



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](#)

2012 年 8 月
碩士學位論文

주사슬에 디이미드 고리를 갖는 새로운
방향족 Poly(hydroxyamide)s의
합성 및 열적 성질

朝鮮大學校 大學院

尖端部品素材工學科(素材工學 專攻)

廉 振 錫

주사슬에 디이미드 고리를 갖는 새로운
방향족 Poly(hydroxyamide)s의
합성 및 열적 성질

Synthesis and Thermal properties of
New Poly(hydroxyamide)s having Diimide ring
in the Main chain

2012年 8月 24日

朝鮮大學校 大學院

尖端部品素材工學科(素材工學 專攻)

廉 振 錫

주사슬에 디이미드 고리를 갖는 새로운
방향족 Poly(hydroxyamide)s의
합성 및 열적 성질

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.

2012年 4月

朝鮮大學校 大學院

尖端部品素材工學科(素材工學 專攻)

廉 振 錫

廉振錫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 柳志江 印

委員 朝鮮大學校 教授 崔載坤 印

2012年 5月

朝鮮大學校 大學院

목 차

LIST OF TABLES	ii
LIST OF FIGURES	iii
ABSTRACT	iv
제 1 장 서 론	1
1. 1. High heat resistant polymer	1
1. 2. High heat resistant polymer의 설계	5
1. 3. 방향족 헥테로 고리 고분자의 특성 및 응용	6
1. 4. 본 연구의 목적	9
제 2 장 실 험	10
2. 1. 시약 및 기기	10
2. 2. 단위체의 합성	11
2. 3. 중합체의 합성	22
2. 4. 공중합체들의 특성조사	30
제 3 장 결과 및 고찰	31
3. 1. 공중합체의 일반적 성질	31
3. 2. 공중합체의 열적 성질	33
제 4 장 결 론	43
참고 문헌	44

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 -----	32
Table 3-2. Solubility of the polymer precursors and PBOs -----	33
Table 3-3. Thermal properties of the copolymer precursors -----	37

LIST OF FIGURES

Fig. 1-1. Classification of plastics	3
Fig. 1-2. Chemical structure of polybenzoxazole (PBO)	6
Fig. 1-3. Flame retarding heterocyclic polymer precursors	7
Fig. 2-1. FT-IR spectrum of 2,3-bis(4-nitrophenoxy)naphthalene (KBr)	14
Fig. 2-2. ¹ H-NMR spectrum of 2,3-bis(4-nitrophenoxy)naphthalene (DMSO-d ₆) ..	15
Fig. 2-3. FT-IR spectrum of 2,3-bis(4-nitrophenoxy)naphthalene (KBr)	17
Fig. 2-4. ¹ H-NMR spectrum of 2,3-bis(4-nitrophenoxy)naphthalene (DMSO-d ₆) ...	18
Fig. 2-5. FT-IR spectrum of 4,4'-(2,3-dibenzoicoxinaphthalene)trimellitimide (KBr) ----	20
Fig. 2-6. ¹ H-NMR spectrum of 4,4'-(2,3-dibenzoicoxinaphthalene)trimellitimide (DMSO-d ₆) --	21
Fig. 2-7. FT-IR spectrum of PHA 1 (KBr)	25
Fig. 2-8. ¹ H-NMR spectrum of PHA 1 (DMSO-d ₆)	26
Fig. 2-9. FT-IR spectrum of PHA 4 (KBr)	28
Fig. 2-10. ¹ H-NMR spectrum of PHA 4 (DMSO-d ₆)	29
Fig. 3-1. FT-IR spectra of PHA 8 and PBO 8.	34
Fig. 3-2. DSC thermograms of PHA 8 at a heating rate of 10 °C/min.	36
Fig. 3-3. DSC thermograms of PHA 1-4.	38
Fig. 3-4. DSC thermograms of PHA 5-8.	38
Fig. 3-5. DSC thermograms of PBO 1-4.	39
Fig. 3-6. DSC thermograms of PBO 5-8.	39
Fig. 3-7. TGA thermograms of PHA 4 (A) and PBO 4 (B) at a heating rate of 10 °C/min	40
Fig. 3-8. TGA thermograms of PHA 1-4 at a heating rate of 10 °C/min.	41
Fig. 3-9. TGA thermograms of PHA 5-8 at a heating rate of 10 °C/min.	41
Fig. 3-10. TGA thermograms of PBO 1-4 at a heating rate of 10 °C/min.	43
Fig. 3-11. TGA thermograms of PBO 5-8 at a heating rate of 10 °C/min.	43

ABSTRACT

Synthesis and Thermal properties of New Poly(hydroxyamide)s having Diimide ring in the Main chain

By Yeom, Jin-seok

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

Department of Advanced Parts and
Materials Engineering

Graduate school of Chosun University

Fully aromatic polyhydroxyamides(PHAs) having Diimide ring in the Main chain were synthesized by direct polymerization method. PHAs were studied by FT-IR and $^1\text{H-NMR}$. The thermal properties of the polymers were also studied by using DSC and TGA. The inherent viscosities of the PHAs measured at 35 °C in DMAc solution were in the range of 0.54~1.58 dL/g. Upon investigation about each of solubilities of the polymers, it was confirmed that all of the synthesized PHAs were soluble in DMF, DMSO, NMP, DMAc, and etc. as well-known aprotic solvents. In particular, PHA 5-8 containing CF_3 group in the main chain were more readily soluble in pyridine and TFA; however, the PBOs were almost insoluble in a variety of solvents. It was confirmed by using DSC that PHAs were fully converted to polybenzoxazole(PBOs) by thermal cyclization reaction, and their endothermic peak by thermal cyclization was observed in the range of 270-304 °C. PBO 1 and 5 of all the synthesized PBOs also had T_g at 246 °C and 258 °C each. The thermal properties of the polymers, the synthesized PHAs and PBOs, were studied by using TGA. As a result, PHA 1-4 including benzidine in the main chain have the $T_{d,max}$ around 605-619 °C. PHA 5-8 having CF_3 group also

resulted in the $T_{d,max}$ around 559–567 °C, which assumed that the weight loss occurred more in accordance with an arising from degradation of the bulky CF_3 group at high temperature. PBO 1–4 containing benzidine group showed the $T_{d,max}$ around 606–626 °C, and PBO 4 including pyridine ring appeared at the highest temperature, 626 °C. However, PBO 5–8 having CF_3 group had the $T_{d,max}$ around 559–567 °C. In turn, the $T_{d,max}$ of PBO 5–8 was lower than that of PBO 1–4.

제 1 장 서 론

1. 1. High heat resistant polymer

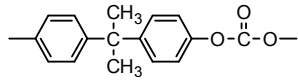
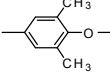
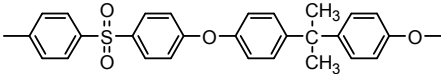
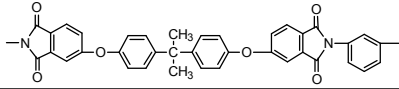
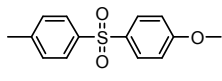
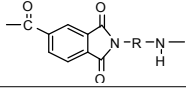
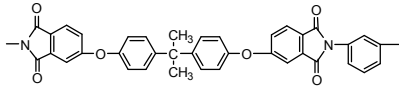
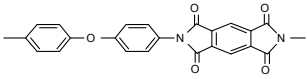
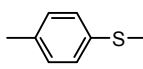
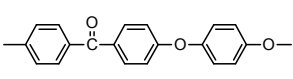
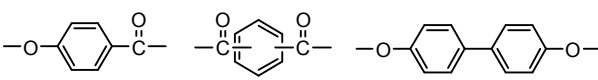
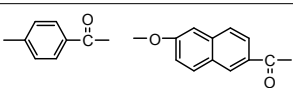
첨단부품 산업은 고도한 발전을 이루며 소비자들의 요구에 발맞추어 제품에 대한 고효율의 기대치가 상대적으로 상승하였다. 제품의 고효율을 위해서 초경량화, 초소형화를 위해 많은 연구개발이 진행되고 있는데 고분자 재료는 그 특성이 금속이나 무기재료보다 가볍고 유연하다는 장점이 있어 각광 받는 필수적인 소재중 하나이다.

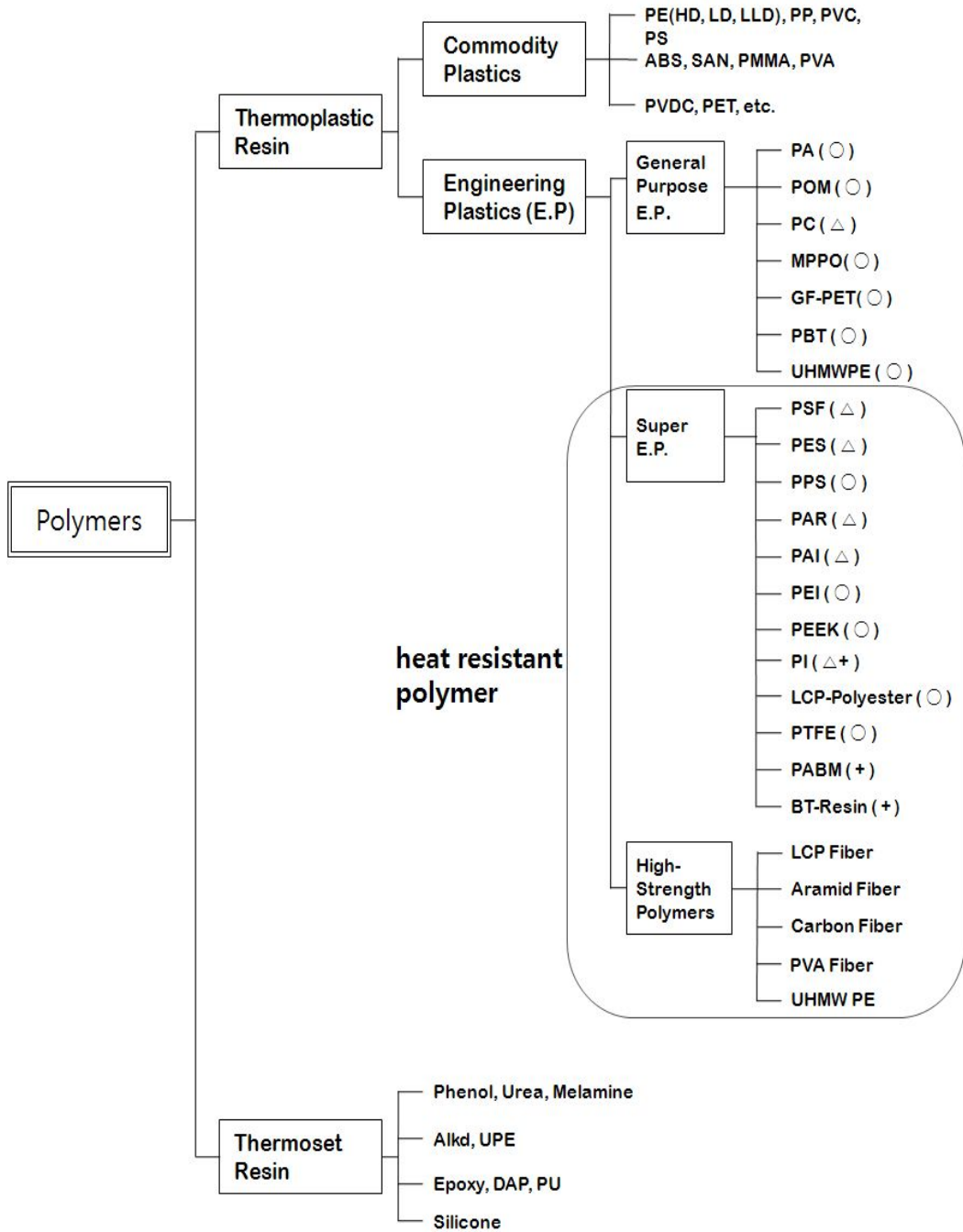
이러한 고분자 소재는 내열성 및 강도가 금속이나 무기재료에 비해 떨어졌기 때문에 과거에는 저온영역으로 그 사용이 제한되어 왔으나, 분자 사슬 내에 강직한 방향족 고리 또는 헥테로 고리 구조를 도입하여 내열성이 크게 향상된 고분자소재들이 개발됨에 따라 필름, 도료, 섬유 등 다양한 형태로서 전기전자, 우주항공, 자동차, 토목건축 분야 등 여러 산업분야에 이용되어 현대생활에 없어서는 안 될 아주 밀접한 관계를 유지하고 있다고 볼 수 있다. 높은 온도에서 사용될 수 있는 고분자는 높은 연화점과 유리전이온도(T_g)를 갖으며 열분해에 큰 저항성과 산화나 가수분해와 같은 화학변화에 대한 저항성 등을 갖추어야한다.

이와 같이 광범위한 온도에 이용되고, 물리화학적으로 안정하여 장기간 물성을 유지하는 고분자 소재를 Engineering plastics(이하 EP)이라 통칭하며, 범용 EP (General Purpose EP)와 특수 EP (super EP)로 분류할 수 있다. 범용 EP로는 polyethyleneterephthalate (PET), polyoxymethylene (POM), polycarbonate (PC), polyacrylamide (PAM), polybutyleneterephthalate (PBT) 등이 있으며, 특수 EP는 범용 EP보다 내열성을 더욱 향상시킨 고성능 고분자 재료를 가르키며, 지금까지 개발된 10대 특수 EP를 화학적으로 분류하면 방향족 그룹 사이에 술폰기(-SO₂-)와 술폰피드기(-S-)를 포함하는 술폰계 고분자 polysulfone (PSU), polyethersulfone (PES), polyarylsulfide (PAS), polyphenylenesulfide (PPS)와 이미드기를 갖는 이미드계 고분자 polyimide (PI), polyamideimide (PAI), polyetherimide (PEI)로 크게 양분할 수 있다.

이외에 에스테르계 고분자 liquid crystal polymer (LCP)와 polyetheretherketone (PEEK)고분자 등이 있으며, 열에 대한 안정성이 좋아 약 150 ℃이상의 온도에서도 장기간 사용이 가능하다는 특성을 가지고 있다. 이중 PI수지는 제반물성이 아주 우수하지만 높은 열을 가했을 때 용융하지 않으며 용매에도 거의 녹지 않아 성형 가공성이 매우 불량하여 보편적 이용이 제약되고 있다. Table 1-1 에서는 EP의 종류와 T_g 와 T_m 을 나타 내었는데 그 내용을 살펴보면 PAI, PI, PEU, LCP, PA, PSU, PEEK 등은 Nylon이나 polyester 보다 T_g 가 우수함을 보임으로서 열안정성이 좋다고 볼 수 있으며, 약조건에서 장시간 사용가능한 특성을 지니고 있다.¹⁻⁷⁾

Table 1-1 Structure and thermal properties of engineering plastics³⁾

Materials	Structure	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$T_m(^{\circ}\text{C})$
Polycarbonate		150	
Polyphenylene ether		(210)	
Polysulfone		189	
Polyarylate		190	
Polyethersulfone		225	
Polyamideimide		260	
Polyeterimide		217	
Polyimide			
Polyamide	$-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_4-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{H})-\text{CH}_2-\text{N}(\text{H})-$	50	260
Polyphenylene sulfide		90	288
Polyetherether ketone		143	334
LCP Polyesters			260
LCP Polyesters			400
Polyesters	$-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-$	20	224
Polyesters	$-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-$	70	260



○ : Crystalline, △ : Amorphous + : Crosslinkable

Fig. 1-1. Classification of plastics.⁴⁾

전방향족(fully aromatic) PI계 수지는 1962년 최초로 미국의 Du Pont사에 의해 상품화되었으며, 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 존재였으나, 1989년에 일본의 Ube Industries의 Upilex와 Kanegafuchi Chemical Industry의 Apical 등이 개발되어 생산되고 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-Poluenca사에서는 bismaleimide계(이하 BIM라 함) 저온성형성 PI 수지인 Kerimid 601을 개발, 시판하였는데, BMI계 PI 수지는 nadic acid계에 비하여 내열성은 뒤떨어지지만 epoxy수지의 성형온도와 비슷한 180-190 °C 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 산업화되었다. 앞에서 언급한 PI 수지 외에도 많은 연구기관들에 의해 다수의 용융성형이 가능한 열가소성(TP) PI계 수지가 개발되었고, 개발된 열가소성 수지는 저 비점 용매에 쉽게 용해하거나 비교적 안정된 온도에서 용융가공이 가능한 특징을 갖고 있다.¹⁻⁷⁾

전방향족 PI계 수지는 많은 특징을 가지고 있지만, 그 중 대표적인 것들을 살펴보면 다음과 같다.

- i) 용점을 가지고 있지 않으며 극저온에서 초고온영역(연속사용온도: 260 °C, 단기사용 482 °C)까지 기계적 물리적 특성을 유지함.
- ii) 고온고습 조건에 대한 치수안정성(dimensional stability)이 우수함.
- iii) 낮은 크랙(crack) 특성, 내크립(creep)성이 우수함.
- iv) 내마모성, 내마찰성이 우수하며, 금속과의 상용성이 우수함.
- v) 기체유출이 적기 때문에 진공 내에서의 사용에 적합함.
- vi) 우수한 내방사선성
- vii) 내약품성 (유기용제, 공업용용제, 산류, 염기류, 산화제 등)
- viii) 정밀부품의 제조 및 절삭가공이 가능함.

1. 2. High 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, T_m 과 T_g 에 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 구조때문에 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 $-\text{CH}-$, $-\text{NHCO}-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}-$, $-\text{CO}-$ 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

폴리벤즈옥사졸(polybenzoxazoles, PBOs)은 Fig. 1-2, 3에 나타난 내용처럼, 대표적인 헤테로 고리를 갖는 방향족 내열성 고분자로서 유기고분자 중 내열성이 가장 우수하고 기계적 성질도 뛰어나며, 압축특성, 내화학성 등이 우수하여 항공기용이나 군사분야에서 중요한 소재로 사용되고 있다. 특히 PBO는 ASTM E-1354 시험으로 미연방항공국(FAA)에서 정한 화재 발생 시의 방염성 목표인 50 kW/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.

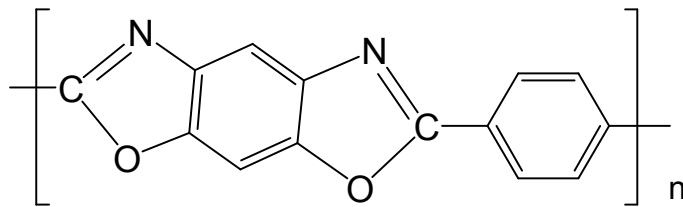


Fig. 1-2. Chemical structure of Polybenzoxazole(PBO)

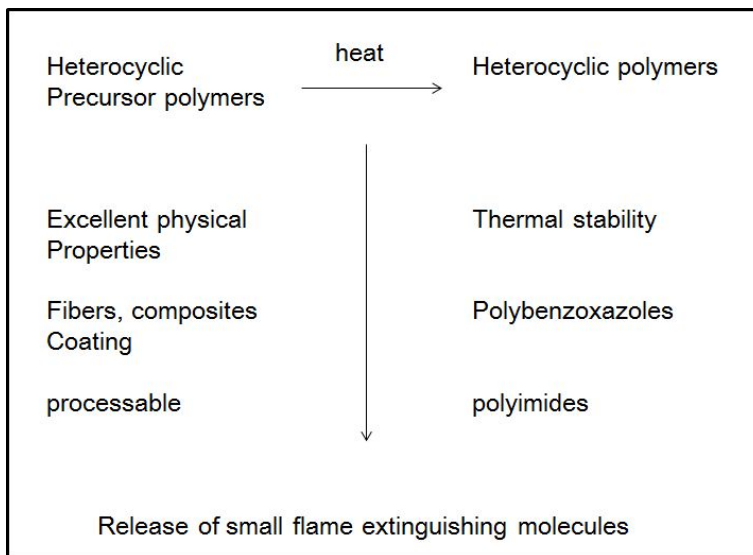


Fig. 1-3. Flame retarding heterocyclic polymer precursors.

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
<i>p</i> -Aramid	2.8	109	2.4	1.45	550
<i>m</i> -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

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 용액 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. 그러나 PBOs는 강직한 구조적 특성 때문에 용융되지 않으며 유기용제에 녹지 않고 황산 같은 일부 강산에 만 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 고리화반응 후 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 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 고리화반응에 의해 PBO로 전환되었으며 높은 열안정성을 가진다고 보고하였다. Angel 등은⁴²⁾ 주 사슬에 1,3-benzoxazole을 도입한 새로운 방향족 poly(amide-benzoxazole)s의 기계적 성질이 높고, 300 °C이상의 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 기계적 강도가 매우 높음을 보고하였다.

1. 4. 본 연구의 목적

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 유지하며, 자체 절연층을 형성하는 char의 생성량이 다른 일반 열가소성 물질보다 훨씬 높아 fire suppressing ability를 향상시킬 수 있다. 그러나 PBOs는 특히 열안정성이 뛰어나 높은 유리전이온도(T_g), 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 PBOs의 주사슬 구조변화를 통해 용해도를 상승시킴으로써 가공성 향상과 뛰어난 열안정성 및 난연 특성을 갖는 고분자를 합성하기 위하여 헥테로 고리단위와 이미드 고리를 도입하여 3,3'-dihydroxybenzidine과 2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane을 포함하는 두 가지 타입의 PBOs전구체를 제조하였다. 그리고 합성된 PHAs가 열적 고리화반응에 의해 PBOs로의 전환을 확인하고자 하였고, 이때 PHAs와 PBOs의 각 특성들을 조사하고자 하였다. 공중합 전구체들의 합성확인에는 FT-IR과 $^1\text{H-NMR}$ 을 이용하였으며, 공중합 전구체들의 열적 고리화반응 및 열적 특성은 TGA와 DSC를 사용하였다.

제 2 장 실험

2. 1. 시약 및 기기

2. 1. 1. 시약

Catechol, resorsinol, 2,3-dihydroxypyridine, 2,3-dihydroxynaphthalene, p-fluoronitrobenzene and 5 % palladium on activated carbon, hydrazinemonohydrate은 Aldrich사 제품으로 정제 없이 그대로 사용하였고, trimelliticanhydride, 3,3'-dihydroxybenzidine, 2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane는 TCI사 제품을 정제 없이 그대로 사용하였다. 그리고 N,N'-dimethylformamide (DMF), N-methyl-2-pyrrolidone (NMP), N,N'-dimethylacetamide (DMAc)는 건조된 MgSO₄를 넣고 24 시간 동안 교반시킨 후 감압 증류하여 사용하였으며, toluene은 sodium을 넣고 4 시간 동안 교반시킨 후 증류하여 사용 하였다. 그리고 thionyl chloride는 triphenyl phosphite와 2 시간 동안 환류시킨 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

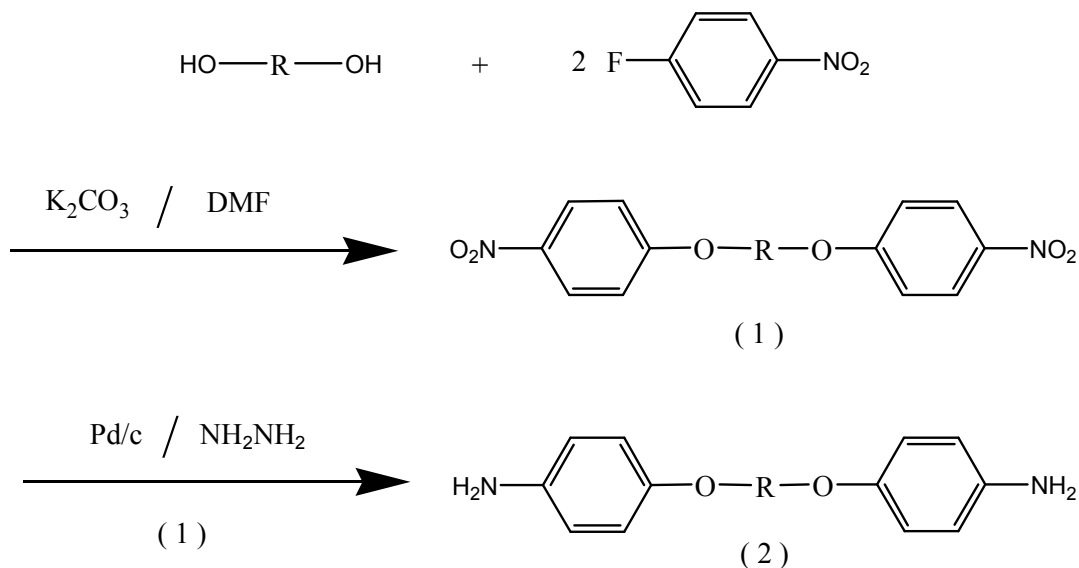
TGA (Thermogravimetric Analyzer) : TA Co. TGA 2050

MP Meter (Fisher Scientific) : 12-144-1

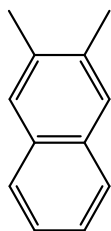
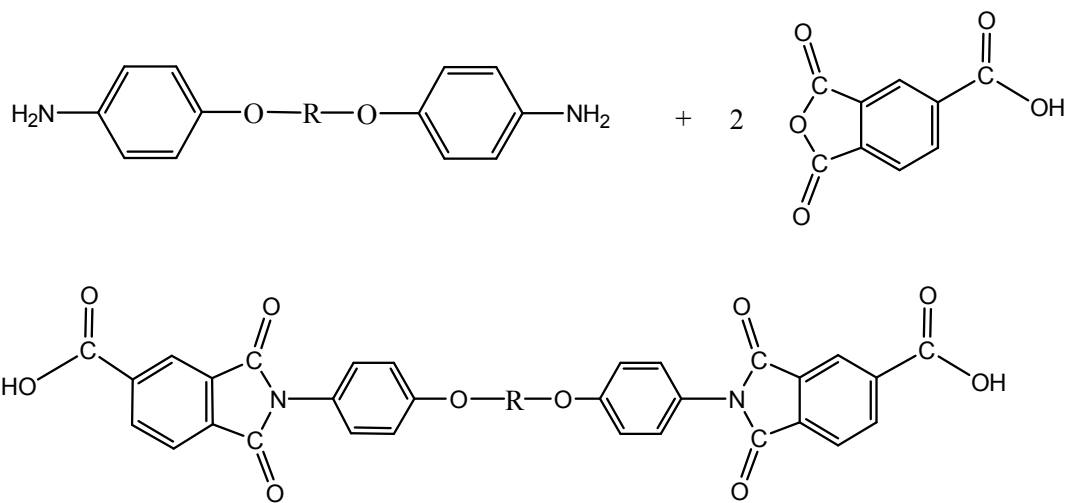
2. 2. 단위체의 합성

본 연구에서 사용된 2,3-bis(4-nitrophenoxy)naphthalene, 2,3-bis(4-aminophenoxy)naphthalene, 1,2-bis(4-nitrophenoxy)catechol, 1,2-bis(4-aminophenoxy)catechol, 1,3-bis(4-nitrophenoxy)resorsinol, 1,3-bis(4-aminophenoxy)resorsinol, 2,3-bis(4-nitrophenoxy)pydine, 2,3-bis(4-aminophenoxy)pydine, 4,6-bis(4-nitrophenoxy)pyrimidine, 4,6-bis(4-aminophenoxy)pyrimidine는 Chen⁴⁶⁾ 등의 방법을 수정하여 합성 하였으며, 합성경로는 **Scheme 1.1 - 2**와 같다.

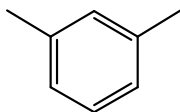
Scheme 1.1



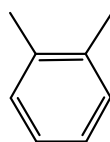
Scheme 1.2



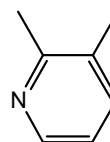
R1



R2



R3



R4

2. 2. 1. 2,3-Bis(4-nitrophenoxy)naphthalene (1)의 합성

2,3 Bis(4-nitrophenoxy)naphthalene (1)의 합성은 다음과 같다.

3.0 g(0.018 mol)의 2,3-dihydroxy naphthalene을 25 mL의 DMF에 용해시킨다. 이 반응물에 6.4 g(0.046 mol)의 K_2CO_3 를 첨가한 뒤, 6.0784 g(0.043 mol)의 1-fluoro-4-nitro benzene을 넣어주고 120 °C에서 24 시간 교반시킨다. 이 반응물의 열을 식힌 다음, 증류수로 수회 세척한 뒤 오븐에 건조시켰다. 건조된 화합물을 에탄올에 떨어뜨려 재결정 하였으며 수득률은 85 %였고, 녹는점은 195 °C이었다. 합성한 화합물의 확인은 FT-IR과 1H -NMR spectrum으로 확인하였으며, 이들을 각각 Fig. 2-1 과 Fig. 2-2 에 나타내었다.

FT-IR spectrum (KBr) :

- 1600 cm^{-1} (aromatic C=C)
- 1570–1520 cm^{-1} (C-NO₂)
- 1465–1430 cm^{-1} (aromatic C=C)
- 1310–1210 cm^{-1} (C-O-C, stretching)

1H -NMR spectrum (DMSO-d₆):

- δ 8.21–8.18 ppm (d, H_b, 4H)
- δ 8.16–7.95 ppm (d, H_{c,d}, 4H)
- δ 7.60–7.57 ppm (d, H_e, 2H)
- δ 7.99–7.13 ppm (d, H_a, 4H)

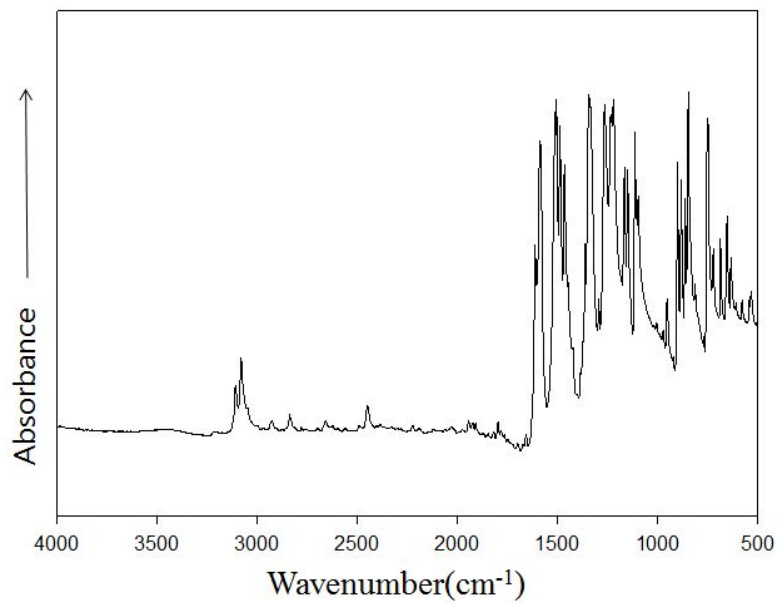


Fig. 2-1. FT-IR spectrum of 2,3-bis(4-nitrophenoxy)naphthalene (KBr).

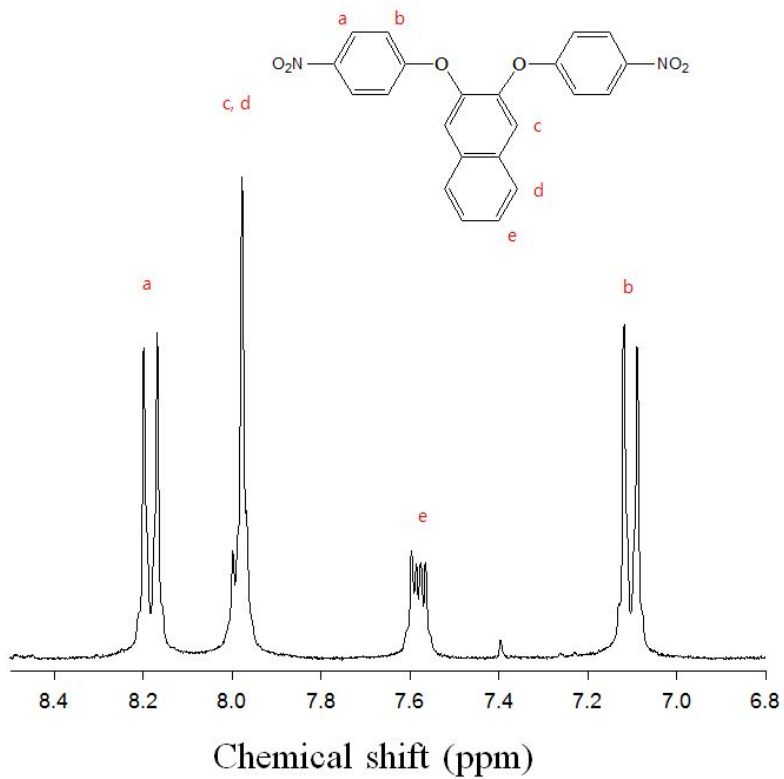


Fig. 2-2. ¹H-NMR spectrum of 2,3-bis(4-nitrophenoxy)naphthalene (DMSO-d₆).

2. 2. 2. 2,3-bis(4-aminophenoxy)naphthalene (2)의 합성

2,3-bis(4-aminophenoxy)naphthalene (2)의 합성은 다음과 같다.

2.0 g(0.0050 mol)의 2,3-bis(4-nitrophenoxy)naphthalene을 에탄올 40 mL에 녹이고 5 % palladium on activated carbon 0.2 g을 넣고 80 °C에 1 시간 더 환류 시킨다. 그 이후 9.944 g(0.1986 mol)의 hydrazine monohydrate을 50분에 걸쳐서 떨어뜨리고 24 시간 반응 시킨다. 이 반응물을 Hot filtration하여 여액을 회전증발기를 이용하여 결정을 얻은 뒤 증류수로 수회 세척한 뒤 오븐에 건조시켰다. 건조된 화합물을 에탄올을 이용하여 재결정 하였으며 수득률은 95 %였고, 녹는점은 168 °C이었다. 합성한 화합물의 확인은 FT-IR과 ¹H-NMR spectrum으로 확인하였으며, 이들을 각각 Fig. 2-3 과 Fig. 2-4에 나타내었다.

FT-IR spectrum (KBr) :

1650–1590 cm⁻¹ (NH₂)

1465 cm⁻¹ (aromatic C=C)

1310–1210 cm⁻¹ (C–O–C, stretching)

¹H-NMR spectrum (DMSO-d₆):

δ 7.68–7.65 ppm (d, H_d, 2H)

δ 7.32–7.13 ppm (d, H_e, 2H)

δ 7.10–7.20 ppm (d, H_c, 2H)

δ 6.85–6.81 ppm (d, H_b, 4H)

δ 6.63–6.58 ppm (d, H_a, 4H)

δ 4.94–4.99 ppm (d, H_f, 4H)

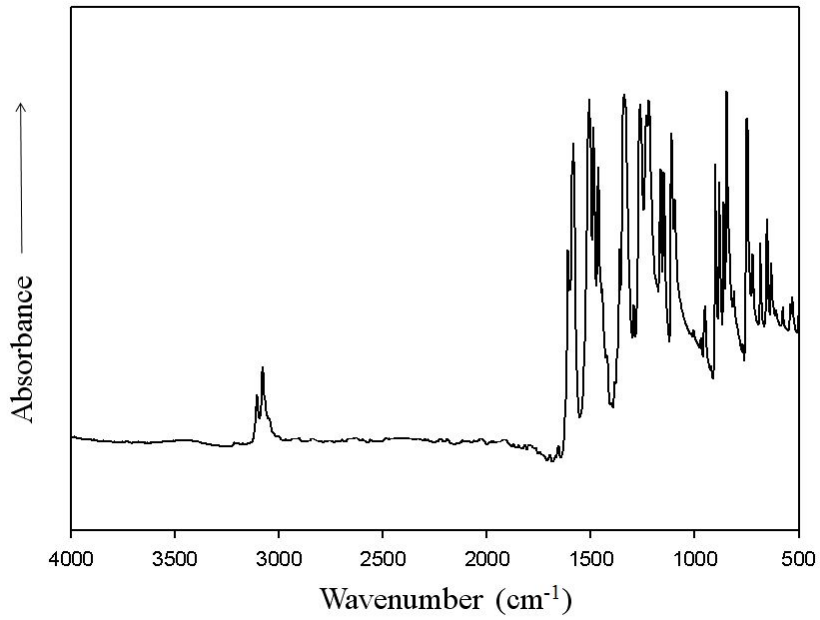


Fig. 2-3. FT-IR spectrum of 2,3-bis(4-nitrophenoxy)naphthalene (KBr).

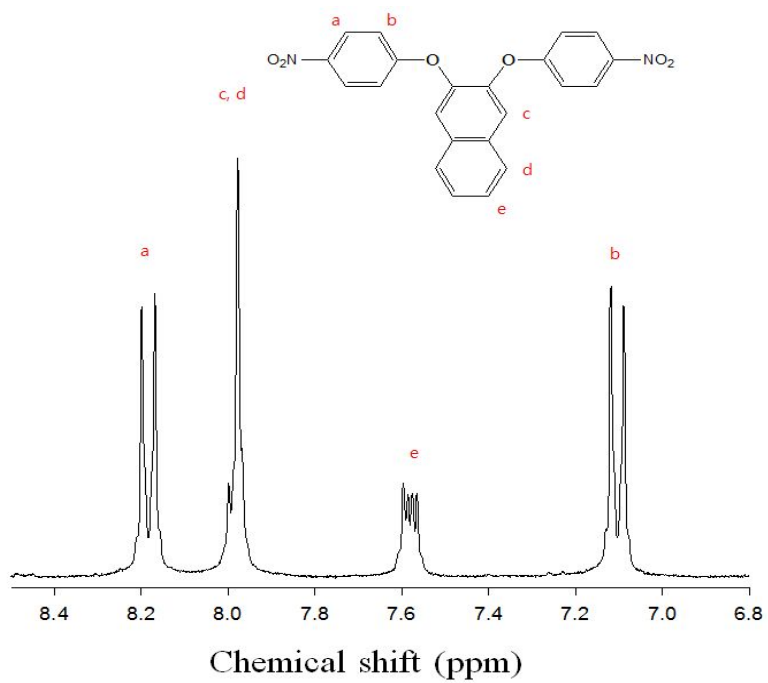


Fig. 2-4. ¹H-NMR spectrum of 2,3-bis(4-nitrophenoxy)naphthalene (DMSO-d₆).

2. 2. 3. 4,4'-(2,3-dibenzoicoxinaphthalene)trimellitimide의 합성

4,4'-(2,3-dibenzoicoxinaphthalene)trimellitimide의 합성의 합성방법은 Hsiao³⁰⁾ 등의 방법을 그대로 사용하여 합성 하였다. DMAc 8 mL에 1.0 g(0.0030 mol)의 2,3-bis(4-aminophenoxy)naphthalene과 1.22 g(0.0063 mol)의 Benzene-1,2,4-tricarboxylic acid (trimellitic anhydride)를 용해시킨다. 이 반응물을 60 °C에서 1 시간 동안 교반시킨 후, toluene 5 mL를 넣고, 150 °C에서 5 시간동안 환류시킨다. 이후 140 °C에서 dean-stark trap을 이용하여 toluene과 반응되면서 생성된 소량의 H₂O를 제거해준다. 이 반응물의 열을 식힌 다음, 냉장고에 하루 동안 식힌 후, 석출된 반응물을 메탄올과 증류수로 수회 세척하고 오븐에 건조 시켰다. 재결정은 DMAc로 녹여 메탄올에 떨어뜨려 얻었으며 수득률은 87 %이상 이었으며, 녹는점은 300 °C이상 이었다. 합성한 화합물의 확인은 FT-IR과 ¹H-NMR spectrum으로 확인하였으며, 이들을 각각 Fig. 2-5과 Fig. 2-6에 나타내었다.

FT-IR spectrum (KBr) :

- 3150–2450 cm⁻¹ (O-H, stretching)
- 1740–1730 cm⁻¹ (imide C=O)
- 1700 cm⁻¹ (C=O, stretching)
- 1685 cm⁻¹ (carboxylic acid C=O)
- 1465 cm⁻¹ (aromatic C=C)
- 1310–1210 cm⁻¹ (C-O-C, stretching)
- 725 cm⁻¹ (imide ring)

¹H-NMR spectrum (DMSO-d₆):

- δ 8.42–8.39 ppm (d, H_e, 2H)
- δ 8.30–8.27 ppm (d, H_c, 2H)
- δ 8.08–8.04 ppm (d, H_b, 4H)
- δ 7.95–7.92 ppm (d, H_a, 4H)
- δ 7.80–7.76 ppm (d, H_f, 4H)
- δ 7.80–7.76 ppm (d, H_f, 4H)
- δ 7.52–7.44 ppm (d, H_f, 4H)
- δ 7.19–7.16 ppm (d, H_f, 4H)

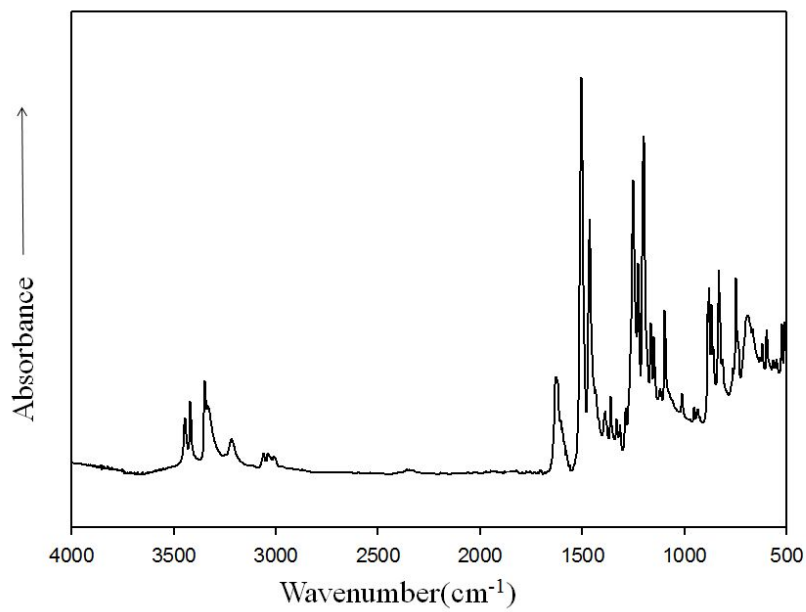


Fig. 2-5. FT-IR spectrum of 4,4'-(2,3-dibenzoicoxinaphthalene)trimellitimide (KBr).

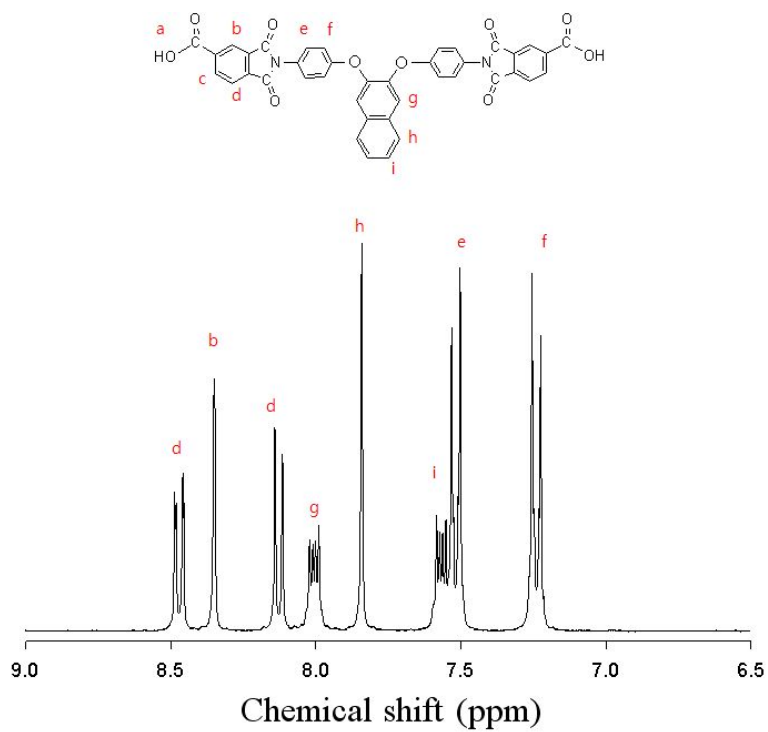
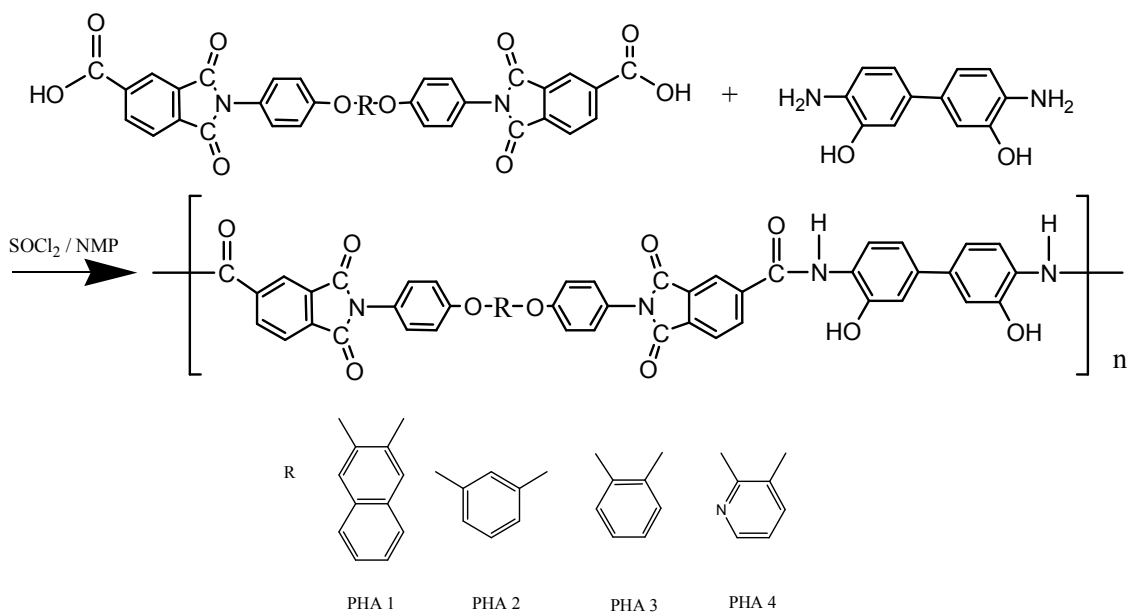


Fig. 2-6. ¹H-NMR spectrum of 4,4'-(2,3-dibenzoicoxinaphthalene)trimellitimide (DMSO-d₆).

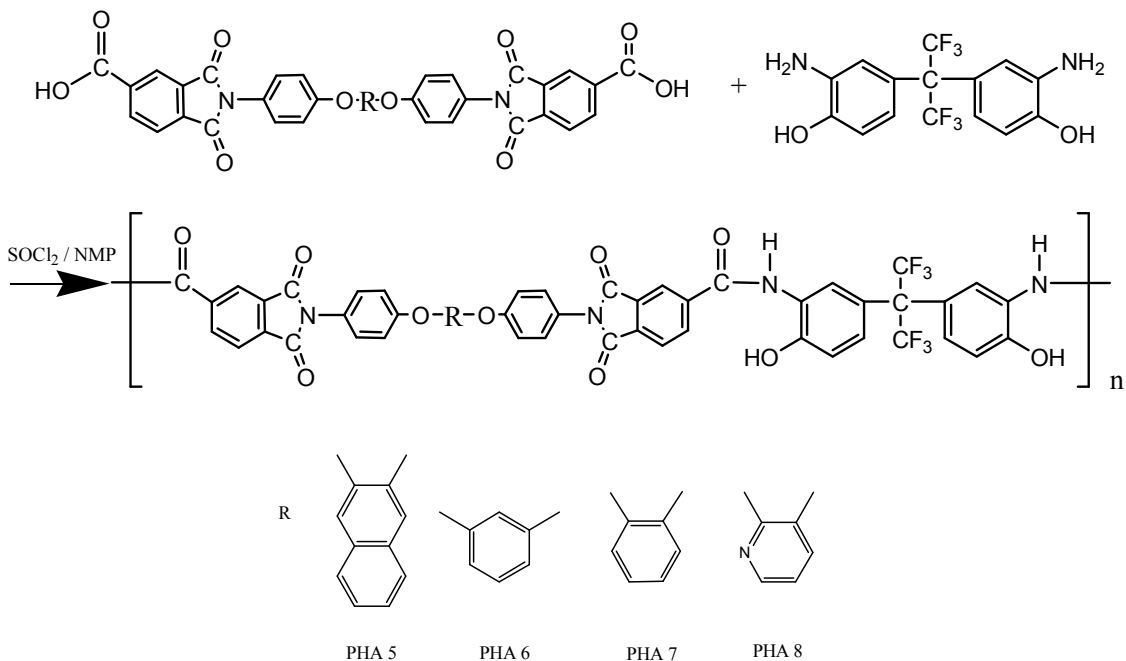
2. 3. 중합체의 합성

본 연구에서 합성된 PHA들의 합성은 H. Beniafar 와 A. Banihashemi⁴⁶⁾의 방법을 변형하여 사용하였으며 대표적으로 4,4'-(2,3-dibenzoicoxinaphthalene)trimellitimide와 3-3'-dihydroxybenzidine, 그리고 4,4'-(2,3-dibenzoicoxinaphthalene)trimellitimide와 2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane 의 방법을 대표적으로 **Scheme 1.3-1.4**에 나타내었다.

Scheme 1.3



Scheme 1.4



2. 3. 1. PHA 1 의 합성

50 mL 3구 반응구에 Ar Gas 분위기 하에 정제된 thionyl chloride 0.17 mL(0.029 mol) 과 N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) 0.5 mL를 ice-water에서 10 분 동안 교반한 다음, 실온에서 10 분 더 교반시킨다. 4,4'-(2,3-dibenzoicoxinaphthalene)rimellitimide 0.4 g (0.0004 mol) 과 N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) 1 mL를 바이알에 녹여 반응구에 넣고 30 분간 교반 시킨다. 반응구에 정제된 triethylamine 0.24 g(0.0024 mol)을 넣어 반응시킨 다음, 3,3'-dihydroxybenzidine 0.0864 g (0.004 mol)과 CaCl₂ 0.0444 g (0.0004 mol)을 N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) 1 mL 에 녹인 용액을 Dropping funnel을 이용하여 떨어트린 뒤 80 °C에서 6 시간 동안 교반 시킨다. 반응종결 후 생

성물을 메탄올에 떨어뜨려 침전물을 얻었으며, 이 침전물을 메탄올과 증류수로 수회 세척하고 진공건조기에서 60 °C로 건조하여 최종 생성물을 얻었다. 이때 중합 전구체는 진한 갈색을 띄며, 0.34 g으로 수득률은 97 %이었다. 합성한 화합물의 확인은 FT-IR과 ¹H-NMR spectrum으로 확인하였으며, 이들을 각각 Fig. 2-6과 Fig. 2-7에 나타내었다.

FT-IR spectrum (KBr) :

- 3150–2450 cm⁻¹ (O-H, stretching)
- 1780–1730 cm⁻¹ (imide C=O)
- 1685 cm⁻¹ (carboxylic acid C=O)
- 1466 cm⁻¹ (aromatic C=C)
- 1310–1210 cm⁻¹ (C-O-C, stretching)
- 725 cm⁻¹ (imide ring)

¹H-NMR spectrum (DMSO-d₆):

- δ 10.07–9.76 ppm (d, H_{i,h}, 4H)
- δ 8.53–8.43 ppm (d, H_a, 4H)
- δ 8.12–8.05 ppm (d, H_b, 2H)
- δ 7.95–7.94 ppm (d, H_g, 4H)
- δ 7.79–7.70 ppm (d, H_{d,e,f}, 8H)
- δ 7.51–7.45 ppm (d, H_{c,j}, 6H)
- δ 7.22–7.06 ppm (d, H_{d,k}, 8H)

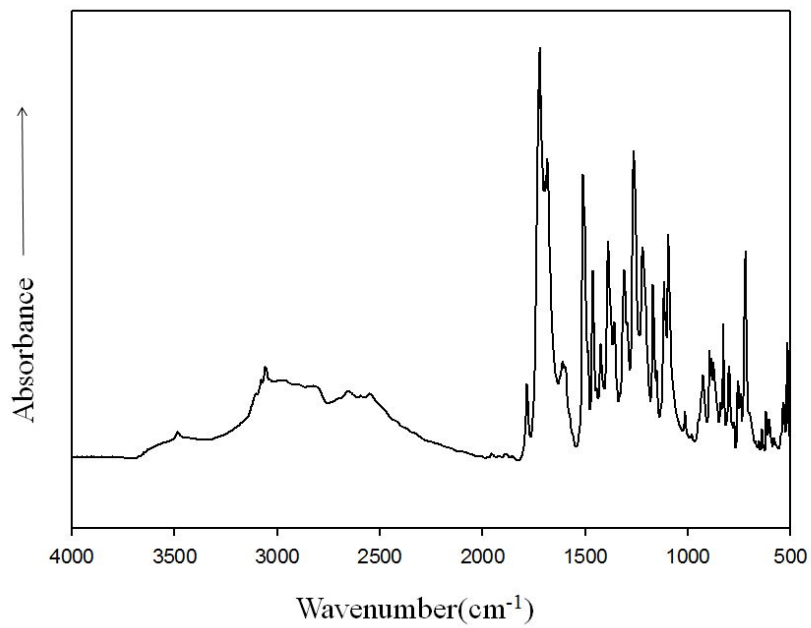


Fig. 2-7. FT-IR spectrum of PHA 1 (KBr).

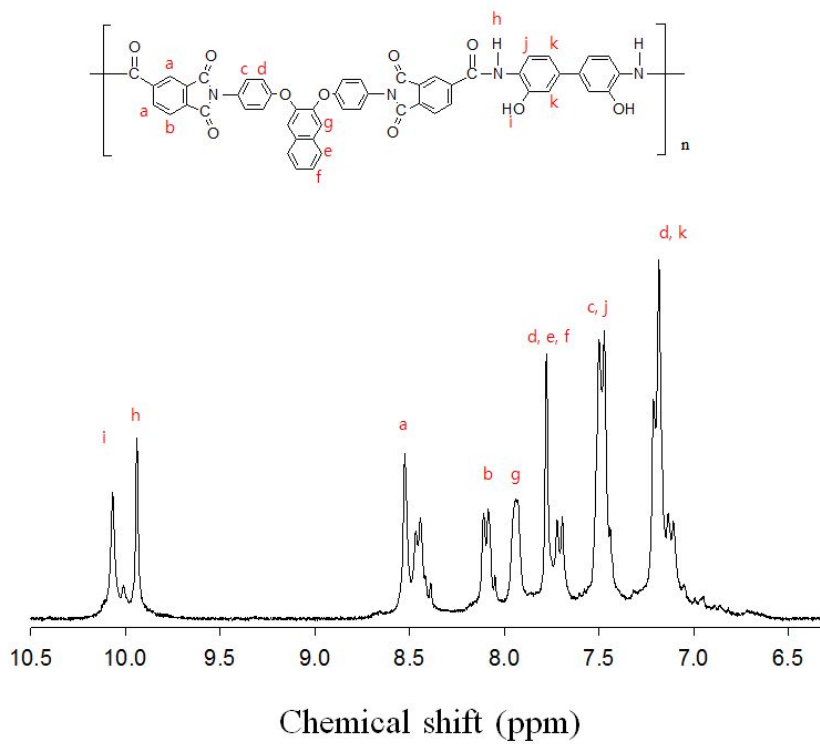


Fig. 2-8. ¹H-NMR spectrum of PHA 1 (DMSO-d₆).

2. 3. 2. PHA 5 의 합성

50 mL 3구 반응구에 Ar Gas 분위기 하에 정제된 thionyl chloride 0.17 mL(0.029 mol) N-methyl-2-pyrrolidone(NMP) 0.5 mL를 ice-water에서 10 분 동안 교반한 다음, 실온에서 10 분 더 교반시킨다. 4,4'-(2,3-dibenzoicoxinaphthalene)trimellitimide 0.38 g(0.0004 mol) 과 N-methyl-2-pyrrolidone(NMP) 1 mL를 바이알에 녹여 반응구에 넣고 30 분간 교반 시킨다. 반응구에 정제된 triethylamine 0.24 g(0.0024mol)을 넣어 반응시킨 다음, 2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane 0.15 g (0.004 mol)과 CaCl₂ 0.0444 g(0.0004 mol)을 N-methyl-2-pyrrolidone(NMP) 1 mL에 녹인 용액을 Dropping funnel을 이용하여 떨어트린 뒤 80 °C에서 6 시간 동안 교반 시킨다. 반응종결 후 생성물을 메탄올에 떨어트려 침전물을 얻었으며, 이 침전물을 메탄올과 증류수로 수회 세척하고 진공건조기에서 60 °C로 건조하여 최종 생성물을 얻었다. 이때 중합 전구체는 진한 갈색을 띄며, 0.34 g으로 수득률은 97 %이었다. 합성한 화합물의 확인은 FT-IR과 ¹H-NMR spectrum으로 확인하였으며, 이들을 각각 Fig. 2-7과 Fig. 2-8에 나타내었다.

FT-IR spectrum (KBr) :

- 3150–2450 cm⁻¹ (O-H, stretching)
- 1780–1730 cm⁻¹ (imide C=O)
- 1685 cm⁻¹ (carboxylic acid C=O)
- 1466 cm⁻¹ (aromatic C=C)
- 1350–1120 cm⁻¹ (CF₃)
- 1310–1210 cm⁻¹ (C-O-C, stretching)
- 725 cm⁻¹ (imide ring)

¹H-NMR spectrum (DMSO-d₆):

- δ 10.55–9.90 ppm (d, H_{j,k}, 4H)
- δ 8.56–8.41 ppm (d, H_a, 2H)
- δ 8.17–8.06 ppm (d, H_b, 4H)
- δ 8.02–7.76 ppm (d, H_{e,f,g}, 6H)
- δ 7.50–7.47 ppm (d, H_{c,h}, 6H)
- δ 7.21–7.18 ppm (d, H_d, 4H)
- δ 7.08–7.05 ppm (d, H_i, 4H)

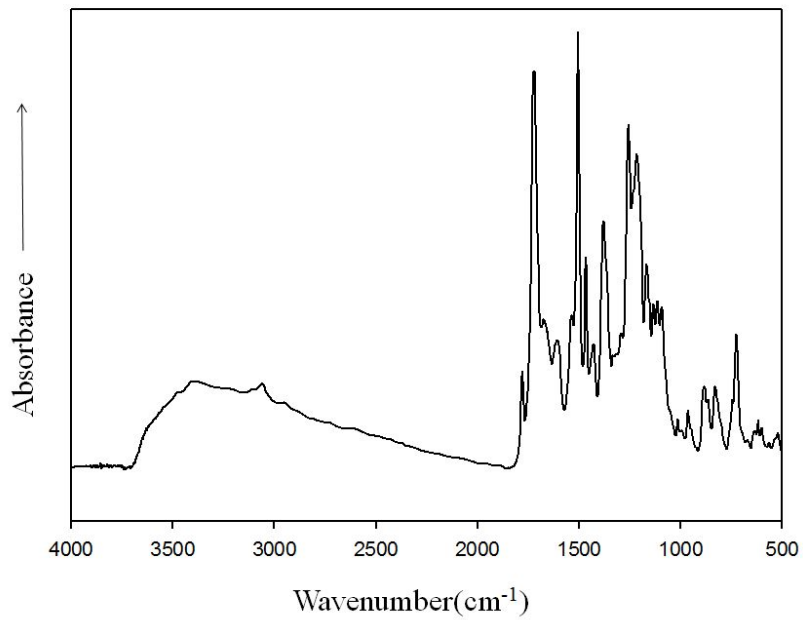


Fig. 2-9. FT-IR spectrum of PHA 5 (KBr).

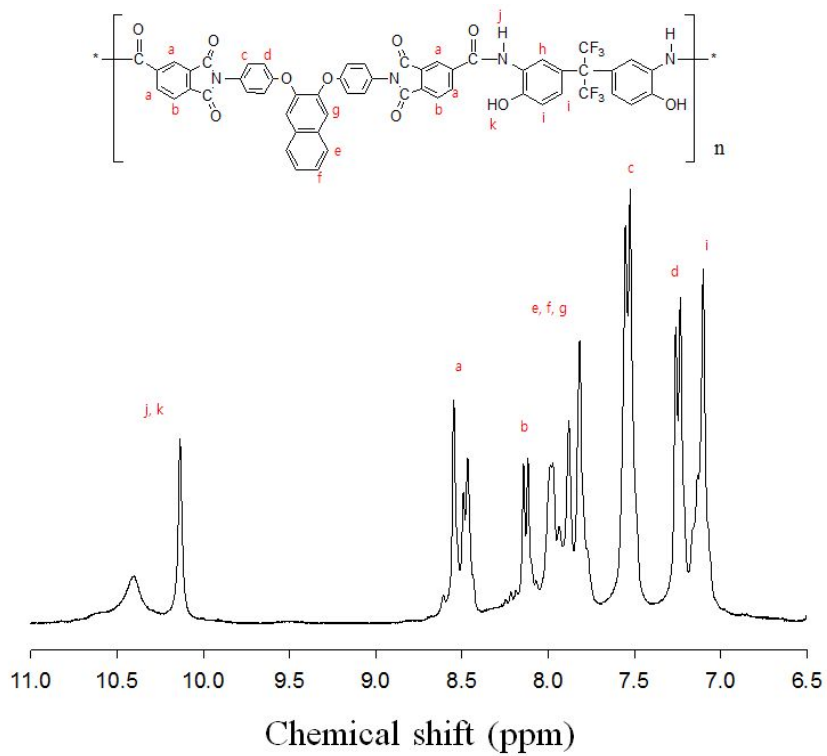


Fig. 2-10. $^1\text{H-NMR}$ Spectrum of PHA 5 (DMSO- d_6).

2. 4. 중합체들의 특성조사

본 연구에서 합성된 중합체들의 합성여부는 Shimadzu사 (Shimadzu 861PC)의 FT-IR과 JEOL사 (JEOL JNM-LA300)의 ¹H-NMR을 이용하여 확인 하였다.

각 중합체들의 고유점도는 Ubbelohode점도계를 사용하여 35 °C 항온조 상에서 측정 하였으며, 이때의 용액농도는 DMAc 용액에서 0.1 g/dL로 하였다.

모든 중합체들의 용해도 조사는 0.1 mL의 용매에 0.01 g의 중합체를 녹여서 그 특성들을 조사하였다.

중합체들의 열적 고리화반응에 따른 중량감소 및 최대분해온도를 조사하기 위해 TA사의 TGA (TGA 2050)를 사용하였으며, 질소 분위기하에 승온속도는 10 °C/min으로 50 °C부터 900 °C까지 진행하여 조사하였다.

각 중합체들의 열적 고리화반응이 일어나면서 나타내는 열곡선들을 관찰하기 위하여, TA사의 DSC (DSC 2010)를 사용하였으며, 질소 분위기하에 승온속도는 10 °C/min으로 50 °C부터 350 °C까지 실험하여 조사하였으며, 열적 고리화반응의 구조 확인은 FT-IR (Shimadzu 8601PC)을 이용하여 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 중합체의 일반적 성질

본 연구에서 합성된 중합체들의 합성확인을 위하여 FT-IR과 $^1\text{H-NMR}$ 을 사용하였다. 중합 전구체들 중 대표적으로 PHA 1의 FT-IR spectrum과 $^1\text{H-NMR}$ spectrum을 Fig. 2-7과 Fig. 2-8에 나타내었으며, PHA 4의 FT-IR spectrum과 $^1\text{H-NMR}$ spectrum을 Fig. 2-9와 Fig. 2-10에 나타내었다. PHA 1의 특성밴드인 $3150-2450\text{ cm}^{-1}$ (-NH, -OH), $1780-1730\text{ cm}^{-1}$ (imide C=O), 1685 cm^{-1} (carboxyl acid C=O), 1466 cm^{-1} (aromatic C=C)에서 보이는 공중합체들의 밴드들을 확인함으로써 공중합체의 합성을 확인하였다. PHA 5의 특성밴드인 $3150-2450\text{ cm}^{-1}$ (-NH, -OH), $1780-1730\text{ cm}^{-1}$ (imide C=O), 1685 cm^{-1} (carboxyl acid C=O), 1466 cm^{-1} (aromatic C=C), $1350-1120\text{ cm}^{-1}$ (-CF₃)에서 보이는 공중합체들의 밴드들을 확인함으로써 공중합체의 합성을 확인하였다. $^1\text{H-NMR}$ spectrum의 데이터 역시 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 중합체들의 고유점도는 0.54-1.58의 값을 가졌으며, 모든 중합체 들은 갈색 또는 짙은갈색을 띄었으며, Table 3-1에 나타낸바 와 같이 필름을 형성하지 못하였다.

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

PHAs	η_{inh}^a	Film quality ^b
PHA 1	1.58	Dark brown, Brittle
PHA 2	0.67	Dark brown, Brittle
PHA 3	0.82	Dark brown, Brittle
PHA 4	1.10	Dark brown, Brittle
PHA 5	0.81	brown, Brittle
PHA 6	0.96	brown, Brittle
PHA 7	0.54	brown, Brittle
PHA 8	0.72	brown, Brittle

^aInherent viscosity was measured at a concentration of 0.1g/dL in DMAc at 35 °C.

^bFilm were cast from slow evaporation of the polymers in DMAc and further dried in vacuum at 80 °C for about 4hr. All the films are transparent.

Table 3-2에 합성된 전구체들의 용매특성을 나타내었다. 중합 및 공중합 전구체들 중 먼저 중합 전구체의 용매특성을 살펴보면, PHA 1-4 모두 aprotic 용매인 DMAc, NMP, DMSO, DMF 등에 용해되었음을 확인하였으며, 이는 고분자의 주사슬에 도입된 에테르 그룹이 용해도 향상에 기여했다고 생각된다. 주 사슬에 에테르 그룹과 CF₃ 그룹을 갖고 있는 PHA 5-8 의 경우, benzidine만을 포함하고 있는 PHAs보다 용매특성이 크게 향상되어 DMAc 또는 NMP, DMSO, DMF 등의 극성 용매에 잘 용해되었으며, pyridine, TFA 등에도 잘 녹는 것을 확인하였다. 그러나 PBOs로 열적 고리화반응 후에는 일부 강산을 제외한 어떠한 용매에도 용해되지 않는 결과를 나타내었다. Sohn 등은¹⁹⁾ 각각 resorcinol, naphthalene 등으로 이루어진 단독 중합체에서 PHAs가 PBOs로의 전환된 이후에는 일부 강산을 비롯하여 어떠한 용매에도 용해되지 않았음을 보고 하였다. 많은 연구자들이 중합체 골격에 에테르 고리나 CF₃ 그룹 등 벌키한 펜던트 그룹을 도입하는 것은 고분자사슬의 패킹 효율을 감소시키거나 고분자 사슬간의 수소결합을 약화시켜 가공성을 향상을 도모 하고 용해도를 증진시키기 위해서이다.^{31~32,34~37)}

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

Polymer code	Solvent						
	DMAc	NMP	DMF	DMSO	Pyridine	TFA	H ₂ SO ₄
PHA 1	○	○	○	○	△	×	○
PHA 2	○	○	○	○	○	△	○
PHA 3	○	○	○	○	○	△	○
PHA 4	○	○	○	○	○	○	○
PHA 5	○	○	○	○	○	○	○
PHA 6	○	○	○	○	○	○	○
PHA 7	○	○	○	○	○	○	○
PHA 8	○	○	○	○	○	○	○
PBO 1	×	×	×	×	×	×	△
PBO 2	×	×	×	×	×	×	△
PBO 3	×	×	×	×	×	×	△
PBO 4	×	×	×	×	×	×	△
PBO 5	×	×	×	×	×	×	△
PBO 6	×	×	×	×	×	×	△
PBO 7	×	×	×	×	×	×	△
PBO 8	×	×	×	×	×	×	△

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

3. 2. 중합체의 열적 성질

일반적으로 PHAs는 열에 의한 고리화반응으로 인해 PBOs로 전환된다. 본 연구에서 합성된 공중합 전구체 역시 열적 고리화반응에 의해 PBOs로 전환되었으며, 그 반응 경로는 Scheme. 4와 같다.

Fig. 3-1은 PHA 8의 열적 고리화반응 전과 후를 FT-IR로 조사하였다. 고리화반응 전에서는 PHA 특성 밴드인 -NH , -OH 의 밴드가 $3000\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ 에서, C=O 의 밴드가 1660 cm^{-1} 에서 보였고, PBO의 특성 밴드인 C=N 밴드(1724 cm^{-1})를 확인함으로써 PHA가 열적 고리화반응 후 PBO로 전환되었다는 것을 확인할 수 있었다.

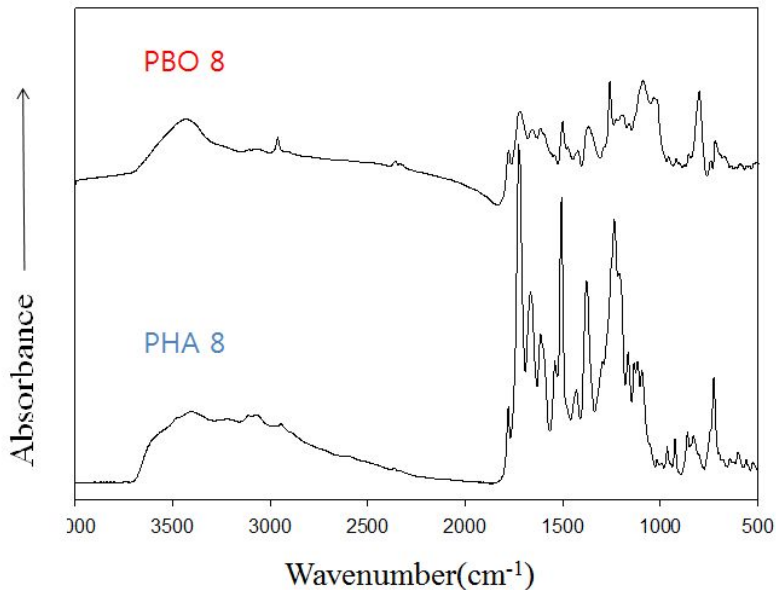


Fig. 3-1. FT-IR spectra of PHA 8 and PBO 8.

Scheme. 4

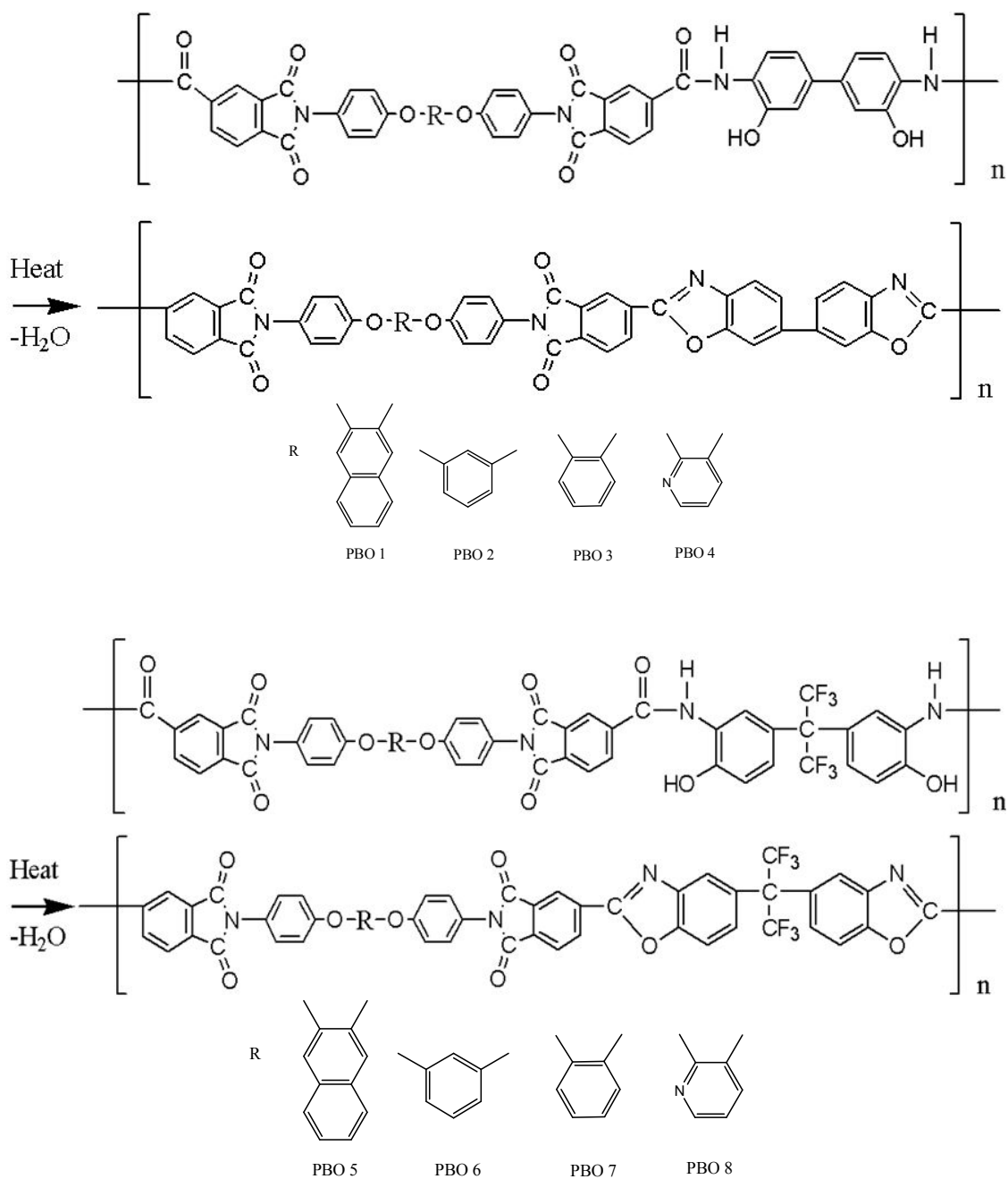


Fig. 3-2에 PHA 8의 1차 및 2차 열곡선을 나타내었다. 1차 곡선에는 270–350 °C 온도 범위에서 열적 고리화 현상에 의해 PBO로 전환되는 큰 흡열 피크가 보였고, 2차 곡선에서는 이 흡열 피크가 완전히 사라짐을 확인할 수 있었다. 이로써 PHA가 완전히 열적 고리화반응으로 인해 PBO로 전환되었다는 것을 확인할 수 있었다.

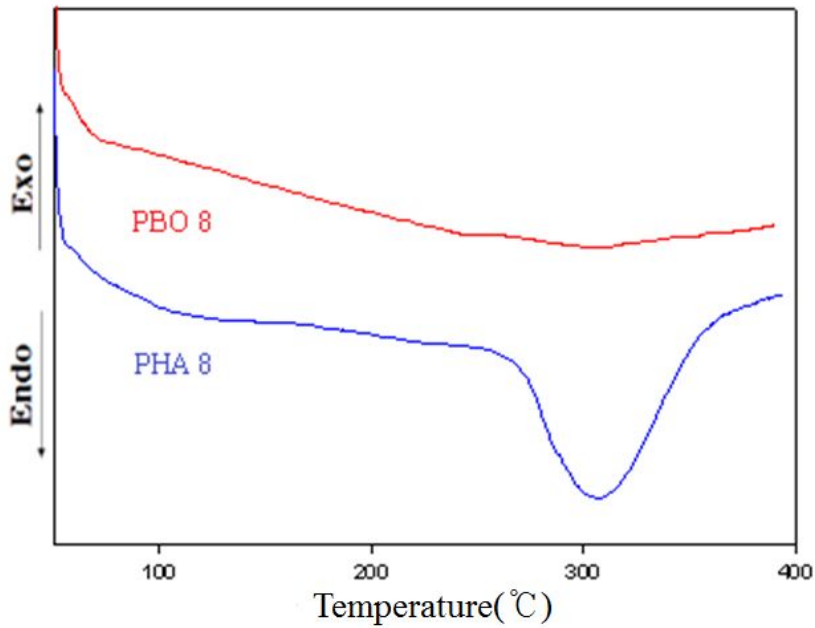


Fig. 3-2. DSC thermograms of PHA 8 at a heating rate of 10 °C/min.

Table 3-3와 Fig. 3-3, 4에 중합 전구체들의 DSC 열곡선들과 결과를 나타내었다. 모든 중합체들은 열적 고리화반응에 의한 흡열피크를 보여주고 있으며 그 이후에는 분해에 해당되는 발열곡선을 보여 주었다. 전구체들의 흡열피크의 꼭지점인 T_p 는 약 268–299 °C였고, 이후부터 완만한 발열곡선을 보였다. Fig. 3-5, 6의 DSC 2차 열곡선에서는 이 흡열 피크가 완전히 사라짐을 확인하였으며, PHA가 완전히 열적 고리화반응으로 인해 PBO로 전환되었다는 것을 확인할 수 있었다. 이때 나프탈렌 고리를 포함한 PBO 1, PBO 5는 1차 열곡선에서 흡열피크에 가려져 있던 T_g 가 각각 246, 258 °C의 범위에서 확인되었다.

열곡선상에 흡열곡선의 엔탈피 값은 약 21–316 J/g으로써 중합체들의 구조와 관련해서 어떠한 경향성 없이 다양한 모습을 보여주었는데 이러한 이유는 고리화반응과 더불어 동시에 일어나는 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)	$T_{10\%}^b$ (°C)	$T_{d,max}$ (°C)	Residue at 900°C(%)	code	T_g^d (°C)	$T_{10\%}^b$ (°C)	$T_{d,max}$ (°C)	Residue at 900°C(%)
PHA 1	272	267	340	609	49	PBO 1	246	549	614	53
PHA 2	299	316	361	605	50	PBO 2	-	464	606	58
PHA 3	304	125	334	619	47	PBO 3	-	487	609	52
PHA 4	290	276	437	619	53	PBO 4	-	486	626	56
PHA 5	293	111	468	567	53	PBO 5	258	416	567	57
PHA 6	268	160	391	562	50	PBO 6	-	396	563	55
PHA 7	299	100	342	559	44	PBO 7	-	406	559	47
PHA 8	296	21	352	561	48	PBO 8	-	436	560	51

^aEndothermic peak temperature of DSC thermograms. ^b10% weight loss temperature in TGA thermograms. ^cMaximum weight loss temperature of DTG thermograms. ^dTemperature at the middle point of baseline shift on the second DSC heating trace.

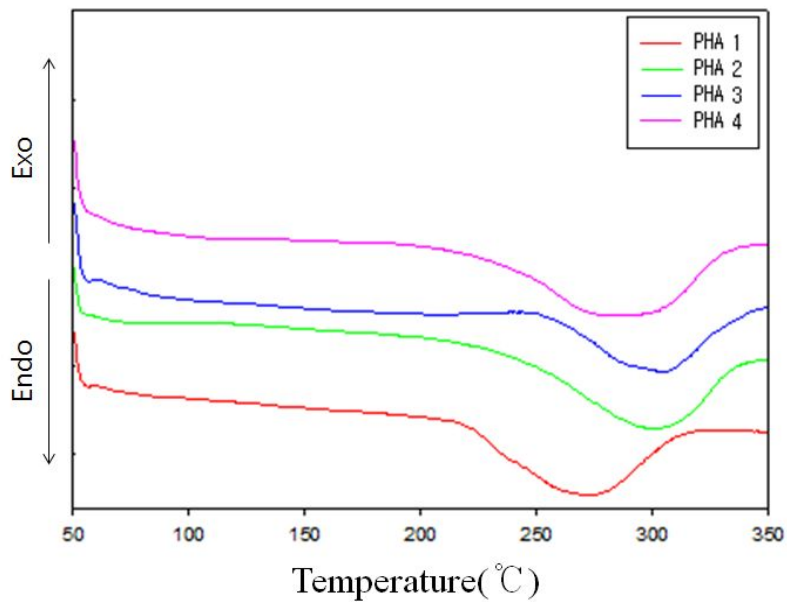


Fig. 3-3. DSC thermograms of PHA 1-4.

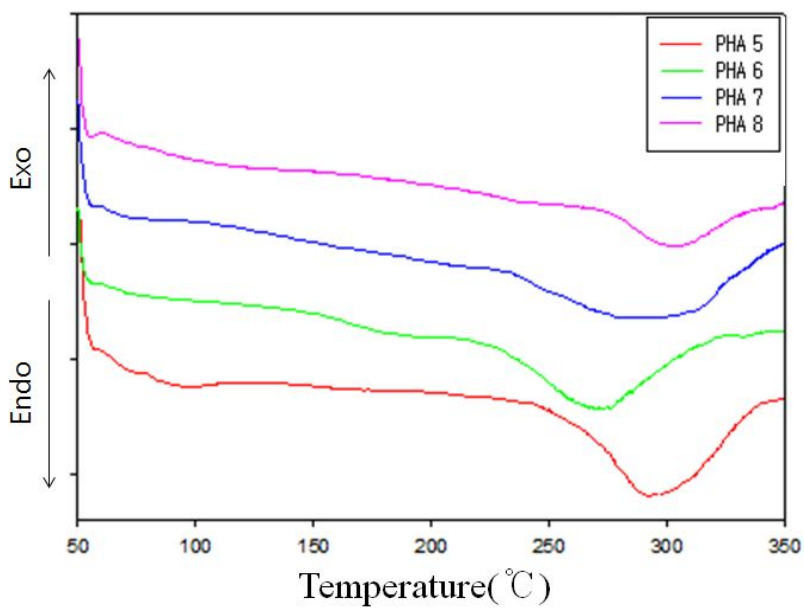


Fig. 3-4. DSC thermograms of PHA 5-8.

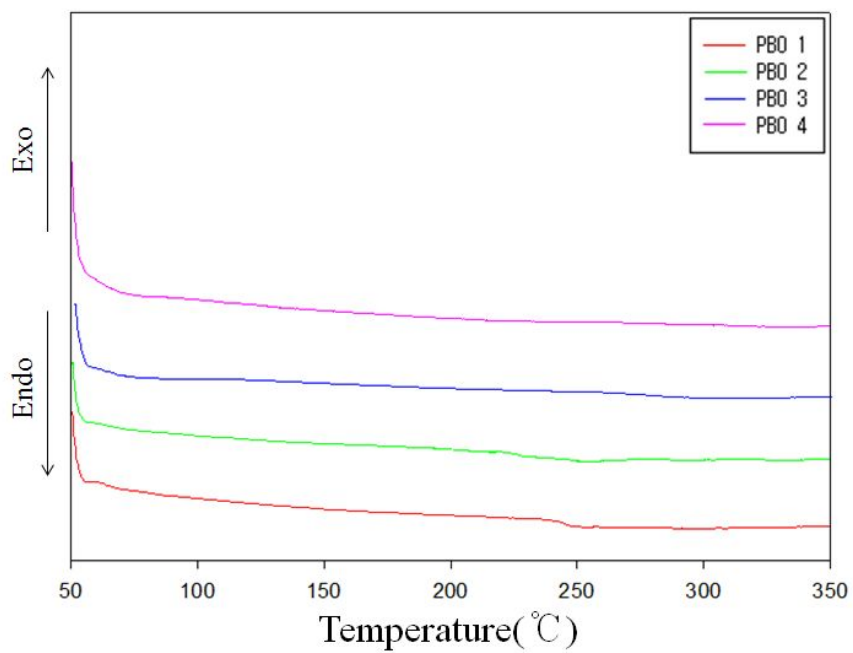


Fig. 3-5. DSC thermograms of PBO 1-4.

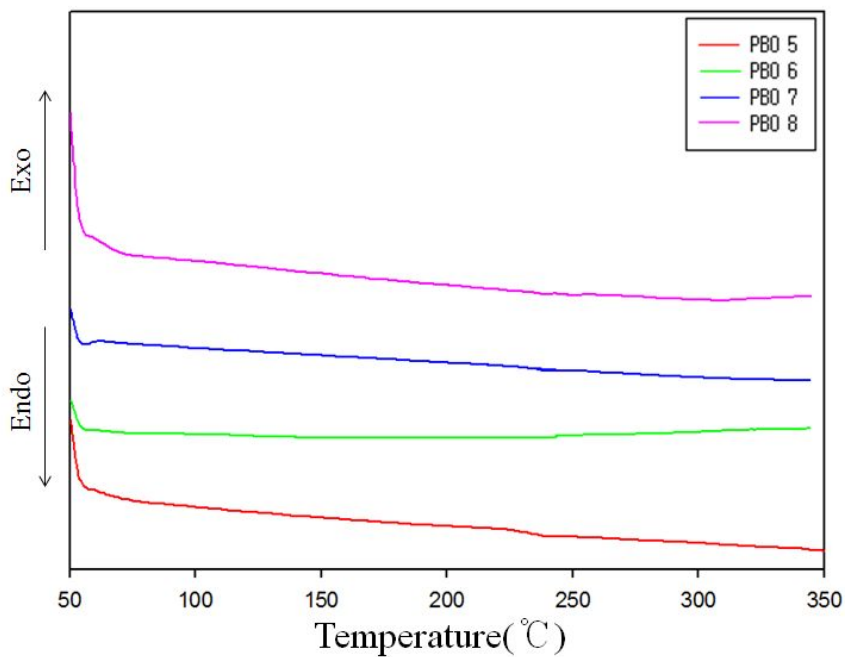


Fig. 3-6. DSC thermograms of PBO 5-8.

PHA 4 와 PBO 4 의 TGA 열곡선을 Fig. 3-6 에 나타내었으며, 중합체들의 TGA 열곡선과 그 결과들을 각각 Fig. 3-7, 8과 Table 3-2에 나타내었다. 모든 PHAs는 TGA 열곡선에서 두 단계의 분해단계를 나타내었다. 첫 번째 분해단계는 고리화반응이 되면서 물이 생성되는데 이때의 무게감소 단계이고, 두 번째 단계는 펜던트 그룹 혹은 주사슬의 분해에 의한 것이라고 생각된다. PBOs는 400 °C 이상부터 무게 감소를 보이며 이후 주 사슬이 열에 의한 분해에 의해 무게감소가 이루어지는 것을 볼 수 있었다.

PHA 4 는 첫 번째 무게감소구간 이후에 비교적 높은 잔유량을 유지 하는데, 이는 주 사슬에 도입된 pyridine고리가 내열성 향상에 기인함을 보여주는 것 이라 생각한다. 중합체의 반복단위가 benzidine인 PHA 1-4 는 47-53 % 의 잔유량을 형성하였으며, CF₃그룹을 갖고있는 PHA 5-8 은 44-53 % 잔유량을 형성하였다.

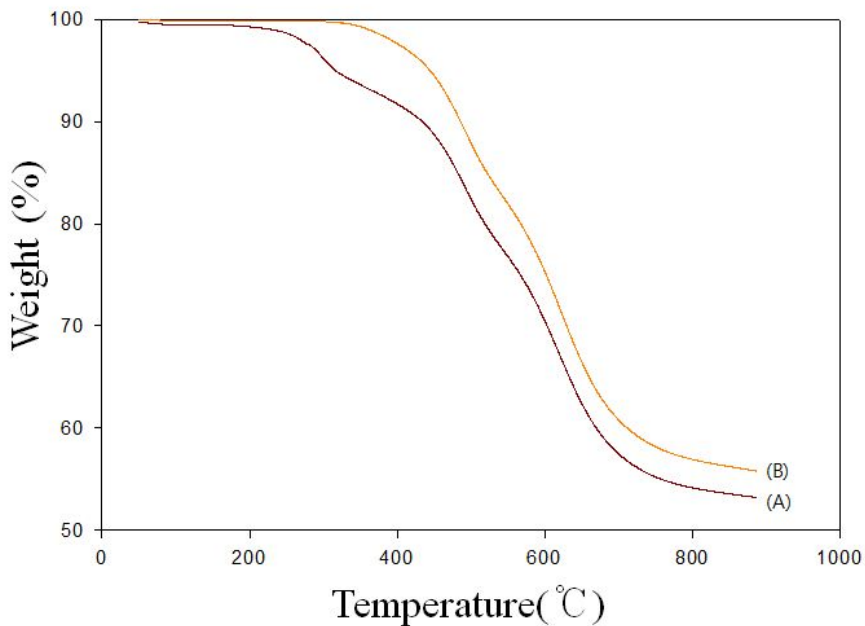


Fig. 3-6 TGA thermograms of PHA 4 (A) and PBO 4 (B) at a heating rate of 10 °C/min. (in N₂)

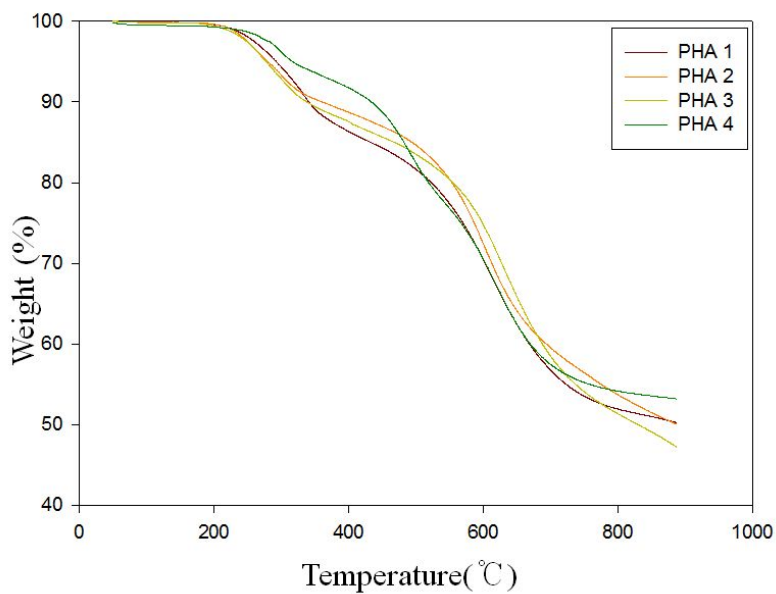


Fig. 3-7. TGA thermograms of PHA 1–4 at a heating rate of 10 °C/min. (in N₂)

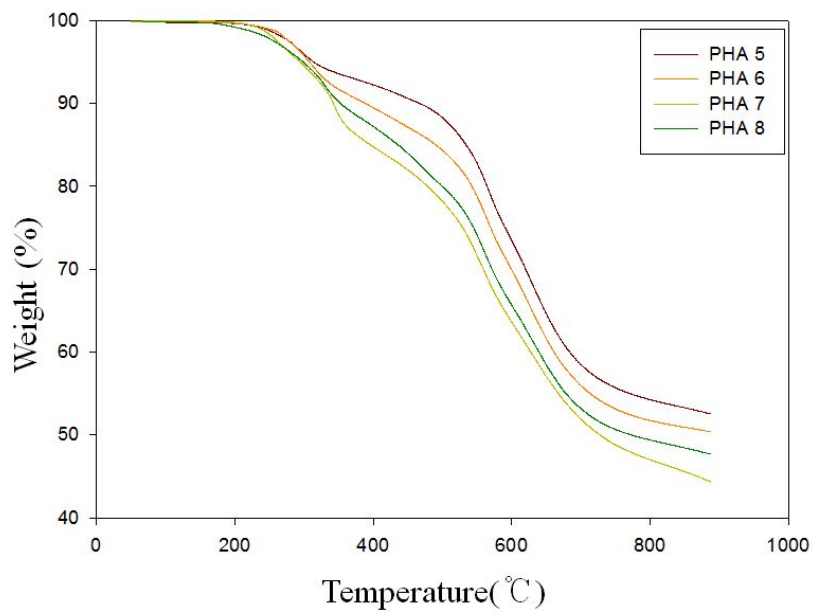


Fig. 3-8. TGA thermograms of PHA 5–8 at a heating rate of 10 °C/min. (in N₂)

PHAs을 열처리하여 얻은 최종 중합체인 PBOs의 열곡선과 그 결과들을 Fig. 3-9, 10과 Table 3-2에 나타내었다. benzidine그룹을 포함하는 PBO 1-4의 최대분해온도는 605-629 °C를 나타내었고 잔유량은 52-56 %를 나타내었으며, CF₃그룹을 갖는 PHA 5-8의 최대분해온도는 559-567 °C를 나타내었고, 잔유량은 47-57 %를 나타내었다. 잔유량은 열 전이를 막는 방벽역할을 함으로써 고분자 재료들의 가연성을 크게 줄이는 역할을 한다. 따라서 고 난연성 고분자일수록 char 생성량이 높다. 예를 들어 내열성 고분자로 잘 알려진 polyetheretherketone(PEEK)과 polyimide는 각각 46 %와 50 %를 보이는 것처럼 고난연성 고분자일수록 잔유량의 생성량이 높다.³⁴⁾ 즉, 잔유량 때문에 재료의 내부에는 열이 침투하기 어렵게 되어 자체 절연층이 생성되는 것이다. 또 탈수 반응으로 발생한 물은 가연성 기체의 농도를 희석시키는 효과를 가져 오며, 고리화 후 생성된 헤테로 고리 강직형 고분자는 열적으로 매우 안정한 형태를 유지한다.

CF₃그룹을 갖는 PBO 5-8의 최대분해온도는, PBO 5가 가장 높은 567 °C를 보이며 char 역시 57 %로 가장 높은 값을 갖는 것을 확인하였다.

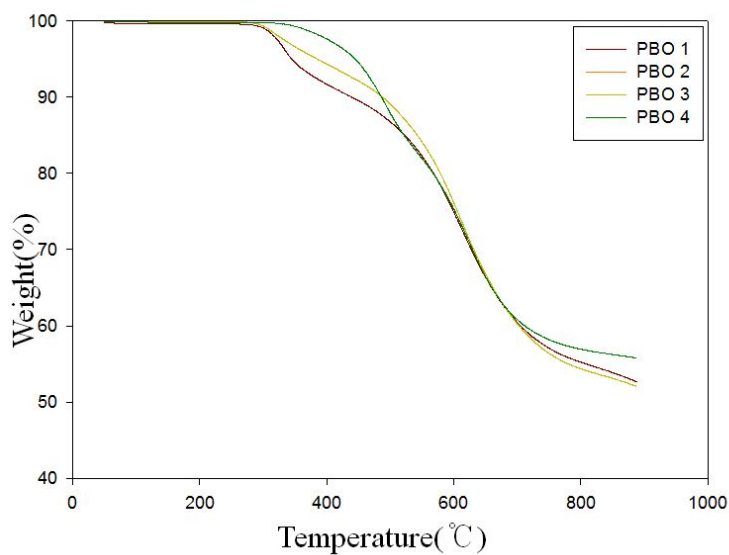


Fig. 3-9. TGA thermograms of PBO 1–4 at a heating rate of 10 °C/min.

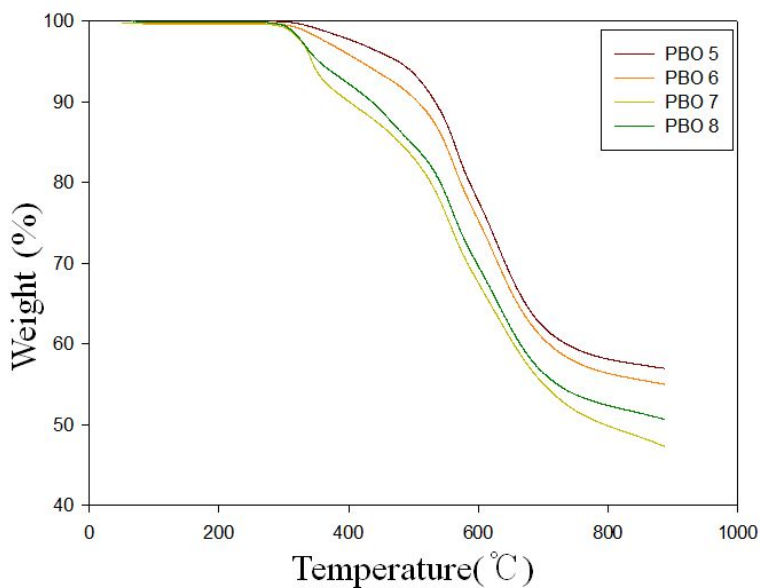


Fig. 3-10. TGA thermograms of PBO 5–8 at a heating rate of 10 °C/min.

제 4 장 결 론

1. 주 사슬에 ether와 diimide 고리를 갖으며 naphthalene, resorsinol, catechol, pyridine 의 팬던트 고리를 포함하는 diacid를 합성하여, 3,3'-dihydroxybenzidine과 PHA 1-4를 합성하였으며, 2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane과 PHA 5-8을 direct polymerization 방법을 이용하여 합성 하였고, 그 결과들은 FT-IR 과 $^1\text{H-NMR}$ 을 통해 확인하였다.

2. 각 중합체들의 용해도를 조사한 결과, 합성된 모든 PHAs들은 일반적인 aprotic 용매인 DMF, DMSO, NMP, DMAc 등에 용해되는 것을 확인할 수 있었으며, 특히 주 사슬에 CF_3 그룹이 들어가 있는 PHA5-8은 pyridine, TFA 와 같은 일반용매에 보다 더 쉽게 용해됨을 확인할 수 있었다.

3. 각 중합체의 PHAs는 0.54-1.58 dL/g의 고유 점도를 보였으며, 필름은 형성되지 못하였다.

4. DSC를 이용하여 열적 고리화반응에 의해 PBOs로 완전히 전환된다는 것을 확인 하였으며, 고리화반응에 의한 흡열피크는 268-304 $^{\circ}\text{C}$ 영역에서 확인 되었다. 또한 제조된 PBO들 중 PBO 1, 5의 경우 246 $^{\circ}\text{C}$, 258 $^{\circ}\text{C}$ 에서 T_g 를 보였다.

5. PHA 1~4 의 최대분해온도($T_{d,max}$)는 605~619 $^{\circ}\text{C}$ 의 값을 나타내었으며, CF_3 그룹을 포함하는 PHA 5~8 의 최대분해온도는 559~567 $^{\circ}\text{C}$ 의 값을 나타내었는데, 이는 별키한 CF_3 그룹이 고온에서 분해가 일어남에 따라 무게감소가 더 많이 일어난 것 이라 생각된다.

6. benzidine그룹을 포함하는 PBO 1-4 의 최대분해온도($T_{d,max}$)는 606-626 $^{\circ}\text{C}$ 를 나타내었고, pyridine고리를 갖는 PBO 4 가 가장 높은 626 $^{\circ}\text{C}$ 를 보였다. CF_3 그룹을 포함하는 PBO 5-8 의 최대분해온도($T_{d,max}$)는 559-567 $^{\circ}\text{C}$ 의 값을 보여 전자보다 더 낮은 값들을 보였다.

참고 문헌

1. C. E. Stroog : *J. Polym. Sci., Part C*, 19, 1191, 1967.
2. C. E. Stroog : *J. Polym. Sci., Macromol., Rev.*, 11, 161, 1976.
3. 손태원, 이철주, 민병길 : 폴리아미드 고성능 소재의 합성 및 기초연구, 한국과학기술원, 11, 1989.
4. 최길영 : 고온구조용 고분자 개발연구, 한국화학연구원, 53, 1995
5. D. S. Yoon, J. K. Choi, B. W. Jo, *Polymer (Korea)*, 29, 493, 2005.
6. Y. M. Kim : "Synthesis and properties of novel silicon-containing poly(o-hydroxyamide)", 2001.
7. 이미혜 *Polym. Sci. Tech.*, 18, 1, 2007.
8. D. H. Baik, E. K. Kim, M. K. Kim : *J. Korean Fiber Soc.*, 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 : *Polym. Mater. Sci. Eng.*, 71, 26-27, 1994.
12. P. K. Kim, R. Wessling : *J. Fire Sci.*, 11, 296, 1993.
13. 백두현, 이민호 : *Fiber Technol. Ind.*, 11, 4, 2007.
14. H. J. Kim : "Syntheses and blends of aromatic heterocyclic polymer precursor", 1998.
15. 김갑진 : *Fiber Technol. Ind.*, 10, 2, 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.
19. J. Y. Sohn, S. C. Moon, D. S. Yoon, J. K. Choi, *Elastomer*, 42, 238, 2007.
20. W. T. Chen, K. L. Wang : *Macromol. Res.*, 18, 9, 821, 2010.
20. S. H. Hsiao, C. H. Yu : *Macromol., Chem., Phys.*, 199, 1247, 1998.
21. S. H. Hsiao, L. R. Dai : *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.*, 37, 2129, 1998.

22. S. H. Hsiao, J. H. Chiou : *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.*, 39, 2262, 2001.
23. S. H. Hsiao, M. H. He : *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.*, 39, 4014, 2001.
24. S. H. Hsiao, W. C. Chen : *Macromol. Chem. Phys.*, 199, 2321, 1998.
25. M. A. Shahram, H. Hani, : *J. Polym. Sci.*, 91, 22, 2004.
26. P. S. Patil, R. R. Pal, M. M. Salunkhe, N. N. Maldar, P. P. Wadgaonkar : *Eur. Polym. J.*, 43, 5047, 2007.
27. C. P. Yang, J. J. Cherng : *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.*, 33, 2209, 1995.
28. S. H. Hsiao, C. P. Yang, S. H. Chen : *J. 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 : *Polym. Sci. Eng.*, 11, 601, 1988.
32. S. L. C. Hsu, W. C. Chen : *Polymer*, 43, 6743, 2002.
33. D. H. Baik, S. J. Im : *Text. Sci. Eng.*, 43, 3, 2006.
34. H. Zhang, R. J. Farris, P. R. Westmoreland : *Macromolecules*, 36, 3944, 2003.
35. C. Hamciuc, B. Schulz, M. Bruma : *Macromol., Chem.*, 238, 63, 1996.
36. Y. M. O, H. J. Jeong : *J. Korean Fiber Soc*, 39, 26, 2002.
37. S. H. Hsiao, W. T. Chen : *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.*, 41, 914, 2003.
38. S. H. Hsiao, Y. H. Huang : *J. Polym. Sci.*, 40, 1127, 2004.
39. D. J. Liaw, P. N. Hsu, W. H. Chen, B. Y. Liaw : *J. Polym. Sci., Part A: Polym. 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. M.-F. Angel, A. E. Lozano, J. de Abajo, J. G. de la Campa, *Polymer*, 42,

7933, 2001.

43. J. W. Lee, S. H. Joo, J.-I. Jin *Macromol. Res.*, 12, 195, 2004.
44. M. E. Hunsaker, G. E. Price, S. J. Bai, *Polymer*, 33, 2128, 1992.
45. H. Beniafar, A. Banihashemi : *Polym Int* 53, 2020, 2004.