



[UCI]I804:24011-200000279300



2020 年 2 月 석사학위논문

비선형 단위를 갖는 방향족 폴리하이드록시아미드 공중합체의 합성 및 특성

朝鮮大學校大學院

尖端素材工學科

韓昭熙



비선형 단위를 갖는 방향족 폴리하이드록시아미드 공중합체의 합성 및 특성

Synthesis and properties of aromatic polyhydroxyamide copolymers containing nonlinear units

2020年 2月 25日

朝鮮大學校大學院

尖端素材工學科

韓昭熙



비선형 단위를 갖는 방향족 폴리하이드록시아미드 공중합체의 합성 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

2019年 10月

朝鮮大學校大學院

尖端素材工學科

韓昭熙



韓昭熙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 <u>趙 勳 印</u>
- 委員朝鮮大學校 教授 崔載坤 印

2019年 11月

朝鮮大學校 大學院



목 차

LIST OF TABLES LIST OF FIGURES ABSTRACT

제 1 장 서론
1.1 내열성 고분자1
1.2 Polybenzoxazole (PBO)와 Polyhydroxyamide (PHA)5
1.3 연구목적8
제 2 장 실험9
2.1 시약 및 기기9
2.1.1 시약9
2.1.2 וכוכ 9
2.2 단위체의 합성10
2.2.1 2,2'-Bis(p-cyanophenoxy)biphenyl의 합성
2.2.2 2,2'-Bis(<i>p</i> -carboxyphenoxy)biphenyl 합성
2.3 중합체의 합성15
2.4 중합체의 특성조사

	및 고찰	결과	장	제 3
19	!반적 성질	IA의 일	PH	3.1
<u>s</u> 22	열적 성질	합체의	중	3.2
	•••••	결론	장	제 4



LIST OF TABLES

Table	1-1	Structure of thermally stable polymer2
Table	1-2	Characterizations of heat-resistant polymer3
Table	3-1	Inherent viscosity of PHAs
Table	3-2	Solubility of the PHAs and PBOs20
Table	3–3	Thermal properties of PHAs and PBOs28



LIST OF FIGURES

Figure 1-1 Chemical structure of PHA and PBO
Figure 2-1 FT-IR spectrum of 2,2'-Bis(ρ -cyanophenoxy)biphenyI(KBr)12
Figure 2-2 ¹ H-NMR spectrum of 2,2'-Bis(ρ -cyanophenoxy)biphenyl(Acetone-d ₆)12
Figure 2-3 FT-IR spectrum of 2,2'-Bis(ρ -carboxyphenoxy)biphenyI(KBr)14
Figure 2-4 ¹ H-NMR spectrum of 2,2'-Bis(ρ -carboxyphenoxy)biphenyl(DMSO-d ₆)14
Figure 2-5 FT-IR spectrum of the PHA 4(KBr)17
Figure 2-6 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of PHA 4(DMSO-d_6). 17
Figure 3-1 DSC thermograms of PHAs at a heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}(\text{in }N_2)$ 24
Figure 3-2 DSC thermograms of PBOs at a heating rate of 10 $^{\circ}C/min(in~N_2).$ 24
Figure 3-3 TGA thermograms of PHAs at a heating rate of 10 $^{\circ}C/min(in~N_2).$ 27
Figure 3-4 TGA thermograms of PBOs at a heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}(\text{in }N_2)$ 27
Figure 3-5 XRD patterns of PHAs29
Figure 3-6 XRD patterns of PBOs



ABSTRACT

Synthesis and properties of aromatic polyhydroxyamide copolymers containing nonlinear units

By Han, so hee Advisor : Prof. Choi, Jae-Kon, Ph D. Department of Advanced Materials Engineering, Graduate School of Chosun University

Abstract In this study, poly(hydroxyamide)s were synthesized by direct polymerization by including non-linear aromatic units in the main chain. The copolymers were completely converted to PBOs by thermal cyclization. The PHAs were analyzed using FT-IR, ¹H-NMR, DSC, TGA and XRD. The inherent viscosity of PHAs was measured in the range of 0.39-0.67 dL / g in a solution of DMAc. PHAs were dissolved in NMP, pyridine, DMAc, DMF, DMSO, and sulfuric acid at room temperature and partially dissolved in THF and TFA. PBOs were partially dissolved in sulfuric acid and NMP. In the thermal analysis graph of DSC, PHAs showed endothermic peaks in the range of 250~320°C. The 10% weight loss temperatures, and residues of all PBOs occurred in the range of 632~666°C, and 65~69%, respectively.



제 1 장 서론

1.1 내열성 고분자

20세기 초에 등장한 플라스틱은 기존 재료에 비해 가볍고 가공성이 뛰어나 여러 방 면에서 대체 재료로 사용되어왔다. 그 후 고분자는 기존 재료들이 가지지 못한 물성으 로 고성능, 고기능성을 필요로 하는 분야에서 사용되기 위해 특수한 기능으로도 발전 되었고 현재에는 광범위한 분야에 적용됨과 동시에 첨단산업과 같은 분야에도 사용되 고 있으며, 더 우수한 고분자의 연구가 활발히 진행되고 있다.¹⁾

고분자는 기본적으로 금속이나 무기재료보다 가볍고 유연하며 경제적이고 가공이 쉽 다는 장점이 있어 섬유, 의복, 주방기기, 가전, 포장용기, 도료, 접착제, 단열재, 완 구, 일회용 의료기기 등 광범위하게 사용되고 있지만 유기물로 이루어져 있어, 유리전 이온도(*T_g*), 용융온도(*T_m*)이상에서 사용하면 강도가 급격히 떨어지고 더 높은 온도 에서는 산화와 열분해로 인해 변형을 일으켜 저온이나 상온에서만 고분자를 사용할 수 밖에 없는 단점을 가지고 있다. 고분자를 화학 산업, 우주항공, 군사적 목적, 반도체 산업 등 첨단산업 분야에서 사용하기 위해서는 더 높은 내열성, 물성과 같은 우수한 성능을 필요로 하는데 그러한 조건을 만족시키기 위한 한분야로 내열성 고분자의 개발 은 점차 지속적으로 발전되고 있으며 더 좋은 물성을 가진 고분자를 개발하기 위한 연 구가 진행중이다.²⁾ 내열성이란 실온에서도 사용이 가능하고 고온에서도 눈에 띄게 변 형이나 분해가 일어나지 않는 것을 의미하고, 이러한 내열성 고분자 설계의 기본적인 요건은 대칭성이 있는 평면구조와 분자구조의 주 사슬에 이중결합, 벌키한 그룹, 방향 족 고리와 헤테로고리를 포함하는 주사슬, 분자간의 큰 연결기를 포함하는 것이다.³⁾

1909년 최초의 열 경화제를 시작으로, 1940~1960년에 열에 비교적 강한 고분자들이 개발되었고, 1960~1990년대에 내열성 고분자가 등장하였다. 내열성 고분자는 1950년대 초 우주항공분야와 군사적 목적으로 개발이 시작되었지만, 현재에는 스포츠 분야, 피 복제, 전기 분야, 접착제, 가정용품 등 일반적인 제품부터 첨단산업인 반도체와 디스 플레이까지 다양한 분야에 응용되며 그 수요량이 계속 증가하고 있다. Table 1-1 에서 는 대표적인 내열성 고분자를 나타내었고, Table 1-2 에서는 다양한 내열성 고분자의 특성과 사용온도(Continuous service temperature)를 나타내었다. 대부분은 내열성 고 분자는 실리콘, 불소계를 제외하면 헤테로 고리나, 방향족 고리를 주 사슬에 포함하고 있는 것이 특징이다.^{1,4)}







PPO : polyphenyleneoxide, PETI : polyetherimide,

PEEK : polyetheretherketone, PAI : polyamideimide, BMI : bismaleimide



Polymer	Properties	CST (℃)
ΡI	내열성, 내약품성, 내크립성, 우수한 내구성	205~307
PSF	내약품성, 투명성, 우수한 강도	150~180
PPSU	내약품성, 내충격성, 우수한 강도	150~210
PP0	내약품성, 우수한 물성, 우수한 난연성, 우수한 전기적특성	150~230
PETI	전기적 특성 및 치수안정성, 내열성, 난연성	205~230
PEEK	내열성, 난연성, 내크립성, 내마모성, UV에 강함, 내약품성	120~250
PAI	치수안정성, 내크립성, 내충격성, 기계적 강도, 내약품성	230~260
BMI	우수한 기계적강도, 난연성	150~220

 Table 1-2 Characterizations of heat-resistant polymer.

이들 중 PI는 듀폰사에서 개발한 헤테로 고리 고분자로서 내화학성 뿐만 아니라 400~500℃범위에서도 견디는 내열성고분자로 잘 알려져 있다. 다양한 산업분야에서 금 속의 사용을 대체하는데 사용되는 PI는 우수한 기계적 특성을 바탕으로 연료전지, 디 스플레이, 우주항공, 화학 및 환경산업, 군사적 목적뿐만 아니라 내열성을 바탕으로도 많은 분야에 쓰이고 있다.³⁾ 이러한 PI는 주 사슬의 구조에 따라서 지방족, 방향족, 반방향족 수지로 분류된다. 이러한 높은 기계적 특성, 내열성, 내마모 특성을 가진 PI 는 380~400℃의 가공온도가 필요하며 그 물성으로 인해 대부분의 용매에 불용성이 특 징으로 가공성이 떨어져 이러한 단점을 극복하기 위해 PI의 전구체인 polyamic acid구 조에서 열을 가하거나 화학적 이미드 화 방법이 많이 사용되고 있다.⁶⁻⁹⁾

반면 PEEK는 방향족 열가소성수지로 가공성이 우수하고, 반 결정성으로써 내열성 내 화학성이 우수하며 사용온도가 250℃이상이 되어 높은 온도에서 기계적 물성을 유지할 수 있고, 전기절연성과 같은 전기 특성이 우수하다. 또한 난연성이 뛰어나며 다른 수 지보다 유독성 가스 발생이 낮다.¹⁰⁾

PI와 같은 헤테로 고리 고분자들은 높은 물성을 가지지만 가공성이 떨어지고, PEEK 와 같은 고분자는 가공성은 우수하지만 물성이 헤테로 고리를 포함한 고분자보다 떨 어진다. 이러한 단점들을 보완하기 위해 보강 재료를 이용하여 내열성을 높이거나, 주 사슬이나 곁사슬을 변화시켜 가공성을 높여주는 연구가 필요하다.

1.2 Polybenzoxazole (PBO)와 Polyhydroxyamide (PHA)

우수한 내열성 고분자이며 물성 또한 다른 고분자에 비해 뛰어난 polybenzoxazole (PBO)는 차세대 슈퍼섬유로 알려져 있다. PBO계통인 ZYLON은 1991년에 Dow chemicals 와 Toyobo가 공동연구로 개발하였고, 다이아미노레졸시놀과 테레프탈산을 중 축합하여 만드는데 고 탄성률 아라미드보다 탄성률이 높고, 5.8GPa의 강도를 가지고 있으며 이 것은 아라미드의 약 2배정도를 의미한다. 또한 이러한 ZYLON을 600℃에서 열처리한 섬 유의 탄성률은 280GPa로서 아라미드의 2배이다.¹¹⁾ 이러한 PBO는 주 사슬에 벤젠고리를 포함하며 선형을 띄고 있으며 그 구조에 의해 강한 결합하며 주 사슬에 헤테로고리 또 한 포함되어 공명안정화가 이루어졌으며 일정한 결합각을 가져 강도에서는 아라미드를 2배정도 상회하고 탄성률은 탄소섬유와 같은 수준이며 유기섬유 증 내열성이 가장 강 하다.^{3,12)}

이러한 PBO를 중합하는 방법은 여러 가지가 있는데 bis(o-aminophenol)s와 방향족 다이에시드로 중 축합하여 전구체인 polyhydroxyamide (PHA)를 제조하여 열적 고리화 반응을 통해 PBO를 제조하거나, bis(~aminophenol)s와 방향족 다이에시드, polyphosphoric acid을 용액 중 축합하여 방향족 PBO를 제조하는 방법^{13~15)}, aromatic diacid diphenyl esters와 bis(o-aminophenol)s를 용융 중 축합하여 PBO를 제조하는 방법¹⁶⁾들이 많이 쓰이고 다른 방법으로 최근 Zhang이 benzoxazine단량체를 이용하여 개환반응을 통해 저분자 화합물로 내열성이 매우 뛰어난 가교 PBO를 중합할 수 있음을 보고하였다.^{1/)} 이러한 여러 방법으로 합성된 PBO는 앞에서 말했듯이 강직한 분자구조 와 선형성을 통해 패킹효율이 높아 물성, 내열성 등이 우수하고 그 외에도 내화학성, 인장강도 등이 매우 뛰어나다. 이러한 뛰어난 특성들 때문에 가공이 어려운데, 그 이 유는 PBO의 경우 내열성이 뛰어나 높은 온도에서도 녹지 않고 고분자의 강직한 구조 와 선형성 때문에 패킹밀도가 뛰어나 대부분의 유기 용매에 불용 성질을 띄며 강한황 산에만 용해되는 성질 때문에 가공 시 용해가 어려워 가공성이 떨어진다. 이러한 고분 자의 가공성을 높이기 위한 방법으로는 크게 4가지의 방법이 제시 된다. 분자 반복단 위를 깨트려 규칙성을 감소시키는 공중합을 하거나 선형성을 깨트리기 위한 비선형성 을 가지고 극성이 작은 연결기(-0-, -S-)를 도입하고, 메타치환기를 넣거나, 안정하고 부피가 큰 펜던트를 주 사슬에 달아 패킹효율을 감소시켜 가공성을 높이는 방법 등이 있다.¹⁸⁾

그 예로 Qian Fu는 polyphosphoric acid를 이용한 용액중 축합 반응로 PBO를 제조하

- 5 -

였고, 주 사슬에 다양한 헤테로 고리와 곁사슬에 벌키한 방향족고리, -CH₃등을 포함하 여, 이 결과 PBO상태의 용해도의 향상과 물성과 내열성 저하의 최소화를 보고하였 다.¹⁹⁾

많은 연구자들이 주 사슬에 방향족 고리의 치환기 위치에 변화를 주어 선형성을 깨 트리거나 -CF₃-, -CH₃-와 같은 부피가 큰 펜던트를 달아 패킹효율을 감소시키는 등 다 양한 방법을 시도 하였으나 PBO의 강직한 구조 때문에 가공성은 눈에 띄게 증가하지 않았고 이 대안으로 PBO의 전구체인 polyhydroxyamide (PHA)의 상태에서 가공을 하는 방법이 제시되었다.^{18,20)}

PHA는 주 사슬에 하이드록시기와 아미드기가 존재해 옥사졸 고리를 포함하는 PBO보 다 상대적으로 용해도가 뛰어나 가공성이 우수하며 열적 고리화 반응을 통해 고온에서 PBO로의 전환이 가능하다. 하지만 PHA역시 아미드계 고분자로서 열안정성과 물성이 뛰 어나 PBO에 비해 가공은 쉽지만 다른 고분자와 비교 하였을 때 가공성은 현저히 떨어 진다. 그래서 PHA역시 구조에 변화를 주어 가공성의 향상이 가능하지만 이것은 내열성 을 떨어트리고 본래의 물성의 저하를 가져온다. 연구자들은 PHA와 PBO의 용매특성과 가공성을 향상시키고, 기계적 물성과 열적 특성의 저하를 최소화하는 노력이 이루어지 고 있다.²⁰⁾ Hsiao 등의 경우²¹⁻²⁴⁾ 저온 용액 중축합을 이용하여 주 사슬에 비선형성을 가지고 극성이 작은 연결기인 -S-를 연결하고, 팬던트로 안정하고 부피가 큰 -CF,, -CH,를 도입을 시도하였다. 이 결과로 팬던트 들이 사슬간의 패킹효율을 떨어트려 용 해도를 향상시키는 결과를 보여주었고, 그 중 -CH,를 팬던트로 부착 하였을 때 여러 유기용매에 잘 용해되어 용매특성이 크게 향상되며 열적 성질 저하의 최소화를 보고하 였다. Lee 등⁵⁾ 경우 강직한 구조의 주사슬에 ethylene glycol 팬던트를 도입하여 PHA 를 제조하였다. 이러한 구조 변화를 통해 열적 성질과 물성의 저하를 최소화 하며 용 해도를 높여 가공성의 향상과 flexible한 필름의 제조를 보고하였다. Kang²⁵⁾은 주 사 패킹효율을 떨어트리기 위해 메타로 치환된 isophthaloyl chloride와 슬에 terephthaloyI chloride를 저온 용액 중축합으로 공중합 하여 주 사슬에 메타로 치환 된 벤젠고리가 20 mol% 이상인 공중합체들의 용해도 향상을 보고하였다.

최근에는 PHA와 PBO의 우수한 물성을 이용하여 다양한 분야에 적용하기 위한 연구가 활발히 진행 중이다. 그 예로 Cervantes는²⁶⁾ 뛰어난 물성을 이용해 수처리용 박막의 지지의 소재로 고온 용액 중축합을 사용해 PHA를 중합하여, 높은 열 안정성과 물성을 확인하였고, Hasegawa의 경우^{27,28)} PBO와 polyimide를 공중합하여 열 안정성이 높고, 열팽창 계수를 낮추는 시도를 하였다. 그 결과 높은 유리전이 온도와 수분흡수율이 낮

- 6 -

고 연성이 높은 공중합체를 합성하였다. 또한 Kushwaha 등은^{29,30)} PHA를 합성하여 PBO 로 전환시키며 둘 모두를 가스 분리막으로써의 용도로 적용하기 위한 연구를 하였고, 본래의 고분자 재료보다 훨씬 더 견고한 기계적 특성을 가진다고 보고하였다.





Figure 1-1 Chemical structure of PHA and PBO.

1.3 연구 목적

대표적인 내열성 고분자인 PBO는 전 방향족 고리로 구성되어 있고, 인접한 헤테로 고리 사이에서 공명구조를 이루며 일정한 결합각을 이루는 강직한 사다리 구조를 가지 고 있다. 때문에 높은 내열성과 기계적 특성을 가지고 있어 우주항공, 반도체와 디스 플레이 분야 등에 사용된다. 이러한 PBO는 높은 열적 특성 때문에 용융가공이 불가능 해 용액상태에서 가공하는데, 진한 황산과 같은 용매에만 녹아 용해도가 상대적으로 더 좋은 PBO의 전구체인 PHA상태에서 가공한 후 PBO로 전환하는 방법이 개발되었다. 하지만 PHA 역시 대부분 강직한 구조를 가지고 있어 좋지 않다. 따라서 본 연구에서는 주 골격에 비선형성을 가진 방향족 단위를 도입하여 가공성이 향상 된 중합체들을 합 성하고자 한다.

Isophthalic acid와 naphthalene, quinoxaline, resorsinol, biphenyl, 및 naphtol 고리를 포함하는 di-acid를 3,3'-dihydroxybenzidine과 각각 4대 6몰의 비로 공중합하 여 PHAs를 합성 하였고, 열적 고리화 반응으로 PBOs로 전환시켰다. PHA들의 합성 확인 은 FT-IR과 ¹H-NMR로 확인하였고, PHAs와 PBOs의 열적 특성과 열적 고리화 반응의 결 과는 DSC와, TGA로 확인하였다. 또한 중합체들의 결정성 여부를 보기위해 X-RAY를 이 용하였다.



제 2장 실험

2.1 시약 및 기기

2.1.1 시약

2,3-Dihydroxyquinoxaline은 ALDRICH사의 제품을 승화정제 하여 사용하였고, resorcinol과 1,1'-Bi-2-naphthol, 2,2'-dihydroxybiphenyl, 3,3'-dihydroxybenzidine 은 TCI사 것을 그대로 사용하였다. 1,6-dihydroxynaphthalene은 ALDRICH사의 제품을 그대로 사용하였고, CaCl₂ 는 ALDRICH사의 제품을 진공오븐에서 60°C의 온도로 24시간 건조 후 사용하였다. Isophthalic acid 또한 ARDRICH사의 제품을 에탄올과 증류수로 재결정하여 사용하였다. triphenyl phosphite (TPP)는 ALDRICH사의 제품을 그대로 사 용하였고, *N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP)는 진공오븐에서 건조한 MgSO₄ 를 넣고 24시 간동안 환류시켜 감압증류 후 사용하였다. Pyridine은 KOH를 넣고 24시간 환류 시킨 후 증류하여 사용하였다.

2.1.2 기기

FT-IR spectrometer : 8601PC (Shimadzu. Co. Japan)
¹H-NMR spectrometer : JNM-LA300 (JEOL. Inc. USA)
DSC (Differential Scanning Calorimeter) : DSC 2010 (TA. Co. USA)
TGA (Thermogravimetric Analyzer) : TGA 2050 (TA. Co. USA)
X-ray Diffractometer : Xper Pro (PANalytical. Netherland)



2.2 단위체의 합성

본 연구에 사용한 단량체는 Hsiao와 Park의 방법^{31,32)}을 수정하여 사용하였고, naphtol단위를 가진 단량체는 Liou³³⁾의 방법을 수정하여 합성하였다. 이들 화합물의 합성 방법을 Scheme 1과 Scheme 2에 나타내었다. 대표적으로 2,2'-bis(*p*-carboxyphenoxy)biphenyl의 합성 경로와 결과를 보였다.



Scheme 1



Scheme 2

2.2.1 2,2'-Bis(p-cyanophenoxy)biphenyl의 합성

100 mL 3구 반응기에 2,2'-dihydroxybiphenyl 2 g (0.011 mol)을 넣고 아르곤 가스 분위기 하에서 dimethylformamide 32 mL를 넣고 K₂CO₃ 3.7 g (0.027 mol) 을 녹였다. 1시간 30분 동안 120℃에서 교반시켜주고 이온화가 되었는지 확인한 후 toluene 10 mL 를 넣고 30분 동안 교반 후 공비증류를 하여 4-fluorobenzonitrile 2,73 g (0.0225 mol)을 넣어 150℃에서 24시간 반응시켜주었다. 반응이 끝나면 증류수에 침전시켜 반 응물을 얻어내었다. 반응물을 뜨거운 증류수로 수 회 세척하여 씻어주고 에탄올로 재 결정 하여 60℃의 진공오븐에서 8시간 건조시켰다. 이 생성물의 수득률은 50% 이였고, 녹는점은 146~147℃을 보였고, FT-IR (Figure 2-1)과 ¹H-NMR (Figure 2-2)로 합성을 확인하였다.

FT-IR spectrum (KBr) :

2224 cm⁻¹ (C≡ N) 1602 cm⁻¹ (aromatic C=C) 1240 cm⁻¹ ~ 1111 cm⁻¹ (C-O-C)

¹H-NMR spectrum (Acetone-d₆) :

δ 7.65 ~ 7.57 ppm (H_f, 4H) δ 7.46 ~ 7.34 ppm (H_{a,c}, 4H) δ 7.37 ~ 7.20 ppm (H_b, 2H) δ 7.11 ~ 7.03 ppm (H_d, 2H) δ 6.94 ~ 6.86 ppm (H_e, 4H)





Figure 2-1 FT-IR spectrum of 2,2'-bis(p-cyanophenoxy)biphenyl (KBr).



Figure 2-2 ¹H-NMR spectrum of 2,2'-bis(*p*-cyanophenoxy)biphenyl (Acetone-d₆).

2.2.2 2,2'-Bis(p-carboxyphenoxy)biphenyl의 합성

250 mL 1구 반응기에 1 g (0.00258 mol)의 2,2'-bis(*p*-cyanophenoxy)biphenyl과 에 탄올 95 mL 를 넣고 녹여주고, 100 mL 비커에 KOH 17.34 g (0.309 mol)을 증류수 20 mL 로 녹여 반응기에 천천히 떨어트려 주었다. 그 후 120℃에서 48시간 반응시켜준 후, 반응이 끝나면 반응물을 증류수에 부어주고 증류수와 염산을 1:1 비율로 만든 용 액을 천천히 가하여 산성화시켜 생성물을 얻었다. 생성물은 증류수로 수 회 세척하여 60℃의 진공오븐에서 건조시켰다. 이 생성물의 수득률은 98%이였고, 단량체의 합성을 FT-IR (Figure 2-3)과 ¹H-NMR (Figure 2-4)로 확인하였다.

FT-IR spectrum (KBr) :

3064 cm⁻¹ (-OH, stretching) 1684 cm⁻¹ (C=O, stretching) 1605 cm⁻¹ (aromatic C=C) 1236 cm⁻¹ ~ 1109 cm⁻¹ (C-O-C)

 1 H-NMR spectrum (DMSO-d₆) :

δ 12.73 ppm (H_g, 2H) δ 7.84 ~ 7.80 ppm (H_f, 4H) δ 7.41 ~ 7.36 ppm (H_{a,c}, 4H) δ 7.26 ~ 7.21 ppm (H_b, 2H) δ 7.05 ~ 7.02 ppm (H_d, 2H) δ 6.84 ~ 6.81 ppm (H_e, 4H)





Figure 2-3 FT-IR spectrum of 2,2'-bis(p-carboxyphenoxy)biphenyl (KBr).



Figure 2-4 ¹H-NMR spectrum of 2,2'-bis(*p*-carboxyphenoxy)biphenyl (DMSO-d₆).

2.3 중합체의 합성

본 연구에서 합성한 PHAs와 PBOs는 Park 의 합성방법³²⁾을 수정하여 사용하였고, 합 성경로는 Scheme 3 과 같다. 모든 PHAs는 같은 방법으로 합성되었고 대표적으로 PHA 4 의 합성방법을 소개하였다.



Scheme 3

아르곤 분위기 속의 50 mL 3구 반응기에 CaCl₂ 0.3 g (0.0027 mol)과 NMP 1.7 mL, pyridine 0.3 mL를 넣고 100℃에서 용해시켰다. 투명하게 용해되면 4,4'-(resorcinol)dibenzoic acid 0.2914 g (0.832 mmol), isophthalic acid 0.0922 g (0.555 mmol)을 순서대로 넣어 녹여준 후 3,3'-dihydroxybenzidine 0.3 g (1.39 mmol)과 TPP 1 mL를 같이 넣고 녹였다. 다 녹으면 126℃로 맞춘 오일베스로 옮겨 1시간 30분가량 반응시켰다. 반응이 끝나면 반응물을 메탄올에 침전시키고 메탄올과 증류수로 수 회 세척하여 40℃의 진공오븐에서 8시간 건조시켜 생성물을 얻었다. 생성물은 밝은 노란 색을 띄고 있으며 수득률은 94% 를 보였다. 합성된 중합체의 확인은 FT-IR (Figure 2-5)과 ¹H-NMR (Figure 2-6)로 하였다.

FT-IR spectrum (KBr) :

3232 cm⁻¹ (-NH, -OH stretching) 1323 cm⁻¹ (amide C-N) 1650 cm⁻¹ (amide C=O) 1591 cm⁻¹ (aromatic C=C)

 $^{1}\text{H-NMR}$ spectrum (DMSO-d₆) :

δ 10.58 ~ 9.56 ppm (H_{h,j}, 8H) δ 8.6 ppm (H_o, 1H) δ 8.18 ppm (H_m, 2H) δ 8.06 ~ 8.04 ppm (H_a, 4H) δ 7.79 ppm (H_j, 4H) δ 7.53 ~ 7.47 ppm (H_n, 1H) δ 7.28 ~ 7.11 ppm (H_{b,d,k,1}, 13H) δ 6.98 ~ 6.88 ppm (H_{e,c}, 3H)





 $\begin{array}{c} \textbf{Wavenumber} \ (cm^{-1}) \\ \textbf{Figure 2-5} \ \textbf{FT-IR} \ \textbf{spectrum of the PHA 4 (KBr).} \end{array}$



Figure 2-6 ¹H-NMR spectrum of PHA 4 (DMSO-d₆).

2.4 중합체들의 특성조사

합성한 공중합체들의 대수점도는 35℃로 맞춘 항온조에서 Ubbelohode점도계를 사용 하여 0.1 g/dL의 농도로 DMAc에 고분자를 녹여 측정하였다. 합성확인은 FT-IR(861PC) 과 ¹H-NMR(JNM-LA300)를 이용하여 확인하였으며 각각 Shimadzu사와 JEOL 사의 것을 사 용하였다. 모든 용해도 조사는 대수점도를 측정할 때와 같이 0.1 g/dL의 농도로 각 용 매를 1 mL씩 사용하여 진행하였으며, TA사의 TGA(TGA 2050)를 사용하여 전구체의 열적 고리화 반응에 의한 질량감소와 전체적인 중량감소, 최대분해속도 등을 측정하였고, 이때 질소 분위기 하에서 50℃~900℃까지 10 ℃/min의 승온 속도로 측정하였다. 또한 다른 열분석 기기인 DSC(DSC 2010)를 이용하여 질소 분위기에서 열적 고리화반응의 흡 열량을 관찰하였고, 이때도 역시 TA사의 기기를 사용하여 10℃/min의 승온 속도로 측 정하였다. PANalytical사의 X-RAY 회절분석기(Xper Pro)를 이용하여 각 공중합체의 X-선 회절곡선을 확인하였고 3~50° (20)로 스캔하여 결과를 확인하였다.

제 3장 결과 및 고찰

3.1 PHA의 일반적 성질

합성된 공중합체들의 합성확인을 위해 FT-IR과 ¹H-NMR을 사용하여 확인하였고, Figure 2-5는 resorcinol을 포함하는 공중합체 PHA 4 의 FT-IR 스펙트럼이다. 3232 cm⁻¹ (-NH, -OH stretching), 1323 cm⁻¹ (amide C-N), 1650 cm⁻¹ (amide C=O), 1591 cm⁻¹ (aromatic C=C) 피크들이 관찰 되었다. Figure 2-6은 PHA 4 의 ¹H-NMR 스펙트럼 을 보여주는데 10.58~9.56 ppm (-NH, -OH), 6.98~6.88 ppm (resorcinol unit), 8.6~8.18 ppm (isophthalic unit) 등을 보여주고 각 피크의 수소 면적비가 이론값과 일치하는 것을 확인하였다. 이처럼 FT-IR과 ¹H-NMR을 통하여 PHA 4가 합성이 되었다는 것을 확인하였다.

	PHAs	η in	_h ª (dL/g)
	PHA 1		0.53
	PHA 2		0.62
	PHA 3		0.43
	PHA 4		0.67
	PHA 5		0.39
^a lnherent	viscosity was mea	sured at a	concentration of
0.1 g/dL	in DMAc at 35℃.		

Table 3-1 Inherent viscosity of PHAs.

각 중합체들의 대수점도 측정값을 Table 3-1에 나타내었다. 점도측정은 Ubbelohde 점도계를 사용하여 DMAc용액에 각 공중합체들을 0.1 g/dL 의 농도로 깨끗이 녹인 후 한번 필터링하여 측정하였다. PHA들의 대수점도 값은 0.58~0.39 dL/g로 넓은 범위에서 측정되었다.

polymer	Solvent ^a								
code	DMAc	NMP	DMF	DMSO	Pyridine	THF	TFA	$\mathrm{H}_2\mathrm{SO}_4$	
PHA 1	0	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\triangle (L,H)	\triangle (L,H)	0	
PHA 2	0	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\triangle (L,H)	\triangle (L,H)	\bigcirc	
PHA 3	0	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\triangle (L,H)	\triangle (L,H)	\bigcirc	
PHA 4	0	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	$\triangle(L,H)$	\triangle (L,H)	\bigcirc	
PHA 5	0	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\triangle (L,H)	\triangle (L,H)	0	
PB0 1	×	$\triangle(L,H)$	×	×	×	×	×	\bigtriangleup	
PB0 2	×	\triangle (L,H)	×	×	×	×	×	\bigtriangleup	
PB0 3	×	\triangle (L,H)	×	×	×	×	×	\bigtriangleup	
PB0 4	×	\triangle (L,H)	×	×	×	×	×	\bigtriangleup	
PB0 5	×	$\triangle(L,H)$	×	×	×	×	×	\bigtriangleup	

Table 3-2 Solubility of the PHAs and PBOs.

 \bigcirc :soluble, \triangle :partially soluble, ×:insoluble, \triangle (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

^a solubility was tested with 10mg sample in 1mL solvent

합성한 PHAs와 PBOs의 용해도 측정 결과를 Table 3-2에 나타내었다. 본래의 PHA는 황산에 용해되며 극성 유기용매인 NMP, DMSO, DMAc 및 DMF에 열을 가하거나, 염을 첨 가하면 용해되고, pyridine과 THF에는 녹지 않는 것으로 알려져 있다. 하지만 본 연구 에서 합성한 중합체는 NMP, DMSO, DMAc, DMF및 황산에 실온에서 빠르게 용해되었고 상 대적으로 극성이 작은 pyridine 용매에도 실온에서 잘 용해되었으며, THF와 TFA에 부 분적으로 용해되는 것을 보였다. 이러한 이유는 모든 공중합체에 비선형성을 띄는 naphthalene, biphenyl, quinoxaline, resorcinol 및 naphtol과 같은 벌키하고 비선형 성을 띄는 방향족 단위를 주 사슬에 도입하여 중합한 결과, 중합 후 사슬간의 거리가 멀어지며 인력이 감소함에 따라 일정한 결합각을 이루지 못하고 패킹효율이 떨어져 기 존의 PHA보다 향상된 용매 특성을 보인 것으로 생각된다.

PHAs를 열적 고리화 반응을 통해 PBOs로 전환시켜 같은 조건에서 용해도 측정을 실 시하였다. 본래 PBO는 유기용매에 녹지 않고 강산인 황산에만 부분적으로 용해되는 것 으로 알려져 있고, 옥사졸 고리가 형성되며 선형성이 증가해 패킹효율이 높아지며 열 처리 과정을 통해 라디칼로 인한 가교반응의 가능성이 있어 PHA의 용해도가 증가함에 도 PBO의 용해도는 증가하지 않는다는 연구결과가 있다.^{5,32)} 그러나 본 연구의 PBOs는 황산 외에도 NMP에 부분적으로 용해되는 것을 확인하였다. NMP의 경우 모든 공중합체 들이 용매를 가열할 때부터 천천히 용해되었으며, 염을 첨가하자 더 많이 용해됨을 보 였다. 본 실험에서는 중합체들의 용해도를 높이기 위해 벌키하고 비 선형성을 띄는 그 룹을 주 골격에 도입하여 합성하였는데, 이러한 결과로 보아 PHAs뿐만 아니라 강직한 구조의 전 방향족 고리로 구성된 PBOs의 용해도도 향상된 것으로 보인다.

3.2 중합체의 열적 성질

합성된 공중합체 PHA를 400℃ 에서 열적 고리화 반응을 통해 PBO로 전환시키는 경로 를 Scheme 4에 나타내었다.



Scheme 4

Figure 3-1은 합성한 중합체들의 PHAs의 DSC 열곡선 그래프를, Figure 3-2는 열적 고리화 반응에 의해 변환된 PBO의 열곡선 그래프를 나타내었고, 이 자세한 결과들을 Table 3-3에 나타내었다. PHA들은 온도가 상승하면서 하나의 피크들을 보여주는데 일 반적인 경우 고체에서 액체로 상변화가 일어나며 나타나는 이 피크는 본 연구에서는 PHA가 열에 의해 고리화가 진행되며 PBO로 전환되는 과정에서 물이 빠져나오는 열적 고리 화 반응으로 인해 나타난다. 피크의 꼭짓점 들은 275~304℃로 분포되어 있고 그 범위가 모두 다르다. 구조와 연관지어 열적 고리화 과정에 의해 나타나는 피크들의 온 도범위에 대해 명확하게 밝혀진 바는 없다. 하지만 본 연구에서 가장 크고 방향족 고 리가 많이 포함된 PHA 5가 높은 온도에서 고리화 과정에 의한 흡열피크를 보였고, 방 향족 고리를 가장 적게 포함한 PHA 4가 가장 낮은 온도에서 흡열 피크를 보인 것을 보 아, 중합체의 주 사슬에 벌키한 그룹을 포함하면 더 높은 온도에서 고리화 반응이 일 어나는 것처럼 보인다. 이러한 이유는 고리화 과정이 진행되면서 어느 정도 사행운동 을 한다고 하면 벌키한 치환기를 가진 PHA 5가 더 큰 자유부피가 필요하여 가장 높은 온도에서 흡열피크를 보인 것으로 추측된다.³⁴⁾

흡열량의 경우 84~173 J/g 의 범위를 보이는데 대부분의 중합체가 더 큰 방향족 그 룹이 도입되면 흡열 엔탈피 값이 증가하는 경향을 보였고, PHA 5 의 경우 다른 공중합 체에 비해 더 큰 방향족 그룹이 도입되어 낮은 흡열량을 보였다. 이 값은 옥사졸 고리 가 형성되며 필요한 에너지양인데, 사슬사이에 미처 빠져나가지 못한 용매나 수분들이 같이 빠져나가 뚜렷한 경향성을 띄지 않는 것으로 보인다.

PBO의 경우 따로 열적 고리화 반응을 통해 같은 조건하에서 DSC실험을 하였다. 400 ℃ 에서 열처리를 하여 측정하였고, 이 경우 Tg와 같은 흔적들은 보이지 않으면서 일 정한 직선 형태의 열 곡선들을 보여주었다.





Figure 3-1 DSC thermograms of PHAs at a heating rate of 10° /min (in N₂).



Figure 3-2 DSC thermograms of PBOs at a heating rate of 10 $^\circ C/min$ (in $N_2).$

TGA의 열곡선으로도 DSC에서 관찰되었던 열적 고리화 반응을 확인할 수 있다. Figure 3-3에는 PHA의 TGA 열곡선 그래프가 Figuer 3-4에는 열적 고리화 반응으로 PBO 로 전환된 공중합체들의 TGA그래프를 나타내었다. Table 3-3에는 자세한 TGA 결과들을 보였다.

PHAs의 TGA그래프를 보면 곡선이 2차에 걸쳐 나타나게 된다. 첫 번째 곡선은 250℃ 부터 300℃ 사이의 열적 고리화 반응으로 이 곡선에서는 공중합체들에 열을 가하면 부 산물로 물이 빠져나오며 PBOs로의 전환되는 1차 중량감소 구간이고, 두 번째 600℃ 부 근부터 시작되는 곡선은 주 사슬의 분해가 일어나는 2차 중량감소 구간이다. 앞서 말 했던 DSC의 열적 고리화 온도와 비교하면 거의 동일한 온도 구간에서 1차 중량감소가 이루어지는 것을 알 수 있다. 따라서 DSC의 흡열피크도 고리형성 과정인 것을 확인 할 수 있다.

각 공중합체의 고리화 과정으로 인한 물 손실 이론양은 PHA 1부터 PHA 5 까지 각각 순서대로 7.9, 7.2, 7.4, 7.9 및 6.4%로 모든 공중합체가 이론값보다 많은 질량감소가 있는 것을 확인할 수 있는데, 이러한 이유는 실제 수분만 빠져나가는 것이 아니라 고 분자 사슬안의 미처 빠져나가지 못한 용매들이 같이 나오며 이론값보다 더 많은 무게 감소가 이루어진 것으로 추측된다. 이 때 PHA 3 을 보면 다른 공중합체들에 비해 매우 더 큰 질량감소가 이루진 것을 확인할 수 있는데 이는 PHA 3 에만 있는 헤테로 고리의 질소원자 때문에 다른 공중합체보다 용매들과의 상호작용이 더 많아 이러한 결과가 나 온 것으로 추측된다.

Char의 경우 54%에서 59%의 분포를 가졌다. 가장 높은 PHA 5의 경우 다른 공중합체 들 보다 방향족 고리를 더 많이 포함하고 있어 더 높은 결과가 나온 것으로 생각된다. Figure 3-4는 공중합체들을 400℃에서 열처리하여 PBO로 전환시켜 TGA의 열곡선을 확인한 것이다. 앞서 말한 PHAs의 TGA와 비교 하였을 때 가장 큰 변화는 250℃부터 400℃ 사이의 1단계 중량손실구간이 사라져 600℃ 전 후의 2차 중량손실 구간만을 보 인다. 이는 앞서 PBOs의 DSC 그래프와 비교 하였을 때 직선을 그리는 그래프로 다른 변화를 보여주지 않는다는 것과, PHAs가 완벽히 PBOs로 전환된 것을 확인할 수 있다. PHA는 열적 고리화 과정의 축합반응에 의해 물이 빠져나오며 PBO로 전환되고 흡열반응 이 일어나게 된다. 또한 PBO가 높은 온도에서 연소하여 char가 남게 되는데 이러한 특 징들이 화재 시 불을 지연시키고 절연 층을 형성하여 화재가 더 번지는 것을 막아주는 역할을 하는 것으로 알려져 있다.^{31,35,36)} PBOs에서의 중량손실은 주 사슬이 분해되는 것으로 알 수 있는데 모든 공중합체들이 600℃ 전 후에서 분해가 시작되며 PHAs와 마 찬가지로 char는 가장 많은 방향족 고리를 포함하는 PHA 5 가 가장 높은 값을 가졌다. char의 범위는 64~69%의 값을 가졌다. 같은 조건에서 실험을 하였을 때 내열성 고분자 제품인 Kevlar와 Nomex는 각각 40%와 55% 정도를 가졌다. 이러한 결과와 비교하였을 때 본 연구에서 가장 낮은 char yield를 보이는 PHA 3 역시 매우 높은 잔유량을 보이 는 것을 알 수 있다.²⁾





Figure 3-3 TGA thermograms of PHAs at a heating rate of 10° /min (in N₂).



Figure 3-4 TGA thermograms of PBOs at a heating rate of 10 $^{\circ}$ /min (in N₂).

PHA								PB0	
code	Tp ^a (℃)	△H (J/g)	T _{10%} b (℃)	T _{d,max} ° (℃)	Residue at 900℃(%)	code	T _{10%} b (℃)	T _{d,max} ° (℃)	Residue at 900℃(%)
PHA 1	278	174	371	673	59.0	PB0 1	648	704	67.1
PHA 2	285	118	544	615	57.2	PB0 2	632	636	66.9
PHA 3	288	147	346	702	54.4	PBO 3	666	693	65.0
PHA 4	275	158	420	640	59.0	PB0 4	648	650	68.3
PHA 5	305	84	549	616	59.4	PB0 5	643	644	69.4

Table 3-3 Thermal properties of PHAs and PBOs.

^aEndothermic peak temperature of DSC thermograms.

 $^{\rm b}10\%$ weight loss temperature in TGA thermograms.

 $^{\circ}\mbox{Maximum}$ weight loss temperature of DTG thermograms.

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

Figure 3-5에는 PHAs의 XRD 회절곡선을 Figure 3-6에서는 PBOs의 XRD 회절곡선들을 보여주었다. 이 회절곡선을 보면 PHA 5 만 약간의 결정형 패턴을 보이고 있는데 이는 공중합체의 주 사슬에 naphthalene 단위 때문인 것으로 보여진다. 모든 공중합체들은 halo 타입 곡선을 보여주었으며 이를 통해 중합체들이 무정형 인 것을 확인할 수 있었 다.



Figure 3-5 XRD patterns of PHAs.





Figure 3-6 XRD patterns of PBOs.

제 4장 결론

주 사슬에 비선형성 naphthalene, quinoxaline, resorsinol, biphenyl 및 naphtol 고리들을 도입하여 직접 중합법에 의해 PHAs를 합성하였고, FT-IR과 ¹H-NMR로 합성을 확인하였다.

중합체들의 대수점도는 0.39~0.67 dL/g 의 값을 보였고, PHAs 는 NMP, DMSO, DMAc, DMF, 및 pyridine에 실온에서 용해되었고, TFA와 THF에는 부분적으로 용해됨을 보였 다. PBOs의 경우 모든 중합체가 황산과 NMP에 부분적으로 용해되어 황산에만 부분적으 로 용해되던 PBO의 용매 특성이 향상되었음을 알 수 있었다.

DSC를 이용하여 PHAs에서 열적 고리화 반응으로 PBOs로 전환됨을 확인하였고, 그 범 위는 250~320℃였고, 흡열량은 84~173 J/g 의 범위를 보였다.

PHAs의 TGA 그래프에서 열에 의한 고리화 반응으로 인한 중량감소구간을 확인하였 고, 잔유량은 54%~59%를 보였다. PBO는 632~666℃ 사이에서 10% 중량감소를 보였고, 최대 분해속도는 636~704℃의 범위에서 나타났으며, 65~69%사이의 잔유량 분포를 보였 다. XRD 회절곡선을 통해 모든 공중합체들이 무정형임을 확인하였다.



참고문헌

- 1. J. M. Kim and J. B. Kim, "내열성 고분자", *Polym. Sci. and Technol.*, **1**, 8 (1990).
- H. Zhang, "Fire-Safe Polymers and Polymer Composites", US Department Of Transport. Report Number: DOT. FAA/AR-04/11. Federal Aviation Administration (2004).
- 3. 박창걸, 이준우, 박영서, "고내열성 수지", 한국과학기술정보연구원, BA 091 (2003).
- Raymond R. Hindersinn, "Historical Aspects of Polymer Fire Retardance", ACS Symposium Series, 425, 87 (1990).
- 5. S. B. Lee, "A study on the synthesis and properties of poly(benzoxazoleimid) copolymers", MSc thesis, Chosun University (2016).
- 6. 이중규, 김성훈, "폴리이미드 필름의 응용과 개발 동향", Fiber Technol. Ind., 11, 251 (2007).
- 7. 이미혜, "성형부품용 전방향족 폴리이미드 수지의 개발 동향", *Polym. Sci. and Technol.*, **18**, 26 (2007).
- 8. 이미혜, 최길영, "고내열 고분자, 폴리이미드 수지", 고분자과학기술, 11, 731 (2000).
- 9. 김경우, "고내열성 아라미드 섬유", Fiber Technol. Ind., 11, 205 (2007).
- Li, E. Z, Guo, W. L, Wang, H. D, Xu, B. S, and Liu, X. T, "Research on tribological behavior of PEEK and glass fiber reinforced PEEK composite", *Physics Procedia*, **50**, 453 (2013).
- 11. D. H. Baik and M. H. Lee, "초고성능 PBO 섬유", *Fiber Technol. Ind.*, **11**, 261 (2007).
- 12. 박성민, 복진선, 신우영, 김상욱, 조대현, "슈퍼소재 융합제품에 대한 국내·외 연구동향", Fiber Technol. Ind., 15, 61 (2011).
- F. Chen and Y. Xu, "A facile Method for Synthesis of Benzoxazole Based Poly(2,6-pyridinylene benzobisoxazole)", Asian J. Chem., 27, 2072 (2015).
- 14. R. S. Irwin and W. Sweeney, "Polyimide Fibers", J. Polymer. Sci. Part C, 19, 41 (1967).

- 정 CHOSUN UNIVERSITY
 - 15. Y. Imai, I. Taoka, K. Uno, and Y. Iwakura, "Polybenzoxazoles and polybenzothiazoles", *Macromol. Chem. phys.*, **83**, 167 (1965).
 - W. W. Moyer, C. Cole, and T. Anyos, "Aromatic Polybenzoxazoles", J. Polymer. Sci. Part A, 3, 2107 (1965).
 - K. Zhang, J. Liu, S. Ohashi, X. Liu, Z. Han, and H. Ishida, "Synthesis of High Thermal Stability Polybenzoxazoles via Ortho-Imide-Functional Benzoxazine Monomers", *Polym. Chem.*, 53, 1330 (2015).
 - 18. S. H. Hasio and L. R. Dai, "Synthesis and Properties of Novel Aromatic Poly(o-hydroxy amide)s and Polybenzoxazoles Based on the bis(ether benzoyl chloride)s from Hydroquinone and Its methyl-, tert-butyl-, and phenyl-substituted Derivatives", J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 37, 2129 (1999).
 - Q. Fu, Q. Zhuang, X. Lia, and Z. Han, "Enhanced solubility of novel poly(benzoxazole)s with a soft linkage and a rigid pendant group", *Polym. Int. 2013*, 62, 721 (2012).
 - 20. S. H. Hsiao and J. H. Chiou, "Aromatic Polybenzoxazoles Containing Ether-Sulfone Linkages", *Polym. Chem.*, **39**, 2262 (2001).
 - 21. S. H. Hsiao and Y. H. Huang, "A new class of aromatic polybenzoxazoles containing ortho- phenylenedioxy groups", *Eur. Polym. J*, **40**, 1127 (2004).
 - 22. G. S. Liou and S. H. Hsioa, "Preparation and characterization of aromatic polybenzoxazoles bearing ether and 1,4-naphthalene or 2,6-naphthalene units in the main chain", *Macromol. Chem. phys.*, 201, 42 (2000).
 - 23. E. J. Lee, "Study on the synthesis of polybenzoxazole copolymers and their nanocomposites", Doctoral Dissertation Chosun University (2014).
 - 24. J. Y Sohn, S. C. Moon, D. S. Yoon, and J. K. Choi, "Preparation and Properties of Aromatic Polybenzoxazoles with high char yields", *Elast. Compos.*, 42, 238 (2007).
 - 25. C. S. Kang, M. J. Paik, C. W. Park, and D. H. Baik, "Systhesis and Characterization of Polyhydroxyamide Copolymers as Precursors of Polybenzoxazoles", *Fiber. Polym.*, **16**, 239 (2015).
 - 26. M. Y. Cervantes, I. L. Campos, J. Sanchez, J. L. S. Garcia, N. E. E. Gomez,



and M. A. Vega, "Poly(hydroxyamide) as support for thin-film composite membranes for water treatment", *Polym. Bull.*, **76**, 4613 (2019).

- 27. M. Hasegawa, T. Kaneki, M. Tsukui, N. Okubo, and J. Ishii, "High-temperature polymers overcoming the trade-off between excellent thermoplasticity and low thermal expansion properties", *Polymer*, **99**, 292 (2016).
- M. Hasegawa, T. Kaneki, M. Tsukui, and N. Okubo, "Superheat-resistant polymers with low coefficients of thermal expansion", *Polymer*, **111**, 91 (2017).
- 29. M. Calle and Y. M. Lee, "Thermally Rearranged (TR) Poly(ether-benzoxazole) Membranes for Gas Separation", *Macromolecules*, **44**, 1156 (2011).
- 30. A. Kushwaha, M. E. Dose, Z. P. Smith, S. Luo, B. D. Freeman, and R. Guo, "Preparation and properties of polybenzoxazole-based gas separation membranes: A comparative study between thermal rearrangement (TR) of poly(hydroxyimide) and thermal cyclodehyration of poly(hydroxyamide)", *Polymer*, **78**, 81 (2015).
- 31. 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**, 1255 (1996).
- 32. A. R. Park, "A study on the preparation and properties of new aromatic Poly(benzoxazole) copolymers", MSc thesis, Chosun University (2017).
- 33. G. S. Liou, M. A. Kakimoto, and Y. Imal, "Preparation and Properties of Aromatic Polyamides from 2,2'-Bis(p-carboxyphenoxy)biphenyl or 2,2'-Bis-(p-carboxyphenoxy)-1,1'-binaphthyl and Aromatic Diamines", *Polym. Chem.*, 31, 3265 (1993).
- 34. Fried, Joel R, 김대수, 노인섭, 박문수, 이명천, 장정식, "Polymer science and technology third edition", *Pearson education Korea* (2015).
- 35. S. M. Lomakin, J. E. Brown, R. S. Bresse, and M. R. Nyden, "An investigation of thermal stability and char-forming tendency of cross-linked PMMA polymer degradation and stability", *Polym. Degrad. stab.*, **41**, 229 (1993).
- 36. J. Preston, W. Dewiator, and W. B. Black, "Benzheterocycle-imide and amide-imide fibers derived from diacid chlorides contaiing prepformed imide



groups", Polym. Sci. J., 10, 1377 (1972).