



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](#)

2010 年 2 月
碩士學位論文

벌키 그룹을 갖는 새로운
Poly(hydroxyamide)s의 합성 및
특성

朝鮮大學校 大學院

尖端部品素材工學科

趙 煌 雨

벌키 그룹을 갖는 새로운
Poly(hydroxyamide)s의 합성 및
특성

Synthesis and Properties of New Poly(hydroxyamide)s
having bulky Groups

2010年 2月 25日

朝鮮大學校 大學院

尖端部品素材工學科

趙 煌 雨

별키 그룹을 갖는 새로운
Poly(hydroxyamide)s의 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.

2009年 10月

朝鮮大學校 大學院

尖端部品素材工學科

趙 煌 雨

趙煌雨의 碩士學位論文을 認准함

委員長 朝鮮大學校 教授 柳志江 印

委員 朝鮮大學校 教授 洪鎮厚 印

委員 朝鮮大學校 教授 崔載坤 印

2009年 11月

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. Heat resistant polymer----- | 1 |
| 1. 2. Heat resistant polymer의 설계----- | 5 |
| 1. 3. 방향족 헥테로 고리 고분자의 특성 및 응용----- | 6 |
| 1. 4. 본 연구의 목적----- | 10 |
| 제 2 장 실 험----- | 12 |
| 2. 1. 시약 및 기기----- | 12 |
| 2. 2. 단위체의 합성----- | 13 |
| 2. 3. 공중합체의 합성----- | 19 |
| 2. 4. 공중합체들의 특성조사----- | 25 |
| 제 3 장 결과 및 고찰----- | 26 |
| 3. 1. 공중합체의 일반적 성질----- | 26 |
| 3. 2. 공중합체의 열적 성질----- | 29 |
| 3. 3. 공중합체의 동적 기계적 성질----- | 38 |
| 3. 4. 공중합체의 기계적 성질----- | 40 |
| 3. 5. 공중합체의 난연 특성----- | 43 |
| 제 4 장 결 론----- | 44 |
| 참고 문헌----- | 45 |

LIST OF TABLES

| | |
|--|----|
| Table. 1-1. Structure and thermal properties of engineering plastics ----- | 2 |
| Table. 1-2. Comparison of properties of high performance fibers ----- | 7 |
| Table. 3-1. Inherent viscosity and film quality of PHAs ----- | 26 |
| Table. 3-2. Solubility of the Polymer Precursors and PBOs ----- | 28 |
| Table. 3-3. Thermal properties of the copolymer precursors ----- | 32 |
| Table. 3-4. Initial modulus, tensile strength, and elongation values of PHAs ----- | 40 |
| Table. 3-5. LOI values of PHAs ----- | 43 |

LIST OF FIGURES

| | |
|--|----|
| Fig. 1-1. Classification of Engineering Plastics | 3 |
| Fig. 1-2. Chemical structure of Polybenzoxazole(PBO) | 6 |
| Fig. 1-3. Flame retarding heterocyclic polymer precursors | 7 |
| Fig. 1-4. Mechanical properties of PBOs | 8 |
| Fig. 1-5. Preparation of PBOs | 11 |
| 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-quinoxalinedioxy)dibenzonitrile(CDCl ₃) | 16 |
| Fig. 2-3. FT-IR spectrum of 4,4'-(2,3-quinoxalinedioxy)dibenzoic acid(KBr) | 18 |
| Fig. 2-4. ¹ H-NMR spectrum of 4,4'-(2,3-quinoxalinedioxy)dibenzoic acid (DMSO-d ₆) | 18 |
| Fig. 2-5. FT-IR spectrum of the PHA 1(KBr) | 21 |
| Fig. 2-6. ¹ H-NMR spectrum of the PHA 1(DMSO-d ₆) | 21 |
| Fig. 2-7. FT-IR spectrum of the PHA 3(KBr) | 23 |
| Fig. 2-8. ¹ H-NMR spectrum of the PHA 3(DMSO-d ₆) | 23 |
| Fig. 3-1. FT-IR spectra of PHA 3 and PBO 3 | 30 |
| Fig. 3-2. DSC thermograms of PHA 3 at a heating rate of 10°C/min | 31 |
| Fig. 3-3. DSC thermograms of PBO precursors | 33 |
| Fig. 3-4. TGA thermograms of PBO precursors at a heating rate of 10°C/min | 33 |
| Fig. 3-5. TGA thermograms of PHA 3 and PBO 3 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. Wide-angle X-ray diffractograms of PBO precursor films | 37 |
| Fig. 3-8. Storage Modulus of PBO precursor films at 1Hz | 39 |
| Fig. 3-9. Displacement of PBO precursor films at 1Hz | 39 |
| Fig. 3-10. Initial modulus of PBO precursor films | 41 |
| Fig. 3-11. Tensile strength of PBO precursor films | 41 |
| Fig. 3-12. Elongation of PBO precursor films | 42 |

ABSTRACT

Synthesis and Properties of New Poly(hydroxyamide)s having bulky Groups

By Cho, Hwang-Woo

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

Department of Advanced Parts and
Materials Engineering

Graduate school of Chosun University

Aromatic polyhydroxyamides(PHAs) having poly(ethylene glycol)methyl ether(MPEG) group and/or ether linkages in the polymer main chain were synthesized by solution polycondensation at low temperature. PHAs were studied by FT-IR, ¹H-NMR, DSC, TGA, XRD, Dynamic Mechanical Analyzer(DMA), Universal Testing Machine(UTM) and Limiting Oxygen Index(LOI). The inherent viscosities of the PHAs measured at 35 °C in DMAc solution were in the range of 0.68~1.49 dL/g. Solubility of PHAs was soluble or partially soluble in Tetrahydrofuran(THF) and Trifluoroacetic acid(TFA), and pyridine as well as aprotic solvents, but the PBOs were nearly insoluble in a variety of solvents.

PHAs were converted to polybenzoxazoles(PBOs) by thermal cyclization reaction and endothermic peak by thermal cyclization was observed in the range of 210~350 °C. The 40% weight loss temperature of the PHAs showed in the range of 414~777°C, and PBOs except for PBO 1 showed in the range of 424~628 °C. Char of PHAs and PBOs showed high values in the range of 24~56%, and 35~64%.

Storage modulus of PHAs was decreased as increasing chain of MPEG. Initial modulus and Tensile strength of the PHAs were showed in the ranges of 0.12~0.22 GPa, and 2.24~3.43 MPa, which were increased with increasing mole ratio of

quinoxaline. The LOI values of PHAs were increased with mole ratio of quinoxaline.

제 1 장 서 론

1. 1. Heat resistant polymer

각종 현대 산업의 급격한 발달에 따라 제품의 소형화, 경량화, 고성능화를 피하기 위해 고성능 고분자 재료의 필요성이 증가하고 있다. 고분자는 금속이나 무기재료보다 가벼우나 내열성 및 강도 면에서 뒤떨어지기 때문에 용도의 범위 내에서 내열성과 강도를 높이려는 연구가 활발히 진행되고 있다.

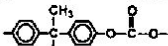

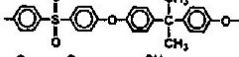
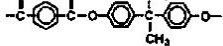
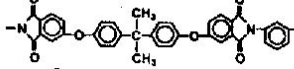
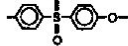
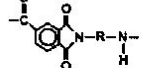
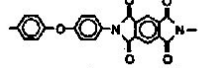
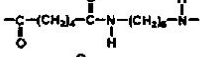
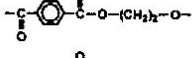
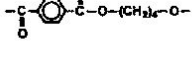

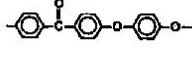
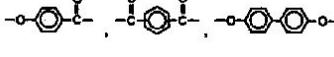
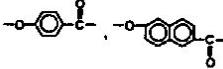
대부분의 고분자 재료는 일반적으로 유기물질로 구성되어 있어 가열하였을 때 낮은 온도에서도 열분해나 산화분해에 의해 분자사슬이 절단되기 때문에 물리적 성질이 변하게 되는 단점을 가지고 있다. 이러한 단점을 보완하기 위한 방법 중의 하나는 분자사슬 내에 강직한 방향족 또는 헤테로 고리 구조를 도입하여 내열성 고분자를 개발하는 것이다. 최근 들어 개발된 내열성 고분자들은 점차 그 이용 범위가 고온 영역까지 확대되고 있다.

이와 같이 광범위한 이용 온도와 특히 고온에서도 물리·화학적으로 안정하여 장기간 사용 할 수 있는 고분자 재료를 일반적으로 엔지니어링 플라스틱(Engineering Plastic: 이하 EP)이라 하며, EP는 500 kg/cm²(49 MPa) 이상의 인장 강도, 2×10⁴ kg/cm²(2 GPa) 이상의 굴곡 탄성률, 100 °C이상의 내열성을 가지는 고분자 재료를 말한다.¹⁾

EP는 1958년 Du Pont사가 POM을 상업화 한 이래, 비록 단기간이지만 그 개발 및 상업화 속도는 매우 빠르게 진전되어 1960년대에 이미 전기, 전자, 자동차 공업 등 관련 분야에 사용되기 시작하였으며, 최근에는 자동차 관련 부품, 전기·전자 부품, 기계 부품 등의 공업적 용도에 주로 쓰이고 있다. 또한, EP는 범용 EP(General Purpose EP)와 특수 EP(super EP)로 분류하는데, 범용 EP로는 PET, POM, PC, PAM, PBT 등이 있다. 그리고 특수 EP는 범용 EP보다 내열성을 더욱 향상시킨 고성능 고분자 재료를 말하며, 특수 EP는 열에 대한 안정성이 좋아 약 150 °C이상의 온도에서도 장기간 사용이 가능하다는 특징을 가지고 있다.

Table 1-1와 Figure. 1-1에 EP의 종류를 나타내었는데, Table. 1-1을 살펴보면 방향족 폴리아미드, 폴리아미드이미드, 폴리에테르이미드를 비롯하여, 방향족 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리설폰, 폴리에테르에테르케톤 등은 일반 나일론이나 폴리에스테르보다 유리전이온도 등 열에 대한 안정성이 좋으며, 격심한 조건에서도 장시간 사용가능한 특성을 지니고 있다.^{2~7)}

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 | |

| | | |
|--------------------------|--------------------|--|
| Engineering Plastics(EP) | General Purpose EP | PA POM PC PET UHMWPE |
| | Super EP | PSF PES PPS PAR PAI PEI PEEK PI |

Fig. 1-1. Classification of Engineering Plastics.

근래에는 각종 산업의 발달로 제품에 고성능, 고기능화를 추구하면서 기존의 범용 EP만으로는 그 필요한 특성 또는 물성을 충족시키기 어렵기 때문에 고성능의 특수 EP에 대한 관심 증대와 그에 따른 연구로 고성능 EP들이 지속적으로 개발되어 이용되고 있다. 특히, 이러한 특수 EP들 중 Polyimide(PI)와 Polyamideimide(PAI)는 다른 특수 EP들에 비해 부가가치가 높고 내열성 및 기타 물성이 뛰어나 우주 항공 산업, 의료 분야, 전기·전자 분야의 구조 재료로 사용되고 있다.³⁾

전방향족(fully aromatic) PI계 수지는 1962년 최초로 미국의 Du Pont사에 의해 상품화되었고, 현재 Du Pont사가 시판하고 있는 PI계 수지로는 성형재료인 Vespel SP, 필름용인 Kapton, 코팅 prepreg용인 Pyralin 및 Pyre-ML 등이 있다. 이들 PI계 수지 중 Kapton TP 필름은 특허가 만료되기 전까지 오랫동안 전 세계적으로 내열성 필름시장에서 가장 독보적인 존재였다. 그러나 1989년에 일본의 Ube Industries의 Upilex와 Kanegafuchi Chemical Industry의 Apical 등이 생산됨으로써 강력한 도전을 받고 있다. 또한, 미국의 NASA를 중심으로, PI 수지의 성형성 개선을 위한 연구노력의 결과, nadic acid의 부가반응을 이용한 PI 수지가 개발되어 미국의 TRW사에 의해 P13N이란 상품명으로 시판되었고, 그 이후에도 PMR-15, LARC-160 등의 개량 grade가 개발되었다. 1973년 프랑스의 Rhone-Poluenc사에서는 bismaleimide계(이하 BIM라 함) 저온성형성 PI 수지인 Kerimid 601을 개발, 시판하였는데, BMI계 PI 수지는 nadic acid계에 비하여 내열성은 뒤떨어지지만 epoxy 수지의 성형온도와 거의 비슷한 180~190℃ 정도의 온도에서 성형이 가능하므로 최신 내열성 전기·전자 재료용 복합재료 매트릭스 수지로서 주목받고 있다. 한편 1975년에는 acetylene을 말단기로 갖는 새로운 부가경화형 수지인 HR-600이 Hughes Aircraft사에 의해 개발되었는데 그 후 이 기술은 Gulf Oil사에 제공되어 Thermid 600이란 상품명으로 공업화되었다. 앞에서 언급한 PI 수지외에도 많은 연구기관들에 의해 다수의 용융성형이 가능한 열가소성(TP) PI계 수지가 개발되었고, 개발된 열가소성 수지는 저비점 용매에 쉽게 용해하거나 비교적 안정된 온도에서 용융가공이 가능한 특징을 갖고 있다.²⁷⁾

1. 2. Heat resistant polymer의 설계

내열성 고분자는 고온에서도 기계적 물성을 유지할 수 있는 고분자로서, 일반적으로 230°C에서 수 백 시간, 540°C에서 수 분, 760°C에서 수 초 동안 기계적 물성을 유지할 수 있는 고분자로 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 energy의 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 force으로써 이러한 힘들의 합은 일반적으로 cohesion 으로 정의되며, Tm과 Tg에 깊은 관계를 갖고 있다. 따라서 높은 용점과 연화점을 갖추기 위해 Tessler, Brown 등은 ladder 또는 double-stand concept 원리를 제시하였다.⁹⁾

최근 많은 화학자들에 의해 내열성 고분자는 체계적으로 연구되어 발전되고 있지만, 이들 고분자들의 연구 결과에 나타난 장점 이면에는 내열성 고분자 재료를 가공 생산하는 응용부분에서는 커다란 단점이 대두되고 있다. 이러한 단점이 대두되는 이유는 고성능 내열성 중합체들의 전이온도가 대부분 높거나 구조적으로 강직한 구조 때문에 진한 황산이나 특정 용매에만 선택적으로 용해된다. 따라서 중합체를 용융시키거나 용매에 녹여 가공하는 데에 큰 어려움이 있으며, 내열성 고분자 재료의 응용을 확장하는데 제한이 있다. 고성능 내열성 고분자 재료가 갖는 특징이자 단점인 고용점, 난용성의 문제점을 해결하기 위해 선행되어야 할 조건은 기존 재료가 갖는 고유의 물성이나 기계적 성질 등의 손실을 최소로 하면서, 용매에 대한 용해도를 높이거나 전이온도를 낮추어 가공성을 증대시키기 위한 새로운 분자설계 방법이 필요하다. 이러한 목적으로 행해지는 대표적인 분자설계 방법의 예로는 아래와 같다.^{5, 10)}

1. 주쇄에 비교적 유연한 그룹인 -CH-, -NHCO-, -O-, -S-, -SO-, -CO- 등을 도입하여 유연성을 부여하는 방법.
2. para- 치환체 대신에 meta- 치환체를 도입하여 사슬의 선형성을 감소시키는 방법.
3. 공중합으로 규칙성을 파괴하는 방법.

1. 3. 방향족 헤테로 고리 고분자의 특성 및 응용

폴리벤조옥사졸(Polybenzoxazoles, PBOs)은 Figure. 1-2, 3에 보여주듯이 대표적인 헤테로 고리를 갖는 방향족 내열성 고분자로서 유기고분자중 내열성이 가장 우수하고 기계적 성질도 뛰어나며, 압축특성, 내화학성 등이 우수하여 항공기용이나 군사 분야에서 중요한 소재로 사용되고 있다. 특히 PBO는 ASTM E-1354 시험으로 미연방항공국 (FAA)에서 정한 화재 발생 시의 방염성 목표인 50kW/m²의 열 흐름에도 불이 붙지 않는 유일한 유기물로 인정되고 있다.^{8, 11, 12, 13, 14)} 또한, PBO 섬유는 크리프, 화학안정성, 고온 마모성, 절단/마찰 저항성도 우수하고 수분 흡수율이 0.6%로 낮아 습도에 대한 뛰어난 치수 안정성을 보임을 Table 1-2에 나타내었다. 매우 뛰어난 역학적 성질에도 불구하고 PBO는 아주 유연하며 부드러운 편이며, 필라멘트장섬유, staple fiber, spun yarn, woven and knitted fabrics, chopped fiber, pulp 등이 형태로 가공이 가능하다. 또한, Figure. 1-4에는 PBO 섬유와 다른 섬유의 기계적 성질 및 열적 성질을 비교해 놓았는데, 인장강도와 모듈러스는 Carbon fiber와 같이 가장 높은 값을 보였으며, 한계산소지수는 650 °C로 가장 높은 값을 보였다.

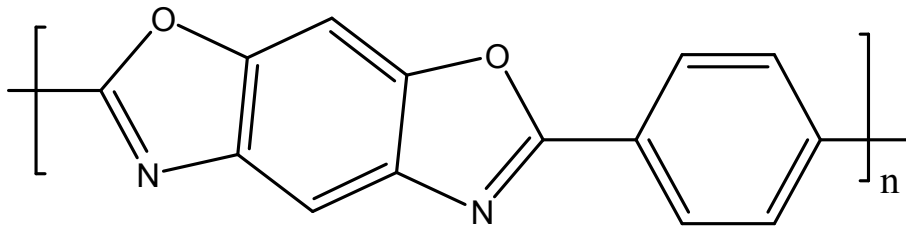


Fig. 1-2. Chemical structure of Polybenzoxazole(PBO).

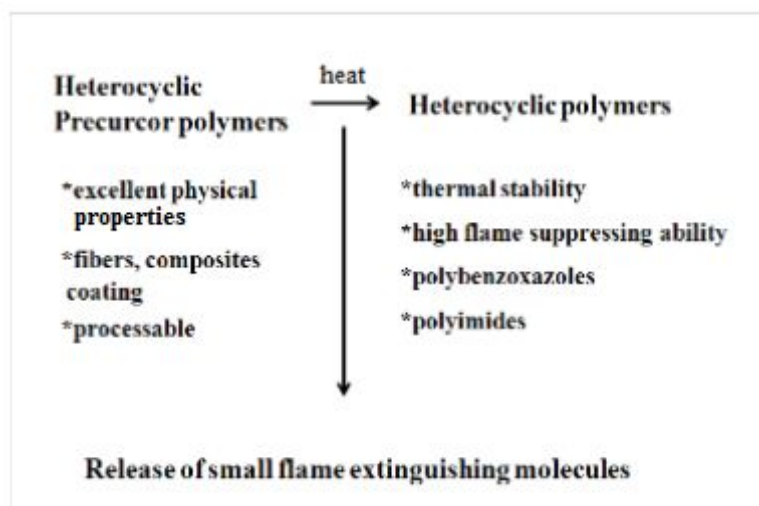


Fig. 1-3. Flame retarding heterocyclic polymer precursors.

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

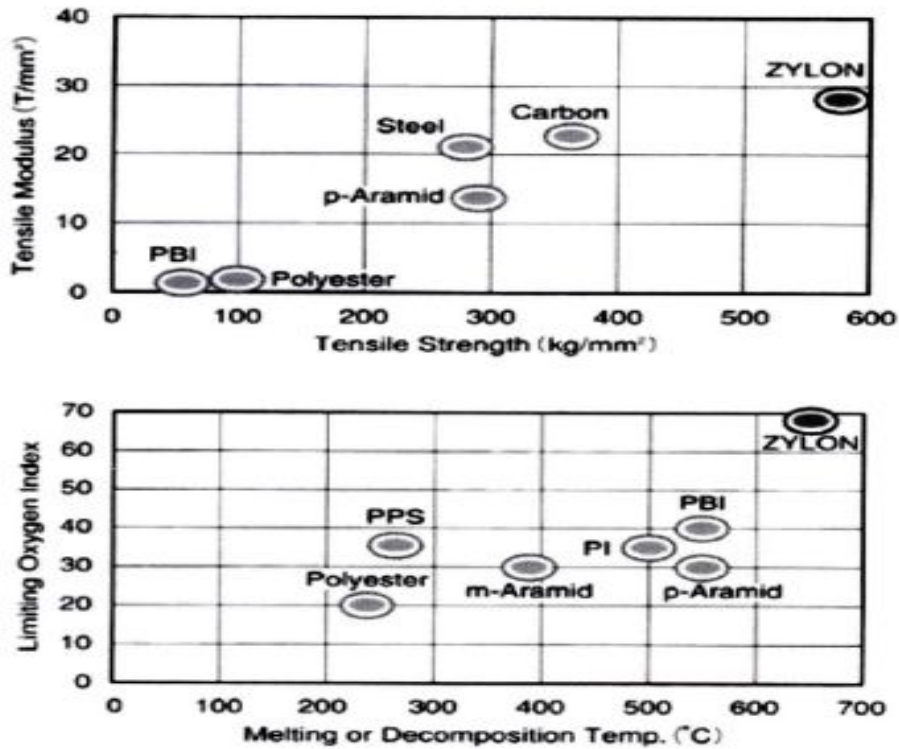


Fig. 1-4. Mechanical properties of PBOs.

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 성형성 및 내열성이 우수하다. 또한 열에 의한 고리화 반응이 일어나 큰 흡열반응을 동반하면서 물을 생성하여 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⁾

Baik 등은^{8, 13, 33)} PBO의 전구체인 방향족 polyhydroxyamide(PHA)가 열에 의해 PBO로 전환될 때 방출하는 화학물질을 이용하여 PBO의 내열성을 제고하는 방법이 제안된 바 있다.

Liou 등은⁴¹⁾ 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.

Hsiao 등은^{20~23, 28, 30, 37~38)} 가공성 및 용매특성을 향상시키기 위해 bis(ether-carboxylic acid)을 이용하여 주사슬에 phenoxy나 sulfone 및 fluorine 그룹을 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 등은^{24,39)} 가공성 및 용매특성을 향상시키기 위해 주사슬에 플루오린을 가지는 중합 전구체인 PHA를 2,2'-bis-(3-amino-4-hydroxyphenyl) hexafluoropropane과 isophthaloyl chloride에 의해 저온 중축합으로 합성하였으며, 이 합성된 PHA는 열적 고리화 반응에 의해 PBO로 전환되었으며 높은 열안정성을 가진다고 보고하였다.

Angel 등은⁴²⁾ 주사슬에 1,3-benzoxazole을 도입한 새로운 방향족 poly(amide-benzoxazole)s의 기계적 성질이 높고, 300 °C 이상의 유리전이온도(T_g)를 가지며 우수한 열안정성을 갖는다고 보고하였다.

Y. Imai 등은⁴⁰⁾ trimethylsilyl이 치환된 bis(o-aminophenol)s와 aromatic dicarboxylic acid chlorides의 저온 용액 중축합을 이용하여 중합 전구체(PHA)를 합성한 후 두 단계의 silylation 방법에 의해 PBO 필름을 제조하였고, PBO의 T_g 가 275~375 °C였고, 기계적 강도가 매우 높음을 보고하였다.

1. 4. 본 연구의 목적

Figure. 1-5에서 나타낸 바와 같이 제조된 PHAs는 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 특히 열안정성이 뛰어나 높은 유리전이온도(Tg), 높은 녹는점을 가지거나 녹는점이 없을 뿐만 아니라 주사슬의 강직성 때문에 대부분의 유기용매에 녹지 않고 황산과 같은 일부 강산에만 용해된다는 특징을 가지고 있어 가공하기 어렵다는 단점을 가지고 있다.^{25~27, 29)}

본 연구에서는 PBO 전구체인 PHA의 가공성 및 용매특성을 향상시키기 위해 PHA의 결사슬에 poly(ethylene glycol)methyl ether 그룹과 주사슬에 에테르 연결고리를 갖는 방향족 polyhydroxyamides(PHAs)를 합성한 후 필름으로 제조하여 그 특성을 조사하였다. 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, 공중합 전구체들의 열적 고리화 반응 및 열적 특성은 DSC, TGA를 사용하였다. 그리고 용액상태에서 공중합 전구체의 필름을 제조한 후 기계적 특성은 DMA, UTM을 이용하였고, 공중합 전구체의 난연성은 LOI를 사용하였으며, 필름들의 chain packing과 분자간의 거리는 X-ray를 이용하여 조사하였다.

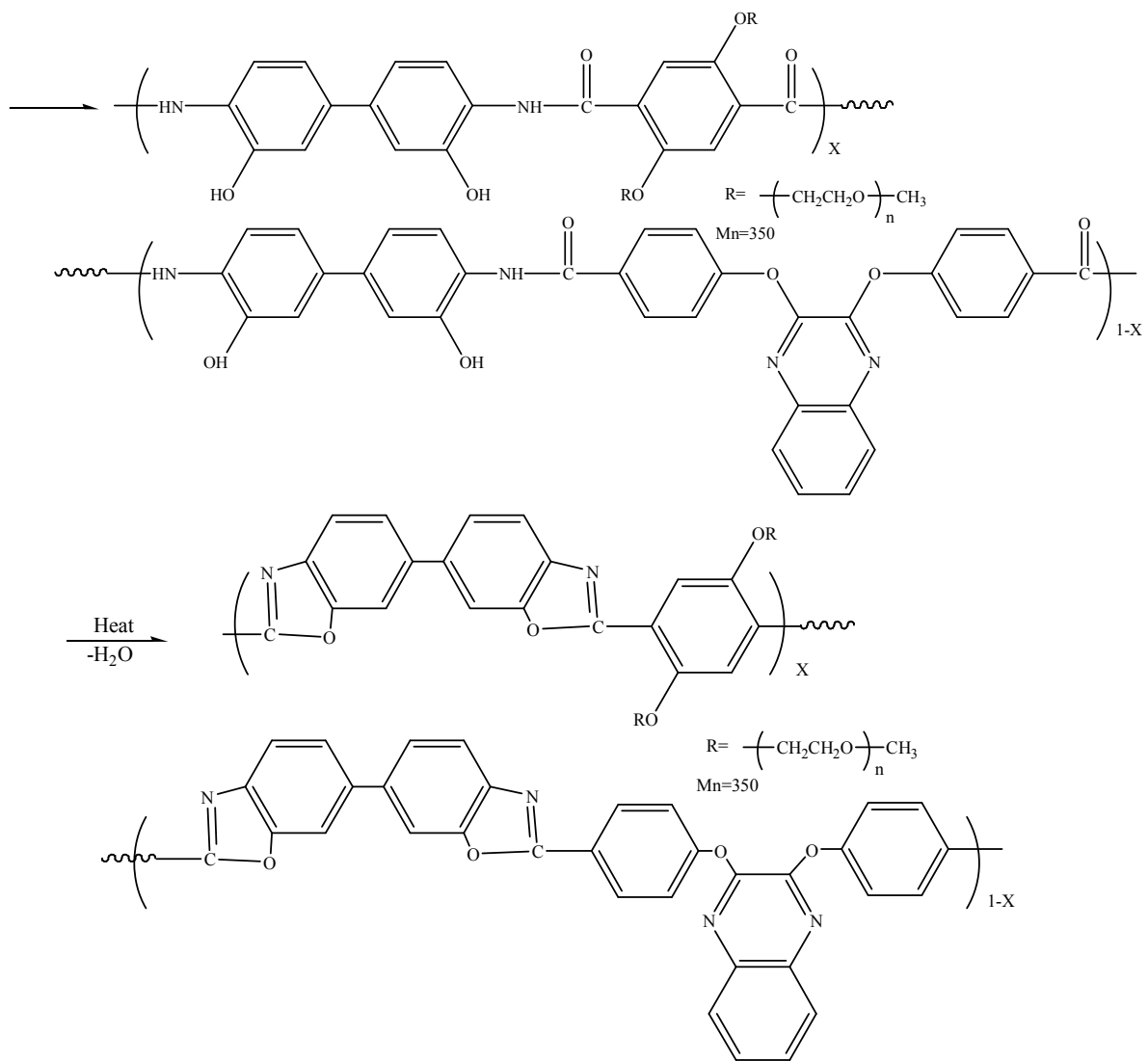


Fig. 1-5. Preparation of PBOs.

제 2 장 실험

2. 1. 시 약 및 기 기

2. 1. 1. 시 약

Poly(ethylene glycol)methyl ether(MPEG, Mn=350), p-toluene-sulfonyl chloride, diethyl 2,5-dihydroxyterephthalate, 2,3-dihydroxyquinoxaline는 Aldrich사 제품을 정제 없이 그대로 사용하였고, 3,3'-dihydroxybenzidine은 TCI사 제품을 정제없이 그대로 사용하였다. Toluene은 sodium을 넣고 2시간 동안 교반시킨 후 증류하여 사용하였고 N,N'-dimethylformamide(DMF), N,N'-dimethylacetamide(DMAc)는 건조된 MgSO₄를 넣고 24시간 동안 교반시킨 후 감압 증류하여 사용하였으며, triethylamine은 CaH₂를 넣고 12시간 동안 환류 시킨 후 증류하여 사용하였다. 그리고, thionyl chloride는 triphenyl phosphite와 2시간 동안 환류 시킨 후 증류하여 사용하였다.

2. 1. 2. 기 기

본 연구의 실험과 특성조사를 위해 사용된 기기는 다음과 같다.

FT-IR spectrometer : Shimadzu 8601PC

FT-NMR spectrometer : JEOL JNM-LA300

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

TGA(Thermogravimetric Analyzer) : TA Co. TGA 2050

DMA(Dynamic Mechanical Analyzer) : TA Q 800 V20.6 Build 24

UTM(Universal Testing Machine) : Shimadzu AGS-500D

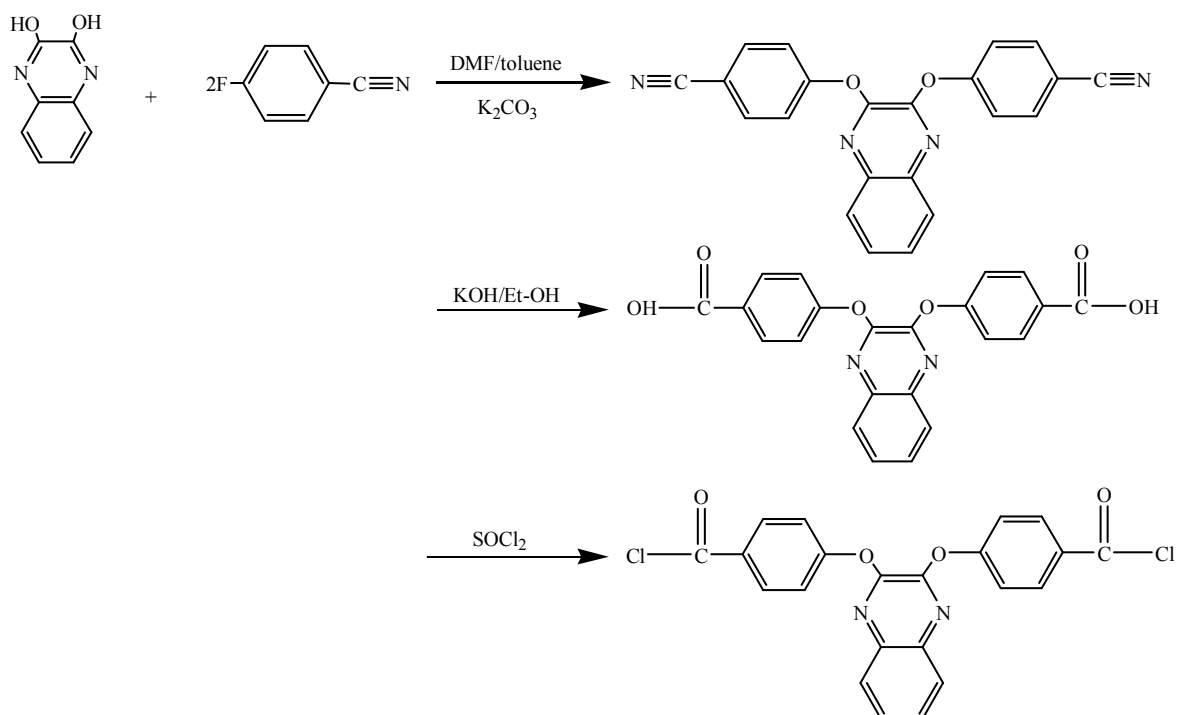
LOI tester(Limiting Oxygen Index) : Atlas

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

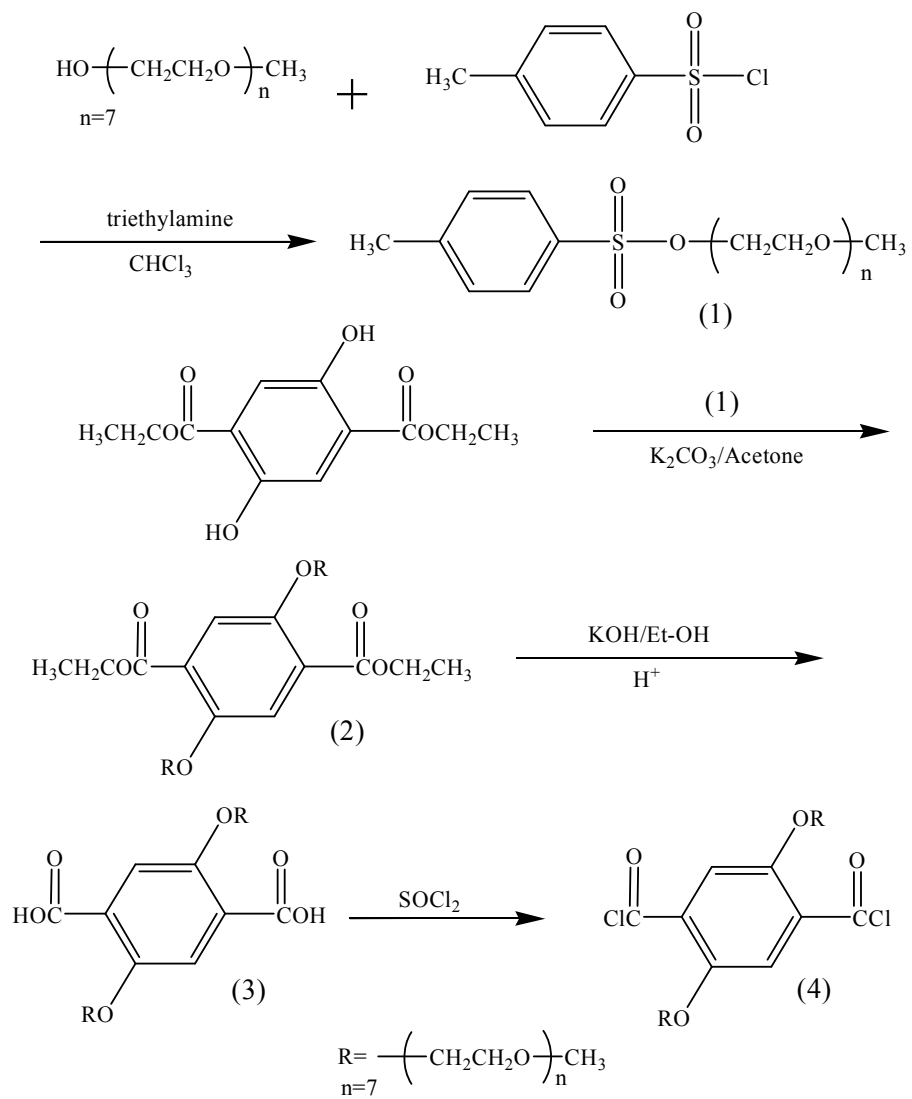
2. 2. 단위체의 합성

본 연구에서 사용된 2,5-bis[ω -methoxy-poly(ethylene glycol)]terephthaloyl chloride (Mn=350)는 Yoon 등의⁷⁾ 방법을 그대로 사용하여 합성하였다. 그리고, 4,4'-(2,3-quinolinedioxy)dibenzoic acid chloride의 합성은 Jin, Hunsaker 등의^{7, 44)} 방법을 수정하여 사용하였고, 합성경로는 Scheme 1, 2와 같다.

Scheme 1.



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-dihydroxyquinoxaline 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 6 일 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 수득률을 얻었고, 녹는점은 176-178 °C이었다.

FT-IR spectrum (KBr) :

2228 cm⁻¹(C≡N, stretching)

1600 cm⁻¹(aromatic C=C)

1220~1260 cm⁻¹(C-O-C, stretching)

¹H-NMR spectrum (CDCl₃):

δ 8.12-8.15 ppm(t, H_a, 1H)

δ 7.57-7.62 ppm(t, H_b, 1H)

δ 8.03-8.10 ppm(d, H_c, 2H)

δ 7.17-7.20 ppm(d, H_d, 4H)

δ 7.17-7.20 ppm(d, H_e, 4H)

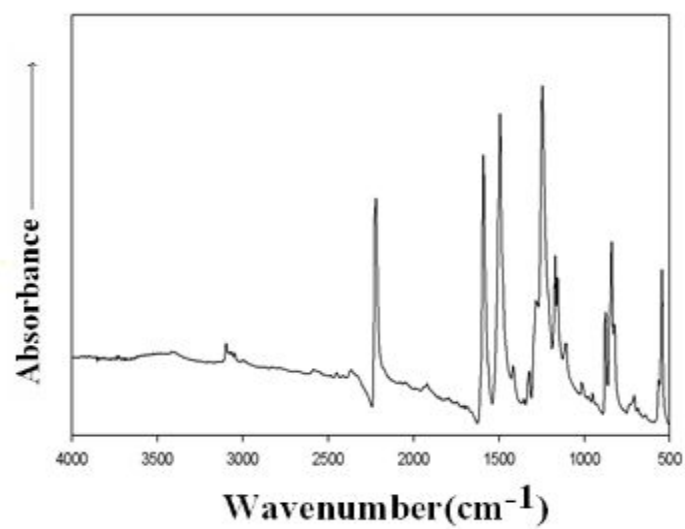


Fig. 2-1. FT-IR spectrum of 4,4'-(2,3-quinoxalinedioxy)dibenzonitrile(KBr).

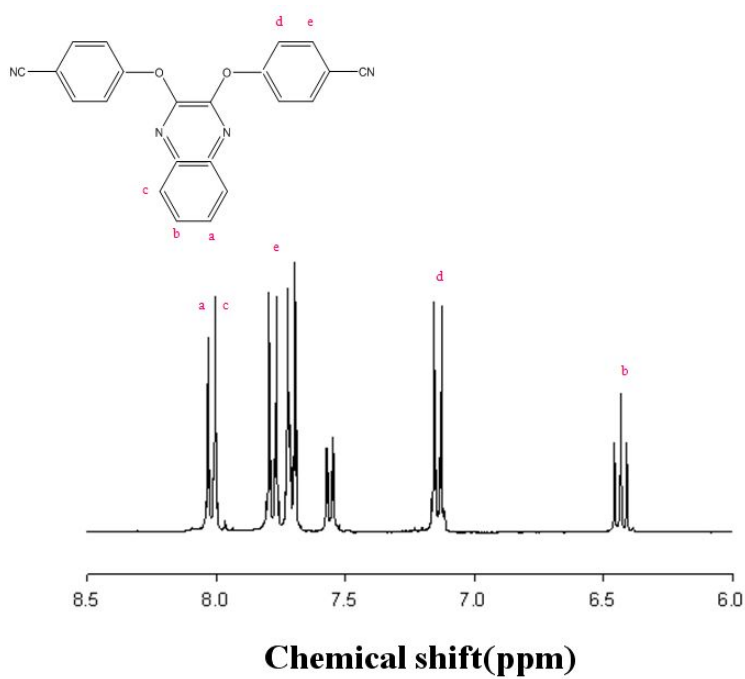


Fig. 2-2. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of 4,4'-(2,3-quinoxalinedioxy)dibenzonitrile(CDCl_3).

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)

1610 cm⁻¹(aromatic C=C)

1220~1265 cm⁻¹(C-O-C, stretching)

¹H-NMR spectrum (DMSO-d₆) :

δ 7.45-7.50 ppm(t, H_a, 1H)

δ 6.30-6.50 ppm(t, H_b, 1H)

δ 7.35-7.40 ppm(d, H_c, 2H)

δ 6.96-7.02 ppm(d, H_d, 4H)

δ 7.86-8.02 ppm(d, H_e, 4H)

δ 13.05 ppm(d, H_f, 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 넣어 2시간 30분 동안 환류시킨 후 감압 증류하여 과량의 SOCl₂를 제거하였으며, 수득률 88%의 최종생성물을 얻었다.

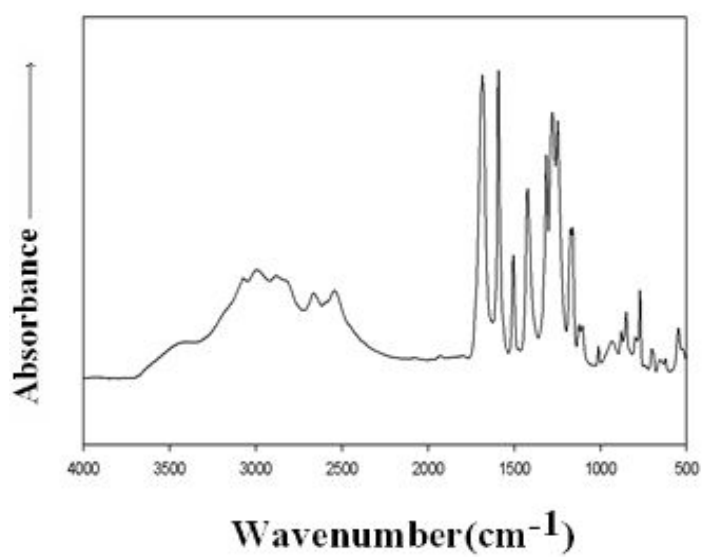


Fig. 2-3. FT-IR spectrum of 4,4'-(2,3-quinoxalinedioxy)dibenzoic acid(KBr).

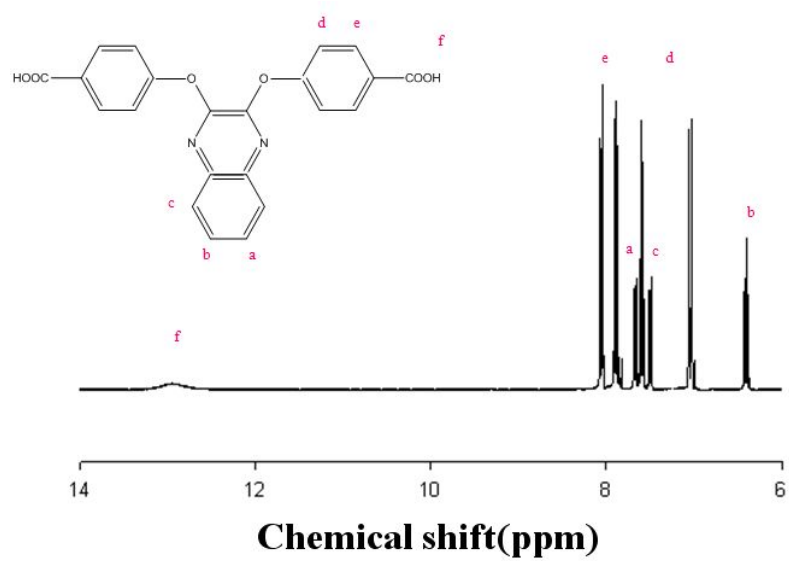


Fig. 2-4. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of 4,4'-(2,3-quinoxalinedioxy)dibenzoic acid(DMSO-d_6).

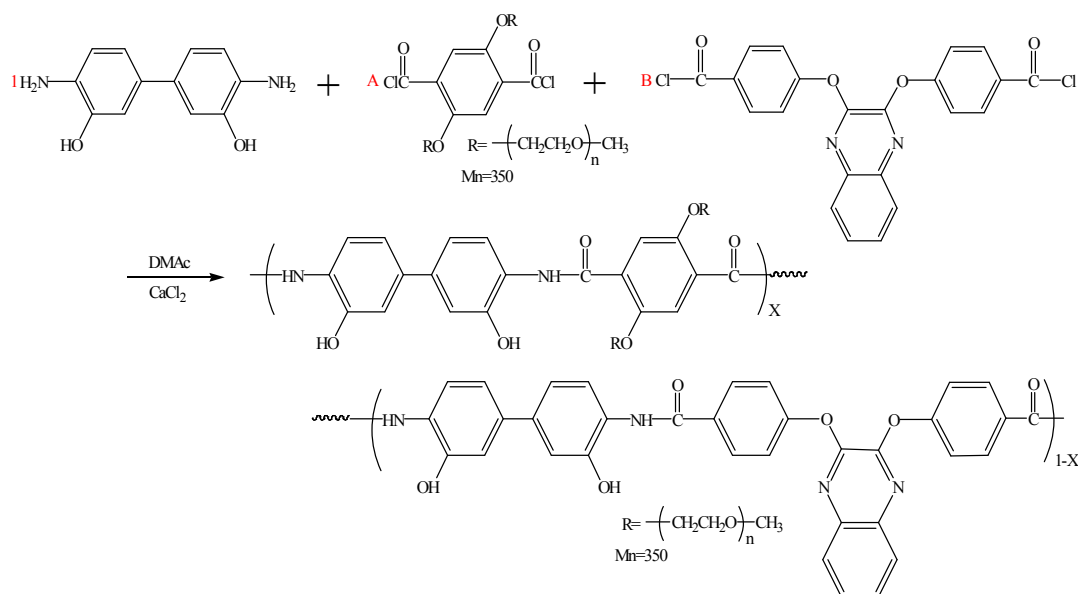
2. 3.. 공중합체의 합성

본 연구에서 합성된 PBO 중합 및 공중합 전구체들의 합성경로는 Scheme 3과 같고, 모든 전구체들은 저온축중합 경로를 이용하여 동일한 방법으로 합성하였다. 대표적으로 2,3-dihydroxyquinoxaline를 갖는 단독 중합 전구체(PHA 1)와 공중합 전구체(PHA 3)의 합성방법은 다음과 같다.

PHA 1의 합성의 경우에는, 아르곤 분위기하에서 3,3'-dihydroxybenzidine 1 g(0.004623 mole)과 CaCl_2 0.5133 g을 DMAc 5 mL에 가하고 ice bath에서 30분간 잘 교반시킨 후 4,4'-(2,3-quinoxalinedioxy)dibenzoic acid chloride 2.0313 g(0.004623 mole)을 DMAc 5 mL에 용해시킨 용액을 서서히 떨어뜨렸다. 4시간 동안 ice bath에서 반응시킨 후 24시간 동안 상온에서 반응시킨 용액을 메탄올에 떨어뜨려 섬유상의 침전물을 얻었다. 이렇게 얻어진 중합 전구체를 수 회 메탄올과 증류수로 세척한 다음 진공 건조기(120 °C)에서 건조하여 최종 생성물을 얻었다. 합성한 중합 전구체들의 합성은 FT-IR와 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼으로 확인하였으며 Figure. 2-5과 Figure. 2-6에 나타내었다. 그리고 중합 전구체의 수득율은 87%이었다. 공중합 전구체인 PHA 3의 합성의 경우에는, 아르곤 분위기하에서 3,3'-dihydroxybenzidine 1 g(0.004623 mole)과 CaCl_2 0.5133 g을 DMAc 2 mL에 가하고 ice bath에서 30분간 잘 교반시킨 후 2,5-bis [ω -methoxy-poly(ethylene glycol)]terephthaloyl chloride 1.66 g(0.001850mole)을 DMAc 2.5mL에 용해시킨 용액과 4,4'-(2,3-quinoxalinedioxy)dibenzoic acid chloride 1.22 g(0.002775 mole)을 DMAc 3 mL에 용해시킨 용액을 서서히 떨어뜨렸다. 4시간 동안 ice bath에서 반응시킨 후 24시간 동안 상온에서 반응시킨 용액을 메탄올에 떨어뜨려 섬유상의 침전물을 얻었다. 이렇게 얻어진 중합 전구체를 수 회 메탄올과 증류수로 세척한 다음 진공 건조기(120 °C)에서 건조하여 최종 생성물을 얻었다. 합성한 중합 전구체들의 합성은 FT-IR과 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼으로 확인하였으며 Figure. 2-7와 Figure. 2-8에 나타내었다. 그리고 수득율은 85%이었다.

편의상 이하에서는 2,3-dihydroxyquinoxaline 만을 갖는 단독 중합체를 PHA 1, MPEG(Mn=350) 만을 갖는 단독 중합체 PHA 6이라 하였다. 그리고 mole ratio가 0.2/0.8 , 0.4/0.6, 0.6/0.4, 0.8/0.2를 갖는 공중합 전구체를 각각 PHA 2, 3, 4, 5라 하였다. 그리고 PHA 1이 열적 고리화 반응 후 전환된 PBO를 PBO 1 로 하였고, 각각 PHA 2~6의 PBO를 PBO 2~6이라 하였다.

Scheme. 3



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

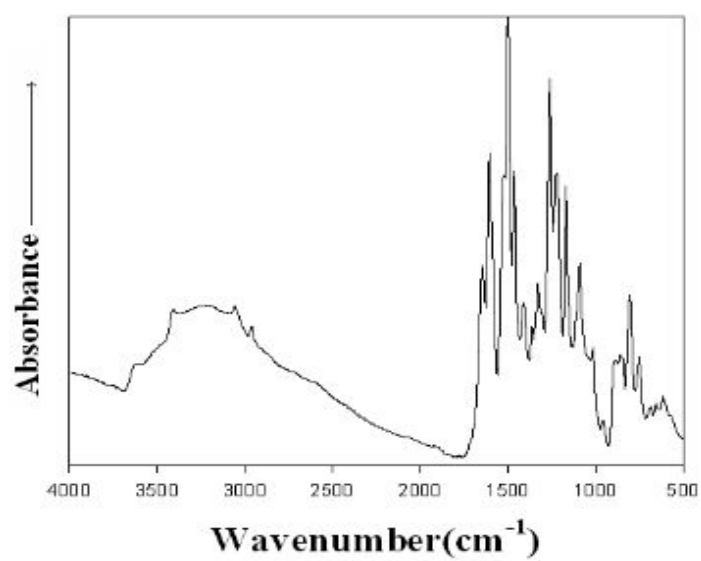


Fig. 2-5. FT-IR spectrum of the PHA 1(KBr)

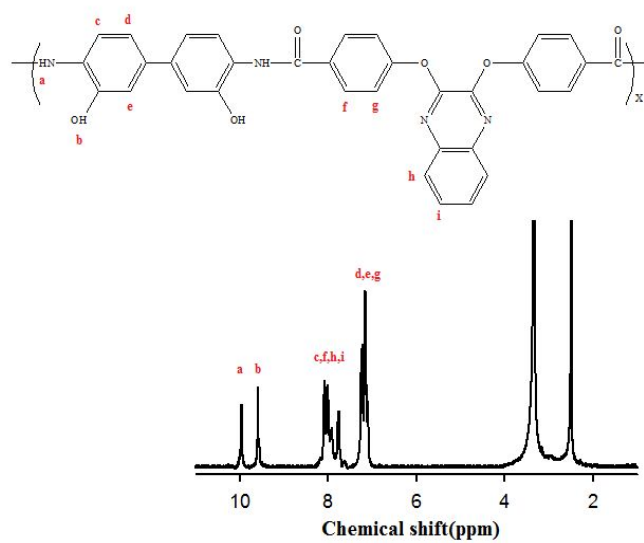


Fig. 2-6. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of the PHA 1(DMSO- d_6).

FT-IR spectrum (KBr) :

3000~3600 cm^{-1} (-OH, -NH stretching)

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

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

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

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

δ 9.90~10.00 ppm(s, H_a , -NH)

δ 9.55~9.60 ppm(s, H_b , -OH)

δ 7.95~8.00 ppm(d, H_c , 2H)

δ 7.20~7.25 ppm(d, H_d , 2H)

δ 7.15~7.20 ppm(s, H_e , 2H)

δ 7.95~8.00 ppm(d, H_f , 4H)

δ 7.10~7.15 ppm(d, H_g , 4H)

δ 7.65~7.75 ppm(d, H_h , 2H)

δ 7.60~7.85 ppm(d, H_i , 2H)

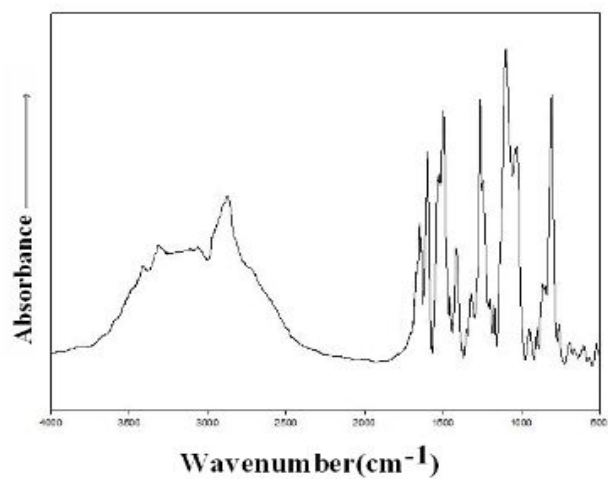


Fig. 2-7. FT-IR spectrum of the PHA 3(KBr)

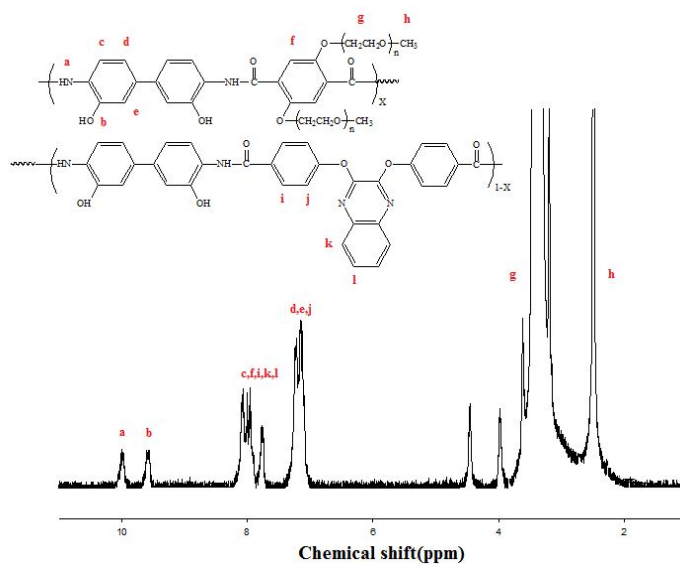


Fig. 2-8. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of the PHA 3(DMSO- d_6).

FT-IR spectrum (KBr) :

3000~3600 cm^{-1} (-OH, -NH stretching)

2880 cm^{-1} (C-H stretching)

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

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

1331 cm^{-1} (C-N stretching)

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

δ 9.90~10.00 ppm(s, H_a, -NH)

δ 9.55~9.60 ppm(s, H_b, -OH)

δ 7.95~8.00 ppm(d, H_c, 4H)

δ 7.20~7.25 ppm(d, H_d, 4H)

δ 7.15~7.20 ppm(s, H_e, 4H)

δ 7.65~7.80 ppm(s, H_f, 2H)

δ 3.15~4.05 ppm(m, H_g -CH₂CH₂-)

δ 4.40~4.55 ppm(t, H_g, -OCH₂-PEG)

δ 2.48~2.55 ppm(s, H_h, PEG-CH₃)

δ 7.95~8.00 ppm(d, H_i, 4H)

δ 7.10~7.15 ppm(d, H_j, 4H)

δ 8.05~8.10 ppm(d, H_k, 2H)

δ 8.00~8.05 ppm(d, H_l, 2H)

2. 4. 공중합체들의 특성조사

각 중합 및 공중합 전구체들의 특성을 조사하기 위하여 다음과 같이 필름을 제조하였다. 먼저 합성된 PHA 0.2 g을 DMAc 10 mL에 녹여 유리판에 도포시킨 후, 건조기에서 80 °C로 2시간 동안 용매를 증발시킨 후 진공건조기 80 °C에서 12시간 동안 건조시켰다. 이렇게 제조된 필름을 다시 초음파 세척기를 이용하여 에탄올로 수 차례 세척한 후 100 °C의 진공오븐에서 12시간 건조시켰다.

본 연구에서 합성된 중합 및 공중합 전구체들의 합성 여부는 Shimadzu사 (Shimadzu 8601PC)의 FT-IR과 JEOL사(JEOL JNM-LA300)의 ¹H-NMR을 이용하여 확인하였다. 중합 및 공중합 전구체들에 대한 고유점도는 Ubbelohode 점도계를 사용하여 35 °C의 항온조에서 측정하였으며, 이때 용액의 농도는 DMAc 또는 DMAc 용액에서 0.5 g/dL로 하였다. 중합 및 공중합 전구체들의 열적 고리화 반응에 따른 중량감소 및 char의 생성량을 조사하기 위해 TA사의 TGA(TGA 2050)를 사용하였고 질소 및 공기 분위기하에서 승온속도는 10 °C/min으로 50~900 °C까지 실험을 하였다. 각 중합 및 공중합 전구체들의 열적 고리화 반응으로 인해 나타나는 열곡선들을 관찰하기 위하여 TA사의 DSC(DSC 2010)를 이용하여 질소 분위기하에서 승온속도는 10 °C/min으로 하여 50~350 °C까지 실험을 하였고, 이에 따른 열적 고리화 반응의 구조확인엔 FT-IR (Shimadzu 8601PC)을 이용하여 확인하였다. 또한, 중합 전구체들의 x-선 회절 곡선을 얻기 위해 PANalytical사의 x-선 회절분석기(X' Pert Pro)를 이용하여 35 KV, 20 mA로 Ni-filtered CuK radiation을 이용하였으며 2~50°(2 θ)까지 스캔 하였다. 각 중합 및 공중합 전구체의 동적 기계적 물성을 조사하기 위해서 제조된 중합 전구체 필름으로 TA사의 DMA를 이용하여 승온속도 2 °C/min으로 동역학적 인장 모듈로스(E')를 측정하였으며, 기계적 성질들을 조사하기 위하여 UTM(Shimadzu)을 이용하여 5 mm/min으로 시편당 5개씩 측정하여 초기 탄성율, 인장강도 그리고 신장율의 값을 구하였다. 그리고 중합 및 공중합체들의 난연성을 측정하기 위해 한계산소지수(limiting oxygen index ; LOI)를 측정하였는데, 산소한계지수 측정용 시편은 0.02 mm(T) × 52 mm(W) × 140 mm(L)로 하였고 ASTM D 2863 에 준하여 3회 반복 측정하여 평균값을 얻었다.

제 3 장 결과 및 고찰

3. 1. 공중합체의 일반적 성질

본 연구에서는 FT-IR과 $^1\text{H-NMR}$ 을 사용하여 중합 및 공중합체들의 합성을 확인하였다. 공중합체들 중 대표적으로 PHA 3의 FT-IR spectrum과 $^1\text{H-NMR}$ spectrum을 Figure. 2-9와 Figure. 2-10에 나타내었다. 특성밴드인 $3000\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ (-NH, -OH), 1640 cm^{-1} (C=O stretching), 1601 cm^{-1} (aromatic C=C), 1331 cm^{-1} (C-N stretching)에서 보이는 공중합체들의 밴드들을 확인함으로써 공중합체의 합성을 확인하였다. $^1\text{H-NMR}$ 의 spectrum에서 PEG-CH₃의 chemical shift가 2.48~2.55, -CH₂CH₂-의 chemical shift는 3.15~4.05, -OCH₂-PEG의 chemical shift는 4.40~4.55 ppm, dihydroxybiphenylene 단위의 3, 4, 7, 8, 9, 10 수소 chemical shift는 7.05~7.25 ppm, dialkoxyphenylene 단위의 3, 5 수소 chemical shift는 7.90~8.05 ppm, -OH의 chemical shift는 9.55~9.60 ppm, -NH-의 chemical shift는 9.90~10.00 ppm에서 나타났다. 각각의 chemical shift의 면적비가 이론치와 잘 일치함으로써 중합 전구체가 합성되었음을 확인할 수 있었다. Table. 3-1에 합성된 중합 및 공중합 전구체들의 고유점도 및 제조된 필름상태에 대하여 나타내었다. 합성된 중합 및 공중합 전구체들의 고유점도는 0.68~1.49의 값을 가졌으며, 모든 중합 및 공중합 전구체들은 무색 또는 갈색의 유연한 필름을 형성하였다.

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

| PHAs | η_{inh}^a | Film quality ^b |
|-------|----------------|---------------------------|
| PHA 1 | 1.49 | Colorless, Flexible |
| PHA 2 | 1.09 | Pale brown, Flexible |
| PHA 3 | 0.85 | Pale brown, Flexible |
| PHA 4 | 0.80 | Brown, Flexible |
| PHA 5 | 0.75 | Brown, Flexible |
| PHA 6 | 0.68 | Dark brown, Flexible |

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

^b Film were cast from slow evaporation of the polymers in DMAc and further dried *invacuo* at 150°C for about 12hr. All the films are transparent.

Table. 3-2에 합성된 전구체들의 용매특성을 나타내었다. 중합 및 공중합 전구체들 중 먼저 중합 전구체의 용매특성을 살펴보면, 에테르 그룹을 가지고 있는 PHA 1은 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. Sohn 등은¹⁹⁾ 각각 resorcinol, naphthalene 등으로 이루어진 단독 중합체에서 PHAs가 PBOs로의 전환 이후에는 일부 강산을 비롯하여 어떠한 용매에도 용해되지 않았음을 보고 하였다. 또한 MPEG 만을 가지는 중합 전구체 PHA 6도 마찬가지로 용매특성이 크게 향상되어 DMAc 또는 NMP, DMSO, DMF 등의 극성 용매에 잘 용해되었다. 그러나 열적 고리화 반응을 일으킨 PBO의 용매특성은 PBO들이 고리화 반응후 황산에만 일부 용해되었을 뿐 극성이나 비극성 용매에 전혀 용해되지 않음을 보였다. 많은 연구자들이 에테르 연결고리들을 중합체에 도입하는 것은 고분자 사슬들간의 수소결합을 약화시켜 가공성을 향상시키거나 용해도를 증진시키기 위해서이다.^{31~32, 34~36, 43)}

본 연구에서 합성된 공중합체(PHA 2~5)들의 용매특성은 단독 중합 전구체들과 거의 유사한 경향성을 보여 주었다. 또한 공중합체들의 PBO 역시 단독중합체 PBO와 마찬가지로 황산에만 일부 용해되었을 뿐 극성이나 비극성 용매에 전혀 용해되지 않음을 보였다. 이러한 결과는 Sohn 등이¹⁹⁾ 합성한 단독 중합체의 용매특성과 같은 결과로 용매특성이 전혀 향상되지 않았다.

Table. 3-2. Solubility of the Polymer Precursors and PBOs.

| Polymer code | Solvent | | | | | | | | |
|-----------------|---------|-----|-----|------|-------------------|----------|-----|-----|--------------------------------|
| | DMAc | NMP | DMF | DMSO | CHCl ₃ | Pyridine | THF | TFA | H ₂ SO ₄ |
| PHA 1 | ○ | ○ | ○ | ○ | × | ○ | × | × | ○ |
| PHA 2 | ○ | ○ | ○ | ○ | × | ○ | △ | △ | ○ |
| PHA 3 | ○ | ○ | ○ | ○ | × | ○ | △ | △ | ○ |
| PHA 4 | ○ | ○ | ○ | ○ | × | ○ | ○ | ○ | ○ |
| PHA 5 | ○ | ○ | ○ | ○ | × | ○ | ○ | ○ | ○ |
| PHA 6 | ○ | ○ | ○ | ○ | × | ○ | ○ | ○ | ○ |
| PBO 1 | × | × | × | × | × | × | × | × | △ |
| PBO 2 | × | × | × | × | × | × | × | × | △ |
| PBO 3 | × | × | × | × | × | × | × | × | △ |
| PBO 4 | × | × | × | × | × | × | × | × | △ |
| PBO 5 | × | × | × | × | × | × | × | × | △ |
| PBO 6 | × | × | × | × | × | × | × | × | △ |

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

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

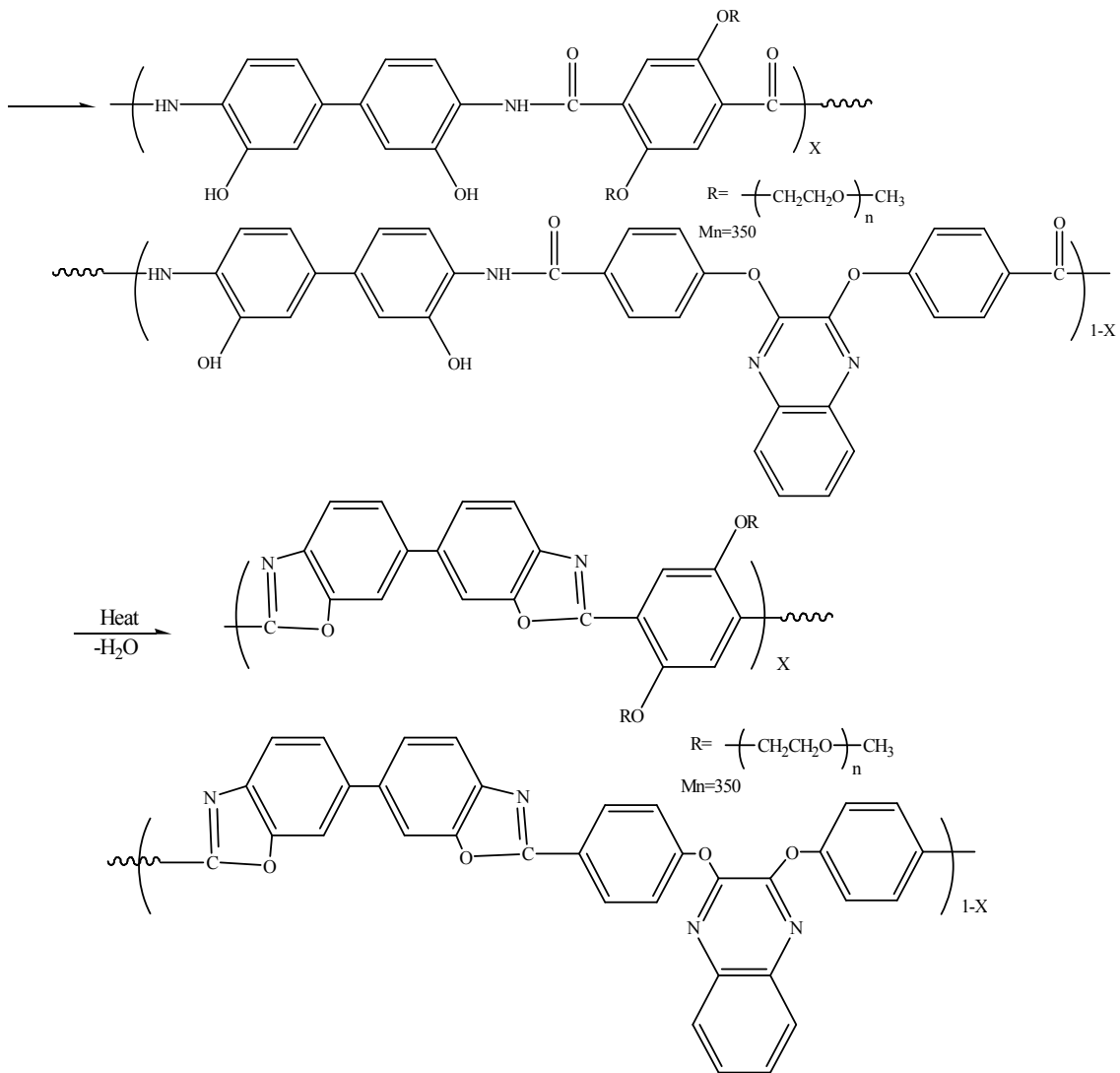


Figure. 3-1은 PHA 3의 열적 고리화 반응 전과 후를 FT-IR로 조사하였다. 고리화 반응 전에서는 공중합 전구체의 특성 밴드인 -NH, -OH의 밴드가 3000~3600 cm^{-1} 에서, C=O의 밴드가 1660 cm^{-1} 에서 보였고, PBO의 특성 밴드인 C=N 밴드(1721 cm^{-1})를 확인함으로써 PHA가 열적 고리화 반응 후 PBO로 전환되었다는 것을 확인할 수 있었다.

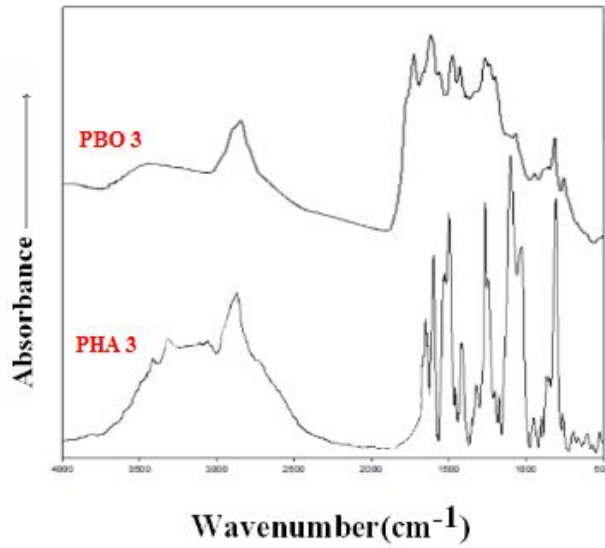


Fig. 3-1. FT-IR spectra of PHA 3 and PBO 3.

Figure. 3-2에 PHA 3의 1차 및 2차 열곡선을 나타내었는데 1차 곡선에서 210~350 °C 온도 범위에서 열적 고리화 현상에 의해 PBO로 전환되는 큰 흡열 피크가 보였고, 2차 곡선에서는 이 흡열 피크가 완전히 사라짐을 확인할 수 있었다. 이로써 PHA가 완전히 열적 고리화 반응으로 인해 PBO로 전환되었다는 것을 확인할 수 있었다.

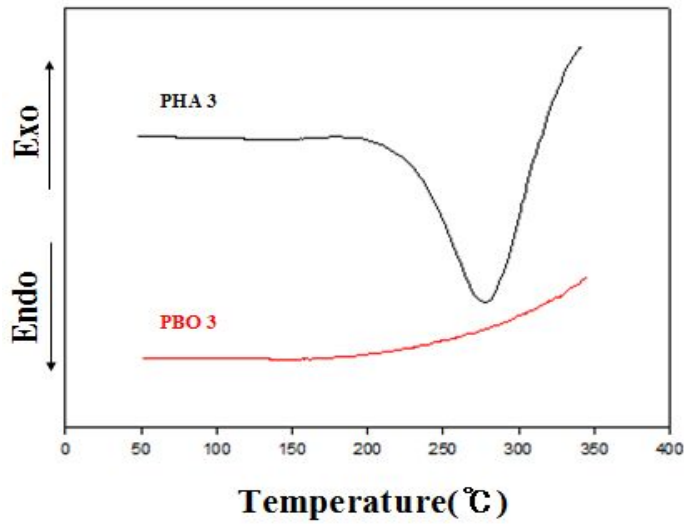


Fig. 3-2. DSC thermograms of PHA 3 at a heating rate of 10°C/min.

Table. 3-2와 Figure. 3-3에 중합 및 공중합 전구체들의 DSC 열곡선들과 결과를 나타내었다. 모든 중합 및 공중합 전구체들은 열적 고리화 반응에 의한 흡열피크를 보여 주었고 계속해서 분해에 해당되는 발열곡선을 보여 주었다. 그리고 전구체들의 흡열피크의 꼭지점인 T_p 는 약 265~303 °C였고, quinoxaline 물비가 증가할수록 T_p 의 값이 감소함을 확인하였다. 이러한 이유는 MPEG의 물비가 증가함에 따라 고분자 사슬들의 유연성 증대에 의한 결과로 생각된다. 중합 및 공중합체들의 열곡선상에 흡열피크의 엔탈피 값은 약 5~251 J/g으로써 중합 및 공중합체들의 구조와 관련해서 어떠한 경향성 없이 다양한 모습을 보여주었는데 이러한 이유는 고리화 반응과 더불어 동시에 일어나는 일부 지방족 사슬들의 분해에 해당되는 흡열 및 발열 반응 등이 함께 동반되었기 때문으로 생각된다.

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

| PHA | | | | | | PBO | | | | |
|-------|-----------------|---------------------|----------------------|----------------------|------------------------|-------|-----------------|----------------------|----------------------|------------------------|
| code | T_p^a (°C) | ΔH (J/g) | $T_{20\%}^b$ (°C) | $T_{40\%}^c$ (°C) | Residue at 900°C(%) | code | T_g^d (°C) | $T_{20\%}^b$ (°C) | $T_{40\%}^c$ (°C) | Residue at 900°C(%) |
| PHA 1 | 303 | 54 | 598 | 777 | 56 | PBO 1 | - | 639 | - | 64 |
| PHA 2 | 294 | 59 | 425 | 638 | 44 | PBO 2 | - | 442 | 676 | 46 |
| PHA 3 | 277 | 251 | 417 | 477 | 41 | PBO 3 | - | 444 | 698 | 45 |
| PHA 4 | 275 | 135 | 406 | 439 | 34 | PBO 4 | - | 404 | 457 | 37 |
| PHA 5 | 273 | 54 | 402 | 443 | 27 | PBO 5 | - | 416 | 471 | 40 |
| PHA 6 | 265 | 52 | 376 | 414 | 24 | PBO 6 | - | 396 | 424 | 35 |

^a Endothermic peak temperature of DSC thermograms. ^b 20% weight loss temperature in TGA thermograms. ^c 40% weight loss temperature in TGA thermograms. ^d Temperature at the middle point of baseline shift on the second DSC heating trace.

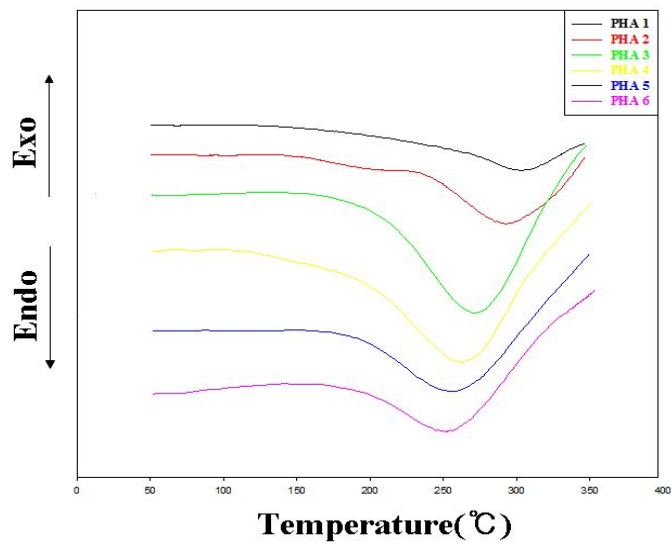


Fig. 3-3. DSC thermograms of PBO precursors.

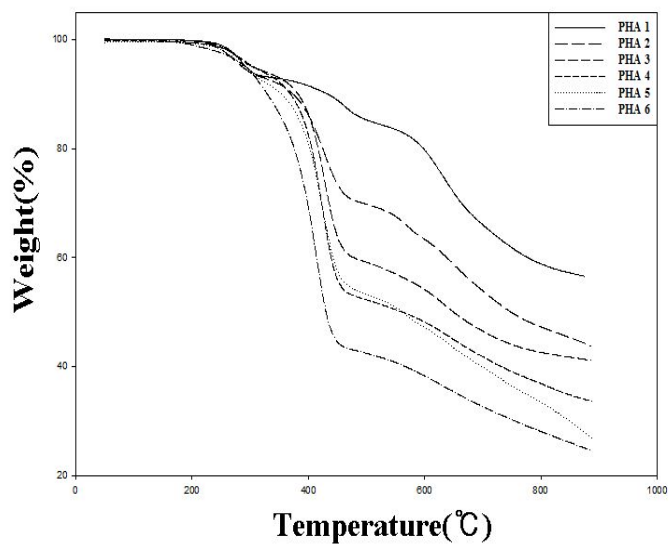


Fig. 3-4. TGA thermograms of PBO precursors at a heating rate of 10°C/min.

중합 및 공중합체들의 TGA 열곡선과 그 결과들을 각각 Figure. 3-4와 Table. 3-2에 나타내었다. PHA 1의 TGA 그림에서 두 단계의 명확한 분해 단계가 나타나는데 첫 번째 분해 단계에서는 약 6.6 %의 무게손실을 보여 주었다. 이는 고리화 반응에 의한 물손실 6 %(이론값)와 매우 잘 일치함을 보였다. 두 번째 단계는 헤테로 고리인 quinoxaline 그룹과 주사슬의 분해로 약 400~600 °C이후로 보여진다. 900 °C에서의 char 수득률은 56%로서 높은 수득률을 보였는데, char는 열 전이를 막는 방벽역할을 함으로서 고분자 재료들의 가연성을 크게 줄이는 역할을 한다. 따라서 고 난연성 고분자일수록 char 생성량이 높다. 예를 들어 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. 그러므로 이들과 비교하면 PHA 1의 char 수득률은 상당히 높은 값을 보여 주었다. 하지만 PHA 6의 경우 물손실의 이론량은 3.3%로서 대략 340 °C까지의 온도에 해당하며 그 이하 온도에서도 연속적인 중량감소를 보였다. 이는 DSC 열곡선에서도 언급한 바와 같이 고리화 반응과 MPEG 단위의 분해 반응이 PHA 1처럼 서로 분리되어 있지 않고 고리화 반응 후 약 300 °C쯤부터는 MPEG의 분해반응이 이어서 일어나기 때문으로 생각된다. 중합 및 공중합 전구체들의 40 wt% 중량손실 온도는 PHA 1과 6이 각각 777 °C와 414 °C를 보였고, PHA 2~5는 638~443 °C로 별 다른 경향성은 보이지 않았다.

Figure. 3-5에 PHA 3과 PBO 3의 TGA 열곡선을 나타내었다. PHA 3의 첫 번째 분해단계는 앞에서 언급한 바와 같이 열적 고리화 반응에 의한 열손실 단계로써 약 6 %로 이론치(6.6 %)와 일치함을 확인할 수 있었다. PHA가 PBO로 전환된 이후에는 특별한 무게 손실을 보여주지 않았고, 주사슬의 분해에 의한 단계만을 보여주었다.

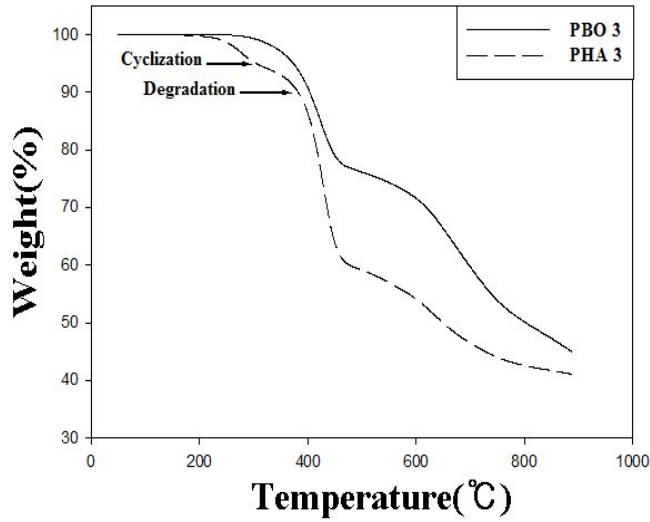


Fig. 3-5. TGA thermograms of PHA 3 and PBO 3 at a heating rate of 10°C/min.

PHA들을 열처리하여 얻은 최종 중합체인 PBO들의 열곡선과 그 결과들을 Figure. 3-6과 Table. 3-2에 나타내었다. 각 PBO들의 20 wt% 중량손실온도를 비교하면, PBO 1은 639 °C이상으로 가장 높은 온도를 보여 헤테로 고리를 포함한 열방성 중합체로써 높은 열안정성을 보여주었다. 또한 900 °C에서 보여준 char 수득율은 64 %로서 가장 높은 수득율을 보여 주었다. 그러나 PBO 6은 20 wt% 중량손실온도와 40 wt% 중량손실온도 역시 각각 396 °C, 424 °C로써 PBO 1보다 243 °C정도 낮음을 알 수 있었고, char 수득율 또한 35 %로서 PBO들 중 가장 낮은 열안정성을 보여주었다. 이는 DSC 열곡선에서도 언급한 바와 같이 지방족 사슬인 MPEG 단위의 더 낮은 열안정성 때문임을 알 수 있다. 또한, PBO 2~5의 20 wt%, 40 wt% 중량손실온도는 각각 442~416 °C, 676~471 °C범위를 가졌고, char 수득율 또한 37~46 %정도로 전구체들보다 높은 수득율을 보여 주었다. 하지만 MPEG의 물비가 증가됨에 따라 PBO들의 열곡선은 경향성을 보이지 않았다.

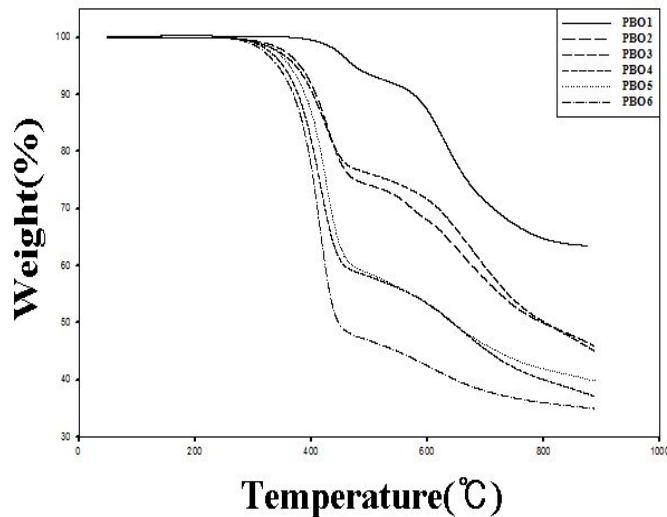


Fig. 3-6. TGA thermograms of PBOs at a heating rate of 10°C/min.

Figure. 3-7에는 XRD 회절곡선을 나타내었다. 여기에서 보여주는 회절 피크들은 중합 전구체에 도입된 MPEG 단위 사슬들에 의해서 기인된 회절 곡선들로서 PHA 3과 PHA 6은 각각 2θ 가 3.5° 와 4.1° 이며 PHA 2는 3.0° 이고 PHA 4, 5는 각각 3.5° 부근에서 회절패턴을 보여주었다. PHA 3과 PHA 6은 뚜렷한 회절 피크를 보여준 반면 PHA 2, 4, 5는 아주 약한 회절 피크를 그리고 PHA 1은 어떠한 결정성의 회절 패턴 없이 비정질의 X-ray 회절 패턴을 보여주고 있다.³⁷⁾ 이는 중합 전구체에 존재하는 MPEG 단위의 사슬들이 fully extended chain의 형태를 갖추면서 패킹되지 않고 random copolymer 상태로 존재하기 때문에 눈의 띄는 경향성은 보이지 않는다고 생각된다. Bragg의 법칙인 $2d\sin \Theta = n\lambda$ (λ : X-선의 파장, Θ : 입사각, d : 평행한 면들 사이의 수직거리, n : 반사의 차수)을 이용하여 d-spacing을 구하면 PHA 2는 29.48 Å, PHA 3은 25.27 Å, PHA 4, 5는 25.20~25.50 Å을 그리고 PHA 6은 21.58 Å을 보였다.

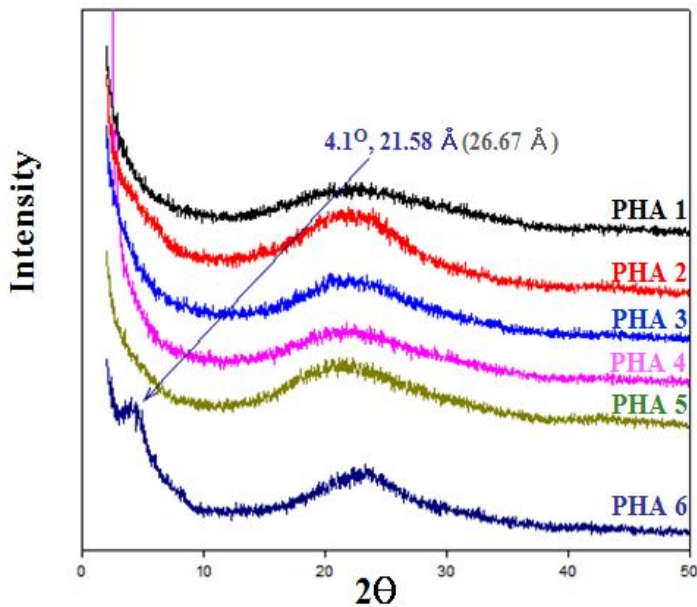


Fig. 3-7. Wide-angle X-ray diffractograms of PBO precursor films.

3. 3. 공중합체의 동적 기계적 성질

각 중합 전구체들의 동적 기계적 물성을 조사하기 위해서 제조된 PHA 필름으로 TA사의 DMA를 사용하여 가열속도 2°C/min로 동역학적 storage 모듈러스(Log E')와 displacement(μm)을 측정하여 Figure. 3-8, 9에 나타내었다. 중합 전구체들의 초기 storage 모듈러스 값을 보면 PHA 1이 109.63, PHA 2는 109.30, PHA 3은 109.05 MPa 이고, PHA 4은 108.75, PHA 5는 108.49, PHA 6은 108.12 MPa로 MPEG의 몰비가 증가됨에 따라 초기 storage 모듈러스 값은 낮아지는 경향성을 띄게 된다. 이는 내부 가소제로서 작용하는 MPEG 그룹의 몰비가 증가할수록 가소화 정도가 증가하면서 기계적 성질이 감소하기 때문이라고 생각된다. 또한 PHA 1의 경우 초기 storage 모듈러스 값과 온도를 올림에 따라 storage 모듈러스의 값이 상대적으로 높은 값을 보이는 이유는 DSC 열곡선에서 언급한 바와 같이 주사슬에 연결되어 있는 quinoxaline 고리가 중합체 사슬축으로부터 수직으로 내밀어져 있어 중합체 사슬의 비 선형성 및 견고성을 증가시키기 때문이다. 또한 모든 중합체들의 storage 모듈러스는 온도를 올림에 따라 열적 고리화 현상이 일어나기 전의 온도까지 감소함을 보이다가 열적 고리화 현상이 시작하는 온도부터는 다시 상승함을 보이면서 완전히 PBO로 전환된 이후에는 storage 모듈러스가 초기 storage 모듈러스 보다 더 상승함을 보였다. 이 결과로 보아 열적 고리화 반응으로 인해 생성된 PBO는 PHA보다 강직성을 가져 storage 모듈러스 값이 더 높아진 것을 알 수 있었다. MPEG 몰비가 증가함에 따라 PHA 1~6의 값은 각각 335 °C, 246.50 °C, 241.57 °C, 236.04 °C, 228.20 °C, 220.86 °C로 감소함을 보였는데 이는 앞에서 언급했듯이 유연한 MPEG 단위의 더 낮은 열안정성 때문임을 알 수 있었다. 또한 중합체들의 displacement(μm)는 Figure. 3-9에 나타내었다. storage 모듈러스와는 반대로 열적 고리화 현상이 일어나기 전의 온도까지 계속 늘어나다가 각각의 열적 고리화 반응이 시작되는 온도 이후 감소함을 보이는데, 이는 중합 전구체인 PHA가 열적 고리화 반응으로 인해 물이 빠져 나가면서 필름이 수축하기 때문이라고 생각된다.

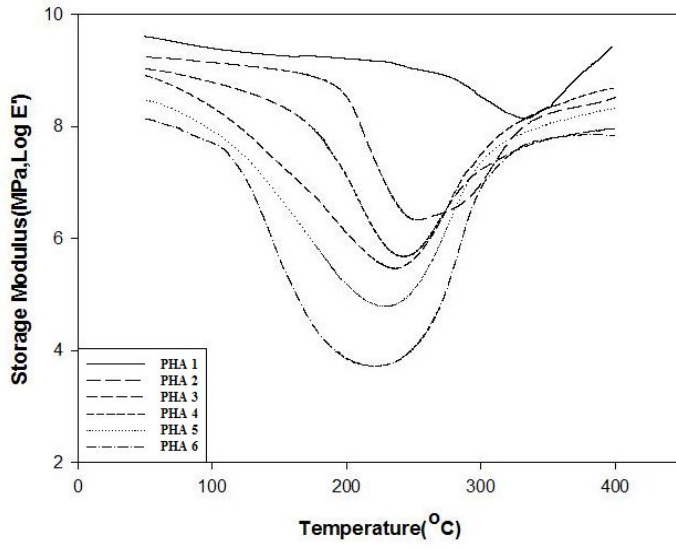


Fig. 3-8. Storage Modulus of PBO precursor films at 1Hz.

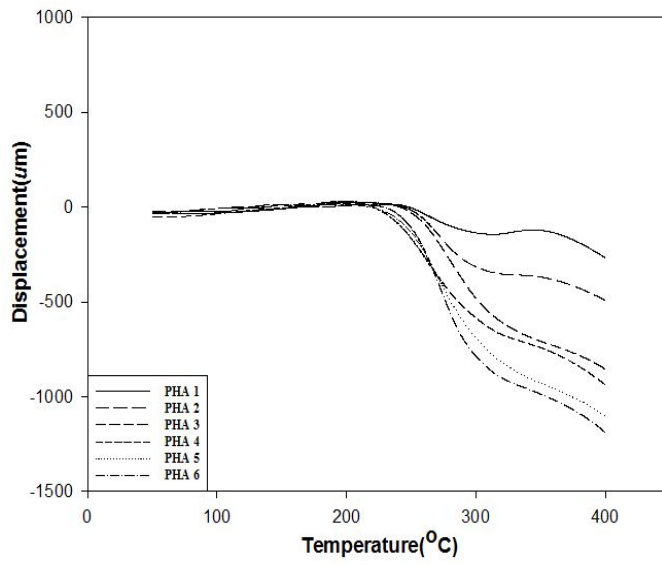


Fig. 3-9. Displacement of PBO precursor films at 1Hz.

3. 4. 공중합체의 기계적 성질

각 중합 및 공중합체들의 기계적 성질들을 조사하기 위해서 제조된 PHA 필름으로 UTM(Shimadzu)을 이용하여 5 mm/min으로 시편당 5개씩 측정하여 각각의 초기 탄성율, 인장강도 그리고 신장율의 값을 Table 3-3과 Figure. 3-10, 11, 12에 나타내었다.

PHA 1의 초기탄성율과 인장강도는 각각 0.22 GPa, 3.44 MPa였고, PHA 6은 0.12 GPa, 2.24 MPa이다. 이는 주사슬에 연결되어 있는 quinoxaline의 영향 때문에 지방족 사슬인 MPEG 단위를 갖는 PHA 6보다는 더 높은 초기 탄성율과 인장강도를 보인다고 생각된다. 나머지 중합 전구체들은 MPEG의 몰비가 증가함에 따라 초기 탄성율은 일관성을 보였지만 인장강도는 긴 사슬의 결정화 때문에 일관성 있는 값을 얻지 못하였다. 일반적으로 강직한 구조를 가지는 PHA는 Poly(amic acid)보다 초기 탄성율, 인장강도 및 열적 성질이 높다고 알려져 있다. 예를 들어 Poly(amic acid)와 3,3'-dihydroxy- benzidine과 isophthaloyl chloride에 의해 합성된 PHA의 기계적 성질을 비교해보면, 상온에서 PAA는 약 84 MPa의 인장강도를 가지나 PHA의 경우 137 MPa를 가지며, 초기 탄성율 역시 각각 2.96 GPa과 5.94 GPa의 값을 가진 것으로 보아 PHA의 기계적 성질이 Poly(amic acid)보다 높다는 것을 알 수 있었다. 또한 PHA 1의 신장율은 2.16 %이고 MPEG의 몰비가 증가됨에 따라 신장율이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 이유는 강직한 quinoxaline 고리를 갖는 PHA 1보다는 MPEG의 Mole ratio가 증가할수록 유연한 그룹인 MPEG의 영향이라고 생각된다.

Table 3-4. Initial modulus, tensile strength, and elongation values of PHAs.

| PHAs | Initial modulus (GPa) | Tensile strength (MPa) | Elongation(%) |
|-------|--------------------------|---------------------------|---------------|
| PHA 1 | 0.22 | 3.43 | 2.16 |
| PHA 2 | 0.19 | 2.96 | 2.25 |
| PHA 3 | 0.17 | 2.63 | 2.28 |
| PHA 4 | 0.15 | 2.40 | 2.48 |
| PHA 5 | 0.14 | 2.49 | 2.73 |
| PHA 6 | 0.12 | 2.24 | 3.21 |

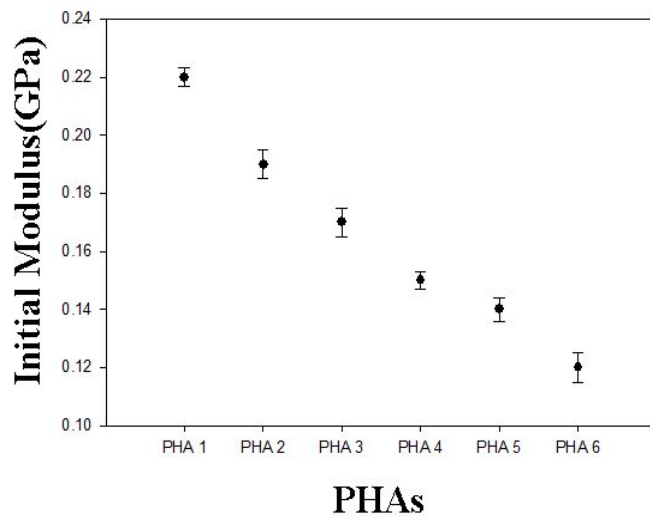


Fig. 3-10. Initial modulus of PBO precursor films.

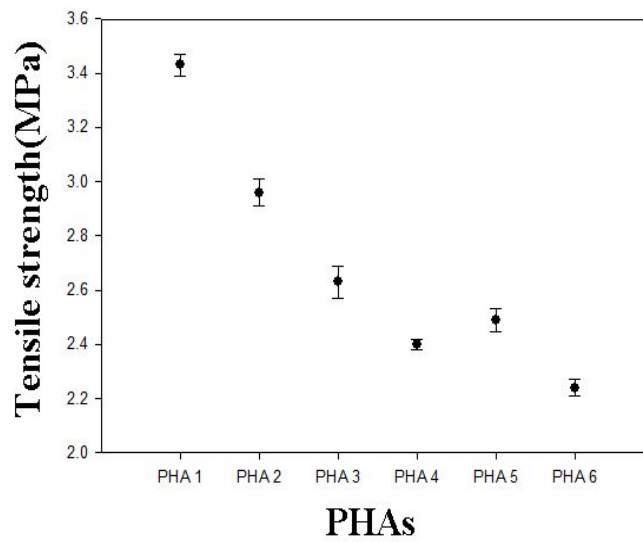


Fig. 3-11. Tensile strength of PBO precursor films.

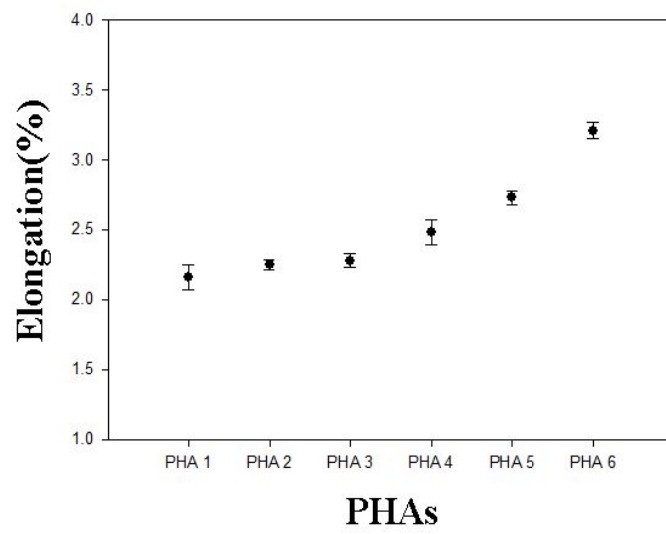


Fig. 3-12. Elongation of PBO precursor films.

3. 5. 공중합체의 난연 특성

중합 및 공중합체의 난연 측정을 위해 PHA 필름으로 LOI tester (Atlas)시험기를 이용하여 한계산소지수(limiting oxygen index ; LOI)를 측정하였는데, 한계산소지수란 고분자 시료가 산소-질소 혼합공기 내에서 연소할 때 불꽃이 사라지는 산소의 부피 퍼센트를 말하는 데 산소지수가 클수록 난연 특성이 우수함을 의미한다. ASTM D 2863에 준하여 시험방법은 LOI를 이용하여 한계산소지수를 측정하였다. 이때 측정용 시편은 0.03 mm(T) × 52 mm (W) × 140 mm(L)의 크기로 절단하고, 제조된 시편을 column 내부에 수직으로 고정시킨 후 임의의 산소와 질소량을 정하고 지속적인 주입 상태에서 시편의 위쪽을 점화시켜 불이 타들어 가는 산소의 최저농도를 구하는 방법으로 측정하였다. 시편이 3 min 혹은 5 cm 이내로 연소되었을 때의 산소와 질소량을 5회 반복 측정하여 평균값을 얻었으며, 아래의 식(1)을 이용하여 LOI를 구하였다.

$$LOI = [O_2 / (O_2 + N_2)] \times 100 \text{ ----- (1)}$$

Table. 3-4에 LOI 측정결과를 나타내었다. PHA 1의 LOI 값은 45로써 PHA들 중 가장 높은 값을 보였고, 유연한 MPEG 단위를 갖는 PHA 6의 LOI 값은 39로써 가장 낮은 값을 보였다. 이는 앞서 TGA 잔유량 값이 MPEG의 몰비에 따라 감소한 결과와 마찬가지로 지방족 사슬인 MPEG 단위의 더 낮은 열안정성 때문에 MPEG의 몰비가 증가할수록 LOI값이 낮아지는 경향성을 보였다.

Table 3-5. LOI values of PHAs.

| PHAs | LOI |
|-------|------|
| PHA 1 | 41.2 |
| PHA 2 | 41 |
| PHA 3 | 40.2 |
| PHA 4 | 40.2 |
| PHA 5 | 40 |
| PHA 6 | 39 |

LOI: Limiting Oxygen Index.

제 4 장 결 론

1. 2,5-bis[ω -methoxy-poly(ethylene glycol)]terephthaloyl chloride와 주 사슬에 quinoxaline 고리를 갖는 diacid chloride를 각각의 몰비로 3,3'-dihydroxybenzidine 과 함께 저온 중축합 반응하여 PBOs의 전구체인 PHAs를 합성하였고, 그 결과들은 FT-IR과 $^1\text{H-NMR}$ 을 통해 확인하였다.

2. 각 중합 및 공중합체들의 용해도를 조사한 결과, 합성된 모든 PHAs들은 일반적인 aprotic 용매인 DMF, DMSO, NMP, DMAc 등에 쉽게 용해되는 것을 확인할 수 있었다.

3. 각 중합 및 공중합체인 PHAs는 0.68~1.49 dL/g의 고유 점도를 가지는 것으로 측정되었고, 열적 고리화 반응에 의해 PBOs로 완전히 전환된다는 것을 확인하였으며, 고리화 반응에 의한 흡열피크는 210~350 $^{\circ}\text{C}$ 지점에서 관찰되었다.

4. 합성한 PHAs와 PBOs의 열적 안정성을 알아보기 위해 TGA분석을 수행하였으며, 그 결과 합성된 모든 PHAs는 900 $^{\circ}\text{C}$ 에서의 잔류량(%)이 24~56 %로 높게 나타났다. 또한 PBOs 역시 900 $^{\circ}\text{C}$ 에서의 잔류량(%)은 35~64 %로 나타났다.

6. PHAs의 20 wt% 중량손실온도는 376~598 $^{\circ}\text{C}$ 의 범위를, PBOs의 20 wt% 중량손실온도는 396~639 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도범위를 나타내었고, quinoxaline 고리만을 갖는 PHA 1과 PBO 1의 20 wt% 중량손실온도가 가장 높은 값을 보였다.

7. PHAs의 초기 Storage 모듈러스 값은 108.12~109.63 MPa로써 MPEG의 몰비가 증가될수록 감소함을 볼 수 있었다. 또한, 초기 탄성율과 인장강도는 0.12~0.22 GPa, 2.24~3.43 MPa로써 quinoxaline의 몰비가 증가할수록 증가함을 알 수 있었다.

8. 모든 중합 및 공중합체들의 LOI 측정 결과 39~41.2의 값을 얻었고 이는 quinoxaline의 몰비가 증가할수록 난연성이 향상되었음을 알 수 있었다.

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. Phy.*, 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 : *Encyl. 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 Engeering*, 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.

40. Y. Imai, K. Itoya, M. A. Kakimoto, *Macromol. Chem. Phys.*, 201, 2251, 2000.
41. G. S. Liou, S.-H. Hsiano, *Macromol. Chem. Phys.*, 201, 42, 2000.
42. Angel M-F, Angel E. Lozano, Javier de abajo, Jose G. de la campa, *Polymer*, 42, 7933, 2001.
43. J. W. Lee, S. H. Joo, and J. I. Jin *Macromolecular Research*, 12, 195, 2004.
44. M. E. Hunsaker, G. E. Price, and S. J. Bai, *Polymer*, 33, 2128, 1992.

감사의 글

학부생 시절, 연구실 생활을 하고 싶다며 무작정 연구실 문을 두드렸던 때가 생각이 납니다. 더운 여름 연구실에 들어와 2년 반이라는 시간이 흐르고 이 겨울에 졸업을 하려니 그 동안 연구실에서 지냈던 시간들과 추억들이 너무나 감사한 것 같습니다. 석사 기간 동안 울고 웃고 공부했던 많은 분들께 감사의 마음을 전합니다.

본 연구의 지도는 물론 저의 학부 및 대학원 전 과정동안 크나 큰 가르침을 베풀어주신 조병욱 교수님과 최재곤 교수님께 진심으로 감사드립니다. 그리고 바쁘신 가운데서도 부족한 저의 논문을 심사해 주신 유지강 교수님, 홍진후 교수님께 깊은 감사를 드립니다. 그리고 학부과정과 대학원 과정동안 늘 지켜보아 주시면서 아낌없는 가르침과 조언을 보내주신 김준섭 교수님, 조훈 교수님, 김현경 교수님께 감사드립니다. 대학원 과정동안 따뜻하게 챙겨주고 격려해 주신 최수경 박사님, 윤두수 교수님, 이용재 교수님, 손정선 박사님, 유성이형, 희선이형, 경두형을 비롯한 대학원 선배님들께 깊은 감사를 드립니다. 특히, 대학원 시작할 때부터 옆자리에 같이 있어주며, 항상 파이팅을 외치고, 어려울 때 힘이 되어준 구환이형, 막내 두영이, 진석이형에게 고마움을 전하고, 열 분석실 조교 생활을 할 때 많은 도움을 준 주명이형, 광환이형, 찬덕이형, 대학원 동기 및 후배님들에게도 고마움을 전합니다.

또한, 학부때부터 지금까지 옆에서 큰 힘이 되어주신 배천이형, 선중이형, 유환이형. 우리 둘만 있어도 충분히 지구분을 붙잡고 흔들 수 있다던 내 친구 양균이, 사람된 성욱이, 김승처럼 생겼지만 포켓몬스터 좋아하는 문석이, GIST에서 석사과정 밟는 대균이, 포항공대에서 공부하는 엘리트 한신이, 앞에서 까불지만 때리지는 않는 현창이형, 영득이형, 명훈이형, 영표형, 광현이 등등 거론되지 않았지만 수 천분께 너무 감사합니다.

마지막으로 저를 지지해 주시고 꿈을 심어주시며 무엇보다도 커다란 사랑으로 저를 있게 해주신 부모님, 하나밖에 없는 동생이라며 언제나 도움을 주고 힘을 준 우리누나와 매형, 사랑하는 영주♥에게 이 논문을 드립니다.

09.12.26

조 황 우.

저작물 이용 허락서

| | | | | | |
|----------|--|----|----------|----|----|
| 학 과 | 첨단부품소재 공학과 | 학번 | 20087153 | 과정 | 석사 |
| 성 명 | 한글 : 조황우 한문 : 趙煌雨 영문 : Cho Hwang Woo | | | | |
| 주 소 | 광주광역시 서구 상무 2동 광명아파트 103동 1005호 | | | | |
| 연락처 | E-mail : jjang-gul129@hanmail.net | | | | |
| 논문 제목 | 한글 : 벌키 그룹을 갖는 새로운 Poly(hydroxyamide)s의 합성 및 특성. | | | | |
| | 영문 : Synthesis and Properties of New Poly(hydroxyamide)s having bulky Groups. | | | | |

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()

2010년 2월

저작자: 조 황 우 (인)

조선대학교 총장 귀하