

주사슬에 벌키그룹과 에테르 연결고리를 갖는 PBO 전구체의 합성 및 특성

윤 두 수 · 김 희 선 · 최 재 곤 · 홍 완 해*[†]

조선대학교 응용화학소재공학과, *조선대학교 생명화학공학과

(2008년 11월 10일 접수, 2008년 12월 2일 수정, 2008년 12월 12일 채택)

Synthesis and properties of PBO precursors having bulky groups and ether linkages in the main chain

Doo-soo Yoon, Hee-sun Kim, Jae-kon Choi, and Wan-hae Hong*[†]

Dept. of Polymer Science & Engineering, Chosun University, Gwang-ju, 501-759, Korea

*Dept. of Chemical Engineering, Chosun University, Gwang-ju, 501-759, Korea

(Received November 10, 2008, Revised December 2, 2008, Accepted December 12, 2008)

요약 : 고분자 주사슬에 벌키한 그룹과 ether 연결고리를 갖는 방향족 polyhydroxyamides (PHAs)를 저온 용액 중축합에 의해 합성하였다. FT-IR, ¹H-NMR, DSC, 그리고 TGA를 이용하여 이 공중합체들의 특성을 조사하였다. 공중합체들은 열적 고리화 반응에 의해 polybenzoxazoles(PBOs)로 완전히 전환되었고, 흡열피크는 220~400°C의 범위에서 관찰되었다. 주사슬에 에테르와 벌키한 그룹의 도입은 DMSO와 DMF와 같은 aprotic 용매들에서 PHAs의 용매특성을 향상시켰으나, PBOs는 어떠한 일반 용매에도 용해되지 않았다. 2,6-dimethyl phenoxy 펜던트와 2,3-dihydroxypyridine 고리를 갖는 PBO 5와 2,6-dimethylphenoxy 펜던트와 2,3-dihydroxyquinoxaline 고리를 갖는 PBO 6을 제외한 모든 PBOs는 149~217°C 영역에서 유리전이온도(T_g)를 보였다. TGA 분석에서 대부분의 PBO들은 질소분위기하에서 400°C까지 안정함을 보였다. 2,6-dimethylphenoxy 펜던트와 2,3-dihydroxypyridine 고리를 갖는 PHA 5와 PBO 5의 최대중량손실 온도는 각각 707°C와 683°C로 가장 높은 값을 보였다. PBOs는 질소분위기하의 900°C에서 63~70% 범위의 상대적으로 높은 차 수득율을 보였다.

ABSTRACT : Aromatic polyhydroxyamides (PHAs) having bulky groups and ether linkages in the polymer main chain were synthesized by the low temperature solution polycondensation reaction. FT-IR, ¹H-NMR, DSC, and TGA were used to study the properties of these polymers. The PHAs were converted into polybenzoxazoles (PBOs) by a thermal cyclization reaction, and endothermic peaks were observed in the range of 220~400°C. The introduction of the ether and bulky groups in the main chain improved the solubility of the PHAs in aprotic solvents such as DMSO and DMF, but the PBOs were nearly insoluble in common solvents. All the PBOs, except for PBO 5 with 2,6-dimethylphenoxy pendant and 2,3-dihydroxyquinoxaline ring, and PBO 6 with 2,6-dimethylphenoxy pendant and 2,3-dihydroxyquinoxaline ring, exhibited T_g's in the range from 149 to 217°C by DSC. The thermogravimetric analyses indicated that most of the PBOs were thermally stable up to 400°C in nitrogen. Maximum weight loss temperatures of PHA 5 and PBO 5 with 2,6-dimethylphenoxy pendant and 2,3-dihydroxyquinoxaline ring were 707°C

[†] 대표저자(e-mail : whhong@chosun.ac.kr)

and 683°C, respectively, which were the highest temperatures among the corresponding copolymers. The PBOs in nitrogen exhibited relatively high char yields in the range of 63~70% at 900°C.

Keywords : polyhydroxyamides, polybenzoxazoles, copolymerization, thermal cyclization reaction

I. 서 론

최근 우수한 물성, 양호한 가공성 및 저비중에 따른 편리성 등의 다양한 장점을 가지는 고분자 재료들은 우리 생활 및 산업분야에서 광범위하게 사용되고 있으며 그 종류와 용도는 점차 다양화되고 있다. 또한, 전자, 우주·항공, 정보산업 등과 같은 첨단산업이 고도로 발전함에 따라 우수한 물성과 경량성을 겸비한 고성능 고분자 신소재 개발의 필요성이 급격히 증가하고 있다.

일반적으로 유기물질로 구성된 대부분의 고분자 재료를 가열하면 낮은 온도에서도 열분해나 산화 분해가 일어나서 분자사슬이 절단되어 물리적 성질이 변하게 된다. 이러한 단점을 보완하기 위하여 열적, 기계적, 물리적 성질 등이 일반 고분자보다 우수한 방향족 고리 또는 방향족 헤테로 고리 구조를 분자사슬에 도입한 고성능 내열성 고성능 고분자가 개발되고 있다.^{1,2} 이들 내열성 고성능 고분자로는 polybenzimidazoles, polyoxadiazoles, polybenzothiazoles, polybenzoxazoles, polyquinoxalines, polyimide 등이 있으며, 이러한 고분자는 최소의 수소원자를 포함하고 있어 열에너지를 흡수할 수 있으므로 높은 열 또는 산화 안전성을 가지고 있다.

내열성 고성능 고분자중 우주항공 및 항공기 분야, photoresist, microelectronic 등에 사용되는 방향족 헤테로 고리를 갖는 폴리벤즈옥사졸(polybenzoxazoles, PBOs)은 고분자 주사슬의 강직성으로 인해 높은 연화점을 가지며 내열성과 기계적 성질이 뛰어나다는 장점을 가지고 있는 반면에 용매특성이 낮다는 단점을 가지고 있다.^{3~7} 이러한 단점 때문에 많은 연구자들은 PBO를 가공하기 위한 방법의 일환으로 PBO 전구체인 PHA를 합성한 후 가공한 다음 열적 고리화 반응에 의해 PBO로 전환시키는 방법을 사용하고 있다. 그러나, PHA 역

시 방향족 폴리아미드계 고분자로서 용매특성이 좋지 않아 가공하기 어렵다는 단점을 가지고 있다.^{8,9} 이러한 문제점들을 보완하기 위해서 원 중합체들의 물성저하를 최소화하면서 이들의 용매특성 및 가공성을 향상시키기 위한 연구를 위하여, PBO 전구체 주사슬에 유연한 그룹 또는 벌키한 그룹들을 도입하여 그들의 특성들을 조사한 연구들이 수행되고 있으며,^{10~16} 특히, 에테르 연결고리를 도입한 고분자의 경우 낮은 유리전이온도(T_g , glass transition temperature)를 가지며 사슬 유연성이 증가하고, 용매특성이 향상된다고 알려져 있다.^{15~17}

본 연구에서는 PBO 전구체들의 용매특성, 가공성 및 열안정성 등을 향상시키기 위한 연구의 일환으로 PHA의 주사슬에 dimethylphenoxy 펜던트와 에테르 연결고리를 갖는 그룹들을 도입하여 공중합 전구체를 합성하였고, 이들의 합성확인, 용매특성 및 열적성질들을 조사하였다. 아울러서 열적 고리화 반응을 거친 PBO 중합체들의 용매특성 및 열적성질들도 조사하였다.

II. 실험

1. 시 약

2,6-Dimethylphenol, potassium t-butoxide, dimethyl-2-nitroterephthalate 등은 ACROS사 제품을 사용하였다. Catechol, resorcinol, 2,3-dihydroxynaphthalene, 2,7-dihydroxynaphthalene, 2,3-dihydroxypyridine, 2,3-dihydroxyquinoxaline는 Aldrich사 제품을 사용하였고, p-fluorobenzonitrile과 3,3'-dihydroxybenzidine은 TCI사 제품을 정제 없이 그대로 사용하였다. Toluene은 sodium을 넣고 2시간 동안 교반시킨 후 증류하여 사용하였고, N,N'-dimethylformamide(DMF)와 N,N'-dimethylacetamide(DMAc)는 건조된 $MgSO_4$ 를 넣고 24시간 동안 교반시킨 후 감압 증류하여 사용하였

으며 thionyl chloride는 triphenyl phosphite와 2시간 동안 환류시킨 후 증류하여 사용하였다.

2. 단위체 합성

본 연구에서 사용된 단위체들의 합성은 각각 Wolfe,¹¹ Hsiao 등⁷의 합성방법을 수정하여 사용하였다.

2-1 공중합 전구체들의 합성

본 연구에서 합성된 PBO 공중합 전구체들의 합성경로는 Scheme 1과 같고, 모든 공중합체들은 동일한 방법으로 합성하였으며 dimethylphenoxy와 2,3-dihydroxynaphthalene 단위를 갖는 공중합 전구체의 합성방법은 다음과 같다.

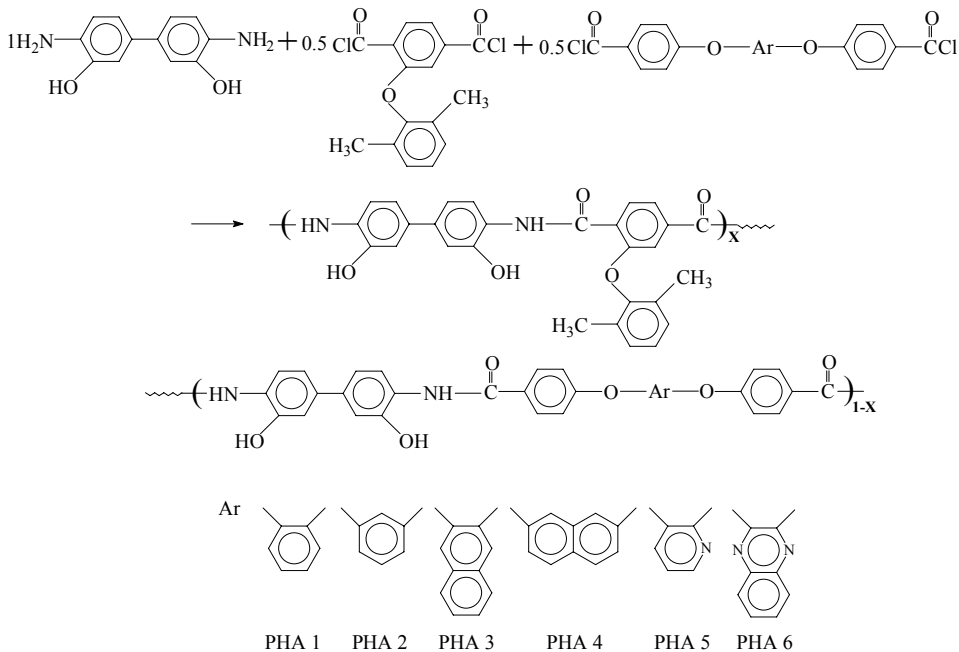
아르곤 분위기하에서 3,3'-dihydroxybenzidine 1 g(4.624 mmole)과 CaCl₂ 0.52 g을 DMAc 5 ml에 가하고 ice bath에서 30분간 잘 교반시킨 후 2-(2,6-dimethylphenoxy)terephthaloyl chloride 0.75 g(2.31 mmole)과 4,4'-(2,3-naphthalenedioxy)dibenzoic acid chloride 1.04 g(2.31 mmole)을 DMAc 5 ml에 용해

시킨 용액을 서서히 떨어뜨렸다. 4시간 동안 ice bath에서 반응시킨 후 20시간 동안 상온에서 반응시킨 용액을 메탄올에 떨어뜨려 섬유상의 침전물을 얻었다. 이렇게 얻어진 중합 전구체를 수 회 메탄올과 증류수로 세척한 다음 진공 건조기(100℃)에서 건조하여 최종 생성물을 얻었다. 이때 수득율은 70%(1.59 g)이었다.

합성된 공중합 전구체는 comonomer로 catechol이 사용된 경우를 PHA 1이라 하였고, resorcinol, 2,3-dihydroxynaphthalene, 2,7-dihydroxynaphthalene, 2,3-dihoxypyridine, 및 2,3-dihydroxyquinoxaline이 사용된 경우 각각 PHA 2, 3, 4, 5, 6이라 하였다. 그리고 PHA 1이 열적 고리화 반응 후 전환된 PBO를 PBO 1로 하였고, 각각 PHA 2~6는 PBO 2~6이라 하였다.

2-2 공중합 전구체의 특성조사

본 연구에서 합성된 공중합 전구체들은 FT-IR (Shidmazu 8601PC)과 ¹H-NMR(JEOL JNM-LA300)을 이용하여 합성을 확인하였다. 공중합 전구체들의



Scheme 1

고체시료를 KBr 분말과 혼합하여 KBr die kit와 유압 프레스를 이용하여 펠렛을 만들고 파수 5000~500 cm^{-1} 범위에서 FT-IR을 이용하여 화합물을 측정하였다. 공중합 전구체들에 대한 고유점도는 Ubbelohode 점도계를 사용하여 35 $^{\circ}\text{C}$ 의 항온조에서 측정하였고, 농도는 DMAc 용액에서 0.5 g/dL로 하였다.

공중합 전구체들의 열적 고리화 반응에 의해 나타나는 흡열 피크를 관찰하기 위하여 DSC(TA DSC 2010)를 이용하여 질소 분위기하에서 승온 속도는 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 하여 50~400 $^{\circ}\text{C}$ 까지 측정하였고, 이에 따른 열적 고리화 반응의 구조 확인은 FT-IR을 이용하여 확인하였다. 또한, 공중합 전구체들의 열적 고리화 반응에 따른 중량감소 및 char의 생성량을 조사하기 위해 TGA(TA TGA 2050)를 이용하여 질소 분위기하에서 승온 속도는 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 50~900 $^{\circ}\text{C}$ 까지 실험을 하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 공중합 전구체의 일반적 성질

본 연구에서는 FT-IR과 $^1\text{H-NMR}$ 을 이용하여 공중합체들의 합성을 확인하였다. 공중합체들 중 대표적으로 PHA 3의 FT-IR과 $^1\text{H-NMR}$ 의 스펙트럼을 각각 Figure 1, 2에 나타내었다. Figure 1의 FT-IR 스펙트럼에서 3000~3500 cm^{-1} (-NH, -OH), 1640 cm^{-1} (C=O), 1601 cm^{-1} (방향족 C=C), 1240 cm^{-1} (ph-O-ph)에서 보이는 공중합체들의 특성밴드들을 확인함으로써 공중합체의 합성을 확인하였다.^{15,16} Figure 2의 $^1\text{H-NMR}$ 의 스펙트럼에서 phenoxy 그룹에 있는 2,6-dimethyl 그룹의 수소 chemical shift는 2.07~2.18 ppm, 방향족 고리 수소의 chemical shift가 6.69~7.30, 7.51~8.02 ppm, -OH의 chemical shift는 9.33~9.53 ppm, -NH의 chemical shift는 9.93 ppm에서 확인하였고, 각각의 chemical shift의 면적비가 이론치와 잘 일치함을 확인할 수 있었다.

Table 1에 합성된 공중합 전구체들의 고유점성도와 용매특성을 나타내었다. 공중합 전구체들의 고유점성도 값은 비교적 낮은 0.36~0.61 dL/g이었고, PBO의 경우 어떠한 용매에도 용해되지 않아 고유

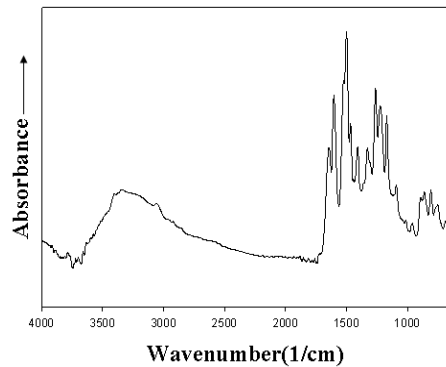


Figure 1. FT-IR spectrum of the PHA 3(KBr).

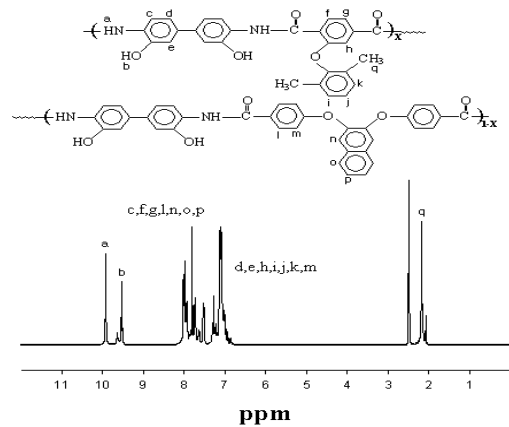


Figure 2. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of the PHA 3(DMSO- d_6).

점성도를 측정하지 못하였다. 공중합 전구체들의 용매특성을 살펴보면, 공중합 전구체들 모두 실온에서 aprotic 용매인 DMAc, NMP, DMSO, DMF 등에 염의 첨가없이 잘 용해되었음을 확인할 수 있었다. Chun²⁰은 3,3'-dihydroxybenzidine과 isophthaloyl dichloride을 중합하여 전 방향족 중합체인 poly(o-hydroxyamide)(PHA)를 합성한 후 그 용매특성을 조사하였는데 LiCl이 첨가된 DMAc와 NMP에는 잘 용해되었으나 DMF와 DMSO에는 LiCl이 첨가되어도 부분적으로 용해되는 한정된 용해도를 보여주었음을 보고하였다. 또한, Yoon 등¹⁵은 중합체에 펜던트 그룹을 도입하고자 2,6-dimethylphenoxy 펜던트 그룹을 갖는 산업화물과 3,3'-dihydroxybenzidine을 반응시켜 단독 중합체를 합성한 후 용매

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

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

^a Inherent viscosity was measured at a concentration of 0.5g/dL in DMAc at 35°C, ○: soluble, △: partially soluble, ×: insoluble, DMAc : N,N-dimethylacetamide, NMP: N-methyl-2-pyrrolidone, DMF: N,N-dimethylformamide, DMSO: dimethylsulfoxide, THF: tetrahydrofuran

특성 및 열적성질을 조사하였다. 이 중합체는 실온에서 LiCl이 첨가된 DMSO, DMF 등과 같은 aprotic 용매에 용해되어 용매특성은 향상되었으나, 열적성질은 저하됨을 확인하였다. 그러나 이 중합체는 용매에 LiCl이 첨가되어야만 용해되는 한정된 용매 특성들을 보였으며, 이러한 중합체의 가공 시에는 제한이 따른다. 또한 PBO 중합체의 경우에는 황산에만 약간 용해될 뿐 다른 일반 용매에는 전혀 용해되지 않았음을 보고하였다.

위에서 비교 언급된 것처럼 본 연구에서 합성된 공중합 전구체와 Yoon 등¹⁵이 합성한 단독중합체와 용매특성을 비교하면 본 공중합 전구체의 용매특성이 향상되었음을 알 수 있다. 이러한 이유는 공중합 전구체에 벌키한 펜던트 그룹 또는 에테르 연결고리를 도입함으로써 사슬들의 패킹효율을 감소시키고 고분자 사슬간의 수소결합을 약화시키거나 유연성을 증대시켜 용매특성을 향상시킨 것으로 생각된다.¹⁶ 그러나 공중합 전구체들이 열적 고리화 반응에 의해 PBO로 전환된 후의 용매특성은 황산에만 약간 용해될 뿐 그 외 어떠한 용매에도 전혀 용해되지 않았다. 이러한 결과는 위의 Yoon 등¹⁵이 합성한 단독 중합체의 용매특성과 같은 결

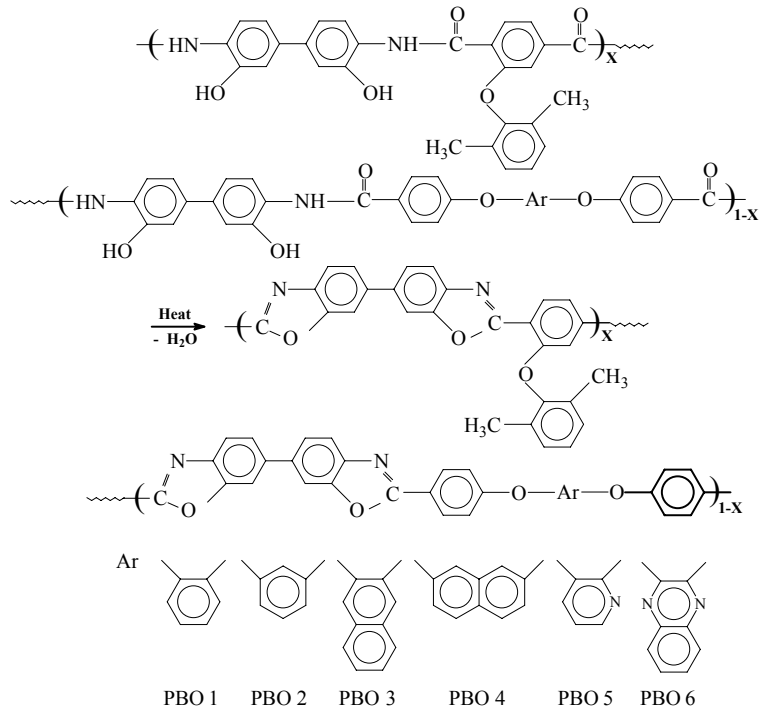
과로 용매 특성이 전혀 향상되지 않았다. 이는 PHA가 고리화 반응으로 인해 PBO로 전환되면서 bi(p-phenylenebenzoxazole) 단위에 의해서 야기된 고분자 사슬들의 견고성이 증대되어 중합체의 용해도가 떨어졌기 때문인데, 본 연구에서 도입된 에테르와 펜던트 그룹이 이러한 PBO의 낮은 용해도 향상에는 영향을 미치지 못한 것으로 생각된다. 이러한 연구결과는 많은 연구자들의 결과와 일치한다.^{15,16,20}

본 연구에서 합성된 공중합 전구체들을 이용하여 필름 캐스팅 및 섬유방사를 시도하였으나, 모든 중합체들의 섬유 및 필름이 형성되지 않았다. 이러한 이유는 무엇보다도 공중합체들의 낮은 점성도 (0.36-0.61 dL/g)때문으로 생각되며, 따라서 이들의 가공성은 확인하지 못하였다.

2. 공중합 전구체의 열적 성질

일반적으로 PHA는 열에 의한 고리화 반응으로 인해 PBO로 전환된다. 본 연구에서 합성된 공중합 전구체 역시 열적 고리화 반응에 의해 PBO로 전환되었으며, 그 반응 경로는 Scheme 2와 같다.

열적 고리화 반응 전과 후를 DSC와 FT-IR로 조



Scheme 2

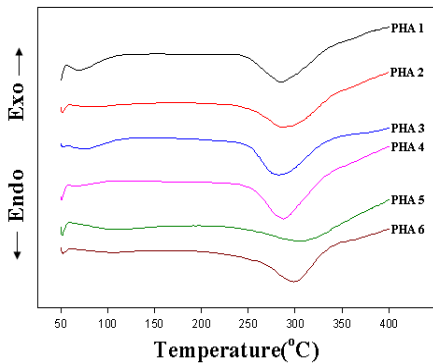


Figure 3. DSC thermograms of PBO precursors.

사하였다. Figure 3, 4와 Table 2에 PHA와 PBO들의 DSC 열곡선과 결과들을 나타내었다. 모든 PHA들은 DSC 열곡선에서 열적 고리화 반응에 의한 흡열피크를 볼 수 있었다. 예를 들어, PHA 4의 경우 1차 열곡선에서 PBO로 전환되는 큰 흡열피크(220~400 °C)를 보였다. 그리고 PHA의 흡열피크들

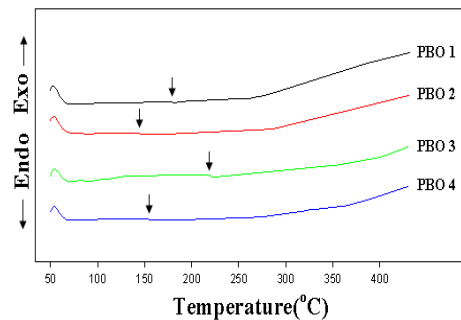


Figure 4. DSC thermograms of PBO.

의 꼭지점인 T_p 의 값은 282~308 °C임을 알 수 있었다. 또한, 흡열피크들의 엔탈피(ΔH) 값들은 약 129~230 J/g의 값을 보였으며, PHA들의 구조와 관련하여 어떠한 경향성 없이 다양한 값들을 보였다. 2차 열곡선에서는 이 흡열피크가 완전히 사라짐을 확인할 수 있었다.

400 °C까지 DSC상의 1차 가열에서 이미 PBO로

Table 2. Thermal properties of the copolymers

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

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

전환된 중합체들의 2차 DSC 열곡선(Figure 4)에서는 1차 열곡선에서 보였던 열적 고리화 반응에 의한 흡열피크가 완전히 사라짐을 확인하였고,^{15,16} 1차 열곡선에서 보이지 않았던 유리전이온도(T_g)들을 확인할 수 있었다. PBO 5, 6을 제외한 모든 공중합체들의 열곡선에서 149~217 °C 범위에서 T_g를 보였다. 이들중 PBO 3의 경우 217 °C로 가장 낮은 T_g를 보였다. PBO 2보다 68 °C 더 높은 값을 보였는데, 이는 주사슬에 연결되어 있는 2,3-나프탈렌의 단위가 중합체 사슬측으로부터 수직으로 내밀어져 있어 중합체 사슬의 비 선형성을 증가시키고, 결국은 중합체의 회전 반경을 증가시켜 높은 T_g를 보이는 것으로 생각된다. 이러한 연구결과는 Choi²¹의 연구결과와 일치한다. 즉 Choi는 여러 치환위치를 갖는 나프탈렌 고리들을 도입한 열방성 중합체들을 합성하였는데, 그들의 특성 조사에서 2,3-나프탈렌 고리를 갖는 중합체의 경우 높은 T_g를 보였으며, 비선형성 증가와 중합체의 낮은 패킹밀도로 인하여 낮은 결정성을 보였다. 또한, PBO 1, 2보다 PBO 3, 4의 유리전이온도가 높음을 보였는데, 이 또한 중합체에 연결되어 있는 2,3 혹은 2,7-나프탈렌 고리의 견고성 및 비선형성 증가 때문이라고 생각된다.

Figure 5에 PHA 4의 열적 고리화 반응 전과 후의 FT-IR 스펙트라를 나타내었다. 고리화 반응 전의 스펙트럼을 보면, 공중합 전구체의 특성 밴드인 -NH, OH의 밴드가 3000~3500 cm⁻¹에서, C=O의

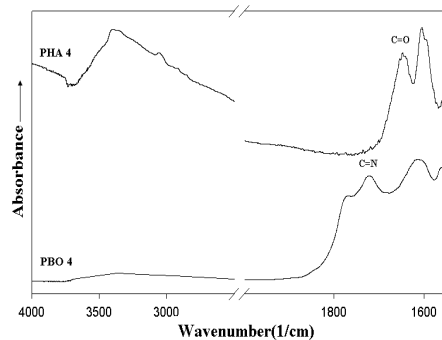


Figure 5. IR spectra of PHA 4, and PBO 4.

밴드가 1640 cm⁻¹에서 보였다. 그러나, 공중합 전구체의 특성 밴드들은 열적 고리화 반응 후 완전히 사라졌고, PBO 특성 밴드인 C=N 밴드(1721 cm⁻¹)를 확인함으로써 PHA가 열적 고리화 반응후 PBO로 전환되었다는 것을 확인할 수 있었다.

Figure 6과 Table 2에 각 공중합 전구체들의 TGA 열곡선과 결과들을 나타내었다. PBO 전구체들은 대부분 TGA 열곡선에서 열적 고리화 반응에 의한 물손실 단계와 주사슬 등의 분해단계를 보인다.^{15,16} 본 연구에서 합성한 공중합체 역시 두 단계의 열분해 단계를 보이는데, 첫 번째 분해단계는 공중합 전구체의 열적 고리화 반응에 의해 빠져 나가는 물손실 단계이다. 예를 들어, PHA 2의 경우 약 7.0%의 물 손실에 의한 단계를 보였으며 이론치인 7.3%와 거의 일치함을 보였다. 약 450 °C 이후의 두 번째 분해단계는 펜던트 그룹과 주사슬의 분해

에 의한 것이라고 생각된다. 또한, 고분자의 난연 특성과 밀접한 관계를 갖고 있는 공중합체들의 최대분해온도는 2,6-dimethylphenoxoy 그룹과 에테르 연결고리에 연결된 단위들의 구조에 따라 638~707 °C의 값을 보였으며, PHA 5와 6의 최대분해온도는 각각 707, 677 °C로 가장 높은 값을 보임을 알 수 있었다. 이러한 이유는 중합체 사슬에 높은 열안정성 및 난연특성을 부여할 수 있는 헤테로 고리 즉, 피리딘과 퀴놀살린 고리가 주사슬에 포함되어 있기 때문으로 생각된다. Shahram 등¹⁸은 에테르 연결고리와 헤테로 고리를 갖는 poly(ether imide)를 합성한 결과 용매특성이 향상되었고 다른 고분자보다 열안정성이 증가하였음을 보고하였다.

공중합체들의 900 °C에서 차 수득율은 54~61%로 비교적 높은 값들을 보였다. 2,3 혹은 2,7-나프탈렌 단위를 포함하고 있는 PHA 3, 4의 경우 60% 이상을 보였으며, 2,3-피리딘 혹은 퀴놀살린 고리를 포함한 PHA 5, 6의 경우도 59% 이상의 높은 값을 보였다. 이는 헤테로 고리인 피리딘과 퀴놀살린 고리 때문으로 생각된다. 내열성 및 난연특성에 관심이 많은 연구자들은 고분자 재료들의 차 수득율을 가능한 높이려고 노력한다. 이는 생성된 차가 연소에 필요한 산소와 열을 차단하여 열전이를 막는 방벽역할을 하여 고분자에 내열성 및 난연성을 부여한다고 알려져 있기 때문이다.²²

PHA를 열처리하여 얻은 최종 중합체인 PBO들의 TGA 열곡선과 그 결과들을 Figure 7과 Table 2

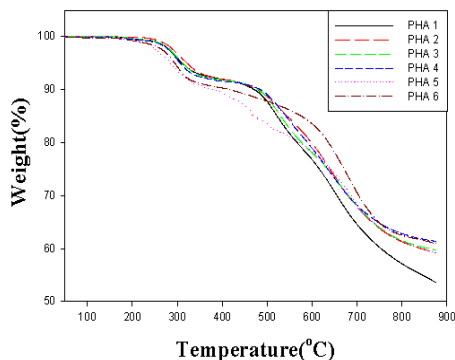


Figure 6. TGA thermograms of PBO precursors at a heating rate of 10°C/min.

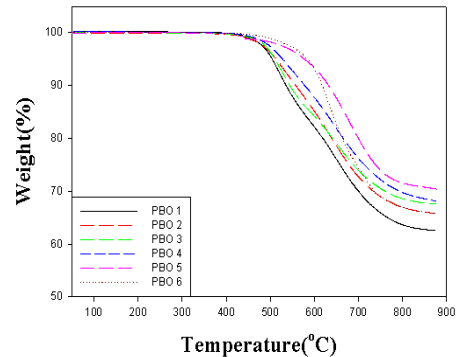


Figure 7. TGA thermograms of PBOs at a heating rate of 10°C/min.

에 나타내었다. 각 PBO들의 20 wt% 중량손실온도를 비교해 보면, PBO 1, 2보다 PBO 3, 4의 온도가 21~26 °C 정도 더 높음을 알 수 있는데, 이는 주사슬에 도입된 나프탈렌 고리들의 방향족성 증가로 인한 높은 열안정성에 의해 기인된 것으로 생각된다. 2,3-피리딘과 퀴놀살린 고리를 갖는 PBO 5, 6의 경우도 662 °C 이상을 보여 주었고, 최대분해온도 역시 677 °C 이상으로 가장 높은 온도를 보여 헤테로 고리를 포함한 화합물들이 높은 열안정성을 보여줌을 나타내었다. 900 °C에서 보여준 차 수득율 또한 63~70% 정도 범위의 높은 수득율을 보여 주었으며, PHA 중합체들과 같은 경향성을 보여 주었다.

Yoon 등¹⁵이 발표하였던 2,6-dimethylphenoxy 펜던트를 갖는 PHA 단독 중합체의 열적성질들을 보면 최대 중량손실온도가 482 °C였고, 900 °C에서의 차 수득율은 55%임을 보고하였다. 이들 값들을 Table 2에 있는 본 연구의 공중합체들의 열적성질과 비교하면 최대 중량손실온도의 경우 본 연구에서 합성된 공중합 전구체들이 149~225 °C 정도 열안정성이 향상되었음을 보였고, 차 수득율도 PHA 1을 제외한 모든 중합 전구체들이 4~6% 정도 향상되었음을 알 수 있었다. 이러한 결과들은 펜던트와 에테르 그룹이 존재하지만 중합체 주사슬에 열안정성 및 난연성을 향상시킬 수 있는 방향족 고리 내지는 헤테로 고리를 포함하고 있기 때문에 열안정성이 향상된 것으로 생각된다. 이러한 결과

들로 부터 본 연구에서 합성된 공중합 전구체들의 용매특성 및 열안정성이 향상되었음을 알 수 있었다.

IV. 결 론

PBOs의 전구체인 PHA의 주사슬에 2,6-dimethylphenoxy 그룹과 에테르 연결고리를 갖는 공중합 전구체들을 합성하였고, 이들의 고유점도는 0.36~0.61 dL/g의 값을 가졌다. 합성된 공중합체들은 열적 고리화 반응에 의해 폴리벤즈옥사졸(polybenzoxazoles, PBOs)로 완전히 전환된다는 것을 확인하였고, 열적 고리화 반응에 의한 흡열피크는 220~400 °C에서 관찰되었다. 공중합 전구체들의 용매특성은 모두 실온에서 aprotic 용매인 DMSO 와 DMF 등에 염의 첨가 없이 잘 용해되었음을 확인할 수 있었다. 그러나 PBO의 경우에는 황산에만 약간 용해될 뿐 다른 일반 용매에는 전혀 용해되지 않았다. PBO 5와 6을 제외한 공중합체들은 149~217 °C 범위에서 유리전이온도를 보였다. 2,6-Dimethylphenoxy 그룹과 에테르 연결고리에 연결된 단위들의 구조에 따라 공중합체들의 최대분해온도는 638~707 °C의 범위를 보였고, PHA를 열처리하여 얻은 최종 중합체인 PBO들의 최대분해온도는 632~683 °C의 범위를 보였다. 또한, PHA 5와 PBO 5의 최대중량 손실 온도는 각각 707 °C와 683 °C로 가장 높은 값을 보였다. 900 °C에서 차 수득율은 PHA의 경우 54~61%였고, PBO의 경우 63~70%로 비교적 높은 값을 보였다.

감사의 글

이 논문은 2008년도 조선대학교 연구비의 지원을 받아 연구되었음.

참 고 문 헌

1. C. E. Stroog, "Polyimides", *Prog. Polym. Sci.*, **16**, 561 (1991).
2. M. I. Bessonov, M. M. Koton, V. V. Kundryavtsev, and L. A. Laius, "Polyimides" Consultants Bureau (1987).

3. J. F. Wolfe and F. E. Arnold, "Rigid-rod polymers. 1. Synthesis and thermal properties of para-aromatic polymers with 2,6-benzobisoxazole units in the main chain", *Macromolecules*, **14**, 909, (1981).
4. J. F. Wolfe and F. E. Arnold, and Bock H. Loo, "Rigid-rod polymers. 2. Synthesis and thermal properties of para-aromatic polymers with 2,6-benzobisthiazole units in the main chain", *Macromolecules*, **14**, 915, (1981).
5. M. E. Hunsaker, G. E. Price, and S. J. Bai, "Processing, structure and mechanics of fibres of heteroaromatic oxazole polymers", *Polymer*, **33**, 2128 (1992).
6. D. H. Baik, E. K. Kim, and M. K. Kim, "Preparation of New Heat-resistant Fiber Materials Using Polymeric Precursors to Polybenzoxazoles (I)", *J. of the Korean Fiber Society*, **40**, 13 (2003).
7. P. K. Kim and R. Wessling, "Thermal and Flammability Properties of Poly (p-phenylene-benzobisoxazole)", *J. Fire Sci.*, **11**, 296 (1993).
8. J. Preston, W. Deviator, and W. B. Black, "Benzheterocyclic-imide and amide-imide fibers derived from diacid chlorides containing performed imide groups", *J. Polym. Sci. Part A-1 Polym. chem.*, **10**, 1377 (1972).
9. G. S. Liou, S.-H. Hsiano, "Preparation and characterization of aromatic polybenzoxazoles bearing ether and 1,4-naphthalene or 2,6-naphthalene units in the main chain", *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 42 (2000).
10. Y. Maruyama, Y. Oishi, M. Kakimoto, and Y. Iami, "Synthesis and properties of fluorine-containing aromatic polybenzoxazoles from bis(o-aminophenols) and aromatic diacid chlorides by the silylation method", *Macromolecules*, **21**, 2305 (1988).
11. J. G. Hilborn, J. W. Labadie, and J. L. Hedrick, "Poly(aryl ether-benzoxazoles)", *Macromolecules*, **23**, 2854 (1990).
12. J. L. Hedrick, J. G. Hilborn, T. D. Palmer, J. W. Labadie, and W. Volksen, "Imidearyl ether benzoxazole block copolymers", *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.*, **28**, 2255 (1990).
13. G. Maglio, R. Palumbo, and M. Tortora, "Aromatic

- poly(benzoxazole)s from multiring diacids containing (phenylenedioxy)diphenylene or (naphthalenedioxy)diphenylene groups: Synthesis and thermal properties”, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **38**, 1172 (2000).
14. S. L. C. Hsu and W.-C. Chen, “A novel positive photosensitive polybenzoxazole precursor for micro-electronic”, *Polymer*, **43**, 6743 (2002).
 15. D. S. Yoon, J. K. Choi, and B. W. Jo, “Syntheses and Characterization of PBO Precursors Containing Dimethylphenoxy and/or MPEG Pendant Groups”, *Polymer (Korea)*, **29**, 493 (2005).
 16. J. Y. Sohn, S. C. Moon, D. S. Yoon, and J. K. Choi, “Preparation and Properties of Aromatic Polybenzoxazoles with high char yields”, *Elastomer*, **42**, 238 (2007).
 17. Shahram M-A, Hani, Heidari, “Preparation of Novel Pyridine-Based, Thermally Stable Poly(ether imide)s”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**, 22 (2004).
 18. S. H. Hsiao, C. P. Yang, and S. H. Chen, “Synthesis and properties of ortholinked polyamides based on a bis(ether-carboxylic acid) or a bis(ether amine) derived from 4-tertbutylcatechol”, *Polymer*, **41**, 6537 (2000).
 19. S. H. Hsiao and Y. H. Huang, “A new class of aromatic polybenzoxazoles containing ortho-phenylenedioxy groups”, *Eur. Polym. J.*, **40**, 1127 (2004).
 20. M. K. Chun, Synthesis and Thermal Properties of Copolymer Precursors having Aromatic Heterocyclic Group, M. S. Dissertation. Chosun University (1998).
 21. L. J. Choi, “Structure and properties of thermotropic polyester”, Doctoral Dissertation, Korea University (1987).
 22. S. C. Moon, “Improvement of Flame Retardancy of Polyolefin/rubber foams”, Doctoral Dissertation, Chosun University (2004).