



저작자표시 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#) 

2014 年 2 月

碩士學位論文

불소화 Poly(hydroxyamide)s의
제조 및 특성

朝鮮大學校 大學院

신재생에너지융합학과

韓 陳 優

불소화 Poly(hydroxyamide)s의
제조 및 특성

Preparation and Properties of Fluorinated
Poly(hydroxyamide)s

2014年 2月 25日

朝鮮大學校 大學院

신재생에너지융합학과

韓 陳 優

불소화 Poly(hydroxyamide)s의
제조 및 특성

指導教授 崔 載 坤

이 論文을 工學碩士學位 申請論文으로 提出함.

2013年 10月

朝鮮大學校 大學院

신재생에너지융합학과

韓 陳 優

韓陳優의 碩士學位論文을 認准함

委員長 朝鮮大學校 教授 金俊燮 印

委員 朝鮮大學校 教授 李昌勳 印

委員 朝鮮大學校 教授 崔載坤 印

2013年 11月

朝鮮大學校 大學院

목 차

LIST OF TABLES	ii
LIST OF FIGURES	iii
ABSTRACT	iv
제 1 장 서 론	1
1. 1. 내열성 고분자	1
1. 2. 내열성 고분자의 설계	4
1. 3. Polybenzoxazole (PBO)	5
1. 4. 불소화 고분자	7
1. 5. 본 연구의 목적	11
제 2 장 실 험	12
2. 1. 시약 및 기기	12
2. 2. 단위체의 합성	13
2. 3. 중합체의 합성	24
2. 4. 공중합체들의 특성조사	28
제 3 장 결과 및 고찰	29
3. 1. 단위체 및 중합체의 일반적 성질	29
3. 2. 중합체의 열적 성질	32
제 4 장 결 론	43
참고 문헌	44

LIST OF TABLES

Table 1-1. 대표적인 내열성 고분자들의 특성 및 응용분야	3
Table 1-2. 불소고분자의 개발 역사	9
Table 1-3. 불소고분자의 종류와 특성, 용도 및 제조회사	10
Table 2-1. Wavenumbers and IR bands of 1,2-Bis(4-nitro-2-trifluoromethyl-phenoxy)catechol	16
Table 2-2. $^1\text{H-NMR}$ chemical shift of 1,2-Bis(4-nitro-2-trifluoromethyl-phenoxy)-catechol	17
Table 2-3. Wavenumbers and IR bands of 1,2-Bis(4-amino-2-trifluoromethyl-phenoxy)catechol	19
Table 2-4. $^1\text{H-NMR}$ chemical shift of 1,2-Bis(4-amino-2-trifluoromethyl-phenoxy)-catechol	20
Table 2-5. Wavenumbers and IR bands of 4,4'-(1,2-dibenzoicoxycatecol)trimellitimide	22
Table 2-6. $^1\text{H-NMR}$ chemical shift of 4,4'-(1,2-dibenzoicoxycatecol)trimellitimide	23
Table 2-7. Wavenumbers and IR bands of PHA 4	26
Table 2-8. $^1\text{H-NMR}$ chemical shift of PHA 4	27
Table 3-1. Inherent viscosity and film quality of PHAs	29
Table 3-2. Solubility of the Polymers	30
Table 3-3-1. Thermal properties of Fluorinated Polymers	41
Table 3-3-2. Thermal properties of Non Fluorinated Polymers	41

LIST OF FIGURES

Fig. 1-1. Chemical structure of PHA and PBO.	7
Fig. 2-1. FT-IR spectrum of 1,2-bis(4-nitro-2-trifluoromethyl-phenoxy)catechol (KBr).	16
Fig. 2-2. ¹ H-NMR spectrum of 1,2-bis(4-nitro-2-trifluoromethyl-phenoxy)catechol (DMSO-d ₆).	17
Fig. 2-3. FT-IR spectrum of 1,2-bis(4-amino-2-trifluoromethyl-phenoxy)catechol (KBr).	19
Fig. 2-4. ¹ H-NMR spectrum of 1,2-bis(4-amino-2-trifluoromethyl-phenoxy)catechol (DMSO-d ₆).	20
Fig. 2-5. FT-IR spectrum of 4,4'-(1,2-dibenzoicoxycatechol)trimellitimide (KBr).	22
Fig. 2-6. ¹ H-NMR spectrum of 4,4'-(1,2-dibenzoicoxycatechol)trimellitimide (DMSO-d ₆). -	23
Fig. 2-7. FT-IR spectrum of PHA 4 (KBr).	26
Fig. 2-8. ¹ H-NMR spectrum of PHA 4 (DMSO-d ₆).	27
Fig. 3-1. FT-IR spectra of PHA 4 and PBO 4.	33
Fig. 3-2. DSC thermograms of PHA 1 and PBO 1 at a heating rate of 10 °C/min.	34
Fig. 3-3. DSC thermograms of PHA 1-4.	36
Fig. 3-4. DSC thermograms of PBO 1-4.	36
Fig. 3-5. TGA thermograms of PHA 4 (A) and PBO 4 (B) at a heating rate of 10 °C/min.	38
Fig. 3-6. TGA thermograms of PHA 2 (in N ₂) and PHA 2 (in air) at a heating rate of 10 °C/min.	38
Fig. 3-7. TGA thermograms of PHA 1-4 at a heating rate of 10 °C/min.	39
Fig. 3-8. TGA thermograms of PBO 1-4 at a heating rate of 10 °C/min.	39
Fig. 3-9. XRD patterns of PHAs.	42

ABSTRACT

Preparation and Properties of Fluorinated Poly(hydroxyamide)s

By Han, Jin-Woo

Advisor : Prof. Choi, Jae-Kon, Ph. D.

Department of Renewable Energy

Graduate school of Chosun University

Abstract A series of fully aromatic poly(hydroxyamide)s(PHAs) were synthesized by direct polycondensation of diacids containing di-ether, di-imide ring and trifluoromethyl group with 3,3'-dihydroxybenzidine.

PHAs were studied by FT-IR, ¹H-NMR, DSC, XRD and TGA. PHAs exhibited inherent viscosities in the range of 0.62~0.88 dL/g at 35 °C in DMAc solution. The solubility revealed that PHAs were readily soluble in Pyridine, THF and aprotic solvents such as DMAc, DMF, DMSO and NMP.

PBO 2 and PBO 4 were soluble in sulfuric acid with LiCl(on heating). While, PBO 1 and PBO 3 were quite insoluble in other solvents except partially soluble in sulfuric acid. It was confirmed by using DSC that PHAs were fully converted to PBOs via a thermal cyclization reaction, whose endothermic peaks were observed in the temperature range of 277 °C ~293 °C.

Thermal properties of PHAs and PBOs were characterized by TGA. For PHAs, the first 10% of weight losses were occurred in the temperature of 346 °C ~526 °C, and then the maximum weight losses were followed in the temperature range of 675 °C ~683 °C. However, for PBOs, the first ones were noticed in the temperature

range from 540 °C ~575 °C, and the maximum losses were successively observed in the temperature range of 672 °C ~681 °C.

Here, the char yields were 49%~55% for PHAs, and 51%~59% for PBOs, respectively.

제 1 장 서 론

1. 1. 내열성 고분자

기존의 소재보다 더 나은 성능을 갖는 새로운 재료의 필요성은 많은 분야에서 산업 구조의 고도화에 비례하여 증폭되고 있다. 내열성 고분자는 주로 우주항공 산업과 전자산업분야에서의 재료의 필요성에 의해 오랫동안 많은 연구가 이루어져 왔는데 이는 고분자 재료가 갖는 그들만의 독특한 성질에 기인한다. 또한 최근 우주를 여행하는 패키지 상품이 나오고 자동차, 반도체, 스마트폰 등 첨단 부품산업이 빠른 속도로 발전함에 따라 우수한 물성과 고내열성을 겸비한 고성능 고내열성 고분자 소재 개발의 필요성이 날로 증가하고 있다. 우수한 가공성 및 물성 등의 다양한 장점을 가지는 고분자 재료들은 우리 생활 및 산업 분야에서 광범위하게 사용되고 있으며, 그 종류와 용도 또한 매우 다양하다.

특히 전자산업에서의 고분자는 미세전자 소자 및 부품의 패키징 재료로서 중요한 역할을 하고 있으며 장차 그 역할이 더욱 커질 것으로 예측되어지는데, chip interconnections과 multichip module 등의 절연재료로의 응용이 그 대표적인 예이다. 이러한 내열성 고분자재료를 용도에 맞게 사용하기위해 필요한 성질을 살펴보면, 우선 가공성이 용이해야하며 공정상의 열적, 화학적 및 기계적 충격을 견딜 수 있어야 하고 제조 후 제품의 형상유지에 필요한 충분한 기계적 성질을 지녀야 한다.¹⁾

여러 가지 고분자 중에서도 뛰어난 기계적 물성과 내구성이 높은 고분자를 통칭하여 엔지니어링 플라스틱(engineering plastics, 이하 EP)이라 한다. 엔지니어링 플라스틱의 경우 주로 건설 분야, 자동차, 우주항공, 전기 전자 제품 및 산업용 기계류 등으로 쓰이고 그 종류로는 nylon, polyacetal, polycarbonate, high density polyethylene(HDPE), polybutyleneterephthalate(PBT) 등이 있다. 엔지니어링 플라스틱 중에서도 기계적, 물리적 성질 및 열적성질이 다른 고분자 재료보다 우수하고 방향족 고리 또는 방향족 헤테로 고리 구조를 분자 사슬에 도입한 고성능 내열성 고분자가 있는데 polyimide (PI), 와 polybenzoxazole(PBO)를 대표적인 예로 들 수 있다.

Table 1-1²⁾에 열 안정성 및 내구성, 내화화성이 우수한 폴리이미드를 비롯한 대표적인 내열성 고분자들의 특성 및 응용분야를 나타내었다. 제시된 대표적인 내열성 고분자들의 공통적인 특성은 열에 강하고 내화화성, 내구성 등이 좋은 특성들을 가지고

있으며, 우주항공, 전자부품, 제트엔진 부품 등 주로 극한의 조건에서도 버틸 수 있는 고분자 재료로써 첨단 부품산업 에서 매우 중요한 역할을 한다는 것을 알 수 있다. 내열성 고분자는 고성능 고분자라는 영역에서 고분자 재료의 경량성, 가공의 용이성, 유연성, 미려한 외관과 같은 원래의 장점을 살리면서 보다 가혹한 환경, 여건에서도 초기의 물성 및 치수의 변화가 없는 장기적 신뢰성 보장과 제품의 경량화, 고성능화의 실현이라는 관점에서 비교적 고가라는 약점을 갖고 있음에도 산업 전반에 걸쳐 구조 재료, 부품, 응용 재료로서의 활용이 증가되는 고분자 재료는 무기, 금속재료가 갖지 못한 우수한 물성을 용이하게 제공할 수 있기 때문에 타 재료에 비해 다양한 활용성을 보여주는 것은 사실이지만 고분자 대부분이 화학 구조적으로 유기화합물의 특성을 갖고 있어서 내열성이라는 점에 있어서는 근본적인 약점을 지니고 있음을 간과할 수 없다.³⁾

Table 1-1. 대표적인 내열성 고분자들의 특성 및 응용분야²⁾

종류	사용온도(°C)	특 성	응용분야
PI	205~370	내 크립성, 내약품성, 내열성, 내구성, 내산화성 우수	제트엔진부품, 피스톤링, 진선 혹은 케이블 랩, 각종 절연체 등
PSF	150~180	투명성, 내약품성, 내가수분해성 우수, 낮은 가연성	전자부품 코넥터, 자동차 퓨즈, TV부품 등
PES	180~205	투명성, 내약품성, 기계적 성질 및 난연성 우수	라디에이터 헤드, 전기회로 필름 등
PASF	150~180	무정형, 내약품성, 내충격성 우수	민수 및 군수용 3-D 회로 보드
PPS	150~230	내약품성, 기계적 성질, 난연성 및 전기적 특성 우수	항공기 부품, 배기가스밸브, 복사기 및 카메라부품
PEEK	120~250	내열성, 난연성, 강도, 내피로 강도, 내마모성, 내약품성, 높은 열산화안정성	엔진부품, 베어링 코팅, 코넥터, 스위치하우징
PAI	230~260	치수안정성, 내 크립성, 내충격성, 기계적 강도, 내약품성 우수	터빈장막, 라디에이터 헤더 등
LCP	205~230	난연성, 내약품성, 전기적 특성 우수, 복잡한 부품의 사출성형 가능	베어링, 소켓, 코넥터, 스위치 등
BMI	150~220	기계적 강도 및 친환경적 성능 우수	와이어링 보드의 라미네이트 엔진부품, 기어박스 코팅

PI : Polyimide, PSF : Polysulfone, PES : Polyethersulfone, PASF : Polyarylsulfide,
 PPS : Polypenylenesulfide, PEEK : Polyetheretherketone, PAI : Polyamideimide,
 LCP : Liquid Crystal Polymer, BMI : Bismaleimide

1. 2. 내열성 고분자의 설계

대부분의 고분자 재료는 주로 유기물질로 구성되어 열분해와 산화에 취약하다는 단점이 있다. 이에 많은 연구자들은 원래의 고분자의 특성에 대한 손실을 최소화 하면서 다양하게 구조를 변경시키고자 하는 일들을 시도하고 있다.

고분자의 구조에 기인한 기본적인 내열성은 그 고분자 고유의 유리전이 온도 (T_g), 용점(T_m) 및 열분해 온도(PDT, polymer decomposition temperature) 등에 의해 평가된다. 내열성 고분자의 필수 조건은 물리적 의미를 갖는 T_g 와 T_m 이 충분히 높고, 고온 연화에 견디어야 하며(내열 연화성), 동시에 화학변화를 수반하는 PDT 값이 높아서 고온열화(내열 열화성)에 안정해야 하는 것 등이다. 그러나 실용적인 측면에서 보면 고분자 재료의 내열성을 이와 같은 온도만으로는 나타낼 수 없으며, 대개 온도와 시간과의 관계로서 표시된다. 고분자의 내열성은 단기 내열성과 장기 내열성으로 구분하여 평가할 수도 있다. 여기서 단기 내열성이라 함은, 고분자가 고온에서 연화되어 탄성치 등의 물성이 한계치 이하로 떨어져서 고체 재료로서 사용할 수 없게 되는 경우로서, 냉각에 의해 원래의 상태로 돌아가는 가역성이 있기 때문에 물리적 내열성이라고 부르기도 한다. 한편 장기 내열성은 고온에서 장시간 방치하여, 산화, 열분해 등으로 고분자가 열화 하는 현상으로 화학적 내열성이라 부른다. 그러나 일반적으로 내열고분자 재료라 함은 150 °C 이상의 온도에서 장기연속 사용이 가능한 재료를 가리키며 따라서 이러한 재료들은 내열 연화성이 높아야 하는 것은 필수적인 조건이고, 그중에서도 분자 운동이 활발하게 되는 온도인 T_g 가 T_m 보다 중요한 물리적 척도가 되기 때문에 가능한 한 높은 T_g 를 갖는 고분자가 요구된다. 앞에서 언급한바와 같은 T_g 및 T_m 이 높은 고분자를 얻기 위해서는 고분자 주 사슬에 방향족 고리가 도입되는 것이 유리하며, 기본적인 분자설계 지침으로 다음 4가지를 들 수 있다.

- i) 고분자의 주 사슬에 이중 결합의 도입.
- ii) 고분자 주 사슬에 대칭성이 우수한 방향족 고리 도입.
- iii) 고분자 주 사슬에 분자간 인력(intermolecular force)이 큰 연결기의 도입.

뿐만 아니라, 내열성의 향상을 위한 또 다른 방법으로서, 3차원적 구조를 도입하는 것도 매우 유효한 방법이 될 수 있다. 즉 앞에서 설명한 바와 같이 선형 내열성 고분

자를 골격으로 하고, 이것을 서로 가교시킴으로서, 보다 우수한 내열성을 갖는 고분자를 제조 할 수가 있다.²⁾

1. 3. Polybenzoxazole (PBO)

폴리벤즈옥사졸(polybenzoxazole, PBO 또는 PBZO)는 1876년 Ladenburg에 의해 o-aminophenol 과 benzoyl chloride를 이용하여 처음으로 합성 되었으며, 1964년 T. Kubota에 의해 고분자량의 전 방향족 PBO 가 소개 되었다.⁴⁾

PBO의 역사는 1970년 후반 미 공군 연구소에서 polybenzothiazole(PBZT)의 합성에 성공하면서 시작되었다. 1970년대 말 Stanford Research Institute (SRI)에서 PBO 에 대한 특허가 출원되었으며, 미국의 Dow Chemical사와 일본의 Toyobo 사가 공동으로 PBO 섬유인 “Zylon”을 세계최초로 개발 하였다. 1998년 Dow chemical사는 본 사업에서 철수하고, Toyobo사에서 독자적으로 쓰루가 시 소재 공장에서 연간 200톤 규모로 생산을 개시하였다. Zylon이란 상품명은 Nylon으로부터 시작된 합성섬유 역사에서 인류 최후의 고성능 섬유라는 의미에서 알파벳의 마지막 철자인 Z를 N대신 넣어 명명된 것이다. PBO 섬유는 강도가 42 g/d (5.8 Gpa)로 p-aramide 의 2배 수준이며, 탄성율은 탄소섬유와 비슷하고, 분해 온도도 650 °C 정도로 높다. 내 creep성, 내약품성, 내광성, 등이 극히 우수하며, 복합재료의 보강재로 유망한 첨단소재이기도 하다. 또한 PBO 는 열안정성, 화염저항성이 특히 뛰어나고 열분해 속도가 낮고, 연소 시 연기 발생이 적은 우수한 내열성 소재일 뿐 아니라 기계적 성질도 뛰어나며 내화학성이 우수하기 때문에 항공기용이나 군사 분야, 화재방지용, 로프, 케이블 등에서 중요한 소재로 사용되고 있다. 고분자가 내열성을 갖기 위해서는 분자 쇠 결합의 열안정성이 가장 중요한데 이러한 열안정성을 갖기 위해서는 열적으로 안정한 방향족 고리 화합물로 구성되어 있거나, 공명 안정화 구조를 갖거나, 가교된 사다리 구조를 갖는 것이 필요하다. 특히 벤젠 고리와 헤테로 고리 사이의 공명안정화가 이루어지는 헤테로 고리 방향족 고분자(heterocyclic aromatic polymer)는 내열성이 우수할 뿐 아니라 기계적 성질도 우수하여 고강도 내열성 소재로 주목 받고 있는데 PBO는 대표적인 헤테로 고리 방향족 내열성 고분자로서 벤젠고리와 헤테로 고리의 규칙적인 반복단위로 구성되어 열적 안정성이 뛰어나며 인접한 헤테로 고리들 사이에서 공명구조를 이루어 분자 쇠의 강성이 크며 일정한 결합각을 갖게 된다. 특히 PBO는 ASTM E-1354 시험으로 미 연방 항공국(FAA)에서 정한 화재 방생 시의 방염성 목표인 50kW/m²의 열 흐름에서도 불이 붙

지 않는 유일한 유기물로 인정되고 있다.^{5,6,7,8)}

PBOs는 일반적으로 세 가지 방법으로 제조하는데, 그중 하나는^{9,10,11)} bis(o-aminophenol)와 방향족 diacid chloride의 저온 용액 중축합을 통해 높은 분자량을 가지는 poly(o-hydroxyamide)s(PHAs)를 제조한 후 열에 의해 PBOs로 전환시키는 방법이고, 두 번째는 bis(o-aminophenol)s와 방향족 diacid diphenyl ester의 고온 용융 중축합으로 PBOs를 제조하는 방법¹²⁾, 마지막으로 polyphosphoric acid를 사용한 bis(o-aminophenol)s와 방향족 diacid의 직접 용액 중축합에 의해 방향족 PBOs를 제조하는 방법이다.^{13,14,15,16)} 그러나 PBO는 우수한 물성에도 불구하고 그들의 강직한 구조로 인하여 용융되지 않으며, 강산을 제외한 일반 유기 용매에는 용해되지 않으므로 써 가공하는데 많은 어려움이 있다. 이러한 문제점들을 해결하기 위해 주 사슬에 벌키한 그룹이나, 비선형 단위체 또는 유연한 그룹 등을 도입하여 고분자 주쇄의 대칭성을 와해시키는 등의 구조변화를 통하여 그들의 강직한 구조로 인한 낮은 용매특성 등을 향상시키기 위한 방법 등이 사용되고 있다.¹⁷⁾

특히 최근 Behniafar^{18,19,20)} 등은 벌키하고 전기음성도가 큰 플루오르 원자(F)나 trifluoromethyl 그룹(-CF₃)을 갖는 치환체들을 주 사슬에 도입하여 용매특성을 크게 향상시키고 있으며, 플루오르 그룹의 우수한 내열성과 난연성 때문에 고분자들의 열적 성질은 그대로 유지시키되 낮은 수분 흡수율, 높은 광학 투과도를 보이는 것으로 보고된 바 있다.

예를 들어 perfluoroalkyl group을 갖는 polyimides는 이러한 방법에 의한 용해도 증가의 한 예로서 hexafluoroisopropylidene group을 갖는 dianhydride를 monomer로 사용한 Du Pont사의 Rosers에 의해 처음 보고되었고, 2,2-Bis(3,4-dicarboxyphenyl)hexafluoropropane dianhydride(6FDA)와 oxydianiline(ODA)을 중합시켜 얻어지는 polyimides는 Du Pont사에 의해 microelectronics용으로 제공되어 지고 있는데 유전상수는 2.9이며, 흡수율은 2%, 열팽창계수는 60 ppm/°C, T_g는 290 °C 이다. 또한 Hoechst Cellanase에 의해 상품화가 추진되고 있는 sixef polyimide는 6FDA와 2,2'-bis(4-amino-phenyl)hexafluoropropane(4,4'-6FDA)을 모너머로 사용한 것으로서 유전상수는 2.65, T_g는 322 °C, 흡수율은 1.1%로 우수한 성질을 갖는다.¹⁾

Polybenzoxazoles(PBOs)의 전구체인 polyhydroxyamides(PHAs)는 PBOs와 마찬가지로 내열성 및 기계적 성질이 매우 우수하다는 장점을 가지고 있고, 유기용매에 대한 용매특성이 우수하다. 또한 열에 의한 열적 고리화 반응 시 큰 흡열반응과 연소물의 발화를 지연시키는 물 분자를 생성하며 PBO로 전환되어 화재 시 발화를 지연시키고,

열적 고리화 반응에 의해 PBO로 전환되면 연소 시 열적으로 매우 안정된 자체 절연층(char)을 형성 하여 물질의 연소를 억제하는 내열성과 난연성을 갖는 것으로 보고된 바 있다.^{8,21,22)} Fig. 1-1 에는 PBO와 PHA의 기본 구조를 나타내었다.

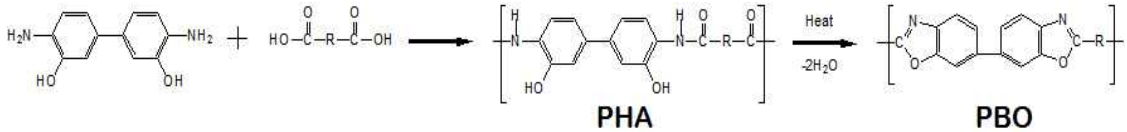


Fig. 1-1. Chemical structure of PHA and PBO.

1. 4. 불소화 고분자

불소고분자란 분자 중에 불소원자를 포함하는 합성고분자의 총괄적인 명칭으로, 특히 불소고분자는 탄소와 불소간의 결합에너지가 커서 빛과 열 등의 에너지에 대한 저항력이 강하고, 우수한 내후성, 내약품성 및 내열성을 나타내며 원자 간 거리가 짧아 고분자 간 상호인력이 작아져 비 점착성, 저 표면장력, 저 마찰성, 저 마모성, 발수 및 발유성이 높은 특성을 갖는다. 또한 불소수지는 낮은 분극율에 기인하여 고절연성, 저 유전율, 저 굴절율의 특성을 나타내게 된다. 그러므로 불소고분자는 위와 같은 성질을 살려 우주 항공 산업, 전자관련 산업 및 첨단산업에서부터 통기성 의류나 후라이팬 등의 일상생활에 이르기까지 광범위하게 이용된다. 불소고분자는 일반적으로 불소화 단량체의 중합에 의하여 합성되며, 일부는 수소화 고분자의 직접적인 불소화 반응에 의하여 제조되기도 한다. 여러 가지 불소화 비닐 단량체 중에서 단지 tetrafluoroethylene(TFE), vinylidene difluoride(VDF), vinylfluoride(VF), chlorotrifluoroethylene(CTFE)만이 상업적 가치가 있는 고분자량 단일 중합체가 될 수 있다. 불소고분자의 출현은 1938년 미국 듀폰사의 R. J. Plunket 박사에 의하여 우연히 polytetrafluoroethylene(PTFE)가 발견됨으로서 시작된다. 당초에는 2차 세계대전 기간에 미국 국무성의 맨하탄 계획의 원자폭탄 제조의 seal재료로서 사용되었으며, 그 이후 민간 수요용으로 테프론이라는 상품명으로 시판되기 시작하여 성형품, 코팅재료, 함침재료, 필름 등으로 사용분야가 광범위하게 넓어졌다. 불소고분자는 항상 화학적 환경이 나쁘거나 고온에서 응용되는 곳에서 가장 첫 번째로 선택할 수 있는 재료이며, 아직까지 이를 대체할 만한

다른 재료가 없는 유일한 해결책 이다. 또한 trifluoromethyl group을 내열성 고분자의 주쇄에 도입 하게 되면 내열성의 큰 손실 없이 용해도의 증가 및 유전상수의 감소 등 절연재료로서의 성능을 향상시켜 주지만, 유연한기의 도입에 따른 T_g 의 저하 등 부정적인 효과도 나타내게 된다.

열가소성 불소고분자는 아래와 같이 불소 함량에 따라 크게 두 가지 형태의 종류로 나누어지는데 주 연쇄가 탄소와 불소로만 이루어진 완전 불소화 고분자(perfluoro polymer)에는 polytetrafluoroethylene(PTFE), fluorinated ethylene propylene(FEP), tetrafluoroethylene-perfluoroalkylvinylether copolymer(PFA) 등이 있고, 주 연쇄가 탄소와 불소 외에 염소나 수소 등의 다른 원소로 이루어진 부분불소화 고분자(partially fluorinated polymer)에는 tetrafluoroethylene-ethylene copolymer(ETFE), polychlorotrifluoroethylene(PCTFE), polyvinylidene fluoride(PVDF), polyvinyl fluoride(PVF), chlorotrifluoroethylene-ethylene copolymer(ECTFE) 등이 있다. 이러한 불소화 정도에 따라 불소 고분자의 특성과 성능이 달라지고 일반적으로 완전 불소화 고분자가 열적 특성이나 화학적 저항성면에서 부분불소화 고분자보다 우수하며, 한편 부분불소화 고분자는 기계적 특성이나 내마모성 면에서 더욱 좋은 성질을 가지게 된다.

현재까지 자주 사용되고 있는 여러 가지 불소고분자들, 즉 단일 중합체 형태, 공중합체 형태 및 불소화 기능성 고분자 등의 개발 역사를 Table 1-2²³⁾에 나타내었고, Table 1-3²³⁾에는 내열성, 내약품성, 전기적 특성이 우수하고 충전재 삽입, 에너지, 몰딩, 화인 파우더 등에 주로 사용되는 PTFE 등을 비롯한 대표적인 불소고분자의 종류와 특성, 용도 및 제조회사를 나타내었다. 현재 과학 기술의 최대 관심사인 청정 환경과 관련하여 불소고분자의 연구개발에 대한 많은 관심이 증대되고 있으며, 모든 각 회사는 이후의 수요 확대를 예견하여 특히 응용수지를 중심으로 생산능력 확대를 계획하고 있다. 불소고분자의 응용에 있어서 우수한 특성을 가지고 있음은 분명하다고 생각되며, 이러한 독특한 특성들을 더욱 발전시켜 복합화 함으로서 응용이 증대될 것으로 예상되고 내화학적 저항성과 표면 특성으로 초 순수 산업에서의 응용과 광학적 또는 전기적인 독특한 성질로부터 반도체를 비롯한 IT산업 및 우주항공, 자동차 산업 등에서 불소수지 재료의 응용이 기대되고 있다. 불소고분자의 현재 개발추세는 기존의 연구되었던 불소고분자들의 장점을 그대로 유지하면서 새로운 응용가공성 불소고분자와 투명성 불소 고분자, 초 순수 불소고분자의 개발에 초점을 맞추어 왔고, 앞으로의 추세는 크립 저항성, 모듈러스 및 강인성 향상에 연구 개발에 주 안점을 둘 것으로 예상된다.²³⁾

Table 1-2. 불소고분자의 개발 역사²⁸⁾

연 도	종 류
1934~1938 1950	1st Generation : fluorinated homopolymers PCTFE, PTFE PVDF, PVF, PTrFE(C ₂ F ₃ H)
1950~1960 1980 1989	2nd Generation : fluorinated copolymers VDF-CTFE, VDF-HFP FEP(Fluorinated ethylene propylene) PFA(Copolymer of TFE & PPVE) ETFE(Copolymer of ethylene & TFE) Fluoroelastomers(see Table) Copolymers of fluoro acrylates Copolymers amorphous transparent : Cytop & Teflon AF
1980 1995	3rd Generation : Fluorinated Functional Polymers Ion exchange membrane Room temperature crosslinkable paints Crosslinkable resins & elastomers

Table 1-3. 불소고분자의 종류와 특성, 용도 및 제조회사²⁸⁾

명 칭	특 성	용 도	제조회사(상품명)
Polytetrafluoroethylene (PTFE)	내열성, 내약품성, 전기특성, 비점착성, 자기윤활성	몰딩, 화인 파우더, 에너멜, 충전제삽입 등	다이킨공업, 미즈이, DuPont(Teflon TFE) Ausimont USA (Halon TFE)
Tetrafluoroethylene-Perfluoroalkylvinylether copolymer (PFA)	PTFE에 필적하는 특성을 가지며, 복잡한 형상이라도 열용융 성형이 가능	반도체 공업, 라이닝, 전선피복, 필름	미즈이, DuPont (TeflonPFA) AshaiGlass(아프론PFA)
Tetrafluoroethylene-Hexafluoropropylene copolymer (FEP)	PTFE에 비하여 약간 열적 특성은 떨어지지만, 다른 특성은 동등. 열용융 성형이 가능	전선피복, 필름, 라이닝	미즈이, DuPont (Teflon FEP) AshaiGlass(아프론FEP)
Tetrafluoroethylene-Ethylene copolymer (ETFE)	켓스루 저항 등의 기계적 강도, 전기 절연성, 내방사선성, 가공성양호	전선피복제, 컴퓨터 기내배선, 원자로 제어관계 케이블 등	AshaiGlass(아프론COP) DuPont(Tefzel) 다이킨공업(네오프론ETFE)
Polychlorotrifluoroethylene (PCTFE)	기계적 강도, 우수한 광학적 성질, 극저온에서의 수치 안정성, 내충격성	고압용가스켓, LNG수송 탱커의 배관, 밸브의 seal재	다이킨공업(네오프론CTFE) 3M(Kel-F) Ausimont USA(Akron CTFE)
Chlorotrifluoroethylene-Ethylene copolymer (ECTFE)	기계적강도, 용융가공성 우수	화학적,기계적 성질, 성능 밸런스를 취할수 있는 수지, 미국에서 플레넌 케이블이 주용도.	Ausimont USA(Halar)
Polyvinylidene fluoride (PVDF)	기계적 강도가 커서 내마모성이 우수	밸브분체, 펌프 성형품 과 라이닝, 항공기, 미사일의 접속전선, 마이크로폰의 스위치 등.	다이킨공업(네오프론 VDF) Dynamit Nobel(Dyflor) Ausimont USA(Kynar) Solvay(Solef)
Polyvinyl fluoride (PVF)	기계적 강도 우수, 내후성 우수	금속, 목재, 플라스틱등에 붙여서 외장 또는 장건재, 옥상표면재	DuPont(Tedlar)

1. 5. 본 연구의 목적

Polybenzoxazoles(PBOs)은 고강도 고탄성과 함께 우수한 내화학적, 열 안정성 및 높은 유리전이온도를 가지며 열분해 속도가 낮고, 화염저항성이 뛰어나 연소 시 연기 발생이 적은 소재이다. 또한 열적으로 매우 안정하여 자체 절연층을 형성하는 char의 생성량이 일반 열가소성 물질보다 훨씬 높아 화재진압 능력을 향상 시킬 수 있다. 그러나 주 사슬의 강직성 때문에 대부분의 유기용매에 녹지 않고 황산과 같은 일부 강산에만 용해된다는 특징을 가지고 있어 가공하기 어렵다는 단점을 가지고 있다. 따라서 본 연구에서는 주 사슬에 비 선형단위체 및 유연한 ether 연결기 및 imide고리와 별키 한 trifluoromethyl 그룹을 도입하여 본래의 PBO가 갖는 우수한 물성을 최소한 유지하며 용해도와 가공성이 향상된 새로운 PHA 를 합성하는데 주 목적을 두었다.

나프탈렌 등 비선형 단위체, trifluoromethyl 그룹 및 에테르 연결기, di-imide 그룹을 갖는 di-acid와 3,3'-dihydroxybenzidine을 축합중합 하여 poly(hydroxyamide imide), PHA와 열적 고리화 반응에 의해 poly(benzoxazole imide), PBO를 제조하였고, 불소화 고분자와 비 불소화 고분자간의 구조 및 열적특성의 상관관계를 조사해 보고자 한다. FT-IR과 ¹H-NMR을 이용하여 그들의 합성을 확인하였고 TGA, DSC, XRD를 이용하여 열적 고리화 반응 및 열적 특성을 조사 하였다.

제 2 장 실험

2. 1. 시약 및 기기

2. 1. 1. 시약

Catechol, resorsinol, 1,6-dihydroxynaphthalene, 2,3-dihydroxynaphthalene, 2-Chloro-5-nitrobenzotrifluoride and 5% palladium on activated carbon, hydrazinemonohydrate, CaCl_2 은 Aldrich사 제품으로 정제 없이 그대로 사용하였고, trimelliticanhydride, 3,3'-dihydroxybenzidine, 는 TCI사 제품을 정제 없이 그대로 사용하였다. 그리고 N,N'-dimethylformamide (DMF), N-methyl-2-pyrrolidone (NMP), N,N'-dimethylacetamide (DMAc), Pyridine, Triphenyl phosphite (TPP)는 건조된 MgSO_4 를 넣고 24 시간 동안 교반시킨 후 감압 증류하여 사용하였으며, Toluene은 sodium을 넣고 4 시간 동안 교반시킨 후 증류하여 사용 하였다.

2. 1. 2. 기 기

본 연구의 실험과 특성조사를 위해 사용된 기기는 다음과 같다.

FT-IR spectrometer : 8601PC (Shimadzu. Co. Japan)

FT-NMR spectrometer : JNM-LA300 (JEOL. Inc. USA)

DSC (Differential Scanning Calorimeter) : DSC 2010 (TA. Co. USA)

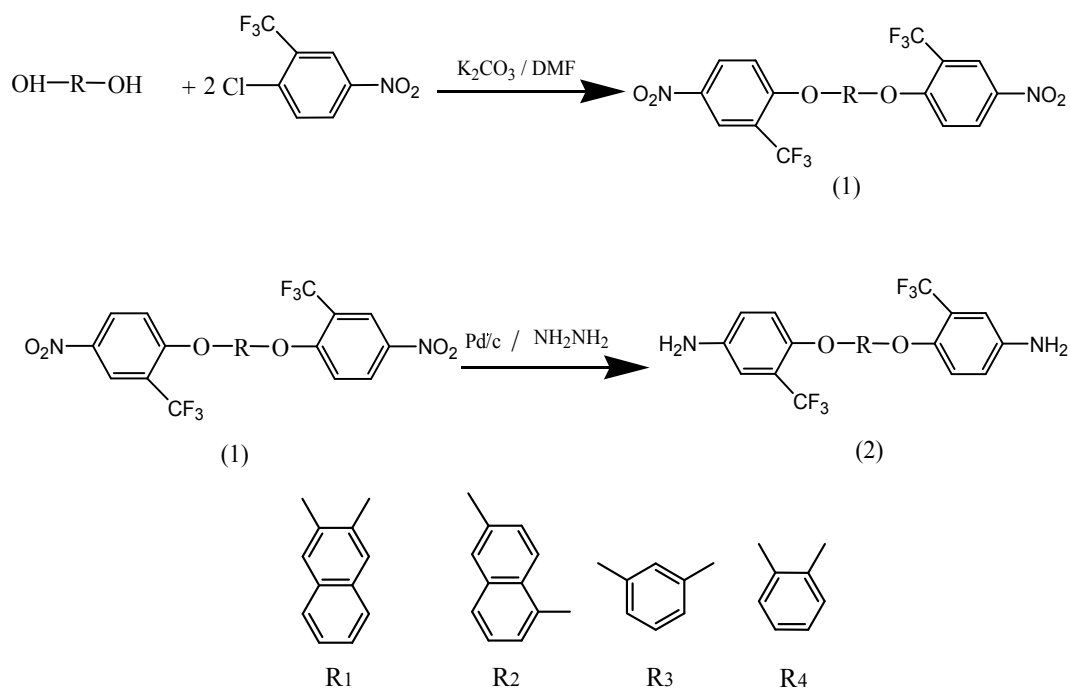
TGA (Thermogravimetric Analyzer) : TGA 2050 (TA. Co. USA)

MP apparatus : 12-144-1 (Fisher Scientific. Co. USA)

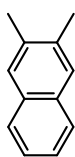
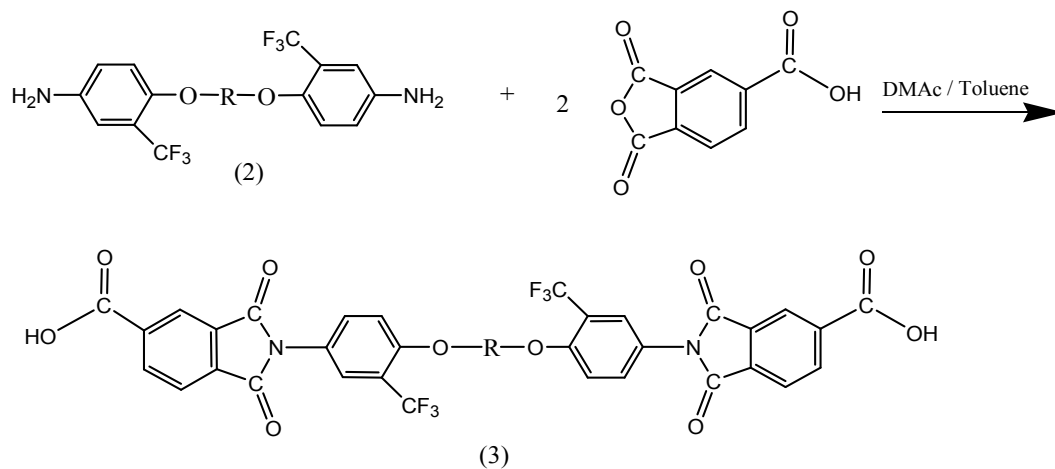
X-ray diffractometer : Xper Pro (PANalytical, Netherland)

2. 2. 단위체의 합성

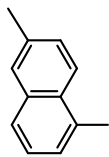
본 연구에서 사용된 di-nitro, di-amine 계열의 화합물들은 Zewu Zang²⁴⁾ 등의 방법을 수정하여 합성 하였으며, di-acid 계열의 화합물들은 Hsiao²⁵⁾ 등의 방법을 수정 하여 합성하였다. 이들의 합성 경로는 Scheme 1-1~2 와 같다.



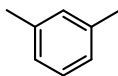
Scheme 1-1. Zewu Zang²⁴⁾ 등의 방법을 수정하여 합성된 di-nitro, di-amin 계열 화합물의 합성 경로



R1



R2



R3



R4

Scheme 1-2. Hsiao²⁵⁾ 등의 방법을 수정하여 합성된 di-acid 계열 화합물의 합성 경로

2. 2. 1. 1,2-Bis(4-nitro-2-trifluoromethyl-phenoxy)catechol (1)의 합성

아르곤 가스 분위기 하의 50 mL 3구반응기에 0.42 g(0.0038 mol)의 1,2-dihydroxy-catechol을 넣고 6 mL의 DMF를 넣어 용해시켰다. 이 반응기에 1.06 g(0.0076 mol)의 K_2CO_3 를 넣어준 뒤, 2 g(0.0088 mol)의 2-chloro-5-nitrobenzotrifluoride을 넣어주고 120 °C에서 24 시간 교반시켰다. 이 반응물을 상온에서 열을 식혀준 다음, 증류수 200 mL에 부어주어 침전 시킨 후 얻어진 침전물을 증류수로 수회 세척한 뒤 60 °C 오븐에 24시간 건조시켰다. 건조된 화합물을 메탄올과 증류수의 혼합용액으로 재결정 하였으며 수득률은 94%였고, 녹는점은 201 °C이었다. 합성한 화합물의 확인은 FT-IR과 1H -NMR spectrum으로 확인하였으며, 이들을 각각 Fig. 2-1 과 Fig. 2-2 에 나타내었다.

FT-IR spectrum (KBr) :

- 1624 cm^{-1} (aromatic C=C)
- 1525, 1333 cm^{-1} (C-NO₂)
- 1457 cm^{-1} (aromatic C=C)
- 1247 cm^{-1} (C-O-C, stretching)
- 1353, 1138 cm^{-1} (CF₃, C-F stretching)

1H -NMR spectrum (DMSO-d₆):

- δ 8.40-8.45 ppm (s, H_b, 2H)
- δ 7.50-7.60 ppm (s, H_{d, e}, 4H)
- δ 7.10-7.15 ppm (d, H_c, 2H)
- δ 8.45-8.50 ppm (d, H_a, 2H)

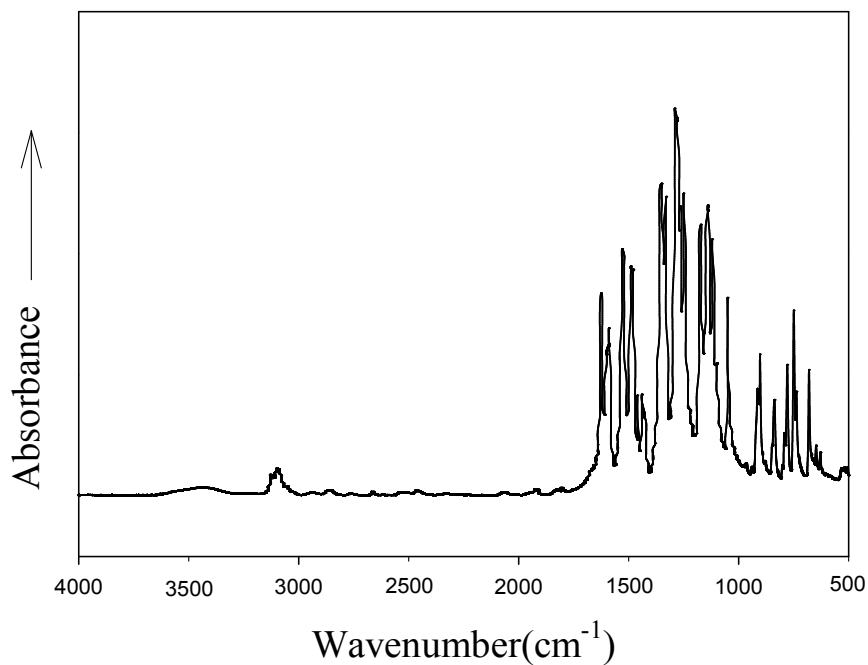


Fig. 2-1. FT-IR spectrum of 1,2-Bis(4-nitro-2-trifluoromethyl-phenoxy)-catechol (KBr).

Table 2-1. Wavenumbers and IR bands of 1,2-Bis(4-nitro-2-trifluoromethyl-phenoxy)catechol

IR Band	Wavenumber (cm ⁻¹)
aromatic C=C	1624 cm ⁻¹
C-NO ₂	1525, 1333 cm ⁻¹
aromatic C=C	1457 cm ⁻¹
C-O-C, stretching	1247 cm ⁻¹
CF ₃ , C-F stretching	1353, 1138 cm ⁻¹

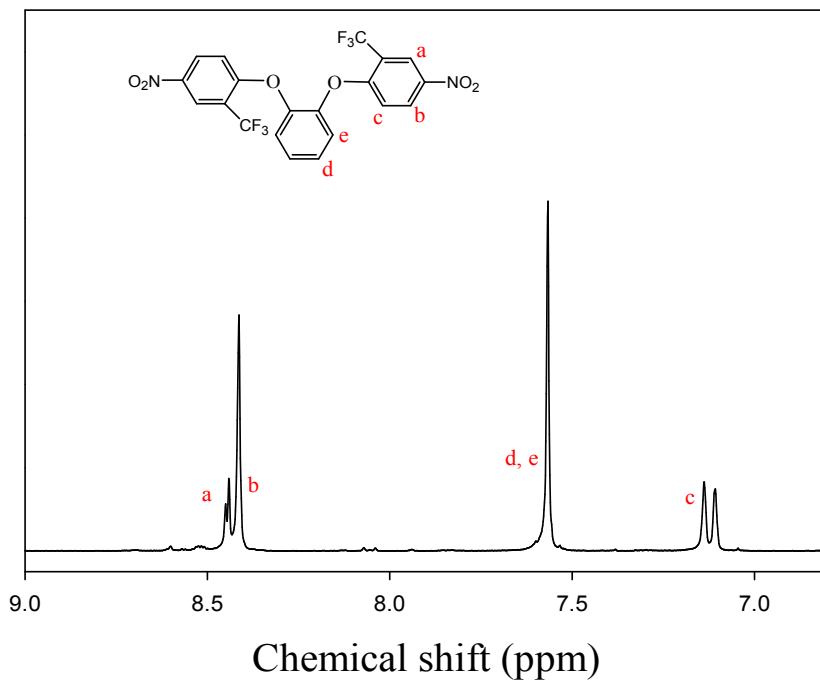


Fig. 2-2. ¹H-NMR spectrum of 1,2-Bis(4-nitro-2-trifluoromethyl-phenoxy)-catechol (DMSO-d₆).

Table 2-2. ¹H-NMR chemical shift of 1,2-Bis(4-nitro-2-trifluoromethyl-phenoxy)-catechol

Multiplicity	Site	Number of ¹ H	Chemical shift (ppm)
singlet	H _b	2H	δ 8.40-8.45
singlet	H _{d, e}	4H	δ 7.50-7.60
doublet	H _c	2H	δ 7.10-7.15
doublet	H _a	2H	δ 8.45-8.50

2. 2. 2. 1,2-Bis(4-amino-2-trifluoromethyl-phenoxy)catechol (2)의 합성

아르곤 가스 분위기 하의 50 mL 3구 반응기에 1.5 g(0.0030 mol)의 1,2-Bis(4-nitro-2-trifluoromethyl-phenoxy)catechol을 넣고 에탄올 20 mL에 녹인 후 5% palladium on activated carbon 0.1 g을 넣고 85 °C에 1 시간 더 환류 시킨다. 그 이후 6.127 g(0.1224 mol)의 hydrazine monohydrate을 dropping funnel을 사용하여 50 분에 걸쳐서 반응기에 떨어뜨리고 24시간 교반 시킨다. 이 반응물을 hot filtration하여 여액을 회전증발기를 이용하여 날린 후 침전물을 얻은 뒤 증류수로 수회 세척한 후 60 °C오븐에 24 시간 건조시켰다. 건조된 화합물을 에탄올과 물의 혼합용액을 이용하여 재결정하였으며 수득률은 85%였고, 녹는점은 100 °C 이었다. 합성한 화합물의 확인은 FT-IR 과 ¹H-NMR spectrum으로 확인하였으며, 이들을 각각 Fig. 2-3 과 Fig. 2-4 에 나타내었다.

FT-IR spectrum (KBr) :

3498, 3404 cm⁻¹ (N-H, stretching)

1454 cm⁻¹ (aromatic C=C)

1257 cm⁻¹ (C-O-C, stretching)

1347, 1138 cm⁻¹ (CF₃, C-F, stretching)

¹H-NMR spectrum (DMSO-d₆):

δ 6.72-6.78 ppm (m,s, H_{d,e}, 4H)

δ 6.78-6.84 ppm (s, H_c, 2H)

δ 6.85-6.92 ppm (m, H_b, 2H)

δ 7.00-7.10 ppm (m, H_a, 2H)

δ 5.28-5.43 ppm (s, H_f, 4H)

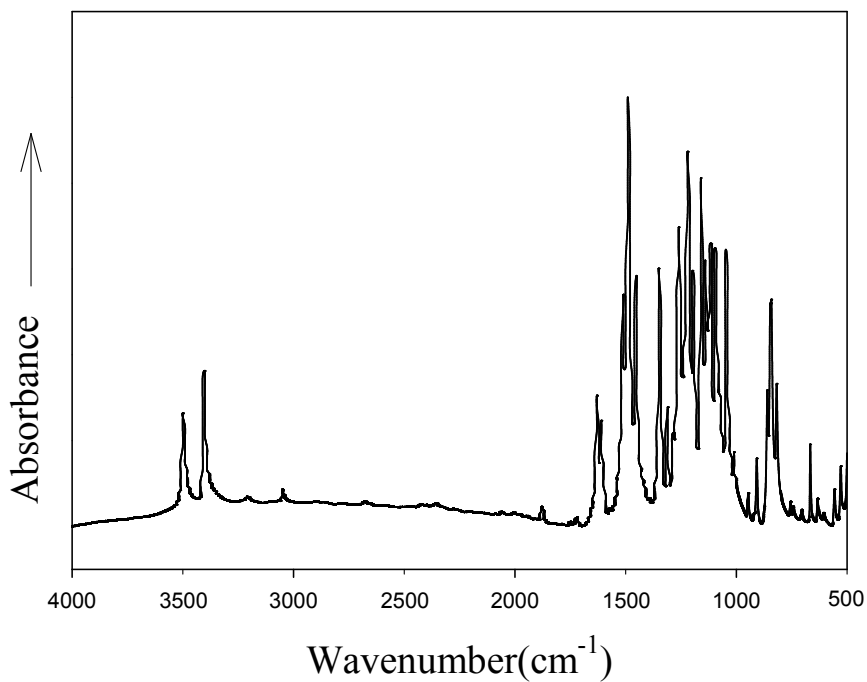


Fig. 2-3. FT-IR spectrum of 1,2-Bis(4-amino-2-trifluoromethyl-phenoxy)-catechol (KBr).

Table 2-3. Wavenumbers and IR bands of 1,2-Bis(4-amino-2-trifluoromethyl-phenoxy)catechol

IR Band	Wavenumber (cm ⁻¹)
N-H, stretching	3498, 3404 cm ⁻¹
aromatic C=C	1454 cm ⁻¹
C-O-C, stretching	1257 cm ⁻¹
CF ₃ , C-F, stretching	1347, 1138 cm ⁻¹

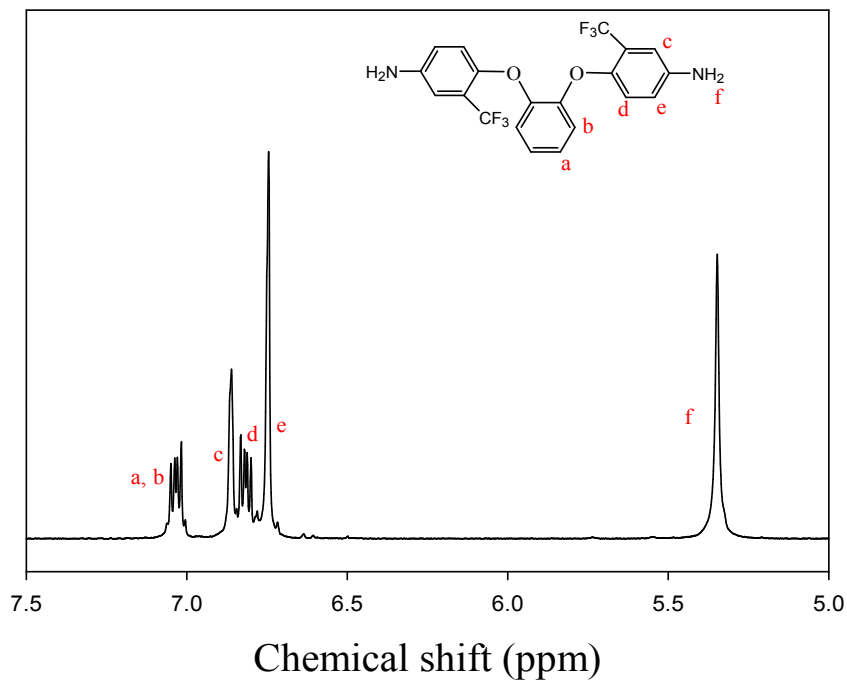


Fig. 2-4. ^1H -NMR spectrum of 1,2-Bis(4-amino-2-trifluoromethyl-phenoxy)-catechol (DMSO-d_6).

Table 2-4. ^1H -NMR chemical shift of 1,2-Bis(4-amino-2-trifluoromethyl-phenoxy)-catechol

Multiplicity	Site	Number of ^1H	Chemical shift (ppm)
multiplet, singlet	$\text{H}_{d,e}$	4H	δ 6.72–6.78
singlet	H_c	2H	δ 6.78–6.84
multiplet	H_b	2H	δ 6.85–6.92
multiplet	H_a	2H	δ 7.00–7.10
singlet	H_f	4H	δ 5.28–5.43

2. 2. 3. 4,4'-(1,2-dibenzoicoxycatechol)trimellitimide (3)의 합성

50 mL 1구 반응기에 1 g(0.0023 mol)의 1,2-Bis(4-amino-2-trifluoromethyl-phenoxy)catechol을 넣고 DMAc 3 mL에 용해시킨 후 반응기에 0.94 g(0.0048 mol)의 trimellitic anhydride를 넣고 용해시킨다. 이 반응물을 60 °C에서 1 시간 동안 더 교반시킨 후, toluene 1 mL를 넣고, 150 °C에서 8 시간동안 교반 시킨다. 이후 140 °C에서 dean-stark trap을 이용하여 반응 시 생성된 H₂O를 제거해준다. 이 후 얻어진 반응물의 열을 식힌 다음, 메탄올 200 mL에 부어 침전 시킨 후 메탄올과 증류수로 수회 세척하고 60 °C오븐에 24 시간 건조 시켰다. 재결정은 DMAc로 녹여 메탄올에 떨어뜨려 얻었으며 수득률은 95% 이상 이었으며, 녹는점은 260 °C 이었다. 합성한 화합물의 확인은 FT-IR과 ¹H-NMR spectrum으로 확인하였으며, 이들을 각각 Fig. 2-5 와 Fig. 2-6 에 나타내었다.

FT-IR spectrum (KBr) : 3080 cm⁻¹ (O-H, stretching)

1782, 1731 cm⁻¹ (imide C=O)

1720 cm⁻¹ (C=O, stretching)

1685 cm⁻¹ (carboxylic acid C=O)

1495 cm⁻¹ (aromatic C=C)

1237, 1272 cm⁻¹ (C-O-C, stretching)

1135 cm⁻¹ (C-F, stretching)

728 cm⁻¹ (imide ring)

¹H-NMR spectrum (DMSO-d₆):

δ 7.79-7.93 ppm (d, H_e, 2H)

δ 8.26-8.35 ppm (s, H_c, 2H)

δ 8.37-8.47 ppm (d, H_b, 2H)

δ 13.71-14.00 ppm (m, H_a, 2H)

δ 7.99-8.15 ppm (d, H_d, 2H)

δ 7.64-7.75 ppm (d, H_f, 2H)

δ 7.07-7.23 ppm (d, H_g, 2H), δ 7.33-7.53 ppm (m, H_{h, i}, 4H)

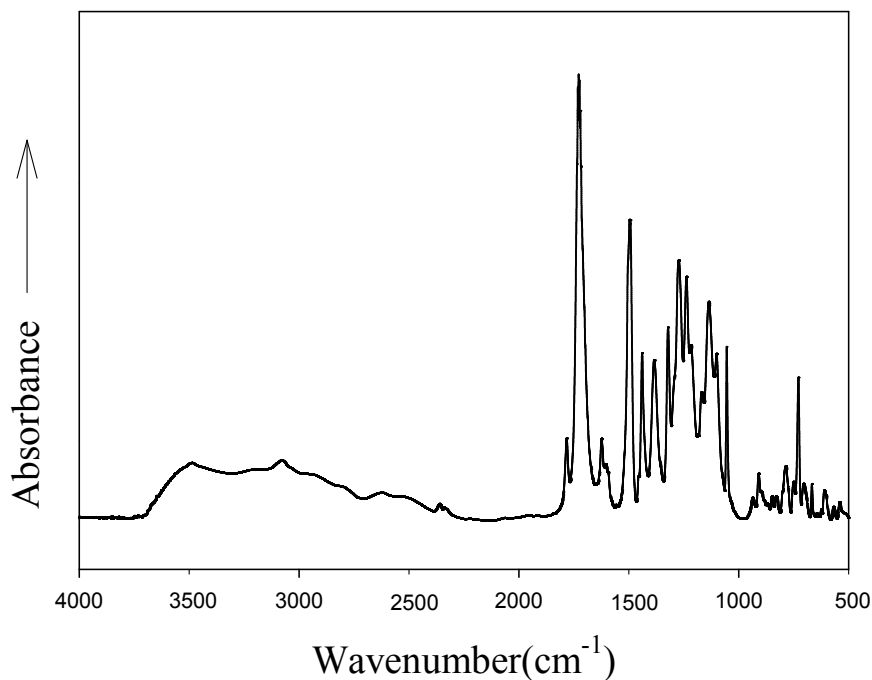


Fig. 2-5. FT-IR spectrum of 4,4'-(1,2-dibenzoicoxycatechol)trimellitimide (KBr).

Table 2-5. Wavenumbers and IR bands of 4,4'-(1,2-dibenzoicoxycatechol)-trimellitimide

IR Band	Wavenumber (cm ⁻¹)
O-H, stretching	3080 cm ⁻¹
imide C=O	1782, 1731 cm ⁻¹
C=O, stretching	1720 cm ⁻¹
carboxylic acid C=O	1685 cm ⁻¹
aromatic C=C	1495 cm ⁻¹
C-O-C, stretching	1237, 1272 cm ⁻¹
C-F, stretching	1135 cm ⁻¹
imide ring	728 cm ⁻¹

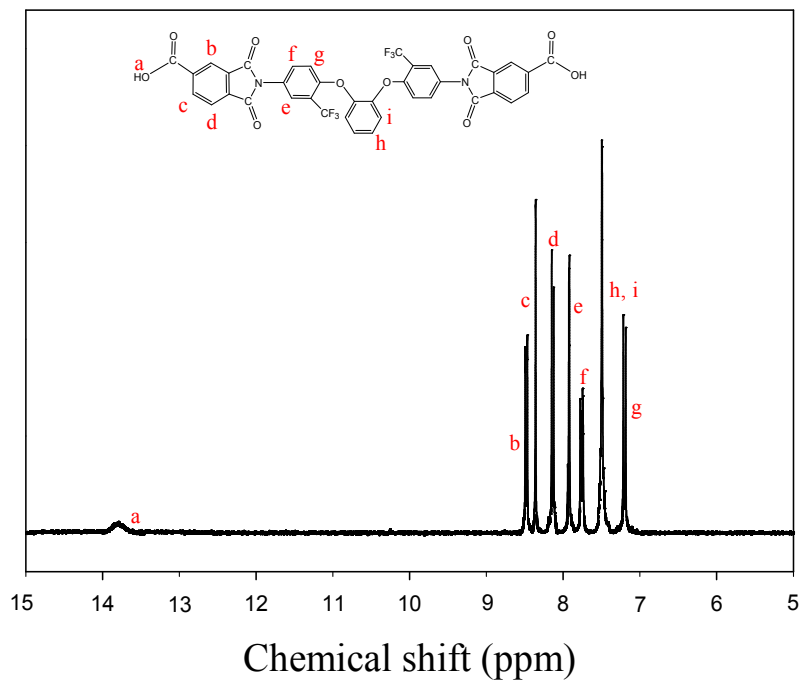


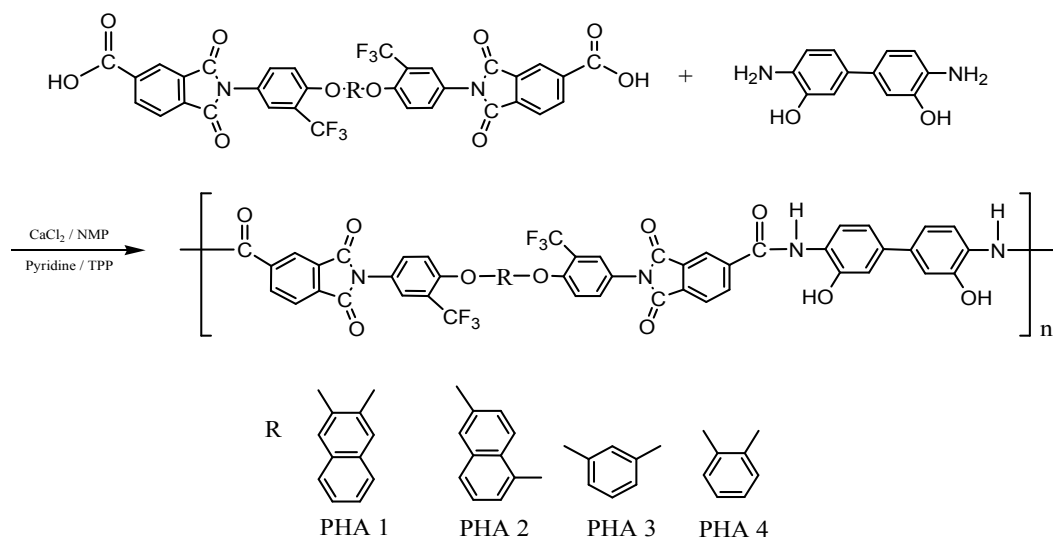
Fig. 2-6. ^1H -NMR spectrum of 4,4'-(1,2-dibenzoicoxycatechol)trimellitimide (DMSO-d_6).

Table 2-6. ^1H -NMR chemical shift of 4,4'-(1,2-dibenzoicoxycatechol)trimellitimide

Multiplicity	Site	Number of ^1H	Chemical shift (ppm)
doublet	H_e	2H	δ 7.79–7.93
singlet	H_c	2H	δ 8.26–8.35
doublet	H_b	2H	δ 8.37–8.47
multiplet	H_a	2H	δ 13.71–14.00
doublet	H_d	2H	δ 7.99–8.15
doublet	H_f	2H	δ 7.64–7.75
doublet	H_g	2H	δ 7.07–7.23
multiplet	$\text{H}_{h,i}$	4H	δ 7.33–7.53

2. 3. 중합체의 합성

본 연구에서 합성된 PHAs 들의 합성은 Yang²⁶⁾ 등의 방법을 수정하여 합성하였으며 PHAs 중합체들의 반응식을 Scheme 1-3 에 나타내었다.



Scheme 1-3. Yang²⁶⁾ 등의 방법을 수정하여 합성된 PHAs 중합체들의 합성 경로

대표적으로 4,4'-(1,2-dibenzoicoxycatechol)trimellitimide 와 3-3'-dihydroxybenzidine 과의 중합체인 PHA 4 의 합성 방법을 아래에 나타내었다.

2. 3. 1. PHA 4 의 합성

아르곤 가스 분위기 하의 50 mL 3구 반응기에 4,4'-(1,2-dibenzoicoxycatechol)-trimellitimide 0.3114 g (0.0004mol)와 3-3'-dihydroxybenzidine 0.0864 g (0.0004mol), 건조된 CaCl₂ 0.1332 g (0.0012mol), 정제된 N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) 2 mL, Pyridine 0.4746 g을 함께 넣고 100 °C에서 30분간 교반 시킨다.

이후 반응기에 triphenylphosphite (TPP) 0.3263 g을 스포이드로 넣어준 후 140 °C 에서 8시간 교반 시킨다. 반응 종결 후 반응물을 메탄올 200 mL에 떨어뜨려 침전물을 얻었으며, 이 침전물을 메탄올과 증류수로 수회 세척하고 60 °C 오븐에서 24시간 건조 하여 최종 생성물을 얻었다. 얻어진 중합체는 밝은 노란색 이었고 수득률은 91% 이었다. 합성한 중합체의 확인은 FT-IR과 ¹H-NMR spectrum으로 확인하였으며, 이들을 각각 Fig. 2-7 과 Fig. 2-8 에 나타내었다.

FT-IR spectrum (KBr) :

- 3080 cm⁻¹ (O-H, stretching)
- 3408 cm⁻¹ (N-H, stretching)
- 1781, 1727 cm⁻¹ (imide C=O)
- 1668 cm⁻¹ (carboxylic acid C=O)
- 1437 cm⁻¹ (aromatic C=C)
- 1381 cm⁻¹ (C-N, stretching)
- 1237, 1269 cm⁻¹ (C-O-C, stretching)
- 1135 cm⁻¹ (C-F, stretching)
- 728 cm⁻¹ (imide ring)

¹H-NMR spectrum (DMSO-d₆):

- δ 10.29-9.76 ppm (d, H_{i, h}, 4H)
- δ 8.20-8.71 ppm (t, H_a, 4H)
- δ 7.90-8.21 ppm (t, H_b, 2H)
- δ 7.61-7.91 ppm (d, H_g, 2H)
- δ 7.18-7.61 ppm (t, H_{d, e, f, j}, 8H)
- δ 7.16-6.79 ppm (d, H_{c, k}, 6H)

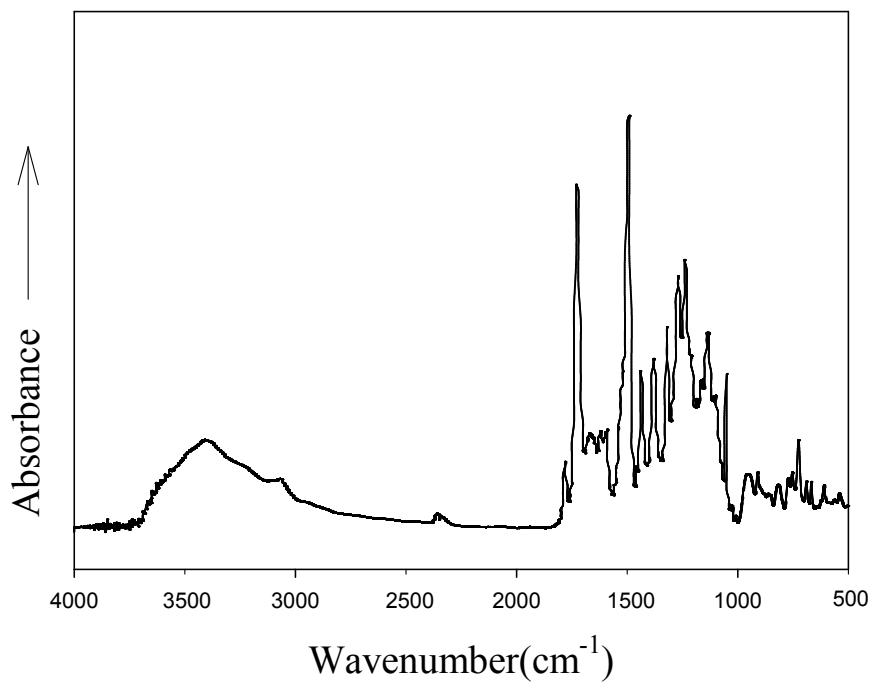


Fig. 2-7. FT-IR spectrum of PHA 4 (KBr).

Table 2-7. Wavenumbers and IR bands of PHA 4

IR Band	Wavenumber (cm ⁻¹)
O-H, stretching	3080 cm ⁻¹
N-H, stretching	3408 cm ⁻¹
imide C=O	1781, 1727 cm ⁻¹
carboxylic acid C=O	1668 cm ⁻¹
aromatic C=C	1437 cm ⁻¹
C-N, stretching	1381 cm ⁻¹
C-O-C, stretching	1237, 1269 cm ⁻¹
C-F, stretching	1135 cm ⁻¹
imide ring	728 cm ⁻¹

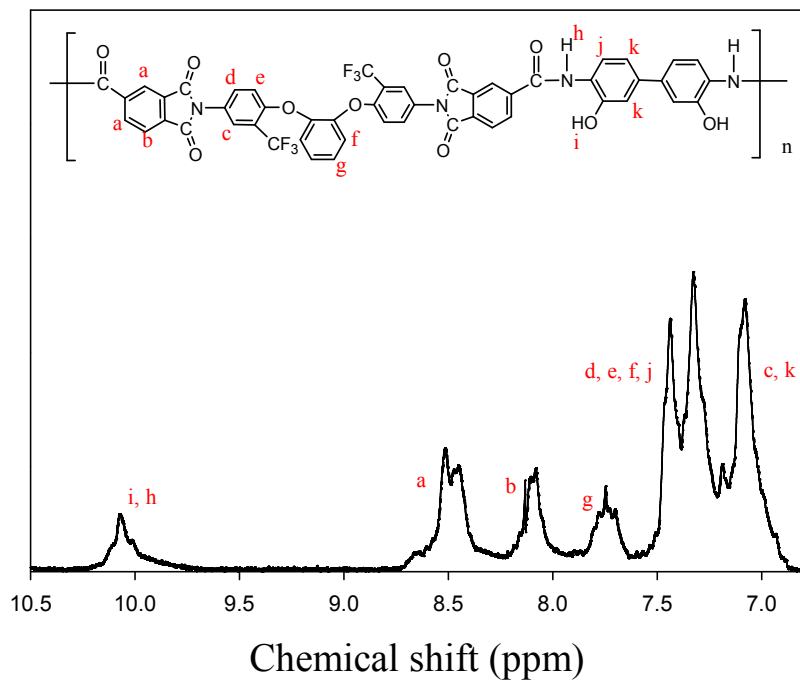


Fig. 2-8. ^1H -NMR spectrum of PHA 4 (DMSO-d_6).

Table 2-8. ^1H -NMR chemical shift of PHA 4

Multiplicity	Site	Number of ^1H	Chemical shift (ppm)
doublet	$\text{H}_{i, h}$	4H	δ 10.29–9.76
triplet	H_a	4H	δ 8.20–8.71
triplet	H_b	2H	δ 7.90–8.21
doublet	H_g	2H	δ 7.61–7.91
triplet	$\text{H}_{d, e, f, j}$	8H	δ 7.18–7.61
doublet	$\text{H}_{c, k}$	6H	δ 7.16–6.79

2. 4. 중합체들의 특성조사 방법

합성된 중합체들에 대한 고유점도는 35 °C의 항온조에서 Ubbelohode 점도계를 사용하였고, 농도는 0.1 g/dL의 농도로 DMAc 용액 하에서 측정 하였다. 중합체들의 합성 확인은 FT-IR(Shimadzu 861PC) 및 FT-NMR(JEOL JNM-LA300)을 이용하여 확인하였다. 모든 중합체들의 용해도 조사는 0.1 mL의 용매에 0.01 g의 중합체를 녹여서 용해도를 조사하였다. 중합체의 열적 특성 특히 열 안정성과 관련된 중량감소, 최대무게 손실온도 및 char의 생성량을 조사하기 위하여 TA사의 thermogravimetric analyzer, TGA(TGA 2050)를 사용하였으며, 질소 분위기 하에서 승온속도는 10 °C/min의 가열 속도로 50~900 °C까지 실험을 하였다. 각 중합체의 상전이 특성 및 열적 고리화 반응에 따른 열 곡선들을 관찰하기 위하여 TA사의 differential scanning calorimeter, DSC(DSC 2010)를 이용하였다. 질소 분위기 하에서 승온속도는 10 °C/min의 가열 속도로 50~350 °C까지 실험을 하였고, 이에 따른 열적 고리화 반응의 구조 확인은 FT-IR을 이용하여 확인 하였다. 또한 중합체의 X-선 회절 곡선을 얻기 위해 PANalytical사의 X-ray 회절분석기(Xper Pro)를 이용하였다. 35KV, 20mA로 Ni-filtered CuK α radiation을 이용하였으며 3~50° 까지 스캔하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 단위체 및 중합체의 일반적 성질

본 연구에서 합성된 중합체들의 합성을 확인하기 위하여 FT-IR과 FT-NMR을 사용하였다. 중합 전구체들 중 대표적으로 PHA 4 의 FT-IR spectrum과 ¹H-NMR spectrum을 각각 Fig. 2-7 , Fig. 2-8 에 나타내었다. 먼저 PHA 4 의 FT-IR을 살펴보면 특성밴드인 3408 cm⁻¹ (N-H, stretching), 3080 cm⁻¹ (O-H, stretching), 1781, 1727 cm⁻¹(imide C=O), 1668 cm⁻¹ (carboxylic acid C=O), 1437 cm⁻¹ (aromatic C=C), 1381 cm⁻¹(C-N, stretching), 1237, 1269 cm⁻¹ (C-O-C, stretching), 1135 cm⁻¹ (C-F, stretching), 728 cm⁻¹ (imide ring)에서 보이는 공중합체들의 특성 밴드들을 확인함으로써 합성이 된 것을 확인하였다. 또한 ¹H-NMR의 경우 -OH-, -NH-의 수소 chemical shift는 10.29-9.76 ppm, trimellitoyl unit의 수소 chemical shift는 7.90-8.71 ppm, catechol 단위의 수소 chemical shift는 7.18-7.91 ppm, 1,4-phenylene단위 및 Benzidine 단위의 수소 chemical shift는 7.16-7.61 ppm에서 확인됨으로써 중합체의 합성을 확인 하였다.

Table 3-1. Inherent viscosity and film quality of PHAs

PHAs	η_{inh}^a	Film quality ^b
PHA 1	0.64	brown, Brittle
PHA 2	0.63	brown, Brittle
PHA 3	0.88	brown, Brittle
PHA 4	0.62	brown, Brittle

^aInherent viscosity was measured at a concentration of 0.1g/dL in DMAc at 35 °C.

^bFilm were cast from slow evaporation of the polymers in DMAc and further dried in vacuum at 80 °C for about 4hr. All the films are transparent.

Table 3-1. 에는 합성된 중합 전구체들의 고유점도 및 필름상태에 대하여 표로 나타내었다. 합성된 중합 전구체들의 고유점도 분포는 0.62~0.88 의 범위를 보였으며, 형태는 분말형태이고 색은 노란색을 띄었다. Table 3-1에 나타낸바와 같이 필름은 brittle 하여 필름을 형성하지 못하여 그들의 필름특성을 조사하지 못하였다. 그 이유는 아마

도 중합체의 구조상 강직성으로 인한 문제점으로 생각된다.

Table 3-2. Solubility of the Polymers

Polymer code	Solvent							
	DMAc	NMP	DMF	DMSO	Pyridine	TFA	H ₂ SO ₄	m-cresol
PHA 1	○	○	○	○	○	○	○	△
PHA 2	○	○	○	○	○	○	○	△
PHA 3	○	○	○	○	○	○	○	△
PHA 4	○	○	○	○	○	○	○	△
PBO 1	×	×	×	×	×	×	△	×
PBO 2	×	×	×	×	×	×	○(L)	×
PBO 3	×	×	×	×	×	×	△	×
PBO 4	×	×	×	×	×	×	○(L)	×

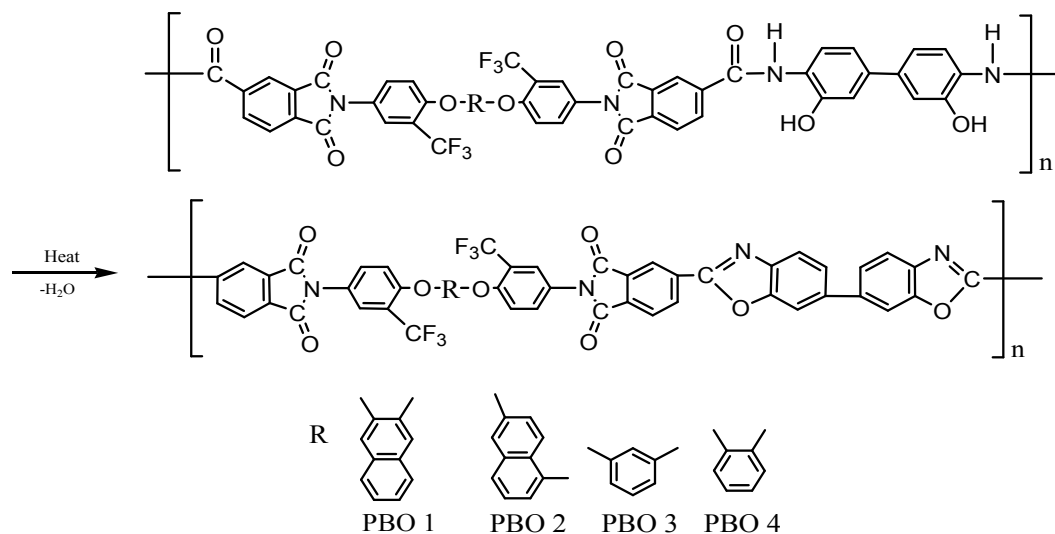
○ : soluble, △ : partially soluble, × : insoluble, ○(L) : soluble with LiCl(on heating)
 DMAc : N,N-dimethylacetamide, NMP : N-methyl-2-pyrrolidone, DMF : N,N-dimethylformamide,
 DMSO : Dimethylsulfoxide, TFA: Trifluoroacetic acid

Table 3-2 에는 합성된 PHA 및 PBO 들의 각 용매에 대한 용해도 조사를 표로 나타내었다. 먼저 PHA 들의 용매특성을 살펴보면 DMAc, DMF 등과 같은 aprotic 용매뿐만 아니라 TFA, Pyridine과 같은 용매에도 모두 실온에서 잘 용해되었다. 또한 m-cresol에도 가열시 완전히 용해 된 것을 확인할 수 있었다. 일반적으로 중합체의 구조가 강직할 경우 aprotic 용매에도 용해되지 않으며 가열하거나 LiCl 같은 염을 첨가해야 용해되는 용매특성을 보이는 게 일반적이다.⁸⁾ 그러나 본 중합체에서는 주 사슬에 강직한 imide 고리가 2단위나 도입되어 있는 전 방향족 구조를 가지고 있는데도 불구하고 이처럼 좋은 용매 특성을 보이는 것은 주 사슬에 유연한 ether연결기, 나프탈렌과 같은 비선형 단위체, 벌키하고 전기음성도가 큰 CF₃그룹을 도입하였기 때문이라고 생각된다. 특히 CF₃그룹을 포함하지 않는 PHA²⁷⁾(Non Fluorinated Polymer) 들의 용해도 조사와 비교했을 때 CF₃그룹이 있는 PHA (Fluorinated Polymer)의 용매특성이 TFA와 Pyridine에서 더 높은 용해도를 보임을 알 수 있는데, 이것은 주 사슬에 비선형 단위체나 벌키 한 그룹이 도입 됨 으로 인해 자유부피를 얻어 고분자 사슬간의 패킹 효율을 감소시키거나 사슬 간 상호인력을 약화시킴으로써 용해도가 향상 되는 것을 알 수 있었다.²⁸⁾ 하지만 PHA를 열처리 하여 만든 PBO의 용해도에서는 진한 황산에만 부분적으로 용해되었고, 특히 PBO 2, PBO 4에서 LiCl 첨가 후 가열시 용해됨을 확

인하였다. 일반적으로 고리화된 PI나 PBO는 그 구조적인 특성상 일반 유기 용매에는 용해되지 않는 것으로 보고된바 있다.²⁹⁾ 그러나 본 연구에서는 앞서도 언급한바와 같이 주 사슬에 ether연결기 및 비선형 단위체 그리고 별키 한 CF₃그룹의 도입으로 인하여 용해도 향상 효과를 기대하였고 CF₃그룹을 갖지 않는 PBO와 비교했을 시 더 좋은 용해도를 갖는 것을 확인하였다. PBO는 용해도가 매우 좋지 않기 때문에 일반적으로 PBO를 가공할 시 PBO 상태가 아닌 PHA 상태에서 가공 후 PBO로 전환시켜 사용된다.

3. 2. 중합체의 열적 성질

Schem 4 에 합성된 중합전구체 PHAs 들이 열적 고리화 반응에 의해 PBOs로 전환 되는 경로를 보였다.



Scheme 4. PHA 중합 전구체 들의 열적 고리화 반응 후 PBO 로 전환 되는 경로

Fig. 3-1 은 PHA 1의 열적 고리화 반응 전과 후를 FT-IR로 조사하였다. 열적 고리화 반응이 일어나기 전에서는 PHA 의 특성 밴드인 -OH, -NH의 밴드가 각각 3080, 3408 cm^{-1} 에서, C=O의 밴드가 1668 cm^{-1} 에서 보였지만, PBO로 전환 후 이러한 피크가 사라지거나 작아 졌으며, 특히 PBO 의 특성 밴드인 C=N 밴드가 1725 cm^{-1} 에서 확인됨으로써 PHA 가 열적 고리화 반응 후 완전히 PBO 로 전환 되었다는 것을 확인할 수 있었다.

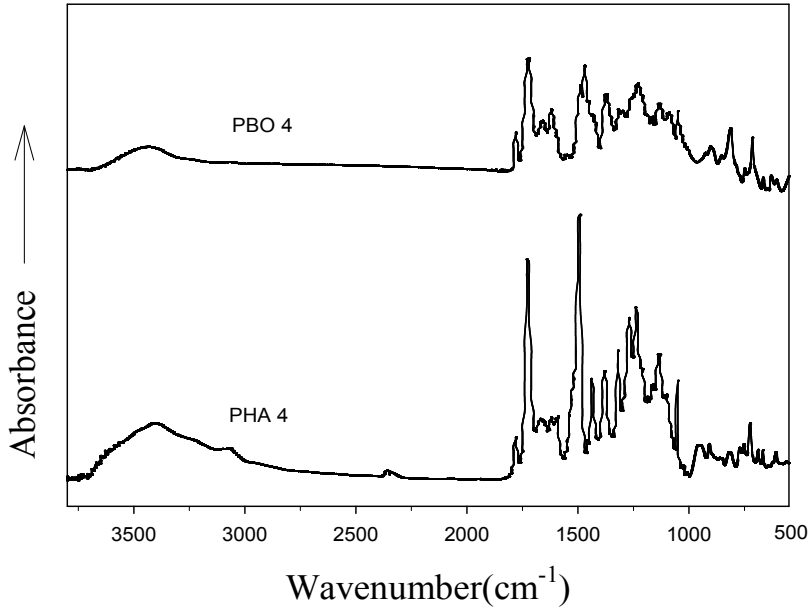


Fig. 3-1. FT-IR spectra of PHA 4 and PBO 4.

Fig. 3-2 에 PHA 1의 1차 및 2차 DSC 열 곡선을 나타내었다. 1차 열 곡선에는 250 ~350 °C 온도 범위에서 열적 고리화 반응에 의해 PBO로 전환되는 흡열 피크가 보였고, 2차 열곡선 에서는 이 흡열 피크가 완전히 사라진 점을 확인 할 수 있었다. 이로 인해 PHA 가 열적 고리화 반응으로 인하여 PBO 로 전환 되었다는 사실을 확인 할 수 있었다.

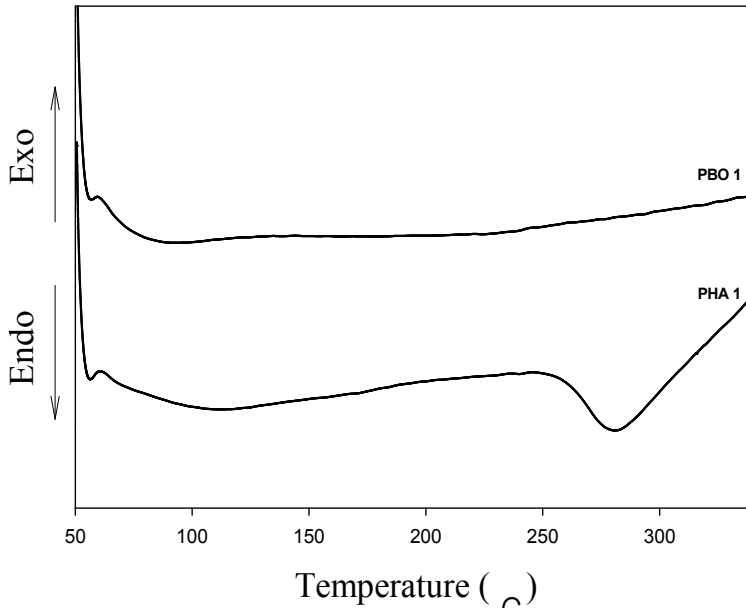


Fig. 3-2. DSC thermograms of PHA 1 and PBO 1 at a heating rate of 10 °C/min.

Fig. 3-3 과 Fig. 3-4 에 각각 PHAs, PBOs 의 DSC 열 곡선을 나타내었다. PBOs 를 제외한 모든 PHAs 는 온도가 상승함에 따라 약 250~330 °C 까지 열적 고리화 반응에 의한 흡열 피크를 보여 주었고, 그 이후 에는 분해에 해당되는 발열 곡선을 나타내었다. PHAs 의 흡열피크의 꼭짓점인 T_p 는 약 277~293 °C 의 분포를 보여주었으며, 그 이후부터는 발열 곡선을 보였다. Fig. 3-4 의 DSC 2차 열 곡선에서는 PHA 에서 보여주었던 흡열피크가 완전히 사라짐을 확인 하였으며, 이로써 PHA 가 완전히 열적 고리화 반응으로 인해 PBO 로 전환 되었다는 것을 확인 할 수 있었다. PHAs 의 T_g 는 약 260~269 °C 의 분포를 보였고, 열곡선 상의 흡열피크의 엔탈피 값은 16~23 J/g 으로서 각 중합체들의 구조와의 상관관계와는 관계없이 다양한 모습을 보여주었다.

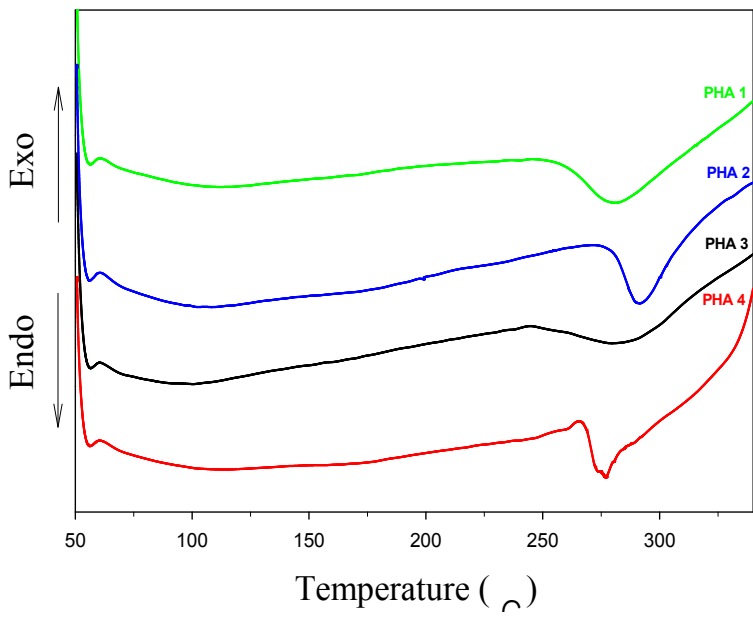


Fig. 3-3. DSC thermograms of PHA 1~4.

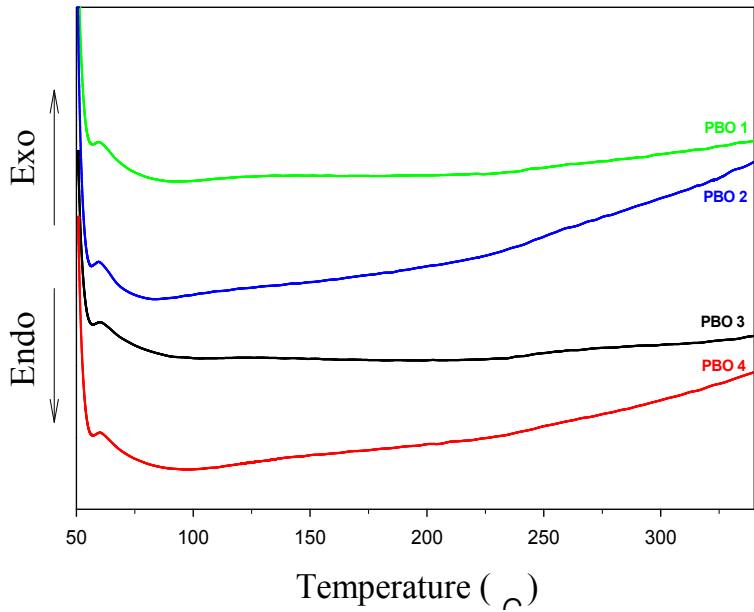


Fig. 3-4. DSC thermograms of PBO 1~4.

PHA 4와 PBO 4의 TGA 열 곡선을 Fig. 3-5 에 나타내었고, PHA 2의 N₂와 air 분위기 하에서의 열 곡선을 Fig. 3-6 에 나타내었다. Fig. 3-5 에서 보인바와 같이 PHA 상태에서의 열 곡선은 두 단계로 나타났으며, PBO 상태에서의 열 곡선은 한 단계로 나타났다. 첫 번째 분해곡선에서는 온도가 올라감으로써 고리화 반응을 통하여 물이 생성되는데 이때의 무게감소 단계이고, 두 번째 분해곡선에서는 CF₃그룹 및 펜던트 그룹 혹은 주 사슬의 분해에 의한 것이라고 생각된다. Fig. 3-6 을 보면 N₂ 가스분위기 에서의 열 곡선은 500 °C 이후부터 서서히 감소하다가 900 °C에서의 잔유량은 약 52%를 보였고, air 상태에서의 열 곡선은 500 °C 이후에 급격히 무게 감소를 보여 900 °C 에서의 잔유량은 약 10%를 나타내었다. 900 °C 잔유량이 40% 이상 차이가 나는데 이는 air에 포함된 산소가 TGA 측정에 있어서 큰 영향을 끼친다는 것을 의미한다고 생각된다. 합성된 모든 PHAs, PBOs 중합체들의 TGA 열곡선들을 각각 Fig. 3-7 과 Fig. 3-8 에 나타내었고, 모든 PHAs는 TGA 열곡선 에서 두 단계의 분해곡선을 나타내었다. PHAs 의 10% 초기분해온도는 346~526 °C의 분포를 보였고 잔유량은 49~55%의 분포를 보였다. 10% 초기분해온도와 잔유량은 PHA 1이 PHA 2보다 더 높게 형성되었는데 이는 2,3-naphthalene 구조를 갖는 PHA 1이 1,6-naphthalene 구조를 갖는 PHA 2 보다 선형성이 크고 더 안정한 구조이기 때문에 이러한 결과를 나타낸 것 같고, 또한 메타 구조를 갖는 PHA 3 이 오르소 구조를 갖는 PHA 4 보다 더 높은 초기분해온도와 잔유량을 갖는 이유도 위와 같이 더 안정한 구조를 갖기 때문이라고 생각된다. 또한 같은 2,3 위치에서 나프탈렌 고리를 갖는 PHA 1 은 벤젠고리 한 개만 갖는 PHA 4 보다 더 높은 초기분해온도와 잔유량을 갖는데 이는 견고한 나프탈렌 고리의 영향 때문에 내열성이 더 높게 나온 결과로 해석된다. PHAs를 열처리 하여 만든 PBOs 들의 TGA 열 곡선을 보면 약 390~400 °C 이상부터 주 사슬이 열에 의해 분해되어 무게감소가 이루어지는 것을 볼 수 있었고 10% 초기분해온도는 540~575 °C, 잔유량은 51~58%의 분포를 보였는데 초기분해온도는 PHAs와 거의 변함없는 경향성을 보였고, 잔유량에 있어서는 전체적으로 PHAs 보다 높게 나타났다. 내열성 고분자에서 잔유량(Char)은 열 전이를 막는 방벽역할을 함으로써 고분자 재료들의 가연성을 크게 줄이는 역할을 한다. 그렇기 때문에 고 내열성 고분자 일수록 char의 생성량이 높다. 또한 연소 시 발생된 물 때문에 가연성 기체의 농도를 희석시키는 효과를 가져 온다.

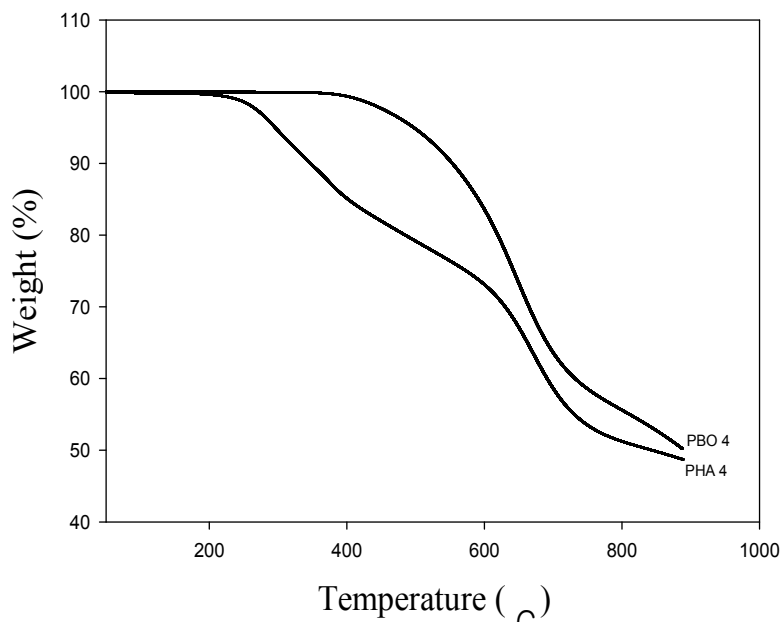


Fig. 3-5. TGA thermograms of PHA 4 and PBO 4 at a heating rate of 10 °C/min. (in N₂)

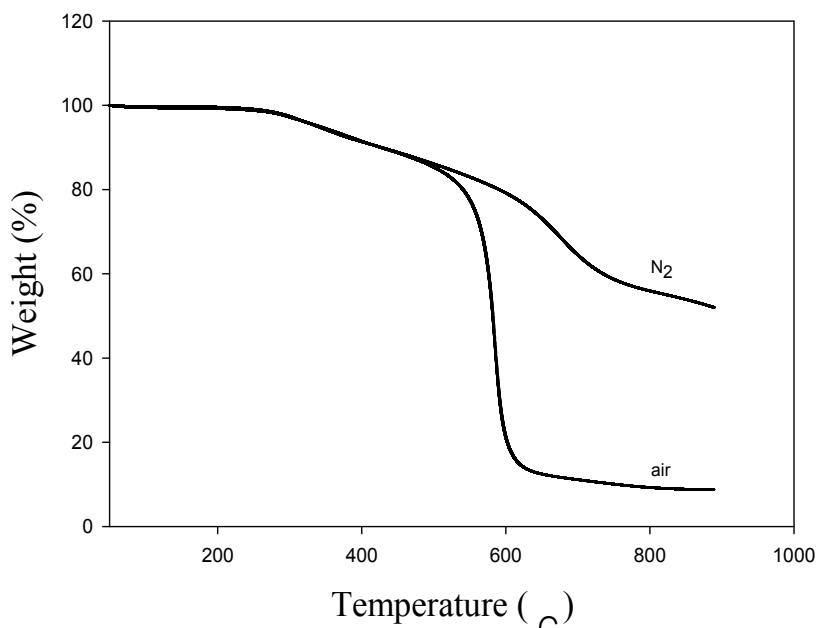


Fig. 3-6. TGA thermograms of PHA 2 (in N₂) and PHA 2 (in air).

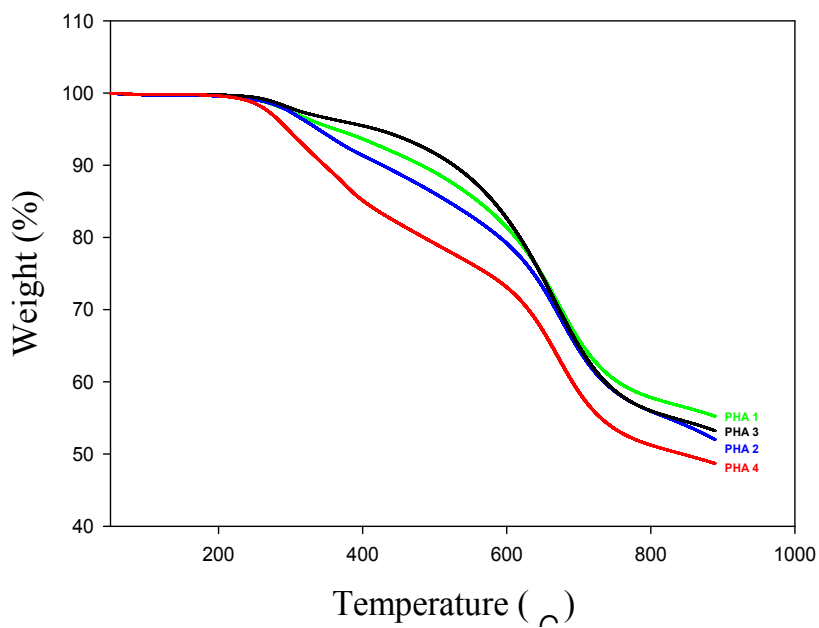


Fig. 3-7. TGA thermograms of PHA 1~4 at a heating rate of 10 °C/min. (in N₂)

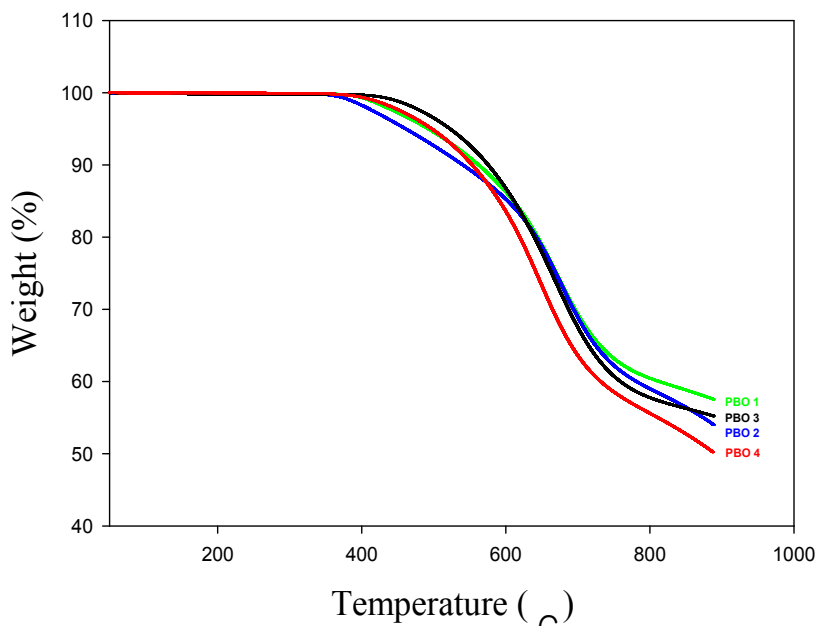


Fig. 3-8. TGA thermograms of PBO 1~4 at a heating rate of 10 °C/min. (in N₂)

Table 3-3-1 에 합성된 PHAs와 PBOs 의 TGA, DSC 결과를 나타내었고, Table 3-3-2 에는 CF_3 그룹을 갖지 않는 PHAs, PBOs ²⁷⁾의 TGA, DSC 결과를 나타 내었다. CF_3 그룹을 갖는 PHAs는 CF_3 그룹을 갖지 않는 것들 보다 잔유량과 10% 초기분해 온도 모두 낮아진걸 알 수 있었다. CF_3 그룹을 갖는 PHAs 에서 더 높은 내열성을 나타 내는 것이 목적 이었지만 내열성 측면에서 더 떨어지는 결과를 얻었는데 그 이유는 벌 키 한 CF_3 그룹이 도입됨에 따라 사슬 간 패킹 효율이 떨어지고 벌키 한 CF_3 그룹과 함께 주 사슬이 분해되어 떨어져 나감으로써 잔유량과 초기분해온도는 더 떨어진 결 과로 생각된다.^{18,19,20)} 이에 CF_3 그룹의 도입으로 인하여 열 안정성은 조금 떨어진 결 과를 나타냈지만 용매특성은 상승시킨 결과로 해석되고, 이와 같은 현상은 PBO에서도 동일한 경향성을 나타냈는데 CF_3 그룹을 갖는 PBOs 는 CF_3 그룹을 갖지 않는 것들 보다 잔유량과 초기분해온도에서 더 낮은 수치를 보였다.

Table 3-3-1. Thermal properties of Fluorinated Polymers

Chemical structure										
PHAs						PBOs				
code	T_p^a (°C)	ΔH (J/g)	$T_{10\%}^b$ (°C)	$T_{d,max}^c$ (°C)	Residue at 900°C (%)	code	T_g^d (°C)	$T_{10\%}^b$ (°C)	$T_{d,max}^c$ (°C)	Residue at 900°C (%)
PHA 1	283	23	481	678	55	PBO 1	-	562	677	58
PHA 2	293	17	427	683	52	PBO 2	260	540	681	54
PHA 3	288	18	526	675	53	PBO 3	260	575	677	55
PHA 4	277	16	346	677	49	PBO 4	269	553	672	51

^aEndothermic peak temperature of DSC thermograms.

^b10% weight loss temperature in TGA thermograms.

^cMaximum weight loss temperature of DTG thermograms.

^dTemperature at the middle point of baseline shift on the second DSC heating trace.

Table 3-3-2. Thermal properties of Non Fluorinated Polymers²⁷⁾

Chemical structure										
PHAs						PBOs				
code	T_p^a (°C)	ΔH (J/g)	$T_{10\%}^b$ (°C)	$T_{d,max}^c$ (°C)	Residue at 900°C (%)	code	T_g^d (°C)	$T_{10\%}^b$ (°C)	$T_{d,max}^c$ (°C)	Residue at 900°C (%)
PHA 1	272	267	585	641	64	PBO 1	246	629	640	67
PHA 2	288	19	416	635	58	PBO 2	-	575	638	63
PHA 3	299	316	543	650	59	PBO 3	-	643	652	62
PHA 4	304	125	492	639	57	PBO 4	-	619	639	62

^aEndothermic peak temperature of DSC thermograms.

^b10% weight loss temperature in TGA thermograms.

^cMaximum weight loss temperature of DTG thermograms.

^dTemperature at the middle point of baseline shift on the second DSC heating trace.

PHAs 의 결정성 여부를 확인하기 위하여 X-ray 회절 곡선을 Fig. 3-9 에 나타내었다. 중합체 모두 넓은 할로타입의 회절 곡선들을 보였다. 이는 모든 중합체들이 무정형 상태라는 것을 의미하는데, 그 이유는 중합체들이 비선형 단위체와 유연한 ether 연결기를 가졌기 때문이라고 생각된다. 또한 무정형 고분자들은 대부분의 용매에 좋은 용매특성을 갖고 필름제조 과정에서도 좋은 특성을 나타낸 것으로 알려져 있다.^{21,30)}

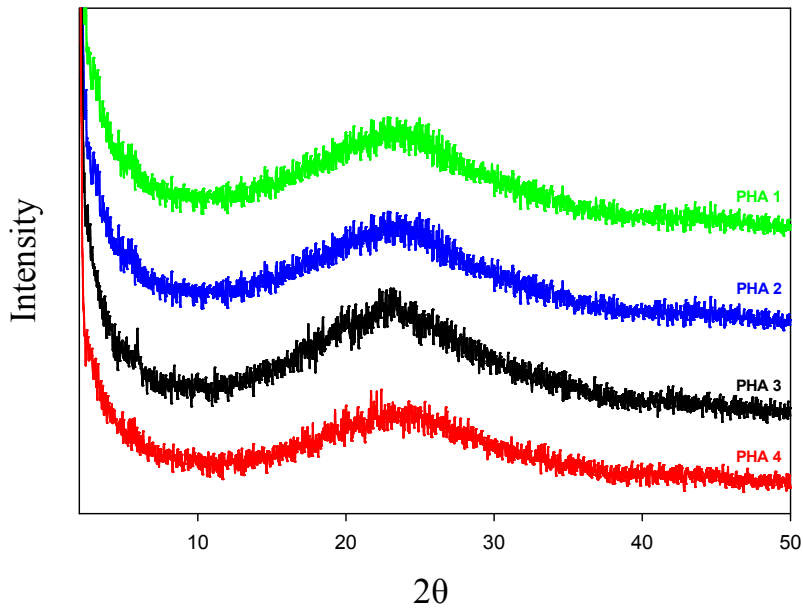


Fig. 3-9. XRD patterns of PHAs.

제 4 장 결 론

에테르 연결기, di-imide 고리 및 trifluoromethyl 그룹을 가지며 naphthalene, resorsinol, catechol 의 펜던트 고리를 포함하는 di-acid와 3,3'-dihydroxybenzidine을 직접중합법에 의해 합성 하였고, 합성된 중합체들의 결과는 다음과 같다.

1. 각 중합체의 고유점도는 0.62~0.88 g/dL의 고유점도를 보였으며, 필름의 색은 갈색 투명하며 매우 brittle 하였다.

2. 각 중합체들의 용해도를 조사한 결과 합성된 모든 PHAs 는 aprotic 용매인 NMP, DMAc, DMF, DMSO 등에 잘 용해되는 것을 확인하였으며, PBOs 에서도 PBO 2와 PBO 4에서 LiCl 첨가 후 가열시 용해됨을 확인하였다. 이에 CF₃그룹을 갖지 않는 PHA와 PBO를 비교했을 시 더 좋은 용매특성을 갖는 것을 확인함으로써 별키 한 CF₃그룹의 존재가 사슬간의 자유부피를 얻음으로써 용매특성을 좋게 한다는 것을 확인하였다.

3. DSC를 이용하여 PHAs 가 열적 고리화 반응에 의해 PBOs로 전환된다는 것을 확인하였으며, 각 흡열피크 꼭지점인 T_p는 277~293 °C의 분포를 나타내었고 PBO에서의 T_g는 260~269 °C 의 분포를 보였으며 엔탈피 값은 16~23 J/g의 분포를 보였다.

4. TGA를 이용하여 각 중합체들의 최대분해온도와 잔유량을 확인하였다. PHAs의 10% 초기분해온도는 346~526 °C의 분포를 보였고 잔유량은 49~55%의 분포를 보였다. 10% 초기분해온도와 잔유량은 PHA 1이 PHA 2보다 더 높게 형성되었는데 이는 2,3-naphthalene 구조를 갖는 PHA 1 이 1,6-naphthalene 구조를 갖는 PHA 2 보다 선형성이 크고 더 안정한 구조이기 때문에 이러한 결과를 나타낸 것 같고, 또한 메타 구조를 갖는 PHA 3 이 오르소 구조를 갖는 PHA 4 보다 더 높은 초기분해온도와 잔유량을 갖는 이유도 위와 같이 더 안정한 구조를 갖기 때문이라고 생각된다. PHAs를 열처리 하여 만든 PBOs 의 TGA 열 곡선을 보면 약 390~400 °C 이상부터 주 사슬이 열에 의해 분해되어 무게감소가 이루어지는 것을 볼 수 있었고 10% 초기분해온도

는 540~575 °C, 잔유량은 51~58%의 분포를 보였는데 초기분해온도는 PHAs와 거의 변함없는 경향성을 보였고, 잔유량에 있어서는 전체적으로 PHAs 보다 높게 나타났다.

5. CF₃그룹을 갖는 PHAs는 CF₃그룹을 갖지 않는 것들 보다 잔유량과 10% 초기분해온도가 모두 낮아진걸 알 수 있었다. CF₃그룹을 갖는 PHAs 가 내열성 측면에서 더 떨어지는 결과를 얻었는데 그 이유는 벌키 한 CF₃그룹이 도입됨에 따라 사슬 간 패킹 효율이 떨어지고 CF₃그룹과 함께 주 사슬이 분해되어 떨어져 나감으로써 잔유량과 초기분해온도는 더 떨어진 결과로 생각된다. 이에 CF₃그룹도입으로 인하여 열안정성은 조금 떨어진 결과를 나타냈지만 용매특성은 상승시킨 결과로 해석되고, 이와 같은 현상은 PBO 에서도 동일한 경향성을 나타냈는데 CF₃그룹을 갖는 PBOs 는 CF₃그룹을 갖지 않는 것들 보다 잔유량과 초기분해온도에서 더 낮은 수치를 보였다.

6. X-ray 회절분석기를 이용하여 PHAs 의 X-ray 회절곡선을 얻었다. 중합체 모두 넓은 할로타입의 회절 곡선들을 보였다. 이는 모든 중합체들이 무정형 상태라는 것을 의미하는데, 그 이유는 중합체들이 유연한 ether 연결기와 비선형 단위체를 가졌기 때문으로 생각된다.

참고 문헌

1. 김상율, “불소를 함유하는 전자재료용 내열성 고분자”, *Polymer Science and Technology*, Vol. 3, No. 1. Feb (1992).
2. K. Y. Choi, M. H. Yi, *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, Vol.4, No.3, 456-463, September (1993).
3. *Polymer Science and Technology* Vol. 1. No. 1. Jan. (1990).
4. Takashi Kubota, Ryoji Nakanishi, “Preparation of fully aromatic polybenzoxazoles” , *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*, Vol. 2, P. 655-659, June (1964).
5. P. K. Kim, P. Pierini, and R. Wessling, *J. Fire Science*, 11(4), p.296, (1993).
6. J.M.G. Cowie, in “Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials”, *2nd Ed., Blakie Academic & Professional, NY*, p.350, (1991).
7. *Fiber Technology and Industry*, Vol. 11, No.4, (2007).

8. D. S. Yoon, J. K. Choi, B. W. Jo, "Syntheses and Characterization of PBO Precursors Containing Dimethylphenoxy and/or MPEG Pendant Groups", *Polymer(Korea)*, **29**, 493, (2005).
9. T. Kubota, R. Nakanish, *Polym. Sci., Part B*, **2**, 655, (1964).
10. W. D. Joseph, J. C. Abed, R. Mercier, J. E. McGrath, *Polymer*, **35**, 5046, (1994).
11. W. D. Joseph, R. Mercier, A. Prasad, H. Marund, J. E. McGrath, *Polymer*, **34**, 866, (1993).
12. W. W. Moyer, C. Cole, T. Anyos, *J. Polymer. Sci., Part A*, **3**, 2107, (1965).
13. R. S. Irwin and W. Sweeny : *J. Polymer. Sci., Part C*, **19**, 41, (1967).
14. M. Ueda, H. Sugita, M. Sato, *J. Polymer. Sci., Polym. Chem. ED.*, **24**, 1019, (1986).
15. Y. Imai, I. Taoka, K. Uno, Y. Iwakura, *Mackromol. Chem.*, **83**, 167, (1965).
16. B. A. Reinhardt, *Polym. Commun.*, **31**, 453, (1990).
17. B. Y. Ryu, D. S. Yoon, S. K. Choi, J. K. Choi, and B. W. Jo, "Polybenzoxazole Precursors with Dimethylphenoxy/Alkoxy Pendent Groups for Flame Retarding Applixatons", *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **12**, 700, (2001).
18. H. Behniafar and H. Sadeghi-abendansari, "Highly fluorinated poly(ether-imide)s derived from 2,2'-bis(3,4,5-trifluorophenyl)-4,4'-diaminodiphenyl ether and aromatic dianhydrides", *Polym Int* (2012) ; 61: 286-293.
19. Y. Maruyama, Y. Oishi, M. Kakimoto, and Y. ami, "Synthesis and properties of fluorine-containing aromatic polybenzoxazoles from bis(o-aminophenols) and aromatic diacid chlorides by the silylation method", *Macromolecules*, Vol. 21, No. 8, pp. 2305-2309, (1988).
20. J. L. Hedrick, J. G. Hilborn, T. D. Palmer, J. W. Labadie, and W. Volksen, "Imide-aryl ether benzoxazole block copolymers", *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.*, Vol. 28, No. 9, pp. 2255-2268, (1990).
21. S. H. Hsiao, and C. F. Chang. "Synthesis and properties of aromatic polyamides based on 4,4'-[1,4(1,3 or 1,2)-phenylenedioxy]dibenzoic acid", *Macromol. Chem. Phys.* **197**, pp. 1255-1272, (1996).
22. J. Preston, W. Dewiator, and W. B. Black, "Benzheterocycle-imide and amide-imide fibers derived from diacid chlorides containing preformed imide groups", *J. Polym. Sci.*, Vol. 10, No. 5, pp.1377-1389, (1972).

23. 원종웅, 전준표, 이범재, “불소고분자의 최근 개발 동향”, *Polymer Science and Technology*, Vol. **13**, No. 6, Dec (2002).
24. Cheng Fang, Yuming Zhou, Man He, Xiaohai Bu, Kang Yin, JiaJia Weng, Zewu Zang, “Synthesis and Characterization of Ternary-Copolymer of Soluble Fluorinated Polyimides Based on 1,4-bis(4-amino-2-trifluoromethylphenoxy)benzene”, *J. APPL. POLYM. SCI*, (2013), DOI: 10.1002/APP.37740.
25. S. H. Hsiao and C. P. Yang, “Preparation of Polyamide-Imides Via the Phosph-orylation Reation. II. Synthesis of Wholly Aromatic Polyamide-Imides from N-[p-(or m-)Carboxyphenyl]trimellitimides and Various Aromatic Diamines”, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **28**, 1149 (1990).
26. Z. X. LI, L. FAN, Z. Y. GE, J. T. WU, S. Y. Yang, “Synthesis and Characterization of Fluorinated Poly(amide imide)s Derived from 1,4-Bis(2'-trifluoromethyl-4'-trimellitimidophenoxy)benzene and Aromatic Diamines”, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, Vol. **41**, 1831-1840(2003).
27. 엄진석 : “주 사슬에 디이미드 고리를 갖는 새로운 방향족 Poly(hydroxyamide)s의 합성 및 열적 성질”, **37**, (2012).
28. S. H. Hsiao and Y. H. Huang, “A New Class of Aromatic Polybenzoxazoles Containing Ortho-Phenylenedioxy Group”, *Eur. Polym. J.*, **40**, 1127 (2004).
29. H. Zhang, R. J. Farris, and P. R. Westmoreland, “Low Flammability and Thermal Decomposition Behavior of Poly(3,3'-dihydroxybiphenylisophthalamide) and Its Derivatives”, *Marcromolecules*, **36**, 3944 (2003).
30. G. S. Liou, M.Maruyama, M. A. Kakimoto, and Y. Imai, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **31**, 3273 (1993).