



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](#)

2009 年 2 月

碩士學位論文

새로운 *polybenzoxazole(PBO)*
전구체의 합성 및 특성

朝鮮大學校 大學院

尖端部品素材工學科

金 熹 善

새로운 *polybenzoxazole(PBO)*

전구체의 합성 및 특성

Synthesis and properties of new polybenzoxazole(PBO)
precursors

2009 年 2 月 日

朝鮮大學校 大學院

尖端部品素材工學科

金 熹 善

새로운 *polybenzoxazole(PBO)*
전구체의 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.

2008 年 2 月 日

朝鮮大學校 大學院

尖端部品素材工學科

金 熹 善

金憲善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 洪鎭厚 印

委員 朝鮮大學校 教授 崔載坤 印

2008 年 2 月 日

朝鮮大學校 大學院

목 차

LIST OF TABLES

LIST OF FIGURES

ABSTRACT

제 1 장 서 론-----	1
1. 1. 내열성 고분자-----	1
1. 2. 내열성 고분자의 설계-----	4
1. 3. 방향족 헤테로 고리 고분자의 특성 및 응용-----	5
1. 4. 본 연구의 목적-----	9
제 2 장 실 험-----	11
2. 1. 시약 및 기기-----	11
2. 2. 단위체의 합성-----	12
2. 3. 공중합체의 합성-----	21
2. 4. 공중합체들의 특성조사-----	26
제 3 장 결과 및 고찰-----	27
3. 1. 공중합체의 일반적 성질-----	27
3. 2. 공중합체의 열적 성질-----	29
제 4 장 결 론-----	39
참고 문헌-----	40

LIST OF TABLES

Table. 1-1. Structure and thermal properties of engineering plastics -----	3
Table. 1-2. Comparison of properties of high performance fibers -----	6
Table. 3-1. Inherent viscosity and solubility of the polymer precursors -----	28
Table. 3-2. Thermal properties of the copolymer precursors -----	32
Table. 3-3. Comparison of thermal properties -----	34

LIST OF FIGURES

Fig. 1-1. Classification of polymers	2
Fig. 1-2. Chemical structure of PBOs and others	5
Fig. 1-3. Flame retarding heterocyclic polymer precursors	6
Fig. 1-4. Mechanical property of PBOs	7
Fig. 1-5. Preparation of PBOs	10
Fig. 2-1. FT-IR spectrum of 4,4'-(2,3-quinoxalinedioxy)dibenzonitrile(KBr)	16
Fig. 2-2. ¹ H-NMR spectrum of 4,4'-(2,3-naphthalenedioxy)dibenzonitrile(CDCl ₃) ..	16
Fig. 2-3. FT-IR spectrum of 4,4'-(2,3-quinoxalinedioxy)dibenzoic acid(KBr)	17
Fig. 2-4. ¹ H-NMR spectrum of 4,4'-(2,3-naphthalenedioxy)dibenzoic acid (DMSO-d ₆)	17
Fig. 2-5. FT-IR spectra of compound (5), (6)(KBr)	20
Fig. 2-6. ¹ H-NMR spectra of compound (A), (B)(Acetone-d ₆)	20
Fig. 2-7. FT-IR spectrum of the PHA 1(KBr)	24
Fig. 2-8. ¹ H-NMR spectrum of the PHA 1(DMSO-d ₆)	24
Fig. 2-9. FT-IR spectrum of the PHA 3(KBr)	25
Fig. 2-10. ¹ H-NMR spectrum of the PHA 3(DMSO-d ₆)	25
Fig. 3-1. FT-IR spectra of PHA 4 and PBO 4	30
Fig. 3-2. DSC thermograms of PHA 4 at a heating rate of 10°C/min	31
Fig. 3-3. DSC thermograms of PBO precursors	32
Fig. 3-4. TGA thermograms of PBO precursors at a heating rate of 10°C/min ...	33
Fig. 3-5. TGA thermograms of PHA 1 and PBO 1 at a heating rate of 10°C/min	35
Fig. 3-6. TGA thermograms of PBOs at a heating rate of 10°C/min	36
Fig. 3-7. Thermal decomposition of PHA 2 in air or N ₂ atmosphere	37
Fig. 3-8. XRD patterns of the PHAs	38

ABSTRACT

Synthesis and properties of new polybenzoxazole(PBO) precursors

By Kim, Hee-Sun

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

*Department of Advanced Parts and
Materials Engineering*

Graduate school of Chosun University

Aromatic polyhydroxyamides(PHAs) having bulky groups and ether linkages in the polymer main chain were synthesized by solution polycondensation at low temperature. This precursor copolymers were studied by FT-IR, ¹H-NMR, DSC, TGA, and X-ray diffractometer.

The inherent viscosities of the PHAs measured at 35°C in DMAc solution were in the range of 0.36-0.61 dL/g. All PHAs were soluble in polar aprotic solvent, but became insoluble in any organic solvents after thermal cyclization reaction. The PHAs were converted to polybenzoxazoles(PBOs) by a thermal cyclization reaction, with heat of endotherm. All the PBOs, except PBO 5 and 6 showed glass-transition(Tg) in the range of 149-217°C. Maximum weight loss temperature of the copolymers and PBOs were recorded in the range of 638°C-707°C in nitrogen. Maximum weight loss temperature of PHA 5 and PBO 5 were 707°C and 638°C, respectively, which were the highest temperatures among the corresponding copolymers. Copolymers and PBOs in nitrogen showed high char yields in the range of 54-61%, 63-70% at 900°C respectively.

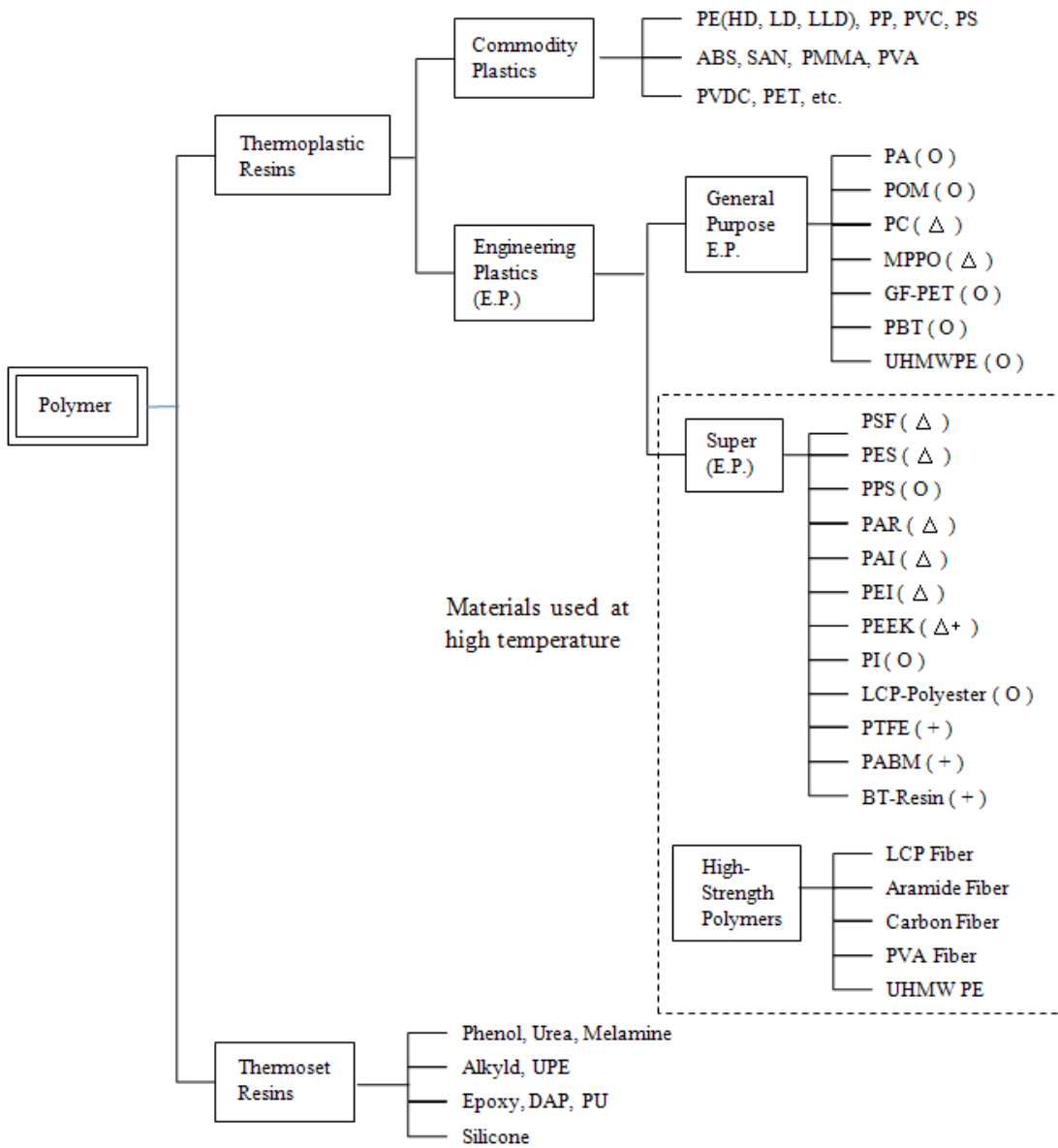
제 1 장 서 론

1. 1. 내열성 고분자

고분자 재료는 여러 가지 방법으로 분류할 수가 있으나 일반적으로 그 성능과 특성에 따라 Figure. 1-1과 같이 분류하는 것이 보편적인 방법이다. 유기고분자 재료는 무기 및 금속 재료에 비해 내열성이 뒤떨어지기 때문에 오랫동안 그 용도가 저온 영역에 제한되어 왔다. 그러나 무기 재료에 비하면 강인성이나 탄성이 우수할 뿐 아니라, 금속 재료 보다는 훨씬 가볍다는 이점으로 비교적 광범위한 분야에서 사용되고 있다. 특히 최근에 이르러서 내열성이 크게 향상된 고분자 재료가 다수 출현함에 따라 고온 영역에까지 그 이용이 확대되고 있는 추세이다. 즉 광범위한 온도와 기계적 응력 및 가혹한 물리·화학적 조건하에서도 장기간 사용할 수 있는 특성을 가지고 있는 엔지니어링 플라스틱(Engineering Plastic : 이하 EP라 표기함)이 등장하게 되었다. 여기서 EP라 함은 자동차부품, 기계부품 및 전기·전자부품과 같은 공업적 용도에 주로 사용되어지는 플라스틱으로서, $500\text{kg/cm}^2(49\text{MPa})$ 이상의 인장강도, $2 \times 10^4\text{kg/cm}^2(2\text{GPa})$ 이상의 굴곡 탄성율, 100°C 이상의 내열성을 가지는 고분자 재료를 의미하며, 특히 특수 EP(Super Engineering Plastic)는 내열성이 보다 더 우수하여 150°C 이상의 고온에서도 장기간 사용이 가능한 고분자 재료를 말한다.¹⁾

고온에서 사용될 수 있는 고분자는 높은 연화점과 유리전이온도(Tg)를 가져 역학 성질이 유지되어야 하며, 열분해에 큰 저항성과 산화나 가수분해와 같은 화학변화에 대한 저항성 등을 갖추어야 한다. 이러한 요구를 만족시키기 위해서는 강한 화학결합, 재배열이 불가능한 구조, 공명 안정화, 정상 결합각의 고리구조, 다중결합 등의 구조가 바람직하다. 예를 들면 Table. 1-1에서 보듯이 방향족 폴리이미드, 폴리이미드이미드, 폴리에테르이미드를 비롯하여, 방향족 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리술폰, 폴리에테르에테르케톤 등은 일반 나일론이나 폴리에스테르보다 유리전이온도 등 열적 변화에 대한 안정성이 좋으며, 격심한 조건에서도 장기간 사용 가능한 특성을 지니고 있다.

그러나 내열성 중합체의 약점은 열안정성과 가공성이 서로 반대로 작용한다는 것으로 내열성을 가진 화학구조는 불용해성과 불용융성도 가지고 있다는 사실이다. 따라서 가공이 가능하도록 여러 가지 방법으로 구조를 변형시켜야 한다.^{2,7)}



O : Crystalline, Δ : Amorphous, + : Crosslinkable

Fig. 1-1. Classification of polymers.

Table. 1-1. Structure and thermal properties of engineering plastics

Materials	Structure	Tg (°C)	Tm (°C)
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

1. 2. 내열성 고분자의 설계

내열성 고분자는 고온에서도 기계적 물성을 유지할 수 있는 고분자를 말하며 통상 230°C에서 수 백 시간, 540°C에서 수 분, 760°C에서 수 초 동안 기계적 물성을 유지할 수 있는 고분자로서 정의된다.⁸⁾

고분자의 열안정성을 좌우하는 가장 큰 요소는 고분자쇄 간에 존재하는 일차 결합으로써 이 화학 결합은 원자간 결합의 절단이 이루어지기 전까지 가질 수 있는 vibrational energy 의 상한치를 의미한다. 열은 vibrational energy를 증가시키기 때문에 내열성은 결합의 해리에너지와 관계되고 원소간의 해리에너지를 측정함으로써 알 수 있다. 또한 고분자의 안정성을 좌우하는 이차적인 요소로서는 dipole-dipole interaction(8.7 Kcal/mole), hydrogen bonding(6-10 Kcal/mole)과 같은 secondary valence force로써 이러한 힘들의 합은 일반적으로 cohesion 으로 정의되며, Tm과 Tg 에 깊은 관계를 갖고 있다. 따라서 높은 용점과 연화점을 갖추기 위해 Tessler, Brown 등은 ladder 또는 double-stand concept 원리를 제시하였다.⁹⁾

현재 많은 화학자들에 의해 체계적으로 행해져 발전되고 있지만 대부분의 연구 결과 뒤에 나타난 장점 이면에는 반대로 이들 재료를 가공 생산하여, 실제로 응용하는 입장에서 커다란 단점이 대두되고 있다. 이것은 이들 고성능 중합체 대부분의 전이온도가 필요 이상으로 너무 높거나 구조적으로 갖는 고도의 결정성 때문에 진한 황산이나 특정 용매에만 선택적으로 용해된다. 따라서 중합체를 용융시켜 원하는 형태로 가공하는데 많은 어려움이 있어, 재료의 응용을 확장하는데 제한이 있다는 점이다. 고성능 고분자 재료가 갖는 특징이자 단점인 고융점, 난용성 문제점을 해결하기 위해 선행되어야 할 조건은 기존 재료가 갖는 장점인 고유의 물성이나 기계적 성질 등의 손실을 최소로 하면서, 용매에 대한 용해도를 높이거나 전이온도를 낮추어 가공성을 증대시키고자 하는 목적의 새로운 분자설계 방법이 필요하다. 이러한 목적으로 행해지는 대표적인 분자설계 방법의 예로는 아래와 같고, 그 결과로 Poly(ether-imide)[상품명 Ultem, 미국 GE사], Polyarylate[상품명 U-Polymer, 일본 Unitika사], Polyphenylene sulfide[상품명 Ryton, Phillips사] 등이 상품화 된 대표적인 예이다.^{10, 5)}

1. 고분자 주사슬에 헤테로 원자나 유연기를 도입하는 방법
2. 고분자 주사슬에 비선형구조를 부분적으로 삽입하는 방법
3. 구조가 다른 단량체와의 공중합에 의한 방법
4. 비대칭으로 치환된 단위체를 사용하는 방법

1. 3. 방향족 헤테로 고리 고분자의 특성 및 응용

폴리벤즈옥사졸(Polybenzoxazoles, PBOs 또는 PBZO)은 대표적인 방향족 헤테로 고리를 갖는 고분자로서 열안정성, 화염저항성이 특히 뛰어나고 열분해 속도가 낮고, 연소 시 연기 발생이 적은 우수한 내열성 소재일 뿐 아니라 기계적 성질도 뛰어나며 내화학성이 우수하기 때문에 항공기용이나 군사 분야에서 중요한 소재로 사용되고 있다. 특히 PBO는 ASTM E-1354 시험으로 미연방항공국(FAA)에서 정한 화재 발생 시의 방염성 목표인 50kW/m²의 열흐름에도 불이 붙지 않는 유일한 유기물로 인정되고 있다.^{11, 12, 8)}

방향족 헤테로 고리 고분자에 대한 연구는 1950년대에 미국 공군 연구소로부터 poly(6,9-dihydro-dioxobenzimidazo[2,1-b:1,2'-j]benzo[1mn][3,8]-phenant-hroline-3,12-diy) (BBB) 및 poly(7oxo-7,10H-benz[de]imidazo[4'5':5,6] benzimidazo[2,1-a]isoquinoline-[3,4:10,11]-tetrayl)-10-carbonyl)(BBL)의 개발이 시초가 되었다. 1970년대 후반 들어 경직하고 펼쳐진 사슬구조를 갖는 소위 벤즈아졸계 고분자인 PBZT, PBZO가 미공군 연구소에서 개발되었고, 이후 Stanford Research Institute(SRI)에서 PBO에 대한 특허 출원을 시작으로 미국의 Dow Chemicals과 일본의 Toyobo에서 공업화 및 상품 생산을 주도하고 있다.^{13, 14)}

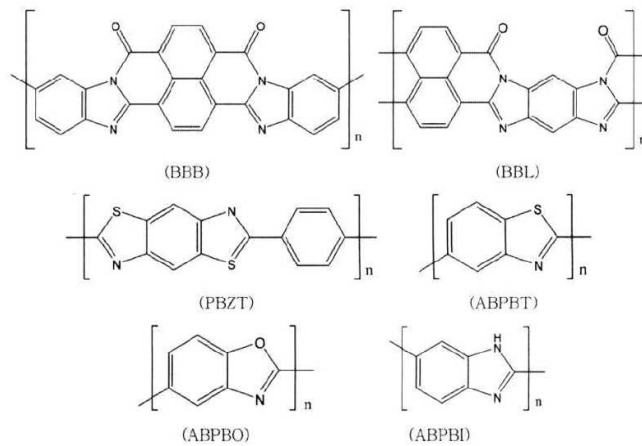


Fig. 1-2. Chemical structure of PBOs and others.

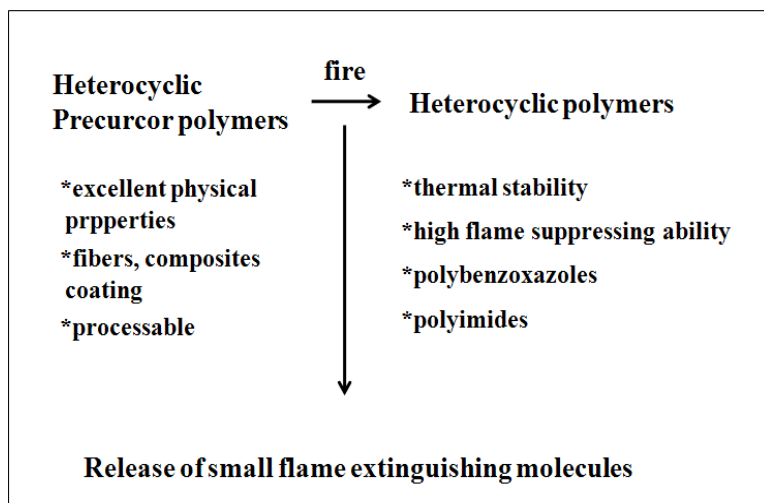


Fig. 1-3. Flame retarding heterocyclic polymer precursors.

Table. 1-2. Comparison of properties of high performance fibers

	Tensile Strength (GPa)	Tensile Modulus (GPa)	Elongation at Break (%)	Density (g/ml)	Heat Resistance* (°C)
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

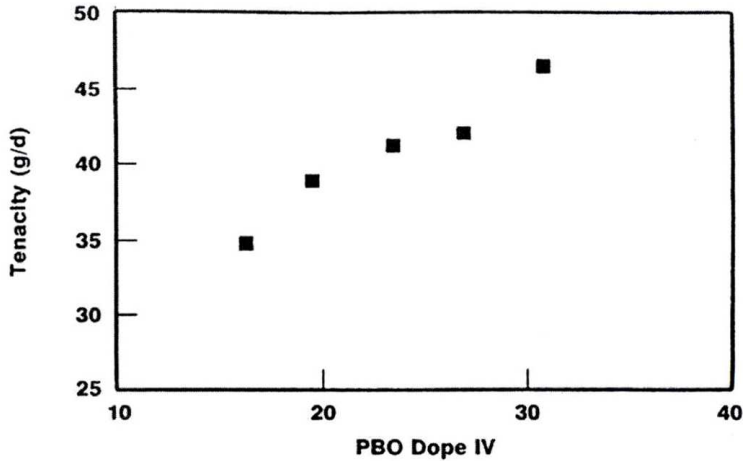


Fig. 1-4. Mechanical property of PBOs.

앞서 언급한 내열성 소재로 주목 받고 있는 PBOs는 벤젠 고리와 헤테로 고리의 규칙적인 반복단위로 구성되어 열적 안정성이 뛰어나며 인접한 헤테로 고리들 사이에서 공명구조를 이루어 분자쇄의 강성이 크며 일정한 결합각을 갖게 된다. 일반적인 헤테로 고리 방향족 고분자가 그러하듯이 좋은 내약품성, 내수성을 갖는다. 특히 전자파나 자외선에 대한 안정성이 상당히 높아서 전자파에 의해 손상을 입는 임계 피복량이 폴리에틸렌의 1,000배에 해당하고, 유전강도가 높아서 내열성, 내수성과 함께 전기, 전자용 재료로의 적합성도 우수하다.

방향족 PBOs는 일반적으로 세 가지 방법으로 제조하는데, 그 중 첫 번째는 bis-(o-aminophenol)s와 방향족 diacid chlorides의 저온 용액 중축합을 통해 높은 분자량을 가지는 poly(o-hydroxyamides)(PHAs)를 제조한 후 열에 의해 PBOs로 전환시키는 방법이고, 두 번째는 bis(o-aminophenol)s와 방향족 diacid diphenyl esters의 고온 용융 중축합으로 PBO를 제조하는 방법, 그리고 마지막 세 번째는 polyphosphoric acid를 사용한 bis(o-aminophenol)s와 방향족 diacid의 직접 용액 중축합에 의해 방향족 PBOs를 제조하는 방법이다.

본 연구에서는 첫 번째 방법을 이용하여 3,3'-dihydroxybenzidine과 방향족 dicarboxylic acid chlorides와의 저온 용액 중축합에 의해 PBOs의 중합 전구체인 poly(o-

hydroxyamides)(PHAs)를 제조하였다. 이렇게 만들어진 방향족 폴리아미드계 고분자인 PHAs는 극성 유기용제에 잘 용해되어 성형성이 우수하고, 내열성과 기계적 성질이 우수하다. 또한 고리화 반응이 일어나면서 PBOs로 구조가 전환되는 특성이 있으므로 궁극적으로는 PBOs와 동일한 내열성을 갖게 되어 PHAs는 그 자체로서도 고성능 재료로 사용할 수 있다.¹⁵⁻¹⁸⁾

그러나 PBOs는 강직한 구조적 특성 때문에 용융되지 않으며 유기용제에 녹지 않고 황산 같은 일부 강산에만 용해되기 때문에 사용상의 어려움과 장치의 부식 문제 등 많은 문제를 일으켜 사용상에 제한이 따른다. 이러한 PBOs의 단점을 개선하기 위해서 여러 가지 연구가 진행되어 왔는데 많은 연구가 PBOs의 용해성을 향상시키는데 초점이 맞추어져 있다.¹⁹⁾

Hsiao 등은²⁰⁻²³⁾ 가공성 및 용매특성을 향상시키기 위해 bis(ether carboxylic acid)을 이용하여 주사슬에 phenoxy나 sulfone 및 fluorine group을 도입하여 중합 전구체인 PHAs를 저온 중축합으로 합성하였다. 이는 수소결합과 같은 상호작용을 줄여 사슬과의 거리를 증가시켜 뛰어난 용매특성을 보였고, 우수한 열안정성을 나타내었다. 또한 쉽게 필름으로 제조하였고, 열적 고리화 반응으로 PBOs로 전환된 후 PHAs보다 100°C 이상 높은 약 250°C의 유리전이온도를 나타냈다.

Chen 등은²⁴⁾ 열안정성과 가공성을 목적으로 주사슬에 ether와 naphthalene group을 가지는 PBOs를 4,4'-(2,6-naphthylenedioxy)dibenzoic acid와 다양한 아민기를 이용해 합성하였고, 극성 유기용매에도 쉽게 용해되는 우수한 용매특성을 보이며 유리전이온도가 178-300°C, char 수득률은 52-69%를 보였다. 또한 산소와 질소가스 분위기에서 측정된 열적성질은 모두 400°C까지 안정하였으며, 500°C 이후에서 초기분해(10w%)가 일어나 뛰어난 열안정성을 나타내었다고 보고하였다. 이와 비슷하게 Shahram 등은²⁵⁾ 열안정성과 용매특성을 향상시키기 위해 2,6-dichloropyridine을 이용하여 주사슬에 헥테로 원자가 도입된 중합체를 합성하였다. 합성된 모든 중합체들은 극성 유기용매에도 쉽게 용해되었음을 확인하였고, 열안정성의 중요한 잣대로 평가받는 char 수득률에서 52-65%의 우수한 결과를 얻은 바 있다.

또한 Patil 등²⁶⁾ 역시 다양한 아민기를 가진 주사슬에 sulfone group과 pendant group을 도입해 치환되지 않은 중합체와 비교해 사슬사이의 분자간 힘을 약화시켜 용매특성을 향상시켰다고 보고 하였고, 초기 분해온도(10w%)가 약 500°C 정도를 유지하는 중합체를 제조하였으며, DMAc를 이용해 쉽게 필름으로도 제조하였음을 보고 하였

다. 그리고 Yang 등의^{27, 28)} 보고에 의하면 Patil 등이²⁶⁾ 도입한 동일한 구조를 방향족 폴리아미드 및 폴리이미드에 도입한 결과 고분자 사슬의 굴곡성 증가와 함께 분자쇄 간의 충전성 감소에 따른 결정성 파괴로 유기용매에 대한 용해성이 증가되었다고 보고하고 있다.

1. 4. 본 연구의 목적

Polyhydroxyamides는 아래 Figure. 1-5에서 보는 바와 같이 열적 고리화 과정에서 큰 흡열 반응열을 동반하면서 물을 생성하는데 이는 화재 발생 시 발생하는 가연성 기체의 농도를 희석시키거나 불꽃을 약화시켜 flame suppression 효과를 가져 올 수 있다. 또한 고리화가 이루어진 형태인 Polybenzoxazoles는 열적으로 매우 안정한 형태를 유지하고 있고, 자체 절연층을 형성하는 char의 생성량이 다른 일반 열가소성 물질보다 훨씬 높아 fire suppressing ability를 향상시킬 수 있다. 그러나 PBOs는 주사슬의 강직성 때문에 녹는점이 너무 높거나 없어 가공이 어렵고, 용매특성도 좋지 않아 실용화에는 많은 어려움이 수반된다.²⁹⁾

본 연구에서는 이러한 문제점들을 해결하기 위해 용매특성 및 가공성을 향상시킬 것으로 생각되는 dimethylphenoxy 그룹과 ether 연결고리를 갖는 방향족 polyhydroxy-amides(PHAs)를 합성하였다. 그리고 합성된 PHAs가 열적 고리화 반응에 의해 PBOs로의 전환을 확인하고자 하였고, 이때 PHAs와 PBOs의 각 특성들을 조사하고자 한다. 공중합 전구체들의 합성확인에는 FT-IR과 ¹H-NMR을 이용하였고, 중합 전구체들의 열적 고리화 반응은 FT-IR, DSC, TGA를 이용하였다. 또한 공중합체의 모폴로지는 XRD를 이용하였다.

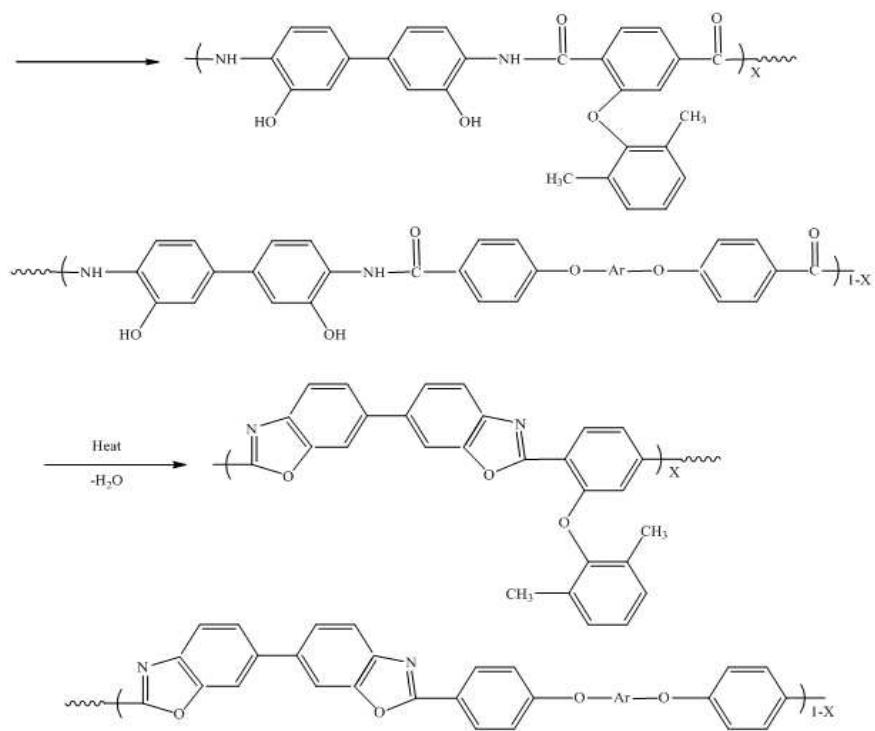


Fig. 1-5. Preparation of PBOs.

제 2 장 실험

2. 1. 시약 및 기기

2. 1. 1. 시약

Catechol, resorcinol, 2,3-dihydroxynaphthalene과 2,7-dihydroxynaphthalene은 TCI사 제품을, 2,3-dihyroxypyridine과 2,3-dihyroxiquinoxaline은 Aldrich사 제품을 정제 없이 사용하였다. 2,6-dimethylphenol, potassium, t-butoxide, dimethyl-2-ntrotterephthalate 등은 ACROS사 제품을 사용하였다. 또한 3,3'-dihydroxybenzidine과 *p*-fluorobenzonitrile은 TCI사 제품을 정제 없이 그대로 사용하였다. 그리고 N,N'-dimethylformamide (DMF), N,N'-dimethylacetamide(DMAc)는 건조된 MgSO₄ 를 넣고 24시간 동안 교반시킨 후 감압 증류하여 사용하였고, toluene은 sodium를 넣고 2시간 동안 환류시킨 후 증류하여 사용하였으며, thionyl chloride는 triphenyl phosphite와 2시간 동안 환류시킨 후 증류하여 사용하였다.

2. 1. 2. 기기

본 연구의 실험과 특성조사를 위해 사용된 기기는 다음과 같다.

FT-IR spectrometer : Shimadzu 8610PC

FT-NMR spectrometer : JEOL JNM-LA300

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

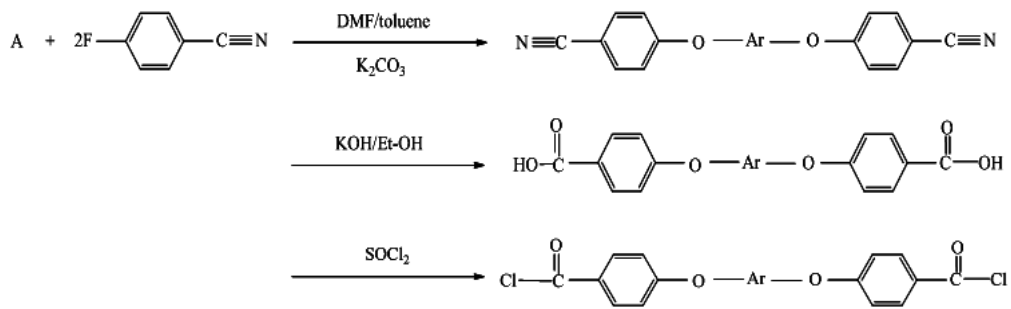
TGA (Thermogravimetric Analyzer) : TA Co. TGA 2050

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

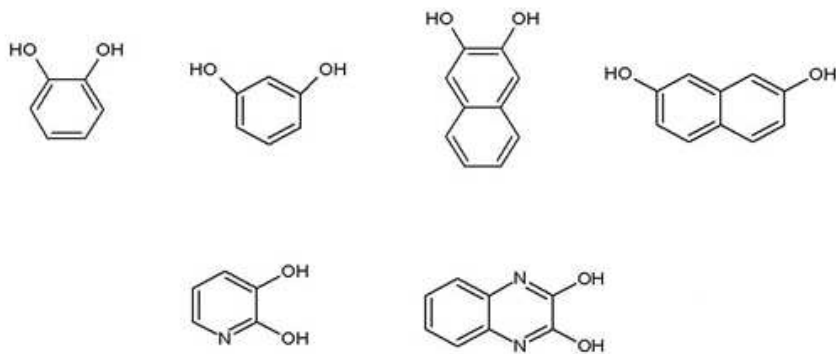
2. 2. 단위체의 합성

본 연구에서 사용한 단위체들의 합성은 Hsiao³⁰⁾와 Wolfe³¹⁾, Yoon⁷⁾의 합성방법을 수정해 사용하였고, 이에 따른 합성경로는 각각 Scheme. 1, 2와 같다. 그리고 다음은 대표적으로 4,4'-(2,3-quinoxalinedioxy)dibenzoic acid chloride의 합성을 소개하였다.

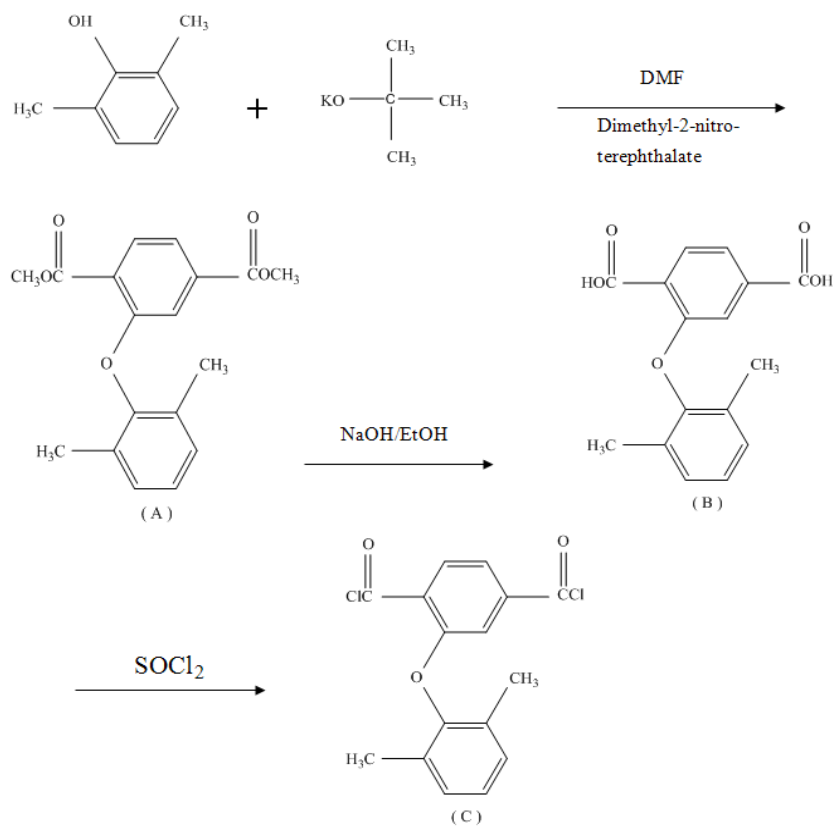
Scheme 1.



A



Scheme 2.



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

4,4'-(2,3-quinoxalinedioxy)dibenzonitrile의 합성방법은 다음과 같다. DMF/toluene = 4/1(v/v)의 용매 60 ml에 2,3-dihydroxyquinoline 2 g(12 mmol)을 용해시키고, 이 용액에 K₂CO₃ 4.95 g(37 mmol)을 첨가하고, 140°C에서 Dean-Stark trap을 이용하여 toluene을 제거한 다음 *p*-fluorobenzonitrile 3.28 g(27 mmol)을 첨가하여 150°C에서 6일 동안 환류시켰다. 반응 종결 후 반응물을 250 ml의 찬물에 떨어뜨려 갈색의 침전물을 얻은 후, 침전물을 물로 수 차례 세척하여 미반응물을 제거하였으며, 이렇게 얻어진 생성물은 80°C 진공건조기에서 12시간 건조시킨 후 메탄올로 재결정하였다. 합성한 화합물의 확인은 FT-IR과 ¹H-NMR spectrum으로 확인하였으며, 이들을 각각 Figure. 2-1과 Figure. 2-2에 나타내었다. 그리고 화합물은 2.52 g으로 56%의 수득물을 얻었고, 녹는점은 176-178°C 이었다.

FT-IR spectrum (KBr) :

2228 cm⁻¹(C≡N, stretching)

1450-1600 cm⁻¹(aromatic C=C)

1220-1260 cm⁻¹(C-O-C, stretching)

¹H-NMR spectrum (CDCl₃):

δ 7.08-7.11 ppm(d, H_c, 4H)

δ 7.12-7.26 ppm(t, H_a, 4H)

δ 7.57-7.62 ppm(t, H_b, 2H)

δ 7.67-7.71 ppm(d, H_d, 2H)

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

KOH 12.32 g(0.22 mol)을 에탄올 120 ml에 녹인 후 4,4'-(2,3-naphthalenedioxy)-dibenzonitrile 1 g(3 mmol)을 첨가하여 용해시킨 후, 90°C에서 6일 동안 환류시켰다. 이 반응 혼합물을 여과하여 여액을 취한 후, HCl/H₂O=1/1(v/v) 용액을 넣어 산성화시켜 침전물을 얻었다. 얻어진 침전물을 증류수로 수 회 세척한 후 80°C 진공건조기에서 12시간 건조시켰다. 합성한 화합물의 확인은 FT-IR과 ¹H-NMR spectrum으로 확인하였으며, 이들을 각각 Figure. 2-3와 Figure. 2-4에 나타내었다. 그리고 화합물은 0.96 g으로 87%의 수득률을 얻었고, 녹는점은 324°C이었다.

FT-IR spectrum (KBr) :

2450-3150 cm⁻¹(O-H, stretching)
1700 cm⁻¹(C=O, stretching)
1420-1610 cm⁻¹(aromatic C=C)
1220-1265 cm⁻¹(C-O-C, stretching)

¹H-NMR spectrum (DMSO-d₆) :

δ 7.11-7.13 ppm(d, H_c, 4H)
δ 7.14-7.15 ppm(t, H_a, 2H)
δ 7.88-7.90 ppm(t, H_b, 2H)
δ 7.96-7.99 ppm(d, H_d, 4H)
δ 12.76 ppm(d, H_e, 2H)

2. 2. 3. 4,4'-(2,3-quinoxalinedioxy)dibenzoic acid chloride의 합성

4,4'-(2,3-quinoxalinedioxy)dibenzoic acid 0.5552 g(1.3 mmol)을 SOCl₂ 3.5 ml에 2시간 30분 동안 환류 시킨 후 감압 증류하여 과량의 SOCl₂를 제거하였으며, 수득률 88%의 최종생성물을 얻었다.

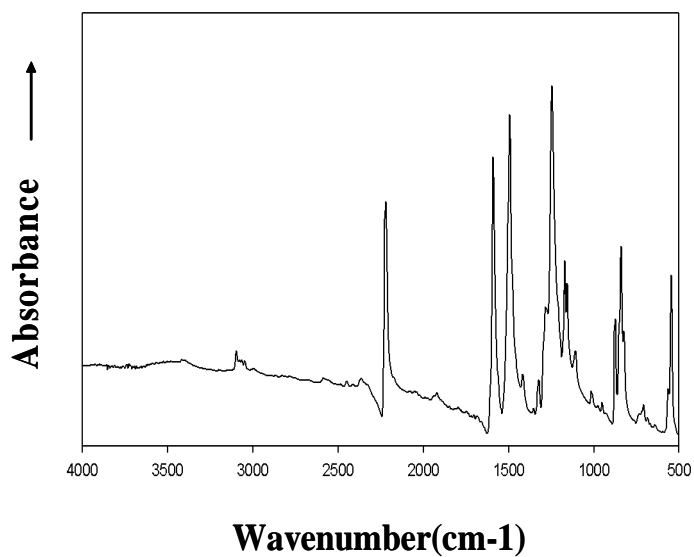


Fig. 2-1. FT-IR spectrum of 4,4'-(2,3-quinoxalinedioxy)dibenzonitrile(KBr).

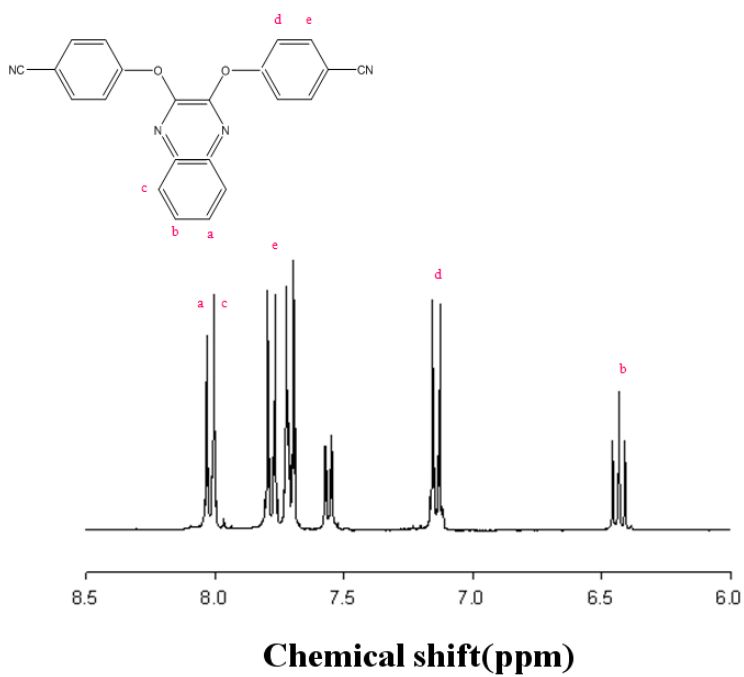


Fig. 2-2. ^1H -NMR spectrum of 4,4'-(2,3-naphthalenedioxy)dibenzonitrile(CDCl_3).

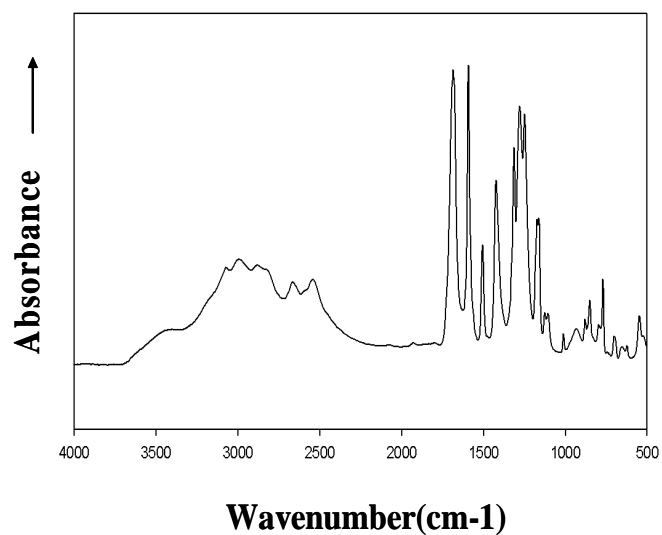


Fig. 2-3. FT-IR spectrum of 4,4'-(2,3-quinoxalinedioxy)dibenzoic acid(KBr).

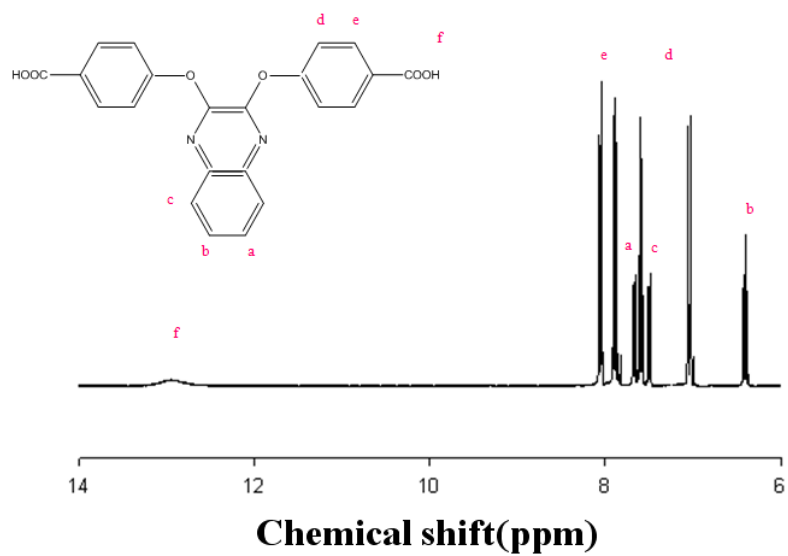


Fig. 2-4. ^1H -NMR spectrum of 4,4'-(2,3-naphthalenedioxy)dibenzoic acid(DMSO- d_6).

2. 2. 4. 2-(2,6-dimethylphenoxy)terephthaloyl chloride의 합성

화합물 (A)의 합성 : 아르곤 가스 분위기하에서 DMF 96 ml 에 2,6-dimethylphenol 9.76 g(0.08 mole)과 potassium t-butoxide 9.06 g(0.08 mole)을 용해시킨 후 이 용액에 dimethyl-2-nitroterephthalate 19.12 g을 가하고 100℃에서 48시간 동안 반응시켰다. 그리고 회전증발장치를 사용하여 반응 혼합물중 DMF를 제거한 후 차가운 증류수에 부어 ethylacetate를 이용하여 추출하였다. 추출 용액을 포화 NaCl수용액으로 세척한 후 단순 증류하여 ethylacetate를 제거한 다음, 150℃에서 감압 증류하여 미반응의 2,6-dimethylphenol을 제거하고 n-hexane을 이용하여 추출하였다. 단순증류를 통해 n-hexane을 제거하고 냉동실에 보관하여 생성물을 얻었다. 이렇게 얻은 생성물을 Et-OH/H₂O=9/1(v/v)로 2회 재결정하여 최종생성물을 얻었으며 수득률은 85%였으며 녹는점은 74-75℃이었다. 그리고 합성한 화합물의 확인은 FT-IR과 ¹H-NMR spectrum으로 확인하였으며 Figure. 2-5와 Figure. 2-6에 나타내었다.

FT-IR spectrum (KBr) :

1734 cm⁻¹(C=O)

1228 cm⁻¹(Ph-O-Ph)

¹H-NMR spectrum (Acetone-d₆) :

δ 2.16 ppm(s, 6H, -CH₃)

δ 3.09 ppm(s, 3H, COOCH₃)

δ 4.03 ppm(s, 3H, COOCH₃)

δ 7.21-8.10 ppm(m, 6H, aromatic H)

화합물 (B)의 합성 : 화합물(A) 3.36 g(1.23 mmole)을 에탄올 40 ml에 용해시킨 용액에 NaOH수용액 4 ml를 첨가하고 6시간 동안 반응시켰다. 이 반응 혼합물을 증류수로 희석시킨 후 0.5 N HCl수용액을 가하여 침전을 얻고 침전된 생성물을 증류수로 수회 세척하고 진공건조기(70℃)에서 건조시켰다. 생성물은 Et-OH/H₂O=6/4(v/v)로 재결정하였으며 수득률은 84%였고, 녹는점은 315-317℃이었다. 그리고 합성한 화합물의 확인은 FT-IR과 ¹H-NMR spectrum으로 확인하였으며 Figure. 2-5와 Figure. 2-6에 나타내었다.

FT-IR spectrum (KBr) :

3057 cm⁻¹(-OH)

1697 cm⁻¹(C=O)

1292 cm⁻¹(Ph-O-Ph)

¹H-NMR spectrum (Acetone-d₆) :

δ 2.15 ppm(s, 6H, -CH₃)

δ 7.09-8.03 ppm(m, 3H, aromatic H)

화합물 (C)의 합성 : 화합물(B) 2 g(6.99 mmole)을 SOCl₂ 10 ml에 4시간 동안 환류시킨 후 감압 증류하여 과량의 SOCl₂를 제거하고 생성물을 n-hexane 15 ml에 용해시켰다. 이 용액에 glass filter를 이용하여 불순물을 제거한 후 감압 증류하여 n-hexane을 제거하고, 60℃ 진공건조기에서 건조하여 수득률 89%의 최종생성물을 얻었다.

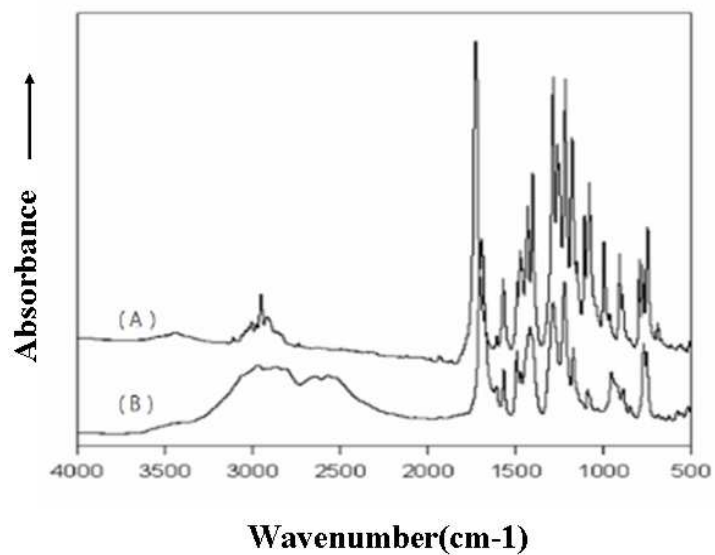


Fig. 2-5. FT-IR spectra of compound (5) and (6)(KBr).

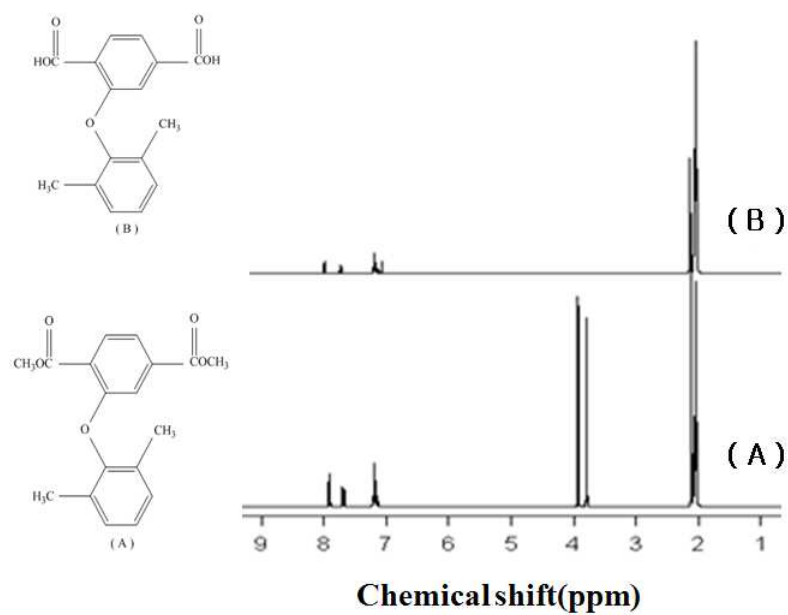


Fig. 2-6. $^1\text{H-NMR}$ spectra of compound (A) and (B)(Acetone- d_6).

2. 3. 공중합체의 합성

본 연구에서 사용한 합성경로는 Scheme. 3과 같고, 저온축중합 경로를 이용하여 합성하였고, 대표적으로 dimethylphenoxy와 catechol 단위를 갖는 공중합 전구체의 합성 방법은 다음과 같다. 아르곤 가스분위기하에서 DMAc 3 ml에 3,3'-dihydroxybenzidine 1 g(4.6 mmol)을 녹인 후, CaCl₂ 0.52 g(4 mmol)을 가하고, ice bath하에서 30분간 교반하고, 4,4'-(1,2-benzenedioxy)dibenzoic acid chloride 0.89 g(2.3 mmol)과 2-(2,6-dimethylphenoxy)terephthaloyl chloride 0.75 g(2.3 mmol)을 DMAc 2 ml에 용해시켜 서서히 떨어뜨렸다. ice bath에서 4시간 동안 반응시킨 다음, 상온에서 20시간 반응시켰다. 반응 종결 후 생성물을 메탄올에 서서히 떨어뜨려 침전물을 얻었고, 이 침전물을 메탄올로 수 회 세척한 후 120°C 진공건조기에서 건조시켰다. 합성한 중합 전구체들은 FT-IR과 ¹H-NMR spectrum으로 확인하였으며 중합 전구체의 수득률은 76%이었다. 이들의 결과는 Figure. 2-7과 Figure. 2-8에 나타내었고, 이와 더불어 PHA 3의 결과 역시 Figure. 2-9와 Figure. 2-10에 나타내었다.

편의상 이하에서는 catechol을 도입한 공중합체를 PHA 1, resorcinol을 도입한 공중합체를 PHA 2라 하였고, 2,3-dihydroxynaphthalene을 도입한 공중합체를 PHA 3, 2,7-dihydroxynaphthalene을 도입한 공중합체를 PHA 4, 2,3-dihydroxypyridine을 도입한 공중합체를 PHA 5, 2,3-dihydroxyquinoxaline을 도입한 공중합체를 PHA 6이라고 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 stretching)

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

1605 cm^{-1} (aromatic C=C)

1272 cm^{-1} (C-O-C, stretching)

^1H -NMR spectrum (DMSO- d_6) :

δ 9.93 ppm(s, H_a, 4H)

δ 9.50 ppm(s, H_b, 4H)

δ 6.47-6.50 ppm(d, H_c, 2H)

δ 7.54-7.63 ppm(s, H_d, 2H)

δ 7.74-7.75 ppm(s, H_e, 2H)

δ 7.21-7.23 ppm(d, H_f, 1H)

δ 7.69-7.21 ppm(s, H_g, 1H)

δ 7.30-7.33 ppm(d, H_i, 4H)

δ 7.00-7.04 ppm(s, H_n, 2H)

δ 7.07-7.12 ppm(t, H_o, 2H)

δ 6.83-6.87 ppm(s, H_i, 1H)

δ 7.02-7.06 ppm(t, H_j, 1H)

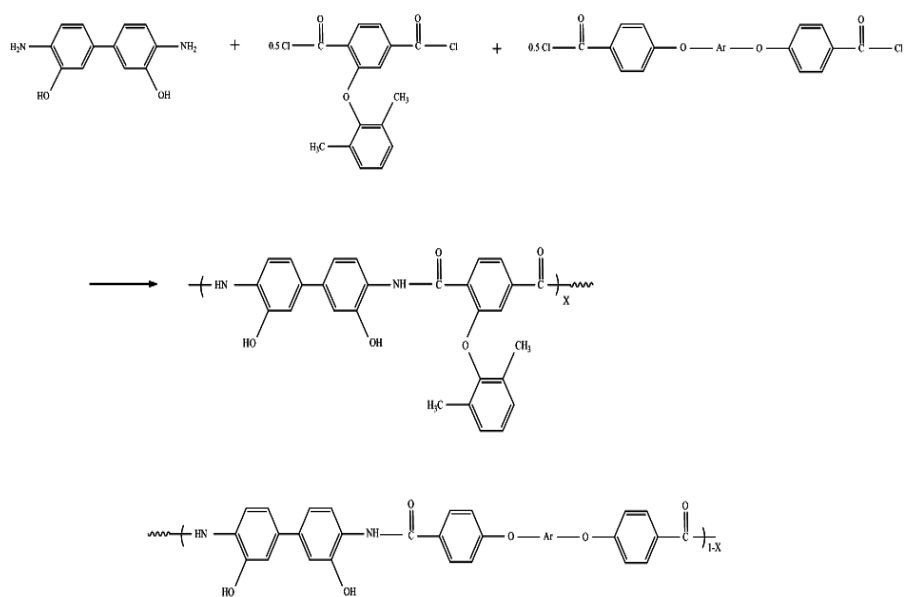
δ 6.82-6.86 ppm(s, H_k, 1H)

δ 6.84-6.86 ppm(d, H_m, 4H)

δ 6.01 ppm(s, H_n, 1H)

δ 2.07-2.18 ppm(s, H_p, 6H)

Scheme. 3



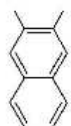
Ar



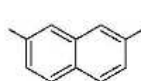
PHA1



PHA2



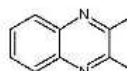
PHA3



PHA4



PHA5



PHA6

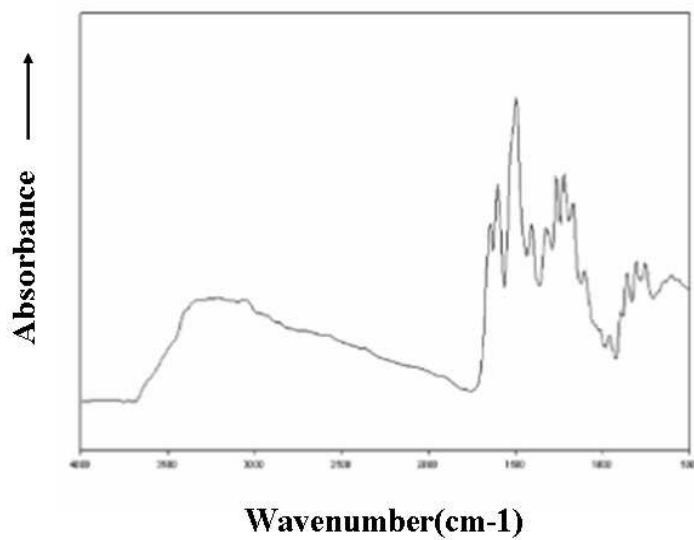


Fig. 2-7. FT-IR spectrum of the PHA 1(KBr).

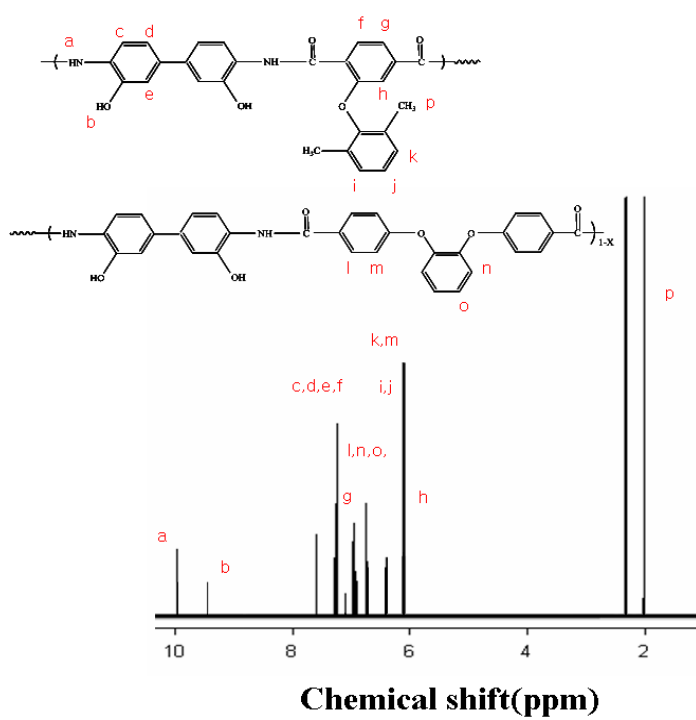


Fig. 2-8. ^1H -NMR spectrum of the PHA 1(DMSO- d_6).

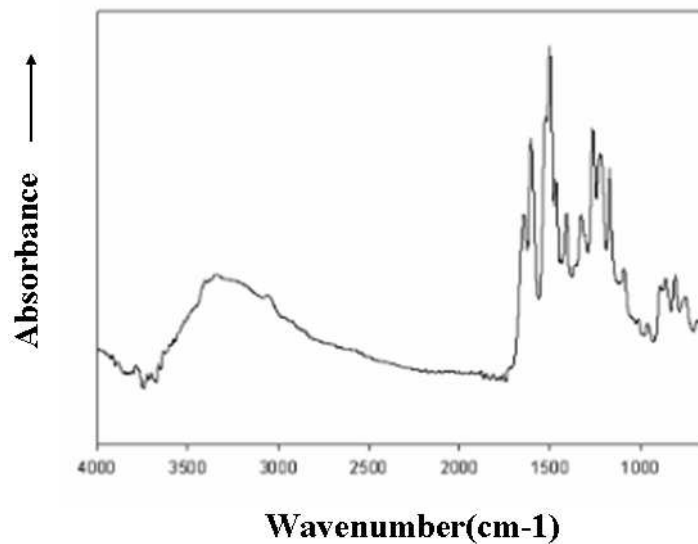


Fig. 2-9. FT-IR spectrum of the PHA 3(KBr).

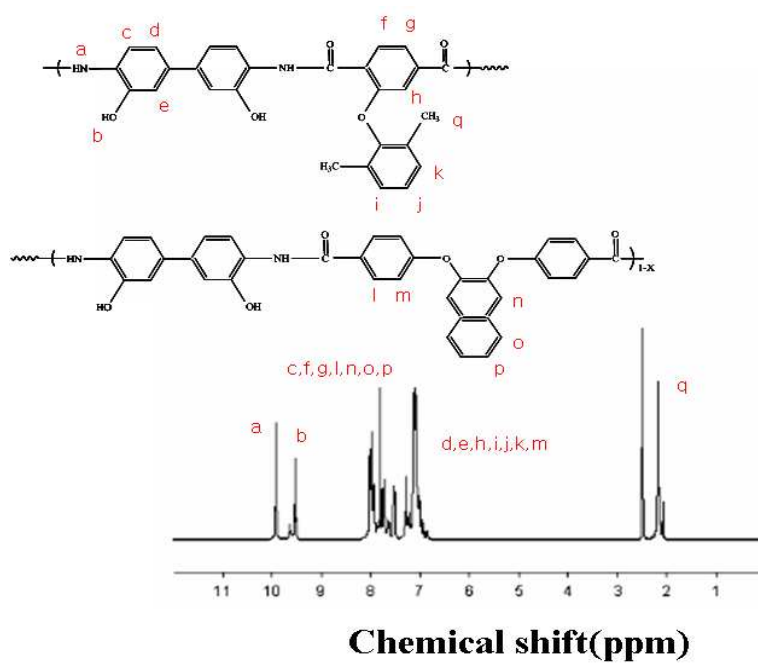


Fig. 2-10. ^1H -NMR spectrum of the PHA 3(DMSO- d_6).

2. 4. 공중합체들의 특성조사

본 연구에서 합성된 공중합 전구체들은 FT-IR(Shimadzu 8601PC)과 $^1\text{H-NMR}$ (JEOL JNM-LA300)을 이용하여 확인하였다. 공중합체들에 대한 고유점도는 Ubbelohode 점도계를 사용하여 35°C의 항온조에서 측정하였으며, 이때 용액의 농도는 DMAc 용액에서 0.5 g/dL로 하였다.

각 공중합체들의 열적 고리화 반응으로 인해 나타나는 열곡선들을 관찰하기 위하여 TA사의 DSC(DSC 2010)를 이용하여 질소 분위기하에서 승온 속도는 10 °C/min으로 하여 50-450°C까지 실험하였고, 이에 따른 열적 고리화 반응의 구조 확인은 FT-IR(Shimadzu 8601PC)을 이용하여 확인하였다. 공중합체들의 열적 고리화 반응에 따른 중량감소 및 char의 생성량을 조사하기 위해 TA사의 TGA(TGA 2050)를 사용하였고 질소 분위기하에서 승온 속도는 10 °C/min으로 50-900°C까지 실험을 하였으며, 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 scan하였다.

제 3 장 결과 및 고찰

3. 1. 공중합체의 일반적 성질

본 연구에서는 FT-IR과 $^1\text{H-NMR}$ 을 이용하여 공중합체들의 합성을 확인하였다. 공중합체들 중 대표적으로 PHA 1, 3의 FT-IR spectrum과 $^1\text{H-NMR}$ spectrum을 각각 Figure. 2-7과 Figure. 2-8, Figure. 2-9와 Figure. 2-10에 나타내었다. 특성밴드인 $3000\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ (-NH, -OH), 1640 cm^{-1} (C=O), 1601 cm^{-1} (방향족 C=C), 1240 cm^{-1} (ph-O-ph)에서 보이는 공중합체들의 밴드들을 확인함으로써 공중합체의 합성을 확인하였다. $^1\text{H-NMR}$ spectrum에서 phenoxy 그룹에 있는 2,6-dimethyl 그룹의 수소 chemical shift는 2.07-2.18 ppm, 방향족 고리 수소의 chemical shift가 6.47-7.04, 7.07-7.75 ppm, -OH의 chemical shift는 9.33-9.53 ppm, -NH의 chemical shift는 9.93 ppm에서 확인하였고, 각각의 chemical shift의 면적비가 이론치와 잘 일치함을 확인할 수 있었다.

Table. 3-1은 합성된 공중합 전구체들의 고유점성도와 용매특성을 나타내었다. 공중합 전구체들의 고유점성도 값은 비교적 낮은 $0.36\sim 0.61\text{ dL/g}$ 이었고, PBOs의 경우 어떠한 용매에도 용해되지 않아 고유점성도를 측정하지 못하였다. 공중합 전구체들의 용매 특성을 살펴보면, 공중합 전구체들 모두 aprotic 용매인 DMAc, NMP, DMSO, DMF 등에 염의 첨가 없이 잘 용해되었음을 확인하였다. 그러나 PBOs로 열적 고리화 반응 후에는 일부 강산을 제외한 어떠한 용매에도 용해되지 않는 결과를 나타내었다. 윤 등은⁷⁾ 2,6-dimethylphenoxy 펜던트 그룹을 가지는 단독 중합체를 합성하여 용매특성을 조사한 결과 LiCl이 첨가된 DMAc, NMP, DMF, DMSO 등의 aprotic 용매에 용해되어 용매특성은 향상되었다. 하지만 LiCl이 첨가되어야만 하는 제한적 용매특성을 보여 가공 시 제한이 따르고, 열적성질은 저하되었음을 보고 하였다. 또한 손 등은¹⁹⁾ 각각 resorcinol, naphthalene 등으로 이루어진 단독 중합체에서 PHAs가 PBOs로의 전환 이후에는 일부 강산을 비롯하여 어떠한 용매에도 용해되지 않았음을 보고 하였다.

본 연구에서 합성된 공중합체의 경우, 위에서 언급된 윤 등의⁷⁾ dimethylphenoxy 그룹만 가지는 단독 중합체와 비교하여 용매특성이 향상되었음을 보였다. 이러한 이유는 공중합 전구체에 벌키한 펜던트 그룹 또는 에테르 연결고리들을 도입함으로써 자유부피를 얻게 되어 사슬들의 패킹효율을 감소시키거나, 고분자 사슬간의 수소결합과 같은 상호작용을 줄여 사슬과의 거리를 증가시키므로 용매특성을 향상시킨 것으로 사료된

다. 그러나 공중합체들이 열적 고리화 반응에 의해 PBOs로 전환된 후의 용매특성은 황산에만 약간 용해될 뿐 어떠한 용매에도 전혀 용해되지 않았다. 이러한 결과는 위의 손 등이¹⁹⁾ 합성한 단축 중합체의 용매특성과 같은 결과로 용매특성이 전혀 향상되지 않았다.

Table. 3-1. Inherent viscosity and solubility of the polymer precursors and PBOs.

Polymer code	η_{inh}^a	Solvent								
		DMAc	NMP	DMF	DMSO	CHCl ₃	Pyridine	THF	m-cresol	H ₂ SO ₄
PHA 1	0.40	○	○	○	○	×	×	×	×	○
PHA 2	0.38	○	○	○	○	×	×	×	×	○
PHA 3	0.36	○	○	○	○	×	×	×	×	○
PHA 4	0.40	○	○	○	○	×	×	×	×	○
PHA 5	0.61	○	○	○	○	×	×	×	×	○
PHA 6	0.56	○	○	○	○	×	×	×	×	○
PBO 1	-	×	×	×	×	×	×	×	×	△
PBO 2	-	×	×	×	×	×	×	×	×	△
PBO 3	-	×	×	×	×	×	×	×	×	△
PBO 4	-	×	×	×	×	×	×	×	×	△
PBO 5	-	×	×	×	×	×	×	×	×	△
PBO 6	-	×	×	×	×	×	×	×	×	△

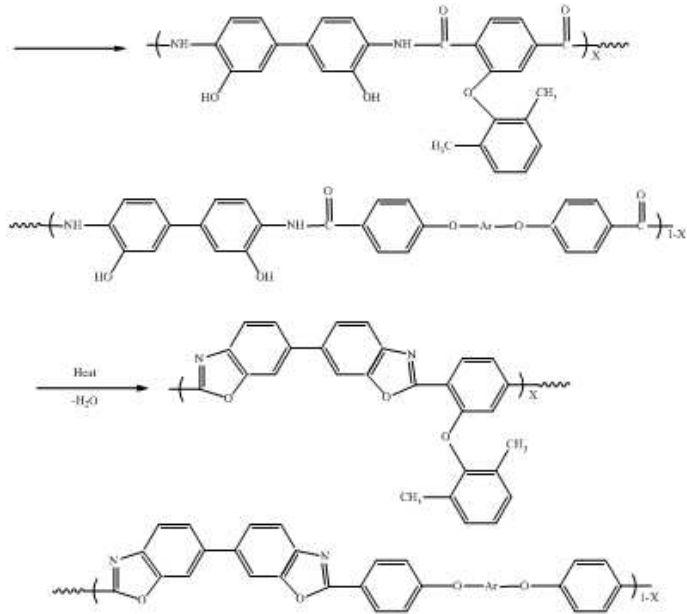
^a Inherent viscosity was measured at a concentration of 0.5 g/dL in DMAc at 35°C,

○ : soluble, △ : partially soluble, × : insoluble, DMAc : N,N-dimethylacetamide, NMP : N-methyl-2-pyrrolidone, DMF : N,N-dimethylformamide, DMSO : dimethylsulfoxide, THF : tetrahydrofuran

3. 2. 공중합체의 열적 성질

일반적으로 PHAs는 열에 의한 고리화 반응으로 인해 PBOs로 전환된다. 본 연구에서 합성된 공중합 진구체 역시 열적 고리화 반응에 의해 PBOs로 전환되었으며, 그 반응 경로는 Scheme. 4와 같다.

Scheme. 4



Ar

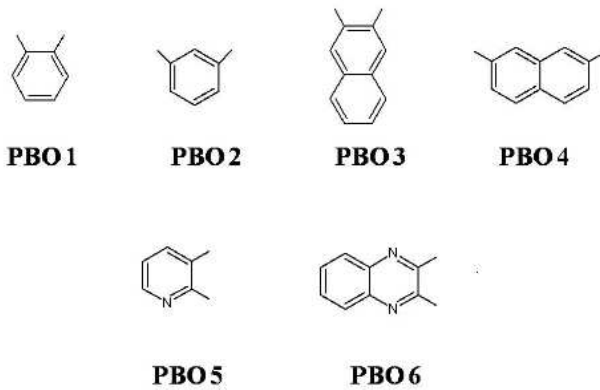


Figure. 3-1은 PHA 4의 열적 고리화 반응 전과 후를 FT-IR로 조사하였다. 고리화 반응 전에서는 공중합 전구체의 특성 밴드인 -NH, OH의 밴드가 3000-3500 cm^{-1} 에서, C=O의 밴드가 1640 cm^{-1} 에서 보였고, PBO의 특성 밴드인 C=N 밴드(1721 cm^{-1})를 확인함으로써 PHA가 열적 고리화 반응 후 PBO로 전환되었다는 것을 확인할 수 있었다.

Figure. 3-2에 PHA 2의 1차 및 2차 열곡선을 나타내었는데 1차 곡선에서 220-400 $^{\circ}\text{C}$ 온도 범위에서 열적 고리화 현상에 의해 PBO로 전환되는 큰 흡열 피크가 보였고, 2차 곡선에서는 이 흡열 피크가 완전히 사라짐을 확인할 수 있었다.³²⁾ 이로써 PHA가 완전히 열적 고리화 반응으로 인해 PBO로 전환되었다는 것을 확인할 수 있었다. PBO 5, 6을 제외한 모든 공중합체들의 열곡선에서 149-217 $^{\circ}\text{C}$ 범위에서 유리전이온도(Tg)를 확인할 수 있었는데, 149 $^{\circ}\text{C}$ 를 나타낸 PHA 2 보다 217 $^{\circ}\text{C}$ 를 나타낸 PHA 3은 2,3-나프탈렌의 단위의 영향으로 더 높은 값을 보였다. 이는 주사슬에 연결된 나프탈렌의 단위가 수직으로 내밀어져, 공중합체 주사슬의 비선형성을 증가시키고 회전 반경을 증가시켜 높은 Tg를 보이는 것으로 사료된다.

손 등은¹⁹⁾ 나프탈렌 고리들을 도입한 열방성 중합체의 특성 조사에서 본 연구의 결과와 마찬가지로 2,3-나프탈렌 고리를 갖는 중합체의 경우 높은 Tg를 보였으며 중합체의 낮은 패킹밀도와 비선형성 증가로 낮은 결정성의 결과를 보고하였다.

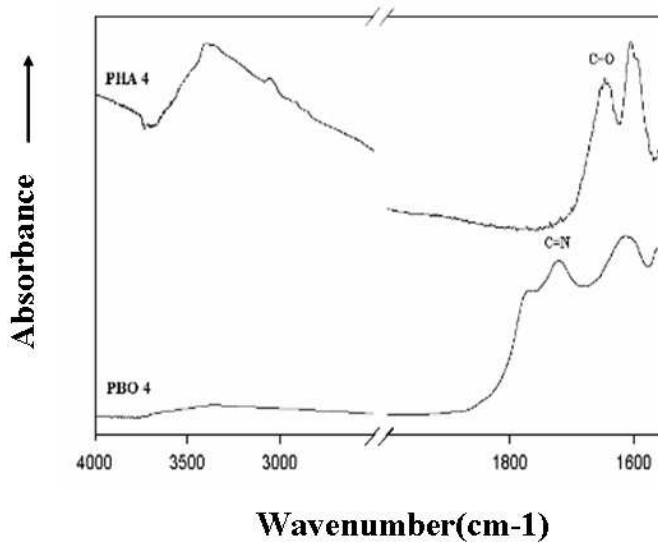


Fig. 3-1. FT-IR spectra of PHA 4 and PBO 4.

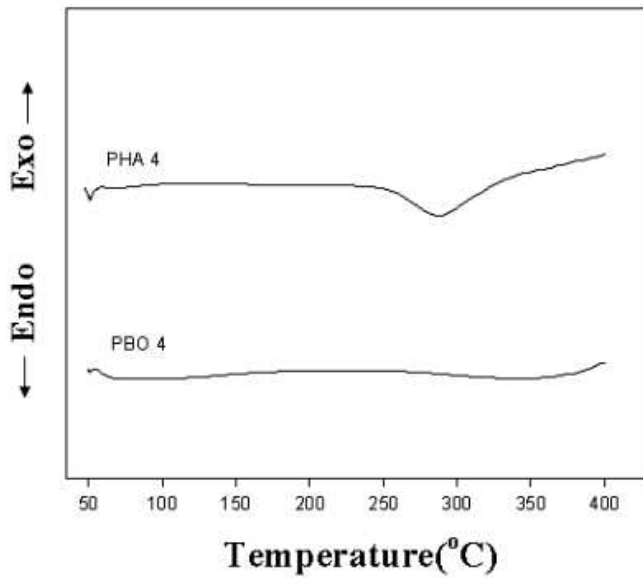


Fig. 3-2. DSC thermograms of PHA 4 at a heating rate of 10°C/min.

Table. 3-2와 Figure. 3-3에 공중합 전구체들의 열적 특성을 나타내었다. 앞서 언급했듯이 DSC 열곡선에서는 열적 고리화 반응에 의한 흡열 피크를 볼 수 있었다. 다만 중합 전구체에 헤테로 원자가 도입된 PHA 5와 PHA 6은 나머지 공중합체들 보다 약 20°C 정도 더 높은 T_p(°C)를 보여 주었는데, 상대적으로 전기음성도가 큰 헤테로 원자가 자리하고 있어 적당한 그룹이 인접한 경우 분자간 배열정돈이 더욱 쉬어질 수 있어 열적 고리화 반응온도는 더 높아진 것으로 생각된다.

Table. 3-2. Thermal properties of the copolymer precursors

PHA						PBO				
code	T_p^a (°C)	ΔH (J/g)	$T_{20\%}^b$ (°C)	T_d^{maxc} (°C)	Residue at 900°C(%)	code	T_g^d (°C)	$T_{20\%}^b$ (°C)	T_d^{maxc} (°C)	Residue at 900°C(%)
PHA 1	286	163	566	650	54	PBO 1	173	619	663	63
PHA 2	289	199	598	638	59	PBO 2	149	640	632	66
PHA 3	282	195	576	670	60	PBO 3	217	641	663	68
PHA 4	287	205	589	631	61	PBO 4	155	666	647	68
PHA 5	308	134	573	707	59	PBO 5	-	678	683	70
PHA 6	298	220	631	677	60	PBO 6	-	662	677	66

^a Endothermic peak temperature of DSC thermograms. ^b 20% weight loss temperature in TGA thermograms. ^c Max weight loss temperature of DTG thermograms. ^d Temperature at the middle point of baseline shift on the second DSC heating trace.

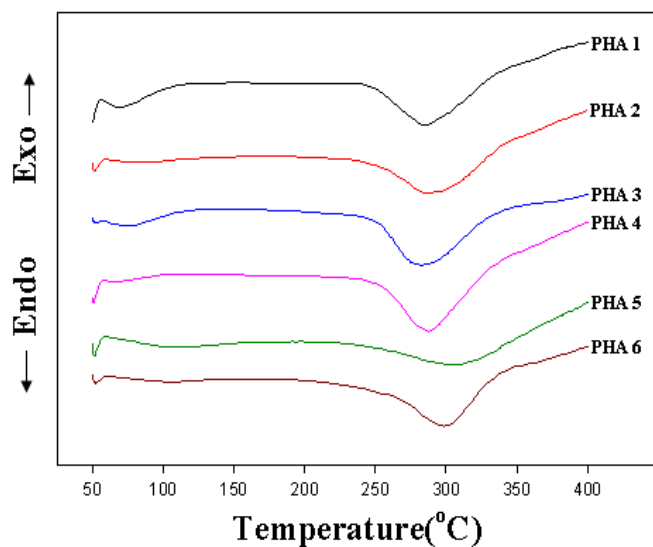


Fig. 3-3. DSC thermograms of PBO precursors.

공중합체들의 TGA 열곡선과 그 결과들을 각각 Figure. 3-4와 Table. 3-2에 나타내었다. 이 결과에서도 DSC 열분석 결과에서 보았던 열적 고리화 반응에 의한 물분자의 방출만큼의 중량 감소를 관찰할 수 있었다. 그림에서 보듯 두 단계의 명확한 분해 단계가 나타나는데 첫 번째 분해 단계는 고리화 반응에 의한 물손실 단계이고, 두 번째 단계는 펜던트 그룹과 주사슬의 분해에 의한 단계라고 보여진다.⁷⁾ PHA 2의 경우 7.3%의 이론치 물분자 중량 감소단계와 거의 일치하는 7.0%를 보였고, 약 450°C 이후 주사슬의 분해 단계를 확인하였다.

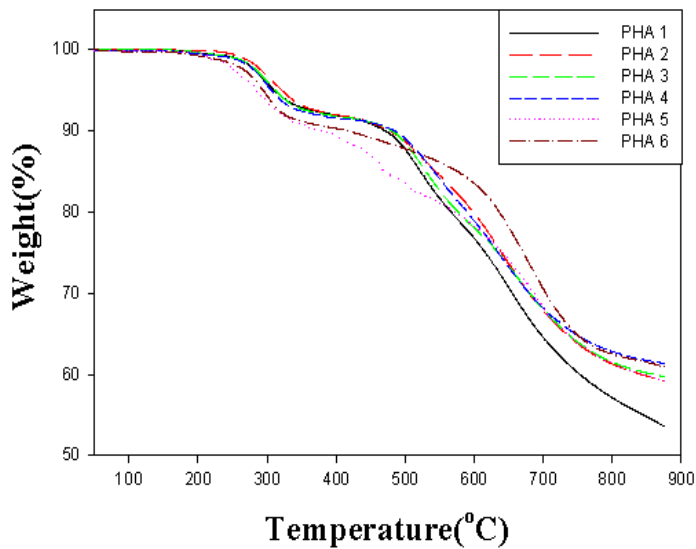


Fig. 3-4. TGA thermograms of PBO precursors at a heating rate of 10°C/min.

내열성 고분자로 잘 알려진 poly(ether ether ketone)과 polyimide는 각각 46%와 50%를 보이는 것처럼 고난연성 고분자일수록 char 생성량이 높다. 즉, char 때문에 재료의 내부에는 열이 침투하기 어렵게 되어 자체 절연층이 생성되는 것이다. 또 탈수반응으로 발생한 물은 가연성 기체의 농도를 희석시키는 효과를 가져 오며, 고리화 후 생성된 헤테로 고리 강직형 고분자는 열적으로 매우 안정한 형태를 유지한다.^{33, 34, 14)} 본 연구에서 합성한 공중합체들 역시 54-61%의 높은 char 수득률을 보이면서, naphthalene의 견고성을 지닌 PHA 3, 4가 PHA 1, 2보다 더 높은 값을 보임을 확인하였다. 또한 PHA 5와 6의 최대분해온도 및 char 수득률이 상대적으로 높은 것은 높은 열안정성 및 난연 특성을 부여할 수 있는 헤테로 고리가 주사슬에 포함되어 있기 때문이라고 윤 등은⁷⁾ 보고하였고, shahram 등은²⁵⁾ 에테르 연결고리와 헤테로 고리를 갖는 poly(ether imide)를 합성한 결과 용매특성이 향상되었고 다른 고분자보다 열안정성이 증가하였음을 보고하였다.

또한 최근 윤 등에^{7, 35)} 의해 dimethylphenoxy 그룹을 도입하여 합성한 PBOs(A)와 손 등에¹⁹⁾ 의해 2,7-naphthalene 등을 도입한 PBOs(B), 그리고 본 연구에서 두 그룹 모두를 포함한 공중합체들 중 대표적으로 PHA 4(C)를 10 w% 중량손실온도, 최대분해온도를 비교하였다.

Table. 3-3. Comparison of thermal properties.^{7, 19, 35)}

	$T_{10\%}(\text{ }^{\circ}\text{C})$	$T_d^{\text{max}}(\%)$
(A)	367	452
(B)	531	591
(C)	452	549

위의 Table. 3-3에서 보인 본 연구에서 합성한 공중합체 PHA 4(C)의 결과는 윤 등⁷⁾ 손 등의¹⁹⁾ 연구결과와 비교하여 중간값을 나타내었다. 이는 열안정성을 크게 저하시키지 않고, 용매특성을 높여 가공성을 개량하기 위해 고분자 주쇄에 벌키한 치환기인 phenoxy 단위를 도입한 오 등의³⁶⁾ 연구결과와도 동일한 결과였으며, 다른 공중합체 PHA 1과 3 역시 동일한 경향성을 보여주었다. 하지만 PHA 2의 경우 최대분해온도에는 640°C로 손 등의¹⁹⁾ 단독 중합체인 599°C보다 약 40°C 높은 값을 나타내어, 추후 열적 분해반응 메커니즘에 대해 연구해 보아야 할 것으로 사료된다.

PHA 1와 PBO 1의 열곡선을 비교한 Figure. 3-5에서도 앞서 언급한 바와 같이 250-350°C 에서 무게 손실은 열적 고리화 반응에 의한 것으로 DSC 흡열피크 온도와 일치함을 확인하였다. PHA가 PBO로 전환된 이후로는 특별한 무게 손실을 보여주지 않았고, 주사슬의 분해단계인 500°C 이후의 분해단계만을 나타내어 나머지 PBO들과 동일한 경향성을 보여주었다.

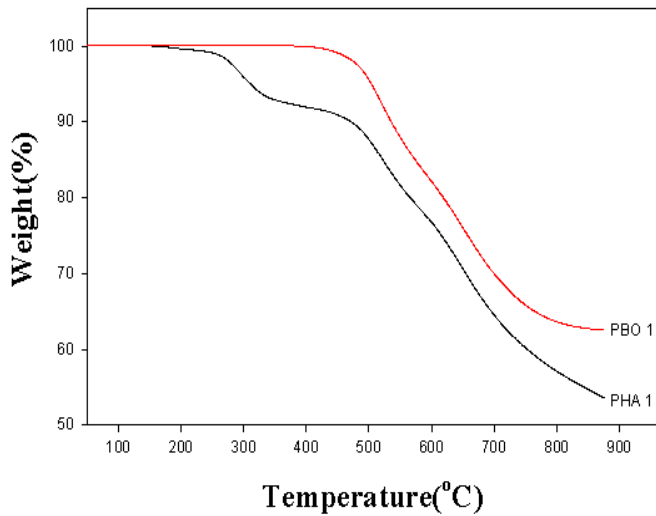


Fig. 3-5. TGA thermograms of PHA 1 and PBO 1 at a heating rate of 10°C/min.

PHAs를 열처리하여 얻은 공중합체인 PBOs의 열곡선과 그 결과들을 Figure. 3-6과 Table. 3-2에 나타내었다. 각 PBO들의 20 w% 중량손실온도를 비교하면, PBO 1, 2보다 PBO 3, 4의 온도가 21-26°C 정도 더 높음을 알 수 있는데, 이는 주사슬에 도입된 나프탈렌 고리들의 방향족성 증가로 인한 높은 열안정성에 기인된 것으로 생각된다. 헤테로 원자를 갖는 PBO 5, 6의 경우 역시 높은 열안정성을 보여주며, PBO 1-4보다 우수한 결과를 보여주며, PHAs의 공중합체들과 동일한 경향성을 보여주었다.

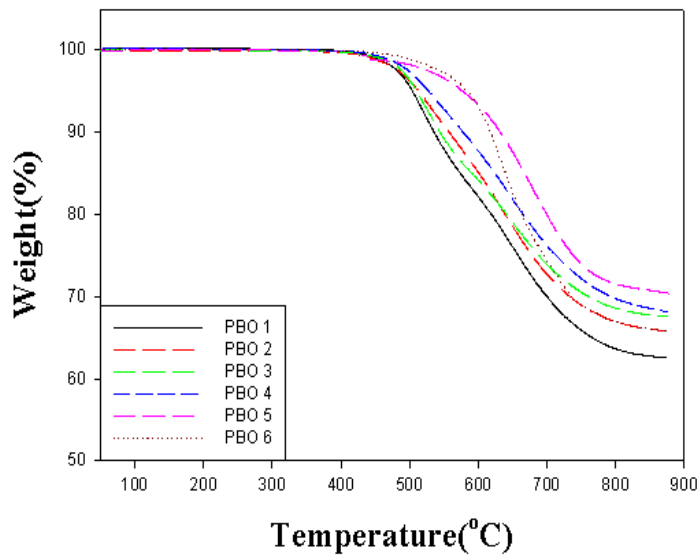


Fig. 3-6. TGA thermograms of PBOs at a heating rate of 10°C/min.

Figure. 3-7은 질소와 공기 중에서 시험한 PHA 2의 TGA 열곡선을 나타내었다. 두 열곡선들은 약 400°C까지 거의 같은 열안정성을 보여주다가 500°C 이후부터 크게 다른 분해 양상을 보여 주었다. 질소 분위기 하에서 시험한 열곡선과는 달리 공기 중에서 시험한 열곡선은 물분자가 빠지는 첫 번째 분해단계가 뚜렷하게 보여지지 않고, 두 번째 분해단계(약 500°C)부터 급격한 중량 감소를 보이다 600°C 이후에서는 10 w% 이내의 char 수득률을 보여 주었다. 모든 PHAs은 이와 같은 양상을 보여주었으며, 질소와 비교하여 산소는 초기의 열안정성에 명확한 영향을 미치지 않는 것을 확인하였다.³⁶⁾

백 등의¹³⁾ 연구 결과에 따르면 열분해 온도가 아라미드 섬유인 경우 400°C 정도인 점을 감안할 때 헤테로 고리 방향족 고분자인 PBOs는 공기 중에서 약 620°C의 분해 온도를 갖는 것과 비교하여 이는 상당히 높은 열분해 온도로 열안정성이 뛰어나다고 보고하고 있다. 따라서 PHA 2의 경우 역시 방향족성 공중합체로서 이들의 실험 결과와 동일한 실험 결과를 얻었음을 알 수 있었다.

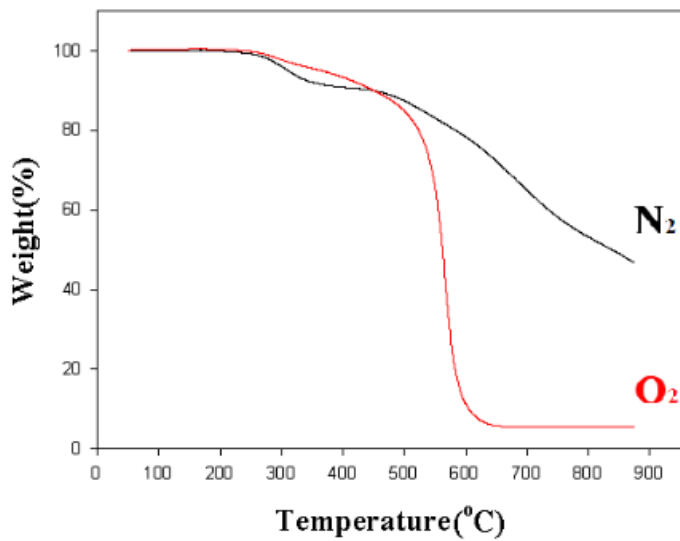


Fig. 3-7. Thermal decomposition of PHA 2 in O₂ or N₂atmosphere.

공중합 전구체들의 결정화도를 조사하기 위해 X-ray 회절분석기를 이용하여 2 °/min 으로 2 θ 는 2-60°까지 측정하여 그 결과들을 Figure. 3-8에 나타내었다. DSC, TGA 등의 열분석에서 나타난 나프탈렌 그룹의 영향이나 헤테로 원자의 영향은 찾아 볼 수 없었고, 경향성도 보이지 않았다. 각 PHAs의 XRD 회절곡선에서 PHA 3에서 미비한 결정성을 보이거나, 나머지 PHAs는 어떠한 결정성의 회절 패턴 없이 비정질의 X-ray 회절 패턴을 보여주고 있다.³⁷⁾

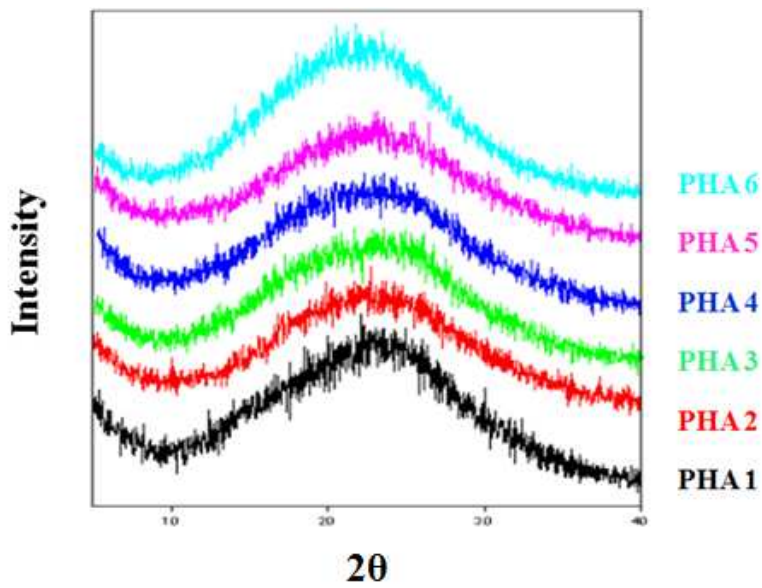


Fig. 3-8. XRD patterns of the PHAs.

제 4 장 결 론

대표적인 내열성 고분자 재료인 폴리벤즈옥사졸(polybenzoxazoles, PBOs)의 가장 큰 단점인 낮은 용해도와 그에 따른 가공상의 문제점을 극복하고 더 나아가 열적 특성 또한 향상시키기 위해 새로운 공중합체를 설계하여, PBOs의 전구체인 PHAs의 주사슬에 dimethylphenoxy 그룹과 에테르 연결고리를 갖는 공중합 전구체들을 합성하였다. 그리고 이를 H^1 -NMR과 FT-IR을 통해 성분 분석, 확인하였다. 또한 열적 안정성과 유리전이온도를 알아보기 위해 TGA와 DSC분석을 수행하였으며, 다양한 용매에 대한 용해도 조사를 통해 그 개선 정도를 살펴보았다. 그 외에도 고유 점성도와 X선 회절패턴 등을 측정하여, 그 결과들로 다음과 같이 결론을 얻을 수 있었다.

1. 2-(2,6-dimethylphenoxy)terephthaloyl chloride와 헤테로 고리를 갖는 diacid chloride를 3,3'-dihydroxybenzidine과 함께 저온 중축합 반응하여 PBOs의 전구체인 PHAs를 합성하였고, 그 결과들은 H^1 -NMR과 FT-IR을 통해 확인하였다.
2. 공중합체의 용해도를 조사한 결과, 합성된 모든 PHAs들은 일반적인 aprotic 용매인 DMF, DMSO, NMP, DMAc 등에 쉽게 용해되는 것을 확인할 수 있었다.
3. 합성된 공중합체인 PHAs는 0.36-0.61 dL/g의 고유 점도를 가지는 것으로 측정되었고, 열적 고리화 반응에 의해 PBOs로 완전히 전환된다는 것을 확인하였으며, 고리화 반응에 의한 흡열피크는 220-400°C 지점에서 관찰되었다.
4. 공중합체의 유리전이온도(Tg)를 알아보기 위해 DSC분석을 수행하였으며, 그 결과 PBO 5, 6을 제외한 모든 PBO에서 149-217°C 범위의 유리전이온도를 지니고 있었다.
5. 합성한 PHAs와 PBOs의 열적 안정성을 알아보기 위해 TGA분석을 수행하였으며, 그 결과 합성된 모든 PHAs는 450°C 이상까지 안정함을 볼 수 있었으며, 900°C에서의 잔류량(%)은 54-61%로 높게 나타났다. (PBOs 역시 400°C 이상까지 안정함을 볼 수 있었고, 900°C에서의 잔류량(%)은 63-70%로 나타났다.)
6. 또한 PHAs의 최대분해온도는 631-707°C의 범위를, PBOs의 최대분해온도는 632-683°C의 온도범위를 나타내었고, 초기 단량체에 헤테로 원자를 지니고 있는 PHA 5, 6과 PBO 5, 6의 최대 분해온도가 가장 높은 값을 보였다.

참고 문헌

1. 최길영, 이광섭, 진문영 : 이미드계 내열·고강도 고분자 개발, 한국과학기술연구원, 34, 1992.
2. C. E. Sroog : *J. of Polymer Sci., Macromol., Rev.*, **11**, 161, 1976.
3. C. E. Sroog : *J. of Polymer Sci., Part C*, **19**, 1191, 1967.
4. 손태원, 이철주, 민병길 : 폴리이미드 고성능 소재의 합성 및 기초연구, 한국과학기술원, 11, 1989
5. Y. M. Kim : "Synthesis and properties of novel silicon-containing poly(o-hydroxyamide)", 2001.
6. 이미혜 : 성형부품용 전방향족 폴리이미드 수지의 개발 동향, 2007.
7. D. S. Yoon, J. K. Choi, B. W. Jo, "Syntheses and Characterization of PBO Precursors Containing Dimethylphenoxy and/or MPEG Pendant Groups", *Polymer (Korea)*, **29**, 493, 2005.
8. D. H. Baik, E. K. Kim, M. K. Kim : *J. of Korean Fiber Society*, **40**, 1, 2003.
9. 김진봉, 유태준 : 초내열성 엔지니어링 플라스틱의 개발(I), 한국화학연구소, 20, 1988.
10. 최길영, 이광섭, 영섭환 : 신규 고분자 물질 창출에 관한 연구(II), 한국화학연구소, 39, 1998.
11. R. E. Lyon : *PMSE*, 71, 26-27, 1994.
12. P. K. Kim, R. Wessling : *J. of Fire Sci.*, **11**, 296, 1993.
13. 백두현, 이민호 : 초고성능 PBO섬유, 섬유기술과산업, **11**, 4, 2007.
14. H. J. Kim : "Syntheses and blends of aromatic heterocyclic polymer precursor", 1998.
15. 김갑진 : 최신합성섬유, 460, 2006.
16. E. Baer, A. Moet (Eds.) : *High Performance Polymers*, Oxford Univ., 1990.
17. M. J. M. Abadie, B. Sillion (Eds.) : *Polyimides and other High-temperature Polymers*, Elsevier, 1991.
18. Cischem.com Co., Ltd./Consulting Division : 최신 국내·세계의 난연제(Flame Retardant)시장 및 환경규제 현황 보고서, Cischem.com Co., Ltd, 2005.

19. J. Y. Sohn, S. C. Moon, D. S. Yoon, J. K. Choi, "Preparation and Properties of Aromatic Polybenzoxazoles with high char yields", *Elastomer*, **42**, 238, 2007.
20. S. H. Hsiao, and C. H. Yu : *Macromol., Chem., Phys.*, **199**, 1247, 1998.
21. S. H. Hsiao, L. R. Dai : *J. of Polymer Sci., Part A : Polymer Chem.*, **37**, 2129, 1998.
22. S. H. Hsiao, J. H. Chiou : *J. of polymer Sci., Part A : Polymer Chem.*, **39**, 2262, 2001.
23. S. H. Hsiao, M. H. He : *J. of Polymer Sci., Part A : Polymer Chem.*, **39**, 4014, 2001.
24. S. H. Hsiao, W. C. Chen : *Macromol. Chem. Phys.*, **199**, 2321, 1998.
25. M. A. Shahram, H. Hani, : *J. of Polymer Sci.*, **91**, 22, 2004.
26. P. S. Patil, R. R. Pal, M. M. Salunkhe, N. N. Maldar, P. P. Wadgaonkar : *J. of European Polymer*, **43**, 5047, 2007.
27. C. P. Yang, J. J. Cherng : *J. of Polymer Sci., Part A : Polymer Chem.*, **33**, 2209, 1995.
28. S. H. Hsiao, C. P. Yang, S. H. Chen : *J. of Polymer Sci., Part A : Polymer Chem.*, **27**, 3895, 1999.
29. R. J. Farris, B. W. Jo : CUMIRP report(Univ. Mass.), Part 1, 1997.
30. S. H. Hsiao, C. F. Chang : *Macromol., Chem., Phys.*, **197**, 1255, 1996.
31. J. F. Wolfe : *Encycl. Polymer Sci., Eng.*, **11**, 601, 1988.
32. S. L. C. Hsu, W. C. Chen : *Polymer*, **43**, 6743, 2002.
33. D. H. Baik, S. J. Im : *Textil Science and Engineering*, **43**, 3, 2006.
34. H. Zang, R. J. Farris, P. R. Westmoreland : *Macromol.*, **36**, 3944, 2003.
35. C. Hamciuc, B. Schulz, M. Bruma : *Macromol., Chem.*, **238**, 63, 1996.
36. Y. M. O, H. J. Jeong : *J. of Korean Fiber Society*, **39**, 26, 2002.
37. S. H. Hsiao, W. T. Chen : *J. of Polymer Sci., Part A : Polymer Chem.*, **41**, 914, 2003.
38. S. H. Hsiao, Y. H. Huang : *J. of Polymer Sci.*, **40**, 1127, 2004.
39. D. J. Liaw, P. N. Hsu, W. H. Chen, B. Y. Liaw : *J. of Polymer Sci., Part A : Polymer Chem.*, **39**, 3498, 2001.

감사의 글

본 논문이 완성될 때까지 많은 도움과 격려를 아낌없이 주신 모든 분들께 깊은 감사를 드립니다.

항상 많은 가르침을 주시고 지도해 주신 최재곤 교수님께 깊은 감사드립니다. 또한 심사 해주신 김준섭 교수님, 홍진후 교수님께 감사드립니다. 그리고 학부 때부터 지금까지 많은 가르침을 주신 유지강, 조훈 교수님과 더불어 김현경 교수님, 이창훈 교수님에게 깊이 감사드립니다. 연구 중에 아낌없이 지도해주신 윤두수 박사님과 옆에서 굵은 일 도맡아하는 구환이와 황우, 그 외 응용화학소재공학과 대학원 선.후배님께 감사드립니다.

저의 대학원 진학에 큰 힘이 되어주시고 끝까지 학위를 마칠 수 있도록 아낌없는 사랑으로 보살펴 주신 어머니, 아버지께 깊이 감사드립니다. 논문 때문에 자리 양보만 해주었던 여동생을 포함해 지면에 적지 못한 저를 도와주신 많은 분들께 깊은 감사드립니다.

2009년 2월

김희선 올림

저작물 이용 허락서

학 과	첨단부품소재 공학과	학 번	20077268	과 정	석사
성 명	한글 : 김희선 한문 : 金熹善 영문 : Kim Hee Sun				
주 소	광주광역시 남구 백운 1동 6-8				
연락처	E-mail : kist2kiss@hotmail.com				
논문 제목	한글 : 새로운 Polybenzoxazole(PBO) 전구체의 합성 및 특성				
	영문 : Synthesis and properties of new Polybenzoxazole(PBO) precursors				

본인이 저작한 위의 저작물에 대하여 다음과 같은 조건 아래 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 편집과 형식상의 변경을 허락함. 다만, 저작물의 내용변경은 금지함.
3. 배포·전송된 저작물의 영리적 목적을 위한 복제, 저장, 전송 등은 금지함.
4. 저작물에 대한 이용기간은 5년으로 하고, 기간종료 3개월 이내에 별도의 의사 표시가 없을 경우에는 저작물의 이용기간을 계속 연장함.
5. 해당 저작물의 저작권을 타인에게 양도하거나 출판을 허락을 하였을 경우에는 1개월 이내에 대학에 이를 통보함.
6. 조선대학교는 저작물 이용의 허락 이후 해당 저작물로 인하여 발생하는 타인에 의한 권리 침해에 대하여 일체의 법적 책임을 지지 않음.
7. 소속 대학의 협정기관에 저작물의 제공 및 인터넷 등 정보통신망을 이용한 저작물의 전송·출력을 허락함.

동의여부 : 동의(O) 반대()

2009년 2월

저작자: 김 희 선 (인)

조선대학교 총장 귀하