[UCI]I804:24011-200000234095

2007 年 2 月
碩士學位論文

에테르 연결기를 포함하는 방향족 Poly(hydroxyamide)s의 합성 및 특성

朝鮮大學校 大學院

高分子工學科

孫 準 鍊

에테르 연결기를 포함하는 방향족 Poly(hydroxyamide)s의 합성 및 특성

Synthesis and Properties of Aromatic Poly(hydroxyamide)s Containing ether linkages

2007 年 2 月 日

朝鮮大學校 大學院

高分子工學科

孫 準 鍊

에테르 연결기를 포함하는 방향족 Poly(hydroxyamide)s의 합성 및 특성

指導敎授　崔　載　坤

이 論文을 工學碩士學位 申請論文으로 提出함.

2006 年　10 月　　日

朝 鮮 大 學 校　大 學 院

高 分 子 工 學 科

孫　準　鍊

孫 準 鍊의 碩士學位論文을 認准함

委員長　朝鮮大學校　副敎授　金 俊 燮　印

委員　朝鮮大學校　敎　授　曺 秉 旭　印

委員　朝鮮大學校　敎　授　崔 載 坤　印

2006 年 12 月 日

朝鮮大學校 大學院

목 차

LIST OF TABLES

LIST OF FIGURES

ABSTRACT

제 Ⅰ 장 서 론 1

Ⅰ. 1. 내열성 고분자 1

Ⅰ. 2. 내열성 고분자 설계 3

Ⅰ. 3. 방향족 헤테로 고리를 갖는 polybenzoxazoles(PBOs)와 그 전구체 4

Ⅰ. 4. 연구의 목적 9

제 Ⅱ 장 실 험 10

Ⅱ. 1. 시약 및 기기 10

Ⅱ. 2. 단위체의 합성 11

Ⅱ. 3. 중합체의 합성 16

제 Ⅲ 장 결과 및 고찰 19

Ⅲ. 1. 중합체의 일반적 성질 19

Ⅲ. 2. 중합체의 열적 성질 22

Ⅲ. 3. 중합체의 flammability 31

제 Ⅳ 장 결 론 33

참고문헌 34

LIST OF TABLES

Table 1. Structure and Thermal stability of Engineering plastics 2
Table 2. Properties of the PBO 6
Table 3. Inherent viscosity of PHAs..... 19
Table 4. Comparison of properties of high performance fibers 21
Table 5. Solubility of the PHAs and PBOs 23
Table 6. Thermal properties of the PHAs and PBOs 26
Table 7. Flammability of the polymer 35

LIST OF FIGURES

Fig. 1. Chemical structure of PBO 4
Fig. 2. Comparison of PBOs and other polymers 5
Fig. 3. Preparation of PBO 9
Fig. 4. FT-IR spectrum of 4,4'-(2,3-naphthalenedioxy)dibenzonitrile(KBr) 14
Fig. 5. ^{1}H-NMR spectrum of 4,4'-(2,3-naphthalenedioxy)dibenzonitrile($CDCl_3$) 14
Fig. 6. FT-IR spectrum of 4,4'-(2,3-naphthalenedioxy)dibenzoic acid(KBr) 15
Fig. 7. ^{1}H-NMR spectrum of 4,4'-(2,3-naphthalenedioxy)dibenzoic acid(DMSO-d_6) 15
Fig. 8. FT-IR spectrum of the PHA 5(KBr) 19
Fig. 9. ^{1}H-NMR spectrum the PHA 5(DMSO-d_6) 19
Fig. 10. FT-IR spectra of PHA 5 and PBO 5 25
Fig. 11. DSC thermograms of PHA 5 at a heating rate of 10 ℃/min(in N_2)..... 26
Fig. 12. DSC thermograms of PHAs (a) PHA 1, (b) PHA 2, (c) PHA 3, (d) PHA 4, (e) PHA 5 and(f) PHA 6 28
Fig. 13. TGA thermograms of PHAs at a heating rate of 10 ℃/min 30
Fig. 14. Thermal decomposition PHA 3 in air or N_2 atmosphere 31
Fig. 15. TGA thermograms of PHA 5(A) and PBO 5(B) at a heating rate of 10 ℃/min 32
Fig. 16. XRD patterns of PHAs 33
Fig. 17. Heat release rate curves for PHAs 36

ABSTRACT

Synthesis and properties of aromatic poly(hydroxyamide)s containing ether linkages

By Shon, Jun-youn
Advisor : Prof. Choi, Jae-Kon, Ph. D.
Department of Polymer Science & Engineering, Graduate school,
Chosun University

A sereis of polyhydroxyamides(PHAs), having ether linkages in the polymer backbone were prepared via solution polycondensation at low temperature. The PHAs except for the PHA 4 exhibited inherent viscosities in the range of 0.5~1.1 dL/g at 35℃ in DMAc solution. This precursor polymers were studies by FT-IR, ^{1}H-NMR, DSC, TGA, XRD and PCFC. Most of the PHAs except for the PHA 4 were soluble in polar organic solvents such as *N*,*N*-dimethylacetamide(DMAc), *N*-methyl-2-pyrrolidone(NMP), and *N*,*N*- dimethylformaide(DMF). Subsequent thermal treatment of the PHAs afforded poly- benzoxazols(PBOs). However, the PBOs were nearly insoluble in variety of organic solvent. Most of the PBOs except for the PBO 4 showed glass-transition temperature(T_g) in the range of 200~246 ℃ by DSC and maximum weight loss temperature in the range of 596~697 ℃ in nitrogen by TGA. PCFC results showed the heat release (HR) capacity 8.4~83 J/gK and total heat release (total HR) 2.4~5.5 kJ/g. Theses results showed more low flammability than PE, PC, PEEK, and Kevlar.

제 Ⅰ 장 서 론

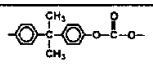
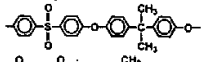
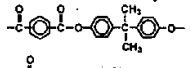
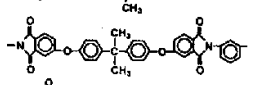
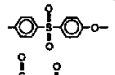
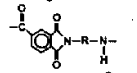
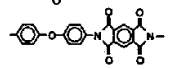
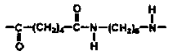
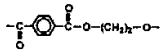
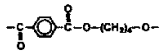
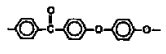
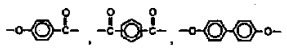
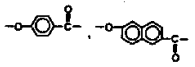
Ⅰ. 1. 내열성 고분자

일반적으로 고분자의 내열성이 요구되는 분야는 고온의 환경에서 사용되는 경우, 소재의 사용 시 열이 발생하는 경우, 전자재료 등과 같이 부품의 제작 시 고온을 필요로 하는 경우로 분류될 수 있다. 이러한 내열고분자들은 제품의 소형화, 고성능화에 필수적인 소재로서 필름, 도료, 접착제, 성형품, 적층품, 석유 등 다양한 형태로서, 최근엔 우주항공, 전지·전자, 자동차, 정보산업 등과 같은 첨단산업이 고도로 발전함에 따라 우수한 물성과 경량성을 겸비한 고성능 고분자 신소재 개발의 필요성이 급격히 증가하고 있다. 고분자는 강철보다 훨씬 가볍고 무기재료에 비하면 강인성이나 탄성이 우수하지만, 강도와 내열성이 뒤떨어지기 때문에 이에 대한 연구가 진행되고 있고, 특히 최근 들어 내열성이 크게 향상된 고분자들의 출현함에 따라 고온영역에 까지 확대되고 있는 추세이다.

유기물질로 구성된 대부분의 고분자 재료를 가열하면 낮은 온도에서도 열분해나 산화분해가 일어나서 분자사슬이 절단되어 물리적 성질이 변하게 된다. 이러한 단점을 보완하기 위하여 열적, 기계적, 물리적 성질 등이 우수한 방향족 고리 또는 헤테로 고리 구조를 분자사슬에 도입함으로써 내열성 고분자가 개발되고 있다.[1~3)]

방향족 폴리이미드, 폴리아미드이미드, 폴리에테르이미드를 비롯한, 방향족 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리술폰, 폴리에테르에테르케톤 등은 일반 나일론이나 폴리에스테르보다 유리전이온도 등 열적 변화에 대한 안정성이 좋으며, 격심한 조건에서도 장시간 사용가능한 특성을 지니고 있음을 Table 1에 나타내었다.[4~7)]

Table 1. Structure and Thermal stability of Engineering plastics[7)]

Materials	Structure	Tg (℃)	Tm (℃)
polycarbonate		150	
polyphenylene ether		(210)	
polysulfone		189	
polyarylate		190	
polyetherimide		217	
polyethersulfone		225	
polyamideimide		260	
polyimide			
polyamide		50	260
polyesters	 (PET)	70	260
	 (PBT)	20	224
polyphenylene sulfide		90	288
polyetherether ketone		143	334
LCP polyesters			400
			260

이 외에 강직한 구조를 갖는 polybezimidazoles, polyoxadiazoles, polybenzothiazoles, polybenzoxazoles, polyquinoxalines, polyimide 및 epoxy 등은 최소의 수소 원자를 포함하고 있어서 열에너지를 흡수할 수 있으므로 높은 열 또는 산화 안정성을 가지고 있다. 하지만 이러한 강직한 구조만을 가지고는 고분자를 성형하기엔 열안정성이 높아 어려움이 많고, 고순도의 원료를 사용하여 전구체 고분자 기법으로 제조되기 때문에 경제성과 가공성에 문제가 있다. 그래서 용융점을 낮추어 가공성을 향상시키기 위해 분자사슬에 유연한 그룹 등을 도입하는 연구들이 진행되어 왔다.[8~10)]

Ⅰ. 2. 내열성 고분자 설계

고분자의 구조에 기인한 기본적인 내열성은 그 고분자의 고유의 유리전이 온도(T_g), 융점(T_m) 및 열분해 개시온도(Polymer decomposition temperature, PDT) 등에 의해 평가된다. 내열성 고분자의 필수 조건은 물리적 의미를 갖는 T_g와 T_m이 충분히 높고, 고온 연화에 견디어야 하며(내열 연화성), 동시에 화학변화를 수반하는 PDT 값이 높아서 고온열화(내열 열화성)에 안정해야 하는 것 등이다.

고분자의 내열성은 단기 내열성과 장기 내열성으로 구분하여 평가할 수도 있다. 단기 내열성은 고분자가 고온에서 연화되어 탄성치 등의 물성이 한계치 이하로 떨어져서 고체 재료로서 사용할 수 없게 되는 경우로, 냉각에 의해 원래의 상태로 돌아가는 가역성이 있기 때문에 물리적 내열성이라고도 불리어진다. 그리고 장기 내열성은 고온에서 장시간 방치하여, 산화, 열분해 등으로 고분자가 열화하는 현상으로 화학적 내열성이라 부른다. 그러나 일반적으로 내열성 고분자 재료는 150 ℃ 이상의 온도에서도 장시간 연속 사용이 가능한 재료를 가리키며 이러한 재료들은 내열 연화성이 높아야 하는 것은 필수적인 조건이고, 그 중에서도 분자 운동이 활발하게 되는 온도인 T_g가 T_m보다 중요한 물리적 척도가 되기 때문에 가능한 높은 T_g를 갖는 고분자가 요구된다.

앞에서 언급한 바와 같이 T_g 및 T_m이 높은 고분자를 얻기 위해서는 고분자 주사슬에 방향족 고리가 도입되는 것이 유리하며, 기본적인 분자설계 지침으로, 고분자 주사슬에 분자간 인력이 큰 연결기 도입, 둘째 고분자 주사슬에 대칭성이 우수한 방향족 고리 도입, 고분자의 곁사슬에 벌키한 그룹 도입과 고분자의 주사슬에 이중결합의 도입 등 4가지를 들 수 있다. 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 고분자를 골격으로 하고, 이것을 서로 가교함으로서 보다 우수한 내열성을 갖는 고분자를 제조할 수가 있다.[11)]

Ⅰ. 3. 방향족 헤테로 고리를 갖는 PBOs(polybenzoxazoles)와 그 전구체(PHAs)

PBOs(polybenzoxazoles)는 대표적인 방향족 헤테로 고리를 갖는 고분자로서 고성능을 가지는 내열성 고분자 중, 내열성이 가장 우수하고 기계적 성질이 뛰어나며 압축 특성, 내화학성 등이 우수하여 우주·항공이나 군사 분야에 중요한 재료로 사용되고, 고강도, 고탄성율의 fiber, non-liner optical, photosensitive물질 등에 이용되고 있다. 또한 PBO는 ASTM E-1354 시험으로 FAA(미 연방항공국)에서 정한 화재 시의 방염성 목표인 50 kW/m^{2}의 열흐름에서도 불이 붙지 않는 유일한 고분자로 인정되고 있다.[12~14)]

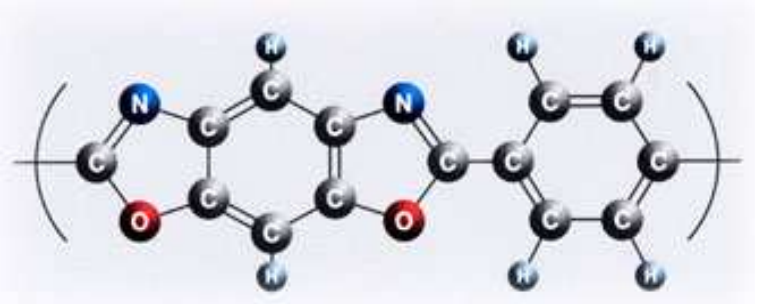


Fig. 1. Chemical stucture of PBO.

최근에는 슈퍼섬유의 하나로 PBO를 섬유화한 일본 도요보사 Zylon이 큰 각광을 받고 있다. 지금까지 알려진 슈퍼 섬유 중에서 *p*-Aramid 섬유에 비해 PBO는 인장강도 및 탄성계수가 더 크고 유기 고분자 섬유 중에서는 가장 우수한 열안정성 및 방염성을 보인다.

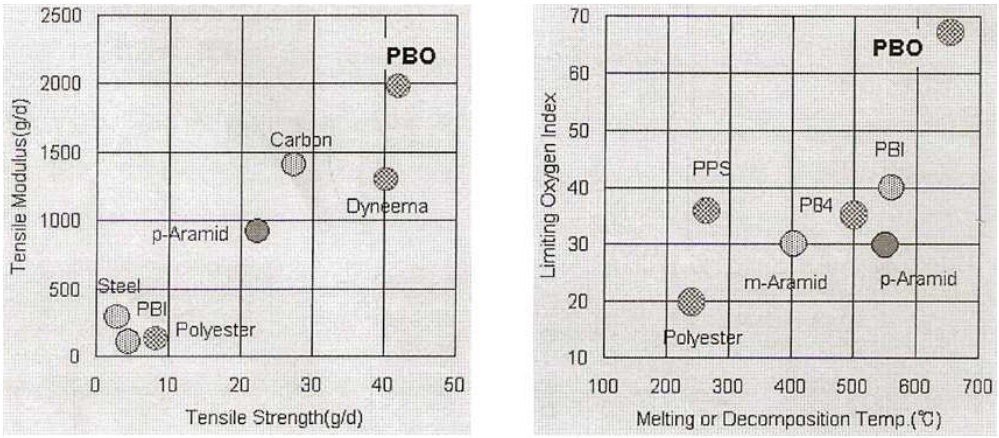


Fig. 2. Comparison of PBO and other polymers.

그리고 PBO 섬유는 크리프, 화학안정성, 고온 마모성, 절단/마찰 저항성도 우수하고 수분 흡수율이 0.6%으로 낮아 습도에 대한 뛰어난 치수 안정성을 보임을 Table 2에 나타내었다. 매우 뛰어난 역학적 성질에도 불구하고 PBO는 아주 유연하며 부드러운 편이며, 필라멘트장섬유, 단섬유, 실 그리고 펄프 등의 형태로 가공이 가능하다. 또한, Table 3에 PBO 섬유와 다른 섬유의 기계적 성질 및 열적 성질을 비교해 놓았는데, 인장강도와 모듈러스는 Cabon fiber와 같이 가장 높은 값을 보였으며, 열에 대한 저항성도 650 ℃로 가장 높은 값을 보였다.

Table 2. Properties of the PBO

Properties	Unit	Regular	High Modulus
		AS	HM
Filament decitex	dtex	1.7	1.7
Density	g/cm^3	1.54	1.56
Moisture Regain (65% RH)	%	2.0	0.6
Tensile Strength	cN/dtex / GPa	37 / 5.8	37 / 5.8
Tensile Modulus	cN/dtex / GPa	1150 / 180	1720 / 270
Elongation at Break	%	3.5	2.5
Melting Temperature	℃	none	none
Decomposition of Temperature in Air	℃	650	650
Cofficient of Thermal Expansion	ppm/℃	-	-6
Limiting Oxygen Index	-	68	68
Dielectric Constant at 100kHz	-	-	3.0
Dissipation Factor	-	-	0.001

Table 3. Comparison of properties of high performance fibers

	Tensile Strength (GPa)	Tensile Modulus (GPa)	Elongation at Break (%)	Density (g/ml)	Heat Resistance* (℃)
PBO	5.8	180~270	3.5~2.5	2.0~0.6	650
p-Aramid	2.8	109	2.4	1.45	550
m-Aramid	0.65	14	22	1.38	400
Steel Fiber	2.8	200	1.4	7.8	-
Carbon Fiber	3.5~5.8	230~304	1.5	1.76~1.80	-
PBI	0.4	5.6	30	1.4	550
Polyester	1.1	15	25	1.38	260

*Melting or Decomposition

PBOs는 일반적으로 세가지 방법으로 제조하고 있다. 첫 번째의 방법은[15~17] bis(*o*-aminophenol)s와 방향족 diacid chlorides의 저온 용액 중축합을 통해 높은 분자량을 가지는 poly(*o*-hydroxyamide)s(PHA)s를 중합 한 후 열에 의해 PBOs로 전환시키는 것이고, 두 번째 방법은[18] bis(*o*-aminophenol)s와 방향족 diacid diphenyl esters의 고온 용융 중축합으로 PBOs를 제조하는 것이다. 그리고 마지막 세 번째 방법으로[6,19~21] polyphosphoric acid 를 사용한 bis(*o*-aminophenol)s와 방향족 diacid의 직접 용액 중축합에 의해 방향족 PBOs를 제조하는 것이 있다.

본 연구에서는 첫 번째 방법을 이용하여 3,3′-dihydroxybenzidine과 방향족 di-carboxilic acid chlorides와의 저온 용액 중축합에 의해 PBOs의 전구체인 poly-(*o*-hydroxyamides)(PHA)s를 제조하였다.[22] 이렇게 만들어진 PHA는 방향족 폴리 아미드계 고분자로서, 극성 유기용제에 잘 용해되어 성형성이 우수하고 내열성과 기계적 성질이 뛰어나기 때문에 섬유와 필름 등으로 사용될 수 있다.[23~24] 그리고 열에 의한 고리화 반응으로 큰 흡열반응을 동반하면서 물을 생성하여 초기의 화학적 분해를 효과적으로 지연시키며, 또한 연소되는 것을 막거나 타는 속도를 낮출 수 있어서, PHA는 그 자체로서 고성능 섬유재료로 매우 유망할 뿐 아니라, 고리화 반응 후 PBO로 전환되며 연소될 경우 열적으로 매우 안정한 자체 절연층을 형성하여 더 이상의 연소 진행을 억제하는 것으로 알려져 있다. 그러나 이와 같은 전구체들

은 용매특성이 좋지 않아서 가공에 대한 문제점을 가지고 있다.[25~27)]

대부분의 방향족 헤테로 고리를 갖는 PBOs는 특히 뛰어난 열안정성과 높은 유리전이온도(Tg), 높은 녹는점을 가지거나 녹는점이 없는 대신 주사슬의 강직한 막대성질 때문에 대부분의 유기용매에도 녹지 않고 황산과 같은 일부 강산에만 용해된다는 특징을 가지고 있어 가공이 어렵다는 단점을 가지고 있다. 그래서 가공에 대한 문제점을 해결하기 위해 많은 연구자들은 PBOs의 주사슬에 유연한 그룹 또는 벌키한 그룹을 결합함으로서 열 또는 유기용매에 대한 가공성을 향상시키는 연구들이 진행되고 있다.[8~10, 30~36)]

Hiso 등[30~33)] 은 PBO의 주사슬에 hexafluoroisopropylidnen을 도입하여 용매특성이 향상되었고 높은 T_g를 가지며 높은 열안정성을 갖는다고 보고하였고, 또 이들은 diphenoxybenzene 그룹을 도입하여 방향족 poly(ether benzoxazoles)s를 합성하여 열에 의해 PHA가 PBO로 완전히 전환되었고, PHA와 PBO의 용매특성이 크게 향상되었음을 보고하였다. 그러나 용매특성을 향상시키기 위해 hexafluoroisopropylidene 또는 2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)-1,1,1,3,3,3-hexafluoropropane 등을 이용하여 제조한 PBOs는 전자를 빼앗는 hexafluoroisopropylidene 그룹의 존재로 인해 fluorine을 함유한 화합물의 낮은 nucleophilicity 때문에 높은 분자량을 가진 PBOs의 합성이 어렵다는 단점을 가지고 있다고 보고하였다. 또한, 이들은 주사슬에 ether와 sulfone 그룹을 갖는 중합 전구체(PHA)를 저온 용액 중축합에 의해 합성하였고, 열에 의해 PHA가 PBO로 전환되었으며 높은 T_g와 극성 유기용매에 잘 용해되었다고 보고하였다.

Chen 등은[36)] 가공성 및 용매특성을 향상시키기 위해 주사슬에 플루오린을 가지는 중합 전구체인 PHA를 2,2′-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane과 isophthaloyl chloride에 의해 저온 중축합으로 합성하였다. 이렇게 합성된 PHA는 열적 고리화 반응에 의해 PBO로 전화되었으며 높은 열안정성을 가진다고 보고하였다. 또한, Liou 등[26)]은 가공성을 증가시키기 위해 주사슬에 ether와 naphthalene 그룹을 가지는 중합 전구체(PHA)를 합성한 후 용매특성이 향상되었고, 쉽게 필름을 casting할 수 있을 뿐만 아니라 열적 고리화 반응후 PHA가 PBO로 전환되면서 우수한 열안정성을 갖는다고 보고하였다.

Ⅰ. 4. 연구의 목적

앞에서 언급한 바와 같이 헤테로 고리를 갖는 PBOs는 고성능 내열성 고분자로서 내열성 및 열산화 안정성 등이 뛰어나고 기계적 성질이 우수한 고분자로써 잘 알려져 있다. 그러나 PBOs는 주사슬의 강직성 때문에 녹는점이 너무 높거나 없어 가공이 어렵고 용매특성도 좋지 않아 실용화에는 많은 어려움이 수반된다. 따라서 PBO의 가공성이나 용매특성을 제어할 수 있는 펜던트 그룹이나 ether 를 주사슬에 도입하여 PHA를 합성하고 이들의 구조와 물성관계를 규명하는 연구가 필요하게 된다.

이러한 문제점들을 해결하기 위해 본 연구에서는, 용매특성 및 가공성을 향상시킬 것으로 생각되는 ether 연결고리를 주사슬에 도입하여 페닐렌과 나프틸렌고리로 구성된 전 방향족 중합체를 합성하였다. 그리고 합성된 PHA가 열적 고리화 반응에 의해 PBO로 전환된다는 것을 확인하고자 하였고, 이때 PHA와 PBO의 각각 특성을 조사하고자 한다. 중합 전구체들의 합성확인은 FT-IR과 ^{1}H-NMR을 이용하였으며, 중합 전구체들의 열적 고리화 반응은 FT-IR, DSC, TGA를 이용하여 확인하였다. 그리고 중합체들의 flammability는 Lyon과 Walters에 의해서 개발된 Pyrilysis Combustion Calorimeter(PCFC)를 이용하였으며, 중합체의 모폴로지는 XRD를 사용하여 확인하였다.

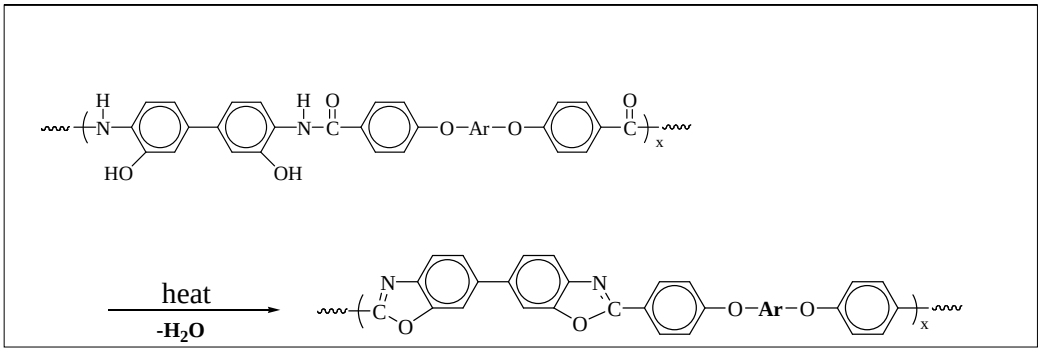


Fig. 3. Preparation of PBO.

제 Ⅱ 장 실 험

Ⅱ. 1. 시 약 및 기 기

Ⅱ. 1. 1. 시 약

Phenyl hydroquinone과 chloro hydroquinone는 Aldrich사 제품을 승화정제하여 사용하였으며, catechol, resorcinol, 2,3-dihydroxynaphthalene과 2,7-dihydroxynaphthalene는 Aldrich사 제품을 정제없이 그대로 사용하였다. 또 3,3'-dihydroxybenzidine과 *p*-fluorobenzonitrile는 TCI사 제품을 정제없이 그대로 사용하였다. 그리고 N,N'-dimethylformamide(DMF), N,N'-dimethylacetamide(DMAc)는 건조된 MgSO4를 넣고 24시간 동안 교반시킨 후 감압 증류하여 사영하였으며, toluene은 sodium를 넣고 2시간 동안 환류 시킨 후 증류하였고, thionyl chloride는 triphenyl phosphite와 2시간 동안 환류시킨 후 증류하여 사용하였다.

Ⅱ. 1. 2. 기 기

본 연구의 실험과 특성조사를 위해 사용된 기기는 다음과 같다.

FT-IR spectrometer : JEOL JNM-LA300

FT-NMR spectrometer : Shidmazu 8610PC

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

TGA (Thermogravimetric Analzer) : TA Co. TGA 2050

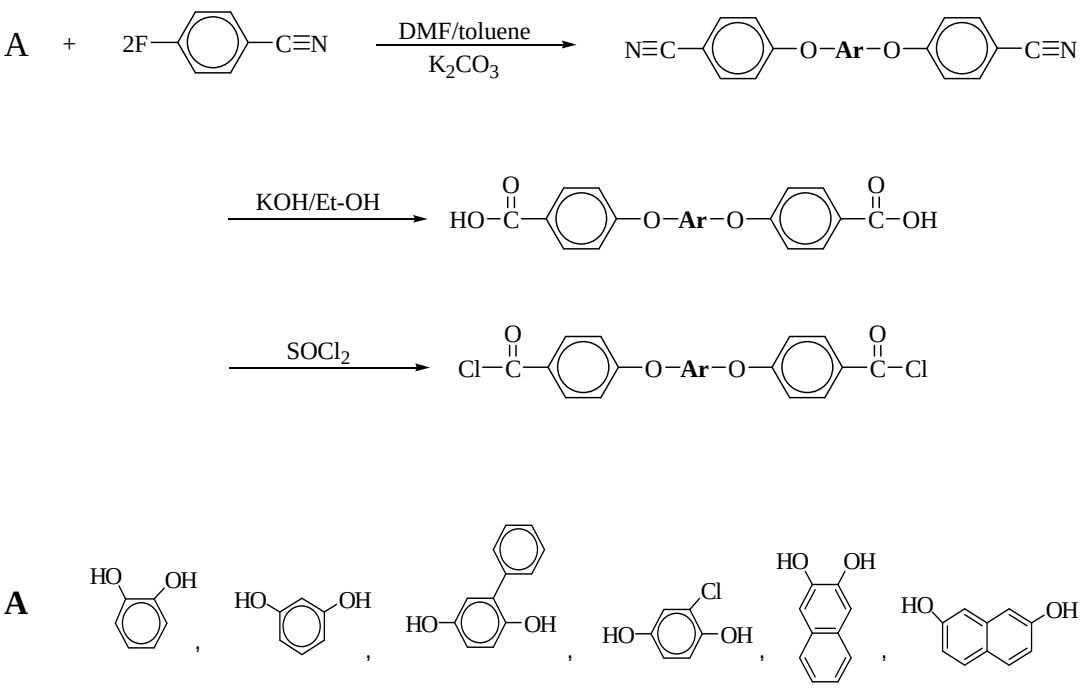
X-ray Diffractometer : PANalytical Co.(X´ Pert Pro)

PCFC (Pyrolysis Combustion Flow Calorimeter) : Lyon & Walters

Ⅱ. 2. 단위체의 합성

본 연구에서 사용한 단위체들의 합성은 Hsiao[37] 등의 합성 방법을 수정하여 사용하였고, 합성 경로는 Scheme. 1과 같다. 대표적으로 4,4′-(2,3-naphthalenedioxy)-dibenzoic acid chloride의 합성을 소개하였다.

Scheme 1.



Ⅱ. 2. 1. 4,4′-(2,3-naphthalenedioxy)dibenzonitrile의 합성

4,4′-(2,3-naphthalenedioxy)dibenzonitrile의 합성방법은 다음과 같다. DMF/toluene =1/1(v/v)의 용매 44.2 ml에 2,3-Dihydroxynaphthalene 6 g(0.037 mol)을 용해시키고, 이 용액에 K_2CO_3 10.04 g(0.074 mol)을 첨가하고, 140 ℃에서 Dean-Stark trap을 이용하여 toluene을 제거한 다음 *p*-fluorobenzonitrile 9.07 g(0.074 mol)을 첨가하여 150℃에서 18시간동안 환류시켰다. 반응 종결 후 반응물을 300 ml의 찬물에 떨어뜨려 갈색의 침전물을 얻은 후, 침전물을 물로 수회 세척하여 미반응물을 제거하였으며, 이렇게 얻어진 생성물은 80 ℃ 진공건조기에서 12시간 건조시킨 후 메탄올로 재결정하였다. 합성한 화합물의 확인은 FT-IR과 1H-NMR spectrum으로 확인하였으며, 이들을 각각 Fig. 4와 Fig. 5에 나타내었다. 그리고 화합물은 10.58 g으로 78%의 수득률을 얻었고, 녹는점은 125~126 ℃이었다.

FT-IR spectrum (KBr) : 2228 cm^{-1}(C≡N, streching)
1450~1600 cm^{-1}(aromatic C=C)
1220~1260 cm^{-1}(C-O-C, streching)

^{1}H-NMR spetrum ($CDCl_3$):
δ 6.86~6.91 ppm(d, H_a, 4H)
δ 7.525~7555 ppm(t, H_e, 2H)
δ 7.555~7.60 ppm(d, H_b, 4H)
δ 7.645 ppm(s, H_c, 2H)
δ 7.80~7.85 ppm(t, H_d, 2H)

Ⅱ. 2. 2. 4,4′-(2,3-naphthalenedioxy)dibenzoic acid의 합성

KOH 5.27 g(0.09 mol)을 에탄올/물=1/1(v/v)의 용매 33.4 ml에 녹인 후 4,4′-(2,3-naphthalenedioxy)dibenzonitrile 2 g(0.005 mol)을 첨가하여 용해시킨 후, 80 ℃에서 20시간동안 환류시켰다. 이 반응 혼합물을 여과하여 여액을 취한 후, HCl/물=1/1(v/v) 용액을 넣어 산성화시켜 침전물을 얻었다. 얻어진 침전물을 물로 수회 세척한 후 80 ℃ 진공건조기에서 12시간 건조시켰다. 합성한 화합물의 확인은 FT-IR과 ^{1}H-NMR spectrum으로 확인하였으며, 이들을 각각 Fig. 6과 Fig. 7에 나타내었다. 그리고 화합물은 2.039 g으로 89.5%의 수득률을 얻었고, 녹는점은 275~276 ℃이었다.

FT-IR spectrum (KBr) : 2450~3150 cm^{-1}(O-H, streching)
1700 cm^{-1}(C=O, streching)
1420~1610 cm^{-1}(aromatic C=C)
1220~1265 cm^{-1}(C-O-C, streching)

^{1}H-NMR spetrum (DMSO-d_6) :
δ 6.9686~7.0147 ppm(d, H_b, 4H)
δ 7.498~7.54 ppm(t, H_e, 2H)
δ 7.80~7.82 ppm(s, H_c, 2H)
δ 7.86~7.91 ppm(d, H_a, 4H)
δ 7.91~7.95 ppm(t, H_d, 2H)
δ 12.6~13.00 ppm(s, H_f, 2H)

Ⅱ. 2. 3. 4,4′-(2,3-naphthalenedioxy)dibenzoic acid chloride의 합성

4,4′-(2,3-naphthalenedioxy)dibenzoic acid 1.0310 g(0.0025 mol)을 $SOCl_2$ 6.4 ml에 2시간 30분 동안 환류시킨 후 감압증류하여 과량의 $SOCl_2$를 제거하였으며, 수득률 86.5%의 최종생성물을 얻었다.

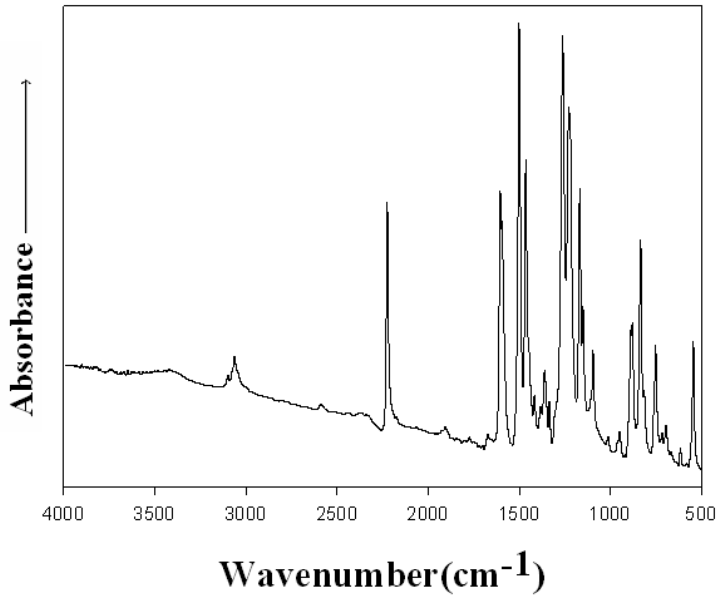


Fig. 4. FT-IR spectrum of 4,4′-(2,3-naphthalenedioxy)dibenzonitrile(KBr).

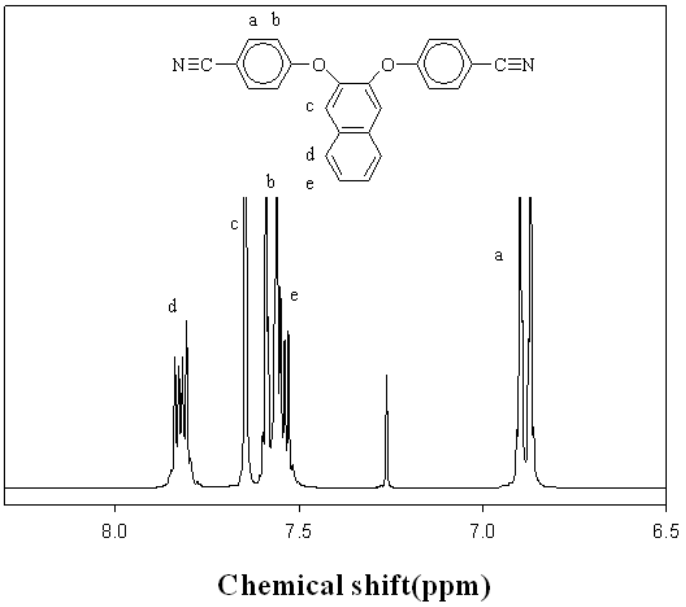


Fig. 5. ^{1}H-NMR spectrum of 4,4′-(2,3-naphthalenedioxy)dibenzonitrile($CDCl_3$).

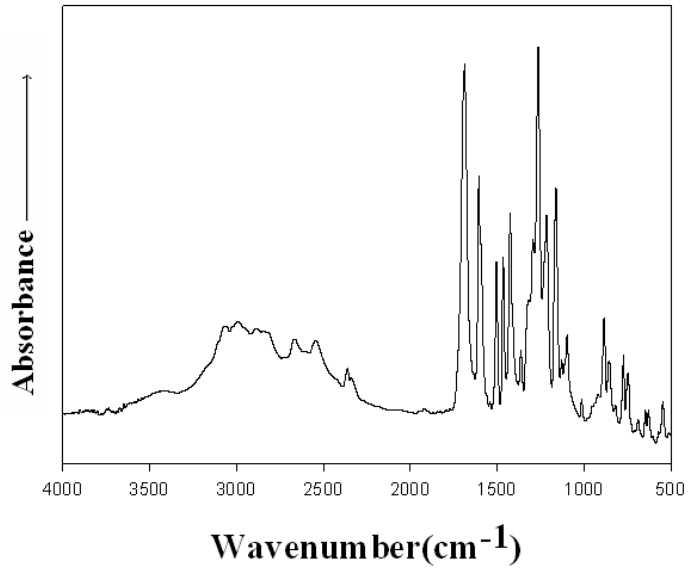


Fig. 6. FT-IR spectrum of 4,4´-(2,3-naphthalenedioxy)dibenzoic acid(KBr).

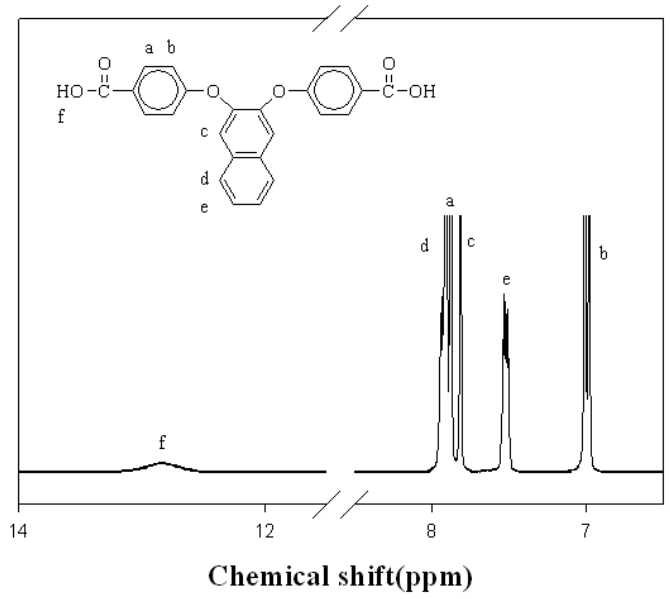


Fig. 7. ^{1}H-NMR spectrum of 4,4´-(2,3-naphthalenedioxy)dibenzoic acid(DMSO-d_6).

Ⅲ. 3. 중합체의 합성

본 연구에서 사용한 PBO 전구체인 polyhydroxyamides(PHAs)의 합성경로는 Scheme. 2와 같고, 저온 중축합 경로를 이용하여 합성하였다. 합성경로는 아르곤 분위기 하에서 3,3′-dihydroxybenzidine 0.54 g(0.0025 mol)에 DMAc 3 ml를 녹인 후, $CaCl_2$ 0.45 g(0.004 mol)을 가하고, ice bath 하에서 4,4′-(2,3-naphthalenedioxy)dibenzoic acid chloride 1.1928 g(0.0027 mol)을 첨가 한 후 8시간 동안 반응시킨 다음, 상온에서 48시간 반응시켰다. 반응종결 후 생성물을 메탄올에 서서히 떨어뜨려 침전물을 얻었고, 이 침전물을 메탄올로 수회 세척 한 후 60 ℃ 진공건조기에서 건조시켰다. 합성한 중합 전구체들은 FT-IR과 ^{1}H-NMR spectrum으로 확인하였으며 중합 전구체의 수득률은 51%이었다. 그리고 .이들의 Fig. 8과 Fig. 9에 나타내었다.

편의상 이하에서는 cstechol을 도입한 중합체를 PHA 1, resorcinol을 도입한 중합체를 PHA 2라 하였고, phenyl hydroquinone을 도입한 중합체를 PHA 3, chloro hydroquinone을 도입한 중합체를 PHA 4라 하였다. 그리고 2,3-dihydroxynaphthalene을 도입한 중합체를 PHA 5, 2,7-dihydroxynaphthalene을 도입한 중합체를 PHA 6이라 하였다. 열적 고리화 반응 후의 PHA 1이 전환된 PBO를 PBO 1로 하였고, 각각 PHA 2~6의 PBO를 PBO 2~6이라 하였다.

FT-IR spectrum (KBr) : 3000~3500 cm^{-1}(O-H, -NH streching)

1660 cm^{-1}(C=O, streching)

1420~1610 cm^{-1}(aromatic C=C)

1220~1265 cm^{-1}(C-O-C, streching)

^{1}H-NMR spetrum (DMSO-d_6) :

δ 7.03~7.085 ppm(s, H_h, 1H)

δ 7.085~7.10 ppm(s, H_g, 1H)

δ 7.10~7.14 ppm(d, H_b, 4H)

δ 7.49~7.54 ppm(t, H_e, 2H)

δ 7.70~7.75 ppm(d, H_f, 1H)

δ 7.77~7.83 ppm(s, H_c, 2H)

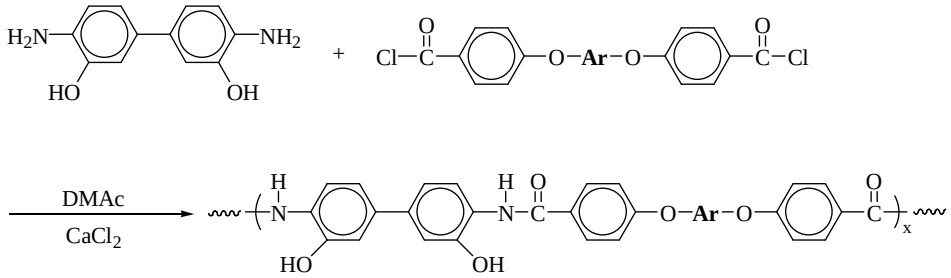
δ 7.89~7.96 ppm(t, H_d, 2H)

δ 7.97~8.02 ppm(d, H_a, 4H)

δ 9.50~9.55 ppm(s, H_j, 2H)

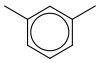
δ 9.91~9.94 ppm(s, H_i, 2H)

Scheme 2.

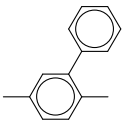


Ar

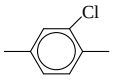
PHA 1



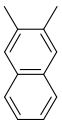
PHA 2



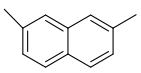
PHA 3



PHA 4



PHA 5



PHA 6

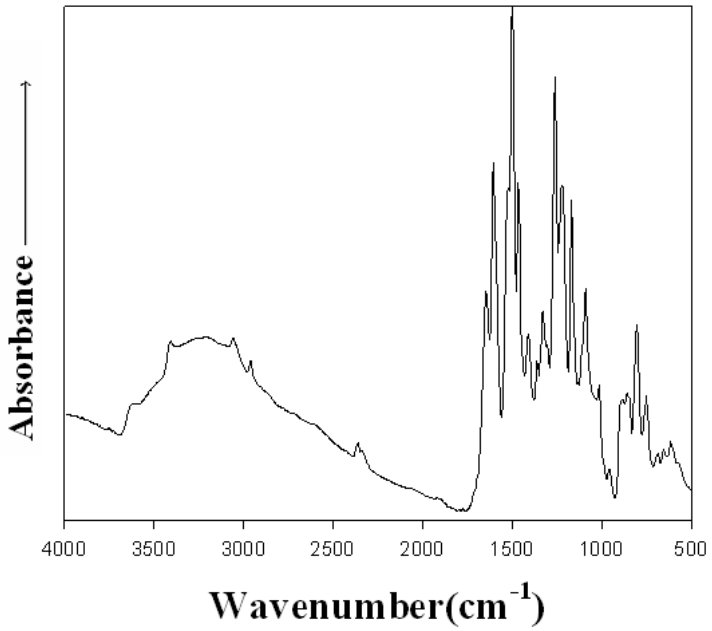


Fig. 8. FT-IR spectrum of the PHA 5(KBr).

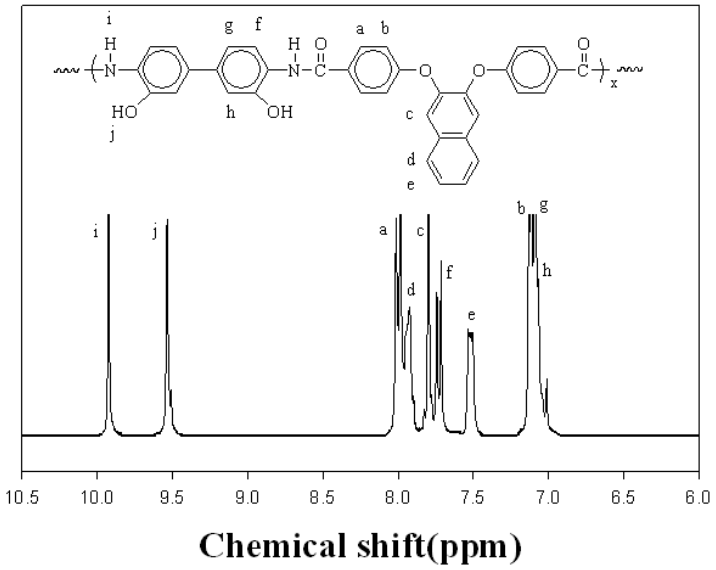


Fig. 9. ^{1}H-NMR spectrum of the PHA 5(DMSO-d_6).

Ⅱ. 4. 중합체들의 특성조사

본 연구에서 합성된 중합체들의 합성여부는 Shidmazu사(Shidmazu 8601PC)의 FT-IR과 JEOL사(JEOL JNM-LA300)의 ^{1}H-NMR을 이용하여 확인하였다. 중합체들에 대한 고유점도는 Ubbelohode 점도계를 사용하여 35 ℃의 항온조에서 측정하였으며, 이때 용액의 농도는 DMAc 용액에서 0.1 g/dL로 하였다. 중합체들의 열적 고리화 반응에 따른 중량감소 및 char의 생성량을 조사하기 위해 TA사의 TGA(TGA 2050)를 사용하였고 질소 분위기하에서 승온속도는 10 ℃/min으로 50～900 ℃까지 실험을 하였다.

각 중합체들의 열적 고리화 반응으로 인해 나타나는 열곡선들을 관찰하기 위하여 TA사의 DSC(DSC 2010)를 이용하여 질소 분위기하에서 승온속도는 10 ℃/min으로 하여 30～450 ℃까지 실험을 하였고, 이에 따른 열적 고리화 반응의 구조확인은 FT-IR (Shimadzu 8601PC)을 이용하여 확인하였다. 또한, 중합체들의 결정화도를 관찰하기 위해 PANalytical사의 x-선 회절분석기(X´ Pert Pro)를 이용하여 35 KV, 20 mA로 Ni-filtered CuK radiation을 이용하였으며 2 ~ 60 °(2 Θ)까지 scan 하였다.

중합체들의 flammability는 mg 단위의 샘플에 대한 flammability 시험에 적합한 Lyon과 Walters에 의해서 개발된 Pyrolysis Combustion Flow Calorimeter(PCFC)를 이용하였다.[45,46] 알루미나 pan에 담긴 약 3 mg의 시료를 pyrolyzer에 장착시킨 뒤 질소 분위기하에서 1 ℃/s의 속도로 100 ℃에서부터 900 ℃까지 가열하여 열분해시키고, 질소와 산소 혼합가스가 존재하는 900 ℃의 연소기에 보내져 완전 연소시킨다. 이때 소모된 산소의 양이 O_2 분석기에 의해서 측정되고 이를 근거해서 heat release rate(HRR)가 측정되었다.

제 Ⅲ 장 결과 및 고찰

Ⅲ. 1. 중합체의 일반적 성질

본 연구에서 합성된 중합체들의 합성확인을 위하여 FT-IR spectra와 ^{1}H-NMR spectra을 사용하였다. 분자량이 548.6인 PHA 5의 경우 중합 전구체들의 FT-IR 스펙트럼을 Fig. 8에 나타내었는데, 특성 밴드인 2450~3150 cm^{-1}에서 -OH, -NH 밴드, 1700 cm^{-1}에서 C=O 밴드, 1420~1610 cm^{-1}에서 방향족 C=C 밴드, 1220~1265 cm^{-1}에서 C-O-C 밴드를 확인함으로써 중합체가 합성되었음을 알 수 있었다. 그리고 Fig. 9에 PHA 5의 ^{1}H-NMR spectra를 나타내었는데. 7.03~7.085 ppm, 7.085~7.10 ppm, 7.70~7.75 ppm에서 dihydroxybiphenylene의 proton들의 chemical shift을 확인할 수 있었고, dibenzoyl 단위의 proton들의 chemical shift는 7.10~7.14, 7.97~8.02 ppm이고, 2,3-dihydroxynaphthalene 단위의 proton들의 chemical shift 7.49~7.54, 7.77~7.83, 7.89~7.96 ppm이며, -OH의 chemical shift는 9.50~9.55 ppm, -NH-의 chemical shift는 9.91~9.94 ppm에서 각각 확인할 수 있었다. 그리고 각각의 chemical shift의 면적비는 이론치와 잘 일치함으로써 중합 전구체가 합성되었음을 확인할 수 있었다.

Table 4는 합성된 중합체들의 고유점도에 대하여 나타내었고, PHA 4를 제외한 이들의 고유점도는 0.5~1.1의 값을 가졌다. PHA 4는 어떠한 용매에도 녹지 않아 고유점도를 측정하지 못하였다.

Table 4. Inherent viscosity of PHAs

PHAs	η_{inh} [a]
PHA 1	1.10
PHA 2	0.5
PHA 3	1.08
PHA 4	—
PHA 5	0.87
PHA 6	0.6

[a] Inherent viscosity was measured at a concentration of 0.1g/dL in DMAc at 35℃.

Table 5에 합성된 전구체들의 용매특성을 나타내었다. 먼저, 전[39] 등은 poly(o-hydroxyamide)(PHA)를 합성하여 그 용매특성을 조사한 결과 LiCl이 첨가된 DMAc와 NMP에는 잘 용해되었으나, DMF와 DMSO에는 LiCl이 첨가되어도 부분적으로 용해되는 용해도를 보여줬음을 보고하였다. 또한 Hsiao[37] 등은 본연구와 유사한 polyamide를 합성하여 그 용매 특성을 조사한 결과 DMAc, NMP, DMF와 DMSO에 용해되었으나, 그 중 몇몇 중합체들은 LiCl를 첨가하여도 부분적으로 용해되거나 전혀 용해되지 않음을 보여주었다. 그러나 본 연구에서 ether 연결고리를 도입한 중합 전구체의 용매특성을 살펴보면, PHA 4를 제외한 나머지 PHA들은 용해도가 향상되어 LiCl를 넣지 않은 DMAc 또는 NMP, DMSO, DMF 등의 aprotic 용매에 잘 용해되었다. 많은 연구자들이 벌키한 팬던트 그룹 또는 internal rotation의 낮은 에너지를 갖는 ether 연결고리들을 중합체에 도입하는 것은 free volume을 얻음으로써 사슬들의 패킹 효율을 감소시킨다던가 아니면 고분자 사슬들간의 수소결합을 약화시켜 가공성을 향상시키거나 용해도를 증진시키기 위해서이다.[37,40] 그리고 열적 고리화 반응을 일으킨 PBO의 용매특성은 PBO들의 고리화 반응 후 유기용매에 전혀 용해되지 않을 뿐만 아니라 황산에도 용해되지 않음을 보였다. 이러한 결과는 ether 그룹들이 열적 고리화 반응 후에는 용해도 향상에 전혀 도움을 주지 않음을 보여주는 것이다.

Table 5. Solubility of the PHAs and PBOs

Polymer code	Solvents								
	DMAc	DMF	DMSO	NMP	Pyridine	$CHCl_3$	THF	TFA	H_2SO_4
PHA 1	○	○	○	○	○(L)	×	△	×	○
PHA 2	○	○	○	○	○(L)	×	△	×	○
PHA 3	○	○	○	○	○	×	△	×	○
PHA 4	×	×	×	×	×	×	×	×	×
PHA 5	○	○	○	○	○	×	△	×	○
PHA 6	○	○	○	○	△	×	△	×	○
PBO 1	×	×	×	×	×	×	×	×	×
PBO 2	×	×	×	×	×	×	×	×	×
PBO 3	×	×	×	×	×	×	×	×	×
PBO 4	×	×	×	×	×	×	×	×	×
PBO 5	×	×	×	×	×	×	×	×	×
PBO 6	×	×	×	×	×	×	×	×	×

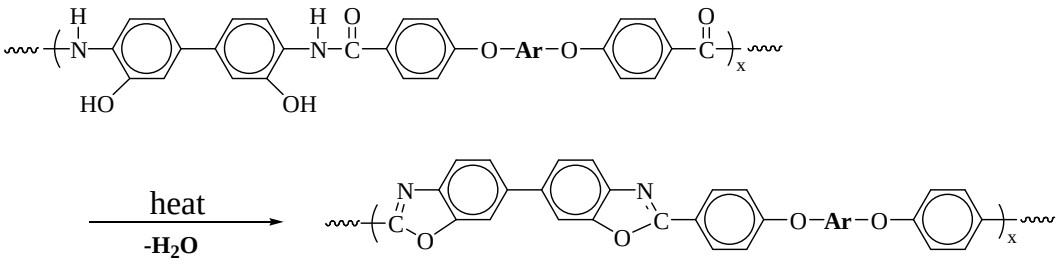
○ : soluble, ○(L) : soluble with LiCl, △ : partially soluble, × : insoluble

DMAc : N,N-dimethylacetamide, DMF : N,N-dimethylformamide, DMSO : dimethylsulfoxide, NMP : N-methyl-2-pyrrolidone, TFH : tetrahydrofurane, TFA : trifluoroacetic acid

Ⅲ. 2. 중합체의 열적 성질

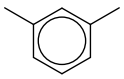
본 연구에서 합성된 중합체들의 열적 고리화 반응에 의해 PBO로 전환되는 경로는 Scheme. 3과 같다.

Scheme. 3

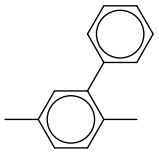


Ar

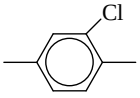
PBO 1



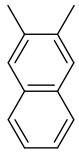
PBO 2



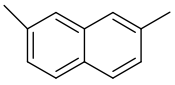
PBO 3



PBO 4



PBO 5



PBO 6

Fig. 10은 PHA 4의 열적 고리화 반응 전과 후의 FT-IR spectra로서, 고리화 반응 전에서는 중합체들의 특성 밴드인 3000~3500 cm^{-1}(O-H, N-H)와 1660 cm^{-1}(C=O)에서 피크를 보였으나, 고리화 반응 후의 밴드들이 거의 사라짐을 확인할 수 있었고, PBO의 특성 밴드인 1721 cm^{-1}(C=N)를 확인함으로서. PHA가 열적 고리화 반응 후 PBO로 거의 전환되었다는 것을 확인할 수 있었다.

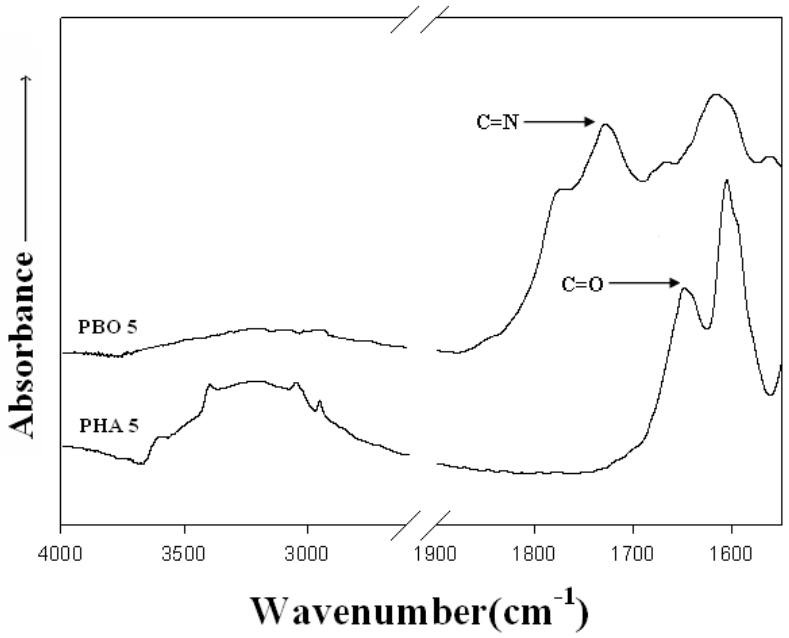


Fig. 10. FT-IR spectra of PHA 5 and PBO 5.

Fig. 11에 PHA 2의 1차 및 2차 열곡선을 나타내었는데, 1차 곡선에서는 277 ℃~297 ℃ 부근에서 큰 흡열 피크를 볼 수 있으며, 흡열 피크는 열적 고리화 현상에 의해 나타나는 피크로서 고리화 반응이 일어난 2차 열곡선에서는 사라짐을 알 수 있었다. 이로써 PHA가 완전히 열적 고리화 반응으로 인해 PBO로 전환되었다는 것을 확인할 수 있었다.[36] 2차 열곡선에서 200 ℃의 PBO T_g를 볼 수 있는데, 이는 ether 연결고리의 밀접한 접근으로부터의 쌍극자 효과, 펜던트 그룹의 체인 유연성과 입체 장애 등 때문에 T_g를 보여준다고 생각한다.[37,41] 모든 다른 PHA들은 비슷한 열곡선을 나타내었고, PHA 4를 제외한 모든 PHA들에서도 2차 열곡선에서 각각의 200~246 ℃의 T_g들을 Table 6에서 확인 할 수 있다.

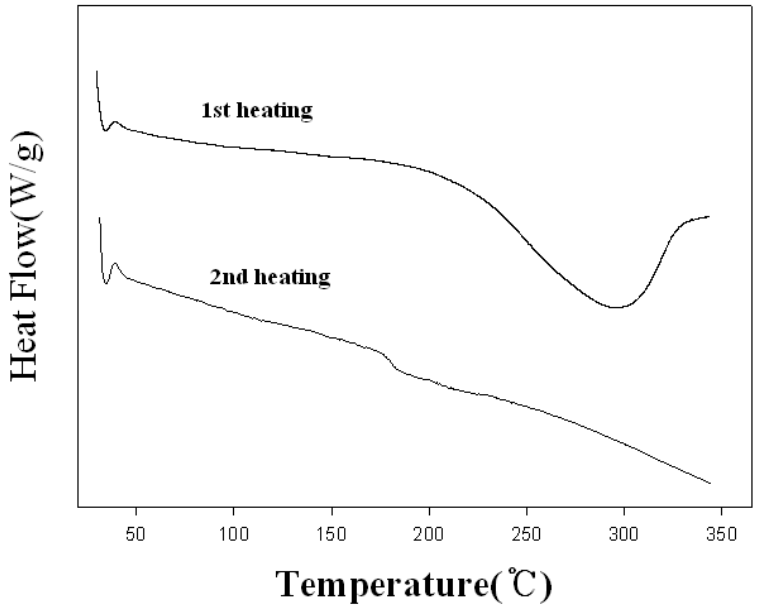


Fig. 11. DSC thermograms of PHA 2 at a heating rate of 10℃/min (in N_2).

Fig. 12와 Table 6에 각 중합 전구체들의 DSC 열곡선과 결과들을 나타내었는데, 모든 PHA들은 고리화 반응에 해당하는 각각의 흡열 피크를 확인할 수 있었다. 중합 전구체들이 열에 의해서 oxazole 고리의 형성으로 물 손실에 의해서 기인된 DSC 열곡선 상에서의 흡열피크들을 보여 주었는데, 꼭지점에 해당되는 T_p(℃)를 보면 대략 277~297 ℃의 영역을 보여주었다. 폴리벤족사졸의 전구체가 폴리이미드의 전구체인 poly(amic acid)의 고리화 반응온도 180 ℃보다 100 ℃이상의 높은 온도를 보여 주었는데, 이는 imide 고리보다 oxazole 고리가 더 견고한 구조를 가지기 때문이라고 생각된다.[35] PHA 2, 3, 6의 흡열피크온도가 각각 294 ℃, 278 ℃, 297 ℃이며, PHA 3의 경우, 주사슬에 phenyl 그룹이 포함되어 있어 입체 장애에 의하여 다른 중합 전구체보다 유연성 증대로 흡열피크온도가 다른 중합 전구체들에 비해 낮음을 확인할 수 있었다. 그리고 naphthalene 고리를 갖는 PHA 6이 더 높은 열안정성 때문에 PHA 2보다 흡열피크온도가 더 높음을 보여주었다. DSC 흡열 피크에서 얻어진 엔탈피 변화의 값들은 대략 149~207 J/g으로서 중합 전구체들의 구조와 관련하여 다양한 값들을 보여주었다. Table 6에서 PHA 1, 2와 PHA 5, 6의 흡열피크면적(△H)을 비교해 보면 PHA 1과 2의 흡열 면적이 더 크다는 것을 확인 할 수 있는데, 이들의 고리화 반응으로 제거된 수분량을 계산해 보면 PHA 1, 2는 7.2%이고, PHA 5, 6은 6.5%로 분자량이 커짐에 따라 수분량이 상대적으로 감소됨을 알 수 있었다. 따라서 이들의 양과 비례해서 흡열면적의 크기가 상대적으로 차이를 보이는 것으로 생각된다.[42]

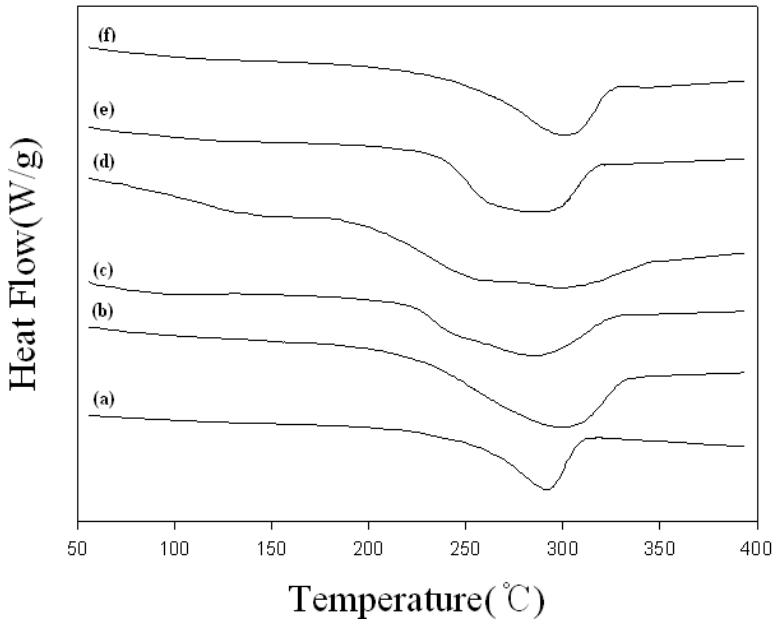


Fig. 12. DSC thermograms of PHAs (a) PHA 1, (b) PHA 2, (c) PHA 3, (d) PHA 4, (e) PHA 5, (f) PHA 6.

Table 6. Thermal properties of the PHAs and PBOs

PHAs						PBOs				
code	T_p[a] (℃)	△H (J/g)	$T10_{\%}$[b] (℃)	T_d^{max}[c] (℃)	Residue at 900℃(%)	code	T_g[d] (℃)	$T10_{\%}$[c] (℃)	T_d^{max}[d] (℃)	Residue at 900℃(%)
PHA 1	291	204	502	680	40	PBO 1	235	591	697	46
PHA 2	294	207	509	599	48	PBO 2	200	593	600	57
PHA 3	278	157	549	583	55	PBO 3	223	588	596	64
PHA 4	293	159	376	683	46	PBO 4	-	623	695	54
PHA 5	277	149	529	688	49	PBO 5	246	590	692	56
PHA 6	297	167	531	591	53	PBO 6	240	601	597	61

[a]Endothermic peak temperature in DSC thermograms.

[b]10% weight loss tempereature in TGA thermograms.

[c]maximum loss tempereature in DTG thermorgams.

[d]Temperature at the middle point of baseline shift on the second DSC heating trace.

Fig. 13과 Table 6에 각 PHA의 TGA 열곡선과 결과들을 나타내었다. 모든 PHA는 TGA 열곡선에서 두 단계의 분해단계를 나타내었는데, 첫 번째 분해단계는 고리화 반응에 의한 물손실의 단계이고, 두 번째 단계는 펜던트 그룹과 주사슬의 분해에 의한 것이라고 생각된다.[42] PHA 3의 경우 첫 번째 분해단계에서는 약 5.8%의 무게 손실을 보여주었는데, 이는 고리화 반응에 의해 6%(이론값)와 거의 일치함을 보였다. 대략 400 ~ 600 ℃에서의 두 번째 단계에서는 펜던트 그룹인 phenyl 그룹의 분해와 함께 주사슬 분해에 의한 것으로 생각된다. 그리고 900 ℃의 char 수득률은 55%로 높은 수득률을 보였는데, char는 열 전이를 막는 방벽역할을 함으로서 고분자 재료들의 가연성을 크게 줄이는 역할을 한다.[43] 따라서 고난연성 고분자일수록 char 생성량이 높다. 예를 들어 상업용 polyetheylene 과 polystylene의 경우 900 ℃에서의 char 수득률은 0%에 가깝지만 내열성 고분자로 널리 알려진 poly(ether ether ketone)과 polyimide는 각각 46%와 50%를 보여,[43] 이들 중합체들의 char 수득률이 상당히 높은 값을 보임을 알 수 있었다. 그리고 다른 나머지 PHA들의 TGA 열곡선을 보면 PHA 3과 마찬가지로 비슷한 양상을 보여 주었다. 중합체들 중 PHA 1, 2와 PHA 5, 6들의 char 수득율을 비교해보면, PHA 5, 6의 char 수득율이 더 높은 값을 가지는데, 이러한 이유는 naphthalene의 견고성 때문이라고 생각된다. 또한, chlorine을 지닌 PHA 4의 TGA 열곡선을 보면, 첫 번째 분해 단계(약 250 ℃)에서 다른 PHA들과 비교해 보면 열 안정성이 감소함을 보여주는데, 이는 할로겐화 PHA들은 주사슬이 분해되기 전에 높은 온도에서 할로겐 그룹들이 페닐 고리로부터 쉽게 제거되기 때문이다.[38]

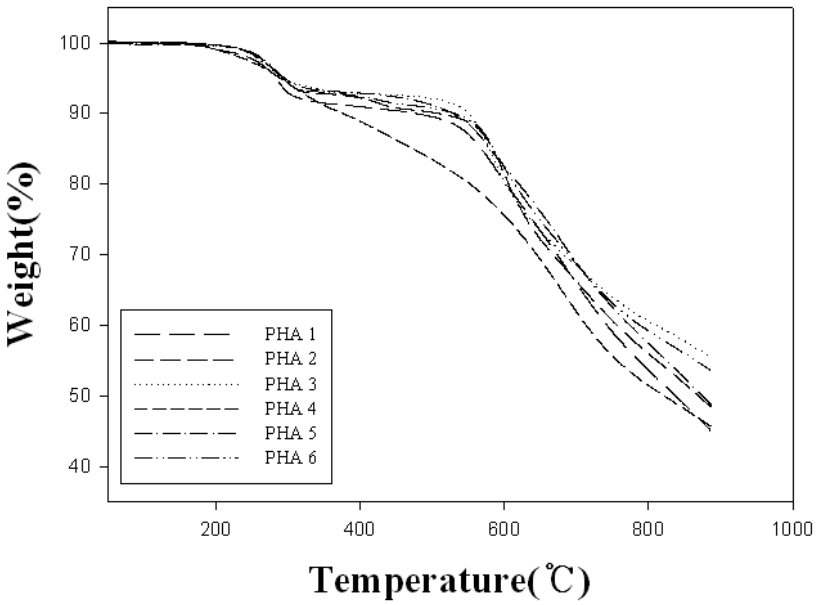


Fig. 13. TGA thermograms of PHAs at a heating rate of 10℃/min.

Fig. 14는 질소와 공기 중에서 시험한 PHA 3의 TGA 열곡선들을 나타내었다. PHA 3에 대한 질소와 공기 중의 TGA 열곡선을 비교해 보면, 450 ℃까지는 거의 같은 열 안정성을 보여 주다가 500 ℃ 이후에서부터는 크게 다른 분해 양상을 보여 주었다. 공기 중에서 측정한 열곡선은 질소 분위기 하에서 측정한 열곡선과는 다르게 두 번째 분해단계(약 500 ℃)에서부터 급격한 분해 반응을 보이고, 600 ℃ 이후에서는 거의 0%에 가까운 char 수득률을 보여주고 있다. 이 결과들로부터 산소는 중합체들의 초기 열 안정성에는 큰 영향을 미치지 않았으나, 약 500 ℃이상의 높은 온도에서는 공기 분위기 하에서 char를 거의 0%에 가까운 수치로 쉽게 산화가 일어남을 알 수 있었고, 그 밖의 나머지 PHA들도 이와 같은 비슷한 양상을 보여주고 있다. Zhang 등[43]도 질소와 공기 중에서의 방향족 중합체에 대한 TGA 분석에서 산소는 초기 열 안정성에 대해서는 영향을 미치지 않고 고온에서 char를 쉽게 산화시킴을 보고하였다.

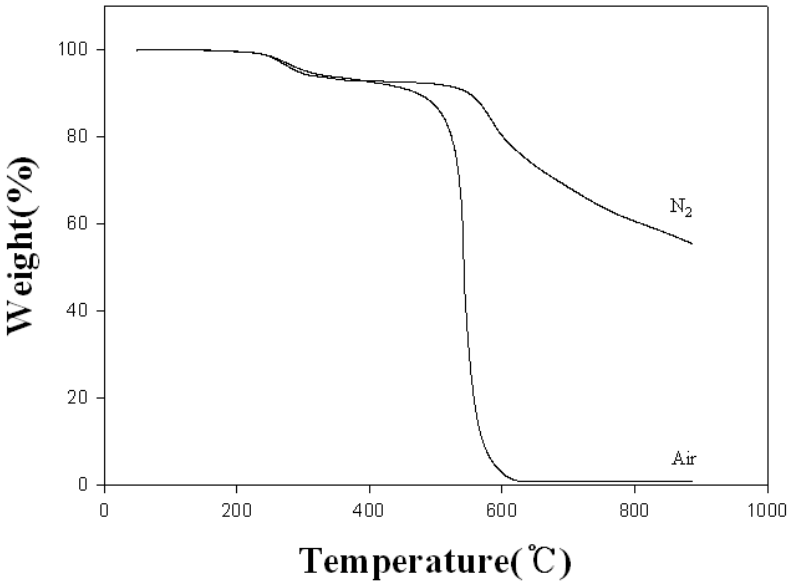


Fig. 14. Thermal decomposition of PHA 3 in air or N_2 atmosphere.

Fig. 15에 PHA 6과 PBO 6의 TGA 열곡선들을 나타내었다. 앞에서도 언급한 바와 같이 PHA 6의 250~350 ℃에서 무게손실은 열적 고리화 반응에 의한 것이고, Table 6의 흡열피크온도의 결과와 일치함을 확인하였다. 또한 500 ℃ 이후의 두 번째 분해단계는 주사슬이 분해되는 것이라고 생각된다. PBO 6은 열적 고리화 반응에 의해 PHA가 PBO로 전환된 이후이므로 특별한 무게 손실을 보여주지 않고, 오직 500 ℃ 이후의 분해단계만을 보여주었고, 모든 PBO들은 PBO 6과 같은 경향성을 보여주었다.

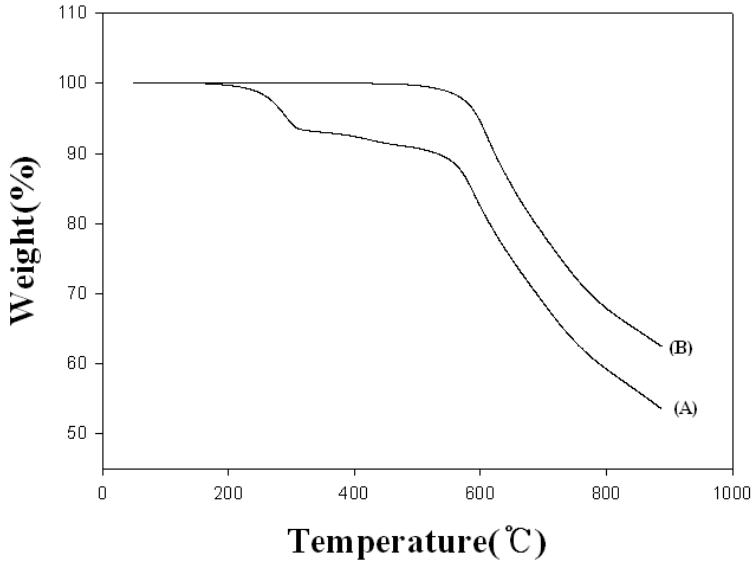


Fig. 15. TGA thermograms of PHA 6 (A) and PBO 6 (B) at a heating rate of 10℃/min (in N_2).

중합 전구체들의 결정화도를 조사하기 위해 X-ray 회절분석기를 이용하여 2 °/min으로 2Θ는 2~60 °까지 측정하였다. Fig. 16에 각 PHA들의 XRD 회절곡선을 나타내었는데, PHA 2와 PHA 5에서 약간의 결정성을 보이고, 나머지 PHA들은 어떠한 결정성의 회절피크를 보이지 않고, 비결정질의 X-ray 회절 패턴을 보여주고 있다.[44)]

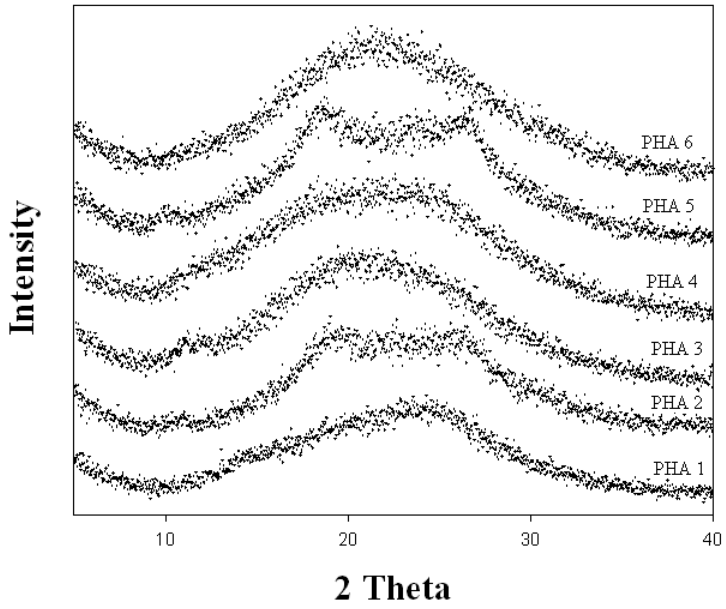


Fig. 16. XRD patterns of the PHAs.

Ⅲ. 3. 중합체의 Flammability

중합체들의 flammability를 조사하기 위해 Lyon과 Walters에 의해서 개발된 PCFC(Pyrolysis Combustion Flow Calorimeter)를 이용하여 측정하였다.[45,46] PCFC는 소량 합성된 시료들에 아주 적합한 flammability 시험기자재로써 수 mg 단위의 샘플 양으로 측정가능하며, 여기에서 얻어진 HRR(W/g)값들은 측정된 산소 소모량으로부터 계산되었다. 고분자 재료의 flammability를 평가하는데 중요한 인자인 heat release capacty (HR capacity, J/gK)는 최대 HRR(W/g)를 가열속도로 나누어서 계산된 것이며, total heat release (total HR, KJ/g)는 HRR 대 시간을 직접 적분하여 얻은 단위 질량당 연소 가스들의 전체 연소열을 의미한다. char 수득률과 60wt% 중량손실 온도는 TGA 결과에서 얻었다.

Table 7에 PCFC로부터 얻은 각 중합체들의 결과들과 현재 상용화되고 있는 고분자 재료들의 인용한 결과들을 보여주고 있다. 결과에 의하면 중합체들의 HR capacity는 8.4~83 J/gK의 값을 가지며, PHA 4의 경우, HR capacity는 8.4 J/gK로 중합 전구체들 중 가장 낮은 flammability를 보여주고 있다. 전 등[39] 은 할로겐화합물이 char 형성에 도움을 주는데 이는 탄소가 산화되어 일산화탄소 및 이산화탄소가 생성되는 것을 방지하며 이로 인하여 afterglow가 감소하므로, 할로겐계 난연제를 첨가한 방염재를 사용하고 있다고 보고하였다.[39] HR capacity 값이 83 J/gK으로 가장 높은 값을 보여준 PHA 3은 주사슬에 phenyl 고리를 가져서 이와 같은 결과가 나타남을 보여주었다. 그리고 PHA 2와 PHA 6을 비교하면, PHA 6의 HR capacity의 값이 더 낮음을 알 수 있는데, 이는 방향족성의 증가에 의한 것이라고 생각한다. 그리고 PHA 4를 제외한 중합 전구체들의 HR capacity은 51~83 J/gK으로 가연성을 증대시키는 역할을 하고 있음을 보여주고 있다. Total HR에서도 2.4~5.5 kJlg의 범위를 보였으며, PHA 4가 낮은 flammability를 보여주고 있다. 중합체들의 값을 Table 7에 인용된 상업용 고분자 재료들과 비교해보면, PHA 4를 제외한 모든 중합체들이 PE보다는 HR capacity가 거의 1/24 수준을 보였고, 고내열성 고분자인 Kevlar나 PEEK 수준의 값들에는 절반 이상 낮은 값을 보여 본질적으로 낮은 PHA의 flammability를 보여주었다.[43] Fig. 17은 중합 전구체들에 대한 HRR대 시간을 plot해 놓은 것으로서, PHA 4가 가장 많은 시간(495 s)을 필요로 하였음을 보였고, 그 밖의 다른 PHA들은 220 s을 필요로 하였음을 알 수 있었다.

Table 7. Flammability of the polymer precursors

Polymers	HR capacity(J/gK)	Total HR(KJ/g)
PHA 1	52	3.8
PHA 2	68	4.7
PHA 3	83	5.5
PHA 4	8.4	2.4
PHA 5	51	4.3
PHA 6	65	4.5
PE[a]	1558	40.0
PC[a]	382	19.0
KEVLAR[a]	292	15.0
PEEK[a]	163	13.0
PI[a]	29	9.0

[a]The values of literature[43)]

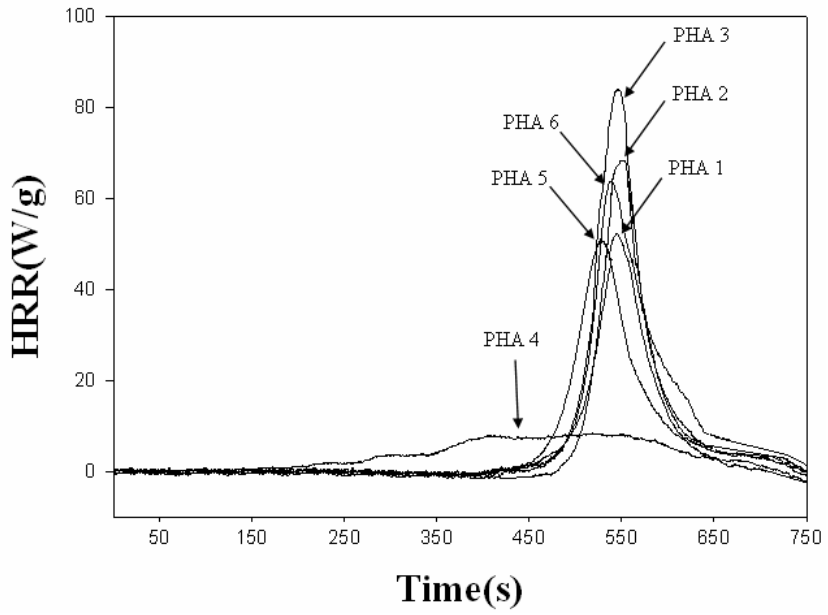


Fig. 17. Heat release rate curves for the PHAs.

제 Ⅳ 장 결 론

PBO 전구체인 PHA의 주사슬에 ether 그룹 및 phenly 그룹, chlorine을 도입하여 중합체들을 합성하였다. PHA 4를 제외한 합성된 중합체들의 고유점도는 0.5~1.1 dL/g의 값을 나타내었고, 이들 중합체들은 열적 고리화 반응에 의해 PBOs로 완전히 전환된다는 것을 확인할 수 있었다.

PHA 4를 제외한 모든 중합체들은 DMAc, DMF, DMSO, NMP 등의 용매에 잘 용해되었다. 그러나 PHA가 열적 고리화 반응으로 인해 PBO로 완전히 전환되면 어떠한 용매에도 용해되지 않았다.

PHA에서 PBO로의 고리화 반응에 해당되는 흡열피크들은 277~297 ℃의 영역에서 관찰되었고, 중합체들의 최대분해온도는 583~688 ℃의 범위를 보였다.

중합체들의 HR capacity는 8.4~83 J/gK의 값을 가지며, 특히 PHA 4는 가장 낮은 flammability를 보였다.

참고문헌

1. C. E. Stroog, *Preg. Polym. Sci*, **16,** 561, 1991.
2. M. I. Bessonov, M. M. Koton, V. V. Kundryavtsev and L. A. Laius : *Polyimides* , Consultants Bureau, 1987.
3. S. C. Kim, I. J. Jung, J. G. Park, O. W. Park, A basic study for the development of heat resistant and high strength polymers, *KISTI*, 1994.
4. C. E. Stroog, *J. Polym. Sci., Macromol. Rev.,* **11,** 161, 1976.
5. C. E. Stroog, *J. Polym. Sci.,Part C,* **19,** 1191, 1967.
6. R. S. Irwin and W. Sweeny , *J. Polym. Sci.,Part C,* **19,** 41, 1967.
7. 손태원, 이철주, 민병길 : *폴리이미드 고성능 소재의 합성 및 기초연구* : 한국과학기술원, 11～12, 1989.
8. Y. Maruyama, Y. Oishi, M. Kakimoto, Y. Iami, *Macromolecules,* **21,** 2305, 1988.
9. J. G. Hilborn, J. W. Labadie, J. L. Hedrick, *Macromolecules,* **23,** 2854, 1990.
10. J. L. Hedrick, J. G. Hilborn, T. D. Palmer, J. W. Labadie, W. Volksen, *J. Polym. Sci. Part A , Polym. Chem.*, **28,** 2255, 1990.
11. K. Y. Choi, M. H. Yi, *J. of Korea Ind. & Eng. Chemistry*, **4**, 456-463, 1993.
12. R. E. Lyon, *PMSE,* 71, 1994, p.26~27.
13. P. K. Kim and R. Wessling, *J. Fire Science,* 11, 1993, p.296~307.
14. D. H. Baik, E. K. Kim and M. K. Kim, *J. Fiber Society,* 40, 2003, p.13~19.
15. T. Kubota, R. Nakanish, *Polym. Sci., Part B,* **2,** 655, 1964.
16. W. D. Joseph, J. C. Abed, R. Mercier, J. E. McGrath, *Polymer,* **35,** 5046, 1994.
17. W. D. Joseph, R. Mercier, A. Prasad, H. Marund, J. E. McGrath, *Polymer,* **34,** 866, 1993.
18. W. W. Moyer, C. Cole, T. Anyos, *J. Polym. Sci., Part A,* **3,** 2107, 1965.
19. M. Ueda, H. Sugita, M. Sato, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. ED.,* **24,** 1019, 1986.
20. Y. Imai, I. Taoka, K. Uno, Y. Iwakura, *Mackromol. Chem.,* **83,** 167, 1965.
21. B. A. Reinhardt, *Polym. Commun.,* **31,** 453, 1990.
22. R. J. Farris, and B. W. Jo, *CUMIRP report*(Univ. Mass.), part 1, 1997.
23. D.-H. Baik, E.-K. Kim, and M.-K. Kim, *J. of the korean Fiber Society,* **Vol. 40,**

No. 1, 2003.

24. R. E. Lyon, "Fire-safe Aircraft Materials", *PMSE,* **71,** 26, 1994.
25. J. Preston, W. Dewiator, and W. B. Black, *J. Polym. Sci.,* **10,** 377, 1972.
26. G. S. Liou, S.-H. Hsiano, *Macromol. Chem. Phys.,* **201,** 42, 2000.
27. M. P. Stevens : *Polymer Chemixtry An Introduction* : Ixfird Yniversity Press, New York, 1990.
28. M. E. Hunsaker, G. E. Price, and S J, Bai, *Polymer,* 33, 2128, 1992.
29. H. H. Yang, *"Aromatic Hight-strength Fibers."*, John Wiley and sons, New York, 1989.
30. S.-H. Hsiao, and C.-H. Yu, *Macromol. Chem. Phys.,* **199,** 1247, 1998.
31. S.-H. Hsiao, L. R. Dai, *J. Polym. CSci. Part A: Polym. Chem.,* **37,** 2129, 1998.
32. S.-H. Hsiao, J. H. Chiou, *J. of Polymer Sci. Part A: Polymer Chemistry,* **Vol. 39,** 2262-2270, 2001.
33. S.-H. Hsiao, M. H. He, *J. of Polymer Sci. Part A:Polymer Chemistry,* **Vol. 39,** 4014- 4021, 2001.
34. K. H. Park, M. Kakimoto, Y. Imai, *J. Polym. Sci. PartA: Polym. Chem.,* **36,** 1987, 1998.
35. G. Maglio, R. Palumbo, M. Tortora, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.,* **38,** 1172, 2000.
36. S. L. C. Hsu, W. C. Chen, *Polymer,* **43,** 6743, 2002.
37. S. H. Hsiao and C. F. Chang, Macromol, Chem. Phys,. 197, 1255-1272, 1996.
38. H. Zhang, R. J. Farris and P. R. Westmoreland, *Macromolecules,* 36, 3944~3954, 2003.
39. M. K. Chun, Synthesis and Thermal Properties of Copolymer Precursors having Aromatic Heterocyclic Group, *Master's degree thesis, Chosun niv.,* 1998.
40. S.-H. Hsiao, W.-T. Chen, *J. of Polym. Sci: Part A: Polym. Chem.* **Vol. 41,** 914, 2003.
41. S. H. Hisao, C. P. Yang, S. H. Chen, *Polymer,* 41, 6537-6551, 2000.
42. D. S. Yoon, J. K. Choi, B. W. Jo, *Polymer(Korea),* **29**, 1-8, 2005.
43. H. Zhang, R. J. Farris, and P. R. Westmoreland, *Macromolecules,* **36,** 3944, 2003.

44. S. H. Hsiao, W. T. Chen, *Journal of Polymer Science: Part A; Polymer Chemistry*, **41**, 914-921, 2003

45. R. N. Walters, and R. E. Lyon, *J. Appl. Polym. Sci.* **87,** 548~563, 2003.

46. R. N. Walters, and R. E. Lyon, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* **71, 27**~46, 2004.

감사의 글

2년이라는 시간 속에 배우고 경험한 것에 대해 보람을 느끼는 한편, 많은 아쉬움이 남습니다. 지금까지 해왔던 것처럼 주위 분들에게 실망시키지 않고 계속 정진하면서 살아가도록 하겠습니다.

많은 격려와 큰 가르침을 주신 조병욱 교수님, 학부 때부터 지금까지 아낌없는 사랑과 따끔한 충고의 말씀을 아끼지 않으셨던 최재곤 교수님, 두 분께 먼저 깊은 감사를 드립니다. 그리고 대학교 1학년 때부터 대학원 생활까지 많은 조언을 주신 유지강 교수님, 홍진후 교수님, 김준섭 교수님, 조훈 교수님께도 감사를 드립니다.

또한, 실수투성인 저에게 많은 가르침과 격려를 주신 윤두수 선생님, 따뜻한 마음으로 저를 항상 챙겨주신 손정선 선생님께도 감사하단 말씀 전하고 싶습니다. 그리고 많은 조언을 해주신 최수경 선생님께도 감사드립니다.

이외에도 대학원 생활동안 많은 조언을 해주신 많은 선배님들께 감사드립니다. 같이 실험실 생활 하면서 많은 도움을 주었던 윤석 오빠, 진석, 수 오빠, 은선, 그리고 뒤 늦게 들어온 희선 오빠에게도 고마움을 전합니다.

끝으로 막내딸을 믿어 주시고 투자를 아낌없이 해 주신 가장 사랑하는 아빠, 엄마께 감사드리고, 믿음직한 두 오라버니, 새언니께도 고마움을 표합니다. 그리고 울 겸둥이 조카 형연아~ 밝고 건강하게 자라라. ^^~

우리 가족이 항상 행복하길 바라면서 사랑하는 가족에게 이 한편의 논문을 드립니다.

2006년 2월
손준연

저작물 이용 허락서

학 과	고분자공학과	학 번	20057125	과 정	석사
성 명	한글: 손준연 한문 : 孫準鍊 영문 : Sohn Jun Youn				
주 소	광주광역시 남구 월산4동 남부 A. 201호				
연락처	E-MAIL : haebalagihoya@nate.com				
논문제목	한글 : 에테르 연결기를 포함하는 방향족 poly(hydroxyamide)s의 합성 및 특성 영문 : Synthesis and properties of aromatic poly(hydroxyamide)s containing ether linkages				

본인이 저작한 위의 저작물에 대하여 다음과 같은 조건아래 -조선대학교가 저작물을 이용할 수 있도록 허락하고 동의합니다.

- 다 음 -

1. 저작물의 DB구축 및 인터넷을 포함한 정보통신망에의 공개를 위한 저작물의 복제, 기억장치에의 저장, 전송 등을 허락함
2. 위의 목적을 위하여 필요한 범위 내에서의 편집형식상의 변경을 허락함. 다만, 저작물의 내용변경은 금지함.
3. 배포전송된 저작물의 영리적 목적을 위한 복제, 저장, 전송 등은 금지함.
4. 저작물에 대한 이용기간은 5년으로 하고, 기간종료 3개월 이내에 별도의 의사표시가 없을 경우에는 저작물의 이용기간을 계속 연장함.
5. 해당 저작물의 저작권을 타인에게 양도하거나 또는 출판을 허락을 하였을 경우에는 1개월 이내에 대학에 이를 통보함.
6. 조선대학교는 저작물의 이용허락 이후 해당 저작물로 인하여 발생하는 타인에 의한 권리 침해에 대하여 일체의 법적 책임을 지지 않음
7. 소속대학의 협정기관에 저작물의 제공 및 인터넷 등 정보통신망을 이용한 저작물의 전송출력을 허락함.

2006 년 월 일

저작자: 손 준 연 (서명 또는 인)

조선대학교 총장 귀하