



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 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](#)

2017년 2월

석사학위 논문

새로운 방향족 폴리벤즈옥사졸  
공중합체의 합성 및 특성에  
관한 연구

朝鮮大學校 大學院

尖端素材工學科

朴 아 람

새로운 방향족 폴리벤즈옥사졸  
공중합체의 합성 및 특성에  
관한 연구

A study on the preparation and properties of  
new aromatic Poly(benzoxazole) copolymers

2017年 2月 24日

朝鮮大學校 大學院

尖端素材工學科

朴 아 람

새로운 방향족 폴리벤즈옥사졸  
공중합체의 합성 및 특성에  
관한 연구

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

2016年 10月

朝鮮大學校 大學院

尖端素材工學科

朴 아 람

## 朴아람의 碩士學位論文을 認准함

委員長	朝鮮大學校	教授	<u>洪 鎭 厚</u>	(印)
委 員	朝鮮大學校	教授	<u>金 俊 燮</u>	(印)
委 員	朝鮮大學校	教授	<u>崔 載 坤</u>	(印)

2016年 11月

朝鮮大學校 大學院

# 목 차

LIST OF TABLES

LIST OF FIGURES

ABSTRACT

<b>제 1장 서론</b> .....	<b>1</b>
1.1 Heat-resistant polymer .....	1
1.2 Polybenzoxazole(PBO) .....	6
1.3 본 연구의 목적 .....	10
<b>제 2장 실험</b> .....	<b>11</b>
2.1 시약 및 기기 .....	11
2.1.1 시약 .....	11
2.1.2 기기 .....	11
2.2 단위체의 합성 .....	12
2.2.1 4,4'-(2,3-quinoxalinedioxy)dibenzonitrile의 합성 및 확인 .....	14
2.2.2 4,4'-(2,3-quinoxalinedioxy)dibenzoic acid의 합성 및 확인 .....	16
2.2.3 4,4'-(2,3-pyridinedioxy)dibenzonitrile의 합성 및 확인 .....	18
2.2.4 4,4'-(2,3-pyridinedioxy)dibenzoic acid의 합성 및 확인 .....	20
2.2.5 단독중합체 및 공중합체의 합성 및 확인 .....	22
2.2.6 단독중합체 PHA-6의 합성 및 확인 .....	23

2.2.7 공중합체 PHA-3의 합성 및 확인 .....	25
2.3 합성된 중합체들의 특성 조사 .....	27
<b>제 3장 결과 및 고찰 .....</b>	<b>28</b>
3.1 PHA 공중합체의 일반적인 특성 .....	28
3.2 PBO전구체 PHA의 열적 특성 .....	31
<b>제 4장 결론 .....</b>	<b>39</b>

## LIST OF TABLES

Table. 1-1. Structure and Thermal Stability of Amorphous polymers. ....	4
Table. 1-2. Structure of Thermal Stability of Semi-Cyrstalline polymers. ....	5
Table. 1-3. Typical properties of Material. ....	7
Table. 3-1. Inherent viscosity and film quality of PHAs. ....	28
Table. 3-2. Solubility of the PHAs and PBOs. ....	30
Table. 3-3. Thermal properties of PHAs and PBOs. ....	37



## LIST OF FIGURES

Fig. 1. 1. Chemical Structure of Zylon(Polybenzoxazole-PBO). .....	6
Fig. 1. 2. Chemical Structure of Polyhydroxyamide(PHA). .....	8
Fig. 1. 3. Chemical Structure of new aromatic Poly(benzoxazole) copolymer. ....	10
Fig. 2. 1. FT-IR spectrum of 4,4'-(2,3-quinoxalinedioxy)dibenzonitrile (KBr). ....	15
Fig. 2. 2. <sup>1</sup> H-NMR spectrum of 4,4'-(2,3-quinoxalinedioxy)dibenzonitrile (CDCl <sub>3</sub> ). ..	15
Fig. 2. 3. FT-IR spectrum of 4,4'-(2,3-quinoxalinedioxy)dibenzoic acid (KBr). ....	17
Fig. 2. 4. <sup>1</sup> H-NMR spectrum of 4,4'-(2,3-quinoxalinedioxy)dibenzoic acid DMSO-d <sub>6</sub> ). .....	17
Fig. 2. 5. FT-IR spectrum of 4,4'-(2,3-pyridinedioxy)dibenzonitrile (KBr). ....	19
Fig. 2. 6. <sup>1</sup> H-NMR spectrum of 4,4'-(2,3-pyridinedioxy)dibenzonitrile(CDCl <sub>3</sub> ). ....	19
Fig. 2. 7. FT-IR spectrum of 4,4'-(2,3-pyridinedioxy)dibenzoic acid (KBr). ....	21
Fig. 2. 8. <sup>1</sup> H-NMR spectrum of 4,4'-(2,3-pyridinedioxy)dibenzoic acid (DMSO-d <sub>6</sub> ). .....	21
Fig. 2. 9. FT-IR spectrum of PHA-6 (KBr). .....	24
Fig. 2. 10. <sup>1</sup> H-NMR spectrum of PHA-6 (DMSO-d <sub>6</sub> ). .....	24
Fig. 2. 11. FT-IR spectrum of PHA-3 (KBr). .....	26
Fig. 2. 12. <sup>1</sup> H-NMR spectrum of PHA-3 (DMSO-d <sub>6</sub> ) .....	27
Fig. 3. 1. DSC Thermograms of PHAs at a heating rate of 10°C/min (in N <sub>2</sub> ). ....	32
Fig. 3. 2. TGA thermograms of PHAs at a heating rate of 10°C/min (in N <sub>2</sub> ): (a) PHA 1, (b) PHA 2, (c) PHA 3, (d) PHA 4, (e) PHA 5, (f) PHA 6. ....	33
Fig. 3. 3. DSC thermograms of PHA-2 and PBO-2 (in N <sub>2</sub> ). .....	35
Fig. 3. 4. TGA thermograms of PHAs at a heating rate of 10°C/min (in N <sub>2</sub> ): (a) PHA 1, (b) PHA 2, (c) PHA 3, (d) PHA 4, (e) PHA 5, (f) PHA 6. ....	36
Fig. 3. 5. XRD patterns of PHAs: (a) PHA 1, (b) PHA 2, (c) PHA 3, (d) PHA 4, (e) PHA 5, (f) PHA 6. ....	38

## ABSTRACT

### A study on the preparation and properties of new aromatic Poly(benzoxazole) copolymers

By Park, A-ram

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

Department of Advanced Materials Engineering,  
Graduate School of Chosun University

**Abstract** New aromatic Poly(hydroxyamide)s (PHAs) were prepared from 4,4'-(2,3-quinoxalinedioxy)dibenzoic acid, 4,4'-(2,3-pyridinedioxy)dibenzoic acid and 3,3'-dihydroxy benzidine by a direct polymerization. The PHAs were analyzed using FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, DSC, TGA and XRD. The inherent viscosities of PHAs at 35°C in DMAc solution were in the range of 0.55~0.83dL/g. In a survey of solubility, we checked that the PHAs were dissolved in organic solvents such as DMF, DMAc, DMSO and NMP. PHA1, 2 and 3 were slightly dissolved in the THF solvent. On the contrary, PBOs were only partially dissolved in sulfuric acid. All the PHAs exhibited strong endothermic curves in the range of 230~300°C. The 10% weight loss degradation temperatures of PHAs were observed in the range of 317~457°C. For PBOs, the 10% and maximum weight loss degradation temperatures were observed in the range of 616~628°C and 621~653°C, respectively. The char yields of PBOs at 900°C showed high values of 70.8~71.8%.

## 제 1장 서론

### 1. 1 Heat-resistant polymer

고분자의 개발과 발전의 배경은 산업의 발전과 소비자들의 상품에 대한 고효율 기대치 상승으로 그에 따른 소재의 연구가 시작되었고 금속재료와 무기재료보다 가벼우면서도 가공이 쉬운 고분자 소재가 대체재료로 각광받게 됨으로서 20세기 초 대량생산을 시작으로 지금의 우리 삶의 광범위한 분야에서 이용되어 지고 있다. 하지만 현대의 고도로 발전되어지고 특수화 되어진 첨단 산업 분야에서의 기술적인 측면의 향상에 따라 고분자 재료의 고기능성, 고성능성이 요구되어 지고 있다. 또한 우리나라의 경우 자동차, 반도체, 디스플레이 등 첨단산업이 주요 핵심 산업으로서 향상된 고분자 재료의 필요성은 더 주목 받고 있는 실정이다. 특히나 디스플레이 산업에서는 그들의 핵심소재인 고내열성 고분자를 이용한 필름 관련 기술이 필수적이다. 이러한 상황에 따라 현재 고분자의 재료의 연구는 활발히 진행되고 있으며 앞으로 산업에서의 핵심 소재로 사용되어질 전망이다.<sup>1~4)</sup>

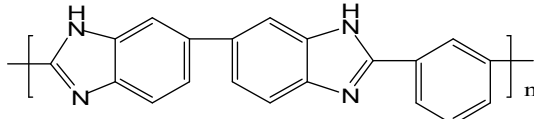
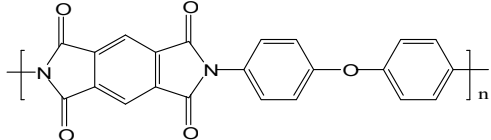
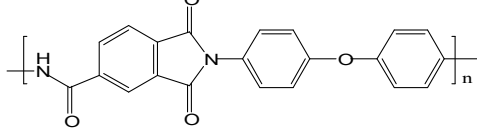
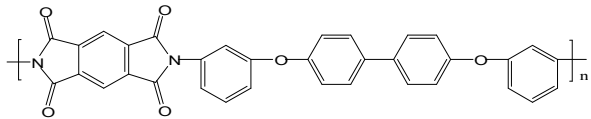
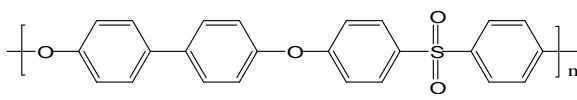
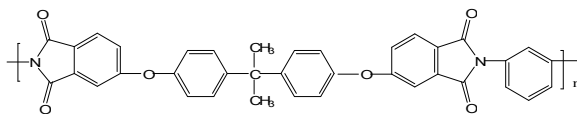
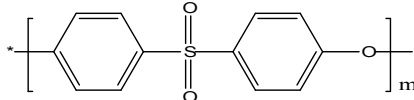
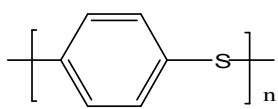
상대적으로 금속이나 무기재료에 비해 가벼우면서도 유연하며 가공성이 좋고 또한 비용측면에서도 경제적이지만 근본적으로 유기재료로 이루어진 고분자는 용융온도( $T_m$ )나 유리전이온도( $T_g$ )이상의 환경에서의 사용은 강도의 급격한 손실을 발생하고 특히나 고온 환경에서의 열에 의한 분해와 산화로 인해 고분자에 변성을 생기는 단점으로 주로 저온영역에서만 사용되어져 왔다. 이러한 단점은 화재 시 착용하는 방화복, 비행기의 경우 2.4 mach 속도에서 기체표면온도 150°C ~ 180°C에서 변성이 일어나지 않는 기체의 소재 등과 같은 특수한 산업 분야에 필요로 하는 소재로서는 뚜렷한 한계를 가지며 이와 같은 한계를 보완하는 노력으로 높은  $T_g$ ,  $T_m$ 을 가지고 고온연화와 열화에서의 안정성을 가지며 200°C 이상의 장기 내열온도를 가지는 내열성이 우수한 고분자의 연구가 진행되어져 오고 있다. 이러한 우수한 내열성 고분자의 설계 위해서는 기본적으로 대칭성이 좋은 평면구조와 분자구조의 주사슬에 이중 결합, 분자간 인력이 큰 연결기, 벌키한 그룹. 방향족 고리 또는 헤테로 고리 등을 도입하여 내열성을 증가시키는 방법이 등이 있다.<sup>4~7)</sup>

내열성 고분자는 처음 초기개발은 주로 군사적 및 우주항공 목적으로 개발되어져왔지만 오늘날에는 고도로 기술화되고 정밀화된 일반 및 특수 첨단 산업분야에서의 응용을 목적으로 개발되어지고 있으며 특히 1950~1980년대 후반까지 활발하게 개발이 이루어 졌다. 이들의 대표적인 내열성 고분자종류를 Table. 1-1, 1-2에 나타내었고 연속 사용온도 (Continuous service temperature)와 열변형온도 (Heat-deflection temperature)를 정리 하였다. 연속사용 온도는 기계적 성질 또는 전기적 특성이 합리적인 수명기간동안 현저하게 저하되는 최대 허용 온도 범위를 뜻하며 열변형 온도는 온도 상승 시 하중을 주어 변형이 일어나는 구간을 나타내어 플라스틱의 최고한계온도를 알 수 있다. ASTM실험 시 부하정도는 0.455 MPa와 1,82 MPa로 테스트 가능하도록 되어 있으며 Table 1-1, 1-2에는 1,82 MPa의 온도구간을 나타내었다. 이러한 CST와 HDT는  $T_g$ ,  $T_m$ 과 같이 내열성과 연관된 중요한 척도로 사용되어진다. Table. 1-1에서 Polyimide(PI)는 1962년 듀폰사에서 개발한 대표적인 헥테로 고리를 가지는 내열성 고분자로 주사슬에 방향족 고리를 포함하는 강직한 사다리 구조를 형성 하고 있어 열적 안정성이 우수한 고분자이다. 또한 이미드 고리와 헥테로 고리의 존재로 내화학적, 내열성, 내후성 및 뛰어난 기계적 강도를 가진다. 이러한 장점으로 자동차, 조선산업과 같은 여러분야에서 이용되어지지만 특히 최근에는 기술 및 수요가 증가하고 있는 플렉서블 디스플레이의 핵심구성요소인 기판을 유연함과 고온에서의 안정성을 토대로 하는 장점으로 유리기판을 대신하고 있다. 하지만 Poly imide와 같이 방향족 고리와 헥테로 고리를 가지는 강직한 구조의 고분자 소재들은 강한 결합으로 인해 불용 (infusible), 불용 (infusible)으로 가공하기 어렵다는 단점을 가지고 있다. 이러한 문제의 해결방안으로 Polyimide의 전구체인 Polyamic acid(PAA)구조에서 열을 가하거나 화학적으로 이미드화하는 방법이 가장 많이 사용 되고 있다.<sup>1~2),8~9)</sup>

Ether계열의 대표적인 소재인 Poly ether ether ketone(PEEK)는 내피로성 및 난소성이 우수하고 신장율과 강성이 크며 내충격성이 강하여 기계적 성질이 우수함으로서 전기전자 분야와 항공분야에 사용되어지고 있다. 또 한 용해 가공이 가능한 반 결정성 소재 중 연속사용온도는 154°C~260°C로 비교적 가장 높은 값을 가지는 소재이다. 이에 비해 열변형 온도의 경우 본래의 PEEK 범위는150~160°C로서 헥테로 고리를 가진 내열성 고분자에 비해 크게 떨어지지만 유리섬유로 보강한 경우 PEEK의 범위는 230°C~315°C의 범위로 크게 증가함을 확인 할 수 있다. 이렇듯 헥테로 고리를 포함하고

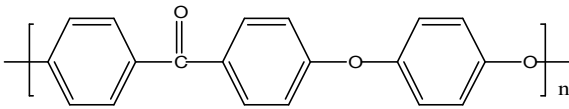
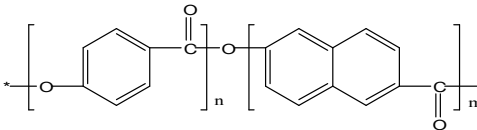
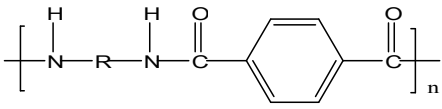
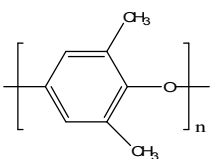
있는 내열성 고분자들은 결합력이 높은 강직한 구조상 가공성의 단점을 가지고 있고 반면 PEEK와 같은 내열성 고분자들은 가공성의 장점을 가지지만 헤테로 고리를 가진 내열성 고분자에 비해 내열성이 떨어지는 단점을 가진다. 이러한 단점의 보완을 위해 유연한거나 벌키한 그룹을 주사슬 또는 곁사슬에 도입하여 가공성을 높이거나 유리섬유, 탄소섬유 등과 같은 보강재료를 이용하여 복합재료로서의 열적특성 및 기계적 특성 증가를 목표로 하는 연구가 더 이루어져야 한다.<sup>9~11)</sup>

Table. 1-1. Structure and Thermal Stability of Amorphous polymers.<sup>12~14)</sup>

Type	Structure	CST (°C)	HDT (°C)
PBI		400	435
PI		260~360	360
PAI		220~280	275~280
TPI		240	250~278
PPSU		149~210	200~207
PEI		170	198~208
PESU		175~185	195~203
PSU		150~180 (GF30%)	175~185 (GF30%)

PBI : Polybenzimidazole, PI : Polyimide, PAI : Polyamideimide,  
 TPI : Thermoplasticpolyimide, PPSU : Polyphenylsulfone,  
 PEI : Polyetherimide, PESU : Polyethersulfone, PSU : Polysulfone  
 GF : Glass fiber

Table. 1-2. Structure of Thermal Stability of Semi-Crystalline polymers.<sup>12),13)</sup>

Type	Structure	CST (°C)	HD (°C)
PEEK		154~260	230~315 (GF30%)
PAR		130	110~174
PPA		184~186 (GF33%)	296~298 (GF33%)
PPS		200~220 (GF30%)	250~260 (GF30%)
PEEK : Polyetheretherketone PAR : Polyarylate PPA : Polyphthalamide PPS : Polyphenyleneoxide GF : Glass fiber			

## 1. 2 Polybenzoxazole(PBO)

차세대 슈퍼 섬유로 불려지는 Polybenzoxazole(PBO)는 주사슬에 공명안정화된 벤젠 고리의 반복과 선형을 이루는 강직한 사다리 구조에 의한 강한 결합으로 기계적 강도 및 내열성이 우수하고 헤테로 고리의 존재로 내화학적 및 열적 산화 안정성이 뛰어난 고분자소재로 현재 여러 분야의 응용을 위한 연구가 진행 되어지고 있다.<sup>9),15),21~22)</sup>

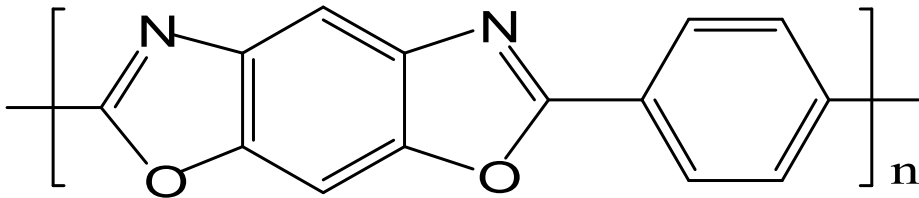


Fig. 1. 1. Chemical Structure of Zvion(Polybenzoxazole-PBO).

우수한 물성과 내열성을 가질 수 있는 헤테로 고리 방향족 고분자의 연구개발은 1950년대 미공군 연구소에서 시작되어 1970년 후반 Polybenzothiazole(PBZT) 등 강직한 구조를 가지는 내열성 고분자들이 개발 되었다. 1970년 말에는 PBO에 관한 특허가 Stanford Research Institute에 의해 출원 되었으며 이 특허를 인수한 Daw Chemicals 에서 본격적인 공업화를 시작하여 1991년 PBO섬유의 상품명인 “Zylon”이 Daw Chemicals과 일본의 Toyobo에 의해 공동으로 개발되었다.<sup>9)</sup>

이와 같은 PBO의 일반적인 중합방법으로 첫째 bis(o-aminophenol)s, aromatic diacid에 polyphosphoric acid(PPA)를 이용한 용액 중축합으로 PBO를 제조하는 방법<sup>17~18)</sup>, 두 번째는 방향족 diacid diphenyl esters와 bis(o-aminophenol)s를 이용한 용액 중축합 방법<sup>19)</sup>, 그다음으로 PBO의 전구체인 poly(o-hydroxyamide)s(PHAs)를 bis(o-aminophenol)s와 방향족 diacid로 용액 중축합하여 제조한 후 열적 고리화 반응을 통한 PBO의 전환하는 방법이 있으며<sup>20~22)</sup> 이 후에 나온 방법으로는 methanesulfonic acid나 phosphorous pentoxide를 PPA를 대신하여 PBO를 제조하는 방법이 있다.<sup>23)</sup>



**Table. 1-3. Typical properties of Material.<sup>24)</sup>**

	Tenacity (GPa)	modulus (GPa)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	LOI (%)	Heat Resistance
Zylon® AS	5.8	180	1.54	68	650°C
Zylon® HM	5.8	270	1.56	68	650°C
p-Aramid HM	2.8	109	1.45	29	550°C
m-Aramid	0.65	17	1.38	29	400°C
steel Fiber	2.8	200	7.8		
HS-PE	3.5	110	0.97	16.5	150°C
PBI	2.7	5.6	1.4	41	550°C
Polyester	1.1	15	1.38	17	260°C

Table. 1-3 에서는 PBO섬유인 “Zylon”의 여러물성에 대하여 나타내었고 기타 다른 소재들과의 물성을 비교하였다. PBO는 공명안정화된 벤젠고리와 헤테로 고리가 옥사졸 고리를 이루며 이중결합의 강한 결합력 그리고 강직한 사다리 구조의 특성상 우수한 기계적 물성을 가지고 있다. 인장 강도의 경우 3.5Gpa의 강도를 가지는 high strength polyethylene(HS-PE)보다 1.5배 뛰어난 5.8Gpa의 강도를 가지며 탄성율의 경우 270 Gpa로 2배 이상의 강도로 그 외의 고성능 섬유소재와의 비교 시에도 높은 강도를 보이는 슈퍼섬유이다. 또 한 고내열성·난연성 섬유인 Polybenzimidazole(PBI)의 한계산소지수(LOI)는 41 %로 p-Aramid보다 높은 값을 보이지만 PBO는 이보다 높은 68 %라는 값을 가진다. 이러한 한계산소지수(LOI)는 난연성을 확인할 수 있는 지수로 LOI측정시 일반 공기 중에서 불에 의한 소재의 연소시의 LOI는 19%값을 가지며 가연성 소재로 분류되어지고 20 %이상일 경우 난연성 소재로 분류되어 진다. 이러한 기준에 따르면 PBO는 난연성소재 중에서도 가장 우수한 LOI 값을 가지는 내열성 소재로 분류 할 수 있다. 내열성 또한 600 °C로 매우 높다는 걸 확인 할 수 있다.<sup>24~25)</sup>

이렇듯 PBO는 기계적 물성과 열적특성 및 내화학성 치수 안정성 등이 우수하여 방호복, 우주항공, 전기전열, 반도체, 자동차 등 광범위한 산업 분야에서 이용 되고 있다. 이러한 장점에도 불구하고 강직한 구조를 가지는 PBO는 용융 및 용액가공이 어렵고, 유기용매에 잘 용해되지 않아 일반적으로 농도가 진한 황산과 같은 강산에만 용해되어

가공하는데 많은 제약이 따른다. 이러한 제약을 보완하고 산업 현장에서의 적용을 위해서 PBO의 가공성을 향상시키는 여러 가지 방법들이 제시 되고 있다. 주로 PBO사슬 구조에 유연한 그룹(isopropylidene), 벌키한 그룹(6F) 그리고 비선형 연결기(-O-) 등의 도입하거나 공중합을 통한 규칙성 감소로 인한 가공성 향상을 목표로 하였으며 예로 X Ma, Negi<sup>26~28)</sup>등 벌키한 6F그룹 등을 도입하여 사슬간의 자유부피를 증가시키고 공명안정성을 감소시켜 사슬간의 인력과 사슬의 결합력을 감소시킴으로서 용해도를 향상을 보고 하였다. 이러한 노력에도 불구하고 강직한 구조의 PBO의 가공성은 크게 증가되지 않았으며 이를 해결할 방법으로 전구체인 Polyhydroxyamides(PHA)의 상태에서의 가공을 통하여 PBO로 전환시키는 방법이 제시되었다. PHA는 주사슬에 아미드결합과 하이드록시기의 존재로 상대적으로 옥사졸 고리를 가진 PBO보다 극성용매에 대한 용해도가 뛰어나 성형성이 우수하고 내열성 또한 뛰어나 자체적으로 상품화가 가능하고 고온에서 PBO로 전환시킬 수 있다.<sup>20),29~31)</sup>

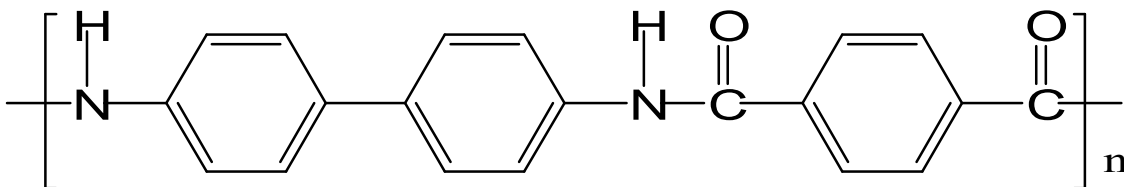


Fig. 1. 2. Chemical Structure of Polyhydroxyamide(PHA).

하지만 PHA 또한 방향족 고리와 amide결합을 가지는 폴리아미드 계 고분자로서 주사슬에 방향족 고리를 가지고 있어 내열성 고분자로서는 가공성이 떨어지는데 이를 해결하기 위해 초기 연구자들은 PHA의 구조 변화를 통해 벌키하거나 비선형그룹 등을 도입하여 사슬의 선형성을 떨어뜨려 패킹효율 및 사슬간 인력을 감소시킴으로서 가공성을 향상시켰지만 이는 열적 및 기계적 특성에 저하의 문제를 발생시키게 되어 현재 연구자들은 가공성 향상시키는 그룹과 강직한 구조의 그룹을 함께 도입함으로써 열적 및 기계적 특성의 저하를 최소화하는 연구를 진행하고 있다. 몇몇의 예로 Yi Ming<sup>15),32~33)</sup>등은 전구체인 PHA에 6F, ether, sulfone 등의 그룹을 도입함으로써 용해도 증가를

통한 가공성 향상을 보고 하였고 Lee<sup>34)</sup>는 주사슬에 단단한 imide 그룹과 곁사슬에 유연한 ethylene glycol 도입으로 열적, 기계적 특성의 손실을 최소화면서 가공성을 향상시켜 유연한 필름을 제조함을 보고 하였다. 이와는 대조적으로 Qian Fu<sup>35~36)</sup> 등은 polyphosphoric acid(PPA)를 이용한 용액중축합 고리화 반응으로 전구체인 PHA단계 없이 PBO를 제조하였으며 주사슬에 유연한 isopropylidene 연결기를 도입하였고 벌키하고 단단한 그룹인 imide그룹을 곁사슬 도입하여 PHA가 아닌 본래의 PBO상태에서의 용해도 향상과 열적 및 기계적 특성의 저하의 최소화를 보고하였다.

### 1. 3 본 연구의 목적

전 방향족 고분자인 Polybenzoxazole(PBO)는 고리와 사슬축의 방향이 동일한 선형을 이루는 강직한 사다리 구조로 우수한 기계적, 열적 특성을 가지고 있으며 헤테로고리를 포함하고 있어 열적산화 안정성, 내화학성, 난연성이 우수한 소재로 우주항공, 방호복, 전기 절연 등 여러 분야에서 이용되고 있다. 하지만 PBO의 사다리구조로 인한 강직한 사슬 구조로 강산에서만 가공되어지는 단점을 가지고 있다. 이러한 가공성의 문제점을 보완하기 위하여 본 연구에서는 PBO의 전구체인 poly(hydroxyamide)s (PHA)의 주사슬에 비선형 펜던트 단위체를 도입하여 본래의 열적, 기계적 특성의 손실을 최소화하고 용해도와 가공성을 향상시키는 것을 주목적으로 하였다.

비선형 펜던트 그룹인 pyridine 고리와 quinoxaline고리를 가진 diacid를 합성한 후, 각각의 조성비의 변화를 주어 공중합체 하였고, 합성된 PHA는 <sup>1</sup>H-NMR과 FT-IR을 통해 합성을 확인하였으며, 아울러 필름을 제조 한 후 이들의 열적 특성 및 기계적 특성을 조사하였다.

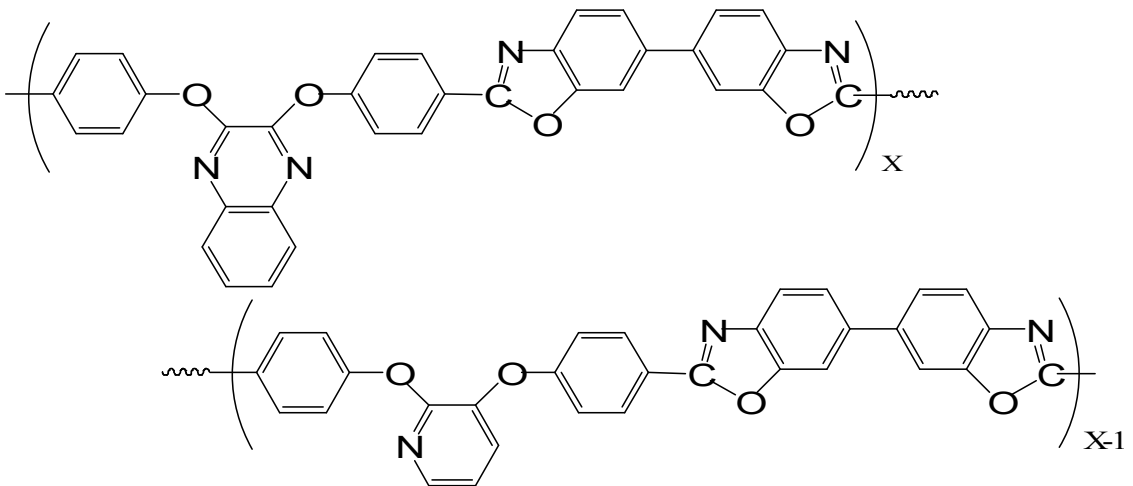


Fig. 1. 3. Chemical Structure of new aromatic Poly(benzoxazole) copolymer.

## 제 2장 실험

### 2. 1 시약 및 기기

#### 2. 1. 1 시약

Aldrich사의 제품인 2,3-dihydroxy quinoxaline과 TCI사의 제품인 2,3-dihydroxy quinoxaline, 3,3'-dihydroxy benzidine 그리고 4-fluorobenzonitrile을 정제 하지 않고 사용 하였고, 2,3-dihydroxy pyridine은 Aldrich사의 제품을 승화정제 하여 사용하였다. CaCl<sub>2</sub>는 Aldrich사의 제품을 24시간동안 80°C로 vacuum 건조하여 사용하였고, Toluene과 Ethanol을 OCI사의 제품 그대로 사용하였다. 또한 N,N'-dimethylformamide (DMF)와 N,N'-dimethylacetamide(DMAc) 그리고 N-methyl-2-pyrrolidone(NMP)를 건조된 MgSO<sub>4</sub>를 넣고 48시간 교반시키고 감압 증류.후 사용하였으며 triphenyl phosphite(TPP)는 Aldrich사의 제품을 정제 없이 사용 하였다.

#### 2. 1. 2 기기

본 연구의 분석과 특성조사를 위한 이용된 기기는 아래의 다음과 같다.

<sup>1</sup>H-NMR spectrometer : JNM-LA300 (JEOL. Inc. USA)

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

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

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

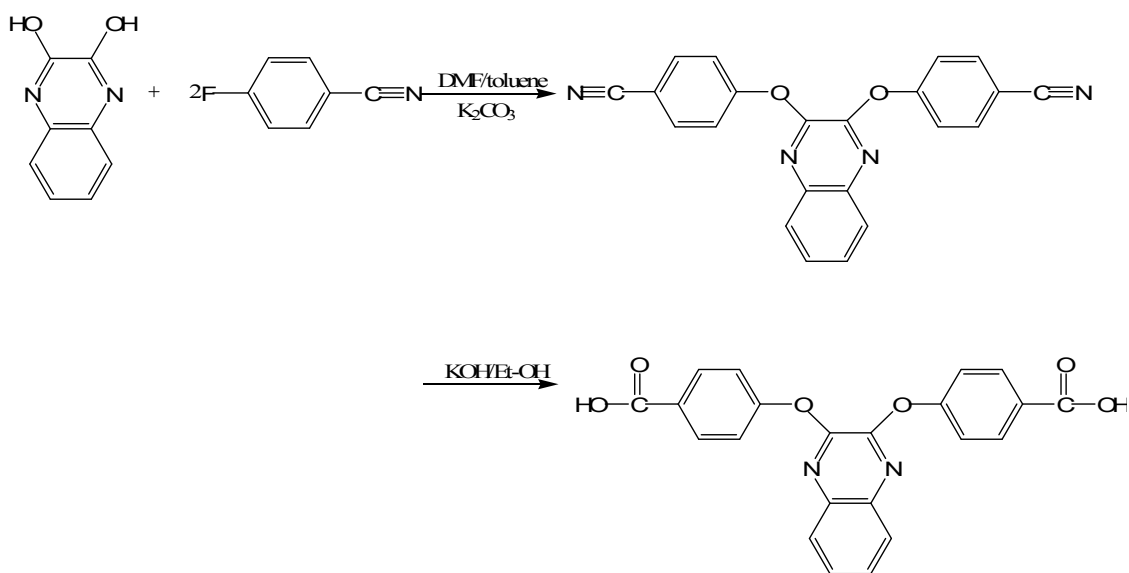
UTM-(Universal Testing Machine) : AGS-X (Shimadzu)

X-ray Diffractometer : Xper Pro (PANalytical. Netherland)

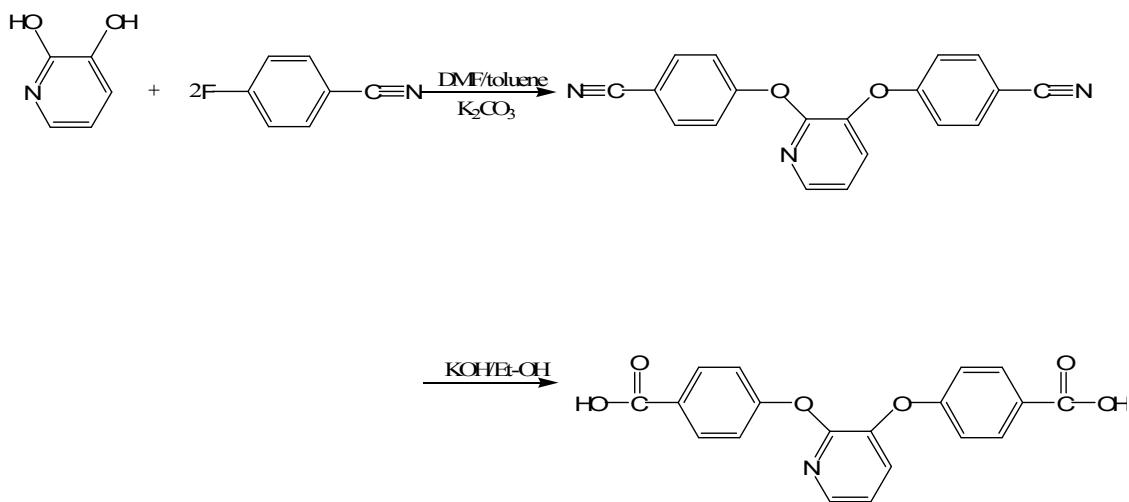
LOI tester (Limiting Oxygen Index) : Atlas

## 2. 2 단위체의 합성

본 연구에서 사용된 4,4'-(2,3-quinoxalinedioxy)dibenzoic acid의 합성은 cho<sup>34)</sup>의 방법으로 단위체를 합성하였다. 4,4'-(2,3-pyridinedioxy)dibenzoic acid의 합성은 Hsiao, Lee<sup>35),12)</sup> 등의 방법을 토대로 이용하여 단위체를 합성하였고 Scheme 1, 2에 각각의 단위체들의 합성경로를 나타내었다.



Scheme 1.



Scheme 2.

## 2. 2. 1 4,4'-(2,3-quinoxalinedioxy)dibenzonitrile의 합성 및 확인

100 mL 3구 반응기에 아르곤 가스 분위기화 시킨 후 DMF 42 mL에 2,3-dihydroxy- quinoxaline 2 g(12.33 mmol)을 80 °C 용해시키고 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 4.26 g(30.82 mmol) 첨가하여 150 °C에서 1시간 30분 교반시킨다. 그 후 4-fluorobenzonitrile 3.44 g(28.40 mmol)를 DMF 6 mL에 녹여 첨가시킨 후 180 °C에서 3일간 반응시켰다. 반응이 끝난 후 물에 증류수에 침전 시켜 살색의 생성물을 얻고, 이를 80 °C의 증류수에 수회 세척하여 미반응물 및 불순물을 제거하였다. 얻어진 생성물은 하루 동안 80 °C 건조 시킨 후 <sup>1</sup>H-NMR과 FT-IR spectrum으로 합성 여부를 Fig 2. 1.과 Fig 2. 2.에 각각 나타내었고, 수득률은 62% 얻었으며 녹는점은 168~170 °C의 범위를 보였다.

FT-IR spectrum -(KBR) :

2228.74 cm<sup>-1</sup> (C≡N, stretching)

1595.63 cm<sup>-1</sup> (aromatic C=C)

1218.22 ~ 1256.96 cm<sup>-1</sup> (C-O-C, stretching)

<sup>1</sup>H-NMR spectrum -(CDCl<sub>3</sub>):

δ 7.15 ppm (H<sub>a</sub>, 2H)

δ 7.57 ~ 7.63 ppm (H<sub>b</sub>, 2H)

δ 7.17 ~ 7.20 ppm (H<sub>c</sub>, 4H)

δ 7.68 ~ 7.72 ppm (H<sub>d</sub>, 4H)



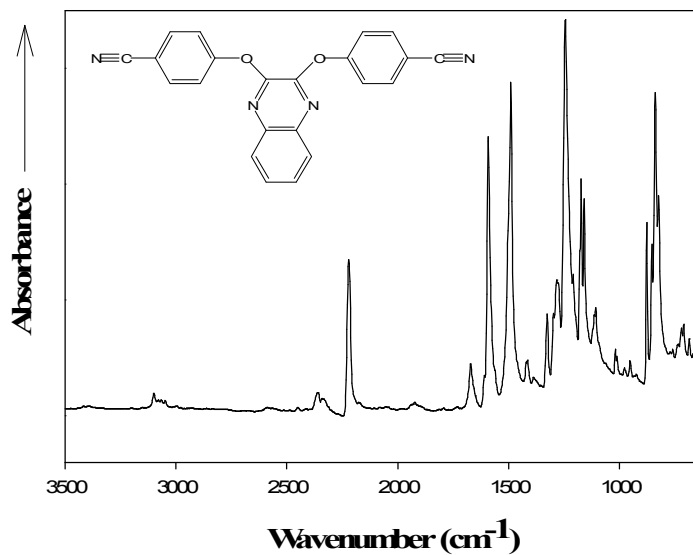


Fig. 2. 1. FT-IR spectrum of 4,4'-(2,3-quinoxalinedioxy)dibenzonitrile (KBr).

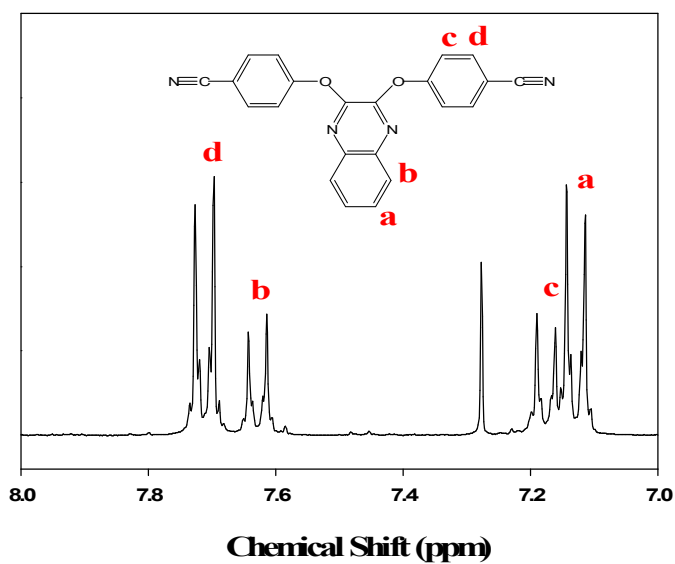


Fig. 2. 2.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of 4,4'-(2,3-quinoxalinedioxy)dibenzonitrile ( $\text{CDCl}_3$ ).

## 2. 2. 2 4,4'-(2,3-quinoxalinedioxy)dibenzoic acid의 합성 및 확인

500 mL 1구 반응구에 4,4'-(2,3-quinoxalinedioxy)dibenzonitrile 2g (5.49 mmol)과 KOH 24.64 g(43.9 mmol)을 용매인 Ethanol 200 mL에 70°C에서 용해 시켜 30분간 교반시킨 후, 110°C에서 2일간 반응 시켰다. 그 후 증류수에 반응물을 희석시킨 후 염산과 증류수 1대1의 비율로 만들어진 용액으로 반응물을 산성화를 시켜 생성물을 침전시켜 얻었다. 침전된 생성물은 증류수로 수회 세척 후 60°C의 vacuum 건조 시켰다. 6시간 동안 건조 시킨 후 <sup>1</sup>H-NMR과 FT-IR spectrum으로 합성 여부를 Fig 2. 1.과 Fig 2. 2.에 각각 나타내었고, 수득률은 90% 얻었고 녹는점은 300 °C 이상의 범위를 보였다.

FT-IR spectrum -(KBR) :

2540.34 ~ 3150.21 cm<sup>-1</sup> (O-H, stretching)  
 1678.63 cm<sup>-1</sup> (C=O, stretching)  
 1592.87 cm<sup>-1</sup> (aromatic C=C)  
 1247.62 ~ 1280.50 cm<sup>-1</sup> (C-O-C, stretching)

<sup>1</sup>H-NMR spectrum -(DMSO-d<sub>6</sub>):

δ 13.05 ppm (H<sub>a</sub>, 2H)  
 δ 8.01 ~ 8.09 ppm (H<sub>b</sub>, 4H)  
 δ 7.30 ~ 7.50 ppm (H<sub>ce</sub>, 6H)  
 δ 7.86 ~ 7.94 ppm (H<sub>d</sub>, 2H)

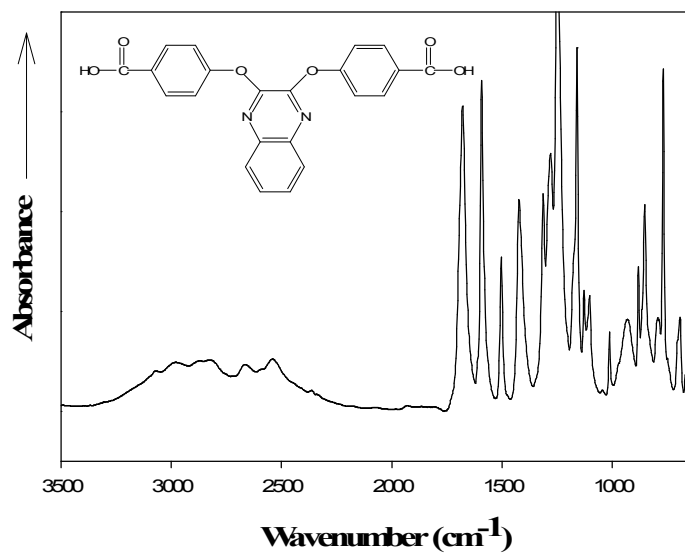


Fig. 2. 3. FT-IR spectrum of 4,4'-(2,3-quinoxalinedioxy)dibenzoic acid (KBr).

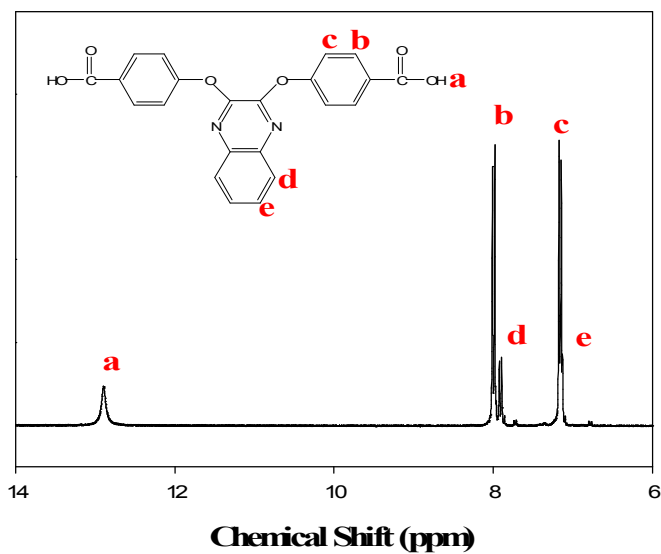


Fig. 2. 4.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of 4,4'-(2,3-quinoxalinedioxy)dibenzoic acid ( $\text{DMSO-d}_6$ ).

### 2. 2. 3 4,4'-(2,3-pyridinedioxy)dibenzonitrile의 합성 및 확인

100 mL 3구 반응구를 질소 분위기화 시킨 후 반응구에 2,3-dihydroxy pyridine 1 g(9.08 mmol)를 DMF 13 mL에 80 °C에 용해시킨 후, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 3.0125 g(21.79 mmol)를 첨가시켜 150 °C에서 1시간 30분 동안 교반시킨다. 그 후 toluene 7 mL 첨가하여 30분 간 교반한 후 dean stark trap을 사용하여 toluene과 H<sub>2</sub>O를 제거하고 4-Fluorobenzonitrile 2.398 g(19.80 mmol)를 DMF 3 mL 녹여 첨가하여 160 °C에서 24 시간 반응 시킨다. 종료 후 반응물은 물에 침적시켜 갈색의 파우더형태의 침전물을 얻었으며, 침전물은 80°C 증류수에 수회 세척하여 미반응물 및 불순물을 제거하였고 80°C에서 하루간 건조 하였다. 건조 시킨 생성물은 <sup>1</sup>H-NMR과 FT-IR spectrum으로 합성 여부를 확인하였고, 수득률은 90% 얻었고 녹는점은 170~175 °C의 범위를 보였다.

FT-IR spectrum -(KBR) :

2228.74 cm<sup>-1</sup> (C≡N, stretching)

1595.51 ~ 1618.40 cm<sup>-1</sup> (aromatic C=C)

1220.22 ~ 1256.45 cm<sup>-1</sup> (C-O-C, stretching)

<sup>1</sup>H-NMR spectrum -(DMSO-d<sub>6</sub>):

δ 7.67 ~ 7.92 ppm (H<sub>a</sub>, 2H)

δ 7.05 ~ 7.08 ppm (H<sub>f</sub>, 2H)

δ 6.34 ~ 6.38 ppm (H<sub>d</sub>, 1H)

δ 7.78 ~ 7.81 ppm (H<sub>bce</sub>, 4H)

δ 7.31 ~ 7.38 ppm (H<sub>g</sub>, 2H)

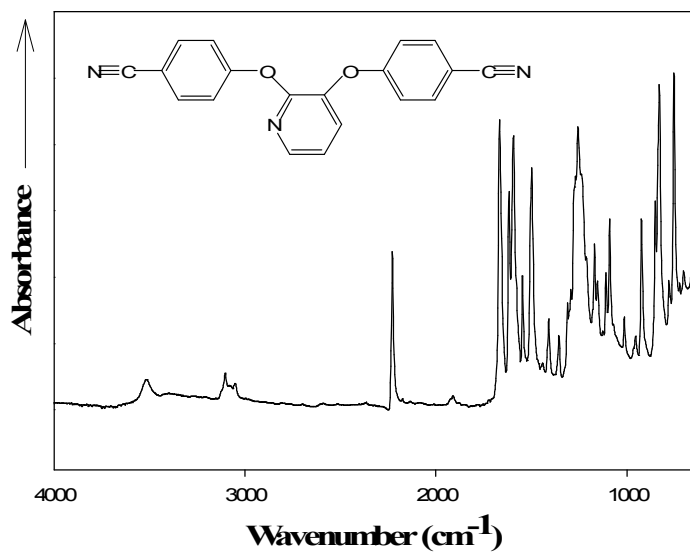


Fig. 2. 5. FT-IR spectrum of 4,4'-(2,3-pyridinedioxy)dibenzonitrile (KBr).

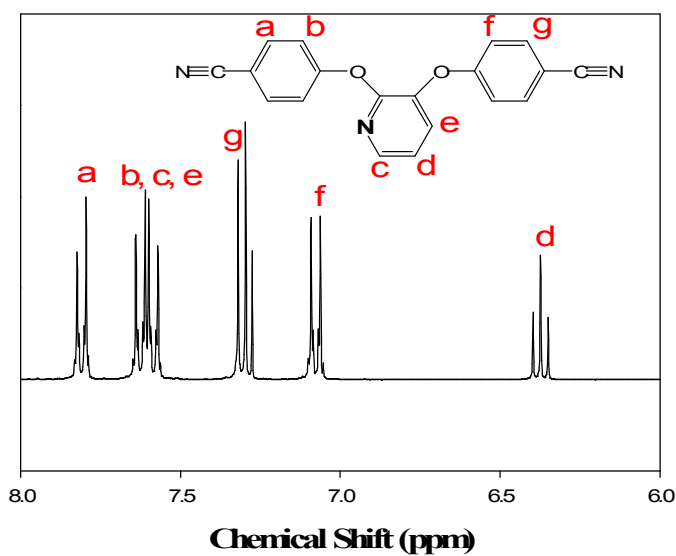


Fig. 2. 6. <sup>1</sup>H-NMR spectrum of 4,4'-(2,3-pyridinedioxy)dibenzonitrile (CDCl<sub>3</sub>).

## 2. 2. 4 4,4'-(2,3-pyridinedioxy)dibenzoic acid의 합성 및 확인

4,4'-(2,3-pyridinedioxy)dibenzonitrile 1.5 g(4.79 mmol)를 Ethanol 50 mL와 100 mL 반응구에 첨가하여 70 °C에서 용해 시켜 교반 시키고, KOH 17.9 g(129.51 mmol)를 50 ml 비커에서 증류수 25 mL로 용해시킨 후 교반 중인 100 mL 반응구에 첨가하여 110 °C에서 48시간 반응 시킨다. 종료된 반응물은 증류수와 희석 시키고 증류수와 염산 1 대1의 비율로 만들어진 용액을 희석된 반응물에 첨가하여 산성화시켜 침전물은 얻었다. 침전된 생성물은 연분홍색을 띄었으며 증류수로 수회 세척 후 60°C의 vacuum 건조 시켰다. 건조 후 얻어진 생성물은 수득률은 92%였고 녹는점은 300 °C이상의 범위를 보였으며, <sup>1</sup>H-NMR과 FT-IR spectrum으로 합성 여부를 확인하였다.

FT-IR spectrum -(KBR) :

2700.21 ~ 3110.12 cm<sup>-1</sup> (O-H, stretching)  
 1667.92 cm<sup>-1</sup> (C=O, stretching)  
 1410 ~ 1618.40 cm<sup>-1</sup> (aromatic C=C)  
 1220.23 ~ 1256.96 cm<sup>-1</sup> (C-O-C, stretching)

<sup>1</sup>H-NMR spectrum -(DMSO-d<sub>6</sub>):

δ 12.50 ~ 13.50 ppm (H<sub>a</sub>, 2H)  
 δ 8.02 ~ 8.09 ppm (H<sub>b</sub>, 2H)  
 δ 7.57 ~ 7.63 ppm (H<sub>h</sub>, 2H)  
 δ 7.87 ~ 7.94 ppm (H<sub>c</sub>, 2H)  
 δ 7.02 ~ 7.09 ppm (H<sub>g</sub>, 2H)  
 δ 7.48 ~ 7.52 ppm (H<sub>f</sub>, 1H)  
 δ 6.38 ~ 6.45 ppm (H<sub>e</sub>, 1H)  
 δ 7.66 ~ 7.70 ppm (H<sub>d</sub>, 1H)

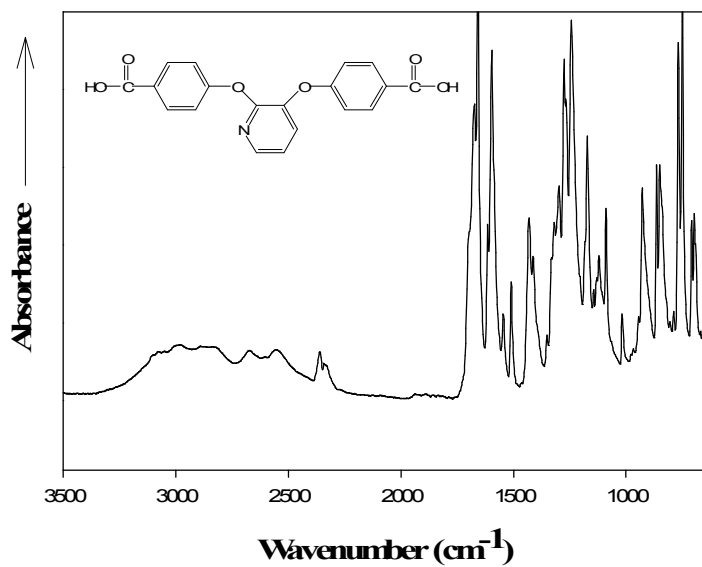


Fig. 2. 7. FT-IR spectrum of 4,4'-(2,3-pyridinedioxy)dibenzoic acid (KBr).

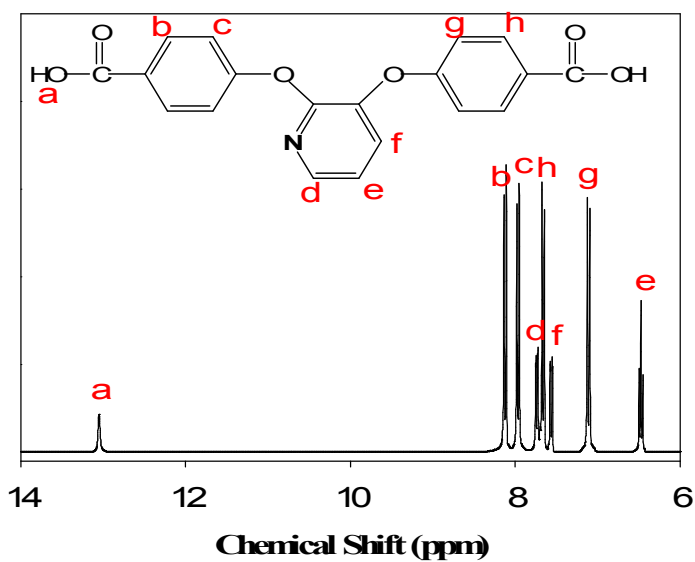
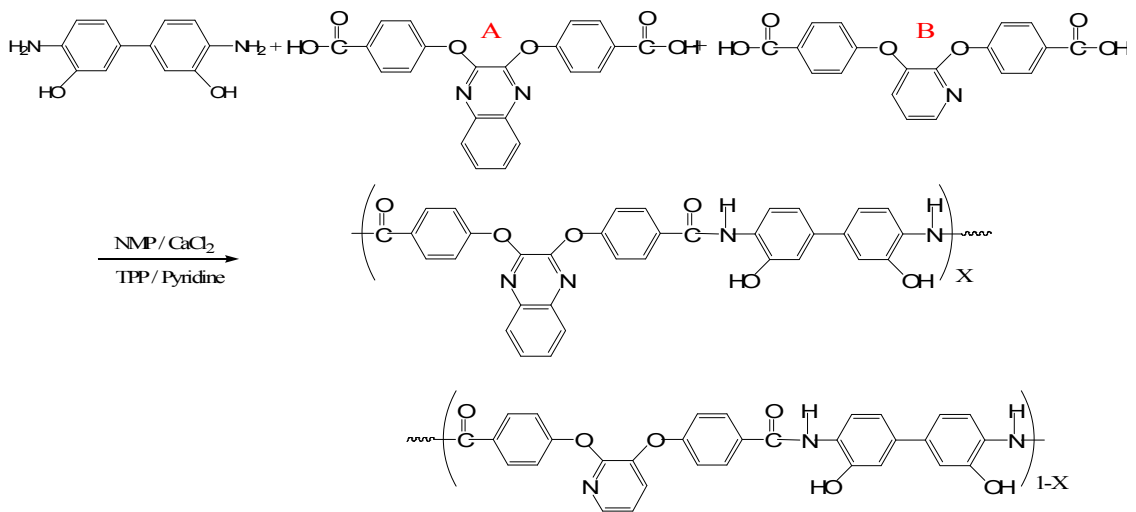


Fig. 2. 8.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of 4,4'-(2,3-pyridinedioxy)dibenzoic acid(DMSO- $\text{d}_6$ ).

### 2. 2. 5 단독중합체 및 공중합체의 합성 및 확인

본 연구에서 사용된 합성법은 Hsiao<sup>35)</sup>의 합성법을 수정하여 각각의 중합체들을 동일한 방법으로 합성하였으며, 대표적으로 PHA 6와 PHA 3의 합성법을 나타내었고 그들의 합성경로와 조성비를 Scheme 3에 나타내었다.

Scheme 3.



Ratio PHAs	A	B
PHA-1	1	0
PHA-2	0.8	0.2
PHA-3	0.6	0.4
PHA-4	0.4	0.6
PHA-5	0.2	0.8
PHA-6	0	1



## 2. 2. 6 단독중합체 PHA-6의 합성 및 확인

150 mL 3구 반응구에  $\text{CaCl}_2$  0.4 g(3.60 mmol)와 NMP 3.2 mL, pyridine 0.34 mL를 넣고 100°C 녹인 후 5분간 교반시킨다. 그 후 4,4'-(2,3-pyridinedioxy)dibenzoic acid 0.4 g(1.14 mmol)를 첨가하여 녹인다. 투명하게 녹는 것을 확인 한 후 3,3'-dihydroxy benzidine 0.2464 g(1.14 mmol)를 첨가하여 투명하게 녹인 후 15분간 교반시킨다. 그 다음 온도를 134 °C로 변경 한 후 TPP 0.6 mL 첨가하여 1시간 30분간 반응 시킨다. 반응이 끝나면 methanol을 이용하여 침전물을 얻은 후 침전된 생성물은 methanol과 증류수로 수회 세척하여 미반응물 및 불순물을 제거하여 준다. 세척이 끝난 후 vacuum 오븐에서 50 °C로 12시간 건조시킨다. 생성물은 노란색이었으며 88%의 수득률을 얻을 수 있었다.

FT-IR spectrum -(KBR) :

3100.11 ~ 3500.84  $\text{cm}^{-1}$  (O-H -NH, stretching)  
 1656.85  $\text{cm}^{-1}$  (C=O stretching)  
 1596.86  $\text{cm}^{-1}$  (-NH bending)  
 1492.21 ~ 1525.70  $\text{cm}^{-1}$  (aromatic C=C)  
 1232.57  $\text{cm}^{-1}$  (C-O-C stretching)

$^1\text{H-NMR}$  spectrum -(DMSO- $d_6$ ):

$\delta$  7.41 ~ 7.89 ppm ( $\text{H}_{\text{bcej}}$ , 6H)  
 $\delta$  7.92 ~ 8.18 ppm ( $\text{H}_{\text{ag}}$ , 4H)  
 $\delta$  6.38 ~ 6.49 ppm ( $\text{H}_{\text{d}}$ , 1H)  
 $\delta$  9.49 ~ 10.05 ppm ( $\text{H}_{\text{hi}}$ , 4H)  
 $\delta$  7.08 ~ 7.18 ppm ( $\text{H}_{\text{fkl}}$ , 6H)

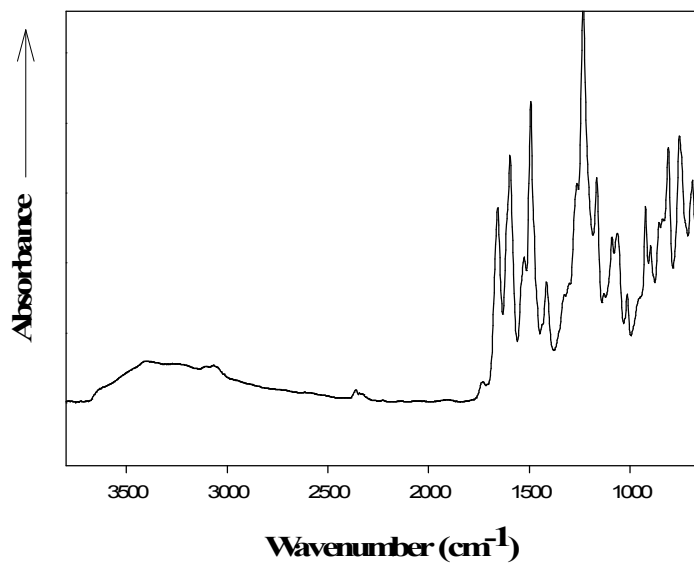


Fig 2. 9. FT-IR spectrum of PHA-6 (KBr)

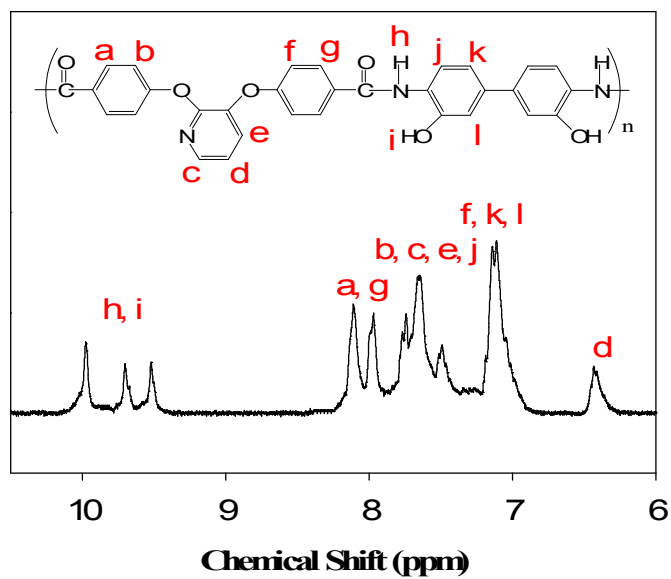


Fig 2. 10.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of PHA-6 ( $\text{DMSO-d}_6$ ).

## 2. 2. 7 공중합체 PHA-3의 합성 및 확인

CaCl<sub>2</sub> 0.5 g(4.50 mmol)를 150ml반응구에 넣은 후 NMP 4 mL와 pyridine 0.42mL를 첨가하여 100 °C에서 녹인 후 5분간 교반한다. 그 후 4,4'-(2,3-pyridinedioxy)dibenzoic acid 0.2342 g(0.67 mmol)를 첨가하여 투명하게 녹인 후에 4,4'-(2,3-quinoxalinedioxy)dibenzoic acid 0.4022 g(1.00 mmol)를 첨가하여 투명하게 녹인다. 그 다음 3,3'-dihydroxy benzidine 0.36 g(1.67 mmol)를 첨가하여 투명하게 녹인 후 15분간 교반 시킨다. 온도를 130 °C로 변경한 후 TPP 0.7 mL 첨가하여 1시간 10분간 반응 시킨 후 반응 종료를 확인한 후 methanol을 이용하여 침전물을 얻고 증류수와 methanol로 수회 세척하여 미반응물 및 불순물을 제거하여 준다. 세척 후 vacuum오븐에서 50 °C에서 12시간 건조시킨다. 생성물은 연한 초록색을 띄었으며 89%의 수득률을 얻을 수 있었다.

FT-IR spectrum -(KBR) :

3000.32 ~ 3406.36 cm<sup>-1</sup> (O-H, -NH stretching)  
 1651.31 cm<sup>-1</sup> (C=O stretching)  
 1595.18 cm<sup>-1</sup> (-NH bending)  
 1496.06 cm<sup>-1</sup> (aromatic C=C)  
 1239.66 cm<sup>-1</sup> (C-O-C stretching)

<sup>1</sup>H-NMR spectrum -(DMSO-d<sub>6</sub>):

δ 9.49 ~ 9.75 ppm (H<sub>ab</sub>, 8H)  
 δ 7.92 ~ 8.18 ppm (H<sub>cf</sub>, H<sub>hl</sub>, H<sub>nk</sub>, H<sub>jp</sub>, 18H)  
 δ 6.94 ~ 7.44 ppm (H<sub>de</sub>, H<sub>gi</sub>, H<sub>c</sub>, 16H)  
 δ 6.39 ~ 6.51 ppm (H<sub>m</sub>, 1H)

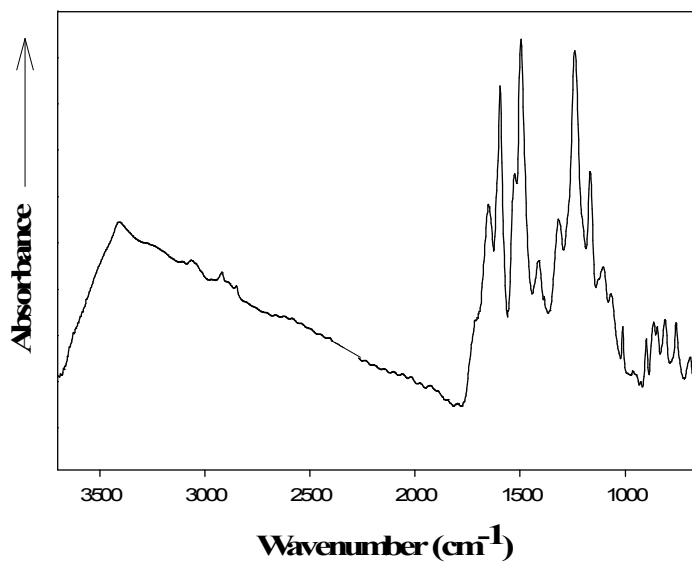


Fig 2. 11. FT-IR spectrum of PHA-3 (KBr).

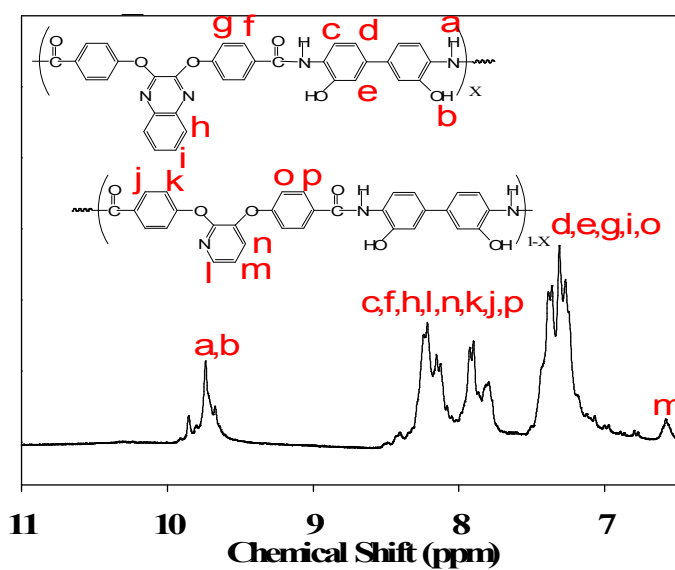


Fig 2. 12.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of PHA-3 ( $\text{DMSO-d}_6$ ).

### 2. 3 합성된 중합체들의 특성 조사

각각의 조성비로 합성된 중합체들의 합성여부를 확인하기 위하여 JEPL사의  $^1\text{H-NMR}$ (JNM-LA300), Shimadzu사의 FT-IR(861PC)를 사용하였으며 용해도 조사는 합성된 중합체의 1mg을 각각의 용매 1.0 mL용해 시켜 조사하였다. 각 중합체들의 PHA에서 PBO로의 열적고리화 반응시 발생하는 흡열량을 알아보기 위해 TA사의 DSC(DSC2010)분석기기로 질소 기류 하에 50 °C부터 승온 속도 10 °C/min로 400 °C 까지 실험하여 흡열피크를 확인 하였고, 열적고리화에 의한 중량감소와 최대분해속도 그리고 Char의 잔유량 확인을 위해 TA사의 TGA(TGA 2050)을 50 °C부터 승온 속도 10 °C /min로 900 °C까지 실험하여 중량감소를 관찰하였다. 또 한 각 중합체들은 3~50 °(2 $\theta$ )의 범위를 PANalytical사의 X-ray 회절분석기 사용하여 스캔하였고 기계적 특성 분석을 위해 각각의 중합체들을 필름으로 제조하여 Shimadzu사의 분석 장비인 UTM(AGS-X)를 사용하여 신장속도는 5 mm/min로 하여 각 중합체 필름 시편은 15 개씩 측정하여 인장강도, 탄성률 그리고 신을 값을 구하였다.

### 제 3장 결과 및 고찰

#### 3. 1 PHA 공중합체의 일반적인 특성

본 연구에서는 FT-IR (861PC)과  $^1\text{H-NMR}$ (JNM-LA300)을 이용하여 각각의 단독 중합체 및 공중합체의 합성여부를 확인하였다. Fig 2. 11은 quinoxaline 0.6 과 pyridine 0.4의 몰 비율로 중합된 PHA3의 FT-IR 스펙트럼으로서  $3000.32 \sim 3406.36 \text{ cm}^{-1}$  (O-H, -NH stretching),  $1651.31 \text{ cm}^{-1}$  (C=O stretching),  $1595.18 \text{ cm}^{-1}$  (-NH bending),  $1496.06 \text{ cm}^{-1}$  (aromatic C=C),  $1239.66 \text{ cm}^{-1}$  (C-O-C stretching) 밴드와 Fig 2. 12에서의  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼에서도  $\delta$  9.49 ~ 9.75 ppm -NH(a) -OH(b), 7.92 ~ 8.18 ppm(c, f, h, l, n, k, j, p), 6.94 ~ 7.44 ppm(d, e, g, I, o), 6.39 ~ 6.51 ppm(m)에서 피크들의 확인 할 수 있었고, 각 피크들이 가지는 수소의 면적비가 이론적 계산 값과 일치함에 따라 공중합체가 잘 되었다는 것을 확인 할 수 있었다.

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

PHAs	$\eta_{inh}^a$ (dL/g)	Film quality
PHA-1	0.81	Dark brown, Brittle
PHA-2	0.83	Dark brown, Brittle
PHA-3	0.73	Dark brown, Little Brittle
PHA-4	0.62	Dark brown, Flexible
PHA-5	0.55	Dark brown, Flexible
PHA-6	0.84	Dark brown, flexible

<sup>a</sup> Inherent viscosity was measured at a concentration of 0.5 g/dL in DMAc at 35 °C.

Table 3. 1에서는 단독 중합체와 각각의 조성비로 합성되어진 공중합체들을 DMAc 용매에 0.1g/dL의 농도로 용해하여 Ubbelohde점도계를 이용한 대수점도 측정값을 나

타 내었고 또 한 각 조성비에 따른 필름의 상태를 나타내었다. PHAs의 전체적인 대수 점도 범위는 0.55~0.84 dl/g의 값이 측정 되었으며 필름의 상태는 quinoxaline unit의 조성이 높은 단독 및 공중합체인 PHA1,2,3 어두운 갈색을 띠며 brittle한 필름이 만들어졌으며 pyridine unit의 조성이 많이 질수록 색의 변화는 없지만 유연한 필름을 얻을 수 있었다.

다음의 Table 3. 2에서는 단독중합체와 각각의 공중합체들의 용해도 특성을 실험결과를 나타 내었다. 먼저 PHAs 모두 비공유 전자쌍을 가지는 질소와 산소원자의 존재로 DMAc, DMF, DMSO, NMP등과 같은 극성용매에 모두 실온에서 용해되었으며 pyridine 용매에 일부 용해되는 것을 확인 하였다. 특히 THF 용해도 특성에서는 quinoxaline unit의 단독 또는 조성이 높은 PHA1,2,3은 일부 용해됨을 확인하였는데 이는 quinoxaline , pyridine units 모두 비선형의 펜던트 그룹으로서 용해도 향상에 기여 할 것을 예상 하였고, 또한 방향족고리를 가지는 naphthalene구조로서 상대적으로 부피가 더 큰 벌키한 그룹인 quinoxaline unit으로 인해 사슬간은 거리가 멀어지게 되어 자유부피가 증하고 이로 인한 사슬간의 인력이 감소함으로서 패킹효율 또한 저하됨에 따라 가소제로서의 용매의 침투가 더 용이해져 용해도가 향상되는 것으로 생각되어진다. 이는 Qian Fu<sup>35)</sup>등의 결과를 통해서 알 수 있다. Qian fu등은 벌키한 그룹인 CF<sub>3</sub>, imide 그룹을 주사슬 또는 곁사슬에 도입하여 자유부피를 증가 시켜 용해도 특성이 크게 향상됨을 보고 하였다.

하지만 PHA를 흡열반응으로 고리화 시켜 전환된 PBO의 용해도는 황산에만 일부 용해되고 그 외 용매에서는 용해되지 않음을 보여준다. 이러한 이유로는 먼저 PBO로 전환 시 옥사졸 고리를 이루 막대형의 강직한 구조로 바뀌게 되고 또한 선형성이 증가함으로서 패킹효율이 높아짐에 따라 용해도 감소를 첫 번째로 볼 수 있으며, 높은 온도에서의 열처리로 인한 사슬끼리의 가교 반응의 가능성이 있어 용해도 감소의 두 번째 원인으로 생각되어진다.

Table. 3-2. Solubility of the PHAs and PBOs.

code	Solvent							
	DMAc	NMP	DMF	DMSO	Pyridine	THF	TFA	H2SO4
<b>PHA 1</b>	○	○	○	○	△	△	○	○
<b>PHA 2</b>	○	○	○	○	△	△	○	○
<b>PHA 3</b>	○	○	○	○	△	△	○	○
<b>PHA 4</b>	○	○	○	○	△	×	○	○
<b>PHA 5</b>	○	○	○	○	△	×	○	○
<b>PHA 6</b>	○	○	○	○	△	×	○	○
<b>PBO 1</b>	×	×	×	×	×	×	×	△
<b>PBO 2</b>	×	×	×	×	×	×	×	△
<b>PBO 3</b>	×	×	×	×	×	×	×	△
<b>PBO 4</b>	×	×	×	×	×	×	×	△
<b>PBO 5</b>	×	×	×	×	×	×	×	△
<b>PBO 6</b>	×	×	×	×	×	×	×	△

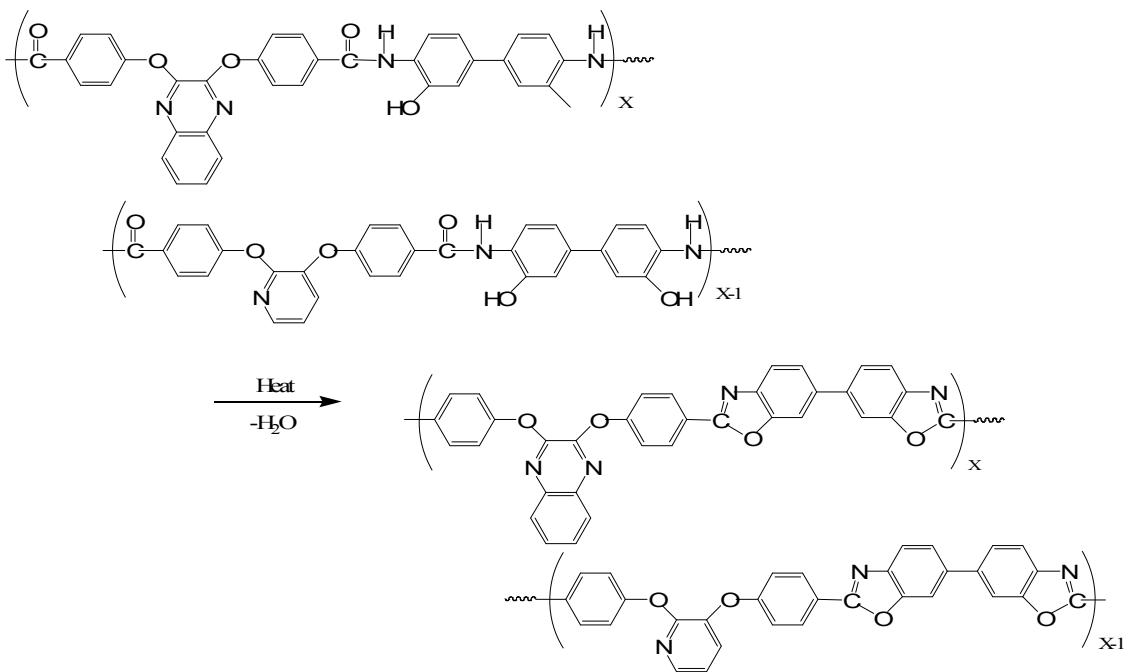
○ : soluble, △ : partially soluble, × : insoluble, ○(L) : soluble with LiCl, ○(L, H) : soluble with LiCl on heating, DMAc : N,N-dimethylacetamide, NMP : N-methyl-2-pyrrolidone, DMF : N,N-dimethylformamide, DMSO : dimethylsulfoxide, THF : tetrahydrofuran, TFA :trifluoroacetic acid



### 3. 2 PBO전구체 PHA의 열적 특성

합성되어진 모든 중합체들의 400 °C에서의 흡열반응을 이용한 고리화 반응으로 PHA에서 PBO로 전환 되었으며, 아래의 Scheme 4에 합성경로를 나타내었다.

Scheme 4.



전구체인 PHAs들의 열적 특성을 분석하기 위해 Fig. 3. 2와 Table 3. 3에 각각의 단독중합체와 공중합체들의 DSC 열곡선과 열적 특성을 나타내었다. 먼저 중합되어진 전구체들의 PBO전환 시 생기는 흡열 구간의 꼭짓점인  $T_p$ 의 범위는 282~307 °C로 단독중합체와 공중합체 모두 큰 차이는 보이지 않고 조성에 상관없이 다양한 온도 범위를 보였다. 흡열 피크 구간의 엔탈피 범위는 50~78 J/g로 이는 고리화시 필요한 에너지양으로서 quinoxaline unit의 조성이 증가할수록 엔탈피의 값이 증가 하는 경향을 보였다.

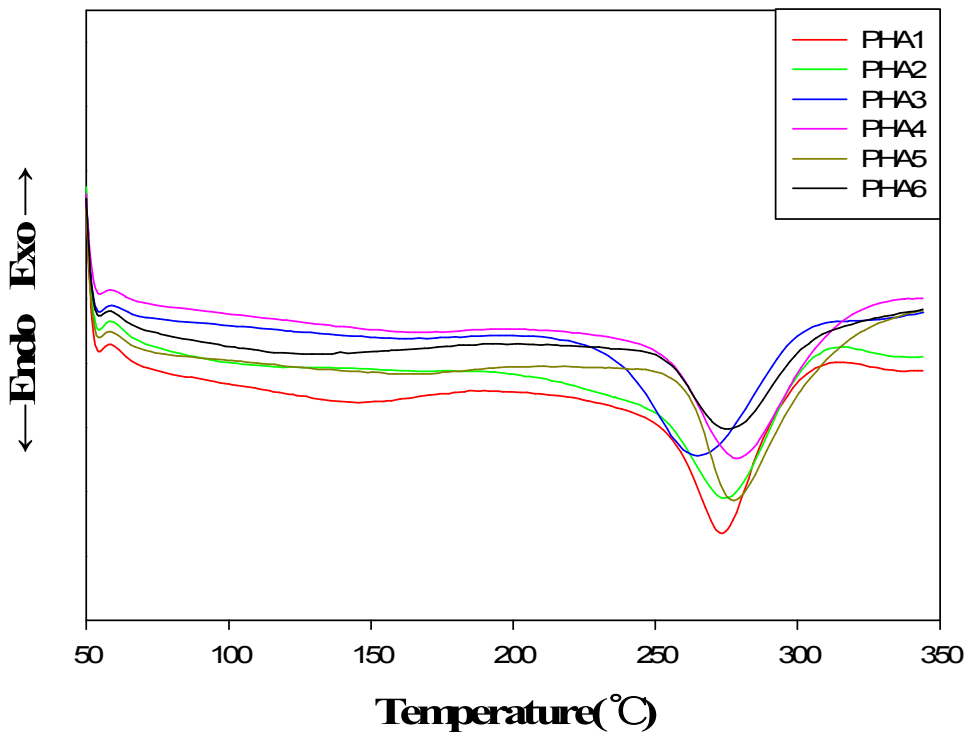


Fig. 3. 1. DSC Thermograms of PHAs at a heating rate of 10°C/min. (in N<sub>2</sub>)

이러한 DSC분석에서 보였던 흡열곡선은 PHA의 amide 결합이 열적 고리화 반응을 통해 물이 빠져나가고 옥사졸 고리를 이루어 PBO로 전환되면서 생기는 구간으로서 TGA분석을 함으로서 확인 할 수 있으며 이를 Fig 3. 2에 PHA의 TGA 중량감소 그래프를 나타내었다. 먼저 일반적인 PBO의 전구체인 PHA의 TGA 중량 감소 구간은 두 단계 구간을 보이며 첫 번째 구간은 열적 고리화 반응을 통한 옥사졸 고리가 생성되는 구간으로서 물이 빠져나가게 됨으로서 약 200~400℃ 범위에서 관찰되는 중량 감소 구간이다. 두 번째 구간은 PBO로 전환된 후 주사슬의 분해로 인한 중량감소 구간이며 주로 400 ℃이상에서 관찰된다.<sup>15),39~40)</sup> 이와 같은 보고에 따라 본 연구에서도 PHAs에 열을 가함으로써 뚜렷한 두 단계의 중량감소 구간을 관찰 할 수 있다.

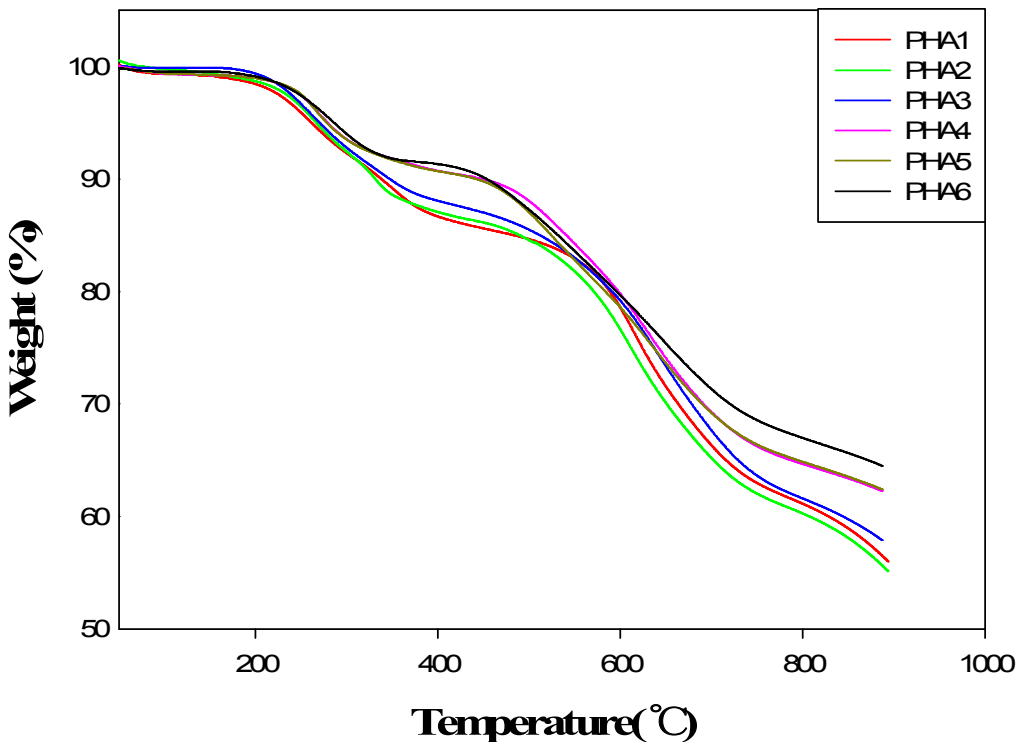


Fig. 3. 2. TGA thermograms of PHAs at a heating rate of 10°C/min(in N<sub>2</sub>):  
 (a) PHA 1, (b) PHA 2, (c) PHA 3, (d) PHA 4, (e) PHA 5, (f) PHA 6.

먼저 각각의 중합체의 옥사졸 고리 생성시 발생하는 부산물인 물의 이론값은 PHA-1부터 5.8%, 6.2%, 6.4%, 6.5%, 6.65%, 7.2%로 quinoxaline unit보다 분자량이 작은 pyridine unit의 조성이 증가 할수록 물의 양이 증가한 것으로 보아 반복단위의 분자량이 클수록 물의 양이 작아짐을 알 수 있다.<sup>15)</sup> 하지만 첫 번째 중량감소 구간에서의 물 손실에 의한 중량감소가 이론값 보다 더 높은 값을 보였는데 이는 완전히 제거 되지 못한 용매가 온도가 올라감에 따라 같이 제거되는 것으로 생각된다. 중합체 모두 230 °C 이상에서 물이 빠져나감에 따라 일차적인 중량감소를 보임을 관찰하였고 이는 앞서 DSC 그래프에서도 230 °C 이상에서부터 흡열 곡선이 시작됨에 따라 열적 고리화 반응을 통한 물이 빠져나가고 옥사졸 고리의 형성으로 PBO로 전환된다는 것을 확인할 수 있다. 그 후 주사슬의 분해가 550 °C부터 시작되는 것을 확인할 수 있다. Table 3. 3에서의 PHAs의 10% 중량감소 구간의 온도는 314~452 °C로 이론적으로 방향족고리와 질소가 하나 더 존재하는 quinoxaline unit의 조성이 많을수록 열적특성이 우수하여 높은 온도 범위를 보여야 하지만 PHA상태의 10%중량감소 구간은 옥사졸 고리의 생성으로 생기는 물과 미제거된 용매로 인한 중량감소로 주사슬의 분해로 인한 중량감소로 볼 수 없기에 PHAs의 상태에서의 10%중량감소 구간의 온도로는 이들의 열적특성에 연관성이 크다고 볼 수 없다. 또 한 화재시 방벽역할을 해줄 수 있는 char의 잔유량을 900 °C에서 실험하여 관찰 된 값은 54.12~63.51 %의 범위를 보였고 이들 또 한 PHA-1을 제외하곤 pyridine unit의 조성이 많을수록 증가하는 경향을 보였으나 char의 잔유량 역시 세척 및 건조단계에서의 미제거된 용매로 인한 중량감소로 차이를 보이는 것으로 보인다.

각각의 중합체들의 PBO로의 전환이 잘 이루어졌는지 확인하기 위하여 Fig 3. 3과 Fig 3. 4에 400°C에서의 열처리 후 그들의 DSC 열곡선과 TGA 중량감소 그래프를 나타내었다. 먼저 Fig 3. 3의 DSC 열곡선을 보면 PBO의 전구체인 PHA-2의 First run의 열곡선에서는 230~300 °C 부근에서 열적 고리화 반응으로 인한 흡열피크가 관찰되어 지지만 Second run에서의 열곡선에서는 흡열곡선이 보이지 않는 것을 확인함으로써 PBO로의 전환됨을 알 수 있었으며 또한 Fig 3. 4의 TGA 중량감소 구간을 보게 되면 앞서 PHA의 중량감소 구간은 뚜렷한 두 단계의 중량감소를 보이지만 옥사졸 고리가 생성되고 난후의 PBO의 중량 감소는 550 °C 이후에서 주사슬의 분해로 인한 중량감소

구간만 관찰됨을 확인 할 수 있으며 이 결과로 보아 PBO로의 전환인 잘 이루어 졌음을 알 수 있다.

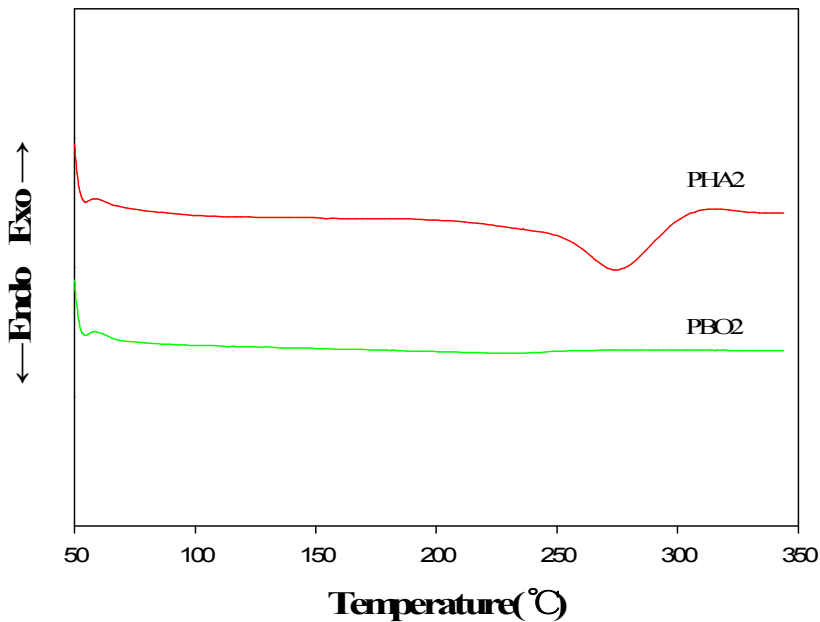


Fig. 3. 3. DSC thermograms of PHA-2 and PBO-2 (in N<sub>2</sub>).

Table 3. 3에서 PBO로 전환 된 중합체들의 10% 중량감소 구간의 온도는 618~627 °C로 quinoxaline unit의 조성이 증가 할수록 높은 값을 보였으며 이는 앞서 제거되지 못한 용매가 PBO로의 전환 시 제거되고 pyridine unit에 비해 구조적으로 질소를 하나 더 포함하고 있으며 방향족 고리를 하나 더 가지는 naphthalene구조로서 좋은 열적 특성을 가짐으로 더 높은 값을 가지는 것으로 보인다. 최대분해속도의 온도 구간은 621~653 °C로 pyridine unit의 조성이 많을수록 증가 하는 경향을 보였다. 이 두 측정 값 모두 PHAs에 약 1.5배 이상의 값을 보였으며 비교적 높은 값으로 PBOs의 전환 후 내열성이 향상했다는 것을 알 수 있다. PBOs의 char의 900 °C에서의 잔유량은 70.~

71.8%로 PHAs에 비해 약 10%이상 증가한 값을 보였으며 조성에 따른 경향성 없는 높은 값의 분포를 보였고 별키한 그룹과 유연한 그룹 그리고 imide그룹을 도입하여 연구한 Lee, Jang<sup>34),41)</sup>등과 비교했을 시 비교적 높은 값으로 열적특성이 좋다는 것을 알 수 있다. 특히 char의 경우 고분자가 연소 시 가연성 가스가 발생하면서 생기는 물질로서 연소 시 방벽역할로 열을 차단하고 화재를 중단시키는 역할을 함으로 난연성을 나타내는 값으로 볼 수 있으며 이러한 char의 잔존량을 높이기 위해 일반적으로 사슬의 분자 구조에 산소원자를 포함하는 질소와 인을 가지는 유기화합물을 합성하거나 또는 화학적 첨가제를 도입하는 등의 방법이 연구되고 있다.<sup>42)</sup>

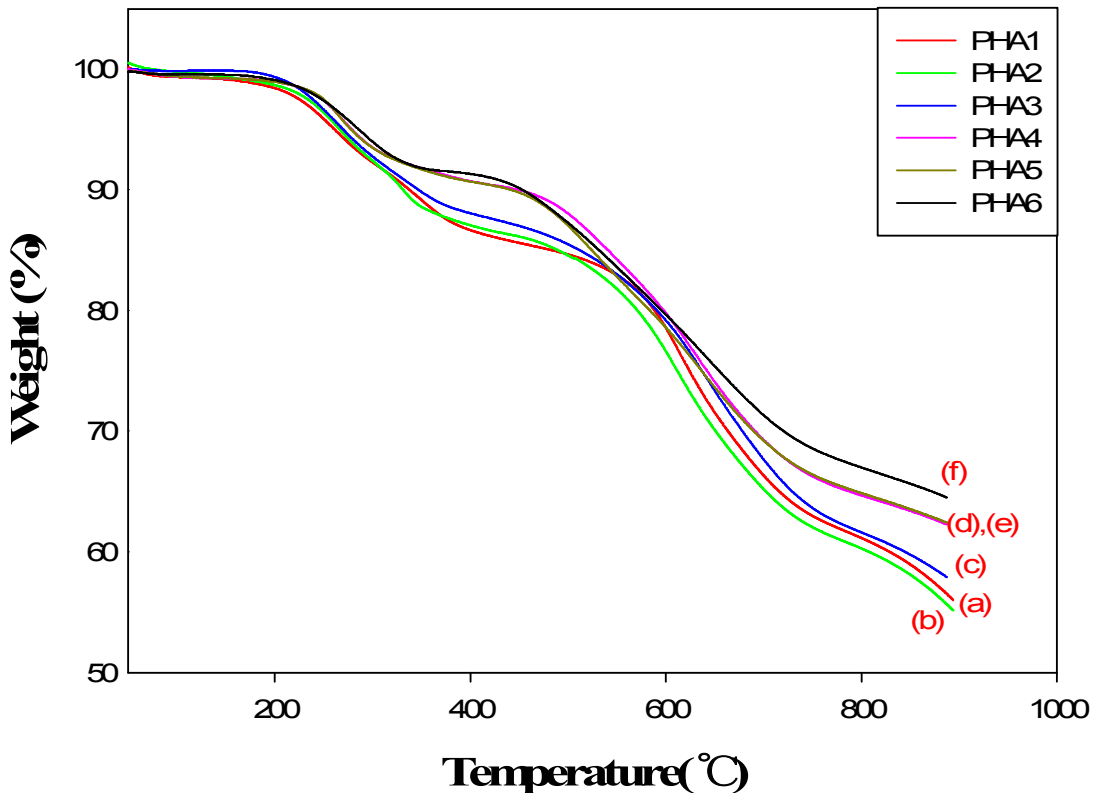


Fig. 3. 4. TGA thermograms of PHAs at a heating rate of 10°C/min (in N<sub>2</sub>): (a) PHA 1, (b) PHA 2, (c) PHA 3, (d) PHA 4, (e) PHA 5, (f) PHA 6.

**Table. 3-3. Thermal properties of PHAs and PBOs.**

PHA						PBO			
Code	T <sub>p</sub> <sup>a</sup> (°C)	ΔH (J/g)	T <sub>10%</sub> <sup>b</sup> (°C)	T <sub>dmax</sub> <sup>c</sup> (°C)	Residue at 900 °C (%)	Code	T <sub>10%</sub> <sup>b</sup> (°C)	T <sub>dmax</sub> <sup>c</sup> (°C)	Residue at 900 °C (%)
PHA1	301	65	349	628.10	58.22	PBO1	618	624	70.8
PHA2	289	78	314	624.42	54.12	PBO2	627	629	71.1
PHA3	282	76	342	627.58	56.89	PBO3	625	634	71.8
PHA4	285	68	439	629.98	60.24	PBO4	615	632	71.6
PHA5	297	65	442	635.71	61.40	PBO5	614	640	71.2
PHA6	300	50	452	639.78	63.51	PBO6	607	651	71.7

<sup>a</sup> Endothermic peak temperature of DSC thermograms.

<sup>b</sup> 10% weight loss temperature in TGA thermograms.

<sup>c</sup> Maximum weight loss temperature of DTG thermograms.

PHA의 무정형임을 확인하기 위하여 X-ray 회절 분석 결과를 다음의 Fig. 3. 5에 나타내었고 PHA 모두가 결정성 피크는 보이지 않고 할로우 타입의 피크만 관찰됨으로서 무정형임을 확인 할 수 있다.

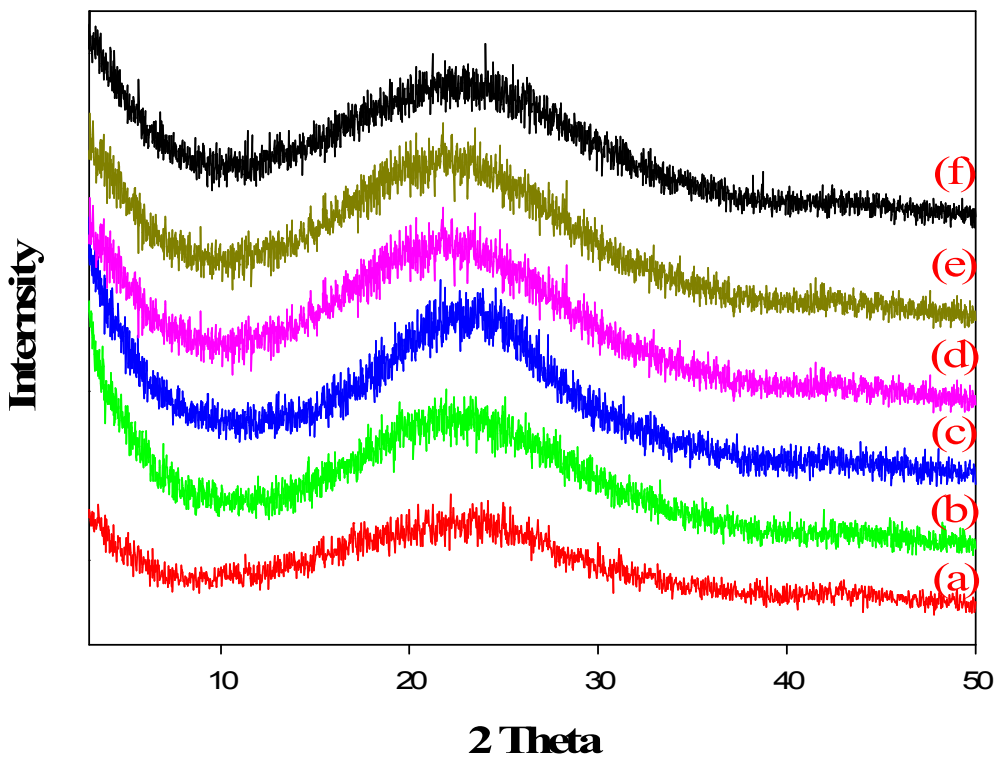


Fig. 3. 5. XRD patterns of PHAs: (a) PHA 1, (b) PHA 2, (c) PHA 3, (d) PHA 4, (e) PHA 5, (f) PHA 6.



## 제 4장 결론

quinoxaline unit과 pyridine unit을 주사슬에 도입하여 PHA를 직접중합법 합성하였고 이를 구조적인 분석과 합성확인을 위하여 FT-IR 그리고 <sup>1</sup>H-NMR 이용하여 확인하였고 이들 중합체의 고유점도 범위는 0.55~0.84 dl/g로 측정되었으며 필름제조에 있어 quinoxaline unit의 조성이 증가 할수록 매우 brittle한 필름이 얻어 졌으며 모두 투명한 어두운 갈색 형태의 필름이 제조 THF에 일부 용해됨을 확인하였고 모든 용매에 실온에서 클리어하게 용해되었다.

PHAs의 용해도 특성 조사 결과 pyridine 용매에 모두 일부 용해되고 quinoxaline unit의 조성이 높은 PHA-1,2,3만 되었다. PBO로 전환 후 황산에 일부 용해되었으며 그 외 용매에는 용해되지 않았다.

PHAs의 PBO로 전환시 생기는 흡열 피크와 중량감소 확인을 위해 DSC와 TGA를 사용하였으며, 흡열 피크의 구간은 역 230~300 °C범위를 보였고 TGA 또 한 230 °C 이상에서 전환시 생기는 물의 제거에 의한 중량감소 구간을 확인 하였다. 그 후 PBO의 DSC열곡선과 TGA의 일차 중량감소구간이 사라짐을 확인함으로써 PBO의 전환이 잘 되었음을 확인 하였다. 또한 PBOs의 10% 중량감속구간의 온도는 607~627 °C이며 최대분해속도 온도구간의 범위는 624~651 °C로 두 구간 모두 pyridine 조성이 증가할 수록 높아지는 경향을 보였으며 char의 900 °C의 잔유량은 70.8~71.8 %로 높은 값을 보였다.

PHAs의 X-ray 회절곡선 분석 결과 할로우 타입의 곡선으로 무정형임을 확인 할 수 있었다.

## 참고문헌

1. 박창걸, 이준우, 박영서, “고내열성 수지”, 한국과학기술정보연구원, BA 091, 2003.
2. J. M. Kim and J. B. Kim, “내열성 고분자”, *Polymer Science and Technology*, Vol 1, No 1, pp. 8-15, 1990.
3. 최길영, “소재기술백서 2013” “3부 고온에서 견디는 고분자 필름소재”, 재료연구소, pp. 547, 2013.
4. 단국대학교고분자공학과, “내열기능고분자”, [www.polymer.ac.kr/main3/body.htm](http://www.polymer.ac.kr/main3/body.htm) (2016.8.14.).
5. 이미혜, 최길영, “고내열 고분자, 폴리이미드 수지”, *고분자과학기술* 제11권, 6호, pp. 731, 2000.
6. 원종찬, 이미혜, 홍영택, 최길영, “내열성 특수필름”, *Polymer Science and Technology* Vol. 14, No 2, April 2003
7. M. S. M. Alger, “Specualty Polymers”, “High-temperature and fire-resistant polymers”, pp. 38-64, Springer US(1987).
8. 이승우, 김주영, 권세진, 서혜미, “Polyimide and Polyimide Composite Films”, *Polymer Science and Technology* Vol. 24, No. 1, pp. 17-24, 2013.
9. D. H. Baik, M. H. Lee, “초고성능 PBO 섬유”, *Fiber Technology and Industry*, Vol. 11, No. 4, pp. 261-270, 2007.
10. David Parker, Jan Bussink, Hendrik T. van de Grampe, Gary W. Wheatley, Ernst-Ulrich Dorf, Edgar Ostlinning, Klaus Reinking, “Polymers, High-Temperature”. *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, April 2012
11. E.Z. Li , enzhongl@sina.com, W.L. Guo, H.D. Wang, B.S. Xu, X.T. Liu, “Research on Tribological Behavior of PEEK and Glass Fiber Reinforced PEEK Composite”, *Physics Procedia* Vol 50, pp. 453-460, 2013.
12. Omnexys, “Max Continuous Service Temperature”, SpecialChem SA, <http://omnexus.specialchem.com/polymer-properties/properties/max-continuous-service-temperature>, (2016. 8. 14.).

13. Omnexus, “HDT @1.8 Mpa (264 psi)”, SpecialChem SA,  
<http://omnexus.specialchem.com/polymer-properties/properties/hdt-1-8-mpa-264-psi>, (2016. 8. 14.).
14. M. Kutz, “Applied Plastics Engineering Handbook, 2nd Edition”, William Andrew, 29, pp. 18, Sep 2016.
15. E. J. Lee, “Study on the synthesis of polybenzoxazole copolymers and their nanoconposites”, Chosun University, pp. 42, 2014.
16. K. Y. Choi, and M. H. Yi, *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, Vol. 4, No. 3, 456-463, 1993.
17. R. S. Irwin and W. Sweeney, “Polyimide Fibers”, *J. Polymer. Sci., Part C*, Vol. 19, pp. 41-48, 1967.
18. Y. Imai, I. Taoka, K. Uno, Y. Iwakura, *Makromol. Chem.*, Vol. 83, pp. 167, 1965.
19. W. W. Moyer, C. Cole, T. Anyos, “Aromatic Polybenzoxazoles”, *J. Polymer. Sci., Part A*, Vol. 3, pp. 2107-2121, 1965.
20. T. Kubota, R. Nakanish, *Polym. Sci., Part B*, 1964, Vol. 2, pp. 655
21. W. D. Joseph, J. C. Abed, R. Mercier, J. E. Mcgrath, “Synthesis and Characterization of Fluorinated Polybenzoxazoles via Solution Cyclization Techniques”, *Polymer*, Vol. 35, No. 23, pp. 5046-5050, 1994.
22. W. D. Joseph, R. Mercier, A. Prasad, H. Marand, J. E. McGrath, “Synthesis of 4,4'-isopropylidene diphenol (bisphenol A) based polybenzoxazoles via an acid-catalysed solution cyclization process”, *Polymer*, Vol. 34, pp. 866-869, 1993.
23. M. Ueda, H. Sugita, M. Sato, *J. Polymer. Sci., Polym. Chem. ED.*, Vol. 24, pp. 1019, 1986.
24. “PBO FIBER ZYLON”, TOYOBO, 2005.
25. “Standard Method for MEASURING THE MINIMUM OXYGEN CONCENTRATION TO SUPPORT CANDLE-LIKE COMBUSTION OF PLASTICS (OXYGEN INDEX)”, An American National Standard
26. X. Ma, X. qiu, Rjin, C. kang and L. Gao, “Synthesis and properties of

- fluorescence poly(benzoxazole-imide)s containing naphthalene”, High performance polymers Vol. 27, No. 6, 2015, pp. 734-741, 2015.
27. Y. S. Negi, Y. Suzuki, I. Kawamura, M. Kakimoto, Y. Imai, J. polym. Sci. Part A : polmy. Chem, Vol. 34, pp. 1663, 1996.
  28. F. W. Mercer, M. T. Makenzie, M. Bruma, B. Schulz, High. Perform. Polym. Vol. 8, pp. 395, 1996.
  29. D. H. Baik and W. O. Lee, “A Study on the High Performance Nanocomposite Fibers Based on Polybenzoxazoles (I): Synthesis and Characterization of Polyhydroxyamide-clay Nanocomposites”, Text Sci Eng, 42(5), pp. 296-301, 2005.
  30. D. H. Baik and S. J. Im, “Preparation of Nanofibers Using Precursor Polymers to Polybenzoxazoles”, Text Sci Eng, Vol. 43(3), pp. 114-120, 2006.
  31. H. Wang and T. S. Chung, “The Evolution of Physicochemical and Gas Transport Properties of Thermally Rearranged Polyhydroxyamide (PHA)”, J Membrane Sci, Vol. 385-386, pp. 86-95, 1 December 2011.
  32. Yi Ming Xu, Ngoc Lieu Le, Jian zuo, Tai-Shung Chung, “Aromatic polyimide and crosslinked thermally rearranged poly(benzoxazole-co-imide) memvranes for isopropanol dehydration via pervaporation”, Journal of Membrane Science, Vol. 499, pp. 317-325, 1 February 2016.
  33. Sheng-Huei, Jiun-Hsiang Chiou, “Aromtic Polybenzoxazoles Containing Ether-Sulfone Linkages“, Journal of Polymer Science Vol, 39, pp. 2262-2270, 2001.
  34. S. B. Lee, “A study on the synthesis and properties of poly(benzoxazole-imid e) copolymers“, Chosun University, 2016
  35. Qian Fu, Qixin Zhuang, Xiaoyun Liu and Zhewen Han, “Enhanced solubility of novel poly(benzoxazole)s with a soft linkage and a rigid pendant group”, Society of Chemical Industry, polym int, Vol. 62, Issue. 5, pp. 721-727, 2013.
  36. Fenggui Chen and Yuanjian Xu, “A facile Method for Synthesis of Benzoxazole Based Poly(2,6-pyridinylene benzobisoxazole)”, Asian journal of Chemistry Vol. 27, No6, pp. 2072-2074, 2015.
  37. Cho, H. W., M. S. Dissertation, “Synthesis and Properties of New

- Poly(hydroxyamide)s having bulky Group”, Chosun University, 2010.
38. S-H. Hsiao, C. F. Chang, S. H. Chen, “Synthesis and properties of ortholinked polyamides based on a bis(ether-carboxylic acid) or a bis(ether amine) derived from 4-tertbutylcatechol“, *polymer*, Vol. 41, Issue. 17, pp. 6537, 2000.
  39. E. J. Lee, D. S. Yoon, M. S. Bang, and J. K. Choi, “synthesis and Characterization of Polybenzoxazole Precursors having Oligo(oxy ethylene) pendant”, *Journal of the Korea Academia-Industrial cooperation Society*, Vol. 14, No. 5, pp. 2550-2558, 2013.
  40. D. S. Yoon, H. S. Kim, J. K. Choi, and W. H. Hong, “Synthesis and Properties of PBO Precursors Having Bulky Groups and Ether Linkages in the Main Chain”, *Elastomer*, Vol. 43, pp. 271-280, 2008.
  41. H. W. Jang, “Synthesis and thermal properties of wholly aromatic Poly(hydroxy amide)s having pendant in the main chain“, 조선대학교 대학원, 2015.
  42. J. H. Chang, R. J. Farris, “Characterization of Two Precursor Polyblends : Polyhydroxyamide and Poly(Amic Acid)“, *Polymer Engineering and Science*, Vol. 40, No. 2, pp. 320-329, 2000.