

아세틸렌기를 포함한 내열성 고분자

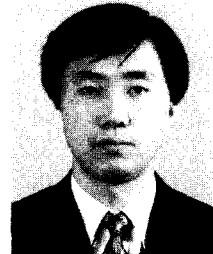
제 갈 영 순 · 진 성 호

1. 서 론

아세틸렌은 1836년 Edmund Davy에 의해서 발견된 이래 용접에서 산소와 조합하여 사용되는 에너지원으로 사용되어 왔을 뿐만 아니라 플라스틱제조용 단량체, 즉 비닐 클로라이드(vinyl chloride), 클로로프렌(chloroprene), 아크리노니트릴(acrylonitrile), 비닐 아세테이트(vinyl acetate), 아크릴 에스테르(acrylic esters) 등의 제조에 중요한 중간체로 사용되어 왔다.¹ 또한 아세틸렌은 다양한 촉매 system에 의해서 쉽게 부가중합반응이 진행되어 분말상의 폴리 아세틸렌(polyacetylene, PA)이 합성되었으며 1974년 일본의 Shirakawa 등은 Ziegler-Natta 촉매의 일종인 $Ti(OC_4H_9)_4-Al(C_2H_5)_3$ ($Al/Ti=3-4$; 이후 Shirakawa 촉매로 알려짐) 촉매 system을 사용하고 $Ti(OC_4H_9)_4$ 의 농도를 3 mmol/L 이상으로 설정하여 실험한 결과 은빛의 필름형 PA의 합성에 성공했다고 보고했다.^{2,3} 이렇게 제조된 PA 필름을 염소, 브롬, 요오드, AsF_5 와 같은 화합물을 사용하여 도핑시킬 경우 획기적인 전도성증가(10^{11} 배)에 관한 놀라운 연구결과를 보고하였다.⁴⁻⁶ 여러 가지 분석결과 약 1% 정도의 도펀트가 절연체-금속간의 전이를 가능하게 하는 것으로 나타났다. 필름형 PA의 합성, 금속과 달리 전기가 통하지 않아 구리선이나 다른 전선 등의 절연체로 사용되던 고분자물질의 화학적 도핑을 통한 금속에 필적할 만한 고분자 전도체 개발, 그리고 이들 연구 결과가 이후 일련의 수많은

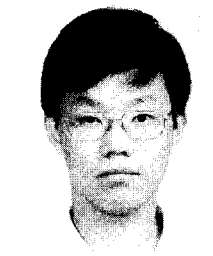
학술적인 연구 및 전자산업 등에 미친 파급효과를 인정받아 Heeger, MacDiarmid, 그리고 Shirakawa 교수가 2000년 노벨화학상을 수상하였다.

PA은 균일한 필름형 시료를 얻기가 용이하고 도핑시 전기전도도가 가장 높은 장점이 있음에도 불구하고 상업화에는 실패했는데 그 가장 큰 이유가 공기산화 불안정성과 불용성으로 인한 가공성미비를 들 수 있다. PA의 산화 불안정성과 가공성 부여를 위한 용해성 증진을 목적으로 다양한 기능기를 갖는



제갈영순

1983 경북대학교 화학과(학사)
1985 한국과학기술원 화학과(석사)
1988 한국과학기술원 화학과(박사)
1988~ 국방과학연구소 고분자복합재
1995 연구실 선임연구원
1995~ 경일대학교 교양학부 조교수
현재



진성호

1988 부산대학교 화학과(학사)
1990 한국과학기술원 화학과(석사)
1993 한국과학기술원 화학과(박사)
1993~ 삼성종합기술원 선임연구원
1999
1999~ 부산대학교 과학교육학부 조교수
현재

Heat-Resistant Polymers with Acetylenic Functional Groups

경일대학교 교양학부(Yeong-Soon Gal, Polymer Chemistry Laboratory, College of General Education, Kyungil University, Hayang 712-701, Kyungsangbuk-Do, Korea)

부산대학교 과학교육학부(Sung-Ho Jin, Department of Chemistry Education, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea)

아세틸렌 유도체들이 설계되고 합성되었으며, 이들을 분리가능성 막, 축쇄형 액정고분자, 화학 센서, HPLC에 의한 라세메이트의 선택분리, 비선형 광학 특성 및 발광특성 고분자재료 등으로의 응용에 관한 연구가 활발히 진행되어 오고 있다.⁷⁻¹⁰

아세틸렌 자체의 구조식이 HC≡CH로서 매우 불포화된 구조를 가져 전체 질량에 대한 탄소원자의 질량퍼센트가 77%로 매우 높기 때문에 이를 탄화시켜서 아세틸렌 블랙(카본블랙)을 제조하게 할 뿐만 아니라, 아세틸렌기를 갖는 방향족성 화합물의 경우 고온에서 어떤 유기재료보다 높은 탄화율(char yield)을 보임으로써 이러한 재료를 이용한 고온용 특수접착제나 로켓노즐의 초고온 내열재료로 사용되는 탄소/탄소(C/C) 복합재료의 매트릭스로 페놀수지를 대체할 차세대 재료로 매우 유망하다.

본 고에서는 고온 내열재료로 사용되고 있거나 사용될 수 있는 아세틸렌 기능기를 갖는 다양한 유형의 화합물의 합성과 그 응용성에 대해서 간단히 소개하고자 한다.

2. 폴리아릴아세틸렌

폴리아릴아세틸렌(polyarylacetylene, PAA)이란 탄소와 수소만을 갖는 가교밀도가 매우 큰 방향족성 고분자를 통칭해서 일컫는다. 서론에서 간단히 언급한 바와 같이 이들은 고온의 불활성 가스 분위기 하에서 열처리될 경우 원소재 무게의 약 10%정도만 휘발되고 90%가 탄화(carbon char) 상태로 남아 있게 된다. PAA의 이러한 높은 탄화율이 항공우주용 구조물에서 요구되는 초고온 내열재료로의 흥미 있는 차세대 소재로 주목을 끌고 있다.

1950년대 후반에 높은 탄화율을 갖는 고분자재료 합성의 일환으로 PAA의 합성이 처음으로 이루어졌으나 경화시 강한 발열과 부피수축(shrinkage)이 매우 큰 것으로 보고되었다.¹¹ 이후 PAA의 이러한 문제점을 해결하고자 하는 연구가 Cyanamid Corp.를 중심으로 시도되었으나¹² 만족할 만한 결과를 얻지 못하다가 1970년대 초반 Hercules사가 고온용 성형 화합물(high temperature molding compound)로 diethynylbenzene(DEB)로부터 PAA제조공정을 특허내면서부터 다시 활발히 연구되었다.¹³ Aerospace 사가 이 재료를 이용하여 탄소직물로 보강한 열차폐구조물을 제조한 결과 우수한 내삭마특성을

보여주었으나 제조한 복합재가 다소 brittle하고 타 구조물과의 조합성이 나쁜 것으로 나타났다. PAA 수지는 특수 x-선을 흡수하는 탄소-탄소 핵차폐물 제조용 탄소 매트릭스으로도 적합한 것으로 증명되어 미 핵방위국(Defense Nuclear Agency, DNA)에서는 얇은 두께의 x-선 흡수 탄소-탄소 복합재료의 개발에 많은 관심을 가졌다.¹⁴

그림 1은 탄소섬유로 보강한 PAA-계 복합재료 제조공정을 개략적으로 나타낸 것이다.

먼저 메타 및 파라-DEB 단량체의 삼량고리화반응(cyclotrimerization)에 의한 저분자량의 예비중합체(prepolymer) 수지가 만들어지게 된다. 이것을 매트릭스로 하여 탄소섬유 자체나 직물에 용액코팅 후 가열건조하여 프리프레그(prepreg)를 제조한다. 이것이 복합재료 구조물 제작의 프리프레그 소재에 해당한다. 이 프리프레그를 재단하고 설계한대로 적층한 후 상대적으로 낮은 온도인 100-150 °C에서 100-200 psi의 압력으로 성형하여 1, 2차 구조물로 사용될 수 있는 복합재료를 제조하거나 고온에서 탄화 혹은 흑연화 과정을 거쳐서 고밀도 C/C 복합재를 제조할 수 있다. 이 PAA-계 프리프레그는 에폭시, 페놀수지로 제조된 프리프레그를 성형과 같은 범용의 복합재료 제조공정인 press, vacuum-bag molding, autoclave, hydroclave 등의 장비를 사용하여 성형할 수 있다.¹⁵

항공우주산업용 구조재료에서 탄소섬유의 매트릭스로 PAA 수지의 적용에 대한 강한 동기는 PAA 수지의 낮은 흡습성을 들 수 있다. 기존의 에폭시수지나 페놀수지로 제조한 복합재료의 경우 쉽게 수분과 수소결합을 할 수 있는 수산화기나 아미노기와 같은 많은 극성기를 그 내부에 포함하고 있으나

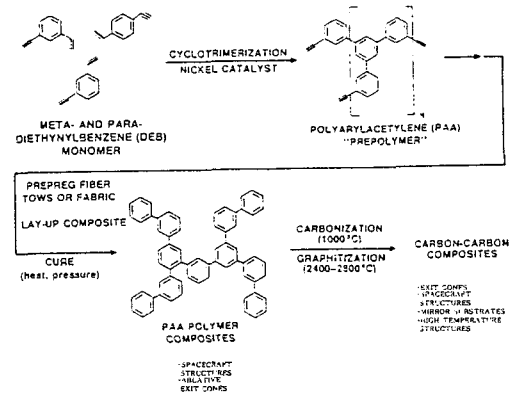


그림 1. Schematic of fabrication of PAA composites.

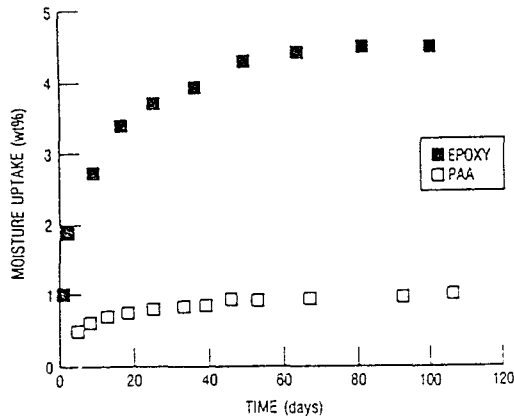


그림 2. Moisture uptake by neat resins at 80% relative humidity and 25 °C.

PAA 수지는 그 화학구조에서 알 수 있는 바와 같이 어떠한 극성기도 분자내부에 포함하지 않은 hydrophobic 특성으로 수분흡수가 지금까지 알려진 어떤 고분자재료보다도 낮다. 그림 2는 에폭시수지와 PAA수지 경화물의 25 °C, 80%의 상대습도 조건하에서 노출시간에 따른 흡습량을 비교한 것이다. PAA 수지는 최대 흡습량이 1% 이내로 매우 우수함을 보여주고 있다.¹⁵

C/C 복합재료는 넓은 운용온도 범위에서 열역학적 특성이 우수하고 치수안정성이 높아야 하며 레이저나 방사능 노출에도 안정해야 한다. 현재 많은 로켓 노즐목 내열재료에 페놀수지를 매트릭스로 하여 제조한 C/C 복합재가 이들의 우수한 내삭마성을 바탕으로 적용되어 오고 있다. 그러나 이 경우 대부분 일회용에 한정된 경우가 많았는데, 미래에는 대형 우주구조물이나 장기간 여러회 사용이 가능한 초고온 내열재료에 관한 관심이 증대할 것이다. 이러한 C/C 복합재용 매트릭스의 후보물질로 가장 유력한 소재가 PAA 수지인데 이 소재는 높은 탄화수율을 바탕으로 기존의 함침횟수를 현저히 줄일 수 있기 때문이다. 그림 3은 현재 가장 많이 적용되고 있는 페놀 매트릭스와 PAA 매트릭스의 탄화율을 도식적으로 나타내고 있는데 PAA 매트릭스의 우수한 열적 특성을 한 눈에 알 수 있다.

기존의 페놀수지를 C/C 제조의 매트릭스로 사용할 경우 함침횟수가 많은데 이것은 경제적인 문제뿐만 아니라 섬유강도를 감소시키는 공정상의 실수를 야기할 확률이 증가한다는 의미가 된다. 이 경우 PAA 수지를 적용하게 될 경우 함침횟수를 현저히

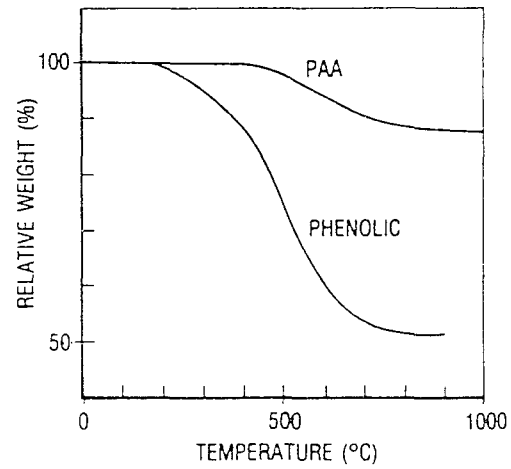


그림 3. Weight loss of PAA and phenolic resin as a function of temperature. The weight of material remaining after heating to high temperatures in an inert environment is termed char yield.

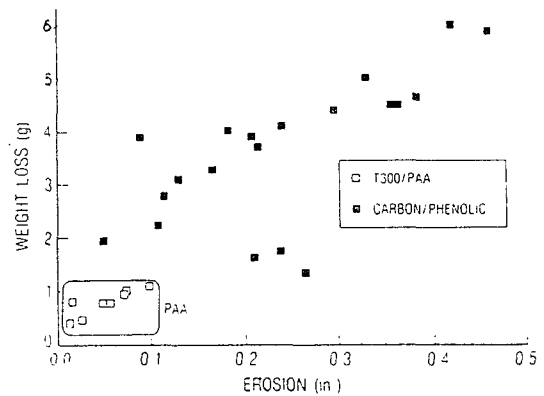


그림 4. Results of comparative ablative tests, performed at NASA MFSC, of carbon-fabric-reinforced PAA made in MSL and standard phenolic ablative insulator materials. Specimens were exposed for 10 sec in a high-intensity CO₂ arcjet under standardized conditions.

줄일 수 있는 장점이 있다. 보강섬유의 표면 결함을 야기함으로써 제조한 복합재료의 기계적 물성을 감소시킬 수 있는 부피수축 현상을 최소화할 수 있다는 점이 PAA 수지의 또 다른 장점이다.

PAA 수지의 또 다른 응용분야가 고체로켓모터의 내삭마부품이다. 지금까지 개발된 Titan, Delta, Shuttle, MX solid rocket motor(SRMs) 등의 부스터 노즐이나 exit cone의 내삭마(ablative) 및 단열(insulative) 부품에 carbon/phenolic 및 graph-

ite/phenolic계 재료가 적용되어 왔다. 이러한 용도의 내열재료들은 화염노출시 삭마거동이 일정하고 예측가능해야 하며, 균일한 삭마속도를 가져야할 뿐만 아니라 배면 구조물과 열적으로도 단열되어야 한다. 그러나 기존의 페놀수지를 근간으로 하는 내삭마재의 경우 삭마특성이 다소 가변적이고 불안정하여 시스템의 안정된 설계에 문제점으로 지적되어 왔다.

그림 4는 NASA에서 CO₂ plasma jet를 사용하여 PAA 수지계 복합재를 비롯한 기존에 사용된 페놀수지계 복합재의 삭마특성 시험 결과를 도식적으로 나타낸 것이다. 이 결과에서 알 수 있듯이 PAA 수지계 복합재는 기존의 페놀수지계 복합재에 비해서 내삭마특성이 현저히 증가하였음을 알 수 있다. 또한 시험완료 후 PAA계 복합재 시편에서는 부풀음(pocketing)현상이 거의 발생하지 않았으나 페놀수지계 시편의 상당 부분에서 삭마시 부풀음 현상이 발생되었다.¹⁵

지금까지 설명한 PAA 수지의 우수한 열적 특성으로 고체로켓 부스터 등의 차세대 내열재료로 많은 관심을 끌고 있으나 현재 PAA수지의 소재 원가가 기존의 범용수지에 비해 너무 높고 공정 최적화미비 등의 이유로 실제 로켓 내열부품으로 적용되고 있지는 않으나 가까운 미래에 PAA계 수지외에는 대안이 없는 대형 우주 프로그램에서 PAA 수지를 근간으로 하는 초내열 구조물제작이 필요할 것으로 판단된다.¹⁶

3. 말단 페닐에티닐기를 갖는 이미드형 고분자

아세틸렌 말단기를 갖는 고분자재료에 관한 연구는 지난 20여년간 광범위하게 진행되어 왔다. 방향성 폴리이미드(polyimides)는 높은 열적 안정성을 바탕으로 다양한 분야에 응용되어 왔다.^{17,18} 폴리이미드는 극성 비수용매에서 방향성 디아민과 방향성 디안하이드라이드의 반응으로 poly(amide acid) 예비 중합체를 만든 후 화학 혹은 열반응을 통한 탈수 고리화반응으로 합성된다.^{17,18} 일반적으로 폴리이미드는 불용성으로 압출 및 사출성형이 어렵기 때문에 이를 위해서는 고분자 주쇄에 arylene ether 부분을 갖게 하거나 분자량 조절, 말단기 조절(end capping) 방법을 통하여 용융가공성을 증진시키는 방법을 선정하게 된다. 그러나 이렇게 할 경우 강성이 저하되고 유리전이온도가 낮아지는 단점이 있다. 이

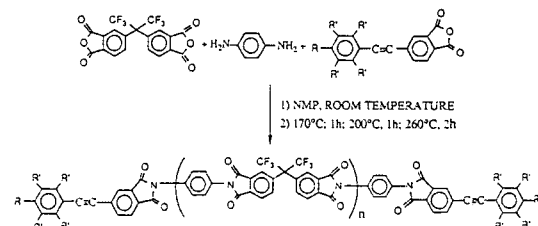
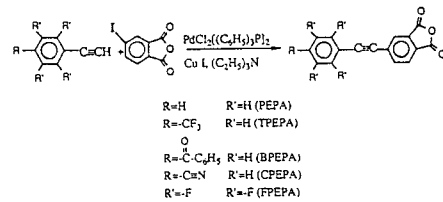


그림 5. Typical examples of end-capped imide oligomers.

러한 문제점을 해결할 수 있는 여러 가지 방법중 하나가 아세틸렌기를 말단으로 갖는 이미드 올리고머나 고분자 재료를 사용하는 것이다.¹⁹⁻²⁸ 많은 경우에 페닐에티닐(phenylethynyl)기가 고분자 사슬중간 혹은 말단에 위치하게 되는데 고온에서 이 페닐에티닐기가 가교화반응하여 요구되는 기계적 및 열적 특성을 갖는 고분자 재료가 제조된다. 이 반응의 대표적인 한 예를 **그림 5**에 나타내었다.²⁹

이 이미드 올리고머로부터 제조한 필름의 수평균 분자량은 3,200에서 7,000 g/mol이었으며 저분자량 올리고머의 유리전이온도는 270 °C이고 고분자량 올리고머의 유리전이온도는 300 °C에 가까웠다. 분자량이 7,000 g/mol인 PEPA 말단을 갖는 올리고머를 370 °C에서 경화시킬 경우 경화시간에 따른 유리전이온도 변화를 관찰하였는데 초기의 300 °C에서 360 °C까지 증가함이 확인되었다. **표 1**은 371 °C에서 노출시킨 이미드올리고머(분자량 : 7,000 g/mol) 경화물의 열-산화안정성을 대표적으로 보여주고 있는 것이다. 371 °C에서 100시간 노출시킨 후의 무게감소가 2% 내외로 매우 열적으로 안정함을 알 수 있다.

말단 페닐에티닐기를 갖는 폴리이미드 올리고머는 그 화학구조에서도 알 수 있는 바와 같이 경화시 휘발분이 발생할 여지가 없고 경화물의 우수한 고온특성으로 고온에서 운용되는 구조물의 접착제로 사용될 수 있다. **표 2**는 분자량이 3,200, 4,200, 7,000 g/mol로 각기 다른 PEPA 말단을 갖는 올리고머의 접착특성을 알아보기 위하여 이들을 사용하여 제작

표 1. Thermo-oxidative Stability^a of Cured Imide Oligomers at 371 °C^b

End-cap (cure temp., °C)	Time				
	100 h	300 h	600 h	1000 h	1500 h
PA(370)	97.3	96.8	96.4	94.7	93.8
PA(400)	97.7	96.6	96.0	94.4	93.1
PA(420)	98.3	97.5	96.7	95.3	93.3
PEPA(370)	97.2	96.1	93.7	90.2	85.5
PEPA(400)	97.9	96.8	94.7	92.1	86.8
PEPA(420)	98.6	97.1	95.5	91.3	84.2
CPEPA(370)	97.7	96.2	93.9	90.9	85.9
CPEPA(400)	98.2	97.2	95.1	93.7	88.7
CPEPA(420)	99.0	97.5	94.7	92.0	85.5
TPEPA(370)	97.1	94.9	93.4	89.9	82.8
TPEPA(400)	98.3	95.5	94.6	90.5	83.8
BPEPA(370)	97.7	95.6	93.7	89.2	81.4
BPEPA(400)	97.9	96.2	93.1	87.1	76.9
BPEPA(420)	98.4	97.0	93.9	88.0	78.0
FPEPA(400)	97.2	94.3	90.8	86.7	78.4
Polyimide ^c	97.9	97.7	97.1	96.7	96.6

^a Average percentage of weight retained by three replicates after indicated time at 371 °C.

^b Calculated Mn of oligomer before cure was 7,000 g/mol.

^c A copolyimide of 6FDA, *p*-PDA (95 mol%), and 1,3-diaminobenzene(5 mol%) was used as a control.

표 2. Lap Shear Strength of Imide Oligomers^a

Calculated Mn of Oligomer (g/mol)	Test Temperature (°C)	Shear Strength (MPa)
7,000	23 ^b	17.0
	23	7.59
4,200	23	18.5
	282	14.4
	302	13.8
	343	9.58
	371	6.69
3,200	23	3.81
	302	3.14
	342	5.20
	371	2.82

^a Adhesive bond formed at 365 °C for 6 h under 0.34 MPa pressure.

^b Adhesive bond formed at 2.76 MPa.

한 Ti-Ti 접착시편의 lap shear strength를 측정 한 결과이다. 이 결과는 접착성능에 분자량의 영향이 매우 크다는 것을 보여주고 있는데, 분자량이 7,000 g/mol로 크거나 3,200 g/mol로 작을 경우 수지의 유동성 등의 문제로 최적의 접착력을 보여주지 못했으

나 분자량이 4,200 g/mol인 경우는 표준접착조건상 태에서 수지의 유동량이 적절하여 매우 높은 18.5 MPa의 접착강도를 보여주었다. 또한 이 경우는 고온에서의 접착강도가 매우 우수한 것으로 나타났는데 302 °C에서 시험한 접착강도는 13.8 MPa였다. 현재 항공우주산업에 고온용 접착제로 사용되는 말단 아세틸렌기를 갖는 폴리이미드를 바탕으로 한 특수 접착제인 “Thermid”가 상품화되어 시판되고 있다.

4. 열경화성 플루오린화 Poly(ether ketone)

광통신에 있어 대용량 정보의 통신을 위하여 광의 초고속성 뿐만 아니라 병렬성을 이용하여 동시에 여러 개의 파장에 각각의 정보를 실어 전송하거나 신호처리를 하는 파장분할다중(wavelength division multiplexing, WDM)³⁰ 방식이 각광을 받으면서 이에 필요한 가변파장필터(tunable wavelength filter), arrayed waveguide grating(AWG) 파장 다중/역다중 소자, 라우터(router) 등의 WDM 광소자에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.³¹ 이러한 WDM 광소자에 있어서 기본적인 요소가 되는 것은 저손실 단일모드 도파 특성을 갖는 광도파로 소자의 개발이다. 광도파로 소자에는 실리카, 반도체, LiNbO₃, 그리고 고분자 등의 다양한 재료가 개발되어 소자 제작에 사용되어왔다. 특히, 유리 광섬유(GOF) 재료인 실리카를 이용한 광도파로 소자는 0.01 dB/cm이하의 낮은 광도파손실과 높은 안정성 때문에 많은 연구가 진행되어 다양한 광소자가 상용화되고 있다.^{32,33} 그러나, 실리카를 이용해 광도파로를 제작하려면 1000 °C 이상의 고온 제작공정과 고가 제조장비가 필요하다. 또한 고분자에 비해 1/10 정도의 낮은 열광학 효과로 인해 열광학소자의 구동을 위해 높은 소비 전력을 필요로 한다. 최근에 들어서서는 저손실 고분자 광도파로(low-loss polymeric optical waveguide, LLPOW) 재료가 속속 개발되어 이들의 낮은 광도파손실, 높은 열광학 효과, 편리한 가공성을 이용한 다양한 광소자 연구가 활발히 진행되고 있다.³⁴ LLPOW 재료는 WDM 광소자 뿐만 아니라 optical interconnects, power splitters, combiners, 및 polarizer와 같은 수동소자, 열에 의해 광신호를 제어하는 열광학스위치, 가변 감쇄기(tunable attenuator) 등의 열광학 소자에 사용된다.³⁵ 고분자 광도파로 소자 재료로 deuterated

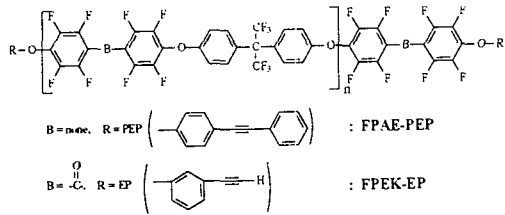


그림 6. Chemical structure of the FPAE-PEP and FPEK-EP.

fluoro methacrylate, curable deuterated silicone resin, 다양한 종류의 perfluorinated polyimides, UV-curable fluorinated acrylate, crosslinkable fluorinated poly(arylene ether) (FPAE-PEP), 그리고 chloro-fluorinated poly(arylene ether) 등이 합성되어 이들을 이용한 다양한 광소자가 개발되었다.

최근에 저손실 고분자 광도파로 소자 제작에 말단 아세틸렌기를 갖는 fluorinated poly(ether ketone) (FPEK-EP) 고분자소재의 합성, 열경화 특성, 열안정성, 및 광학적 특성에 관한 연구결과가 보고되었다.³⁶⁻³⁸

이 수지의 대표적인 화학구조는 그림 6과 같다. 이 구조에서 알 수 있는 바와 같이 촉매의 사용없이 열로만 경화가 가능한 구조이며, 경화시 휘발분이 방출될 여지가 없다.

열경화성 에틸렌 페닐기를 가진 불소 치환 폴리테트라케톤(FPEK-EP)은 회전 도포와 열경화에 의하여 우수한 내화학성과 480 °C까지의 높은 열안정성을 가지는 박막이 얻어졌다고 한다. 박막은 230 °C 이상에서 경화되었으며, 경화 속도는 온도가 증가할수록 급격히 빨라졌다. 250 °C에서 2시간 경화된 박막의 유전상수는 2.87로 아주 낮았으며, 굴절률 및 복굴절은 1.514와 0.003 이하였다. 단일 모드 광도파로를 제작하여 절단법으로 측정된 광의 도파 손실은 1.55 mm의 파장에서 0.5 dB/cm 이하이다. 이 FPEK-EP의 높은 열안정성, 낮은 광진행손실 및 우수한 소자 공정 특성은 수동 및 열광학 소자 제작에 우수한 재료로 사용될 것으로 판단된다.

5. 기타 아세틸렌계 고분자재료

유사 흑연구조 고분자재료 제조의 일환으로 그림 7에 나타낸 것과 같이 디아세틸렌 유도체인 1-phenylpenta-1,3-diyne-5-yl의 메타제시스(metathesis)

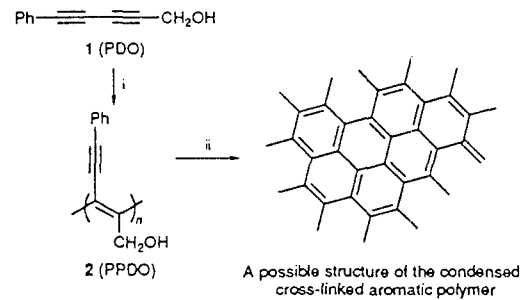


그림 7. Preparation of a graphite-like structured polymer; reagents and conditions i, NbCl_5 or TaCl_5 , cocatalyst: Et_3SiH , $n\text{-Bu}_4\text{Sn}$, toluene, 80 °C, 2 days; ii, >800 °C, under vacuum.

중합을 통해서 합성한 반응성 페닐에틸닐기를 함유한 공액구조 고분자의 탄화를 통하여 유사흑연구조의 재료를 합성하였다. 최초 고분자는 절연체였으나 800 °C의 탄화공정을 거쳐서 제조된 유사흑연은 $3.2 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$ 값의 전도도를 보였다.^{39,40}

최근에 비할로겐계 난연고분자 첨가제로서 아세틸렌기를 포함한 기능재료의 합성과 이들의 화염시험 결과가 제시되었다. 이들은 여러 개의 브롬원소를 갖는 방향족성 화합물과 페닐아세틸렌사이에 Pd/Cu 혹은 Pd/Zn system을 사용한 커플링 반응을 통해서 아세틸렌기를 갖는 비할로겐화 올리고머를 합성하였다. 이 방법은 쉽게 구입할 수 있는 브롬화 난연제를 전이금속촉매를 사용함으로써 할로겐원소를 포함하지 않으면서 높은 탄화율을 갖는 난연첨가제를 제조하는 것이다.⁴¹

1,2-Diethynylbenzene이나 1,2-diethynyltetrafluorobenzene 단량체는 열역학적으로 밀봉된 용기에서 쉽게 중합반응이 진행되는 특성이 있다(그림 8). 이들의 이러한 특징은 진공증착장치 내에서 쉽고 균일하게 증착된다. 진공에서 위에서 언급한 아세틸렌계 재료를 증기화하고 이를 350 °C의 전기로

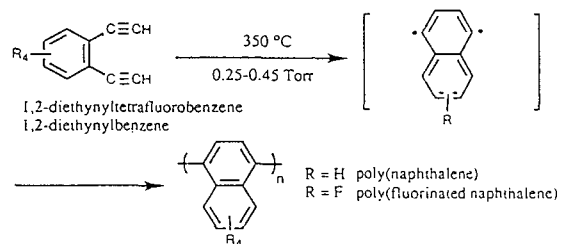


그림 8. Vacuum deposition polymerization of 1,2-diethynyltetrafluorobenzene and 1,2-diethynylbenzene.

에서 증착시켜 균일한 poly(naphthalene)이나 poly(fluorinated naphthalene)을 합성하였다고 보고하고 있다.⁴²

6. 결 론

지금까지 아세틸렌기를 갖는 특수기능형 화합물의 합성과 이들의 다양한 응용전개에 관하여 살펴보았다. 말단 아세틸렌 기능을 갖는 재료의 가격이 아직은 범용 유사기능 고분자재료에 비해서 너무 비싸 산업전반에 광범위하게 적용되고 있지는 않지만 이 재료만이 가지는 초고온 내열특성, 고온에서의 높은 접착강도, 성형 및 운용시의 적은 부피수축특성을 장점으로 첨단 항공우주산업의 내열소재나 전자재료 산업용 특수소재에 이르기까지 그 응용은 앞으로 무궁무진하다 할 수 있다. 본문에서 소개한 바와 같이 미국, 프랑스 등의 선진국에서는 70년대부터 광범위하게 차세대 신소재인 이 분야의 연구를 정부의 전폭적인 지원으로 이루어져 왔으나 국내에서는 KAIST 일부 연구그룹, 벤처기업인 젠포토닉스 등에서 이와 관련한 부분적인 연구/개발사업을 진행하고 있다. 우리가 쉽게 접할 수 있는 아세틸렌 가스나 이의 유도체로부터 만들어지는 이 매력적인 재료 분야에 국내의 역량있는 연구집단의 참여를 기대해 본다.

참 고 문 헌

1. E. M. Smolin and D. S. Hoffenberg, "Acetylene and Acetylenic Polymers", "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", vol. 1, p. 46, John Wiley & Sons, Inc., 1964.
2. T. Ito, H. Shirakawa, and S. Ikeda, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **12**, 11 (1974).
3. T. Ito, H. Shirakawa, and S. Ikeda, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **13**, 1943 (1975).
4. C. K. Chiang, E. R. Fincher, Jr., Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, and A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.*, 1098 (1977).
5. H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, and J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 578 (1977).
6. C. K. Chiang, M. A. Druy, S. C. Gau, A. J. Heeger, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, Y. W. Park, and H. Shirakawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 1013 (1978).
7. T. Masuda, E. Isobe, T. Higashimura, and K. Takada, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 7473 (1983).
8. T. Masuda and T. Higashimura, *Adv. Polym. Sci.*, **81**, 121 (1987).
9. S. K. Choi, J. H. Lee, S. J. Kang, and S. H. Jin, *Prog. Polym. Sci.*, **22**, 693 (1997).
10. S. K. Choi, Y. S. Gal, S. H. Jin, and H. K. Kim, *Chem. Rev.*, **100**, 1645 (2000).
11. A. S. Hay, *J. Org. Chem.*, **25**, 637 (1960).
12. L. S. Meriwether, *J. Org. Chem.*, **27**, 3930 (1962).
13. H. Jabloner, U.S. Patent No. 4,070,333 (24 January 1978).
14. Carbon-Carbon Composites for Protective Shielding, Report 2274-78, HAVEG Corp. (19 July 1978).
15. H. A. Katzman, AD-A221 507 (2 April 1990).
16. H. A. Katzman, J. J. Mallon, and W. T. Barry, *AEROSPACE REPORT NO. TR-95(5936)-4* (1 September 1995).
17. D. Wilson, H. D. Stenzenberger, and P. M. Hergenrother, "Polyimides", Blackie, Glasgow, 1900.
18. C. E. Sroog, *Prog. Polym. Sci.*, **16**, 561 (1991).
19. F. W. Harris, A. Pamidimukkala, R. Gupta, S. Das, T. Wu, and G. Mock, *J. Macromol. Sci.-Chem. A.*, **21**, 1117 (1984).
20. J. W. Connell, P. M. Hergenrother, and S. J. Havens, *High Perform. Polym.*, **1**, 119 (1989).
21. R. H. Pater, *SAMPE J.*, **30**(5), 29 (1994).
22. T. Diberardino, U. S. Patent 5,281,672 (January 25, 1994).
23. P. M. Hergenrother, R. G. Bryant, B. J. Jensen, and S. J. Havens, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **32**, 3061 (1994).
24. E. P. Douglas, D. A. Langlois, and B. C. Benicewicz, *Chem. Mat.*, **6**, 1925 (1994).
25. R. G. Bryant, B. J. Jensen, and P. M. Hergenrother, *J. Appl. Polym. Sci.*, **59**, 1249 (1996).
26. J. W. Connell, J. G. Smith, Jr. and P. M. Hergenrother, *High Perform. Polym.*, **9**, 309 (1997).
27. B. J. Jensen and A. C. Chang, *High Perform. Polym.*, **10**, 175 (1998).
28. X. Fang, D. F. Rogers, D. A. Scola, and M. P. Stevens, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **36**, 461 (1998).
29. J. A. Johnston, F. M. Li, F. W. Harris, and T. Takekoshi, *Polymer*, **35**, 4865 (1994).
30. M. S. Borella, J. P. Jue, D. Banerjee, B. Ramamurthy, and B. Mukherjee, *Proceedings of the IEEE*, **85**, 1274 (1997).
31. M. C. Oh, H. J. Lee, M. H. Lee, J. H. Ahn, S. G. Han, and H. G. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 2543 (1998).
32. N. Tacato, K. Jinguji, M. Yasu, H. Toba, and M. Kawachi, *IEEE, J. Lightwave Technol.*, **6**(6), 1003 (1988).
33. Y. P. Li and C. H. Henry, *IEE Proc.-Optoelectron.*, **143**, 263 (1996).
34. J. Kubayashi, T. Matsuura, Y. Hida, S. Sasaki, and T. Maruno, *IEEE, J. Lightwave Technol.*, **16**, 1024

- (1998).
35. M. C. Oh, H. J. Lee, M. H. Lee, J. H. Ahn, and S. G. Han, *IEEE Photon. Technol. Lett.*, **10**(6), 813 (1998).
36. H. J. Lee, E. M. Lee, M. H. Lee, M. C. Oh, J. H. Ahn, and S. G. Han, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **36**, 2881 (1998).
37. H. J. Lee, M. H. Lee, M. C. Oh, J. H. Ahn, and S. G. Han, *Polymer(Korea)*, **23**, 393 (1999).
38. H. J. Lee, M. H. Lee, M. C. Oh, J. H. Ahn, and S. G. Han, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **37**, 2355 (1999).
39. H. J. Lee and S. C. Shim, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1420 (1993).
40. T. Ogawa, *Prog. Polym. Sci.*, **20**, 943 (1995).
41. A. B. Morgan and J. M. Tour, *Macromolecules*, **31**, 2857 (1998).
42. J. A. Moore, Chi-I. Lang, T. M. Lu, and G. R. Yang, *The 6th Workshop on Advanced Functional Polymer materials*, August 13, p. 105, KAIST, Taejon, 1998.