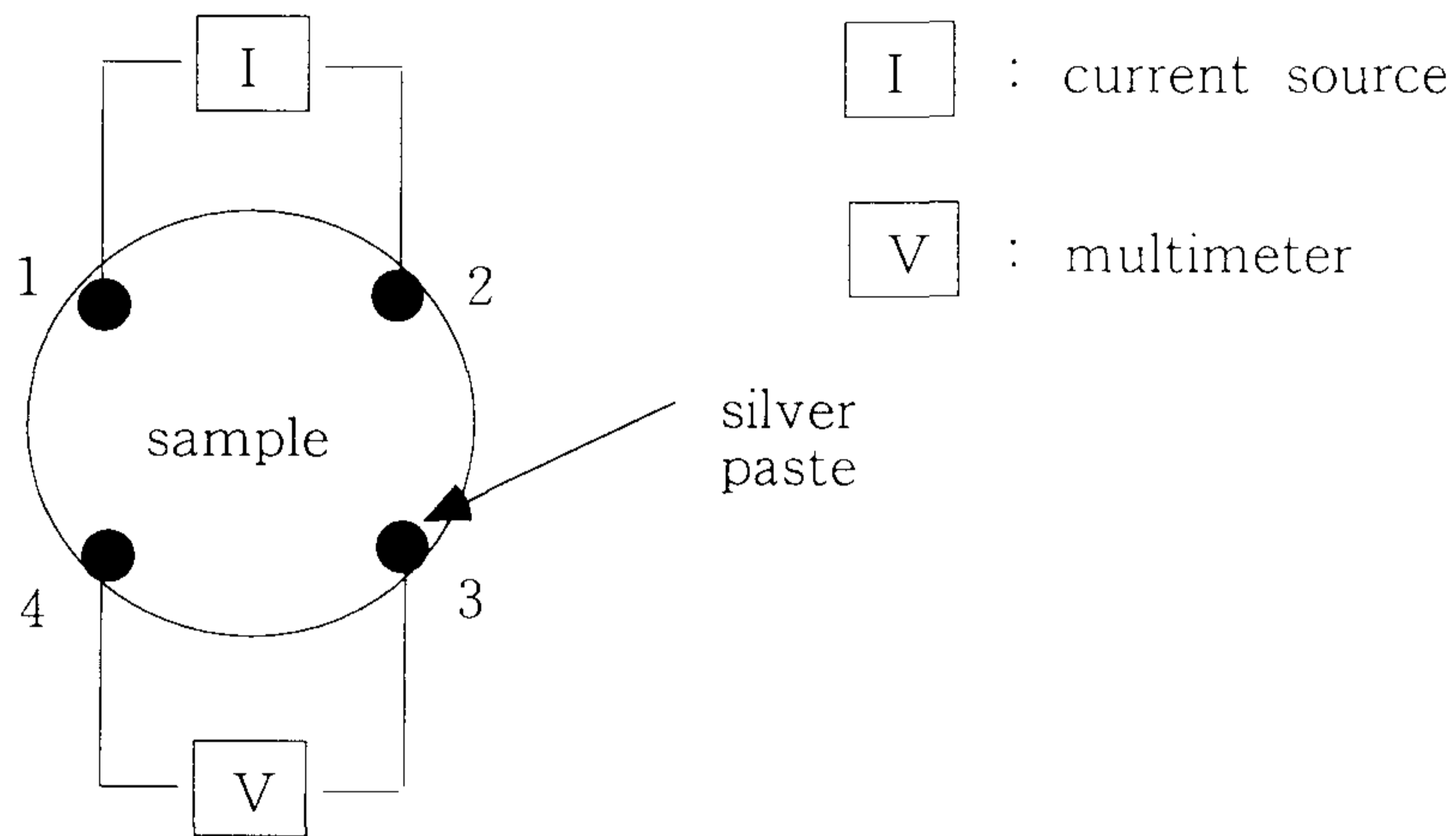
위의 방법과 유사한 방법으로 공중합체를 합성하였는데, 피롤 단량체를 먼저 투입하여 피롤 블럭을 먼저 합성한 후에 아닐린 단량체를 다시 추가하여 아닐린 블럭을 합성하였다.

3. 아닐린/피롤 단량체 동시 투입

아닐린 단량체와 피롤 단량체를 DBSA 수용액에 동시에 첨가한 후 산화제를 천천히 부가하면서 공중합체를 합성하였다.

2-4 전기전도도 측정

중합된 polymer의 전도도는 IR Palletizer를 사용하여 disk형의 시료를 제조하여 그림4에 보이는 바와 같은 four probe 방법에 의해서 측정하였다. 두 전극에 일정 전류를 흘리면서 걸리는 전압을 측정하여 저항을 측정하고 다시 다른 위치에서 같은 방법으로 저항을 측정하여 두 저항값의 평균으로 전도도를 측정하였는데 다음의 식에 의해서 전도도를 계산하였다.



$$\sigma^{-1} = (R_{12,34} + R_{23,41}) \div 2 \times \Pi \times d \div \ln 2 \times f$$

Fig. 4. Schematic diagram of conductivity measurement.

여기서 σ 는 전도도(S/cm)이고 d 는 sample의 두께(cm), $R_{12,34}$ 와 $R_{23,41}$ 은 다른 위치에서 측정한 저항치(ohm)이고 f 는 shape factor로서 $R_{12,34}$ 와 $R_{23,41}$ 의 비가 2가 넘지 않으면 1로 생각할 수 있다.

제3장 결과 및 고찰

3-1 가용성 폴리피롤

가용성 폴리피롤은 합성하는 공정중에서 도판트로 작용하는 DBSA 수용액에 피롤 단량체를 첨가할 때, 피롤 단량체가 DBSA와 착체를 형성하지 않아 교반에 어려움이 없어 교반을 하면서 산화제를 첨가하였다. 산화제가 첨가된 후 약 30분 후부터 반응이 시작하여 노란색의 용액이 점점 진한 갈색의 용액으로 변하는 것이 관찰되었다.

산화제의 농도가 증가할수록 반응 온도에 관계없이 합성 수율이 증가하는 현상을 보였는데, 이는 산화제가 피롤 단량체를 보다 많이 산화시켜 반응에 참가시키기 때문으로 판단된다. 한편, 같은 산화제의 농도에서 반응 온도가 높아질수록 높은 수율을 보였는데, 이는 높은 온도에서는 산화제가 분해하여 형성된 라디칼 수가 증가하여 더 많은 단량체를 반응시키기 때문으로 판단된다. 하지만 전체적인 수율은 18-34%로서 비교적 낮았는데, 이는 첨가한 산화제의 절대적인 양이 적기 때문으로 판단된다.

그림5에 피롤 단량체에 대한 산화제의 농도 변화에 따른 전도도의 변화를 나타내었는데, 산화제가 몰비로 피롤 단량체에 대하여 0.05배 미만일 경우에는 얻어진 물질이 끈적끈적한 wax와 같고 전도도도 거의 측정되지 않아 이는 얻어진 물질의 분자량이 매우 낮은 oligomer인 것으로 판단된다. 그림5에 보이는 바와 같이 반응온도의 변화에 관계없이 산화제의 농도가 증가할수록 전도도는 증가하는 경향을 보였다. 이는 산화제의 양이 많아짐으로 고분자량의 폴리피롤이 합성되기 때문으로 판단된다.

그림6에는 반응온도의 변화에 따른 전도도의 변화를 나타내었는데, 같은 산화제의 농도에서 반응온도가 높아질수록 전도도는 저하되는 경향을 보였다. 이는 산화제가 분해하여 생성된 라디칼의 수가 높은 온도에서는 급격히 증가하여 많은 반응 site에서 반응이 시작되어 상대적으로 낮은 분자량의 폴리피롤이 중합되었기 때문으로 판단된다.

유기용매에 대한 용해성을 조사하였는데, 약극성의 유기용매인 m-cresol에는 매우 잘 녹았으며, 극성인 NMP, DMF, THF등에는 잘 녹지 않았다. 폴리피롤을 Chloroform을 용매로 사용하여 용액을 만들 때 chloroform만으로는 폴리피롤을 용해시키지 못하였지만, 적당량의 DBSA를 chloroform에 첨가하면 용해성이 급격히 증가하여 무게비로 약 10%까지 용해가 쉽게되어 진한 갈색의 clear한 용액을 얻을 수 있었다.

합성된 폴리피롤의 화학구조는 그림7에 보이는 바와 같이 용해 캐스팅된 필름의 FT-Raman spectrum으로 확인하였는데, 전도도의 변화에 관계없이 전기화학적으로 중합한 산화상태의 폴리피롤과 완전히 일치하여 본 연구에서 얻어진 폴리피롤이 산화상태의 폴리피롤임을 확인하였다. 그림8에는 폴리피롤을 chloroform에 녹여 slide glass에 spin-coating한 film의 UV-VIS-NIR 스펙트럼인데, 전도도가 낮은 필름일수록 NIR 영역에서 보이는 free carrier tail이 감소하였다. 그림9에 폴리피롤의 bipolaron 상태의 band gap energy에 해당하는 1500 nm의 absorbance를 전도도에 대하여 나타내었는데, absorbance는 전도도와 직선의 관계에 있어 전도도가 높아질수록 absorbance가 높아졌다.

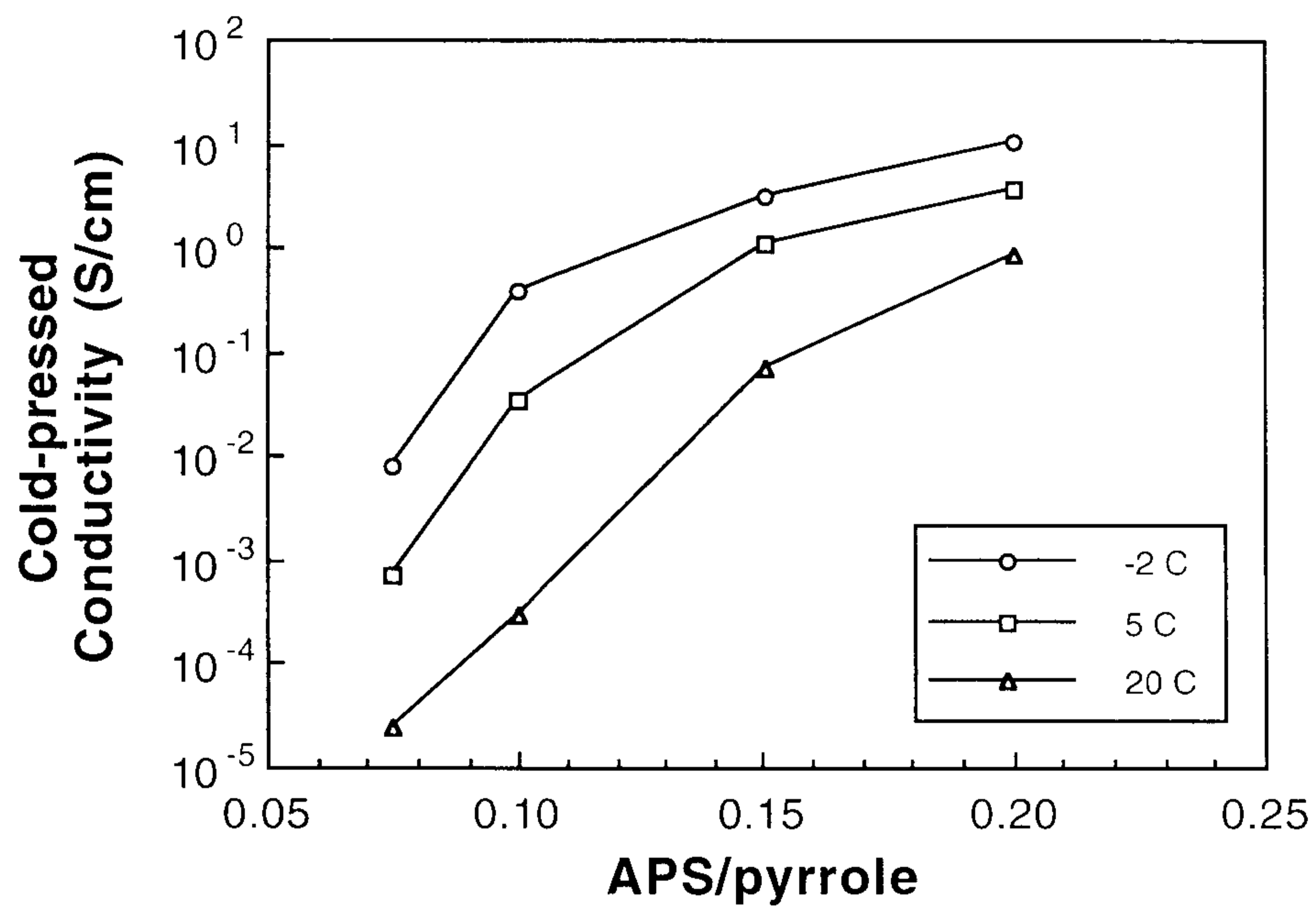


Fig. 5. Cold-pressed conductivity of polypyrrole as a function of concentration of oxidant.

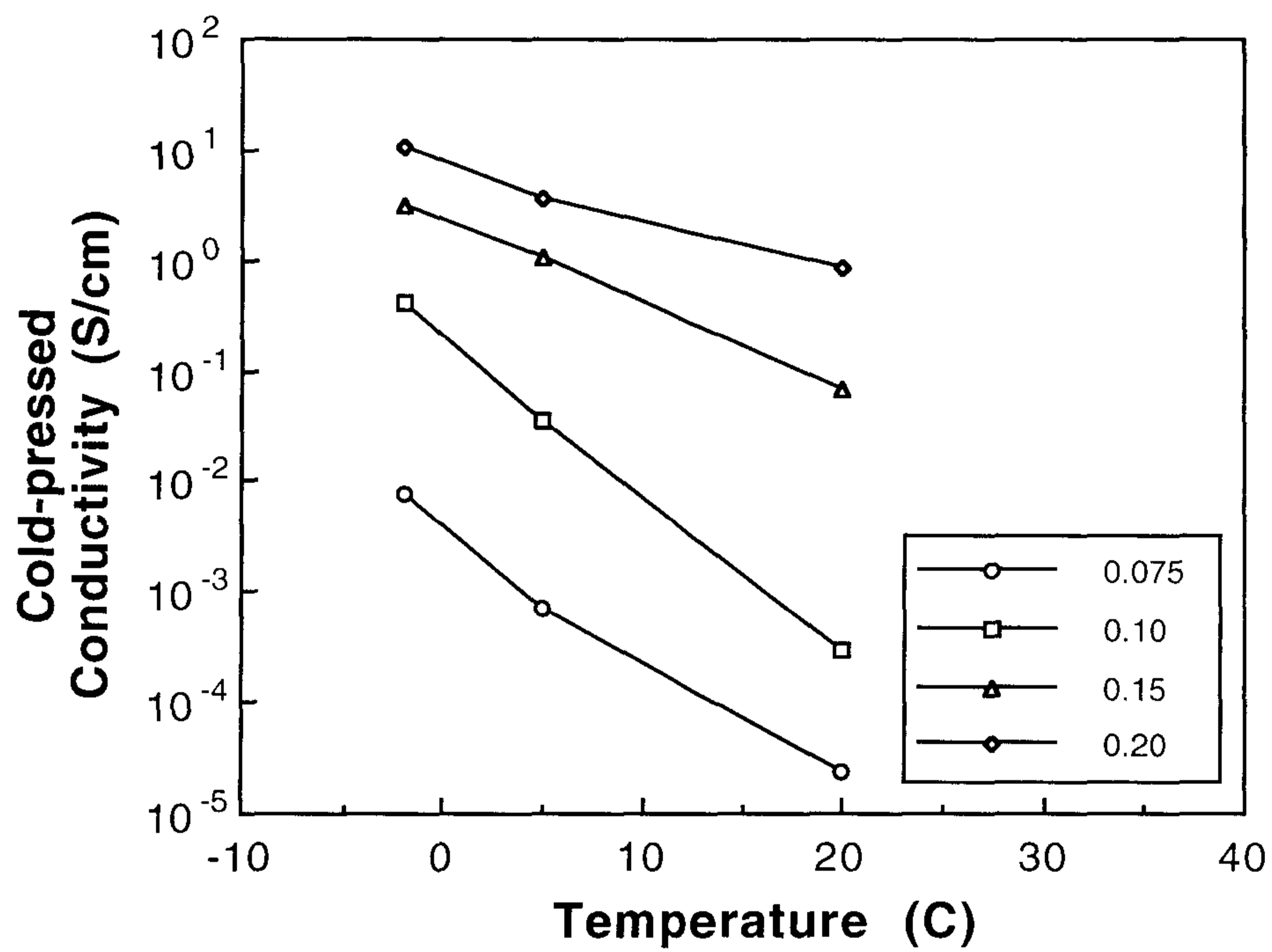


Fig. 6. Cold-pressed conductivity as a function of reaction temperature.

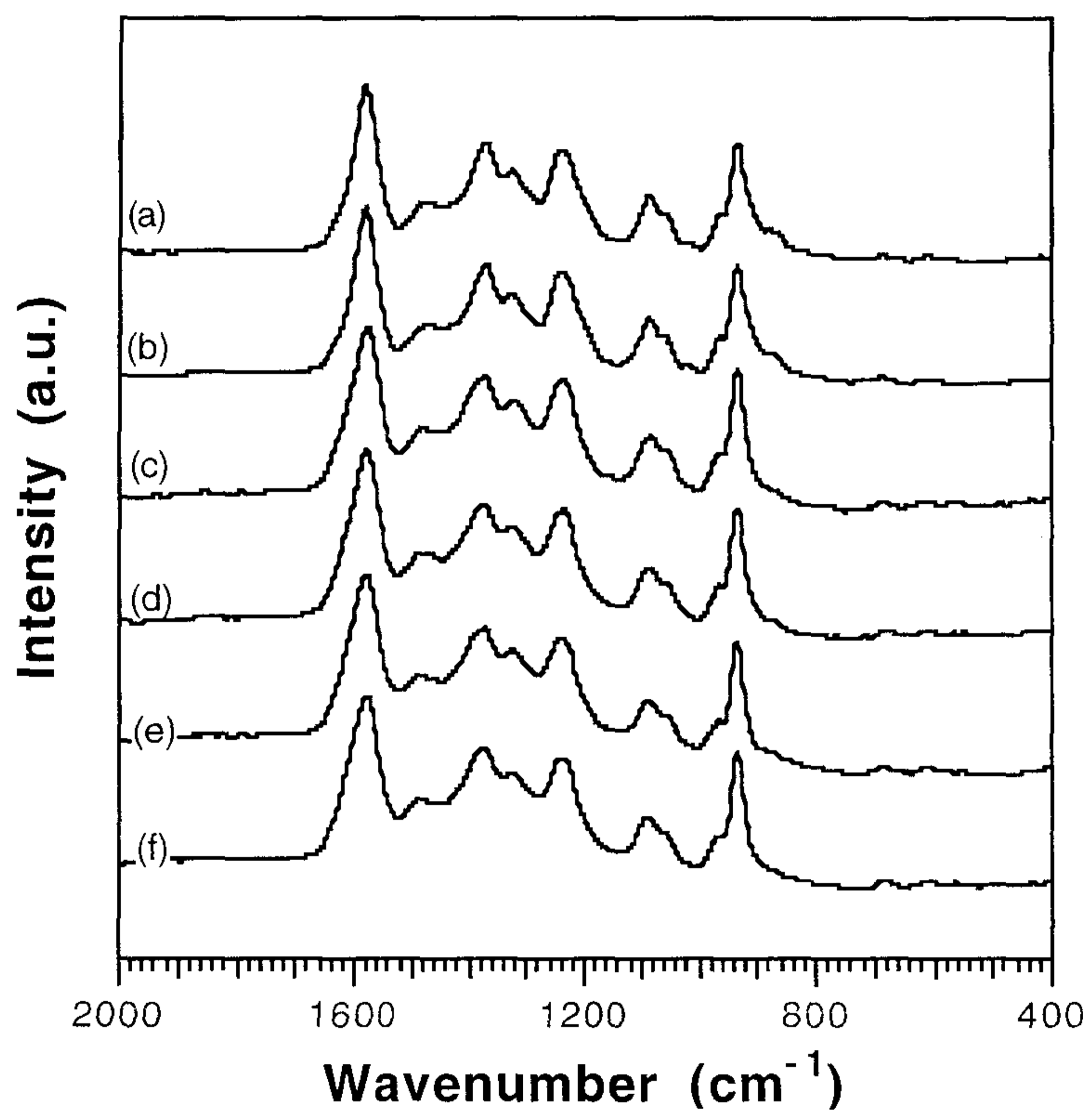


Fig. 7. FT-Raman spectra of (a) electrochemically polymerized polypyrrole (15 S/cm) and (b)-(f) chemically polymerized soluble polypyrroles with different conductivities, where (b) 8.9, (c) 2.3×10^{-1} , (d) 7.8×10^{-2} , (e) 8.8×10^{-3} , and (f) 5.1×10^{-4} S/cm, respectively.

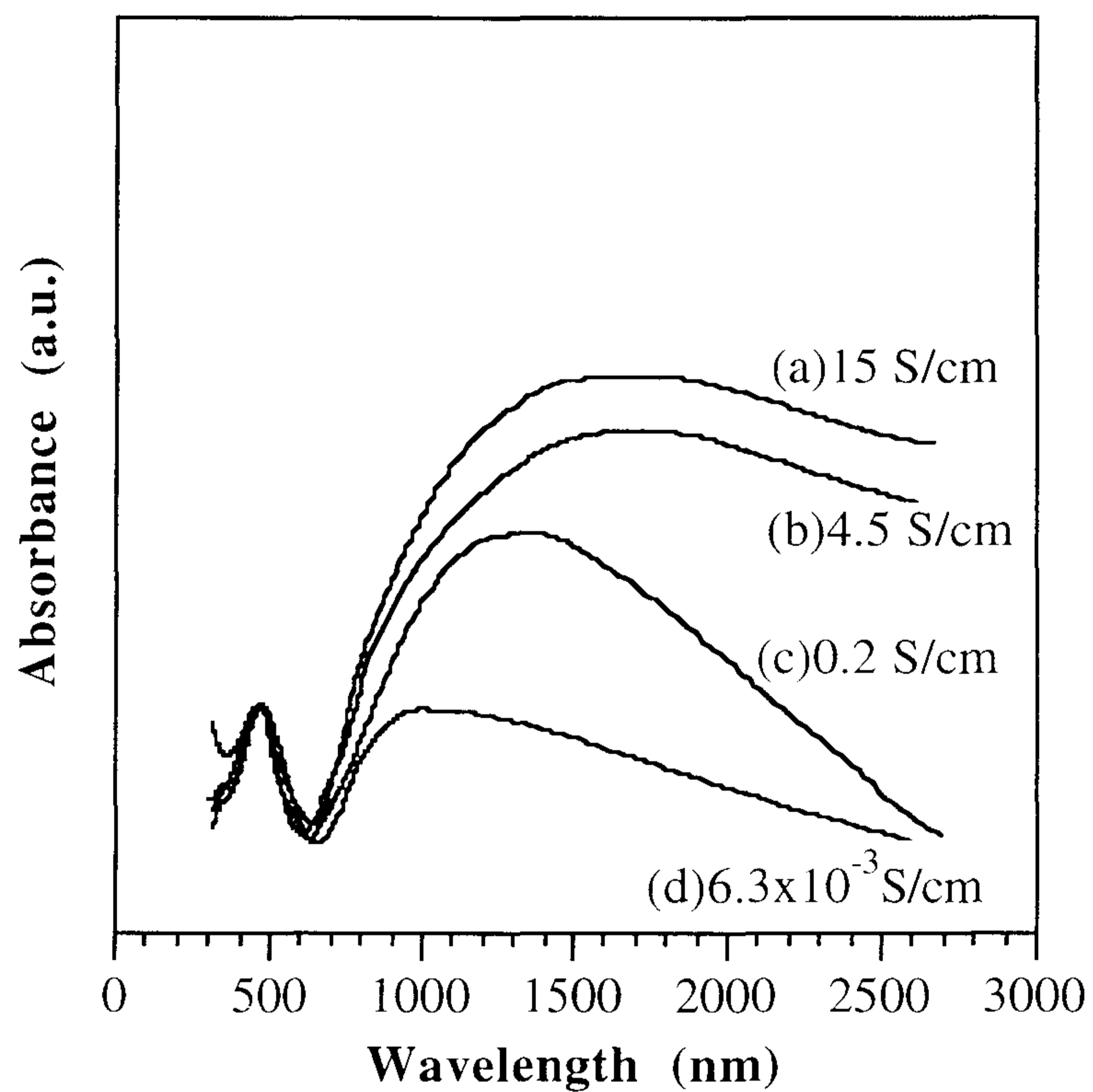


Fig. 8. UV-VIS-NIR spectra of (a) electrochemically polymerized and (b)-(d) chemically polymerized soluble polypyrroles.

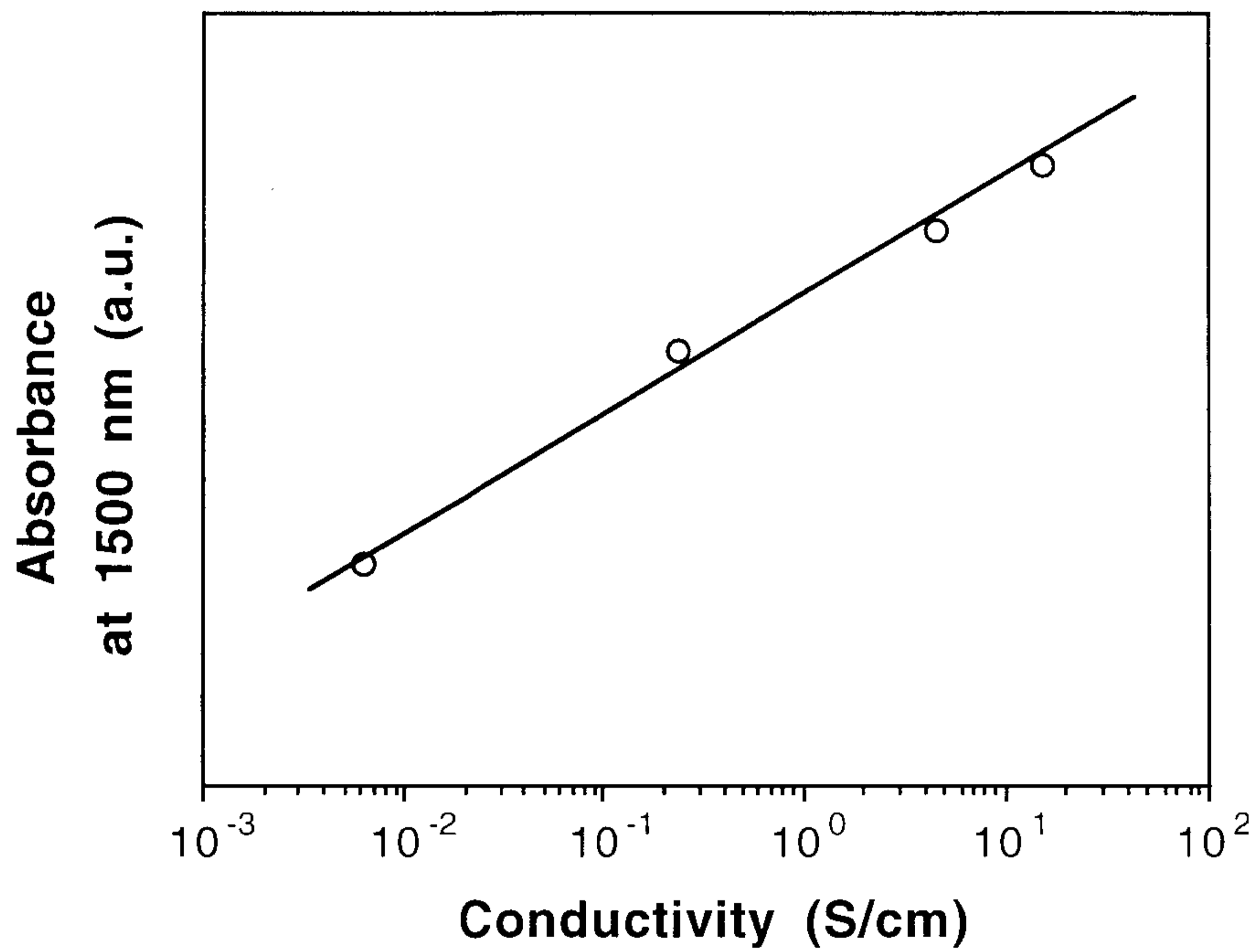


Fig. 9. Absorbance at 1500 nm vs conductivity.

한편, 본 연구에서 합성된 가용성 폴리피롤은 전도도 영역이 최고 약 5 S/cm로서 그리 높지 않은 반도체 영역의 전도도를 가졌다. 이는 그림 10에 보이는 바와 같이 전도도의 온도 의존성을 관찰하여 확인하였다. 전도도는 상온에서부터 온도가 맞아질수록 완만히 감소하다가 약 100K 근방에서부터 급격히 감소하기 시작한다. 이를 그림 11에 보이는 바와 같이 온도의 $-1/2$ 승과 $-1/4$ 승과의 관계로 plot하면 전도도는 반도체의 특성을 나타내는 $-1/2$ 승으로 plot하였을 때가 금속의 특성을 나타낼 수 있는 $-1/4$ 승으로 plot하였을 때보다 보다 직선에 가까운 형태를 보여 본 연구에서 합성된 가용성 폴리피롤은 금속 특성보다는 반도체 특성을 보다 많이 가진 것으로 판단된다.

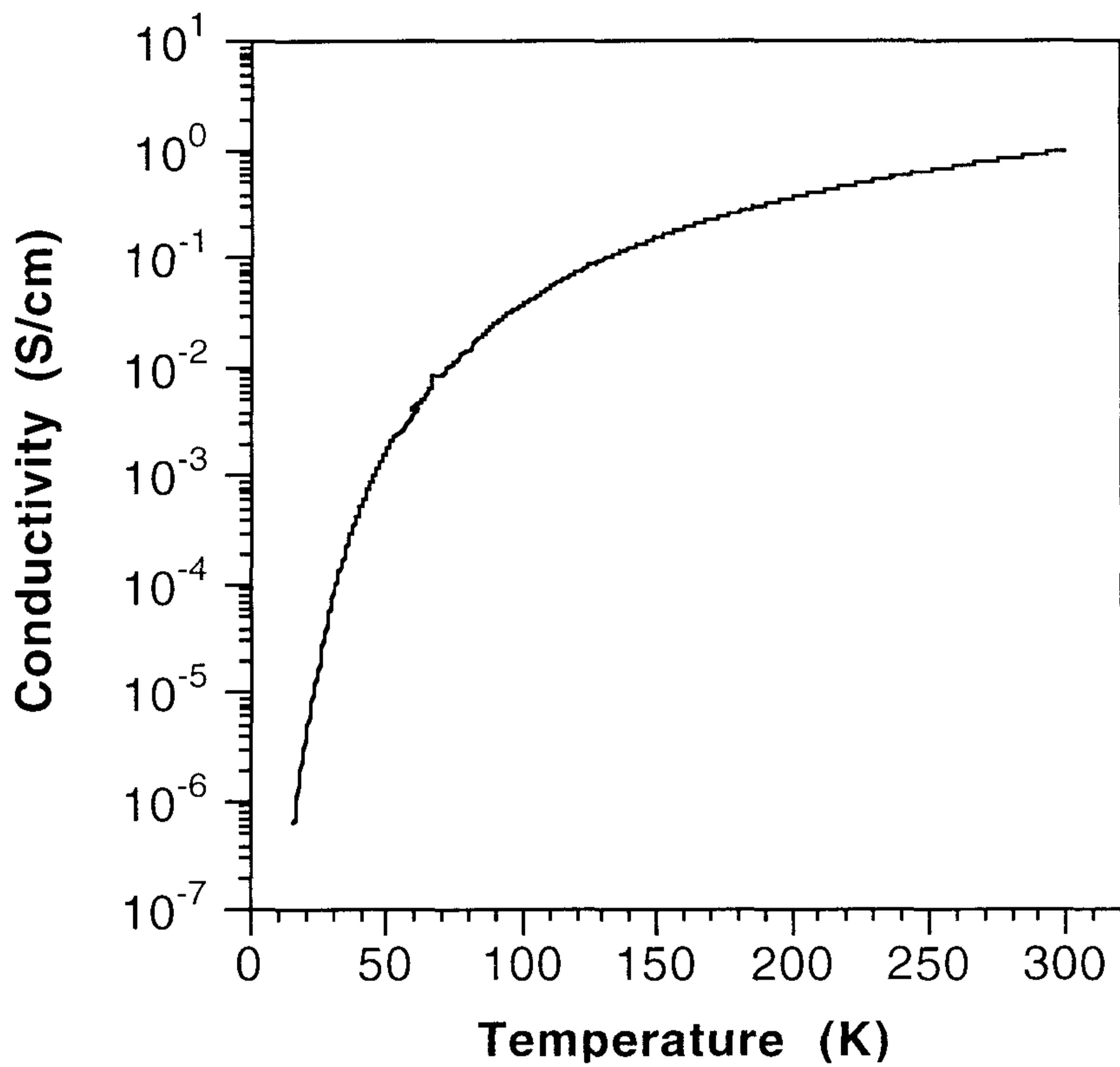


Fig. 10. Temperature dependence of DC conductivity of polypyrrole film cast from the chloroform solution.

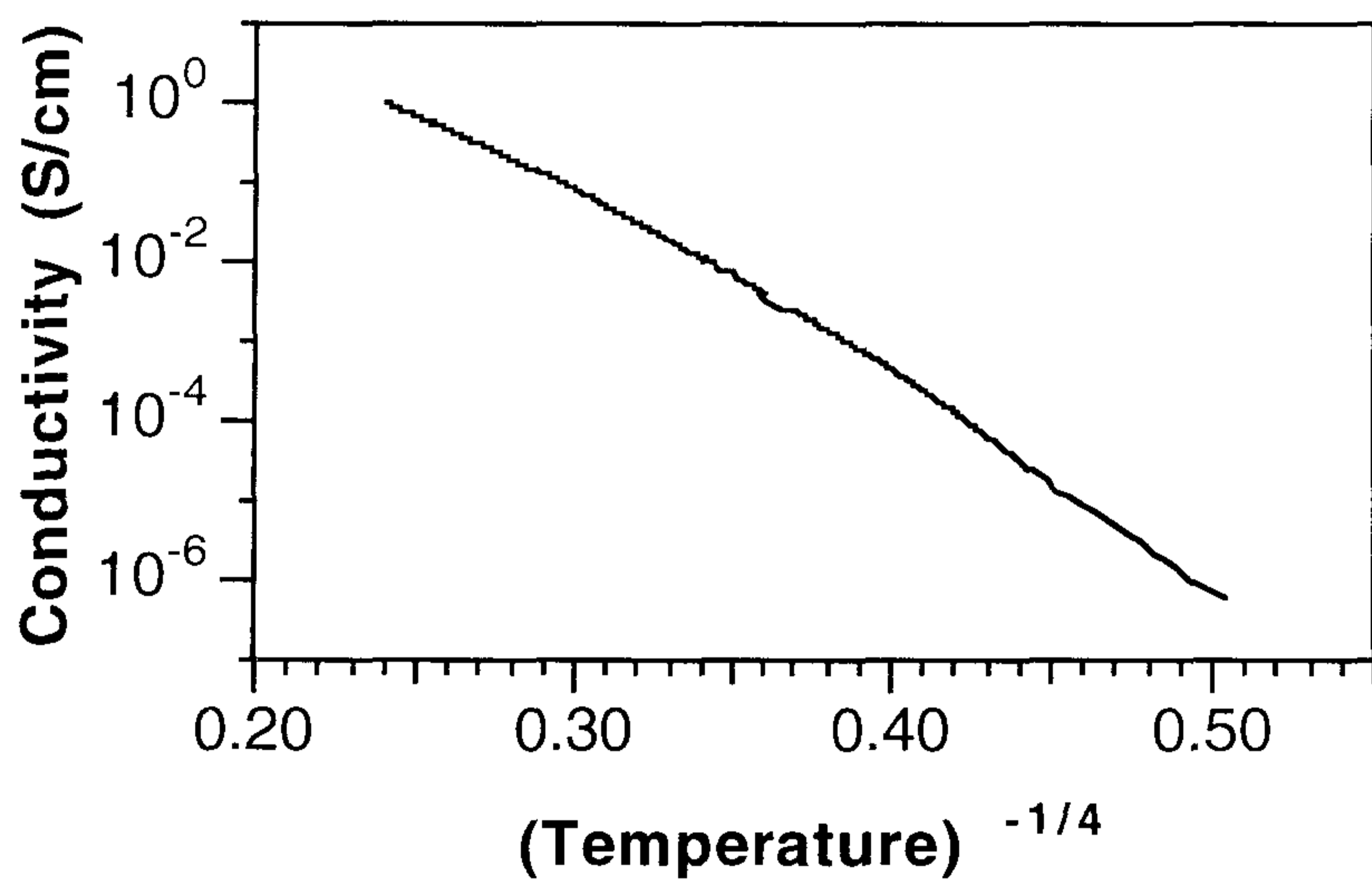
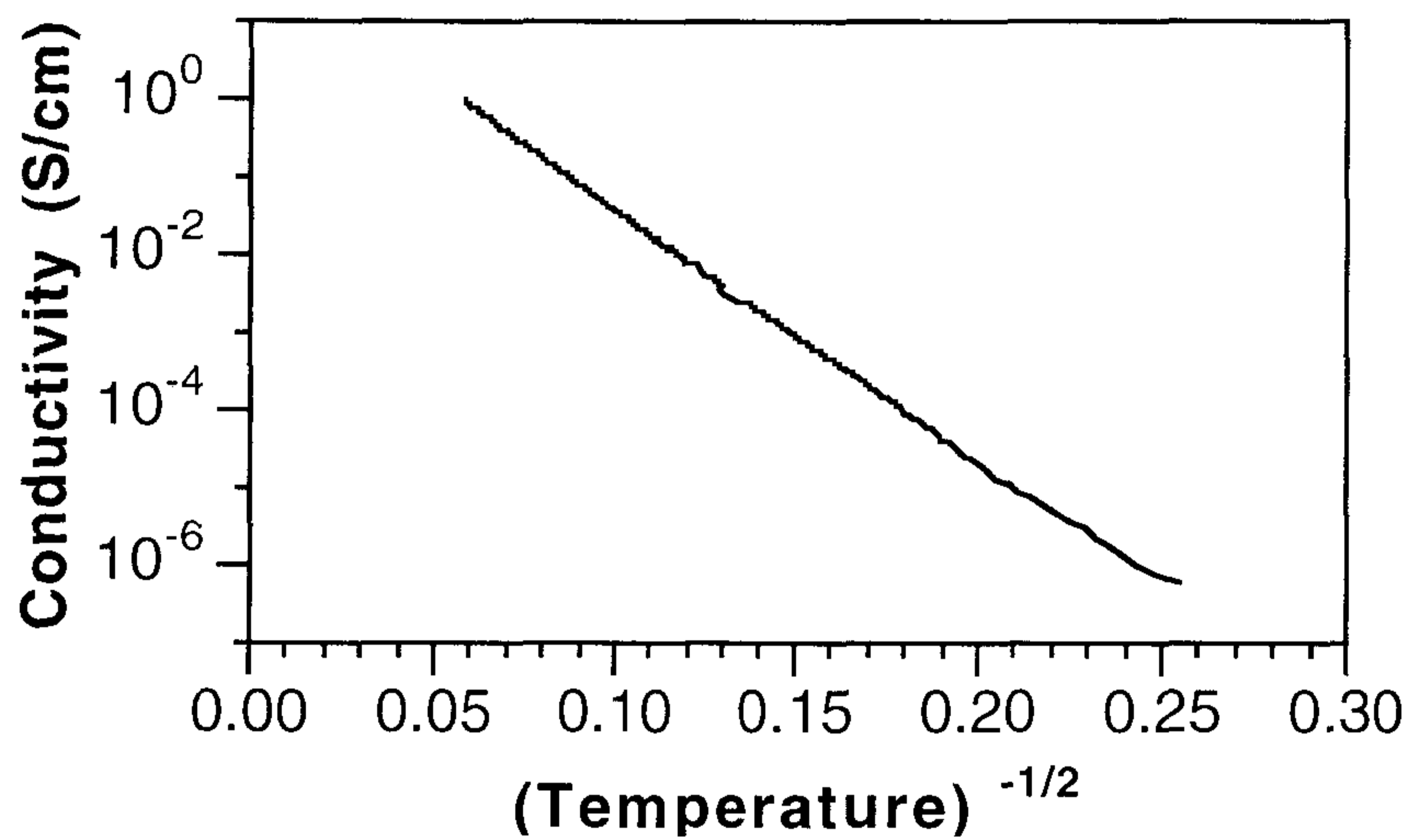


Fig. 11. Temperature dependence of DC conductivity of polypyrrole film cast from the chloroform solution.

3-2 가용성 폴리아닐린

가용성 폴리아닐린을 합성하는 공정 중에서 도판트로 작용하는 DBSA 수용액에 아닐린 단량체를 첨가할 때, 아닐린 단량체가 DBSA와 백색의 착체를 형성하여 교반이 안되는데, 이때 교반이 될 때까지 과량의 증류수를 다시 첨가하여 교반을 한 후에 산화제를 첨가하였다. 산화제가 첨가된 후 약 30분 후부터 반응이 시작하여 노란색의 용액이 점점 진한 녹색의 용액으로 변하는 것이 관찰되었다.

그림12, 13에 보이는 바와 같이 아닐린 단량체에 대한 산화제의 농도가 0.5몰배에서 1.25몰배로 증가할수록 수율과 전도도는 증가하였는데, 전도도의 증가는 산화제가 증가함으로 고분자량의 polyaniline이 얻어지기 때문으로 생각된다. 한편 수율이 100%가 넘는 경우도 있었는데, 이는 중합시 분자량이 큰 DBSA가 도핑이 되기 때문이다. DBSA의 농도는 중합결과에 큰 영향을 미치지 못하여 전도도와 수율에 큰 차이를 보이지 않았으며, 또한 반응온도가 서로 다른 polyaniline를 비교하면 이때에도 결과에는 큰 영향을 미치지 못하였다. 결론적으로 가용성 폴리아닐린을 합성할 때에 가장 중요한 인자는 산화제의 농도임을 알 수 있다.

여러 유기용매에 대한 용해성을 조사하였는데, 약극성의 유기용매인 m-cresol에는 매우 잘 녹았으며, 극성인 NMP, DMF, THF등에는 잘 녹지 않았다. Chloroform을 용매로 사용하면 chloroform만으로는 polyaniline을 용해시키지 못하였지만, 적당량의 DBSA를 chloroform에 첨가하면 용해성이 급격히 증가하여 약 7%까지 용해가 쉽게되어 녹색의 clear한 용액을 얻을 수 있었다.

합성된 폴리아닐린의 화학구조는 그림14에 보이는 바와 같이 FT-Raman spectrum으로 확인하였는데, 문헌에 보고된 바와 같은 특성

peak들을 보였다. 그림15에는 합성된 폴리아닐린을 chloroform에 녹여 glass에 spin-coating한 film의 UV-VIS-NIR 스펙트럼인데, 이미 보고된 DBSA로 도핑된 polyaniline의 UV-VIS-NIR 스펙트럼과 같이 800 nm에서 localized polaron peak가 보이며 free carrier tailing이 그다지 크지 않음을 알 수 있다. 10^{-3} - 10^{-1} S/cm의 영역에 있는 전도도는 작은 free carrier tailing으로부터 polyaniline chain의 conformation이 extended structure보다는 coil-like한 conformation을 가지기 때문으로 생각된다.

한편, 본 연구에서 얻어진 폴리아닐린 분말의 전도도는 1 S/cm로서 비교적 낮았지만 chloroform 용액으로부터 캐스팅된 필름의 전도도는 50 S/cm로서 약 50배 정도가 증가하였다. 전도도의 온도 의존성을 연구한 결과 그림 16에 보이는 바와 같이 온도가 낮아짐에 따라 매우 완만히 감소하다가 50K에서 급격히 감소하는 현상을 보인다. 이를 그림 17에 보이는 바와 같이 온도의 $-1/2$ 승과 $-1/4$ 승과의 관계로 plot하면 앞에서 언급한 폴리피롤의 경우와 마찬가지로 전도도는 $-1/2$ 승으로 plot하였을 때가 $-1/4$ 승으로 plot하였을 때보다 보다 직선에 가까운 형태를 보여 본 연구에서 합성된 가용성 폴리아닐린은 전도도가 비교적 높은 50 S/cm 였지만 금속 특성보다는 반도체 특성을 보다 많이 가진 것으로 판단된다.

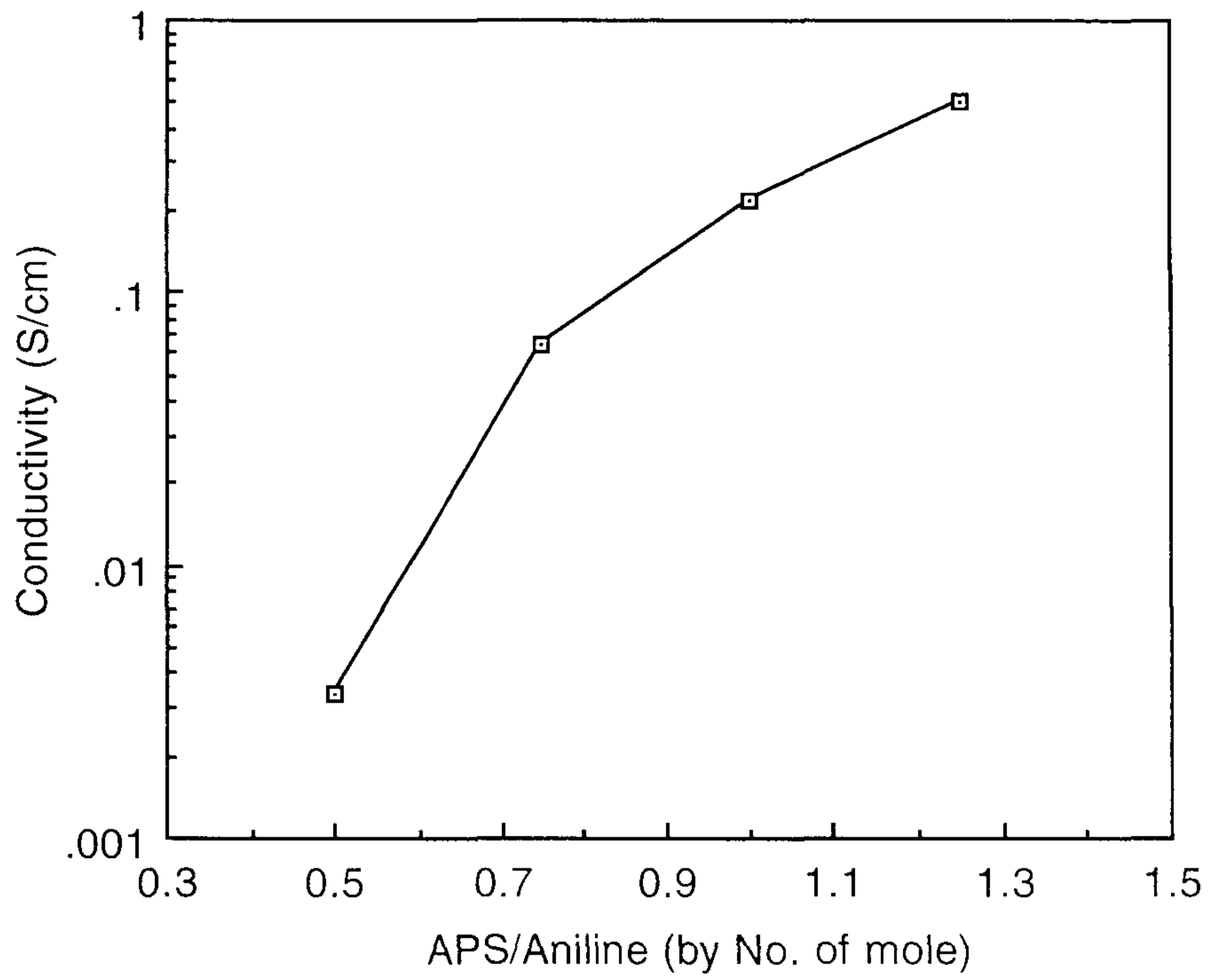


Fig. 12. Conductivity change as a function of APS concentration

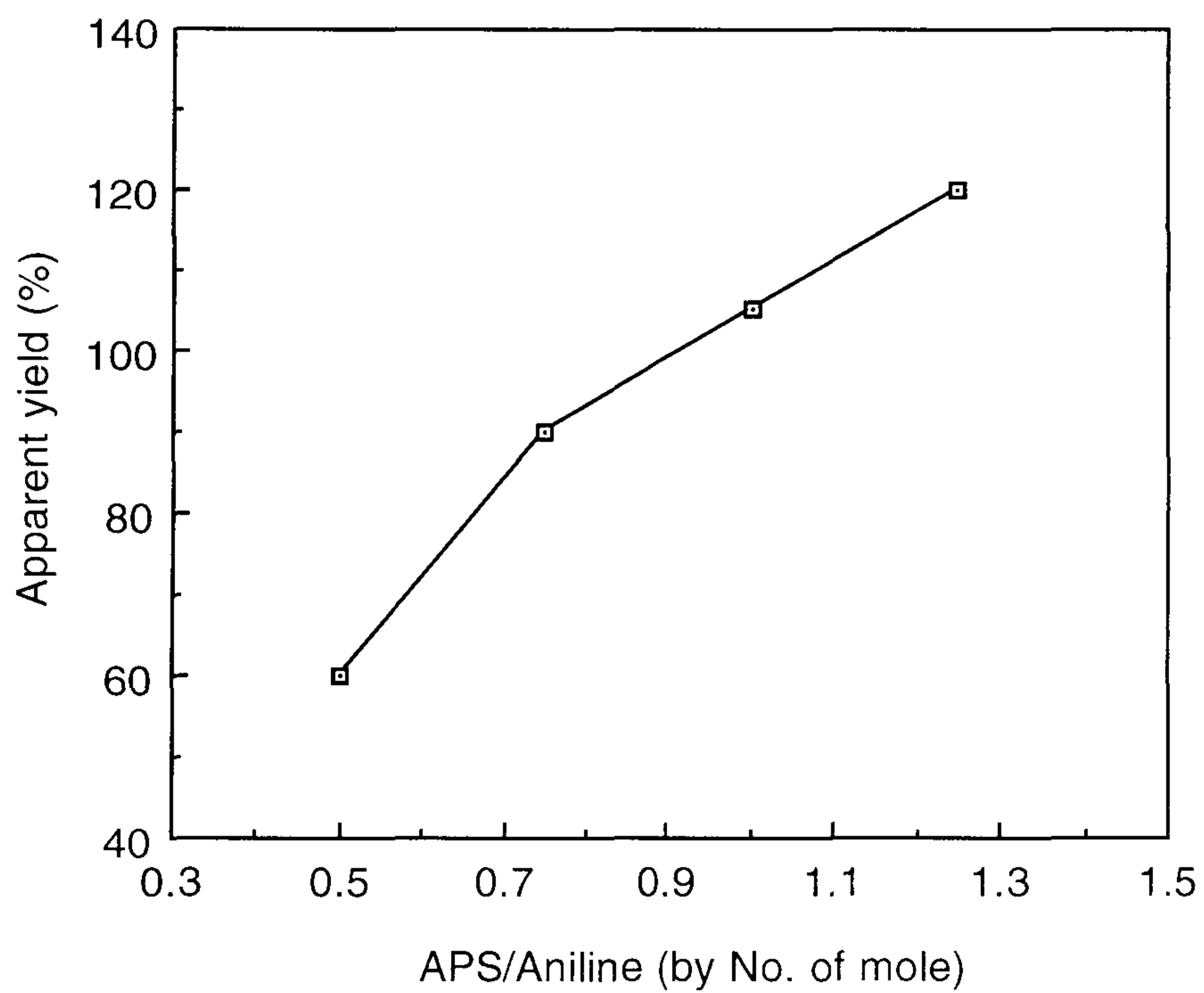


Fig. 13. Yield change as a function of APS concentration

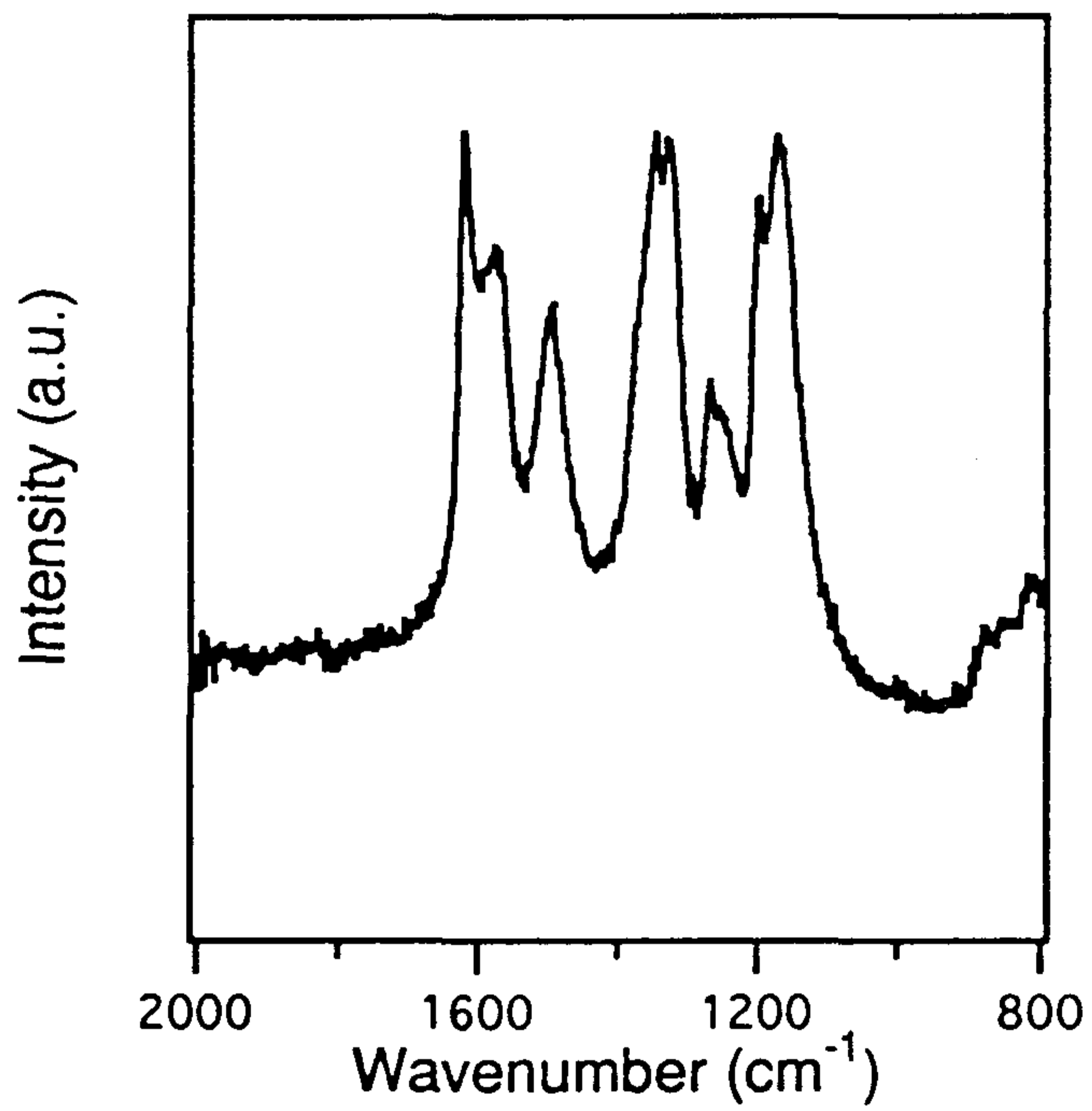


Fig. 14. FT-Raman spectrum of polyaniline film cast from chloroform, where polymer was polymerized with DBSA as the dopant.

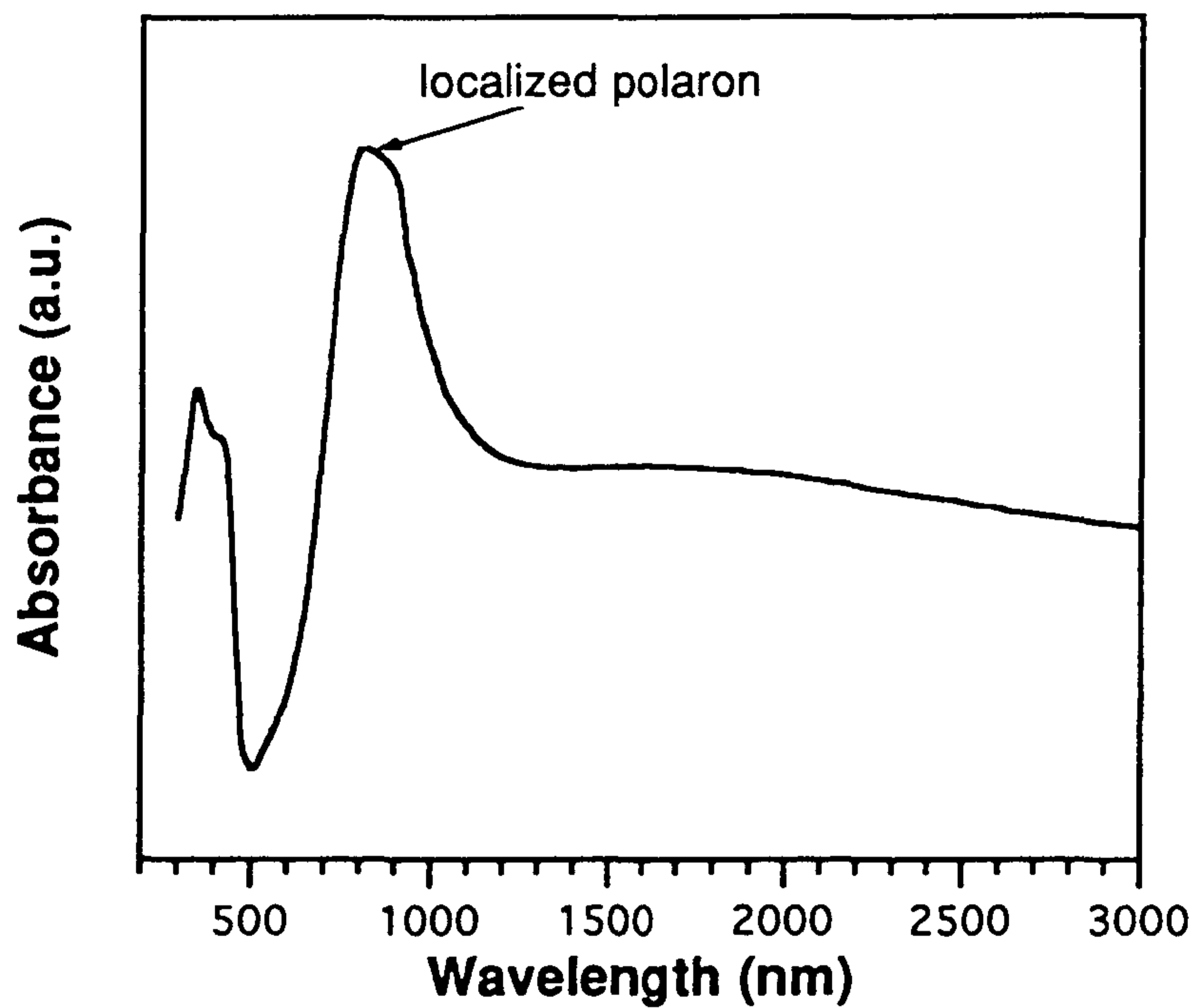


Fig. 15. UV-VIS-NIR spectrum of polyaniline film cast from chloroform, where polymer was polymerized with DBSA as the dopant.

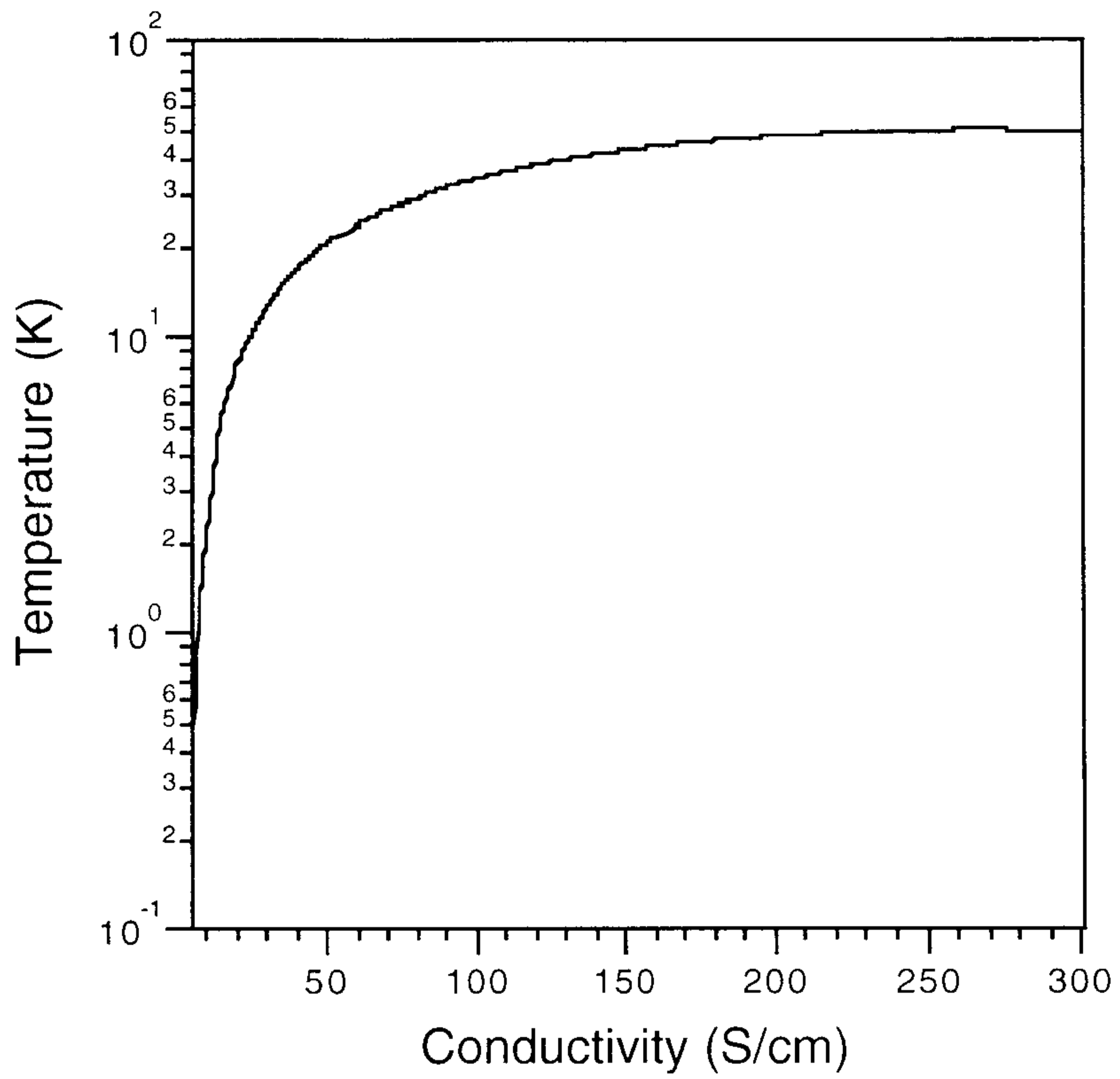


Fig. 16. Temperature dependence of DC conductivity of polyaniline film cast from the chloroform solution.

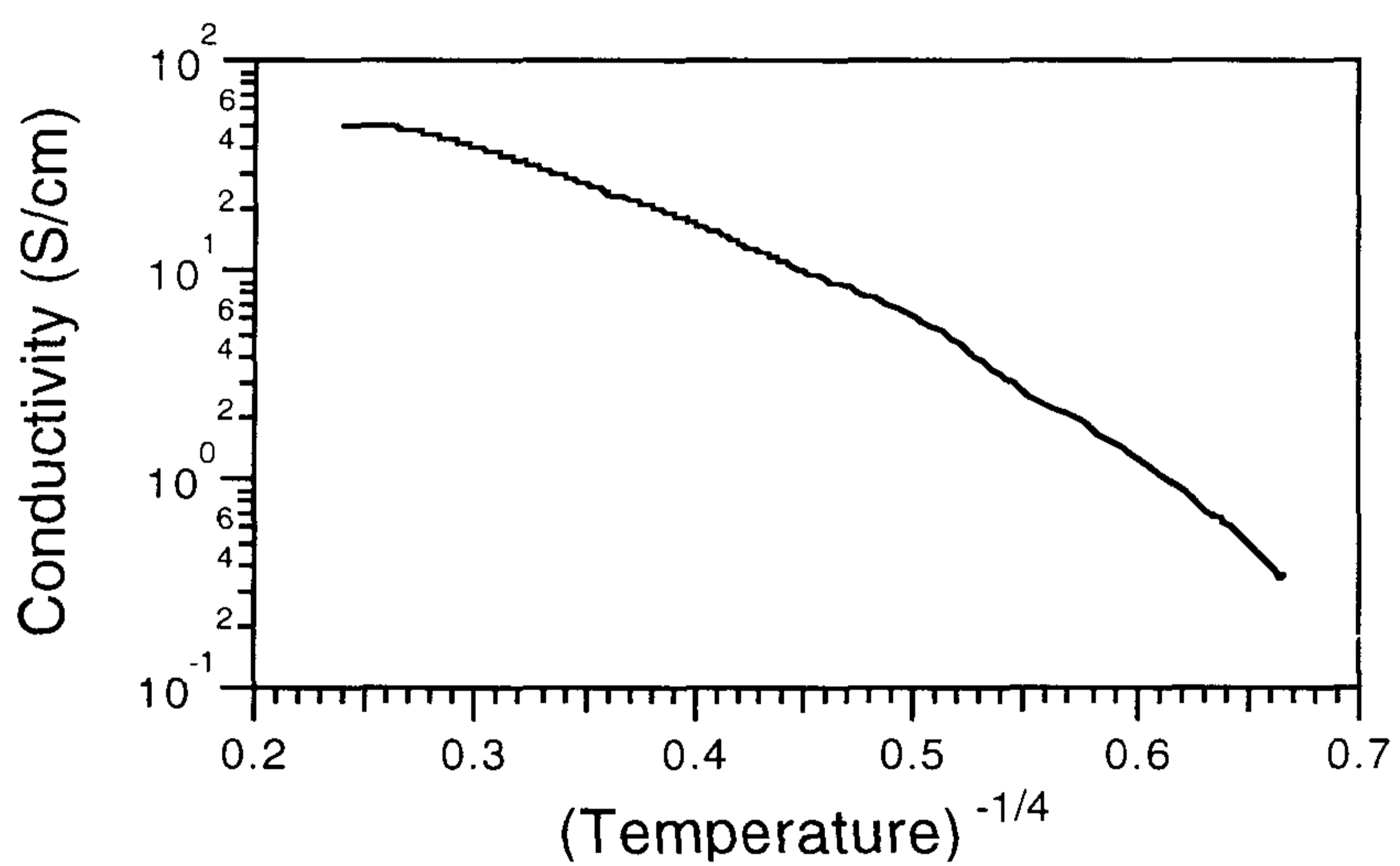
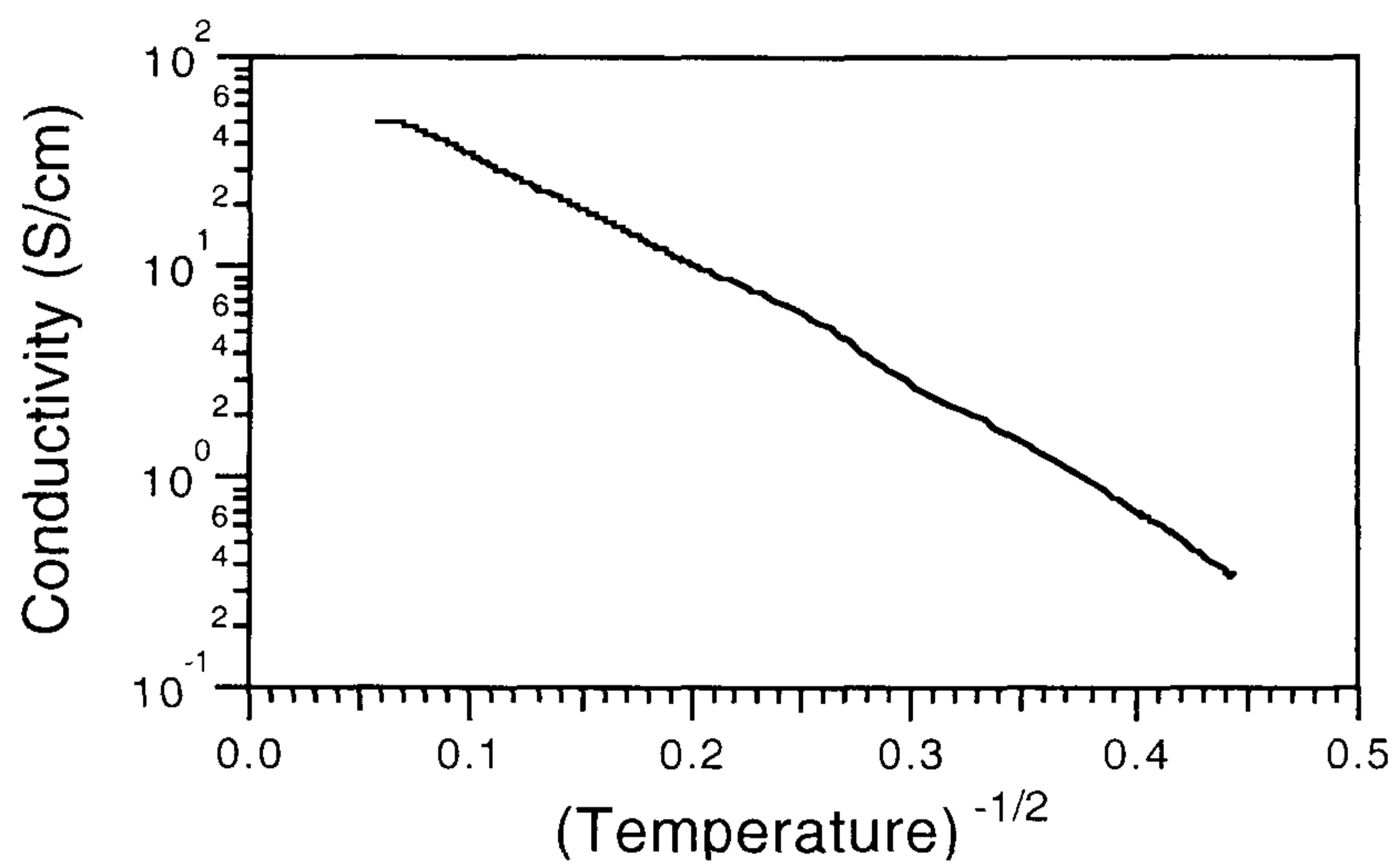


Fig. 17. Temperature dependence of DC conductivity of polyaniline film cast from the chloroform solution.

3-3 가용성 아닐린-피롤 공중합체

아닐린과 피롤을 공중합할 때 공중합 단량체를 투입하는 순서에 의해 중합한 결과 아닐린을 먼저 투입하여 아닐린 블록을 먼저 형성시킨 후 피롤을 투입하여 피롤 블록을 만드는 경우에만 유기용매에 용해가 가능한 고분자를 얻을 수 있었다. 한편, 피롤 단량체를 먼저 넣어 피롤 블록을 먼저 형성하고 아닐린을 넣어 아닐린 블록을 만드는 방법이나, 피롤과 아닐린 단량체를 동시에 투입하여 합성하는 방법에서는 가용성의 고분자를 얻지 못하였다. 이는 아닐린이 DBSA와 착체를 형성하고 있기 때문에 아닐린의 중합반응 속도가 매우 느려 피롤이 먼저 중합되어 너무 고분자량의 폴리피롤이 얻어지거나 또는 가교가 생겨 용매에 녹지 못하기 때문으로 판단된다.

그림 18에 아닐린 몰수에 비해 산화제의 몰비가 합성된 고분자의 전도도 및 수율에 미치는 영향을 나타내었다. 이때 아닐린을 9시간 반응시킨 후 투입된 피롤의 몰비는 아닐린과 동비로 하였고 피롤을 투입한 후 투입된 산화제는 피롤에 대해 0.3몰배를 투입하였다. 아닐린을 중합할 때 투입된 산화제의 농도가 높을수록 수율은 높아졌지만 전도도는 약간 감소하는 경향을 나타내었다.

합성된 고분자의 화학구조는 그림19에 보이는 FT-Raman 스펙트럼으로 확인하였는데, 피롤에 의한 peak와 아닐린의 의한 peak가 혼합되어 나타나 피롤과 아닐린 unit이 같이 존재함을 확인하였다.

한편, 본 연구에서 얻어진 고분자가 공중합체인지 아니면 단순히 블렌드인지를 규명하기 위하여 고분자를 알칼리로 처리하여 탈도핑한 후 NMP에 녹여 FT-Raman 스펙트럼을 취하여 탈도핑된 polyaniline과 탈도핑된 polypyrrrole의 스펙트럼과 비교하였다. Polyaniline의 경우에는

탈도핑 후에 NMP에 녹지만 polypyrrole은 탈도핑후에도 NMP에 녹지 않는 것으로 알려져 있다. 그러므로 탈도핑한 공중합체를 NMP에 녹여 filter한 후에 FT-Raman 스펙트럼에서 피롤의 특성 피크가 관찰되면 이는 아닐린 블럭에 피롤 블럭이 결합되어 있다고 판단할 수 있다. 그림 20에 보이는 바와 같이 탈도핑한 공중합체의 스펙트럼에서 탈도핑된 피롤의 특성 peak와 탈도핑된 아닐린의 특성 peak가 동시에 관찰되는 것으로 미루어 본 연구에서 얻어진 중합체는 단순한 폴리피롤-폴리아닐린 블렌드가 아니고 두개의 단량체가 서로 화학적으로 결합된 공중합체임을 확인하였다.

한편, 본 연구에서 얻어진 아닐린-피롤 공중합체 분말의 전도도는 $10^{-1} - 1$ S/cm로서 비교적 낮았지만 chloroform 용액으로 부터 캐스팅된 필름의 전도도는 25 S/cm로서 폴리피롤과 폴리아닐린 필름의 전도도의 중간정도를 나타내었다. 전도도의 온도 의존성을 연구한 결과 그림 21에 보이는 바와 같이 온도가 낮아짐에 따라 매우 완만히 감소하다가 50K에서 급격히 감소하는 현상을 보인다. 이를 그림22에 보이는 바와 같이 전도도는 $-1/2$ 승으로 plot하였을 때가 $-1/4$ 승으로 plot하였을 때보다 보다 직선에 가까운 형태를 보여 본 연구에서 합성된 가용성 공중합체는 전도도가 비교적 높은 25 S/cm 였지만 금속 특성보다는 반도체 특성을 보다 많이 가진 것으로 판단된다.

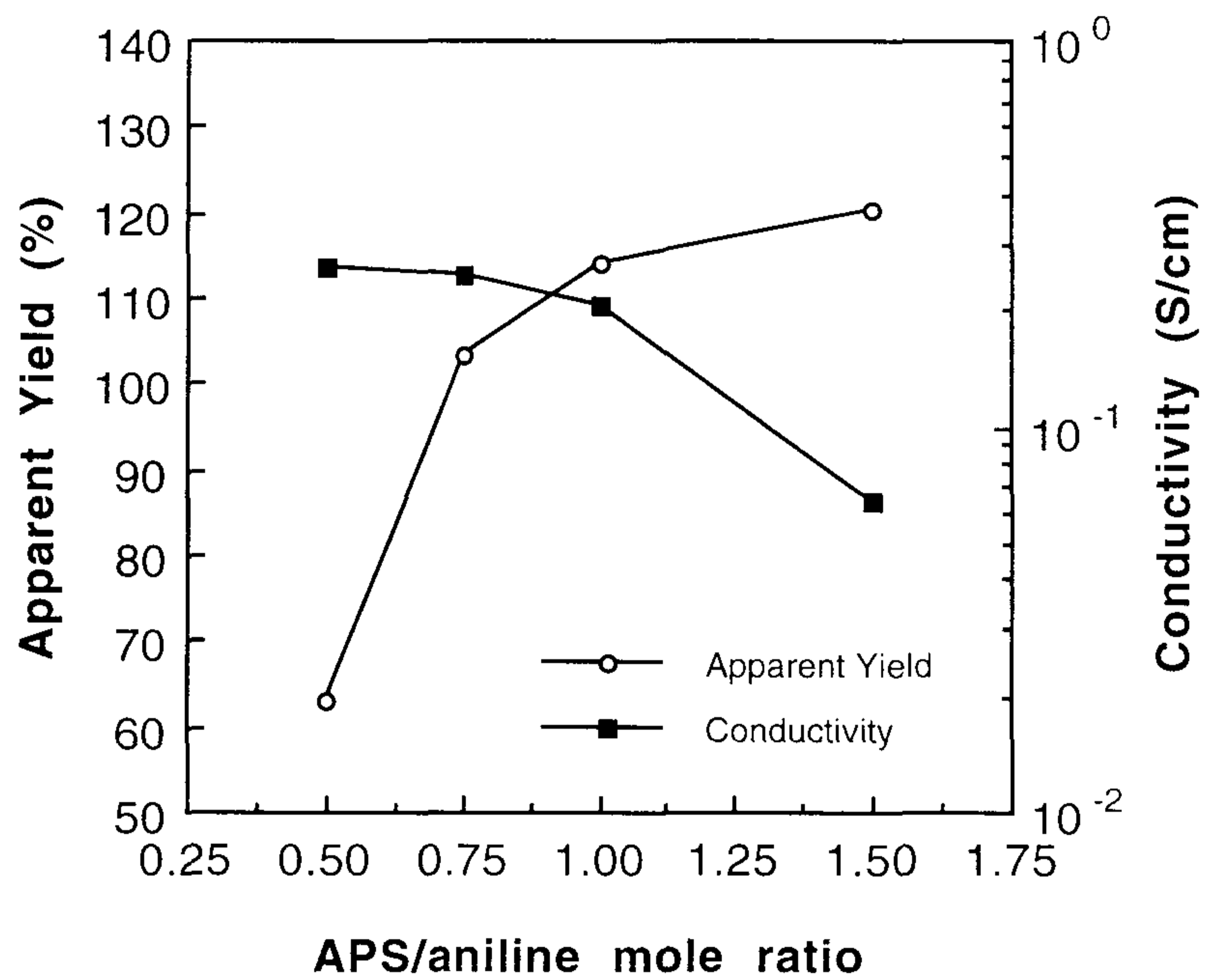


Fig. 18. Conductivity and yield changes of (pyrrole-aniline)copolymer vs concentration of the APS.

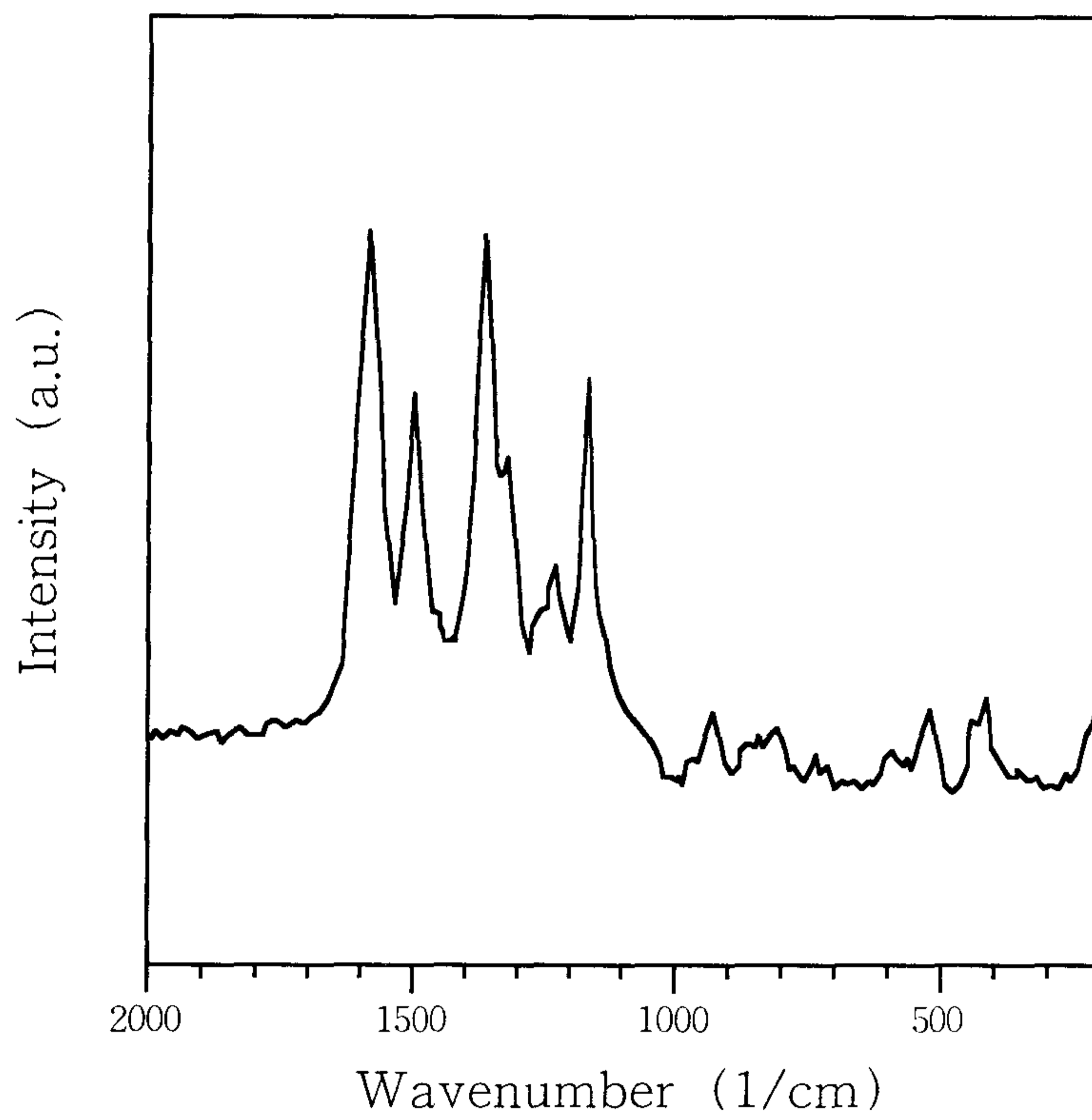


Fig. 19. FT-Raman spectrum of aniline-pyrrole copolymer

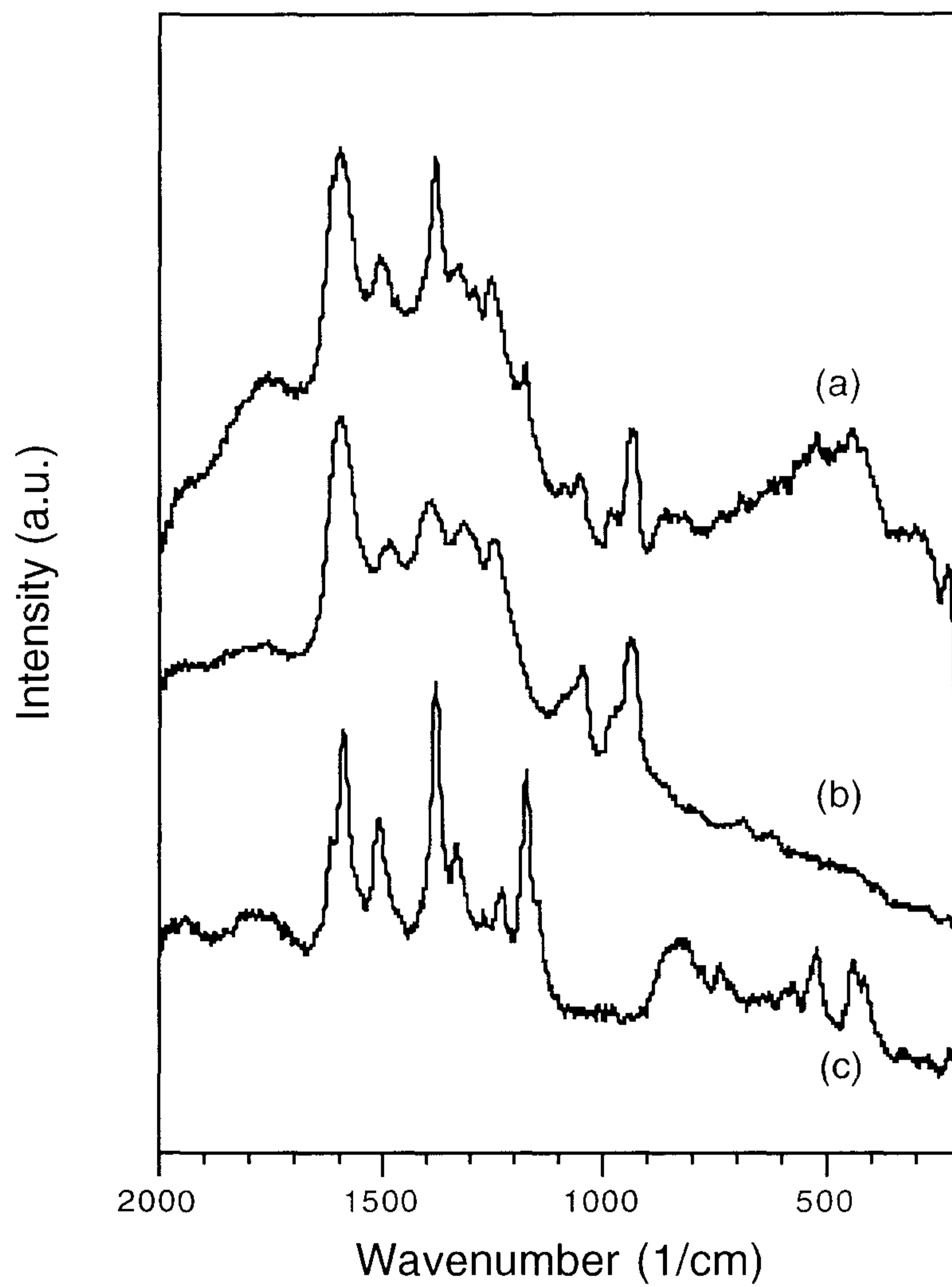


Fig. 20. FT-Raman spectra of (a) dedoped copolymer, (b) dedoped polypyrrole, and (c) dedoped polyaniline.

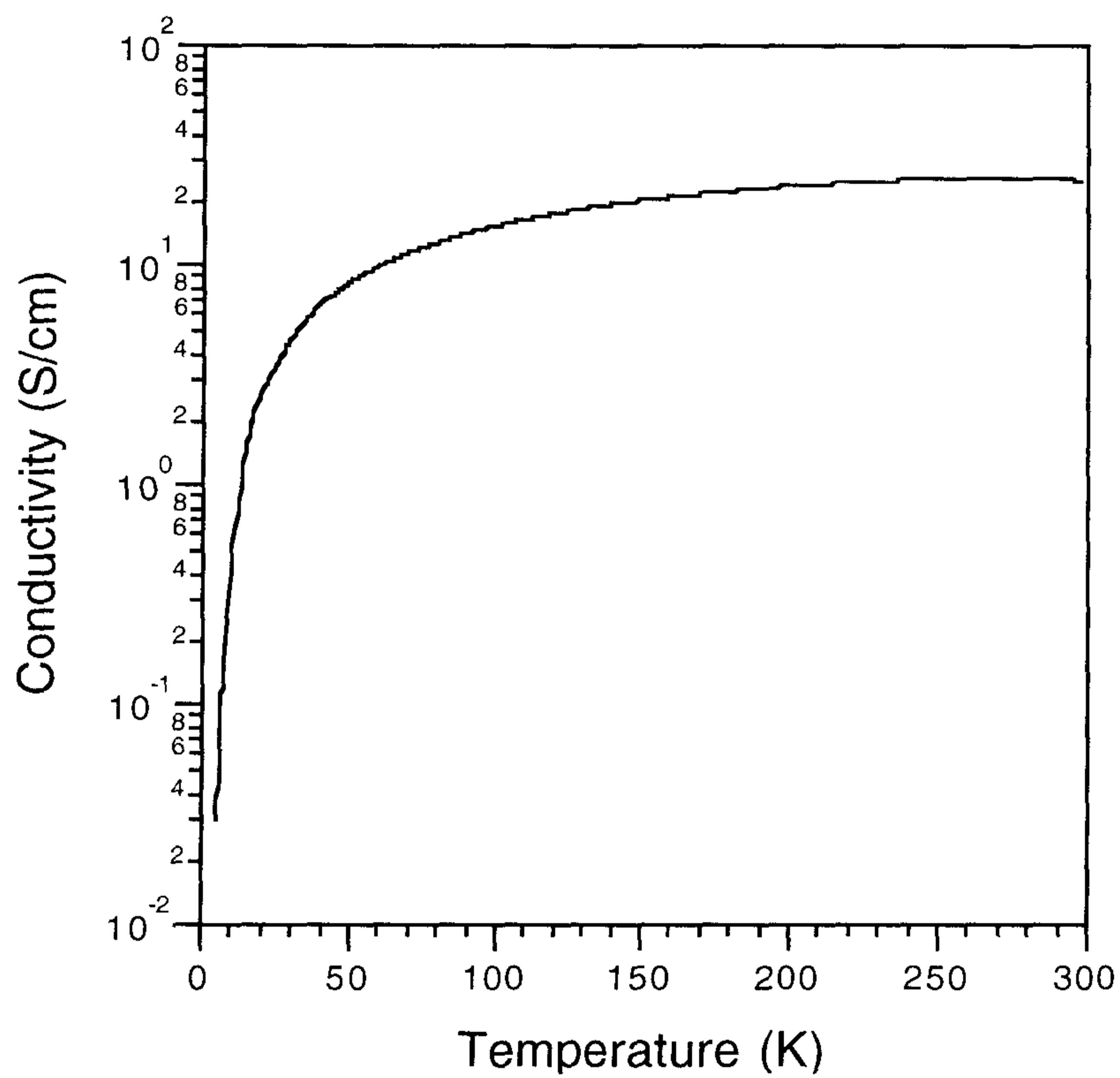


Fig. 21. Temperature dependence of DC conductivity of aniline-pyrrole copolymer film cast from the chloroform solution.

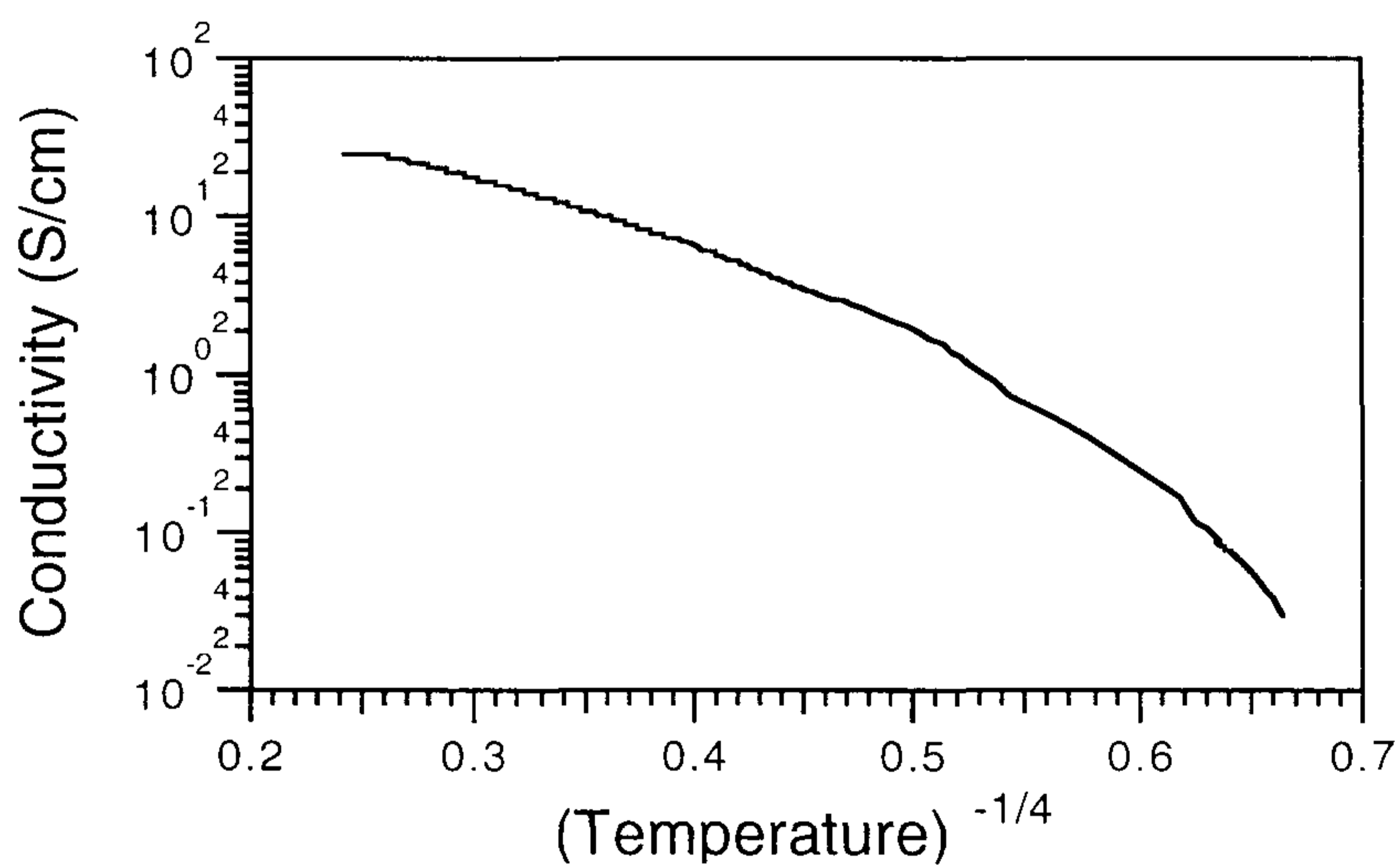
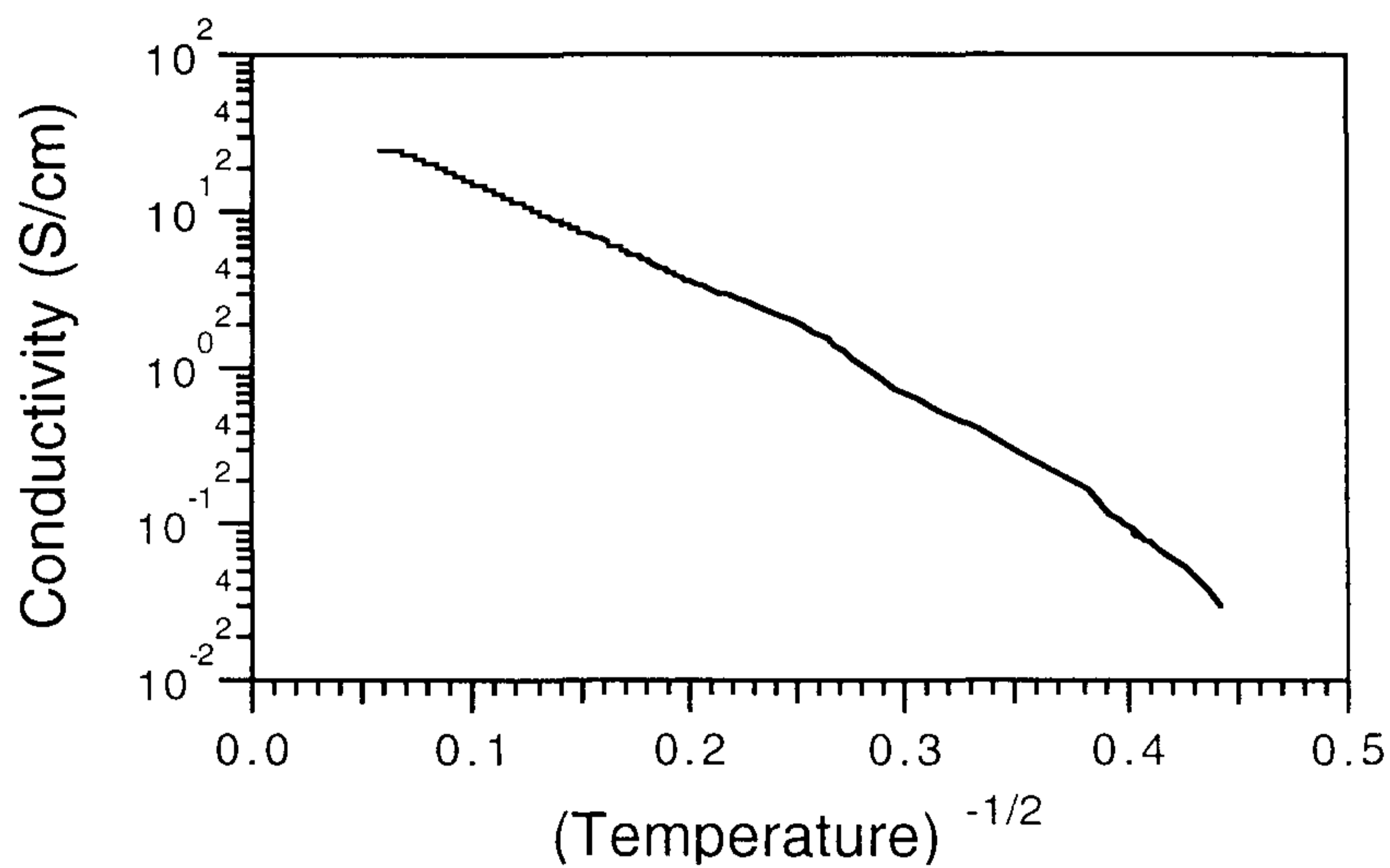


Fig. 22. Temperature dependence of DC conductivity of aniline-pyrrole copolymer film cast from the chloroform solution.

제4장 결 론

1. 도판트로 dodecylbenzene sulfonic acid, 산화제로 ammonium persulfate를 사용하여 수용액중에서 polypyrrole과 polyaniline을 합성하였다.
2. 본 연구에서 합성된 polypyrrole과 polyaniline은 chloroform 또는 m-cresol과 같은 유기용매에 용해가 되어 얇은 박막과 100미크론 정도의 두꺼운 free-standing film으로 캐스팅이 쉽게 되었다.
3. chloroform으로 캐스팅한 polypyrrole필름의 전도도는 최대 5 S/cm였으며 polyaniline의 경우에는 50 S/cm의 전도도를 나타내었다. 전도도의 온도의존성을 관찰한 결과 본 연구에서 합성된 polypyrrole과 polyaniline은 금속의 특성보다는 반도체의 특성을 보다 많이 나타내었다.
4. Aniline 블럭을 먼저 합성하고 피롤블럭을 나중에 합성하는 방법을 사용하여 dodecylbenzene sulfonic acid로 도핑되고 chloroform이나 m-cresol에 쉽게 용해가 되는 aniline-pyrrole 공중합체를 합성하였다. chloroform 용액으로 부터 캐스팅한 공중합체 필름의 전도도는 25 S/cm로서 폴리아닐린과 폴리피롤 전도도의 중간 값을 가졌으며 전도도의 온도의존성 관찰로부터 공중합체가 금속의 특성보다는반도체의 특성을 나타내는 것을 확인하였다.

참고문헌

1. L.W. Shacklette, R.R. Chance, D.M.Ivory, G.G. Miller, and R.H. Baughman, *Synth. Met.*, **1**, 101(1979).
2. T. Fuse, *Electronics*, **1987** , 38(1987).
3. Y. Kudoh, S. Tsuchiya, T. Kojima, M. Fuhuyama, and S. Yoshimura, *Synth. Met.*, **41** , 1133(1991).
4. L.H.M. Krings, E.E. Havinga, and J.J.T.M. Donkers, *Synth. Met.*, **54** , 453(1993).
5. C.K. Subramaniam, A.B. Kaiser, P.W. Gilberd, and B. Wessling, *J. of Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **31** , 1425(1993).
6. W.A. Little, *Phys. Rev.*, **A135** , 1416(1964).
7. T. Ito, H. Shirakawa, and S. Ikeda, *J. of Polym. Sci., Polym. Chem.*, **12** , 11(1974).
8. H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, and A.J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 578(1987).
9. D.M. Ivory, G.G. Miller, J.M. Sowa, L.M. Shacklette, R.R. Chance, and R.M. Baughman, *J. Chem. Phys.*, **21** , 1566(1979).
10. H. Sasabe, "Electroconductive Polymer Materials", p83, CMC, 1983.

11. G.P. Gardini, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **15**, 67(1973).
12. G.B. Street, T.C.C. Clarke, M. Krounbi, K.K. Kanazawa, V. Lee, P. Pfluger, J.C. Scott, and G. Weiser, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **83**, 253(1982).
13. M. Salmon, K.K. Kanazawa, A.F. Diaz, and M. Krounbi, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **20**, 187(1982).
14. A.F. Diaz, K.K. Kanazawa, and G.P. Gardini, *J. Chem. Soc.*, 635(1979).
15. A.F. Diaz and J.A. Bargon, *J. Electroanal. Chem.*, **111**, 111(1980).
16. E. Genies, M. Lapwowski, C. Sautier, and E. Vieil, *Synth. Met.*, **18**, 631(1987).
17. G. Tourillon and F. Ganier, *J. Electroanal. Chem.*, **135**, 173(1982).
18. A.F. Diaz, and J.A. Bargon, "Handbook of Conducting Polymers", Ed. by T.A. Skotheim, p81, Marcel Dekker, New York, 1986.
19. M. Salmon, A.F. Diaz, A.J. Logan, M. Kobayashi, and J. Bargon, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **83**, 255(1987).
20. G.B. Street, T.C. Clarke, R.H. Geiss, V.Y. Lee, A. Nazzari, P. Pfluger, and J.C. Scott, *J. Phys. Paris Collag.*, **C3**, 599 (1983).
21. R.A. Simon, A.J. Rico, and M.S. Wight on, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 2031(1982).

22. "Handbook of Conducting Polymers", Vol. 1, ed. by T.A. Skotheim, p.282, marcel Dekker, New York, 1986.
23. H. Masuda, S. Tanaka, and K. Kaeriyama, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **11**, 725(1989).
24. P. Audebert, P. Aldebert, N. Girault, and T. Kaneko, *Synth. Met.*, **53**, 251(1993).
25. A.G. MacDiarmid, J.C. Chiang, M. Halpern, W.S. Huang, and J.R. Krawczyk, *Polym. Prep.*, **25**, 248(1984).
26. A.G. MacDiarmid and A.J. Epstein, "Science and Applications of Conducting polymers", ed. by W.R. Salaneck, D.T. Clarke, and E.J. Samuelson, IOP Publishing Ltd., Bristol, UK, p117, 1990.
27. M. Angelopoulos, G.E. Asturias, S.P. Ermer, A. Ray, E.M. Sherr, A.G. MacDiarmid, M. Akhtar, Z. Kiss, and A.J. Epstein, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **160**, 151(1988).
28. M. Angelopoulos, A. Ray, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, *Synth. Met.*, **21**, 21(1987).
29. Y. Cao, P. Smith, and A.J. Heeger, "Conjugated Polymeric Materials", Kluwer Academic Publishers, Netherlands, p171, 1990.
30. Y. Cao and A.J. Heeger, *Synth. Met.*, **48**, 91(1993).
31. A.G. MacDiarmid and A.J. Epstein, *Synth. Met.*, **65**, 103(1994).
32. Y. Cao, P. Smith, and A.J. Heeger, *Synth. Met.*, **48**, 91(1992).

33. C.Y. Yang, Y. Cao, P. Smith, and A.J. Heeger, *Synth. Met.*, **53**, 293(1993).
34. U.S. Patent 5,232,631.

여 백

제 15 부

Nucleation and Growth 기구에 의한 막 형성

Part 15

The Membrane Formation by Nucleation and
Growth Mechanism

책임자 : 박 현 채

여 백

목 차

제1장 서론	517
제1절 연구의 목적 및 의의	517
제2절 이론적 배경	518
(1) 이성분계의 상도 및 상분리 기구	518
(2) 삼성분계의 상도 및 상분리 기구	521
(3) 비대칭형 막의 건조 현상	523
제2장 실험	526
2-1. 막 제조 및 후처리	526
2-2. 막구조 관찰 및 기체 투과도 측정	527
제3장 결과 및 고찰	529
3-1. 단면 Morphology	529
3-2. 표면 Morphology	531
3-3. 기체 투과특성	535
제4장 결론	536
참고문헌	537

여 백

제 1 장 서 론

제 1 절 연구의 목적 및 의의

오늘날 전세계적으로 매우 광범위하게 사용되고 있는 한외여과, 정밀여과, 역삼투, 기체분리, 투과증발 등의 막분리 공정은 거의 모두 비대칭형 막을 이용하고 있다. 이러한 중요성으로 인하여 그 사용량이 엄청난 비대칭형 막은 대부분이 Phase Inversion법에 의해 제조되어 지고 있다. Phase Inversion법은 막을 형성하는 고분자 물질을 용매에 녹여 막의 형상을 만든 후 비용매에 침적시켜 분리막을 제조하는 공정을 말한다. 고분자 용액을 비용매에 침적시키면 상분리가 일어나는데 Nucleation and Growth 또는 Spinodal Demixing 기구에 의해 상분리가 진행된다고 알려져 있다. 따라서 두께가 얇고 균일한 표면 분리층과 다공도가 높아 물질전달에 대한 저항이 작은 지지층으로 이루어진 우수한 성능의 비대칭형 막을 제조하기 위하여서는 상분리기구의 규명이 필요하다. 하지만 Phase Inversion법에 의해 비대칭형 막을 제조할 시 막의 morphology를 결정하는 상분리가 수초 내의 매우 짧은 시간 내에 종결될 뿐 아니라 상분리에 참여하는 구성 성분의 복잡성으로 인하여 상분리기구 규명에 많은 어려움을 주고 있으며, 따라서 상분리기구의 완전한 규명이 이루어지지 않고 있다. 이러한 이유로 인하여 오늘날까지 전세계적으로 상분리기구 규명에 대한 많은 연구가 진행되어 오고 있지만 상분리기구의 완전한 규명을 위하여서는 좀더 체계적이며 기초적인 연구가 계속 요구되어 지고 있다. 특히 상분리 기구와 제조된 막의 최종 morphology간의 상관관계를 규명하기 위하여 Nucleation and Growth 와 Spinodal Demixing 기구의 두 상분리 기구 중 어느 것에 의해 상분리가 진행되는지와 열역학적 및 속도론적인 인자의 영향을 규명하는

연구가 필요하다. 또한 막을 모듈화하여 실제 분리공정에 이용하기 위하여서는 막의 건조가 필요한데, 이러한 건조과정에서도 막의 morphology가 변화하므로 막의 건조 방법이 막의 morphology에 미치는 영향에 대한 연구도 필요하다.

본 연구에서는 용매-비용매 교환에 의한 상분리법에 의해 제조한 폴리술폰 평판막을 이용하여 에탄올 및 헥산 용매 교환 그리고 초임계 이산화탄소를 이용한 건조 등의 후처리 공정, 즉 건조시 막 내부에 존재하는 용매 및 건조 방법이 막의 성능에 미치는 영향을 살펴보았다.

제 2 절 이론적 배경

(1) 이성분계의 상도 및 상분리 기구

막의 제조는 보통 삼성분 이상이지만 이성분계의 이론이 삼성분계 이상에서도 유사하게 적용된다. 이성분계의 상분리 현상은 열역학적인 해석으로 Gibbs 자유 에너지를 이용하여 해석할 수 있다.

열역학적으로 안정된 상태에서는 용액의 Gibbs 자유 에너지는 일정 온도, 일정 압력에서 최소의 값을 나타낸다. 성분 1과 2로 이루어진 계에서 혼합시 Gibbs free energy of mixing(ΔG_m)은 다음과 같이 정의된다.

$$\Delta G_m = G_{12} - (G_1 + G_2) \quad (1)$$

여기에서 G_1 과 G_2 는 각각 성분 1과 2의 순수 상태의 Gibbs 자유 에너지이며, G_{12} 는 이성분 혼합체의 Gibbs 자유 에너지이다.

두 성분이 일정 온도, 일정 압력 하에서 전 영역의 조성에서 miscible하다면 Gibbs free energy of mixing은 아래의 두 식을 만족해야 한다[1,2].

$$\Delta G_m < 0 \quad (2)$$

$$\left(\frac{\delta^2 \Delta G_m}{\delta x_1^2} \right)_{T,P} > 0 \quad (3)$$

열역학적 불안정한 조건은 다음 식으로 표현된다.

$$\left(\frac{\delta^2 \Delta G_m}{\delta x_1^2} \right)_{T,P} < 0 \quad (4)$$

다성분계에서 열역학 평형상태는 아래의 조건을 만족한다.

$$\Delta \mu_i^a = \Delta \mu_i^b \dots, \quad \text{모든 성분 } i \text{에 대해} \quad (5)$$

여기에서 $\Delta \mu_i$ 는 성분 i 의 혼합 상태와 순수 상태의 chemical potential차이다.

열역학적으로 불안정한 이성분계는 상분리 되어 열역학적으로 안정된 상태로 이동하는데, 이 경우 $\left(\frac{\delta \Delta G_m}{\delta x_1} \right)_{T,P} = \Delta \mu_1 - \Delta \mu_2$ 과 $\Delta \mu_1^a = \Delta \mu_1^b$ 및 $\Delta \mu_2^a = \Delta \mu_2^b$ 를 만족해야 한다. 따라서 두 상의 x_1^a 와 x_1^b 는 동일한 tangent 선상에 있다. 즉, 아래의 식을 만족하는 점에서 binodal composition이 된다.

$$\left(\frac{\delta(\Delta G_M)_m}{\delta x} \right)_{r=r^\alpha} = \left(\frac{\delta(\Delta G_M)_m}{\delta x} \right)_{r=r^\beta} \quad (6)$$

그림 1.1은 partially immiscible한 이성분계의 molar Gibbs free energy 모식도이다. 여기서 앞서 언급한 평형조건을 만족하는 x_1^α 와 x_1^β 를 찾을 수 있다. 이 두 점은 partial molar Gibbs energy가 같은 두 상의 조성이다. 이 조성을 binodal point라고 하는데, 이 조성은 온도에 따라 달라지며 (삼성분계는 농도에 따라 달라진다) 이 조성으로 이루어진 곡선을 binodal curve라고 한다. 또한 그림 1.1에서 변곡점 x_1' 과 x_1'' 는 spinodal이

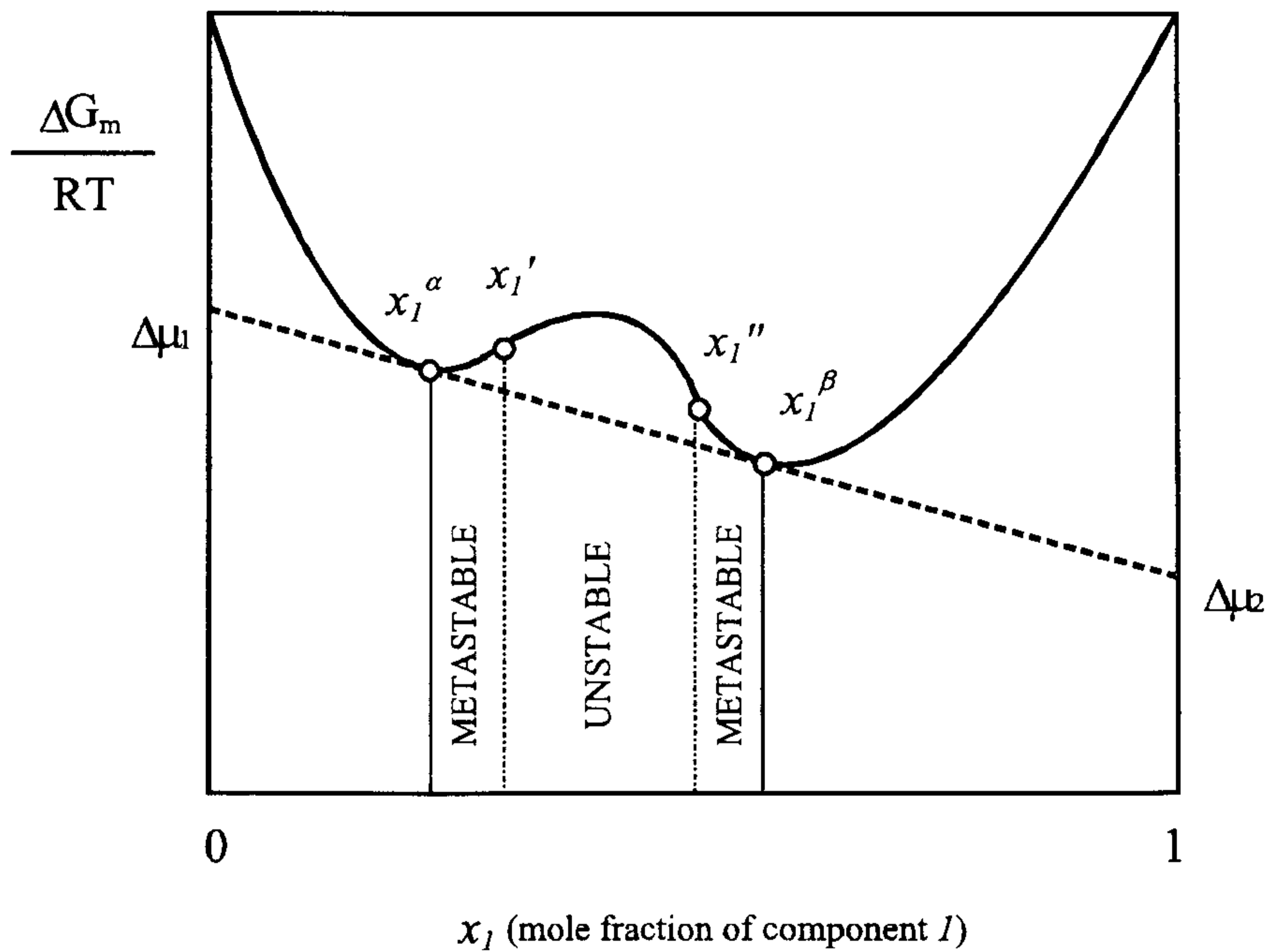


그림 1.1. Partially immiscible한 이성분계의 molar Gibbs free energy 모식도

라고 한다. x_1' 과 x_1'' 사이의 농도 범위에서는 아주 작은 농도의 진동 (concentration fluctuation)에 의해서도 계의 자유 에너지가 작아지려고 함으로써 자발적으로 상분리를 일으켜 서로 연결된 구조를 가지며 이를 spinodal decomposition이라고 한다.

한편, x_1^a 와 x_1' 사이 그리고 x_1'' 과 x_1^b 사이에는 metastable영역이며 이 영역에서 $\left(\frac{\delta^2 \Delta G_m}{\delta x_1^2}\right)_{T,P} > 0$ 을 만족하기 때문에 자발적인 농도의 진동으로 인한 상분리가 불가능하다. 상분리가 일어나기 위해서는 조성이 x_1^a 나 x_1^b 으로서 임계 크기 이상의 핵(nuclei)이 형성될 수 있을 정도의 충분한 농도의 진동이 있어야한다. 이 경우도 일단 상분리가 시작되면 가장 안정된 상태인 x_1^a 와 x_1^b 로 가기 위해 상분리가 진행된다. 이 영역에서의 상분리를 nucleation and growth라고 한다.

(2) 삼성분계의 상도 및 상분리 기구

삼성분계의 상도는 이성분계와 같이 nucleation and growth와 spinodal decomposition에 의해 일어난다. 그림 1.2는 삼성분계의 상분리 과정을 나타내고 있다. 상도의 꼭지점은 순수한 고분자, 용매, 비용매를 나타내며, 각 변은 이들 중 두 가지로 이루어진 이성분계 혼합물을 나타낸다. 그리고 상도 내는 고분자, 용매, 비용매가 모두 존재하는 삼성분계를 나타낸다. 삼성분계는 서로 miscible한 영역과 polymer rich phase 및 polymer lean phase의 두상으로 나뉘어지는 영역의 두 가지로 구분될 수 있다. 막형성 과정 중 용액의 조성은 A에서 C까지 변한다. 조성 C는 두 상 solid phase(polymer rich, 그림 1.2의 S점)와 liquid phase(polymer lean, 그림 1.2의 L점)로 나뉘어진다. S-L선상의 C점의 위치에 따라 막의 전체 공극률

이 정해진다. 전체 침전 과정(precipitation)은 A에서 C까지의 과정으로 표현되며 B점은 처음으로 상분리가 시작되는 지점이다. 침전이 진행될수록 polymer rich phase의 용매는 polymer lean phase로 이동하기 때문에 polymer rich phase의 점도가 점점 증가하게 된다. 어느 정도 용매가 polymer rich phase에서 빠져나가면 이 상은 유동성을 잃고 고체라고 불릴 수 있는 상태까지 간다. 이 지점이 그림 1.2의 점 D이다.

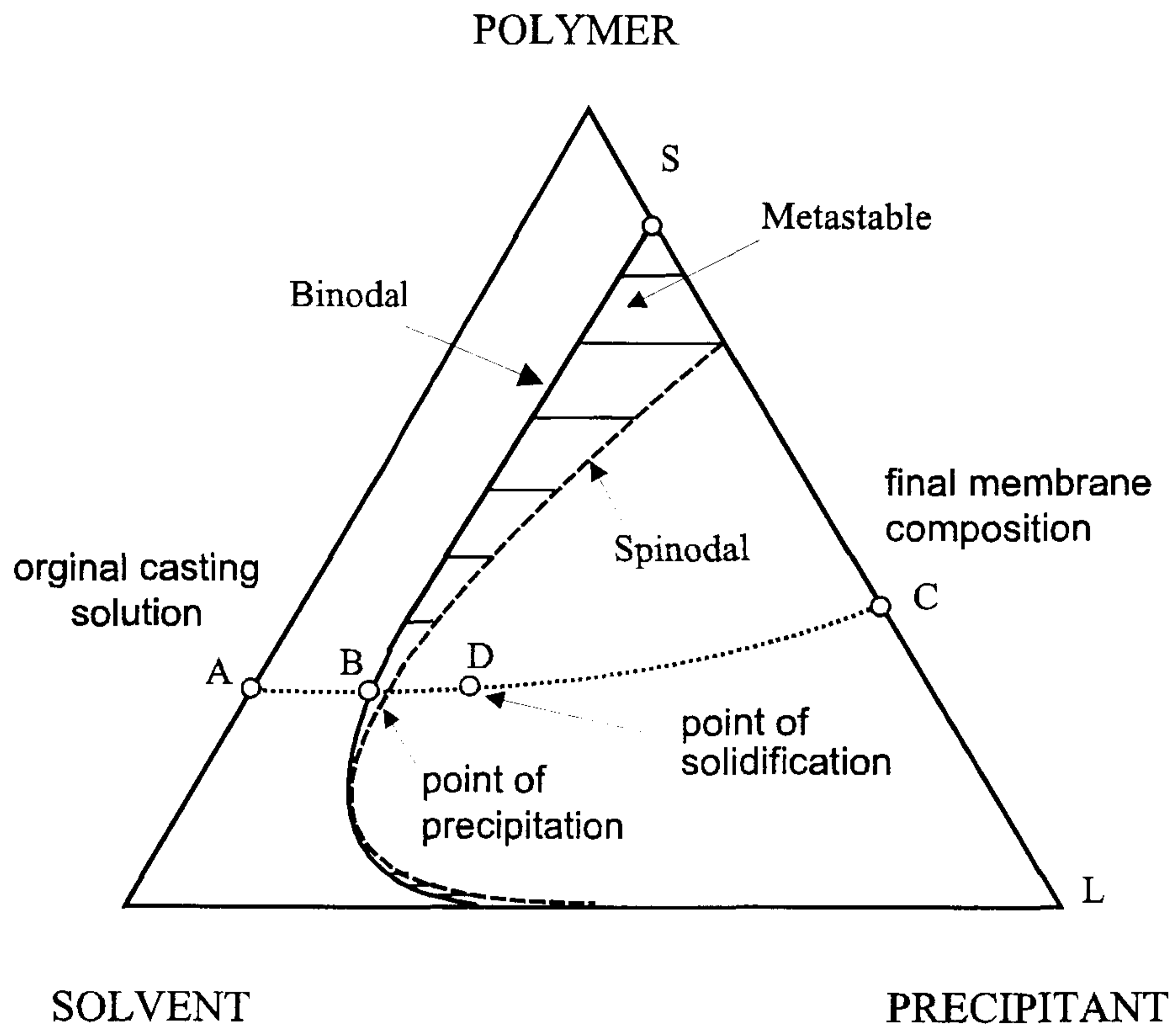


그림 1.2. 고분자/용매/비용매 삼성분계의 막형성에 관한 상도

임계점(Critical Point)에서는 binodal과 spinodal이 공존한다. 일반적으로 고분자의 분자량이 10,000을 넘을 경우 임계점에서의 고분자의 농도는 부피분율 5% 근처가 된다[3]. 이러한 임계점의 위치는 새롭게 생성되는 상, 즉 핵이 polymer lean phase인지 polymer rich phase인지 결정한다. 만약 상분리가 일어나는 고분자 농도가 임계점이하면 metastable 영역에서 polymer rich phase가 핵이 된다. 반대로 상분리가 일어나는 고분자 농도가 임계점 이상이면 polymer lean phase가 핵이 되어 성장하며, 그 구조는 closed cell구조를 가진다. 현재 비대칭막의 경우는 제막용액 내의 고분자 농도가 임계 농도 이상으로서 polymer lean phase가 핵이 되어 성장하고, 표면은 규칙적이며 상호 연결된 구조로 이루어져 있다는 실험적 결과로부터 짐작하여 spinodal decomposition을 통해 만들어진다고 제안되어져 왔다[4-7].

(3) 비대칭형 막의 건조 현상

모세관 내에 존재하는 액체는 액체가 모세관을 적시는 경향이 있는 것일 경우 모세관의 내부 면을 따라 상승하며 액체의 내부에너지를 최소화하기 위하여 기체와의 계면에 곡면(curvature)을 형성하게 된다. 이 때 곡면상의 액체 계면은 표면장력에 기인하는 모세관 벽면을 끌어당기는 인력, 즉 모세관 압력(capillary pressure)을 나타낸다. 구형의 고분자 입자들의 집합체에 있어서 입자들 사이에 존재하는 액체도 모세관에서와 같은 원리로 모세관 압력(capillary pressure)을 나타내게 되며, 이러한 힘에 의해 고분자 입자들의 형태를 변형시킨다. 이러한 현상을 그림 1.3에 모식적으로 나타내었다.

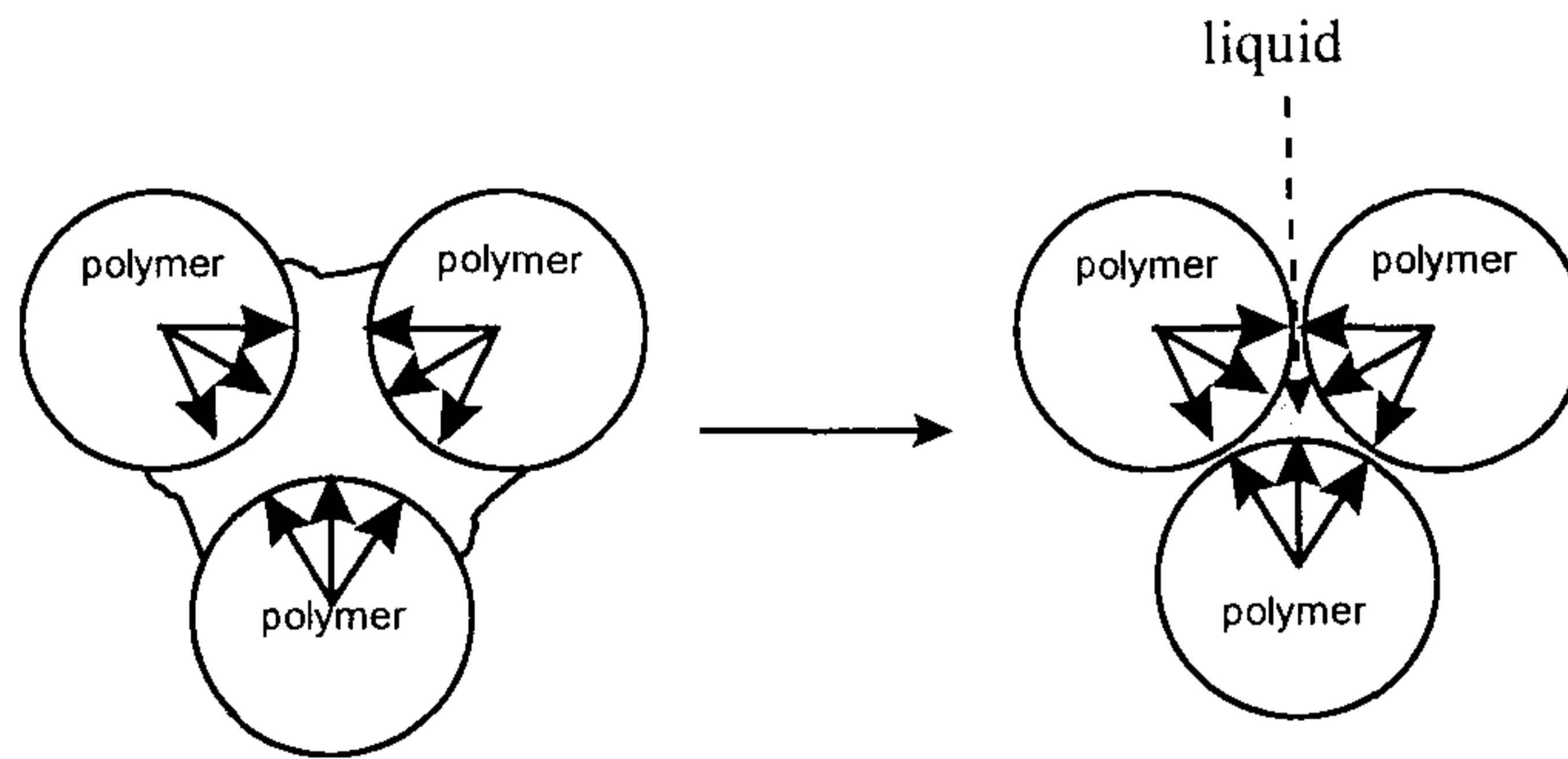


그림 1.3. Contracting forces resulting from the capillary pressure exerted by a liquid existing in the interstitial spaces of polymer particles[8].

모세관 압력(capillary pressure)은 Young-Laplace식에 의해 구할 수 있는데, 이 경우 액체 표면의 굴곡도에 대한 정보가 필요하다. 하지만 고분자 입자들 사이에 존재하는 액체의 경우에는 굴곡도를 측정하기가 매우 힘들다. 이러한 문제를 해결하기 위한 시도로 G.L. Brown[8]은 액체 표면의 굴곡도 대신 고분자 입자의 직경으로부터 모세관 압력을 구할 수 있는 식을 제안하였다. G.L. Brown이 제안한 식에 따르면 모세관 압력은 12.9 s/r 로 주어지는데 여기서 s 는 액체의 표면장력이며 r 은 입자의 반경이다. 일 예로 직경이 0.01 mm 인 구형의 입자들이 밀착되어 있는 집합체에서 입자들 사이에 표면장력이 70 dyne/cm 인 액체가 채워져 있는 경우 모세관 압력은 $1.8 \times 10^3 \text{ kg/cm}^2$ 로 계산되어진다[8]. Brown의 이론은 Pinnau[9]에 의하여 표면층에 미세기공들이 많이 존재하는 비대칭형 막의 건조시 일어나는 막의 morphology 변화를 설명하기 위하여 사용되어졌다.

각기 크기가 다른 기공 내에 존재하는 액체의 모세관 압력에 기인하는 비대칭형 막의 shrinkage 및 cracking 현상을 그림 1.4에 모식적으로 나타

내었다. 기공 내에 존재하는 액체는 기공의 크기에 따라 증발 속도가 다르며 또한 다른 크기의 모세관 압력을 나타낸다[10].

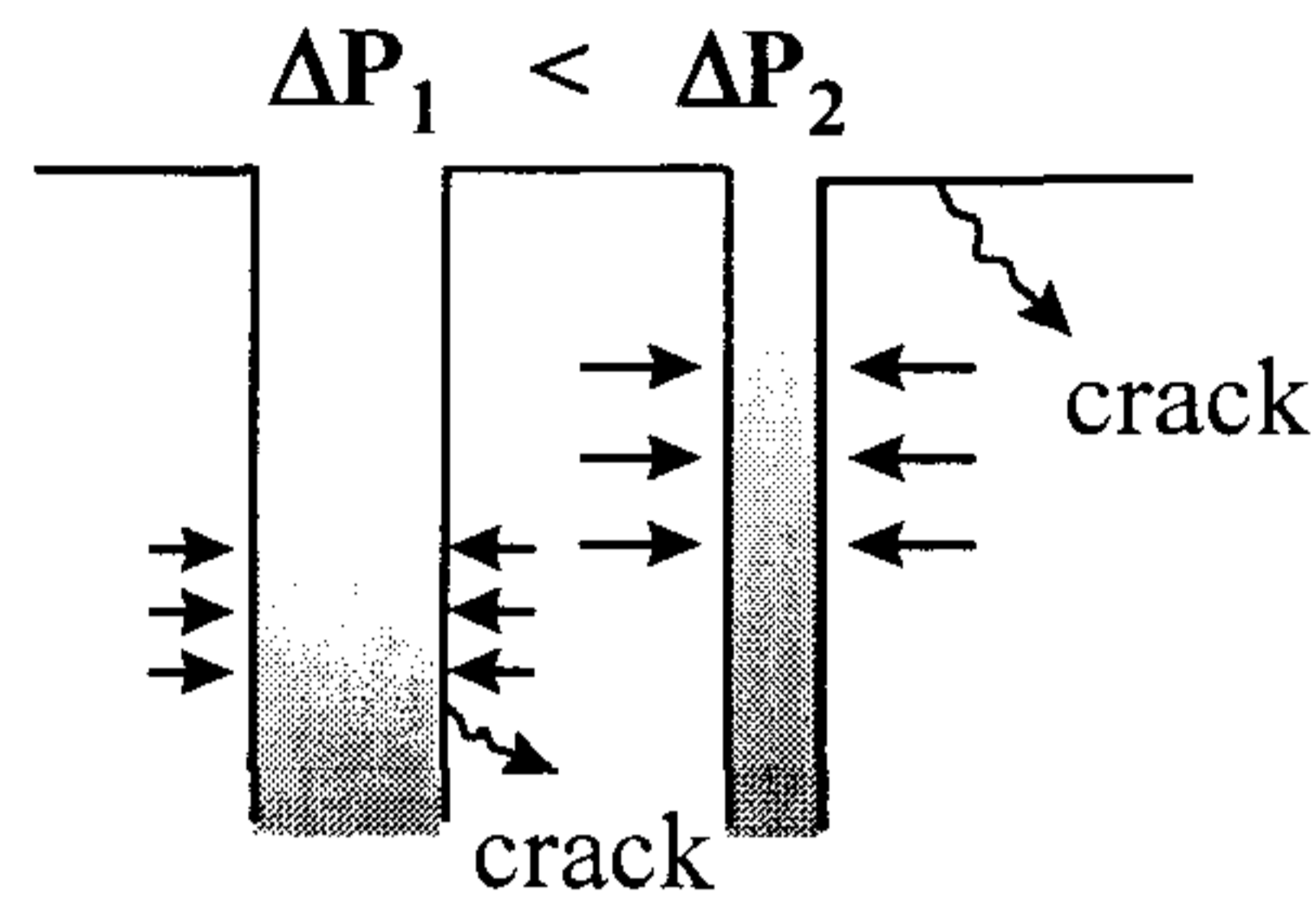


그림 1.4. Schematic illustration of the shrinkage and cracking phenomena of the polymer matrix containing pores with different size during drying process: shrinkage and cracks of polymer matrix starts to develop at the nascent pore walls.

제 2 장 실험

2-1. 막 제조 및 후처리

비대칭형 분리막용 고분자 소재는 일반적으로 막의 제조에 많이 사용되는 폴리술폰(PSf, Amoco Co., Udel 3500)을 사용하였다. 구조는 그림 2.1 과 같다. 이 고분자의 유리전이온도(glass transition temperature)는 185°C이다.

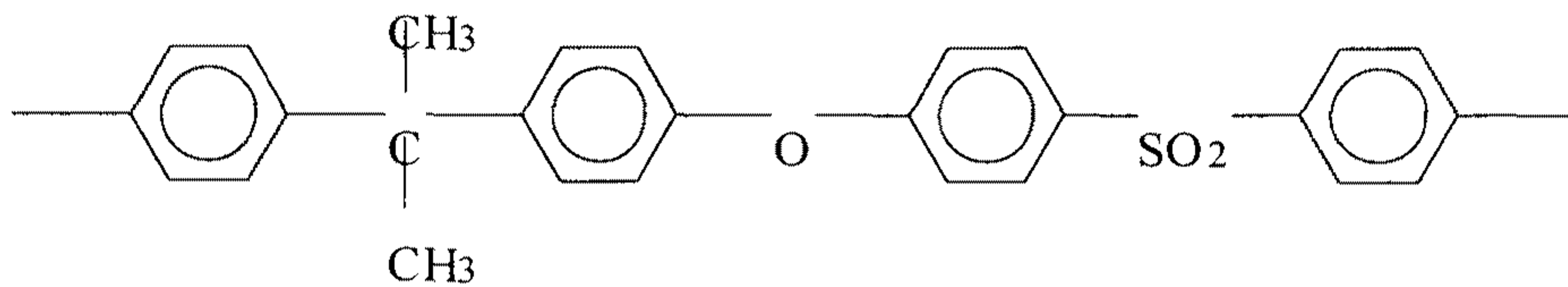


그림 2.1. Repeat unit of bisphenol-A polysulfone

폴리술폰을 N-methyl pyrrolidone (NMP, Aldrich Chemical Co.)에 25 wt%로 녹여 제막용 고분자 용액을 제조하고 이를 doctor blade를 이용하여 유리판 위에 250 mm 두께로 캐스팅하였다. 제막된 고분자 용액은 물과 NMP 혼합용매(6/4 by weight)에 넣어 상분리 시켰다. 상분리가 완료된 후 분리막을 물 속에 2일 동안 담가두어 잔여 NMP를 완전히 제거한 후 에탄올 조에 2일 동안 담가 에탄올로 치환하였다. 헥산 치환은 에탄올로 치환된 막을 헥산 조에 2일 동안 담가 행하였다.

분리막을 상온의 대기 중에서 2일 동안 건조하여 막의 구조 및 기체 투과도를 조사하였다.

본 연구에서 사용한 초임계 이산화탄소 건조장치를 그림 2.2에 모식적으로 나타내었다. 상분리가 완료된 후 물 속에 2일 동안 담가두어 잔여 NMP를 완전히 제거한 후 분리막을 에탄올 조에 5일 동안 담가 에탄올로 치환하였다. 에탄올로 치환된 막을 에탄올을 가득 채운 초임계 이산화탄소 건조 장치의 Cell에 넣었다. Cell 내부를 이산화탄소의 임계점 이상인 100 bar, 40 °C로 유지하면서 에탄올을 초임계 이산화탄소 유체로 완전히 치환하였다 (이산화탄소의 임계점 : 100 bar, 30 °C).

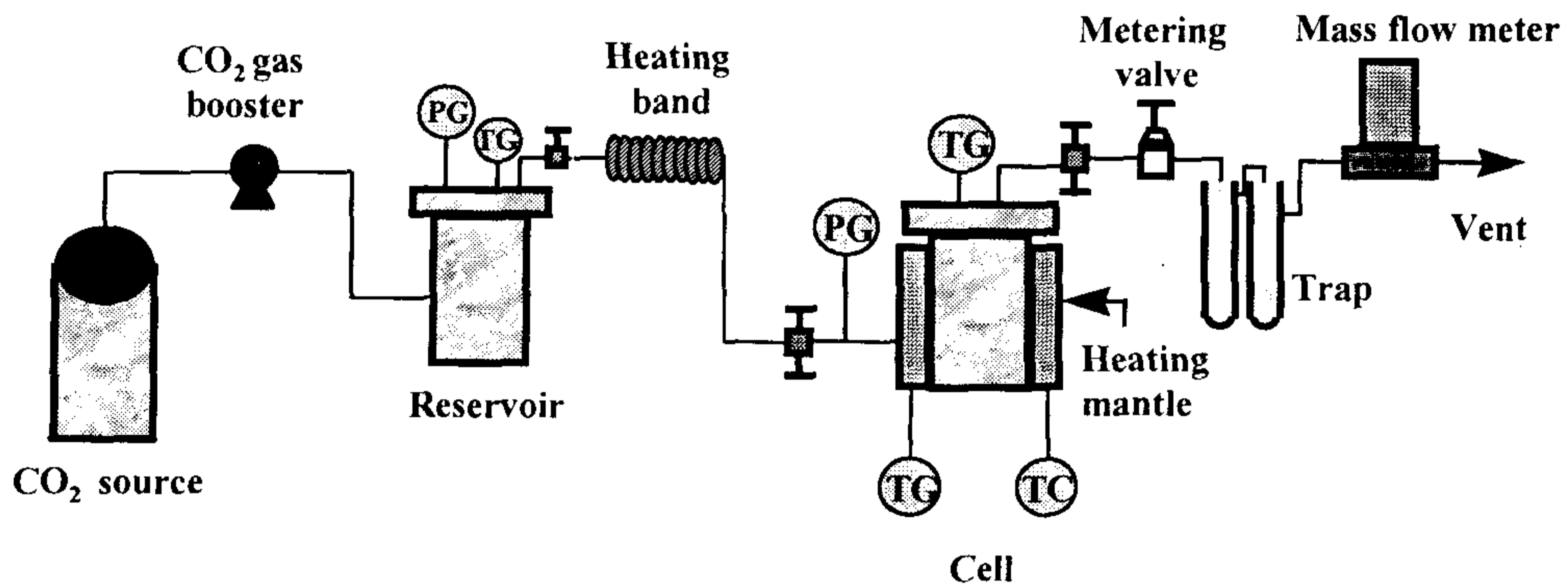


그림 2.2. Schematic diagram of supercritical CO₂ drying apparatus.

PG : pressure gauge, TG : temperature gauge,

TC : temperature controller.

2-2. 막구조 관찰 및 기체 투과도 측정

Field Emission Scanning Electron Microscope(FE-SEM, Hitachi S-4200)을 이용하여 막의 단면 구조를 관찰하였다. 분리막 시료는 액체 질

소에서 급랭시켜 막의 구조 손상을 최소화하면서 절단하였다. FE-SEM 사진은 시료의 표면을 Pt-Pd로 코팅한 후 15 kV의 가속전압(accelerating voltage) 하에서 촬영하였다. 막의 표면 구조는 Atomic Force Microscope (AFM, CP, Park Sci. Inst.)를 이용하여 관찰하였다.

산소 및 질소 기체의 투과도는 bubble flow meter apparatus를 이용하여 상부 기체압 70 psig 하에서 상온에서 측정하였다. 기체 투과도 값은 최소한 5개의 다른 분리막 시편으로부터 측정된 값을 평균하였다.

제 3 장 결 과 및 고 찰

3-1. 단면 Morphology

N-methyl pyrrolidone에 25 wt%로 녹인 폴리술폰 용액을 물과 NMP 혼합용매(6/4 by weight)에 넣어 상분리 시켜 제조한 비대칭형 분리막은 약간 두꺼운 표면층(skin layer)과 스펀지 형태의 다공성 하부구조(sponge-like porous substrate)로 이루어져 있다. 상분리가 완료된 후 분리막을 순수한 물 속에 2일 동안 담가두어 잔여 NMP를 완전히 제거한 후 에탄올 및 헥산으로 치환하였다. 각 단계에서 분리막 시료를 취하여 공기 중에서 건조시켜 막의 단면 및 표면 구조와 기체 투과특성을 조사하였다. 수조에서 꺼내어 용매 치환 없이 건조한 분리막 시료를 T1W, 에탄올 및 헥산으로 치환한 후 건조한 분리막 시료를 각각 T1E 및 T1H로 표기한다. 그리고 에탄올 치환 후 초임계 이산화탄소를 이용하여 건조한 분리막 시료를 T1SC로 표기한다.

그림 3.1에 각각의 분리막들의 단면 FE-SEM 사진을 나타내었다. 그림에서 보듯이 초임계 이산화탄소를 이용하여 건조한 분리막 시료인 T1SC의 경우(그림 3.1 (d)) 분리막의 두께 약 500 nm 정도의 최상부 표면층은 nodule 형태의 구형 입자들로 이루어진 균일한 구조로 되어 있다. 특히 구형 입자들이 서로 뭉쳐져 하나의 큰 입자를 형성하는 경향이 전혀 없이 구형 성상을 그대로 유지하고 있다. 이는 초임계 이산화탄소 유체는 그 특성상 상변화를 수반하지 않으므로 건조시 분리막의 기공 벽면에 어떠한 모세관 압력도 가하지 않기 때문이다. 초임계 이산화탄소 유체를 이용한 건조 경로를 그림 3.2에 나타내었다. 헥산 치환한 후 건조한 분리막(T1H)의 단면 사진을 그림 3.1 (c)에 나타내었는데, 이 경우 헥산의 표면장력이 매우

낮음에도 불구하고 분리막의 최상층 부분에 입자들이 서로 뭉쳐져 형성된 띠 모양의 구조가 관찰되고 있다. 건조시 분리막의 미세 기공 내에 존재하는 액체의 표면장력이 클수록, 즉 헥산-에탄올-물의 순으로 분리막의 표면층의 구조가 조밀하여진다. 수조에서 꺼내어 용매 치환 없이 건조한 분리막 시료인 T1W는 분리막의 최상부 표면층이 가장 조밀하다. 이는 건조시 분리막의 미세 기공 내에 존재하는 물의 표면장력이 본 연구에서 사용되어진 액체 중 가장 크며 따라서 건조시 가장 큰 모세관 압력을 분리막의 기공 벽면에 가하기 때문이다.

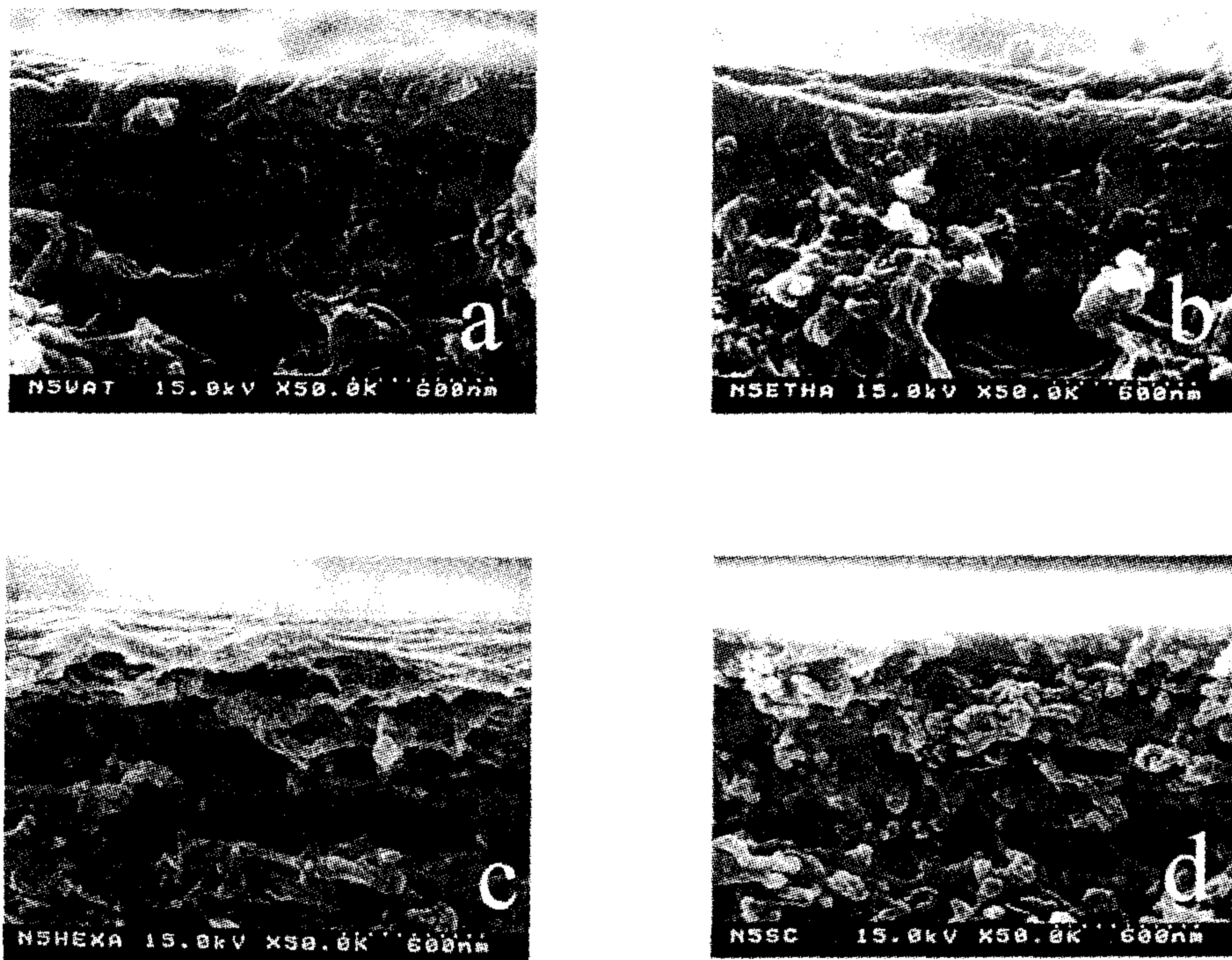


그림 3.1. FE-SEM images of membranes dried under various drying condition: (a) T1W, (b) T1E, (c) T1H and (d) T1SC: magnification; x50,000 with an accelerating voltage of 15kV.

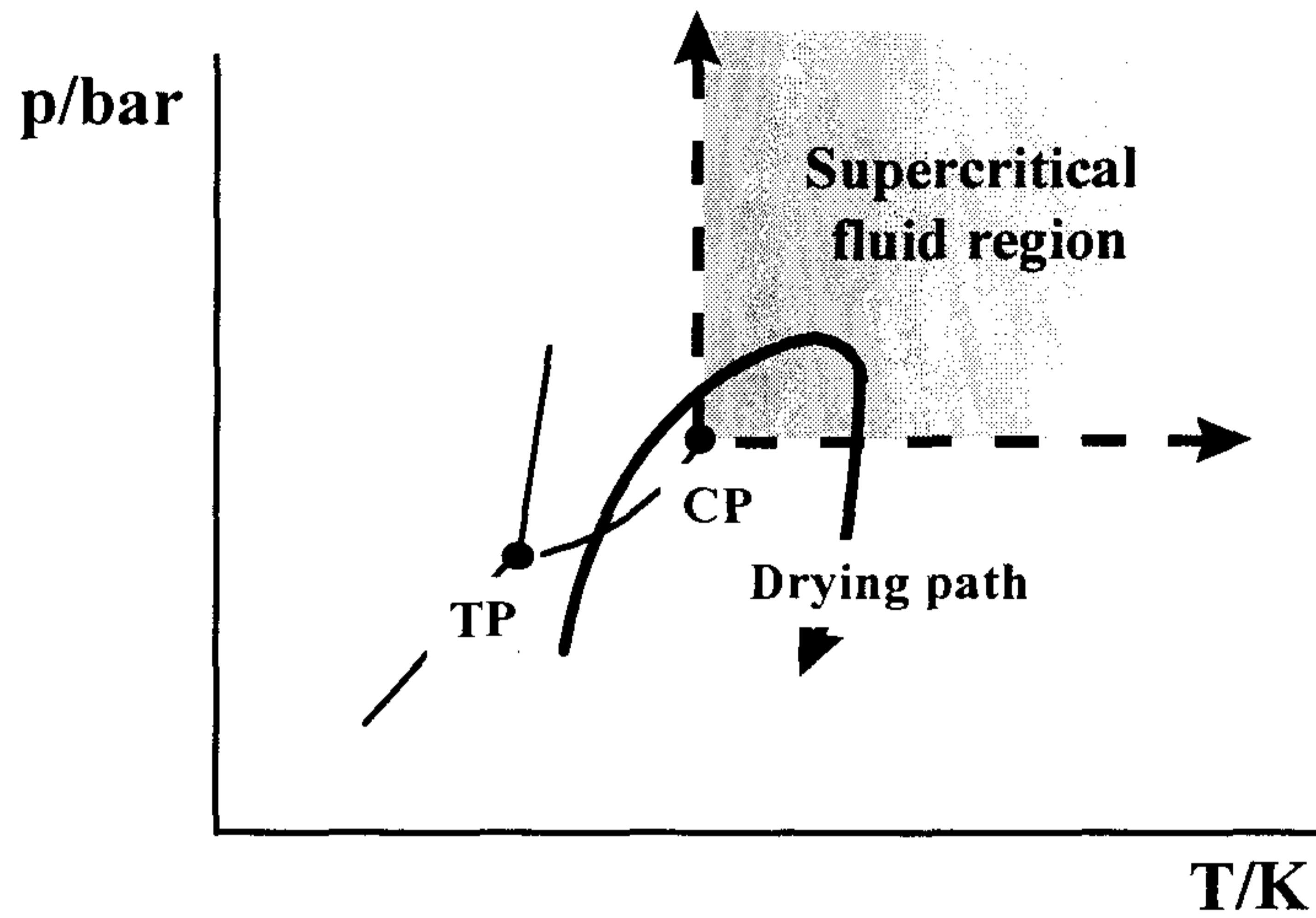


그림 3.2. Supercritical CO₂ drying path in a P-T diagram.
 TP: triple point of CO₂, and CP: critical point of CO₂

3-2. 표면 Morphology

건조 공정이 분리막의 표면 구조에 미치는 영향을 AFM을 이용하여 관찰하였다. 비대칭형 분리막의 표면층에 존재하는 크기가 다른 미세 기공내의 액체에 의해 건조시 다른 크기의 모세관 압력이 기공의 벽면에 작용하여 구조적 변형을 유발한다. 이러한 구조 변화의 결과 분리막의 표면에 존재하는 반구형 구조체의 형상 또한 변화한다. T1W와 T1SC 분리막 시료 표면의 AFM 이미지를 그림 3.3 및 3.4에 각각 나타내었다. 그림에서 보듯이 건조시 분리막 표면층의 구조 변화가 거의 없는 T1SC의 경우 표면의 반구형 구조체의 크기가 T1W의 경우 보다 매우 작으며 전체적으로 표면이 매끄러움을 알 수 있다. 분리막 표면층의 AFM 높이 프로파일로부터 구한

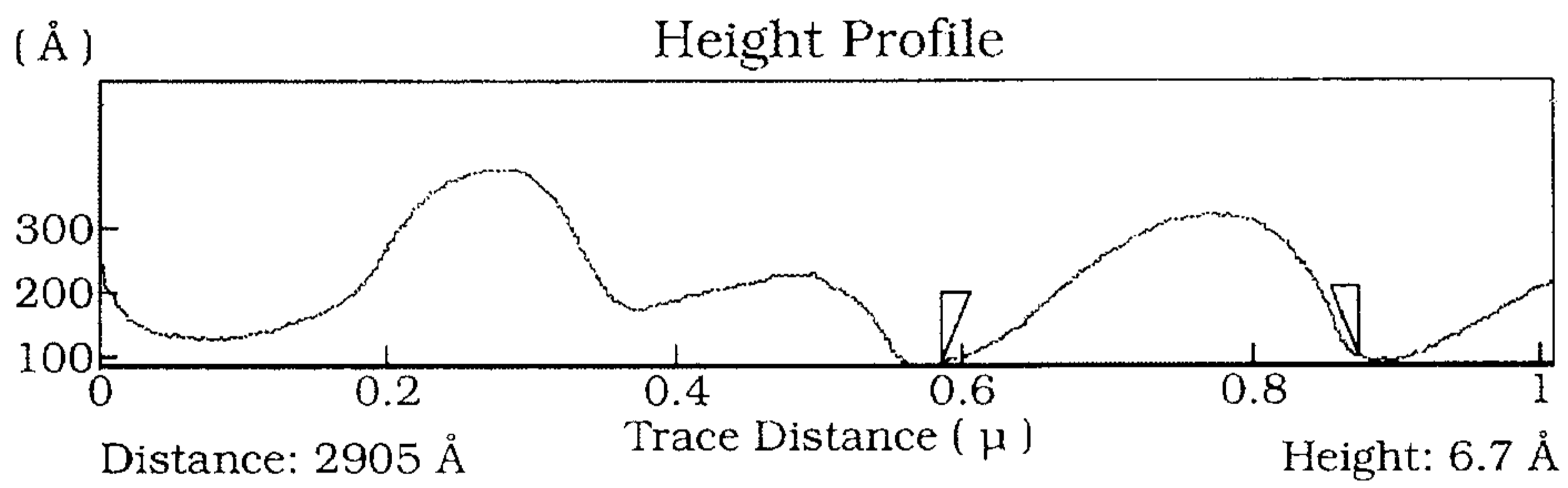
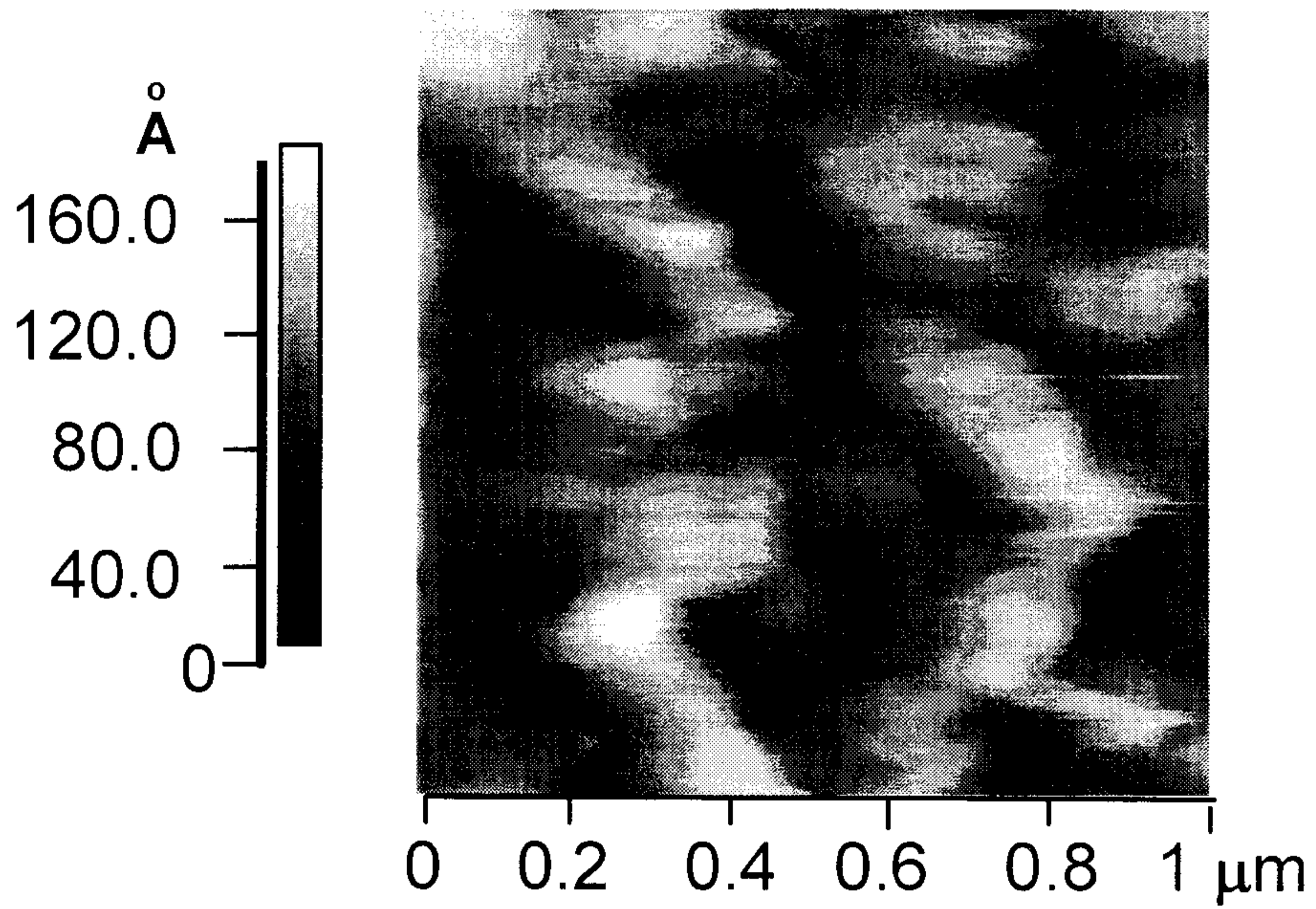


그림 3.3. AFM image of the surface and height profile of the T1W which was dried in air without solvent exchange: contact mode, scan over 1x1 mm, 1 Hz.

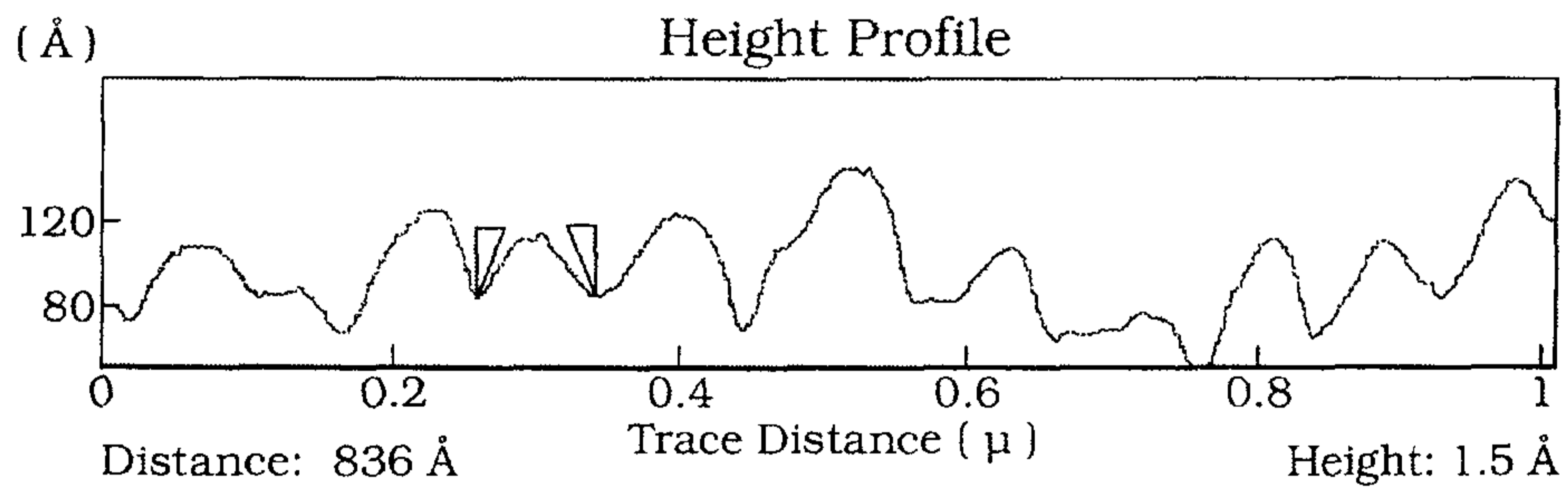
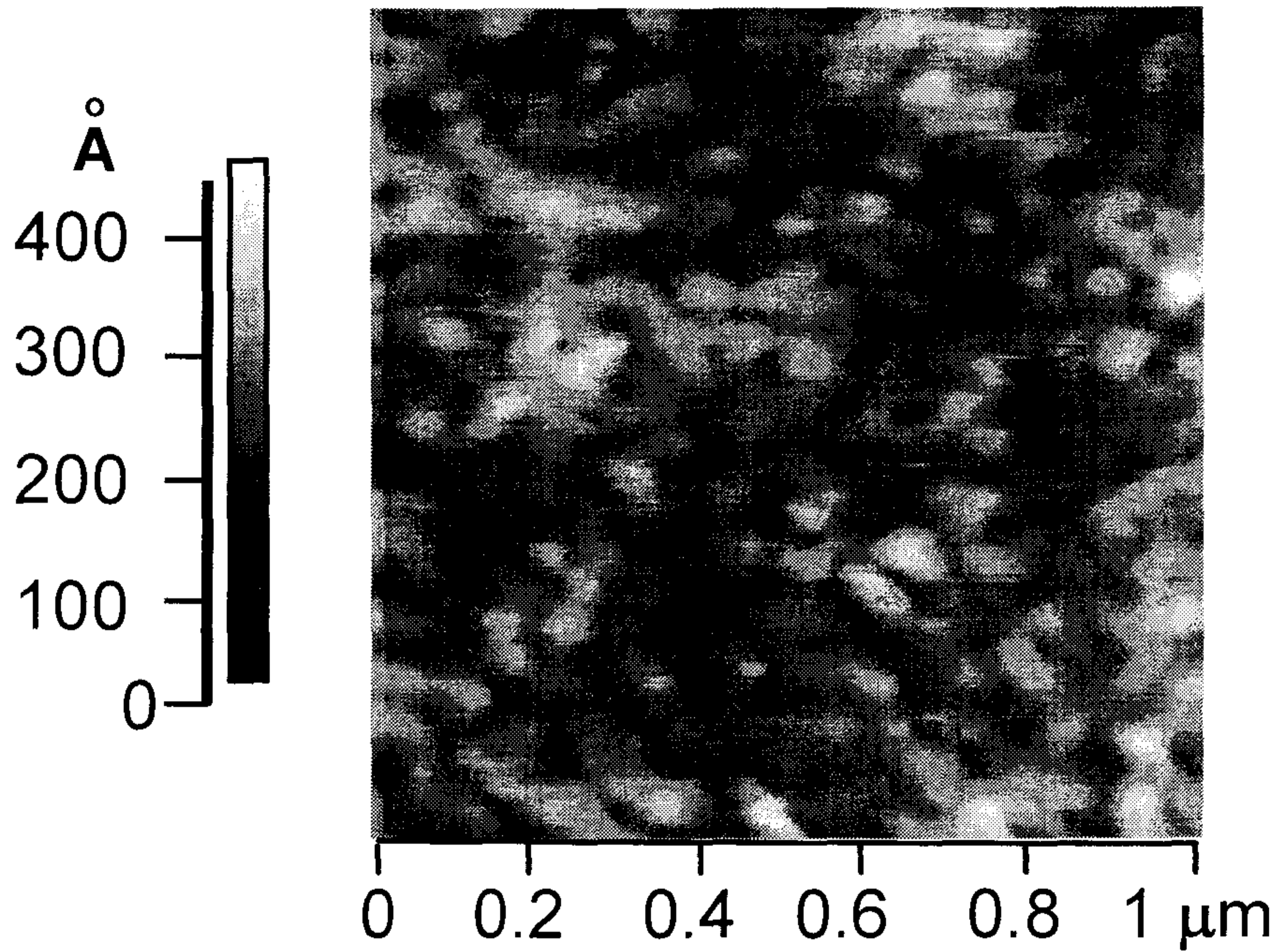


그림 3.4. AFM image of the surface and height profile of the T1SC which was dried by using supercritical CO₂: contact mode, scan over 1x1 mm, 1 Hz.

average roughness (R_{ave}), root-mean-square roughness (R_{rms}), 및 lateral mean diameter of hemispherical structure (P_L)의 값들을 표 1에 나타내었는데, 표에서 T1W의 경우, 즉 건조시 분리막의 미세 기공 내에 표면장력이 매우 큰 액체가 존재할 경우 분리막의 표면 구조가 매우 거칠어짐을 알 수 있다. 여기서 average roughness (R_{ave})는 각각의 반구형 구조체 높이의 평균 높이 값들로부터의 평균 편차이며, root-mean-square roughness (R_{rms})는 반구형 구조체 높이의 표준편차이고, lateral mean diameter of hemispherical structure (P_L)는 반구형 구조체의 가로축 직경을 의미한다.

$$R_{ave} = \sum_{n=1}^N \frac{|Z_n - \bar{Z}|}{N} \quad (7)$$

$$R_{rms} = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N (Z_n - \bar{Z})^2}{N - 1}} \quad (8)$$

Z_n : current z (height) value

\bar{Z} : mean z height within a given area

N : the number of points within a given area

표 1. Surface Roughness Parameters with Different Drying Conditions

Drying conditions	R_{ave} (Å)	R_{rms} (Å)	P_L (Å)
T1W	55	68	1420
T1SC	18	23	592

3-3. 기체 투과특성

용매처리가 비대칭형 분리막의 기체 투과특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 용매처리 후 건조한 분리막의 산소 및 질소 투과도를 측정하여 그 결과를 표 2에 나타내었다. 건조시 분리막의 기공 내에 존재하는 액체의 표면장력이 작아질수록 산소와 질소의 투과도가 모두 높아졌다. 이는 분리막의 단면 구조의 FE-SEM 사진에서 보듯이 분리막의 표면 구조가 느슨하여진데 기인한다.

표 2. The effect of solvent exchange on the gas permeance of membranes

Membrane	Liquid	Surface tension (dyne/cm)	Permeance (GPU)	
			O ₂	N ₂
T1W	water	72.5	11.6	11.9
T1E	ethanol	22.7	24.7	25.2
T1H	hexane	17.9	25.8	26.2

* GPU = 10^{-6} cm³(STP)/cm².sec.mmHg

제 4 장 결 론

켰다. 상분리가 완료된 후 분리막을 물 속에 2일 동안 담가두어 잔여 NMP를 완전히 제거한 후 에탄올 조에 2일 동안 담가 에탄올로 치환하였다. 헥산 치환은 에탄올로 치환된 막을 헥산 조에 2일 동안 담가 행하였다.

분리막을 상온의 대기 중에서 2일 동안 건조하여 막의 구조 및 기체 투과도를 조사하였다.

폴리술폰을 N-methyl pyrrolidone에 25 wt%로 녹여 제조한 제막용 고분자 용액을 물과 NMP 혼합용매(6/4 by weight)에 넣어 상분리 시켜 제조된 비대칭형 분리막은 스펀지 형태의 다공성 하부 지지부 위에 약간 두꺼운 상부 표면층이 있는 구조로 되어 있었다. 초임계 이산화탄소를 이용하여 건조한 분리막의 단면 구조를 FE-SEM을 이용하여 분석한 결과 상부 표면층이 nodule 형태의 구형 입자로 구성되어 있음을 알 수 있었다. 이러한 구형 입자들은 분리막의 건조시 입자들 사이의 미세 기공 내에 존재하는 액체의 표면장력에 기인하는 모세관 압력에 의해 구조 변화가 수반되었다. 건조 공정에 의해 상부 표면층이 조밀하여지는 경향을 보였는데, 특히 표면층의 미세 기공 내에 존재하는 액체의 표면장력이 클수록 조밀화되는 경향이 크게 나타났다. 본 연구에서 사용되어진 액체 중 표면장력이 가장 큰 물의 경우 조밀화된 분리막 표면층의 두께가 가장 두꺼웠다. 이러한 구조변화는 분리막의 표면에서도 발생하였다. AFM을 이용한 분리막 표면 관찰 결과 미세 기공 내에 존재하는 액체의 표면장력이 감소할수록 분리막의 표면이 매끄러워짐을 알 수 있었다. 분리막 표면층의 구조 변화가 분리막의 기체 투과도에도 직접적인 영향을 미쳤는데, 건조 시 표면층의 미세 기공 내에 존재하는 액체의 표면장력 커서 표면층이 조밀화될수록 기체의 투과도가 감소하였다.

참 고 문 헌

1. S.L. Sandler, "Chemical Engineering Thermodynamics", John Wiley and Sons, New York, 1977.
2. C. Tanford, "Physical Chemistry of Macromolecule", John Wiley and Sons, New York, 1961.
3. J.W. Cahn, *J. Chem. Phys.*, 42, 93 (1965).
4. L. Broens, D.M. Koehnen, and C.A. Smolders, *Desalination*, 22, 205 (1977).
5. D.M. Koehnen, M.H.V. Mulder, and C.A. Smolder, *J. Appl. Polym. Sci.*, 21, 199 (1977).
6. W.R. Burghardt, L. Yilmaz, and A.J. McHugh, *Polymer*, 28, 2085 (1987).
7. C. Cohen, G.B. Tanny, and S. Prager, *J. Polym.. Phys. Ed.*, 17, 449 (1979).
8. G.L. Brown, *J. Polymer Sci.*, 22 (1956), 423.
9. I. Pinnau and W.J. Koros, *J. of Polym. Sci: part B: Polym. Phys.*, 31, 419(1993).
10. C.J. Brinker, "Sol-gel science", Academic, New York, 1990.

여 백

제 16 부

기능성 말레이미드의 합성과 고해상도 레지스트에의 응용

Part 16

Synthesis of Maleimide Polymers and Application as High Resolution Resists

책임자 : 정 찬 문

여 백

목 차

제1장 서 론	543
1-1. 말레이미드 고분자	543
1-2. 실리콘 함유 말레이미드 고분자	544
1-3. 본 연구의 목적 및 의의	544
제2장 실험	545
2-1. 시약 및 기기	545
2-2. SiOMI의 합성	546
2-3. 중 합	547
2-4. 미세화상 형성 실험	547
제3장 결과 및 고찰	548
3-1. SiMOMI의 합성 및 공중합	548
3-2. P(SiOMI/XSt)의 열적 특성	553
3-3. P(SiOMI/XSt)의 산촉매 탈보호 반응 특성	556
3-4. 미세화상 형성 실험	567
제4장 결 론	570
참 고 문 헌	571

여 백

제 1 장 서 론

1-1 말레이미드 고분자

말레이미드 고분자는 높은 유리전이온도(glass transition temperature)로 대표되는 양호한 열안정성 때문에 내열성이 요구되는 분야에서의 응용이 연구되고 있다. 그중에서도 말레이미드의 N-위치에 기능성기를 결합시킨 기능성 말레이미드 고분자는 내열성 이외에도 다양한 특성을 갖게 된다. 현재까지 몇가지의 N-치환 기능성 말레이미드 고분자가 내열성 화학증폭성 레지스트 재료로서 보고된 바 있다. 그 예를 들면 *N*-(*tert*-butyloxycarbonyl)maleimide (t-BOCMI),¹⁻⁵ t-BOC기 치환 *N*-(*p*-hydroxyphenyl)maleimide,^{6,8} *N*-(*tert*-butoxy)maleimide (t-BuOMI),⁹ *N*-(*tert*-butyloxycarbonyloxy)maleimide (t-BOCOMI),⁸ *N*-(acetoxymethyl)maleimide¹⁰ 등의 기능성 말레이미드 단량체와 스티렌 유도체와의 공중합체 등이다.

이들 말레이미드 고분자는 측쇄의 보호기가 탈보호되면 극성이 변하여 용해도의 현저한 변화를 수반하게 된다. 예를 들어 t-BOCMI와 스티렌의 공중합체 P(t-BOCMI/St)는 가열 또는 산 존재하에서의 가열에 의해 t-BOC기가 탈보호되어 말레이미드-스티렌의 공중합체 P(MI/St)로 전환된다.¹ 이 탈보호는 극성변화를 일으켜 공중합체의 용해도를 크게 변화시킨다. 즉, 알칼리 수용액에 원래의 고분자는 불용인 반면 탈보호된 고분자 P(MI/St)는 용해된다. 이 고분자와 광산 발생제(PAG)가 배합되어 제조된 박막을 포토마스크를 통하여 선택적으로 노광하면 노광된 부분에서만 산이 발생하고 뒤이은 가열공정에서 산에 의해 탈보호가 일어나므로 이를 알칼리 수용액으로 현상하면 노광된 부분만이 용해되어 화상을 얻을 수 있다.

1-2 실리콘 함유 말레이미드 고분자

말레이미드 고분자에 실리콘을 도입함으로써 건식식각 내성과 실리콘 기판 등에 도포시 접착력을 향상시킬 수 있다.¹¹ 실리콘 함유 말레이미드 단량체로서 *N*-(trimethylsilyl)maleimide (TMSMI) 및 그 단독 중합체가 Matsumoto 등에 의해 보고된 바 있다.¹² TMSMI 고분자에서 실릴기는 320°C까지 안정하지만 산에 의한 가수분해로 용이하게 제거되며, 탈보호된 고분자는 본래의 고분자와 매우 다른 용해성을 보인다. 트리메틸실릴기와 비교하여 *tert*-부틸디메틸실릴기 치환 말레이미드 고분자는 보다 가혹한 조건에서의 가수분해에 의해 탈보호된다.

1-3 본 연구의 목적 및 의의

본 연구에서는 *N*-hydroxymaleimide가 *tert*-butyldimethylsilyl기로 보호된 *N*-(*tert*-butyldimethylsilyloxy)maleimide (SiOMI)를 합성하고, 이 단량체와 스티렌계 단량체와 공중합시켜 실리콘 함유 말레이미드 고분자를 합성하였다. 이 공중합체의 열적 성질, 산촉매 탈보호 반응, 탈보호에 의한 용해도 변화 등을 조사하고, 광산발생제가 혼합된 박막을 제조하여 노광-PEB-현상의 예비적인 미세화상 형성실험을 수행하여 레지스트 고분자로서의 적용 특성을 조사한다.

제 2 장 실험

2-1 시약 및 기기

스티렌(St), *p*-메틸스티렌(MeSt), *p*-클로로스티렌(ClSt), *p*-아세톡시스티렌(AcOSt), *tert*-butyldimethylsilyl chloride, 2,2'-azobis(isobutyronitrile) (AIBN) 등은 Aldrich Chemical Co.에서 구입하였다. 스티렌 단량체는 증류로 정제하였고 AIBN은 메탄올로 재결정하여 사용하였다. *N*-하이드록시말레이미드(HOMI)는 알려진 방법에 따라 합성하였다.¹³

¹H NMR 및 ¹³C NMR 스펙트럼은 Varian Gemini 2000 Spectrometer (200MHz)를 사용하여 얻었으며 분석용매로는 CDCl₃를 사용하였다. FT-IR 분석에서는 Polaris FT-IR Spectrophotometer (Mattson Instrument Co.)를 사용하였다. 원소분석에는 Perkin-Elmer model 240C elemental analyzer를 사용하였다. 자외선-가시광선 분광분석에서는 일본 Shimadzu사의 UV-240 Spectrophotometer를 사용하였다. 열분석에는 미국 DuPont사의 Model 910 Differential Scanning Calorimeter와 Model 951 TGA 장치를 사용하였고 질소분위기하에서 분당 10°C로 승온하였다. 용액점도는 디옥산을 용매로 하여 Ubbelohde 점도계가 장착된 자동점도 측정기 (Schott-Gerate GmbH)를 사용하여 25°C에서 측정하였다. 중합체의 분자량과 분자량 분포는 μ -styrigel column이 장착된 Waters 510 HPLC와 Waters 410 Differential Refractometer Detector를 사용하여 클로로포름/THF (1:1)를 용매로 하여 40°C에서 측정하였다. 분자량은 폴리스티렌을 기준으로 하여 측정하였다. 자외선 노광장치로는 일본 Ushio Inc.의 UV illuminator (500W xenon/mercury lamp)를 사용하였고 250nm 파장의 빛을 얻기 위하여 Oriel narrow band pass filter를 사용하였다. 빛의 세기는

OAI Model 206 UV Photometer로 측정하였다. 스펀도포 장치로는 1-EC101D-CB15 spin coater (Headway Research, Inc.)를 사용하였고, 박막의 두께 측정에는 Tencor P-10 Surface Profiler (Tencor Instruments)를 사용하였다.

2-2 SiOMI의 합성

HOMI 8.00g (0.070mol)을 THF 80ml에 용해시키고 트리에틸아민 7.20g (0.070mol)을 서서히 가해준다. 이 용액을 질소 분위기하 5°C에서 약 30분 교반시킨다. 이 용액에 주사기를 사용하여 *tert*-부틸디메틸실릴 클로라이드 10.60g (0.070mol)을 천천히 적하하고 5°C에서 2시간 반응시킨다. 반응과정에서 생성된 염을 여과하여 제거하고 여과액을 알루미나 칼럼크로마토그래피에 통과시켜 정제하였다. 얻어진 액체를 감압증류(bp 78°C /3.5mmHg)하여 연노랑의 SiOMI 13.00g (수율 70%)을 얻었다.

^1H NMR 분석에서 탄소-탄소 이중결합의 2개 프로톤을 단일피크(6.65 ppm)로, 메틸기의 6개 프로톤을 단일피크(0.22ppm)로, *tert*-부틸기의 9개 프로톤을 단일피크(1.0ppm)로 확인하였다. ^{13}C NMR 분석에서는 카보닐기의 탄소가 165.9ppm에서, 탄소-탄소 이중결합의 탄소가 131.6ppm에서, $-\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ 가 25.1ppm에서, $-\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ 가 18.0ppm에서, $-\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ 가 -5.6ppm에서 확인되었다. 적외선 분광분석에서 이미드기의 카보닐기에 기인하는 흡수띠를 1730cm^{-1} 에서, Si-O 결합에 기인하는 흡수띠를 1255cm^{-1} 에서 확인하였다. 원소분석 결과 탄소가 52.6%, 수소가 7.58%, 질소가 6.14%로 존재하는 것으로 나타났고, 이론적으로 계산된 탄소 52.8%, 수소 7.54%, 질소 6.16%의 수치와 거의 일치함으로써 $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO}_3\text{Si}$ 의 분자식이 확인되었다.

2-3 중합

앰플에 SiOMI 2.0g (8.8mmol), 스티렌 0.92g (8.8mmol), AIBN 0.057g (0.35mmol)을 넣고 13ml의 디옥산을 가하여 용해시켰다. 내용물을 동결건조한 후 진공하에서 밀봉하여 55℃로 유지되는 기름중탕에 넣고 3시간 반응시켰다. 반응종류후 디옥산을 가하여 점도를 낮춘 후 다량의 메탄올에 적가하여 침전시켰다. 여과후 진공하 40℃에서 건조하여 흰색 분말의 공중합체 P(SiOMI/St) 2.6g을 90%의 수율로 얻었다. 다른 공중합체의 합성도 이와 유사한 방법으로 수행하였다.

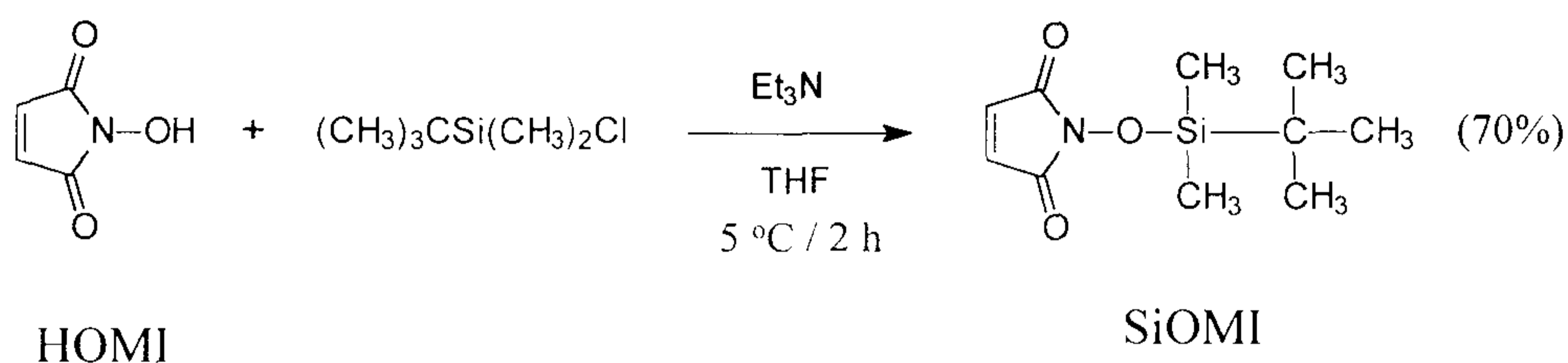
2-4 미세화상 형성 실험

공중합체 P(SiOMI/t-BOCSt)가 10wt%로 포함되고 광산 발생제로서 triphenylsulfonium hexafluoroantimonate (TSHFA)가 공중합체에 대하여 5wt% 첨가된 cyclohexanone용액을 제조하고 필터(0.45 μ m pore size)를 사용하여 여과하였다. 이 용액을 1800rpm의 속도로 스펀 도포(30초)하고 80℃에서 2-3분간 가열건조하여 두께 약 0.8 μ m의 박막을 제조하였다. 포토마스크를 통하여 250nm 파장의 원자외선을 노광(20mJ/cm²)한 다음 70℃에서 90초간 post-exposure bake (PEB)하였다. NMD-3 (2.38wt% tetramethylammonium hydroxide 수용액)와 물의 혼합 현상액(부피비 1:4)으로 40초간 현상하여 포지티브의 패턴을 얻었다. 현상은 모두 실온에서 수행하였다.

제 3 장 결과 및 고찰

3-1 SiOMI의 합성 및 공중합

SiOMI는 Scheme 3.1 에 나타난 것처럼 *N*-하이드록시말레이미드 (HOMI)와 *tert*-부틸디메틸실릴 클로라이드를 반응시켜 합성하였다(수율 70%). HOMI는 알려진 방법에 따라 합성하였다.¹³ 합성된 SiOMI는 ¹H 및 ¹³C NMR, FT-IR, 원소분석 등으로 구조를 확인하였다. 그림 3.1에 ¹H NMR 스펙트럼, 그림 3.2에 ¹³C NMR 스펙트럼, 그림 3.3에 적외선 흡수 스펙트럼을 나타내었다. *N*-(trimethylsilyloxy)maleimide의 합성도 시도하였으나 화합물이 불안정하여 정제과정에서 분해되었다.



Scheme 3.1 SiOMI의 합성

SiOMI를 여러 가지 스티렌 단량체(XSt)와 1:1 몰비로 라디칼 공중합시켜 실리콘 함유 말레이미드 공중합체 P(SiOMI/XSt)를 합성하였다 (Scheme 3.2). 스티렌 공단량체로서는 스티렌(St), *p*-메틸스티렌(MeSt), *p*-아세톡시스티렌(AcOSt), *p*-클로로스티렌(ClSt), *p*-(*tert*-부틸옥시카보닐옥시)스티렌(*t*-BOCSt)을 사용하였다. 공중합 반응은 비교적 짧은 시간에 종료되어 90% 이상의 높은 수율로 고분자량의 공중합체가 얻어졌다. 공중합 반응의 조건 및 결과를 표 3.1에 요약하였다.

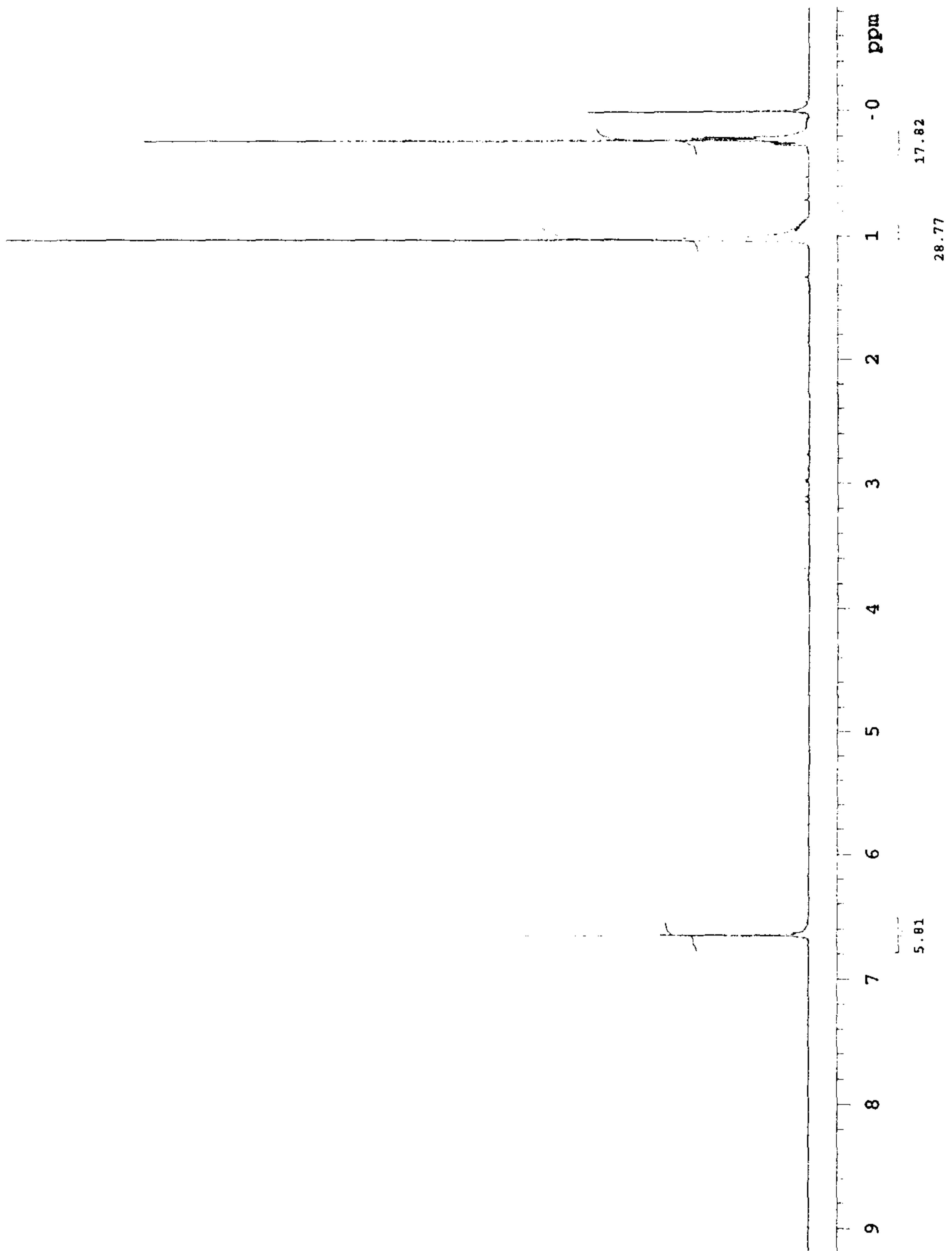


그림 3.1 SiOMI의 ^1H NMR 스펙트럼(CDCl_3)

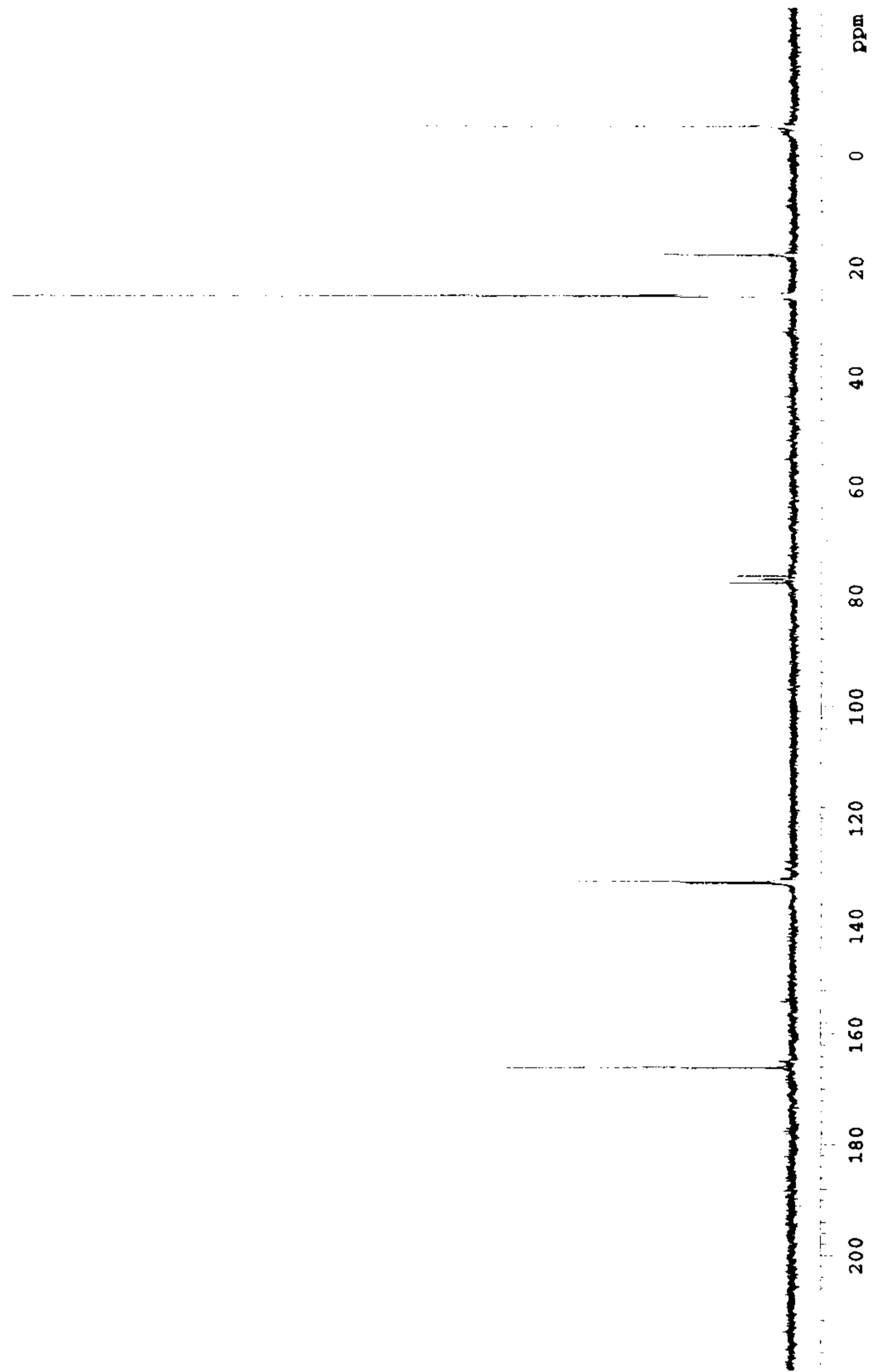


그림 3.2 SiOMI의 ^{13}C NMR 스펙트럼(CDCl_3)

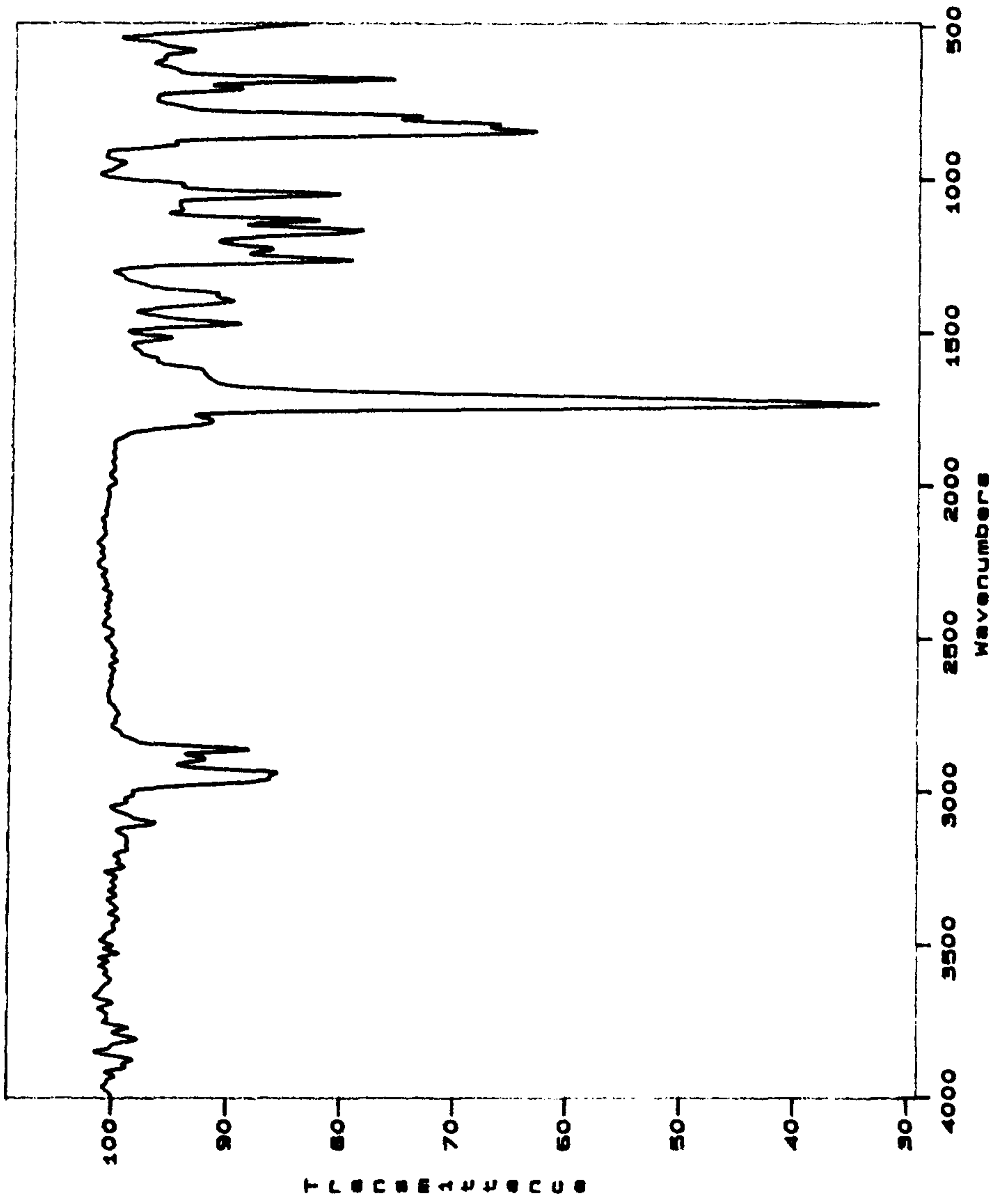


그림 3.3 SiOMI의 적외선 흡수 스펙트럼

표 3.1 SiOMI와 스티렌 유도체와의 라디칼 공중합

Polymer ^a	AIBN ^b (mol%)	M/S ^c (g/ml)	Time (hr)	Conversion (%)	Inherent viscosity ^d	M _w ^e (x 10 ⁻³)
P(SiOMI/St)	2	0.25	3	90	0.81	-
P(SiOMI/t-BOCSt)	2	0.25	4	97	0.61	145
P(SiOMI/MeSt)	2	0.25	3	92	0.51	93
P(SiOMI/AcOSt)	2	0.25	4	92	0.51	71
P(SiOMI/ClSt)	2	0.25	4	89	0.49	71

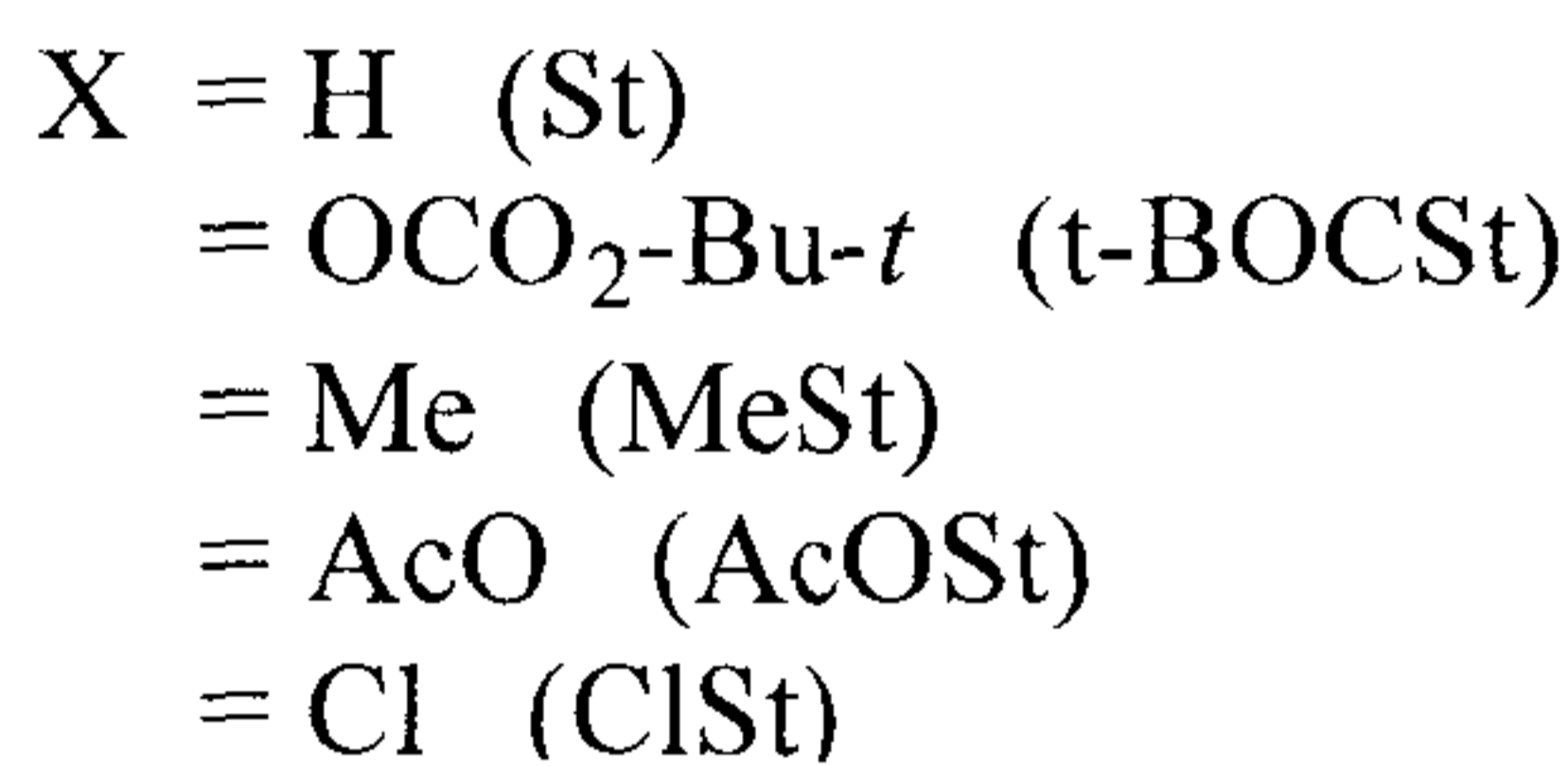
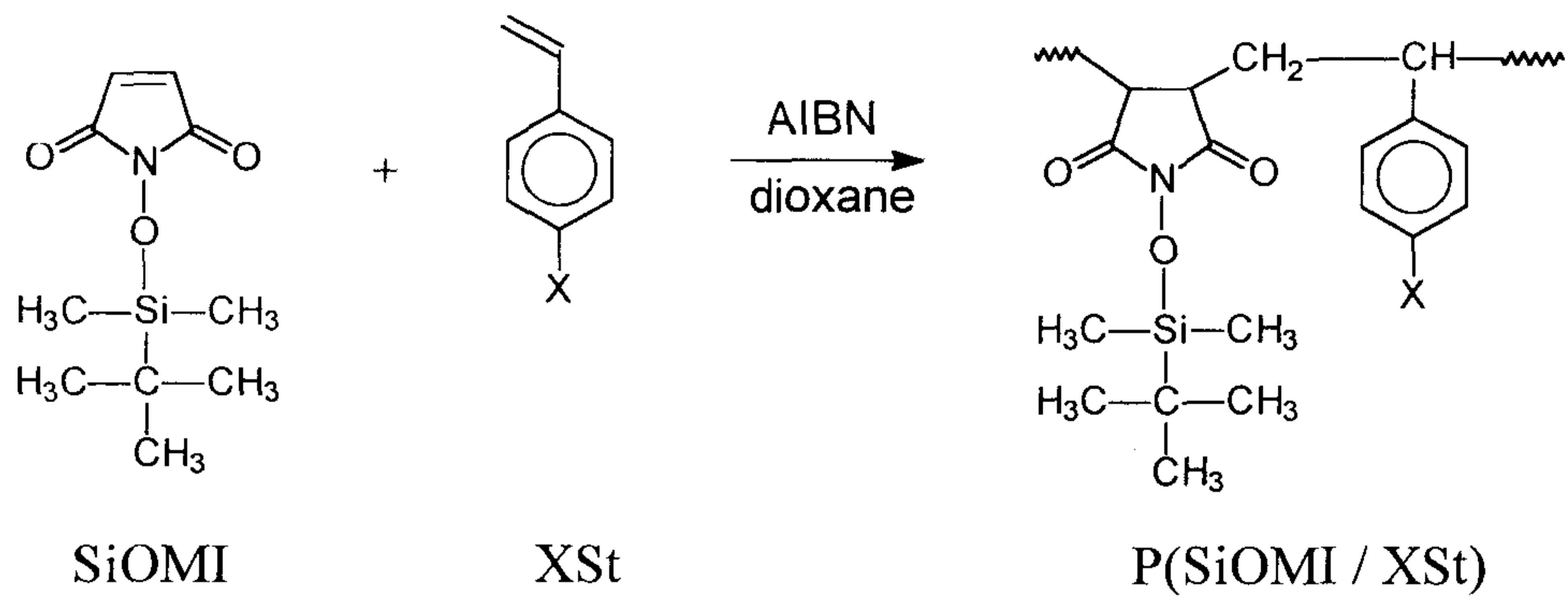
^aThe copolymers have an alternating structure of SiOMI and styrene units.

^bMole % of the initiator AIBN to the combined monomers.

^cRatio of the weight of combined monomers to the volume of dioxane.

^dInherent viscosities in dl/g measured at a concentration of 0.20g/dl in dioxane at 25°C.

^eDetermined by GPC in chloroform/THF (1:1).



Scheme 3.2 SiOMI와 스티렌계 단량체의 공중합

말레이미드 같은 전자부족형(electron-poor) 단량체와 스티렌 같은 전자풍부형(electron-rich) 단량체간의 공중합에서는 1:1 교대 공중합체가 생성되는 것이 잘 알려져 있다.¹⁴ 따라서 본 연구에서 합성한 공중합체 P(SiOMI/XSt)도 교대 공중합체인 것으로 추정된다. 표 3.2에서 공중합체의 원소분석 결과가, 1:1 조성의 공중합체를 가정하여 계산한 이론적인 값과 거의 일치하는 사실이 위의 추정을 뒷받침한다.

3-2 P(SiOMI/XSt)의 열적 특성

공중합체 P(SiOMI/XSt)의 열적 특성을 표 3.3에 정리하였다. 공중합체의 시차주사열량분석(DSC)과 열중량측정분석(TGA) 결과, 유리전이 온도(T_g)가 190℃ 이상, 주쇄의 분해온도가 300℃ 이상으로 나타났다.

표 3.2 SiOMI 공중합체의 원소분석 결과

Monomer and Polymers	Calc. (%)			Found (%)		
	C	H	N	C	H	N
P(SiOMI/St)	65.2	7.61	4.23	64.2	7.67	4.25
P(SiOMI/t-BOCSt)	61.7	7.43	3.13	61.0	7.33	3.08
P(SiOMI/MeSt)	66.1	7.88	4.05	65.8	7.85	4.03
P(SiOMI/AcOSt)	61.7	6.98	3.59	61.3	6.81	3.65
P(SiOMI/ClSt)	59.1	6.61	3.83	58.5	6.54	3.77

표 3.3 SiOMI 공중합체의 열적 특성

Polymer	Deprotected polymer	Mass loss ^a (%)		T _{dp} ^b (°C)	T _g ^c (°C)	T _{dc} ^e (°C)
		calcd	found			
P(SiOMI/St)	-	-	-	-	196	300
P(SiOMI/t-BOCSt)	P(SiOMI/HOSt)	22.5	22	192	205 ^d	320 ^d
P(SiOMI/MeSt)	-	-	-	-	191	300
P(SiOMI/AcOSt)	-	-	-	-	206	305
P(SiOMI/ClSt)	-	-	-	-	202	305

^aMeasured in wt% by TGA.

^bDeprotection temperature of the side-chain t-BOC groups measured by DSC

^cGlass transition temperature of the copolymers measured by DSC.

^dFor the deprotected copolymer P(SiOMI/HOSt) measured by DSC.

^eOnset decomposition temperature of main chain measured by TGA.

그림 3.4(곡선 a)에 P(SiOMI/St)의 TGA 곡선을 나타내었다. 실릴기는 주쇄의 분해온도까지도 안정한 것이 확인되었다. 공중합체 P(SiOMI/t-BOCSt)의 경우는 192°C에서 큰 흡열피크(그림 3.5)를 보이며 이때 22%의 질량감소가 관찰되었다(그림 3.6, 곡선 a). 측정된 질량 감소치가 t-BOC기의 탈보호에 의한 이론적인 질량감소 22.5%와 거의 일치하는 것으로부터, 192°C에서 P(SiOMI/t-BOCSt)의 t-BOC기가 탈보호되면서 *p*-하이드록시스티렌(HOST) 단위를 가진 공중합체 P(SiOMI/HOST)로 전환됨을 알 수 있다. 첫 번째 DSC run에서 P(SiOMI/t-BOCSt) 시료를 250°C까지 측정하고 실온으로 냉각한 다음 두 번째 run을 수행한 결과 탈보호된 공중합체 P(SiOMI/HOST)는 206°C에서 T_g 를 나타내며 320°C에서 분해가 시작되었다(그림 3.5).

3-3 P(SiOMI/XSt)의 산촉매 탈보호 반응 특성

공중합체 P(SiOMI/St)에 광산발생제 triphenylsulfonium hexafluoroantimonate (THSHFA)가 공중합체에 대하여 5wt% 첨가된 박막을 제조하여 원자외선($60\text{mJ}/\text{cm}^2$)을 조사한 다음 얻은 TGA 곡선을 그림 3.4(곡선 b)에 나타내었다. P(SiOMI/St)의 실릴기는 300°C 부근까지 안정하지만(곡선 a) 산 존재하에서는 그 분해온도가 매우 낮아져 실온 부근에서도 분해가 시작됨을 알 수 있다. t-BOC기를 가진 공중합체 P(SiOMI/t-BOCSt)에 있어서도 THSHFA 존재하에서 노광된 시료는 탈보호 온도가 현저히 낮아지는 것이 관찰되었다(그림 3.6). Scheme 3.3에 나타낸 것처럼 P(SiOMI/t-BOCSt)은 산촉매 탈보호 반응에 의해 높은 극성을 갖는 공중합체 P(HOMI/HOST)로 전환된다. 공중합체 P(SiOMI/MeSt)와 P(SiOMI/t-BOCSt)의 산촉매 탈보호 전후의 적외선 흡수 스펙트럼을

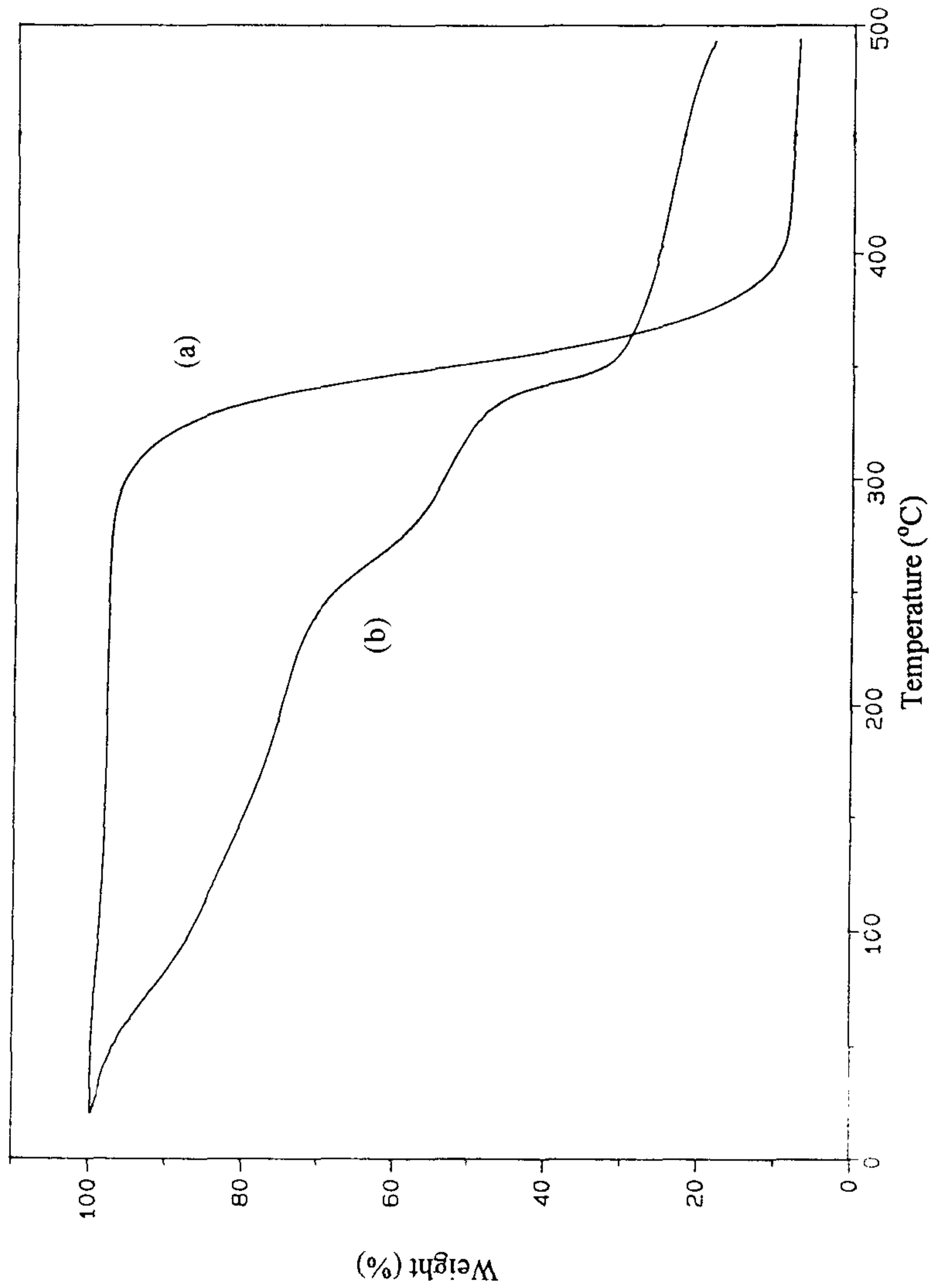


그림 3.4 P(SiOMI/St)의 TGA thermograms: (a) 공중합체 자체;
 (b) 5wt%의 TPSHFA를 함유하고 필름상태에서 원자외선에
 노광(60mJ/cm²)된 공중합체

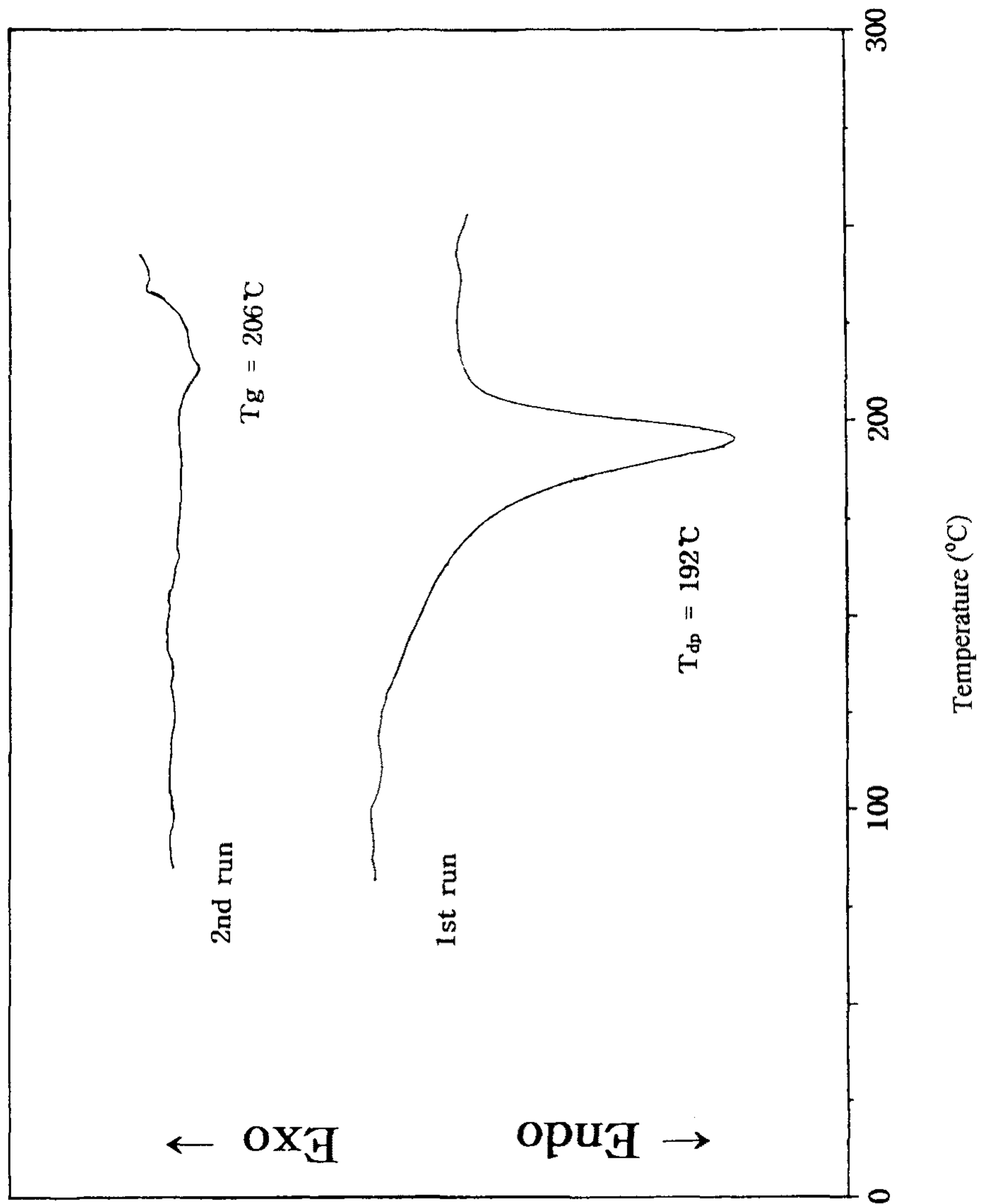


그림 3.5 공중합체 P(SiOMI/t-BOCSt)의 DSC thermograms.

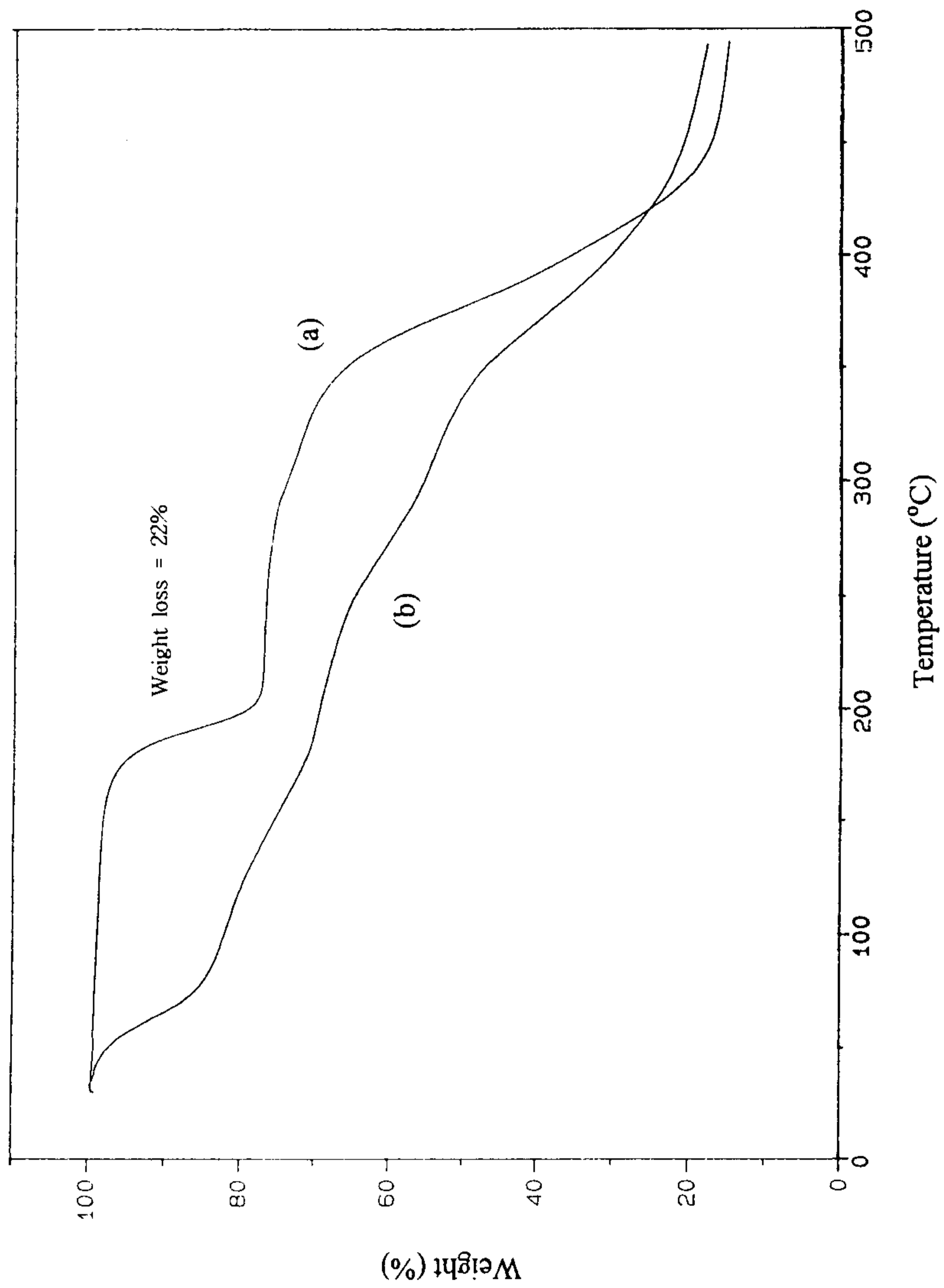
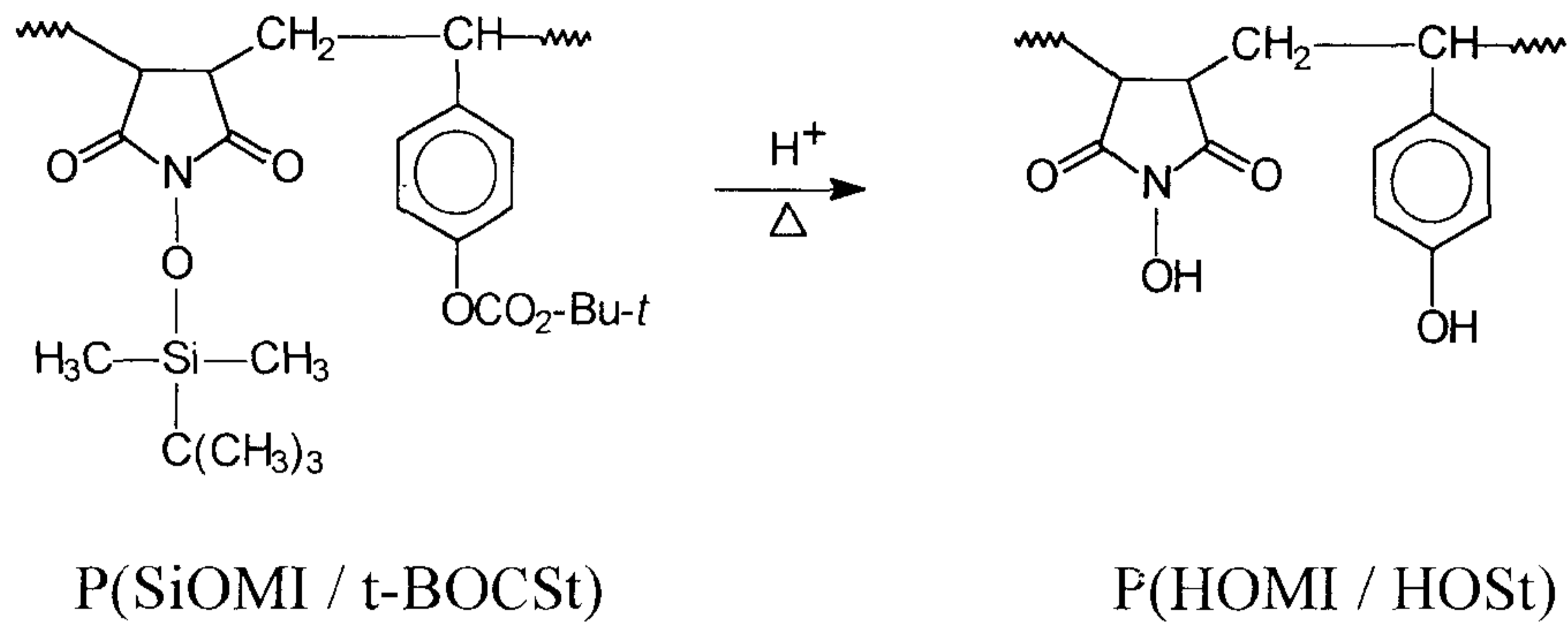


그림 3.6 P(SiOMI/t-BOCSt)의 TGA thermograms: (a) 공중합체 자체; (b) 5wt%의 TPSHFA를 함유하고 필름상태에서 원자외선에 노광($60\text{mJ}/\text{cm}^2$)된 공중합체.



Scheme 3.3 P(SiOMI/t-BOCSt)의 탈보호 반응

그림 3.7 및 3.8에 나타내었다.

공중합체 P(SiOMI/XSt)는 양호한 박막 형성능을 보이며, $1\mu\text{m}$ 두께 박막의 흡수도(optical density; OD)가 248nm에서 0.13-0.15로 측정되었다. 공중합체에 대해 5wt%의 TPSHFA를 첨가하면 OD값이 약 0.30정도로 증가한다. P(SiOMI/XSt)의 OD값을 표 3.4에 정리하였다. P(SiOMI/XSt)의 OD값은 노광 및 노광후 가열(post-exposure bake; PEB) 공정에서 증가하게 되는데, 그림 3.9 및 3.10에는 각각 P(SiOMI/St)와 P(SiOMI/t-BOCSt)의 UV 흡수 스펙트럼의 변화를 나타내었다.

공중합체 P(SiOMI/XSt)는 아세톤, 클로로포름, 사이클로헥사논, THF 등의 일반 유기용매에 용해되지만 1N NaOH 수용액이나 2.38wt% TMAH 수용액에는 용해되지 않는다(표 3.5). 그러나 P(SiOMI/XSt)에 5wt%의 TPSHFA를 첨가하여 제조한 박막에 원자외선($40\text{mJ}/\text{cm}^2$)을 조사한 후 90°C 에서 2분간 PEB하면 일반 유기용매에는 불용성으로 변하고 알칼리 수용액에 용해되게 된다. 이러한 용해도 변화는 공중합체의 SiOMI 단위가 노광 및 PEB 공정에서 탈보호되면서 HOMI 단위로 전환될 때의 현저한 극성변화에 기인한다.

P(SiOMI/t-BOCSt)에 5wt%의 TPSHFA를 첨가하여 박막을 제조하고

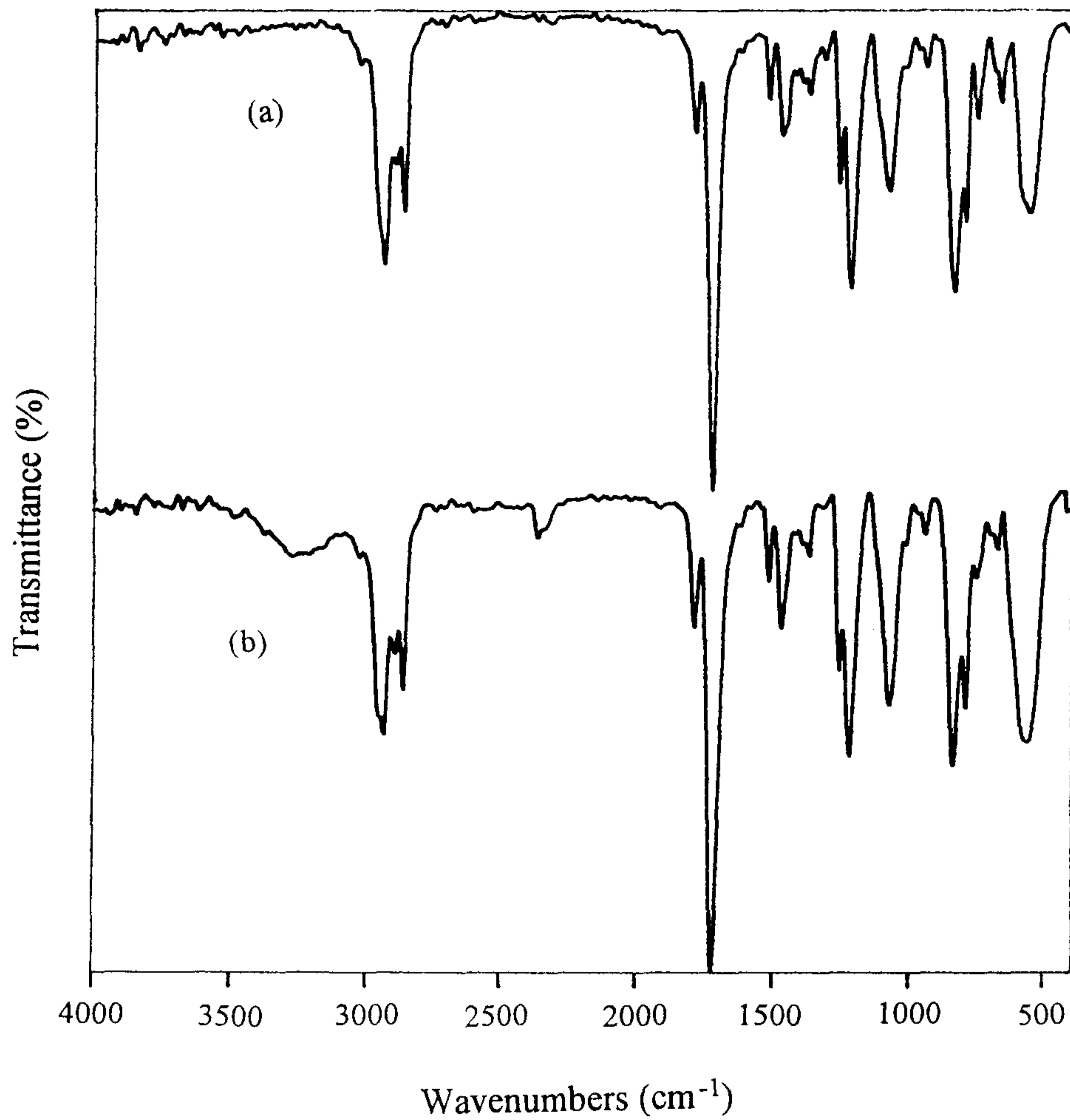


그림 3.7 5wt%의 TPSHFA를 함유한 P(SiOMI/MeSt)의 적외선 흡수 스펙트라: (a) 노광전; (b) 노광(60mJ/cm²) 및 PEB(100°C/2분)후.

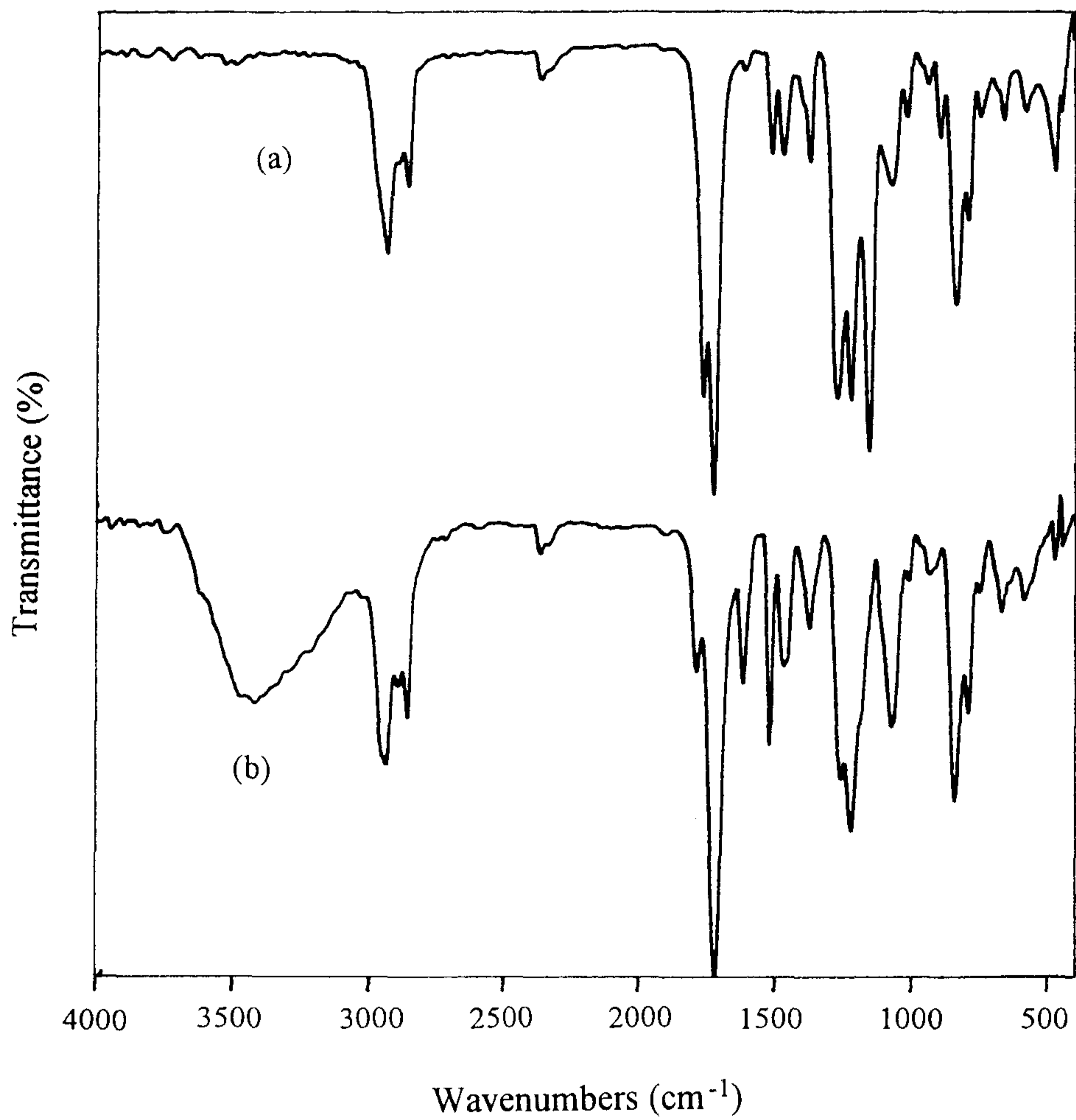


그림 3.8 5wt%의 TPSHFA를 함유한 P(SiOMI/t-BOCSt)의 적외선 흡수 스펙트라: (a) 노광전; (b) 노광(60mJ/cm²) 및 PEB(100°C/2분)후

표 3.4 SiOMI 공중합체의 광학 밀도(optical density)

Polymer	Absorbance (μm^{-1}) ^a			
	polymer	polymer/OS ^b	after exposure ^c	after PEB ^d
P(SiOMI/St)	0.14	0.29	0.34	0.37
P(SiOMI/t-BOCSt)	0.15	0.30	0.35	0.46
P(SiOMI/MeSt)	0.14	0.29	0.32	0.37
P(SiOMI/AcOSt)	0.14	0.30	0.32	0.38
P(SiOMI/ClSt)	0.13	0.30	0.33	0.35

^aMeasured for 1- μm thick films.

^bCopolymers containing 5wt% of onium salt (TPSHFA).

^cFor resist films exposed to 250-nm DUV with 60 mJ/cm².

^dFor resist films after PEB at 90°C for 2min.

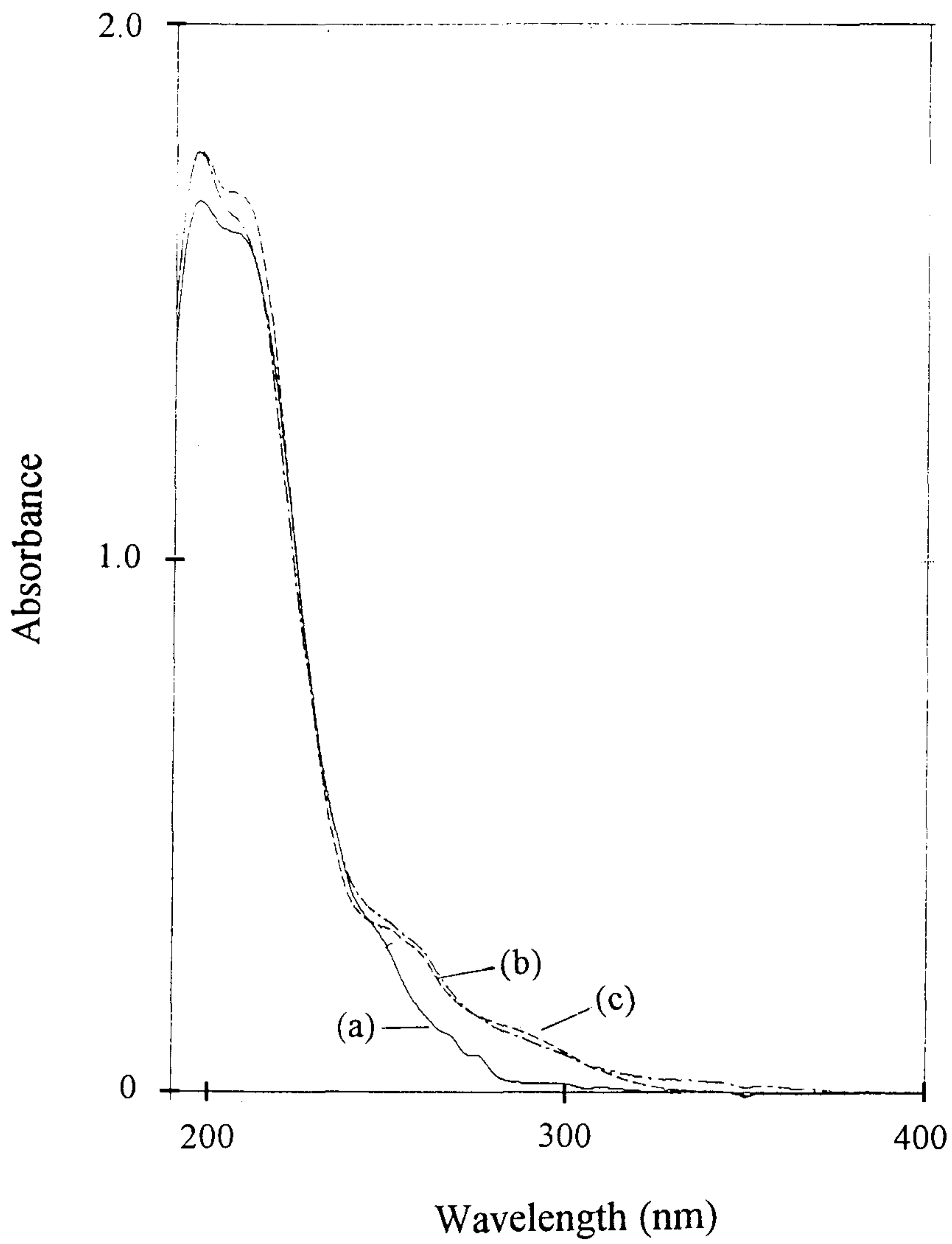


그림 3.9 5wt%의 TPSHFA를 함유한 P(SiOMI/St) 박막의 자외선 흡수 스펙트라: (a) 노광전; (b) 노광(60mJ/cm²)후; (c) PEB(100°C/2분)후.

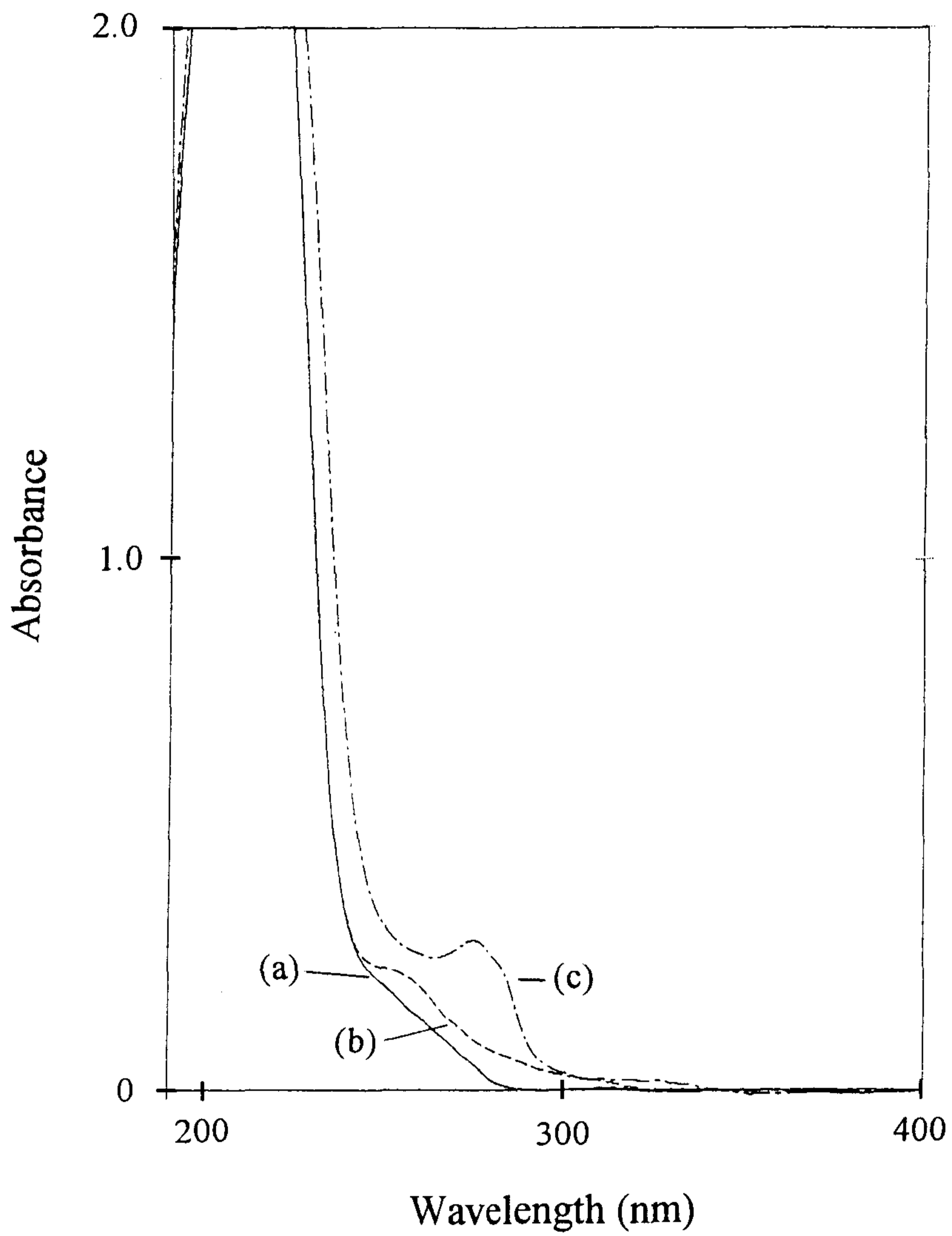


그림 3.10 5wt%의 TPSHFA를 함유한 P(SiOMI/t-BOCSt) 박막의 자외선 흡수 스펙트라: (a) 노광전; (b) 노광(60mJ/cm²)후; (c) PEB(100°C/2분)후.

표 3.5 P(SiOMI/XSt)의 탈보호 전후의 용해도 변화^a

Solvent	P(SiOMI/XSt)	P(HOMI/HOSt)	P(HOMI/MeSt)	P(HOMI/AcOSt)
Acetone	++	-	-	-
Chloroform	+	-	-	-
Hexane	-	-	-	-
Toluene	+	-	-	-
Chlorobenzene	+	sw	sw	-
Anisole	+	-	-	-
Cyclohexanone	++	-	-	sw
Methyl isobutyl ketone	+	-	-	-
2-Ethoxyethyl acetate	+	-	-	-
N,N'-dimethylformamide	+	+	+	+
Tetrahydrofuran	++	sw	sw	sw
Dioxane	++	+	+	+
Methanol	-	-	-	-
1.0N NaOH (aq)	-	++	++	++
2.38 wt% TMAH ^b (aq)	-	++	++	++

^a ++, very soluble ; +, soluble ; -, insoluble ; sw, swelling.

P(HOMI/HOSt), P(HOMI/MeSt) and P(HOMI/AcOSt) obtained from P(SiOMI/t-BOCSt), and P(SiOMI/MeSt), and P(SiOMI/AcOSt), respectively, by 250-nm DUV exposure (40 mJ/cm²) followed by PEB at 90 °C for 2 min.

^b Tetramethylammonium hydroxide

250nm의 원자외선을 노광량을 변화시키면서 조사한 다음 70℃에서 2분간 PEB하고 2.38wt% TMAH 수용액으로 현상하여 감도곡선을 얻었다(그림 3.11). 감도는 약 8mJ/cm²로 측정되었고 콘트라스트(γ)는 5.6으로 높은 값을 나타냈다.

3-4 미세화상 형성 실험

상기한 바와 같이 P(SiOMI/t-BOCSt) 고분자는 높은 열안정성, 산촉매 탈보호 반응에 의한 현저한 용해도 변화, 낮은 광흡수율 등 레지스트 재료에 요구되는 제반 특성을 가지고 있다. P(SiOMI/t-BOCSt)의 레지스트 재료로서의 응용 가능성을 다음과 같은 예비적 화상형성 실험으로 조사하였다. 공중합체(10wt%)의 사이클로헥산온 용액에 공중합체에 대하여 5wt%의 TPSHFA를 가하여 용해시키고 여과하여 레지스트 용액을 제조하였다. 실리콘 웨이퍼에 도포하고 가열건조하여 약 0.8 μ m 두께의 박막을 제조하였다. 250nm의 원자외선(20mJ/cm²)을 조사하고 70℃에서 90초간 PEB하였다. TMAH 수용액으로 현상하여 그림 3.12과 같은 미세화상을 얻었다.

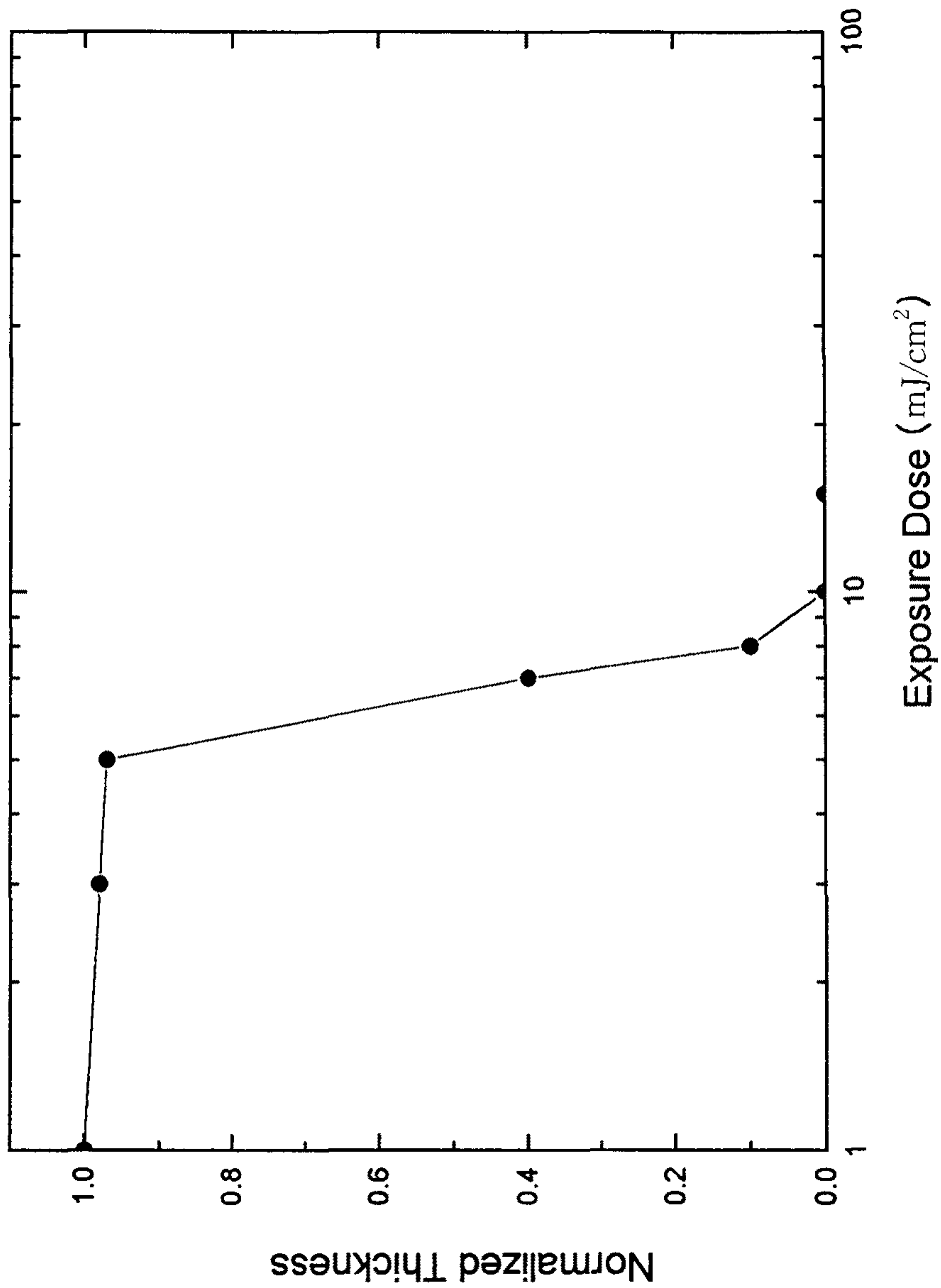


그림 3.11 5wt% TPSHFA를 함유한 P(SiOMI/t-BOCSt)의 250nm 원자외선 노광에 대한 감도 곡선.

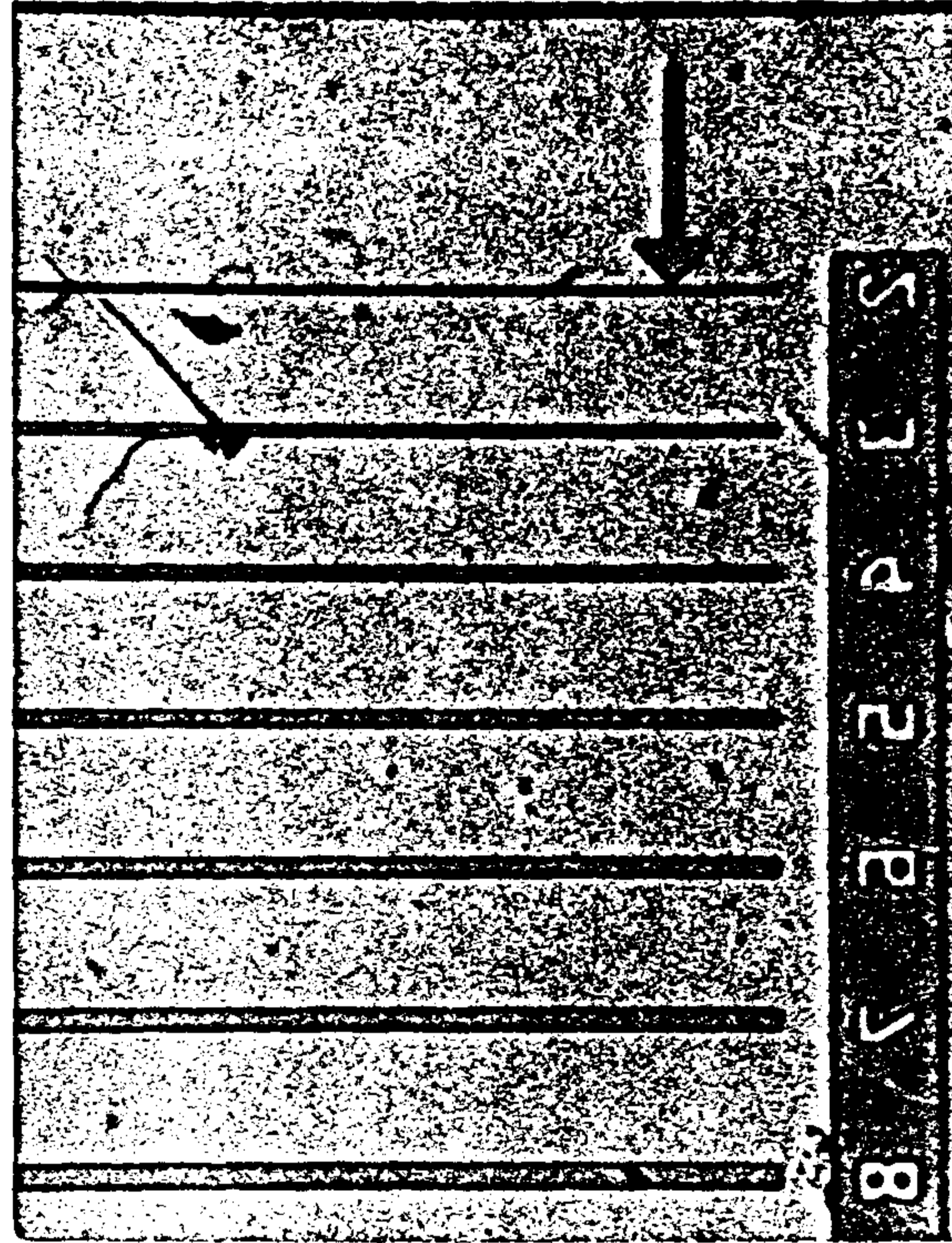


그림 3.12 P(SiOMI/t-BOCSt)로부터 얻은 포지티브형 미세화상

제 4 장 결 론

실리콘 함유 말레이미드 고분자로서 SiOMI와 스티렌계 단량체를 라디칼 공중합시켜 90% 이상의 높은 수율로 P(SiOMI/XSt)을 합성하였다. P(SiOMI/XSt)는 유리전이(glass transition)가 약 190°C에서, 열분해가 300°C 이상에서 관찰되어 높은 열안정성을 갖는 것이 확인되었다. 실릴기는 300°C까지도 안정하지만 산 존재하에서는 용이하게 탈보호되어 100°C 이하에서도 분해되는 것이 관찰되었다. 실릴기의 탈보호에 의한 극성변화로 유기용매 또는 알칼리 수용액에의 용해도가 현저하게 변화하였다. 공중합체 P(SiOMI/t-BOCSt)의 경우 광산발생제를 혼합한 박막을 제조하여 원자외선 노광, PEB, 현상의 공정을 수행하여 미세화상을 얻을 수 있었다.

P(SiOMI/XSt) 고분자는 높은 열안정성, 산촉매 탈보호 반응에 의한 현저한 용해도 변화, 원자외선 영역에서의 낮은 광흡수율, 원자외선에 대한 높은 감도 및 콘트라스트 등 레지스트 재료에 요구되는 특성을 갖추고 있으며, 예비적인 미세화상 형성 실험에서 포지티브의 화상이 얻어졌기 때문에 레지스트 고분자 재료로서의 응용 가능성이 높다고 할 수 있다. 아울러 실리콘 함유 레지스트 재료로서 높은 건식 에칭 내성이 기대되며, 이에 대한 추가적인 실험이 요구된다.

참고문헌

1. K.-D. Ahn, Y.-H. Lee, and D.-I. Koo, *Polymer*, **33**, 4851 (1992).
2. K.-D. Ahn, D.-I. Koo, and S.-J. Kim, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **4**, 433 (1991).
3. C. E. Osuch, K. Brahim, F. R. Hopf, M. J. McFarland, A. Mooring, and J. Wu, *Proc. SPIE*, **631**, 68 (1986).
4. S. Chatterjee, S. Jain, P. H. Lu, D. N. Khanna, R. E. Potvin, J. A. McCaulley, and J. Rafalko, *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 1571 (1992).
5. M. Sebald, J. Berthold, M. Beyer, R. Leuschner, Ch. Nolscher, U. Scheler, R. Sezi, H. Ahne, and S. Birkle, *Proc. SPIE*, **1466**, 227 (1991).
6. W. Brunsvold, W. Conley, D. Crockatt, and N. Iwamoto, *Proc. SPIE*, **1086**, 357 (1989).
7. S. R. Turner, K.-D. Ahn, and C. G. Willson, In "Polymers for High Technology - Electronics and Photonics," M. J. Bowden and S. R. Turner, Eds., ACS Symposium Series 346, American Chemical Soc., Washington, DC, 1987, p200.
8. K.-D. Ahn, D.-I. Koo, and C. G. Willson, *Polymer*, **36**, 2621 (1995).
9. K.-D. Ahn and D.-I. Koo, In "Polymers for Microelectronics - Resists and Dielectrics," L. F. Thompson, C. G. Willson, and S. Tagawa, Eds., ACS Symposium Series 537, American Chemical Soc., Washington, DC, 1994, p124.
10. U. Schaedeli, N. Munzel, H. Holzwarth, S. G. Slater, and O. Nalamasu, *Proc. SPIE*, **2195**, 98 (1994).
11. E. Reichmanis, G. Smolinsky, and Jr. C. W. Willins, *Solid State*

Technology, (August, 1985), 130.

12. A. Matsumoto, Y. Oki, and T. Otsu, *Polym. J.*, **24**, 679 (1992).
13. M. Akiyama, K. Shimizu, S. Aiba, and F. Banba, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 2122 (1980).
14. S. R. Turner, C. C. Anderson, and K. M. Kolterman, *J. Polym. Sci. Part C: Polym. Lett.*, **27**, 253 (1989).

제 17 부

합성 친수성 생분해성 고분자 재료의 개발

Part 17

Development of
Biodegradable Hydrophilic Polymers

책임자 : 김 수 현

여 백

목 차

제1장 서론	577
제2장 실험	580
2-1. 재료 및 시약	580
2-2. Polysuccinimide의 합성	580
2-3. 하이드로젤의 제조	581
2-4. 특성 분석	582
제3장 결과 및 토론	583
3-1. Polysuccinimide 합성	583
3-2. 하이드로젤의 제조 및 물성	592
제4장 결론	598
참고 문헌	600

여 백

1 장 서 론

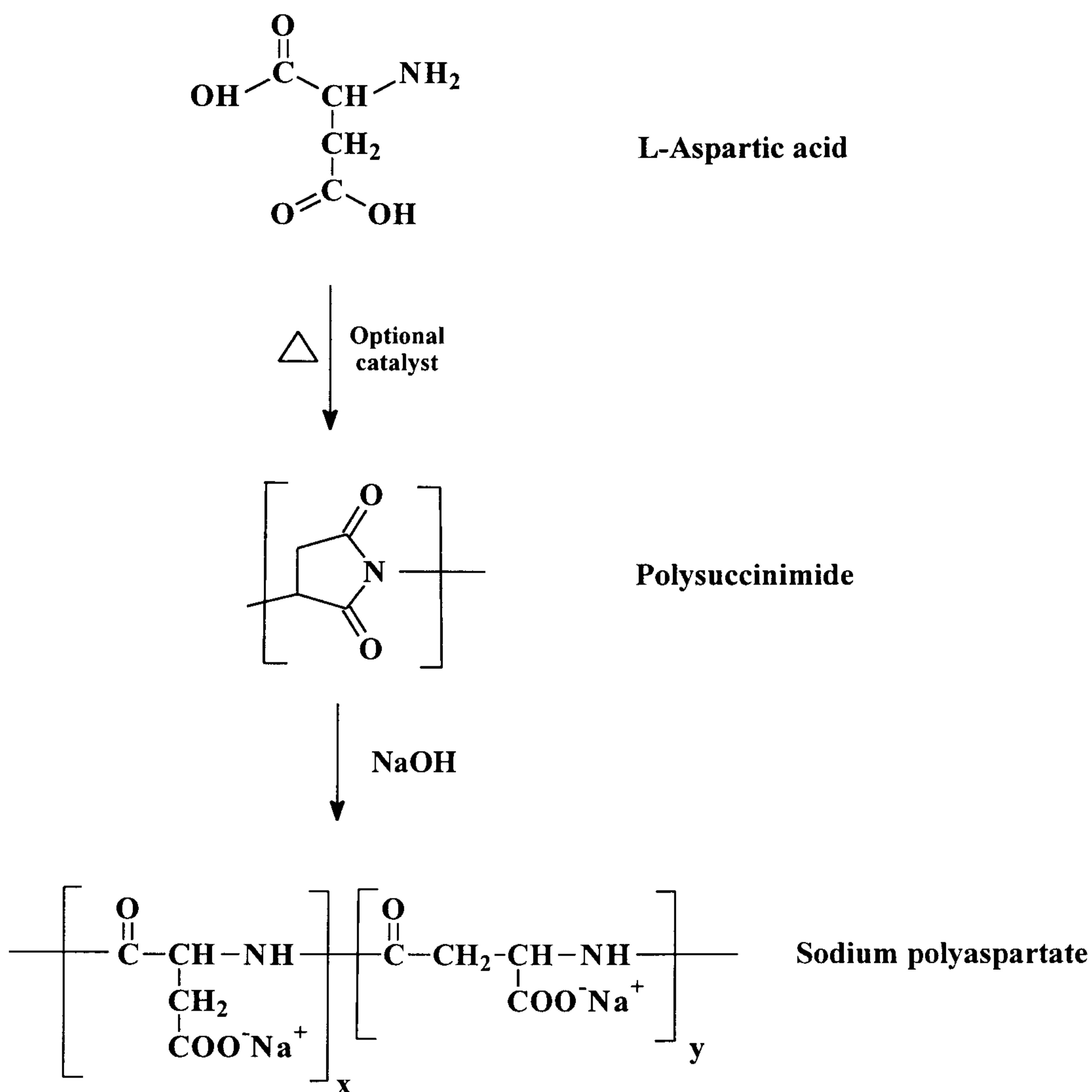
Aspartic acid는 백합과 식물인 아스파라기스(*Asparagus officinalis*)의 액즙에서 최초로 분리되었고 식물계에 널리 존재하는데 어린 사탕수수, 사탕무, 당밀, 특히 싹이 튼 콩류에서 많이 얻어지는 것으로 알려져 있다. 공업적으로는 fumaric acid에 암모니아를 첨가하여 L-aspartic acid를 생성하는 가역반응을 촉매하는 효소인 aspartate ammonia-lyase를 이용하여 합성한다. Aspartic acid는 L-form과 D-form중 일반적으로 L-form으로 존재하며 융점이 270~271℃이다. 아미노산 호모폴리머와 이들의 유도체들은 오랫동안 매우 흥미로운 화학 특성을 나타내는 것으로 알려져 왔다. 단백질과 같은 폴리아미노산에서 발견되는 아미드 결합은 적용 분야가 다양하고 완전히 생분해성 고분자의 특성을 나타내는 것으로 알려져 있다.¹

폴리아스팔트산은 아스팔트산을 축중합하여 제조하거나 fumaric acid, maleic acid 또는 malic acid의 ammonium 염을 열축중합하여 polysuccinimide(PSI)를 합성하고 이어서 가수분해를 거쳐 제조할 수 있다.²⁻⁵ 그러나 후자의 경우는 부반응이 많고 분자량 조절이 어려운 단점이 있다. 한편 아미노산의 하나인 아스팔트산을 잘 알려진 N-carboxyanhydride(NCA)법을 통해 분자량 조절이 가능하며 고분자량의 고분자를 합성할 수 있으나 여러 복잡한 반응 단계를 거쳐야 하기 때문에 그 제조가 어렵다. 그러나 최근 아스팔트산의 열축중합에 의한 고분자량의 제조 공정이 개발되어 관련 소재의 개발이 더욱 주목을 받게 되었다.⁶

L-Aspartic acid를 감압하에서 가열하여 축합 반응 동안 두 당량의 물이 빠져 나오면서 형성된 중합체를 polysuccinimide(PSI) 혹은 anhydropolyaspartic acid라고 한다. L-aspartic acid의 열축중합에 의한 polysuccinimide의 합성과 가수분해를 통한 polyaspartate의 형성 반응을 Scheme 1에 나타내었다.

Polysuccinimide의 가수분해를 통해 얻어지는 polyaspartate는 β -carboxyl groups 으로부터 형성된 아미드 결합(70%)과 α -carboxyl groups 으로부터 형성된 아미드 결합(30%)의 공중합체이다.

Polyaspartate를 얻기 전에 먼저 고려되어야 할 것이 높은 분자량의 polysuccinimide을 얻는 것이다. 그래서 L-aspartic acid에서 polysuccinimide로 반응이 진행하면서 나오는 물을 효과적으로 제거하기 위해 감압과 적절한 촉매를 사용하게 된다. 촉매로는 phosphoric acid, polyphosphoric acid, phosphorous pentoxide등이 사용되며 이러한 촉매를 사용하지 않을 경우 촉매를 쓸 경우에 비해 훨씬 낮은 중합도를 나타낸다. 또한 이러한 촉매와 L-aspartic acid와의 사용 비율에 따라 얻어진 polysuccinimide의 분자량에 차이를 많이 보인다.



Scheme 1. Synthetic route to sodium polyaspartate by thermal polymerization of L-aspartic acid.

제 2 장 실험

2-1. 재료 및 시약

1. L-aspartic acid [$\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$] 98+%, Aldrich Chem. Co., Inc.
2. Phosphoric acid [H_3PO_4] 85wt. % solution in water, Aldrich Chem. Co., Inc.
3. Phosphorous pentoxide [P_2O_5] 98+%, Aldrich Chem. Co., Inc.
4. Polyphosphoric acid, Aldrich Chem. Co., Inc.
5. Ethylenediamine [$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$] 99%, Aldrich Chem. Co., Inc.
6. Hexamethylenediamine [$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$] 98%, Aldrich Chem. Co., Inc.

2-2. Polysuccinimide의 합성

L-aspartic acid와 축매이면서 solvent 역할을 하는 phosphoric acid를 기계적 교반기가 장치된 250ml, 3구 둥근 플라스크에 넣고 두 물질이 균일하게 섞이게 한 후 200°C로 예열된 oil bath에 잠기게 한 뒤, 플라스크 안의 반응상태를 관찰하면서 진공 펌프를 사용하여 750~7mmHg 까지 서서히 감압시키면서 반응을 진행시켰다. 반응을 시작한지 4시간 후 플라스크 안의 생성물, 즉 polysuccinimide는 약간 갈색을 나타내고, 딱딱한 형태로써 플라스크 안쪽과 교반기에 단단하게 붙어있는 양상을 나타낸다. 이렇게 얻은 polysuccinimide는 약 200ml의 DMF를 주입하여 녹인 후 물에 침전시켰다. 침전물을 필터를 이용하여 거른 후 filtrate가 중성이 될 때까지 증류수로써 여러 번 씻어서 DMF와 폴리머에 남아 있을 수 있는 phosphoric acid를 완전히 제거한다. 이렇게 하여 얻은 polysuccinimide는 110°C의 진공오븐에서 24시간 건조시켰다. 이상과 같은 방법으로 phosphoric acid 외에 축

때로써 polyphosphoric acid와 phosphorus pentoxide를 사용한 실험을 각각 수행하였다. 또한 세가지 촉매 중에서 가장 높은 점도의 polysuccinimide를 얻을 수 있었던 phosphoric acid 촉매의 양을 L-aspartic acid에 대해 변화시켜가면서 실험을 하여 polysuccinimide의 분자량 변화를 관찰하였다.

2-3. 하이드로젤의 제조

본 실험에서 얻은 polysuccinimide을 이용한 하이드로젤은 물과 solvent상의 두가지 방법으로 제조하였다.

먼저 물상에서의 제조 방법은 다음과 같다. polysuccinimide(3g)를 물(30g)에 현탁시키고 여기에 가교제인 hexamethylenediamine(0.54g, 15mol% PSI)을 2ml의 물에 녹인 것을 가하고 기계적 교반기로써 강하게 교반시켰다. 이렇게 한 후 2N-NaOH 수용액을 가하여 더 이상의 pH 감소가 없고 pH 9~11가 유지될 때까지 pH미터로써 측정하면서 2N-NaOH 수용액 가한다. 반응은 상온에서 진행시켰고, 20시간동안 교반을 계속하였다. 이후 반응물을 isopropyl alcohol에 침전시키고 거른 후 80°C의 진공 오븐에서 24시간 이상 건조시켰다. 이와 같은 조작으로 가교제인 hexamethylenediamine의 비율을 다르게 하여 실험을 하였다.

하이드로젤 제조를 solvent로써 DMF를 사용할 때의 실험 방법은 다음과 같다. polysuccinimide를 DMF에 녹인 용액에 가교제인 hexamethylenediamine을 DMF에 녹인 용액을 가하여 교반시킨 후 에탄올에 침전시켰다. 침전물을 거른 후 에탄올로 여러번 세척한 후 80°C의 진공 오븐에서 24시간 동안 건조시켰다. 이렇게 하여 얻은 가교된 폴리머를 분쇄하여 물에 현탁시키고 2N-NaOH 수용액을 가하여 pH 9~11로 유지하여 가수 분해가 되도록 하였다. 이상에서 얻은 하이드로젤을 에탄올에 침전시키고 거른 후 80°C의 진공 오븐에서 24시간 동안 건조시켰다. 역시 가교제의 함량을 변화시켜가면서 solvent상에서의 하이드로젤 제조 실험을 계속하였다.

2-4. 특성 분석

^1H -NMR spectra와 ^{13}C -NMR spectra는 DMSO- d_6 를 용매로 하여 600MHz Varian UNITYplus-600 핵자기 공명 분광기(NMR)를, Infrared spectra는 MATTSON 1000 FT-IR Spectrometer를 사용하여 시료의 구조 분석을, ERKIN ELMER Thermogravimetric Analyzer TGA7로써 열분석을 하였다.

Polysuccinimide의 점도는 SCHOTT-GERÄTE 사의 자동 점도 측정 장치를 사용하여 Ubbelohde 점도계로 부터 중합물의 용액 점도를 측정하였다. 용액의 농도는 0.5g/dL로 만들어 25°C로 조절된 항온조내에서 점도를 측정하였다.

건조된 폴리머의 흡수성 측정은 간단히 Tea-bag method를 이용하여 측정하였다. 건조된 폴리머 0.1g을 티백에 넣고 증류수에 일정 시간 동안 잠기게 한 후 1분간 물을 빼고 그 무게를 측정하였다. 폴리머를 넣지 않은 티백을 기준으로 하여 폴리머 무게에 대한 흡수한 물의 무게 비율로써 흡수성을 측정하였다.

흡수성은 다음 수식으로 나타내었다.

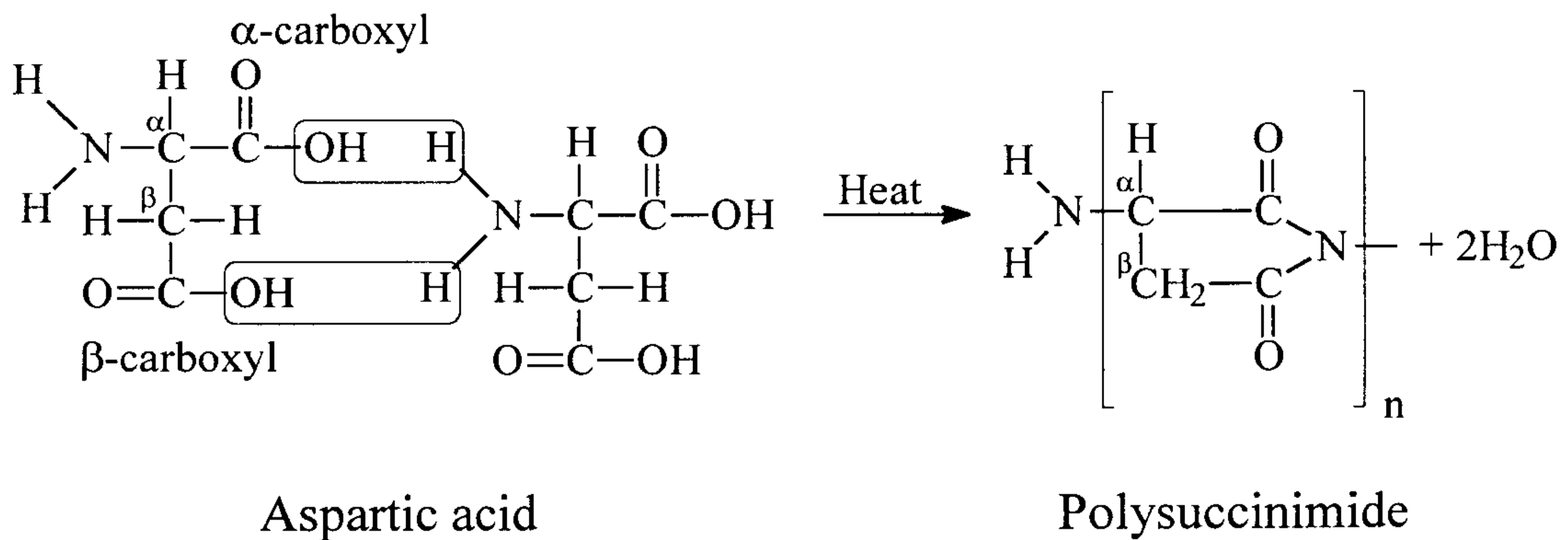
Absorption(=hydration or swelling index)

$$= \frac{(\text{wet weight} - \text{dry weight})}{(\text{dry weight})}$$

제 3 장 결과 및 토론

3-1. Polysuccinimide 합성

Polysuccinimide를 모노머인 L-aspartic acid의 열축중합 방법으로 얻는데 있어서 촉매를 쓰지 않는 경우는 매우 높은 온도가 요구되고 얻은 폴리머도 분자량이 높지 못하다. 그러므로 촉매의 사용과 함께 중합시에 나오는 물의 효과적인 제거를 위한 감압이 요구되게 된다. L-aspartic acid의 축합 반응을 통한 polysuccinimide의 반응 scheme을 아래에 나타내었다.



Scheme 2. Thermal polycondensation of aspartic acid to polysuccinimide.

본 실험에서는 phosphoric acid, polyphosphoric acid, 그리고 phosphorus pentoxide의 세가지 촉매를 사용하였다. Table 1에 이들 세 가지의 촉매 종류에 따른 polysuccinimide의 합성 결과인 반응 시간에 따른 중합체의 점도, 수율, 반응 시간별 반응물의 색깔 변화 등을 나타내었다.

Phosphoric acid를 촉매로 사용했을 경우 다른 촉매에 비해 높은 점도를 갖는 폴리머를 얻을 수 있었다. Phosphoric acid를 사용할 경우 반응 전에 L-aspartic acid와의 균일한 혼합이 용이하였다. 반응 진행에 따라 반응물의 색깔 변화가 있었는데 반응 시작 후 초기에는 아주 옅은 노랑색을 띠었고, 반응이 계속 진행됨에 따라 옅은 갈색에서 갈색으로 변화하였다. 이러한 반응물의 색깔 변화를 보고 L-aspartic acid가 polysuccinimide로 전화하는 정도를 시각적으로 확인할 수 있었다.

Polyphosphoric acid를 촉매로 사용했을 경우 phosphoric acid를 사용했을 때보다 반응 전에 L-aspartic acid와의 균일한 혼합이 이루어지기 어려웠고 반응물의 중합체 점도도 phosphoric acid 일 때보다 낮게 나왔다. 반응 진행에 따른 반응물의 색깔 변화는 phosphoric acid일 경우와 같이 옅은 노랑색, 옅은 갈색, 갈색으로 변화하였다.

Phosphorus pentoxide를 촉매로 사용했을 경우에는 초기부터 반응물의 색깔이 짙은 갈색으로 변화하였고 중합물의 점도도 가장 낮았다. Figure 1은 사용한 촉매의 종류별 반응 시간에 따른 중합체 점도의 변화를 보여주는 그래프이다. 각 촉매를 사용했을 때 얻을 수 있는 중합체의 점도변화가 뚜렷이 구분되고 있음을 알 수 있다. 본 연구에서는 분자량 측정 결과를 얻지 못했으나 점도와 분자량이 나와있는 다른 문헌에서의 결과를 참고하여 보면 phosphoric acid를 촉매로 사용했을 경우 inherent viscosity(η_{inh})가 0.5dL/g일 때 분자량이 16만 정도이며 한편 polyphosphoric acid와 phosphorus pentoxide를 사용했을 때는 0.38dL/g과 0.19dL/g의 점도(η_{inh})를 나타내었고 이는 각각 11만과 5만정도의 분자량을 갖는 것

으로 추산된다.⁷

Figure 2은 이상과 같은 중합 방법에 의해 합성된 폴리머의 FT-IR spectrum이다. 1712 cm^{-1} 근처에서 나타나는 imide의 carbonyl 흡수 밴드로 부터 polysuccinimide의 구조를 확인할 수 있다.

Figure 3은 polysuccinimide의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼이다. $^1\text{H-NMR}$ 분석을 위해 5-mm NMR 튜브에 0.5ml DMSO- d_6 를 넣고 약 5mg의 Polysuccinimide 시료를 녹여 분석에 사용하였다. Methylene protons을 2.7과 3.3 ppm에서 확인할 수 있었고, 5.3 ppm에서 methine proton을 확인함으로써 polysuccinimide가 합성되었음을 알 수 있었다.

Figure 4는 polysuccinimide의 $^{13}\text{C-NMR}$ 분석 스펙트럼이다. Polysuccinimide 반복단위의 두 개의 카르보닐 carbon이 176과 177 ppm에서 각각 관찰되었고, 36과 51 ppm에서 각각 methylene과 methine carbon을 확인함으로써 polysuccinimide가 합성되었음을 확인할 수 있었다.

Figure 5은 N_2 분위기에서 분석한 polysuccinimide의 TGA 열분석 결과이다. 합성된 polysuccinimide는 열적으로 상당히 안정해서 460°C 부근에서 분해가 시작되는 것을 관찰할 수 있었다.

Catalyst	Time(hr)	η_{inh}	Final Yield	Color
Phosphoric acid	0.5	0.21	96%	Light yellow
	1	0.36		
	2	0.38		
	5	0.43		Amber
	10	0.44		
	23	0.5		
	26	0.5		
	30	0.5		
Polyphosphoric acid	0.5	0.27	80%	Light yellow
	1	0.33		
	4	0.37		Light brown
	8	0.37		
	24	0.38		Amber
	30	0.38		
Phosphorus pentoxide	1	0.16	62%	Dark brown
	2	0.17		
	4	0.18		
	6	0.18		
	23	0.19		

Table 1. Results of polysuccinimide synthesis(L-aspartic acid : Catalyst = 1 : 0.75).

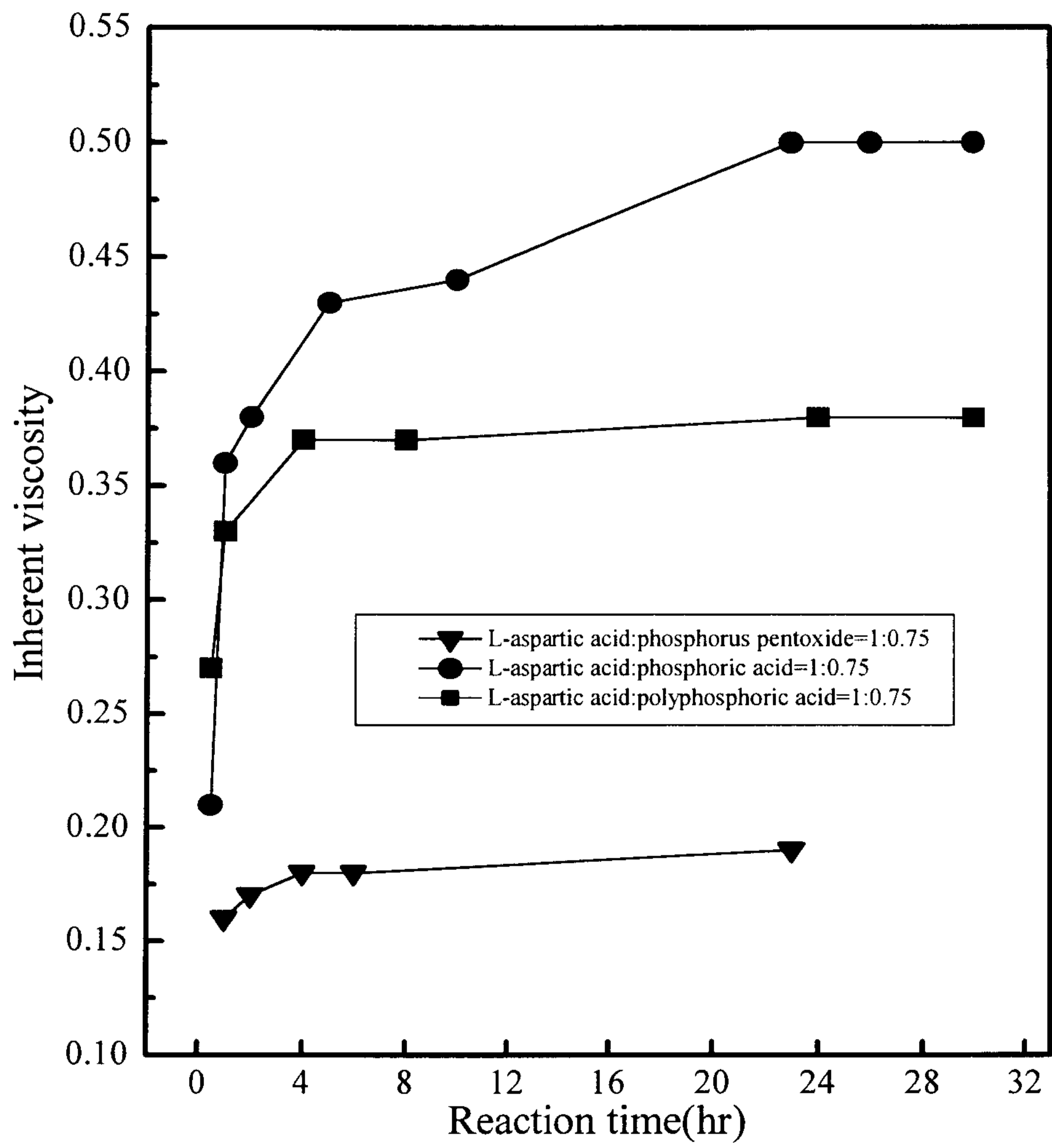


Figure 1. The increase of inherent viscosity(η_{inh}) with reaction time.

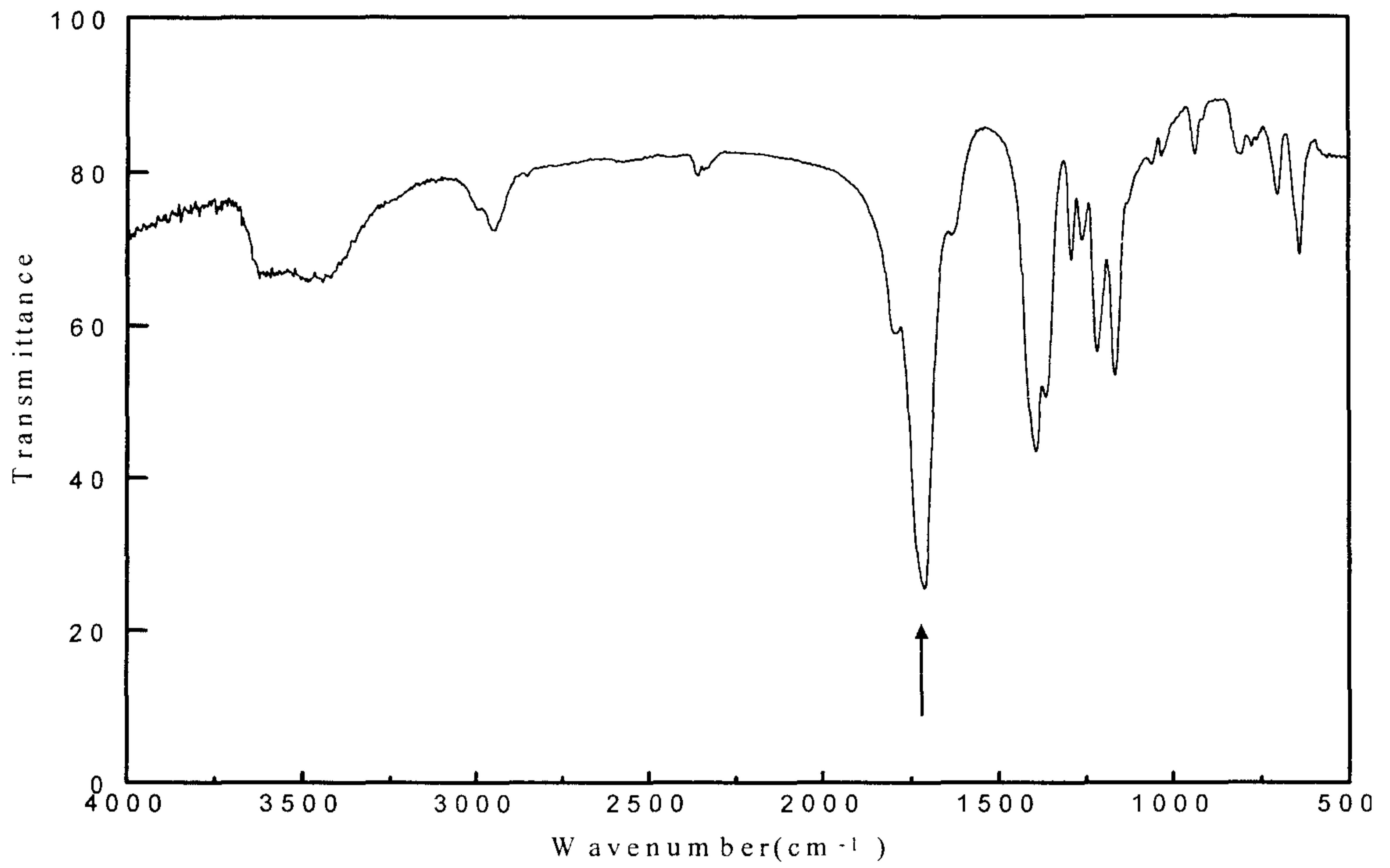


Figure 2. FT-IR spectrum of polysuccinimide.

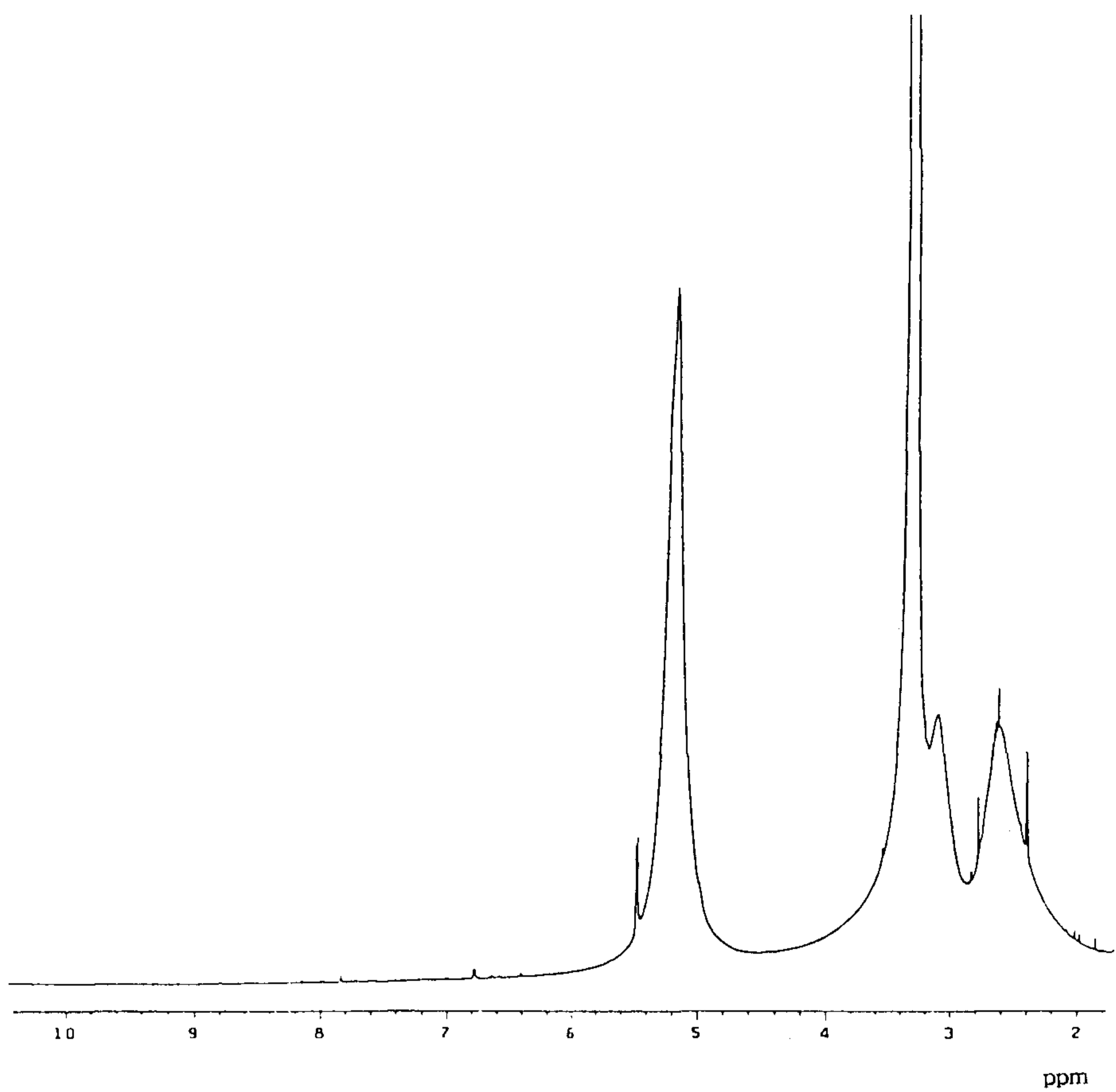


Figure 3. ^1H -NMR spectrum of polysuccinimide.

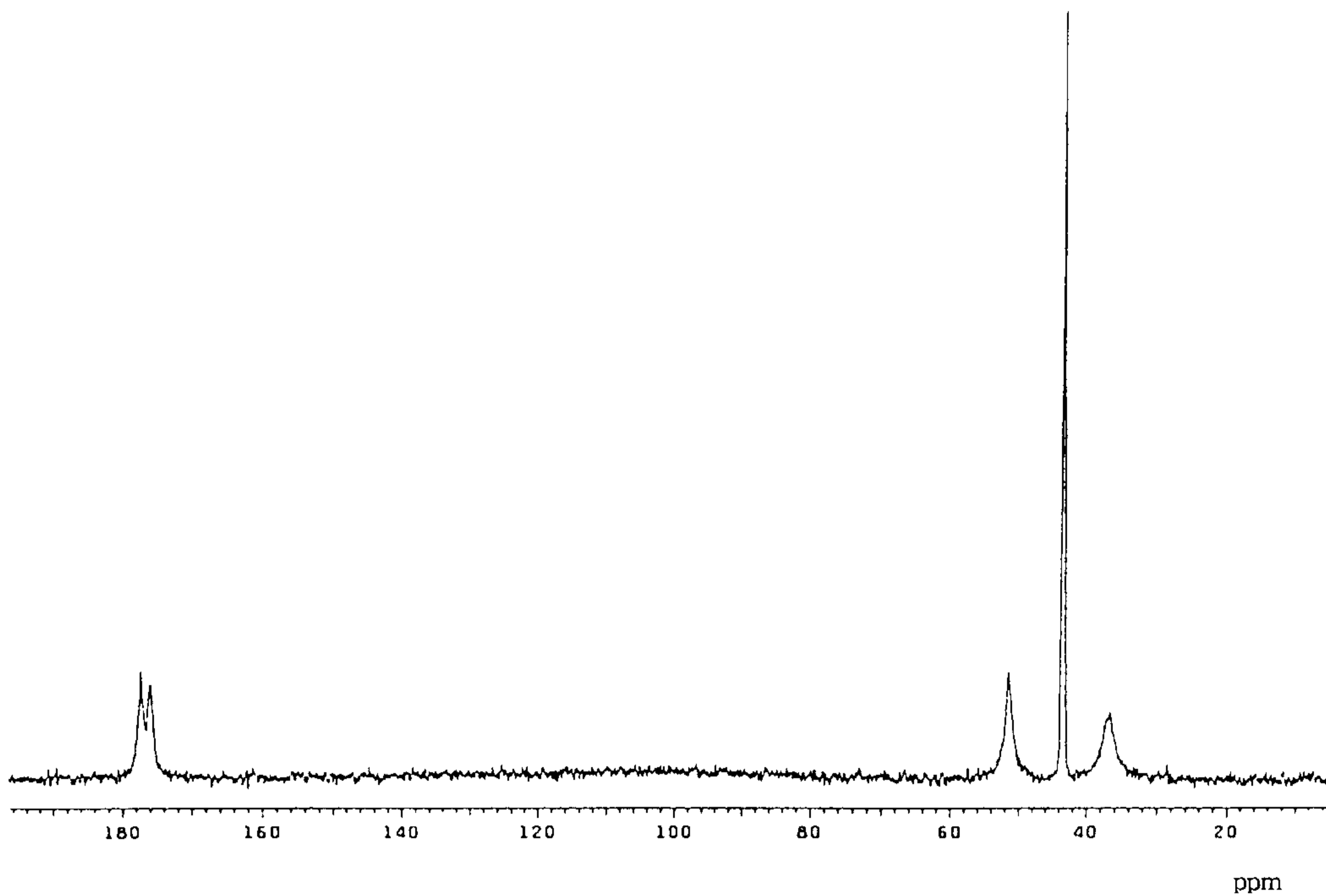


Figure 4. ^{13}C -NMR spectrum of polysuccinimide.

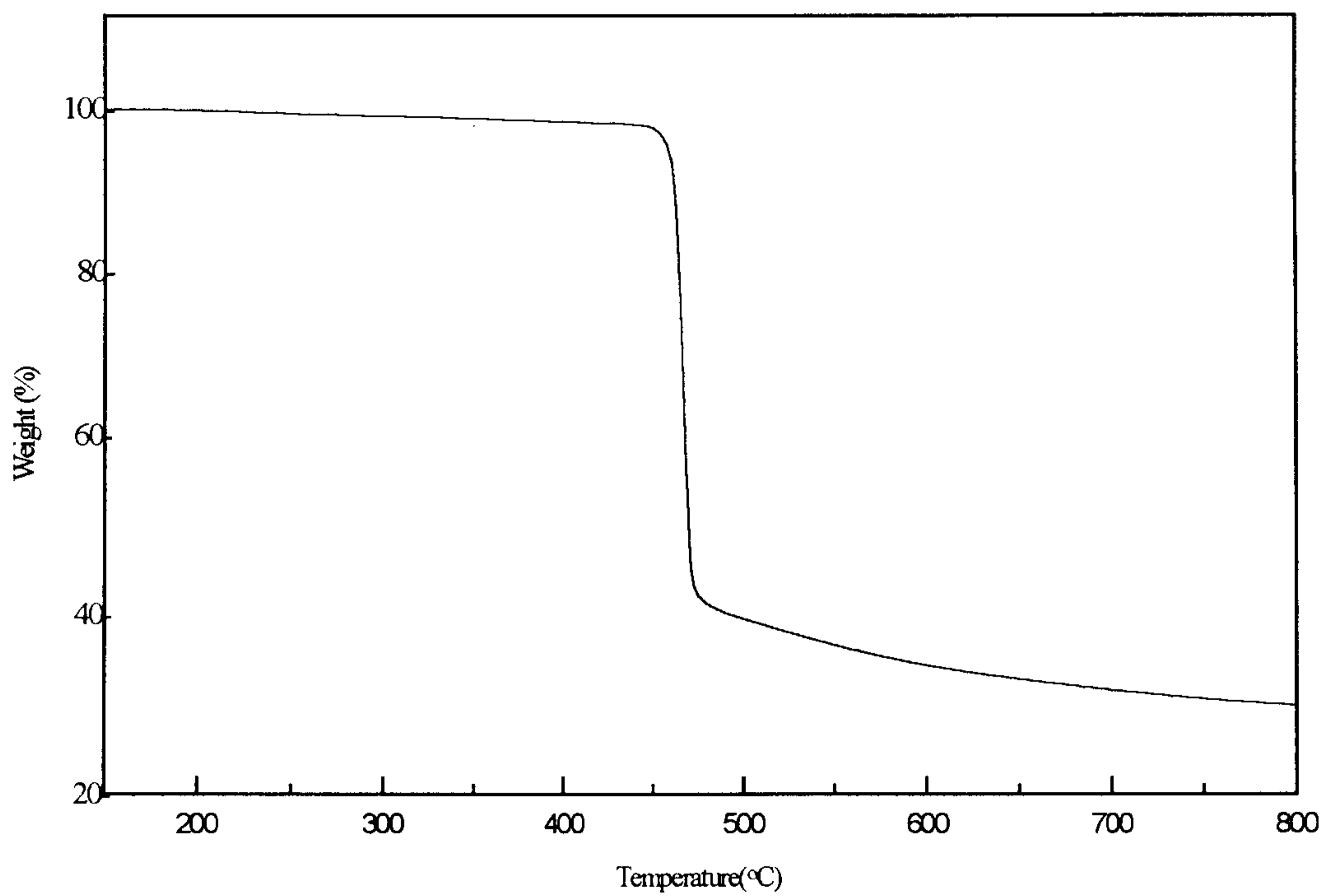


Figure 5. TGA thermogram of polysuccinimide.

3-2. 하이드로젤의 제조 및 물성

하이드로젤은 친수성 수팽윤성 고분자로써 상당량의 수분을 흡수하지만 불용성이며 화학적 또는 물리적 가교에 의해 물속에서 equilibrium volume까지 팽윤하면서 그 형태를 유지하는 고분자이다. 이러한 하이드로젤은 가교제의 종류와 가수분해에 따라서 그 물성이 달라지게 된다. 본 연구에서는 polysuccinimide로 부터 하이드로젤을 제조하는데 있어 물에서와 용매에서의 차이, 가교제의 종류, polysuccinimide에 대한 가교제의 비율이 하이드로젤의 물성에 끼치는 영향을 비교 분석하였다. 먼저 Figure 6은 하이드로젤을 제조할 때 물에서와 유기 용매에서의 차이를 비교한 것으로 가교제인 hexamethylenediamine(HMD)을 polysuccinimide에 대해 30mol% 사용하여 물에서 가교와 가수분해를 유도한 경우 (A 방법)와 DMF에서 1차로 가교시키고 이후에 가수 분해시켜서 제조한(B 방법) 하이드로젤의 흡수성 측정 결과이다. 가교제의 양을 같은 비율로 사용했을 때 A 방법으로 제조한 하이드로젤의 흡수성의 결과가 B 방법에 의한 결과보다 더 나왔다. 이러한 흡수성의 차이가 나는 이유는 A 방법에서는 polysuccinimide가 물에서 잘 suspension된 상태에서 반응을 진행시킬 수 있었던 반면에 B 방법의 경우에는 가교제로서 polysuccinimide를 가교시키고 난 이후에 가수분해를 시켰는데 polysuccinimide를 가교시킬 때 가교되는 부분이 균일하지 못하고 국부적으로 가교가 되었거나 혹은 가교시킨 고분자를 가수분해시킬 때 균일한 suspension이 어려웠던 점이 영향을 끼쳤던 것으로 생각된다. Figure 7은 HMD과 ethylenediamine(ED)을 가교제로 사용하여 물에서 가교와 가수분해를 유도하여 하이드로젤을 제조했을 경우의 흡수성 측정 결과인데 ED보다는 HMD일 때가 흡수성이 높았다. 두 가교제의 사슬 길이가 큰 차이가 나는 것은 아니지만 좀더 사슬의 길이가 긴 HMD을 가교제로 사용했을 때가 흡수성이 더 나왔다. 이러한 차이는 폴리머 사슬간의 가교를 시키는 가교제의 길이가 짧을 경우는 폴리머 사슬과 사슬사이의 거리가 좁아지게 되고 결과적으로 폴리머 사슬이 밀착하게 되어 물의

침투가 어렵게 되어 흡수성이 떨어지는 것으로 사료된다. 반면에 가교제의 길이가 긴 경우는 폴리머 사슬사이의 간격이 느슨하게 되어 물의 침투가 용이하게 되어 물에 의한 팽윤이 더 잘되게 된다. 이러한 구조상의 이유로 ED를 가교제로 사용했을 때보다는 좀 더 사슬길이가 긴 HMD를 가교제로 사용했을 때가 흡수성이 더 좋은 것으로 생각된다. 본 실험에서 사용한 두 가지의 가교제인 ED와 HMD의 가교길이 차이 외에 흡수성에 영향을 끼치는 요소인 가교 정도에 따른 흡수성 차이를 알아보기 위해 가교제로 HMD를 정하고 polysuccinimide에 대한 가교제의 비율을 변화시켰을 때의 흡수성 결과를 Figure 8에 나타내었다. 사용한 polysuccinimide의 양에 대해 가교제인 HMD를 3mol% 사용했을 때 가장 높은 흡수율을 나타내었다. 반면에 가교제의 양이 너무 많거나 적을 경우에는 흡수율이 떨어졌다. 이것은 위에서 언급한 폴리머 사슬간의 길이에 따라 흡수성이 영향을 받을 뿐아니라 가교제의 비율이 높아져서 가교가 많이 될 경우 사슬 간격이 밀착하게 되어 흡수성이 떨어지는 것으로 판단된다. 폴리머간 적당한 가교와 함께 가수분해 정도가 흡수율을 결정하기 때문이다. Figure 9에 polysuccinimide에 대해 다른 비율의 가교제를 사용했을 때 최종 흡수성 결과를 그래프로 나타내었는데 polysuccinimide에 대해 가교제의 양이 3mol% 일 때 가장 흡수성이 좋은 반면에 이보다 가교제의 양이 적을 때와 더 늘렸을 때는 흡수성이 떨어지는 것을 확연히 알 수 있다.

이상과 같은 결과로써 하이드로젤의 물성에는 본 실험에서 수행한 실험 방법 A, B의 차이 및 가교제의 종류와 비율이 영향을 끼치는 것을 알 수 있었다.

본 연구에서 가교제로 사용한 HMD와 ED외에 lycine을 가교제로 사용해 보았으나 결과가 좋지 않았고, 보다 긴 spacer를 도입하기 위하여 polyethylene glycol diglycidyl ether(200, 400, 600)로써 여러 가지 실험 조건으로 실험을 하였으나 가교 반응의 적절한 조건을 찾지 못했다. 또한 본 실험에서는 수행하지 못하였으나 차후 가수분해와 효소에 의한 분해성 실험이 요구된다하겠다.

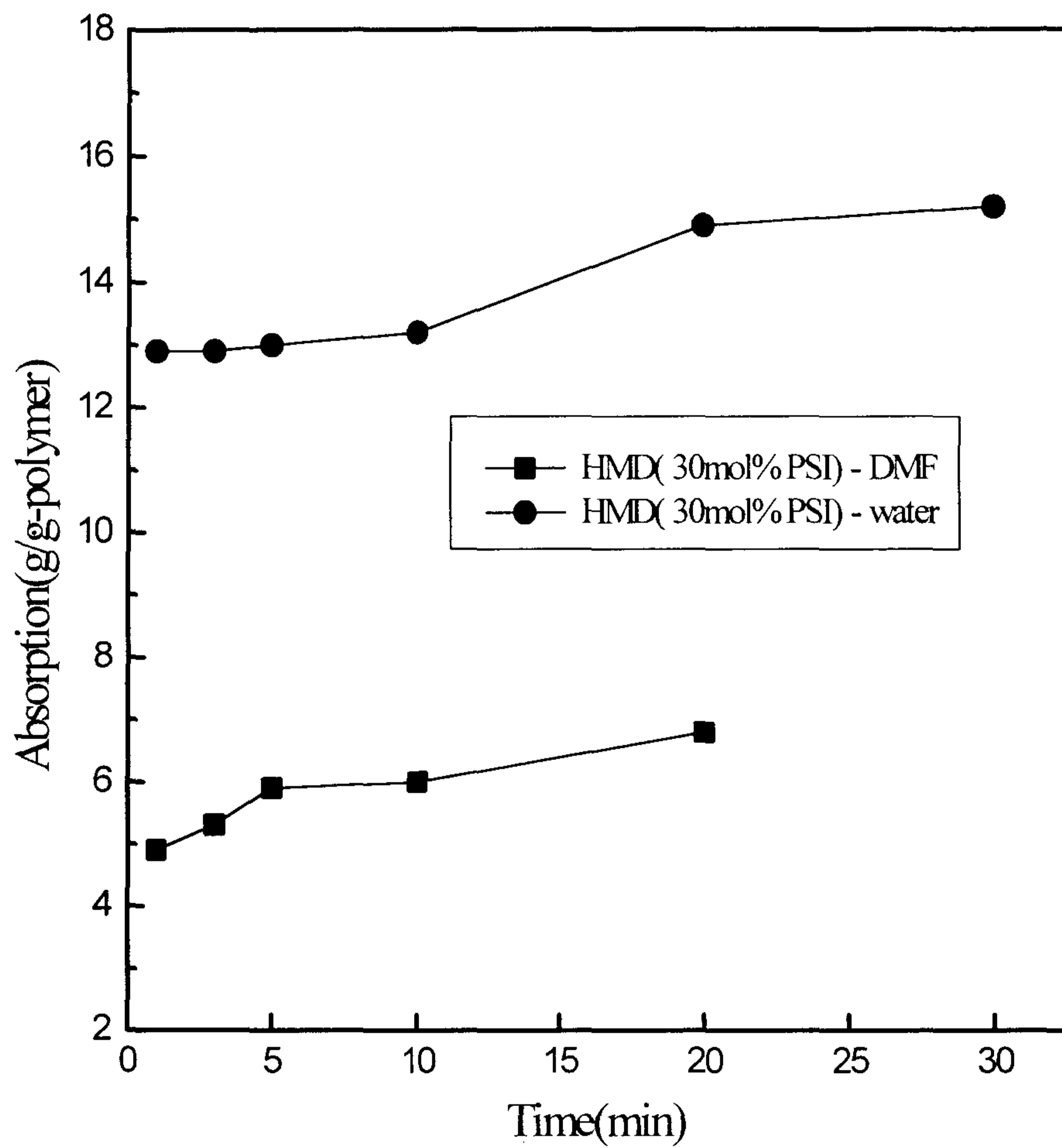


Figure 6. Comparison of absorption(Polysuccinimide was crosslinked in DMF or water).

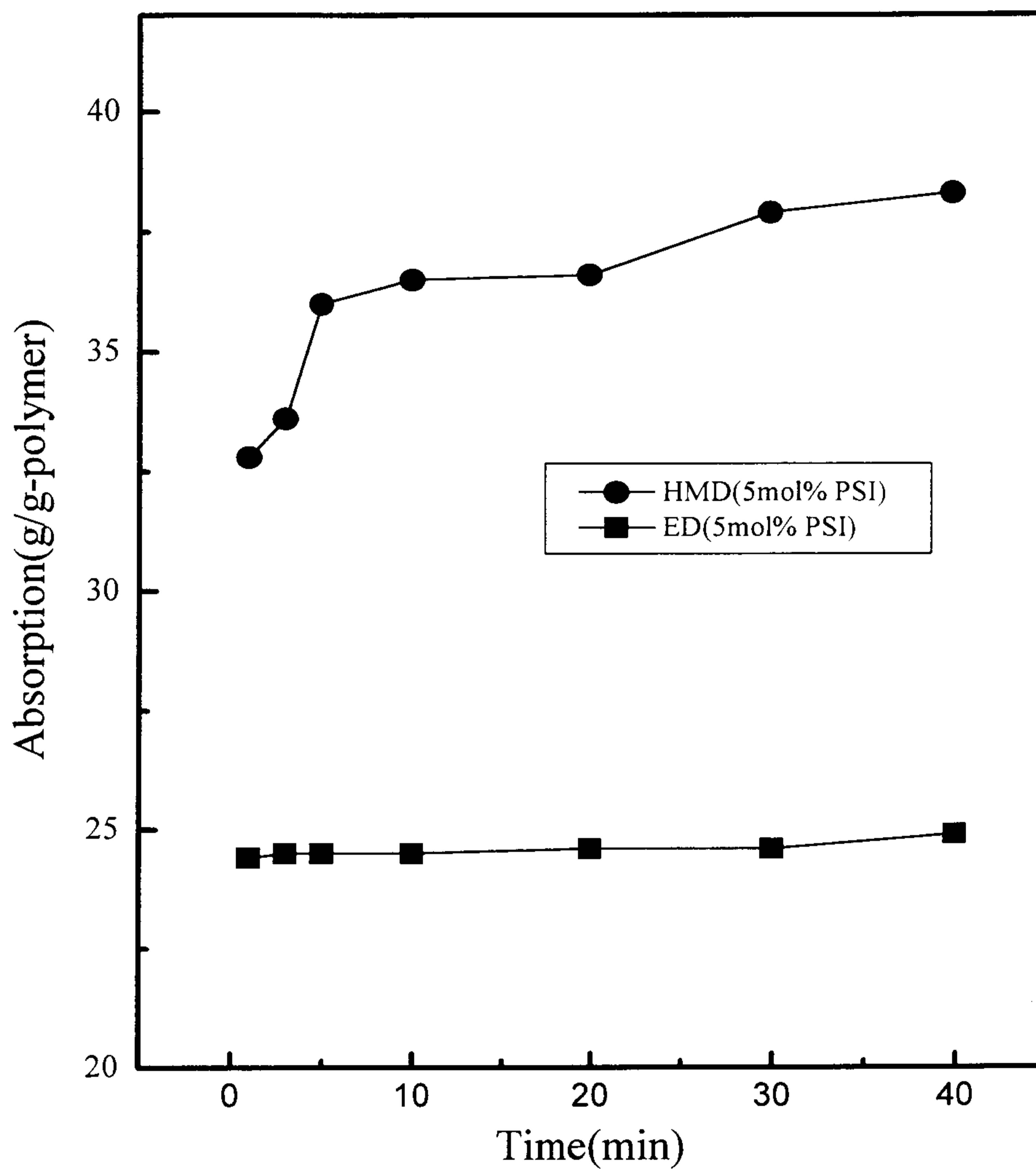


Figure 7. The speed of water absorption(polysuccinimide was crosslinked with HMD and ED in water)

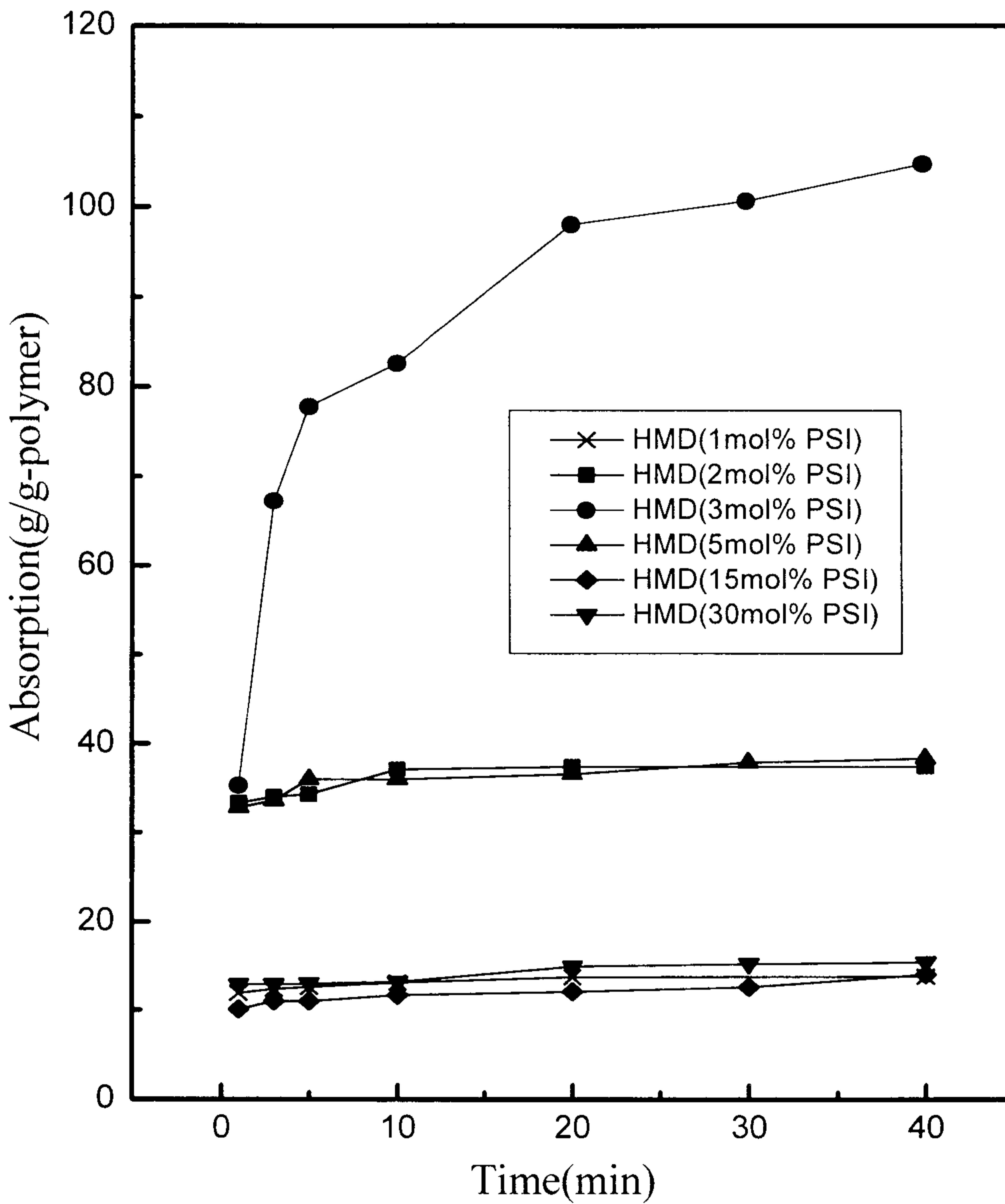


Figure 8. The speed of water absorption (polysuccinimide was crosslinked with varying amount of HMD in water).

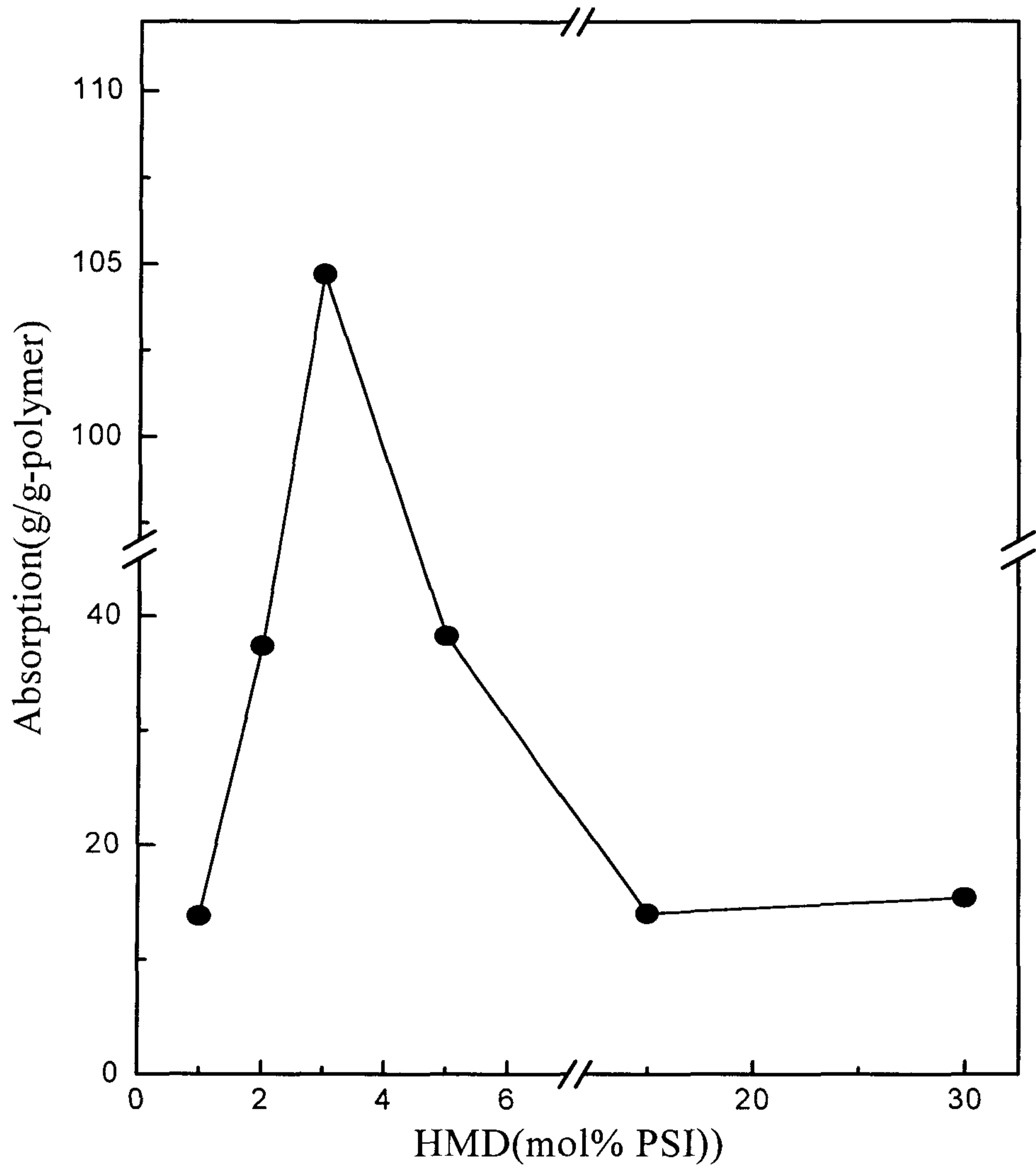


Figure 9. Variation in absorption with the amount of HMD

제 4 장 결 론

L-aspartic acid를 열축중합시켜서 polysuccinimide를 합성하는데 있어서 촉매 및 solvent 역할을 하는 phosphoric acid, polyphosphoric acid, phosphorous pentoxide를 촉매로 중합한 결과 phosphoric acid를 사용했을 때에 inherent viscosity 값이 약 0.5 dL/g을 갖는 상대적으로 높은 분자량의 polysuccinimide를 얻을 수 있었다. Polysuccinimide를 물에 suspension 시켜서 가교와 함께 가수분해시키는 방법과 DMF에서 가교시킨 후 가교된 폴리머를 가수분해시키는 방법에 의한 하이드로젤 제조 실험에서 전자의 방법에 의한 실험에서 약 3배의 더 높은 흡수성 결과를 얻었고, 가교제로서 ethylenediamine보다는 hexamethylenediamine을 사용했을 때가 더 흡수성이 우수하였다. 가교제인 hexamethylenediamine의 비율을 다르게 했을 때 3mol%의 가교제 비율에서 하이드로젤의 흡수성이 가장 높았으며 최고 약 104g/g-polymer의 흡수율을 보였다

Summary

High molecular weight polysuccinimide(PSI), as the precursor polymer for poly(aspartic acid), was prepared by thermal polymerization of L-aspartic acid in the presence of phosphoric acid.

Hydrogel was prepared by crosslinking reaction of PSI with proper amount of diamine, followed by hydrolysis with NaOH either in water or in DMF solution. Better results in their water absorption were obtained when the hydrogel was prepared in water suspension and also hexamethylenediamine instead of ethylenediamine was used as the crosslinking agent.

As high as 104g water/g-polymer absorption could be obtained from the hydrogel polymer prepared with 3mol% of hexamethylenediamine.

참고문헌

1. S. K. Wolk, G. Swift, Y. H. Paik, K. M. Yocom, R. L. Smith, and E. S. Simon, *Macromolecules*, **27**, 7613 (1994)
2. T. Nakato, M. Kuramochi, K. Matsubara, and M. Tomida, *Polymer Preprint*, **31**(1), 555 (1996)
3. Freeman, M. Bennett, et. al., European Patent No. 0 593 187 A1
4. W. Fox, K. Harada, D. L. Rohlfing, *Polyamino Acids, Polypeptides, and Proteins*; M. Stahmann, Ed.; University of Wisconsin Press : Madison, WI, 47-54 (1962)
5. A. P. Wheeler and L. P. Kosan, *Mat.. Res. Soc. Symp. Proc.* **292**, 279-280 (1993)
6. P. Neri, G. Antoni, F. Benvenuti, F. Colola, and G. Gazzei, *Journal of Medicinal Chemistry*, **16**, 893-894 (1972)
7. H. Tamatai, A. Nagatoma, M. Ajioka and A. Yamaguchi, 1511-1512
ANTEC '95

제 18 부

고체 NMR 분광법을 이용한 고분자계의 구조-물성

Part 18

Structure-Property Relationships in Polymer Systems Using Solid-State NMR Spectroscopy

책임자 : 곽 승 업

여 백

목 차

제1장 서론	605
제2장 실험	608
2.1 방향족 폴리아미드 제조	608
2.2 역삼투 복합막의 제조 및 역삼투 성능측정	608
2.3 CP/MAS 13C 핵자기공명 분광법	611
제3장 결과 및 고찰	613
제4장 결론	622
참고 문헌	623

여 백

제 1 장 서 론

역삼투 분리막은 산업적으로 아주 유용한 고분자계로서, 이를 이용한 분리공정은 수처리 및 수자원 재활용에 있어 상당히 중요한 역할을 하고 있다 [1,2]. 역삼투 분리 기술의 전세계적인 응용 다양화 및 사용 범위 확대 추세는 박막 복합막(thin-film composite membrane)의 개발과 활성층으로서의 박막에 대한 다양한 고분자 소재 개발에 기인한다 [3-5]. 복합막에 있어서 박막은 선택적 반투과성 매체로서 용매(물)는 통과시키나 용질은 분리하는 활성층(active layer)의 역할을 한다. 역삼투막을 통한 분리 특성이나 메커니즘을 설명하기 위해 여러 모델링을 통한 접근을 하고 있으나 [6-8] 이들은 모두 화학공학적인 측면에서의 접근이며, RO 공정에서 보다 근본적이며 실질적으로 중요한 활성층막을 형성하는 고분자에 대한 이해가 절대적으로 부족한 실정이다. 다시말해 RO 공정의 성능과 효율이 활성층 고분자에 의존함에도 불구하고, 이들 고분자의 고유 화학구조와 물리적 성질이 역삼투 특성과의 상관관계에 대한 연구가 거의 시도되지 않았다. 이것은 무엇보다도 상업적으로 성공을 거둔 역삼투 복합막 대부분이 매우 얇고 (1000 - 2000 Å) 또한 가교를 이루는 고분자로 형성되어있기 때문에 이 고분자를 분석하기 위한 sampling에 많은 어려움이 있다.

역삼투 분리공정에서의 근본적인 두 인자는 활성층 고분자에 대한 용매 및 용질의 (i) 용해성/확산성과 (ii) 투과성으로[6,9], 전자는 분리막의 배제율(rejection)로 후자는 투과량(flux)으로 나타난다. 활성층 고분자의 화학구조를 고려하여 고분자와 용질/용매간의 상호작용과 역삼투 배제성과의 상관관계에 대한 연구는[10,11] 보고된 바가 있는 반면 활성층 고분자의 화학구조와 고유 물질특성(material property)이 분리막의 수투과량에 미치는 영향에 대한 연구는 보고된 바가 없다. 이것은 위에서도

언급되었듯이 가교를 이루는 활성층 고분자의 특성을 sampling 등의 문제점으로 인해 기존의 분석방법을 적용하기 힘들기 때문이다. 역삼투막의 투과성을 이해하는데 유용한 물질특성 중에 하나는 활성층 고분자의 분자 운동과 완화거동을 들 수 있다. 활성층 고분자 chain의 운동성과 완화거동은 분리막 표면을 통한 용매의 통과에 영향을 주어 역삼투 분리공정의 구동력인 압력과 농도가 일정할 경우 수투과량을 좌우하는 주된 인자가 된다. 이러한 chain의 운동과 완화에 대한 정보는 교차분극/매직각 회전(cross-polarization/magic angle spinning, CP/MAS) ^{13}C 핵자기공명(nuclear magnetic resonance, NMR) 분광법으로 회전좌표계에서의 스핀-격자 완화시간(spin-lattice relaxation time in the rotating frame), $T_{1\rho}$, 를 측정하여 얻을 수 있다 [12]. $T_{1\rho}$ 의 측정은 비파과적 분석방법으로 시료에 대한 특별한 sampling이 필요치 않고 얻어진 상태로 분석이 가능하다. 따라서 기존의 분석방법에서 문제점 및 한계점을 극복하여 가교 고분자에 대한 분석을 가능케 한다. 더구나 $T_{1\rho}$ 의 측정은 kHz 영역에서의 고분자쇄의 운동을 감지할 수 있어[13] 분자적 영역에서의 완화현상의 연구를 가능케 할 뿐 아니라 준정량적으로 분리막의 투과성에 대한 설명을 가능케 한다.

본 연구에서는 각각 두 가지의 가교 및 선형 방향족 폴리아미드 고분자를 phenylene dimaine과 tri- 혹은 di-functional acid chloride를 계면 중합하여 얻은 후, 이들의 화학구조-물질특성-역삼투성능의 상관관계에 대하여 알아보았다. CP/MAS ^{13}C 핵자기공명분광실험을 통해 지연시간(delay time)을 함수로 하여 폴리아미드의 특정 탄소에 대한 완화지수감소를 분석하여 얻은 스핀-격자 완화시간을 $T_{1\rho}$ 와 역삼투 분리막의 성능을 화학구조와 연계하여 설명한다. 참고적으로 CP/MAS는 고체상태 시료의 NMR 선폭을 줄이고 C-13의 감도를 높이는 기법이다. CP는 높은 에너지와 빠른 완화시간을 갖는 H-1 스핀(spin)의 성질을 C-13에 전달시

켜서 H-1 스핀들을 C-13의 magnetization과 relaxation의 source로 사용하게 하여 C-13의 감도와 data acquisition 시간을 줄여주는 기법이다[14]. 이를 위해서 spin-locking과 Hartmann-Hahn match가 사용된다. MAS[15]는 선폭을 줄이는 방법으로 간단히 액체상태 NMR을 모방하면 되는데 액체상태에서는 시료의 분자운동이 매우 빠르기 때문에 운동속도가 상호작용의 크기를 훨씬 넘어서 motional averaging에 의해 선폭이 좁게 나타나게 되는데 고체상태에서도 마찬가지로 상호작용, 즉 dipole-dipole interaction과 chemical shift anisotropy, 을 제거하면 된다. 이 상호작용은 $3\cos^2\theta-1$ 항에 의존하는데 이 항이 0이 되는 각도, 54.7° (매직각이라고 부름)로 빠르게 회전시키면 motional averaging이 되어서 sharp한 선폭을 얻을 수 있다. 이로부터 얻어지는 완화시간이 실험좌표계에서의 proton 스핀-격자 완화시간(spin-lattice relaxation time in the laboratory (Zeeman) frame), T_1 과 회전좌표계에서의(in the rotating frame), $T_{1\rho}$ 이다. 보다 상세한 내용은 다음의 reference를 참조하기 바란다 [16-19].

제 2 장 실험

2.1. 방향족 폴리아미드 제조

본 연구에서 사용된 diamine류는 1,3-benzenediamine (= *m*-phenylene diamine, MPD)와 1,4-benzenediamine (= *p*-phenylene diamine, PPD)이다. 사용된 acid chloride류는 1,3-benzenedicarbonyl chloride (= isophthaloyl chloride, IPC), 1,4-benzenedicarbonyl chloride (= terephthaloyl chloride, TPC), 1,3,5-benzenetricarbonyl chloride (= trimesoyl chloride, TMC)이다.

Phenylene diamine의 수용액(1.0 wt%)은 비이온 증류수 (conductivity ~ 1.0 μ mho)를 사용하여 제조하였고, acid chloride의 유기용액 (1.0 wt%) 제조는 n-hexane을 사용하였다. 방향족 폴리아미드는 diamine 수용액과 acid chloride 유기용매의 계면중합으로 제조하였는데 사용된 반응물의 조합은 MPD/IPC, PPD/TPC, MPD/TMC, PPD/TMC이다. 처음의 두가지는 선형, 뒤의 두가지는 가교 방향족 폴리아미드이다. 계면중합 과정시 반응물을 stirring하지 않았고, 계면에서 생성되는 폴리아미드의 film을 수거하여 acetone에 침전시킨 다음 순수와 methanol로 여러번 세척하여 미반응물을 제거한 후 filtering하고 건조하여 방향족 폴리아미드를 얻었다. 이렇게 하여 제조된 방향족 폴리아미드의 화학구조가 표 1에 나타나있다.

2.2 역삼투 복합막의 제조 및 역삼투 성능측정

역삼투 복합막을 제조하기 위해 우선 다공성 polysulfone 분리막을 제조하여 지지체로 사용하였다. Polysulfone 지지체의 제조과정은

Table 1 Chemical structures of aromatic polyamides

Chemical Structure of Repeat Unit	
PPD/TPC	
PPD/TMC	
MPD/IPC	
MPD/TMC	

다음에 나타나있다. 18 wt%의 polysulfone (Udel P-7200, Amoco Co.)과 15 wt%의 polyvinylpyrrolidone (K-15, GAF Chemical Co.)을 n-methyl-2-pyrrolidone (Aldrich Chemical)에 녹여 용액을 만든 후 유리판 위에 폴리에스터 부직포를 놓고 그 위에 일정양의 용액을 부어 175 μm 두께의 knife로 casting하여 바로 수욕(water bath)에 침지하였다. Polysulfone은 바로 불투명한 다공성 sheet로 변하였고 윗면쪽을 복합막의 지지체 표면으로 사용하였다. 24시간 후 polysulfone 지지체를 수거하여 물로 세척한 후 비이온수에 저장하였다. 폴리에스터 부직포 보강 지지체를 원형으로 잘라내어 준비된 diamine 수용액에 3시간 정도 침지시키고 잔여 diamine 수용액을 고무 롤러로 밀어서 제거한 후 acid chloride 용액을 부어 2분간 반응시켜 지지체위에 방향족 폴리아미드 박막을 형성하게 하여 복합막을 제조하였다.

고압 역삼투 성능측정 장치(Akico RO apparatus model FD01-100K-3)를 사용하여 3.5% NaCl 모의수로서 1500 psi, 25°C의 운전 조건으로 역삼투 성능을 측정하였다. 각각의 역삼투막으로 4일간 운전한 후 24시간 동안 투과수를 받아 염배제율 및 수투과량을 측정하였다:

$$\text{flux (gfd)} = \text{permeate (gallon)/membrane area (ft}^2\text{)} \cdot \text{time (hr)}$$

염배제율은 전도도 측정기(YSI model 32)를 사용하여 원수 및 투과수의 전도도를 측정하여 결정하였다:

$$\text{rejection (\%)} = (1 - \text{permeate conductance/feed conductance}) \times 100$$

2.3. CP/MAS ^{13}C 핵자기공명 분광법

^{13}C 핵자기공명 실험은 Bruker사의 매직각 probe를 갖춘 MSL-200 분광기(4.2 Telsa for ^1H)로 행하였다. 2.1.에서 준비된 시료를 rotor에 packing한 후 약 3.5 KHz로 회전시킨다. 4.25 μs 의 ^1H pulse width을 부여하고 약 500번 정도의 signal averaging을 한다. $T_{1\rho}$ 완화시간은 ^1H spin-lock- τ pulse/CP 순서도에 의해 측정한다 (그림 1). CP Hartmann-Hahn 접촉시간(contact time)은 약 1 ms이다.

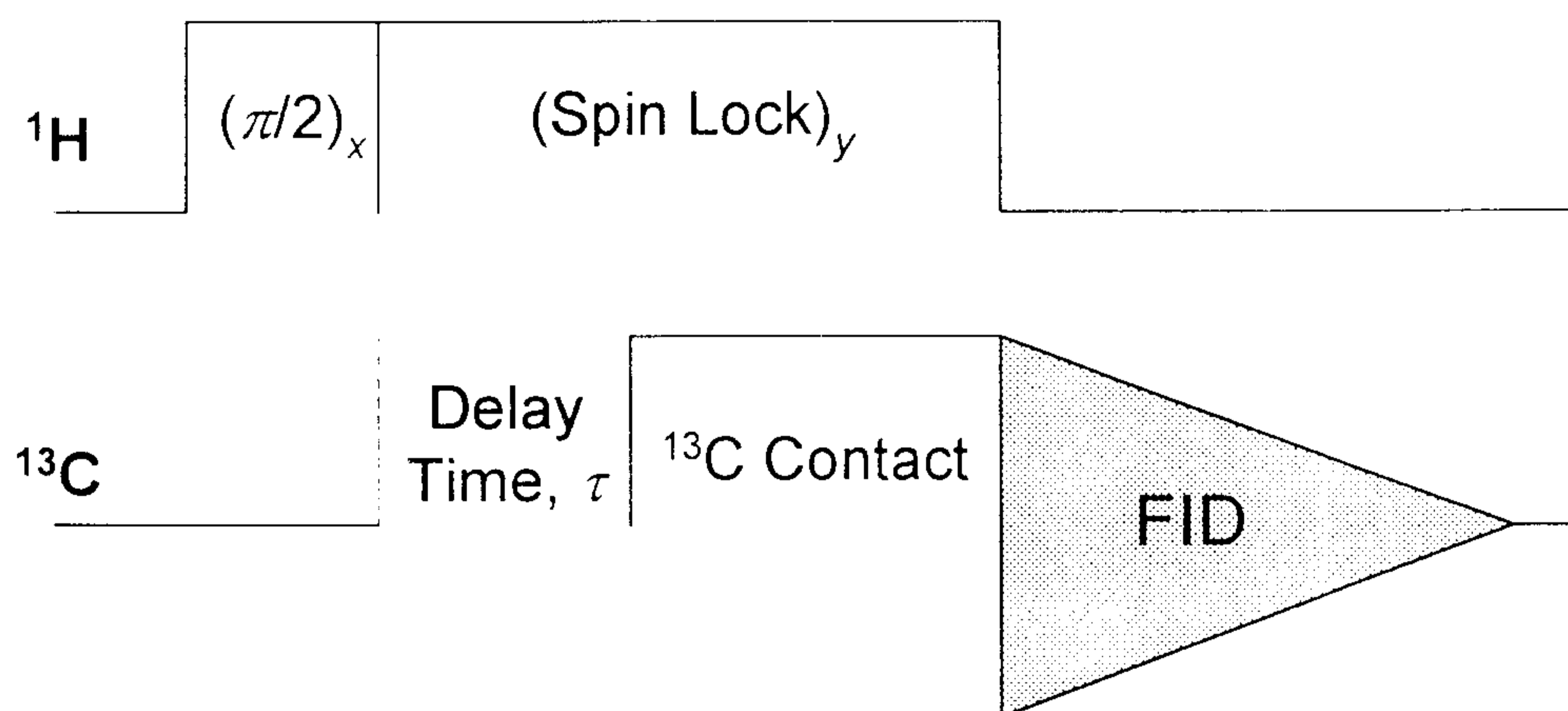


Figure 1. Cross polarization (CP) delayed-contact pulse sequence to determine $T_{1\rho}$ relaxation times under Hartmann-Hahn matching condition.

제 3 장 결 과 및 고 찰

표 2는 본 연구에서 사용된 방향족 폴리아미드 역삼투 복합막의 역삼투 성능을 나타낸다. 표에서 수투과량 및 염배제율 column의 왼쪽 data는 각각의 참고문헌[20-22]에서 얻은 결과이고, 오른쪽 column의 data는 실험실에서 측정한 결과이다. 선형 방향족 폴리아미드(PPD/TPC, MPD/IPC)는 50 gfd 이상의 수투과량을 보여주어 가교 방향족 폴리아미드(PPD/TMC, MPD/TMC)의 수투과량의 2배 이상을 나타내었다. 염배제율의 경우는 선형 폴리아미드가 가교 고분자보다 1/2 이하를 보여주었다. 또한, meta 위치의 폴리아미드(MPD/IPC, MPD/TMC)가 para 위치의 폴리아미드(PPD/TPC, PPD/TMC)에 비해 상대적으로 우수한 염배제율 및 수투과량은 나타내었다; 이 경향은 가교 폴리아미드의 경우에 더 현저하였다.

교차분극/매직각 회전(CP/MAS) ^{13}C 핵자기공명(NMR) 스펙트럼과 피크 assignment이 그림 2와 3에 주어진다; 그림 2는 para 위치의 폴리아미드(PPD/TPC, PPD/TMC)에 대한, 그리고 그림 3은 meta 위치의 폴리아미드(MPD/IPC, MPD/TMC)에 대한 NMR 결과이다. 모든 스펙트럼은 1 ms의 CP 접촉시간을 사용하여 수소 spin과 탄소 spin간의 magnetization 전이가 충분히 일어난 것으로 후에 얻어진 스펙트럼이다. 그림 2와 3의 여러 탄소중에서 carbonyl 탄소(C=O)를 선택하여 회전좌표계에서의 스핀-격자 완화시간, $T_{1\rho}$ 를 측정하였다. Carbonyl 탄소에 대한 피크 변화, $M(\tau)$ 를 그림 1에서 주어진 pulse 순서도에 따라 $\pi/2$ 펄스와 CP 펄스사이에 여러 지연시간(delay time), τ 를 삽입하여 얻는다. 결과적으로 얻어진 일련의 ^{13}C 스펙트럼이 그림 4에 PPD/TMC에 대하여 나타나있다. Magnetization peak intensity의 감소는 $T_{1\rho}$ 를 time constant로 하여 다음의 지수함수를 따른다:

$$M(\tau) = M_0 \exp(-\tau/T_{1\rho})$$

따라서 magnetization intensity를 delay time에 대해 semilogarithmic plot을 하면 그 기울기로부터 $T_{1\rho}$ 값을 구할 수 있다.

Table 2 Reverse osmosis (RO) performance of aromatic polyamides thin-film-composite membranes

Thin-Film-Composite Membrane	Reverse Osmosis Performance			
	Water Flux (gfd)		Salt Rejection (%)	
PPD/TPC	53 ^{a)}	49 ^{d)}	38 ^{a)}	41 ^{d)}
PPD/TMC	7 ^{b)}	11 ^{d)}	99 ^{b)}	87 ^{d)}
MPD/IPC	—	56 ^{d)}	—	43 ^{d)}
MPD/TMC	17 ~ 25 ^{c)}	23 ^{d)}	99.2 ~ 99.5 ^{c)}	99.4 ^{d)}

All the results were obtained with 3.5% synthetic seawater and at 1,500 psi.

a) Ref. 16.

b) Ref. 17.

c) Ref. 18.

d) tested in the laboratory.

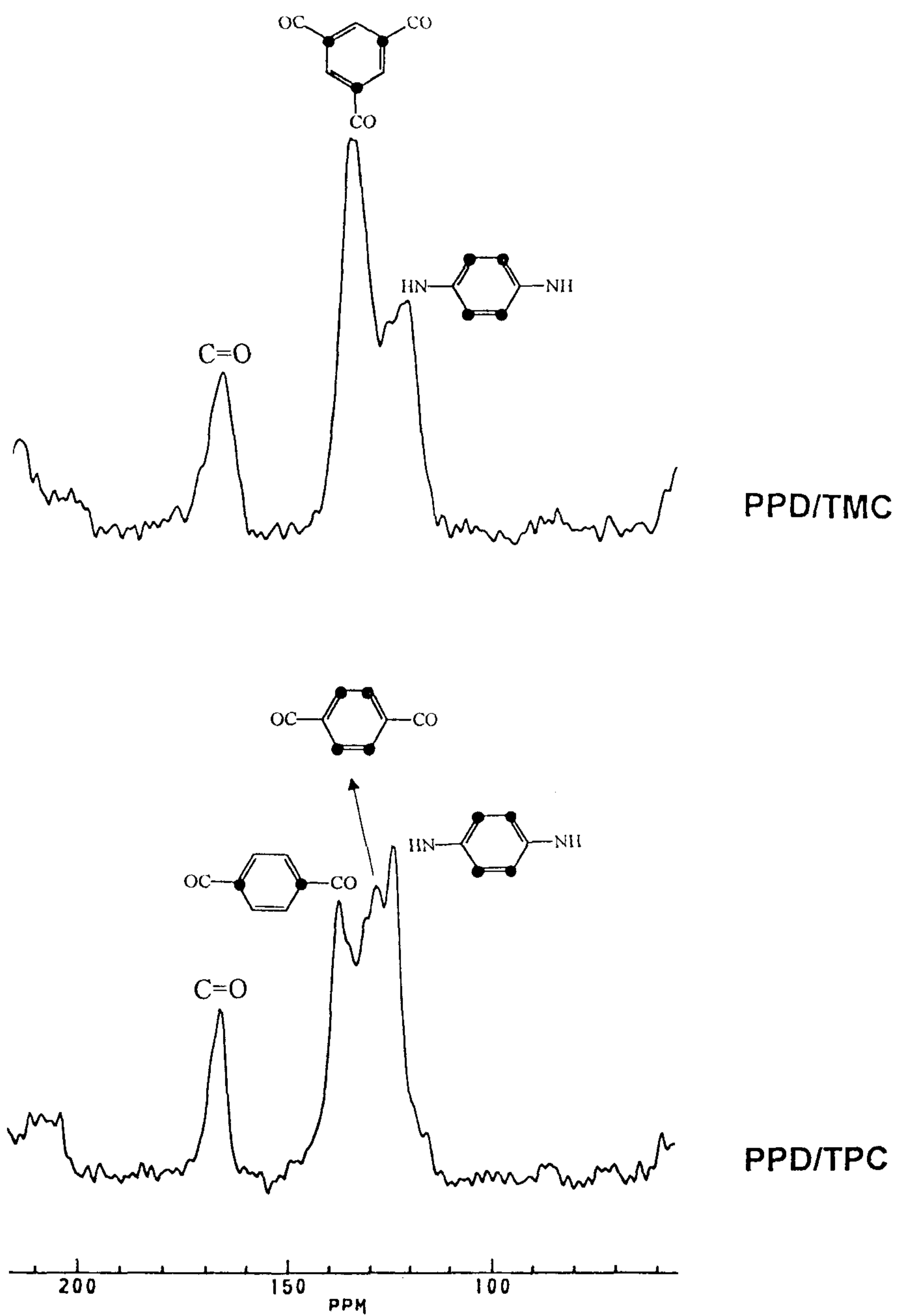


Figure 2. ^{13}C high-resolution CP/MAS spectra of PPD/TPC and PPD/TMC polyamides.

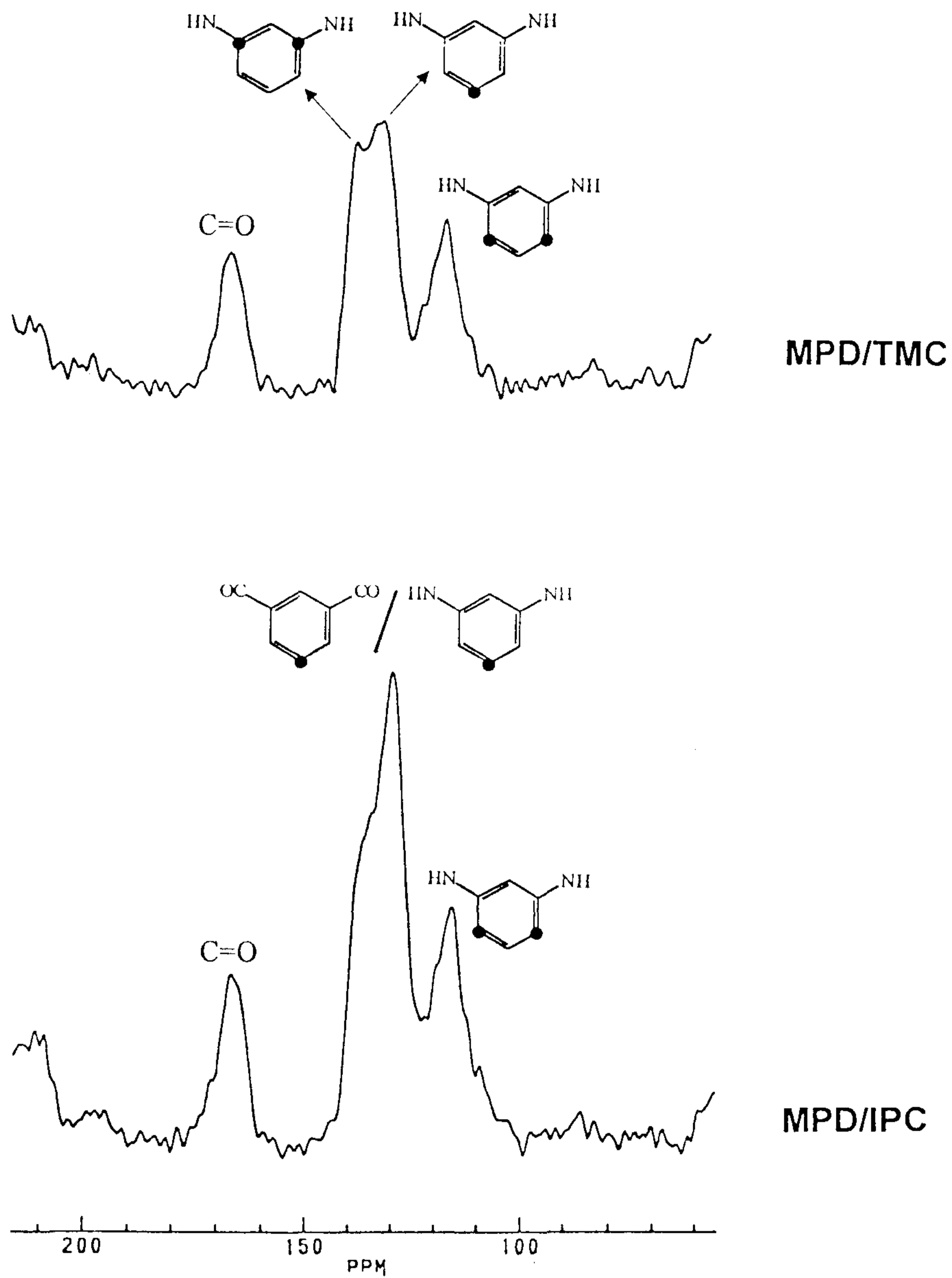


Figure 3. ^{13}C high-resolution CP/MAS spectra of MPD/IPC and MPD/TMC polyamides.

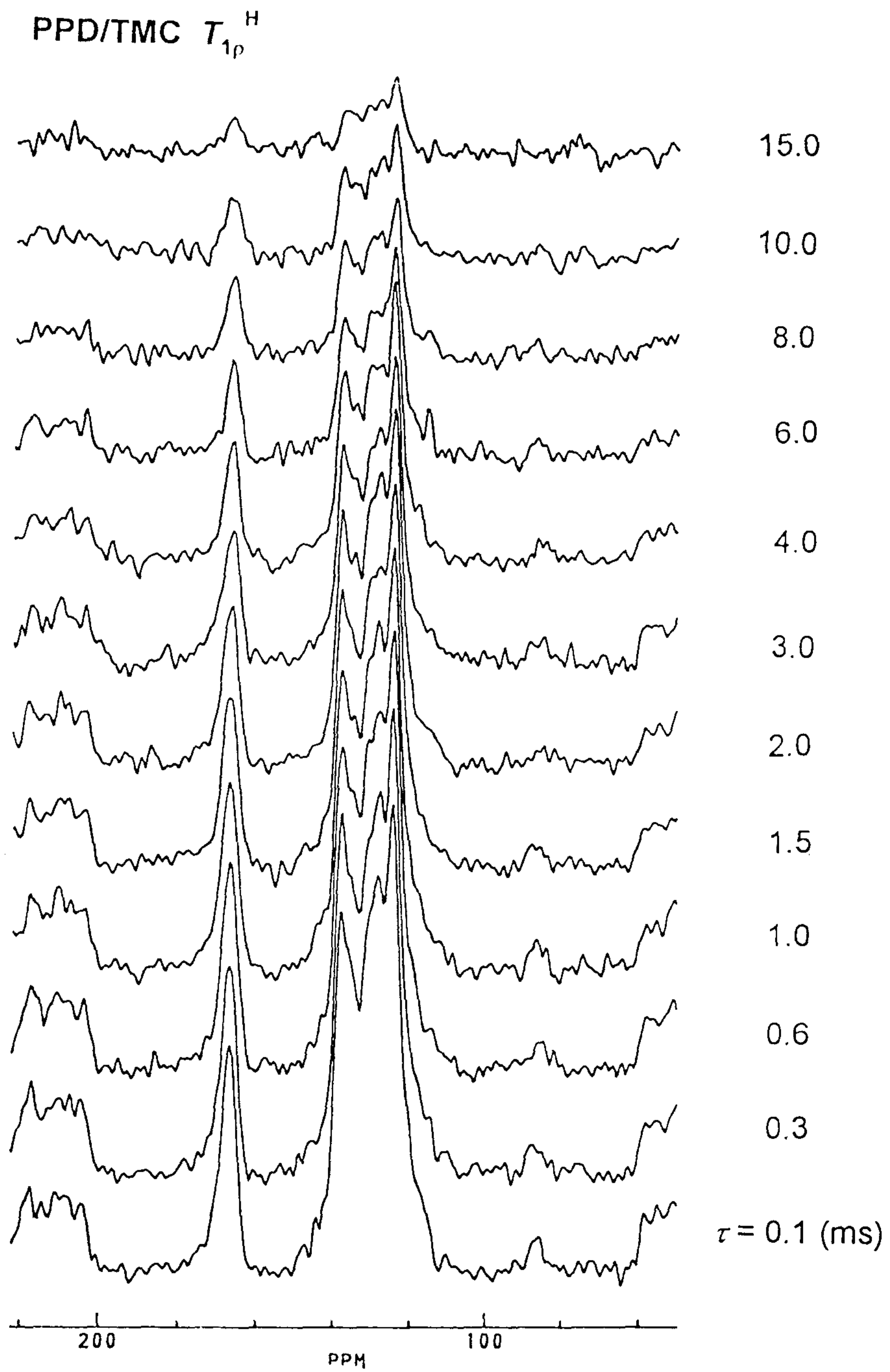


Figure 4. $T_{1\rho}$ stack spectra of PPD/TMC polyamides.

그림 5와 6에 각각 선형 및 가교 방향족 폴리아미드에 대한 $M(\tau)$ 와 τ 에 대한 plot을 보여준다. 그림에서 보듯이 단일 성분의 완화감소가 나타났고 각 plot에서의 직선의 기울기로부터 $T_{1\rho}$ 완화시간을 계산한 결과가 표 3에 나타나 있다. 표에서 보듯이 $T_{1\rho}$ 의 값이 MPD/IPC, PPD/TPC, MPD/TMC, PPD/TMC 순으로 짧아짐을 볼 수 있는데 이 순서는 $T_{1\rho}$ 가 correlation time, τ_c 에 비례하고, $\tau_c^{rg} > \tau_c^{mb}$, 즉 $T_{1\rho}^{rg} > T_{1\rho}^{mb}$ 를 따르기 때문에[23] 운동성의 증가를 나타낸다. 여기서 rg와 mb는 각각 rigid 및 mobile material을 표시한다.

표 2의 역삼투 성능과 $T_{1\rho}$ 결과를 살펴보면 역삼투 수투과량과 완화시간간에 상관관계가 존재함을 알 수 있는데, 긴 $T_{1\rho}$ 완화시간을 갖는 폴리아미드가 더 큰 수투과량을 갖는다는 것을 알 수 있다. 일반적으로 (i) 가교 고분자에 있어서 가교점으로 인해 chain 세그먼트의 운동성이 매우 제한되고 (ii) para 위치의 폴리아미드 para 위치의 대칭성으로 인해 meta 위치의 폴리아미드보다 더 강직하기 때문에[24] $T_{1\rho}(\text{PPD/TMC}) > T_{1\rho}(\text{MPD/TMC}) > T_{1\rho}(\text{PPD/TPC}) > T_{1\rho}(\text{MPD/IPC})$ 의 순으로 예상할 수 있다. 그러나 표 3에서 보듯이 $T_{1\rho}$ 의 값이 위의 순서와는 역으로 나타났는데 이 반대경향에 대한 몇가지 가능성있는 원인이 다음에 기술한다. 우선, diamine과 TMC의 반응은 가교를 이룰뿐 아니라 TMC의 제 3의 acyl chloride group의 가수분해에 의해 carboxylic acid가 생성되게 된다 (표 1 참조). 실제로 FT-30 (FilmTech 사의 MPD/TMC 복합막)의 경우 가교에 대한 선형 carboxylic acid의 조성비가 약 50/50으로 알려진 바 있다 [25]. 따라서 50%의 고려할 만한 선형 carboxylic acid 성분이 MPD/TMC 혹은 PPD/TMC의 유연성에 영향을 준 것으로 생각된다. 두 번째로 MPD/TMC에 비해 상대적인 강직성에도 불구하고 PPD/TMC의 짧은 $T_{1\rho}$ 값은 상대적으로 PPD/TMC의 대칭구조에 기인한 중합능의 차이에 의한 것으로 추정된다.

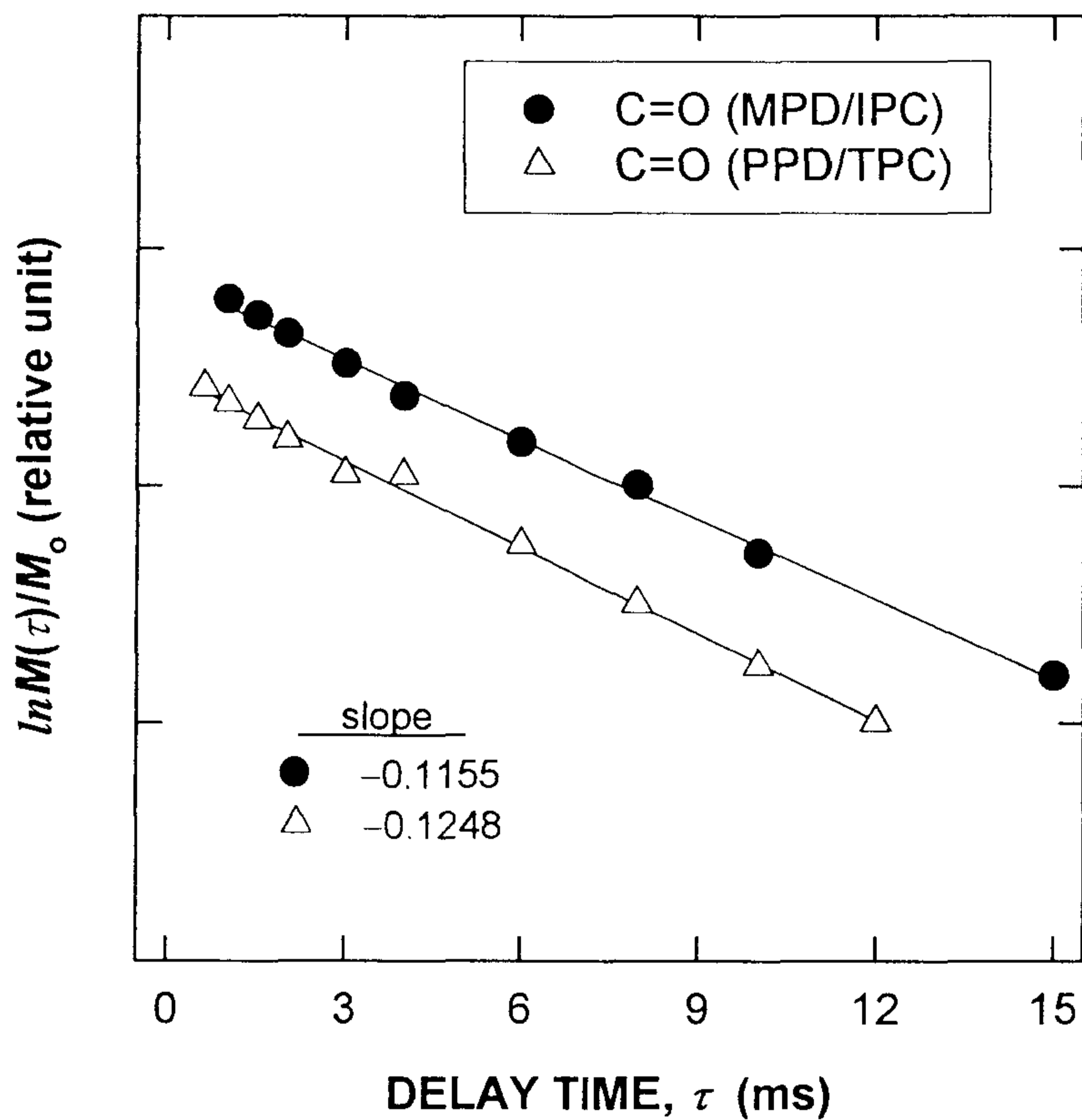


Figure 5. Plot of $T_{1\rho}$ decay *vs.* various delay, τ , for PPD/TPC and MPD/IPC linear polyamides.

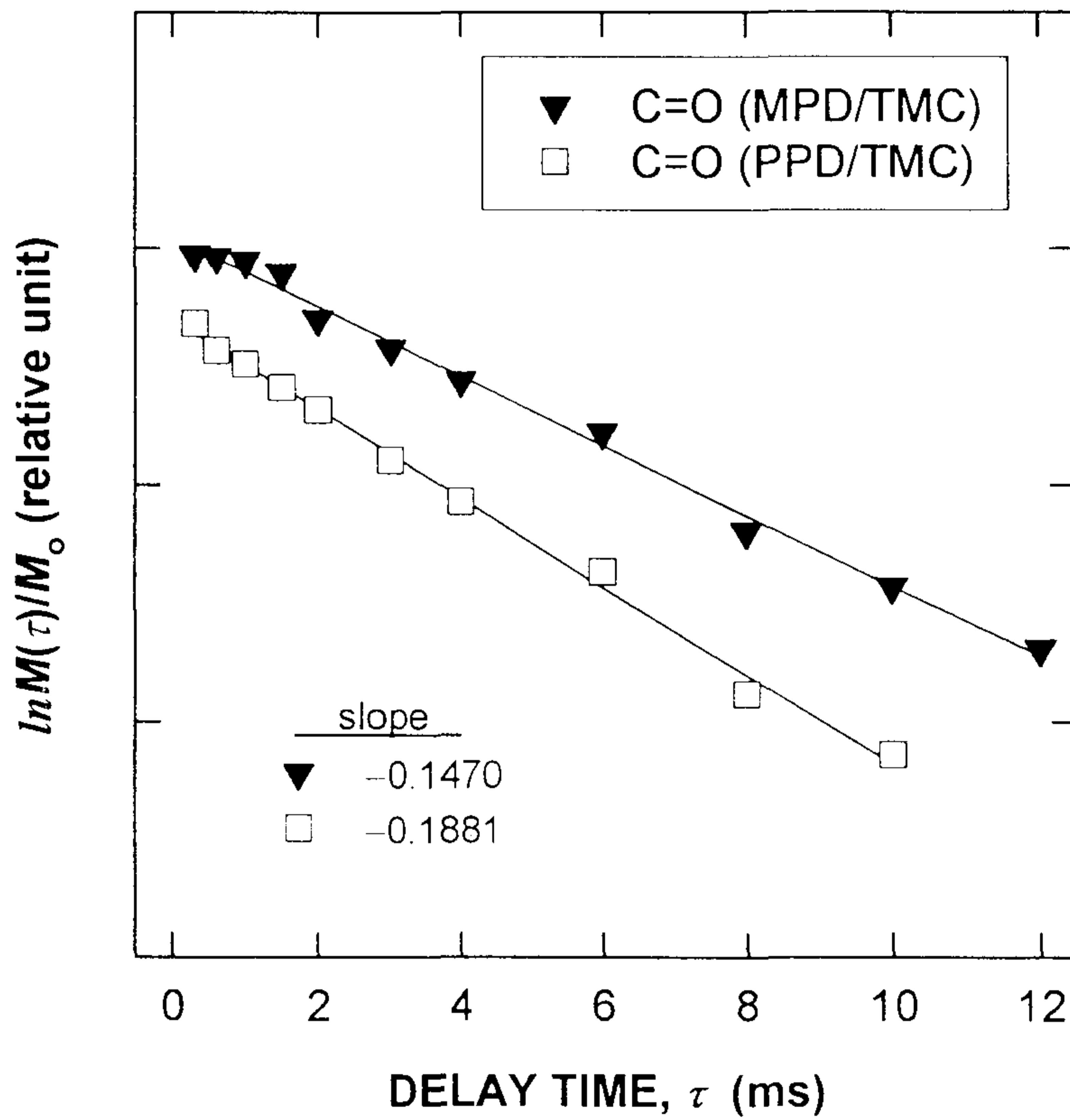


Figure 6. Plot of $T_{1\rho}$ decay *vs.* various delay, τ , for PPD/TMC and MPD/TMC crosslinked polyamides.

Table 3 Proton $T_{1\rho}$ relaxation times of aromatic polyamides

Aromatic Polyamide	Peak Position	$T_{1\rho}$ (ms)
MPD/IPC	C=O	8.7
PPD/TPC	C=O	8.0
MPD/TMC	C=O	6.8
PPD/TMC	C=O	5.3

제 4 장 결 론

방향족 폴리아미드를 모델 고분자로하여 이들의 역삼투 성능을 화학 구조 및 분자영역에서의 특성으로 이해하려고 하였고, 또한 화학구조-물질특성-역삼투 성능의 상관관계 분석은 최적의 역삼투 성능을 갖는 새로운 복합막을 설계하고 제조하는데 많은 도움을 주리라 기대된다.

1. 역삼투 성능시험으로부터 수투과량은 MPD/IPC, PPD/TPC, MPD/TMC, PPD/TMC 순으로 높게 나타났다. 선형 폴리아미드는 가교 폴리아미드와 비교하여 수투과량은 2배 이상 높게 나타났지만 염배제율의 경우에는 반대로 나타났다. meta 위치의 폴리아미드는 para 위치의 폴리아미드보다 수투과량뿐 아니라 염배제율도 높은 값을 보여주었다.
2. 교차분극/매직각 회전 ^{13}C 핵자기공명분광법으로 회전좌표계에서의 스핀-격자 완화시간, $T_{1\rho}$ 을 측정하여 방향족 폴리아미드의 분자 운동성에 대한 정보를 얻었다. 모든 폴리아미드는 단일성분의 $T_{1\rho}$ 완화 거동을 나타냈고, 계산된 $T_{1\rho}$ 완화시간으로 부터 chain의 분자 운동성이 역삼투 수투과량은 좌우하는 중요한 인자임을 알았다. 긴 $T_{1\rho}$ 값은 운동성이 낮은 활성층 고분자를 의미하며 결과적으로 높은 수투과량은 나타냈다.

참 고 문 헌

1. T. Matsuura and S. Sourirajan (ed.), *Symp. on Advances in Reverse Osmosis and Ultrafiltration* at 3rd Chem. Cong. North American Continent, Toronto, June 7-10, 1989.
2. A. Caetano, M. N. D. Pinho, E. Drioli, and H. Muntau, *Membrane Technology: Applications to Industrial Wastewater Treatment*, Kluwer Academic Pub., Dordrecht, 1995.
3. L. T. Rozelle, J. E. Cadotte, and D. J. McClure, NTIS Report No. PB-201016, loc. cit. (June 1970).
4. R. J. Petersen and J. E. Cadotte, in *Handbook of Industrial Membrane Technology* (M. C. Porter, ed.), Noyes Pub., N. J., 1990, Ch.5.
5. R. J. Petersen, *J. Membrane Sci.*, **83**, 81, 1993.
6. M. Soltanieh and W. N. Gill, *Chem. Eng. Commun.*, **12**, 279, 1981.
7. M. A. Mazid, *Separation Sci. Technol.*, **19**, 357, 1984.
8. D. Bhattacharyya and M. E. Williams, in *Membrane Handbook* (W. S. W. Ho and K. K. Sirkar, eds.), Van Nostrand Reinhold, NY, 1992, Ch. 22.
9. E. Glueckauf, *Desalination*, **18**, 155, 1976.
10. H. G. Spencer and J. L. Gaddis, *Desalination*, **28**, 117, 1979.
11. P. Lipp, R. Gimbel, and F. H. Frimmel, *J. Membrane Sci.*, **95**, 185, 1994.

12. L. W. Jelinski and M. T. Melchior, in *NMR Spectroscopy Techniques* (C. Dybowski and R. L. Lichter, eds.), Marcel Dekker, NY, 1987, Ch. 6.
13. A. A. Jones, in *High Resolution NMR Spectroscopy of Synthetic Polymers in Bulk* (R. A. Komoroski, ed.), VCH Pub., NY, 1986, Ch. 7.
14. S. R. Hartmann and E. L. Hahn, *Phys. Rev.*, **128**, 2042 (1962).
15. J. Schaefer and E. O. Stejskal, *J. Chem. Soc.*, **98**, 1032 (1976).
16. V. J. McBrierty and K. J. Packer, *Nuclear Magnetic Resonance in Solid Polymers*, Cambridge University Press, Cambridge, U.K., 1993.
17. R. A. Komoroski (Ed.), *High Resolution NMR Spectroscopy of Synthetic Polymers in Bulk*, VCH Publishers, New York, 1986.
18. V. J. McBrierty, in *Comprehensive Polymer Science* (G. Allen, Ed.), Pergamon, New York, 1989, Vol. 1.
19. M. Linder, P. M. Hendrichs, J. M. Hewitt and P. J. Massa, *J. Chem. Phys.*, **82**, 1585 (1985).
20. J. E. Cadotte and R. T. Rozelle, NTIS Report No. PB-229337, loc. cit. (Nov. 1972).
21. S. B. McCray, D. T. Friesen, R. Ray, Paper Presented at *5th Annual Meeting of North American Membrane Society*, Lexington, May 17-20, 1992.
22. J. A. Redondo and K. F. Frank, *Desalination*, **82**, 31, 1991.
23. V. J. McBrierty and K. J. Packer, *Nuclear magnetic Resonance in Solid Polymers*, Cambridge Univ. Press., Cambridge, 1993.

24. J. A. Fitzgerald and R. S. Irwin, in *High Value Polymers* (A. Fawcett, ed.), Royal Soc. Chem., London, 1991.
25. J. E. Cadotte, in *Materials Science of Synthetic Membranes* (D. R. Lloyd, ed.), ACS Symp. Series 269, ACS, Washington, D. C. 1985, Ch. 12.