

Dimethylphenoxy와 MPEG 펜던트 그룹을 갖는 폴리벤즈옥사졸 전구체의 합성 및 특성

윤두수 · 최재곤[†] · 조병욱*

조선대학교 고분자공학과, *조선대학교 화학공학과

(2005년 7월 13일 접수, 2005년 9월 22일 채택)

Syntheses and Characterization of PBO Precursors Containing Dimethylphenoxy and/or MPEG Pendant Groups

Doo-soo Yoon, Jae-kon Choi[†], and Byung-wook Jo*

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

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

(Received July 13, 2005; accepted September 22, 2005)

초록 : Poly(ethylene glycol)methyl ether(MPEG)와 dimethylphenoxy 펜던트 그룹을 갖는 polybenzoxazoles(PBOs)의 중합 전구체인 poly(o-hydroxyamides)(PHAs)를 저온 용액 중축합에 의해서 합성하였다. 합성된 중합 전구체들의 고유 점도는 0.51~2.31의 값을 나타내었다. 중합전구체는 FT-IR, ¹H-NMR, DSC, 그리고 TGA를 이용하여 특성을 조사하였다. MPEG 단위를 갖는 PHAs는 MPEG의 분자량이 증가할수록 용매특성이 증가하는데, 특히 분자량이 1100인 MPEG를 갖는 PHA의 경우 aprotic 용매뿐만 아니라 에탄올, 메탄올, H₂O에도 용해되었으나, 열적 고리화 반응에 의해 PBOs로 전환되면 어떠한 용매에도 용해되지 않았다. 그리고 MPEG 만을 갖는 중합 전구체의 경우, MPEG의 분자량이 증가할수록 고리화 반응온도는 감소함을 확인할 수 있었다.

Abstract: Polyhydroxyamides (PHAs) having poly(ethylene glycol)methyl ether (MPEG) and/or dimethylphenoxy pendant groups were synthesized by solution polycondensation at low temperature. The inherent viscosities of the PHAs measured at 35 °C in DMAC or DMAC/LiCl solution were in the range of 0.51~2.31 dL/g. This precursor polymers were studied by FT-IR, ¹H-NMR, DSC, and TGA. Solubility of the precursors with higher MPEG unit was increased, especially the polymer having MPEG (*M_n* = 1100) was soluble or partially soluble in ethanol, methanol, and water 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 with heat of endotherm. In case of the precursors having MPEG unit, the precursor polymers with a higher *M_n* were fully cyclized at a lower temperature than one with a lower *M_n*.

Keywords: polyhydroxyamides, polybenzoxazoles, thermal cyclization reaction.

1. 서론

방향족 헤테로 고리를 갖는 폴리벤즈옥사졸(polybenzoxazoles, PBOs)은 1960년대부터 고성능을 가지는 내열성 고분자로서 내열성이 우수하고 기계적 성질이 뛰어난 고분자로서 우주항공 또는 항공기 분야에서 중요한 재료로 사용되어 왔다.^{1,7}

방향족 PBOs는 일반적으로 세가지 방법으로 제조하는데, 그 중 첫 번째는⁸⁻¹⁰ bis(o-aminophenol)s와 방향족 이염기산 염화물의 저온 용액 중축합을 통해 높은 분자량을 갖는 poly(o-hydroxyamides)(PHAs)를 제조한 후 열에 의한 고리화 반응을 이용하여 PBOs로 전환시키는 방법이고, 두 번째는¹¹ bis(o-aminophenol)s와 방향족 diacid diphenyl esters의 고온 용액 중축합으로 PBOs를 제조하는 방법, 그리고 마지막 세 번째는¹²⁻¹⁵ poly(phosphoric acid)를 사용한 bis(o-aminophenol)s와 방

향족 이염기산의 직접 용액 중축합에 의해 방향족 PBOs를 제조하는 방법이다.

본 연구에서는 위의 합성방법중 첫 번째 방법을 이용하여 3,3'-dihydroxybenzidine과 방향족 이염기산 염화물과의 저온 용액 중축합에 의해 PBOs의 중합 전구체인 폴리히드록시아미드(poly(o-hydroxyamides), PHAs)를 제조하였다.¹⁶ 이렇게 제조된 PHA는 방향족 폴리아미드계 고분자로서, 열에 의한 고리화 반응으로 큰 흡열반응을 동반하면서 물을 생성하여 화재발생시 가연성 기체의 농도를 희석시키거나 발화를 지연시킬 수 있으며 고리화 반응후 PBO로 전환되며 연소될 경우 열적으로 매우 안정한 자체 절연층을 형성하여 더 이상의 연소 진행을 억제하는 것으로 알려져 있다. 그러나 이와 같은 전구체들 역시 방향족 PBOs와 마찬가지로 용매특성이 좋지 않아 가공하기 어렵다는 단점을 가지고 있다.^{17,18} 그래서 이러한 단점을 해결하기 위해서 많은 연구자들은 PHAs나 PBOs의 주사슬에 유연한 그룹 또는 벌키한 그룹을 도입하여 가공성을 향상시키는 연구들을 진행하고 있다.^{19,27}

Chen 등은²⁶ 가공성 및 용매특성을 향상시키기 위해 주사슬에 플

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jaechoi@mail.chosun.ac.kr

루오린을 가지는 중합 전구체인 PHA를 2,2'-bis-(3-amino-4-hydroxy-phenyl)hexafluoropropane과 isophthaloyl chloride에 의해 저온 중축합으로 합성하였다. 이렇게 합성된 PHA는 열적 고리화 반응에 의해 PBO로 전환되었으며 높은 열안정성을 가진다고 보고하였다. 또한, Hsiao 등은²⁷ 벌기한 그룹인 *ortho*-phenylenedioxy 그룹을 함유하는 새로운 방향족 중합 전구체(PHA)를 합성하였고, 이들 중합 전구체에 대한 용매특성, 가공성 및 열적특성 등을 보고하였다.

본 연구에서는 PBO의 전구체인 PHA의 용매특성 및 가공성을 향상시키기 위해서 분자량을 달리한 poly(ethylene glycol)methyl ether(MPEG)나 dimethylphenoxy 그룹과 같은 벌기한 그룹을 PHA의 펜던트 그룹으로 도입하여 중합 및 공중합 전구체를 합성한 후 그들의 특성 및 열적성질들을 중합 전구체들의 구조와 관련하여 조사하고자 한다.

2. 실험

2.1 시약

Poly(ethylene glycol)methyl ether(MPEG, $M_n=350, 550, 750, 1100$), *p*-toluenesulfonyl chloride, diethyl 2,5-dihydroxyterephthalate는 Aldrich사 제품을 정제없이 그대로 사용하였고, 2,6-dimethylphenol, potassium *t*-butoxide, dimethyl-2-nitroterephthalate 등은 ACROS사 제품을 사용하였다. 또, 3,3'-dihydroxybenzidine은 TCI사 제품을 정제없이 그대로 사용하였다. *N,N'*-dimethylformamide(DMF)와 *N,N'*-dimethylacetamide(DMAc)는 건조된 $MgSO_4$ 를 넣고 24시간 동안 교반시킨 후 감압 증류하여 사용하였으며 thionyl chloride는 triphenyl phosphite와 2시간 동안 환류시킨 후 증류하여 사용하였다. 그리고, triethylamine은 CaH_2 를 넣고 12시간 동안 환류시킨 후 증류하여 사용하였다.

2.2 단위체 합성

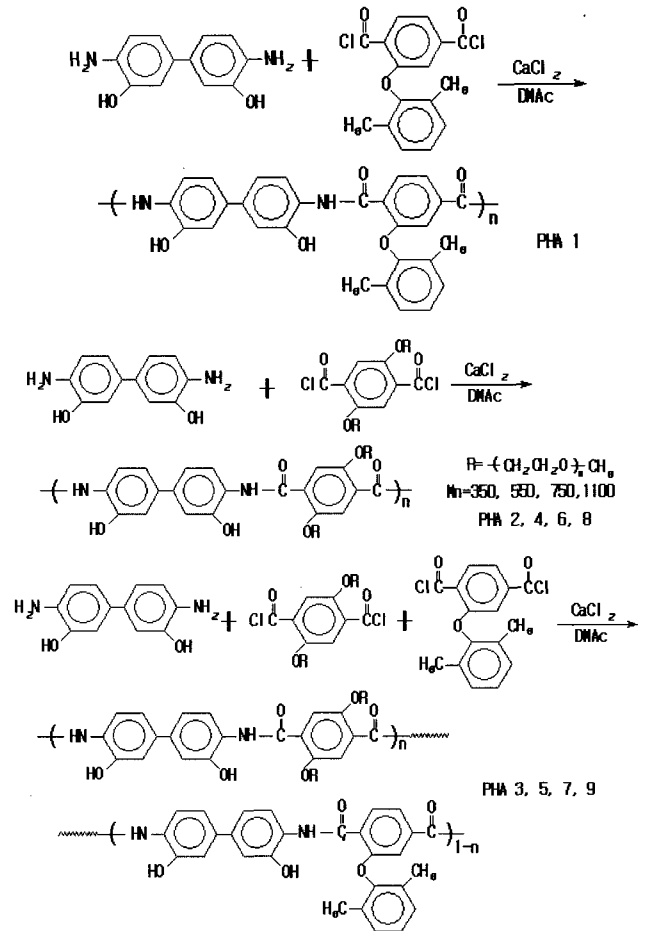
본 연구에서 사용된 2,5-bis[ω -methoxy-poly(ethylene glycol)]terephthaloyl chloride($M_n=350, 550, 750, 1100$)와 2-(2,6-dimethylphenoxy)terephthaloyl chloride의 합성은 각각 Jin,²⁸ Wolfe와²⁹ Hunsaker³⁰ 등의 방법을 수정하여 사용하였다.

2.2.1 중합 전구체들의 합성

본 연구에서 합성된 PBO 중합 및 공중합 전구체들의 합성경로는 Scheme 1과 같고, 모든 전구체들은 동일한 방법으로 합성하였다. 대표적으로 MPEG($M_n=350$)를 갖는 중합 전구체(PHA 2)와 공중합 전구체(PHA 3)의 합성방법은 다음과 같다.

PHA 2의 합성의 경우에는, 아르곤 분위기하에서 3,3'-dihydroxybenzidine 1 g(4.623×10^{-3} mole)과 $CaCl_2$ 0.5133 g을 DMAc 5 mL에 가하고 ice bath에서 30분간 잘 교반시킨 후 2,5-bis[ω -methoxy-poly(ethylene glycol)]terephthaloyl chloride 4.1573 g(4.623×10^{-3} mole)을 DMAc 5 mL에 용해시킨 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(120 °C)에서 건조하여 최종 생성물을 얻었다. 이때 수득률은 90%이었다.

PHA 3의 합성의 경우에는, 아르곤 분위기하에서 3,3'-dihydroxybenzidine 1 g(4.623×10^{-3} mole)과 $CaCl_2$ 0.5133 g을 DMAc 5 mL에 가하고 ice bath에서 30분간 잘 교반시킨 후 2,5-bis[ω -methoxy-poly(ethylene glycol)]terephthaloyl chloride 2.08 g(2.31×10^{-3} mole)을 DMAc 2.5 mL에 용해시킨 용액과 2-(2,6-dimethylphenoxy)terephthaloyl chloride 0.75 g(2.31×10^{-3} mole)을 DMAc 2.5 mL에 용해시킨 용액을 서서히 떨어뜨



Scheme 1

렸다. 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(120 °C)에서 건조하여 최종 생성물을 얻었다. 이때 수득률은 92%이었다.

편의상 이하에서는 dimethylphenoxy 그룹을 가진 단독중합 전구체를 PHA 1이라 하였고, 분자량이 각각 350, 550, 750, 1100인 MPEG만을 가진 중합 전구체를 PHA 2, 4, 6, 8, 그리고 dimethylphenoxy와 분자량이 각각 350, 550, 750, 1100인 MPEG를 1:1 조성으로 갖는 공중합 전구체를 PHA 3, 5, 7, 9라 하였다. 그리고 PHA 1이 열적 고리화 반응후 전환된 PBO를 PBO 1로 하였고, 각각 PHA 2~9의 PBO를 PBO 2~9라 하였다.

2.2.2 중합 및 공중합 전구체의 필름제조 및 특성 조사

각 중합 및 공중합 전구체들의 특성을 조사하기 위하여 다음과 같이 필름을 제조하였다. 먼저 합성된 PHA 0.5 g을 DMAc 또는 DMAc/LiCl(5 wt%) 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 여러번 세척한 후 100 °C의 진공오븐에서 12시간 건조시켰다.

본 연구에서 합성된 중합 및 공중합 전구체들의 합성 여부는 Shi-

madzu사(Shidmazu 8601PC)의 FTIR과 JEOL사(JEOL JNM-LA300)의 $^1\text{H-NMR}$ 을 이용하여 확인하였다. 중합 전구체들에 대한 고유점도는 Ubbelohde 점도계를 사용하여 35 $^\circ\text{C}$ 의 항온조에서 측정하였으며, 이때 용액의 농도는 DMAc 또는 DMAc/LiCl 용액에서 0.1 g/dL로 하였다. 중합 전구체들의 열적 고리화 반응에 따른 중량감소 및 char의 생성량을 조사하기 위해 TA사의 TGA(TGA 2050)를 사용하였고 질소 분위기하에서 승온속도는 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 50~900 $^\circ\text{C}$ 까지 실험을 하였다.

각 중합 전구체들의 열적 고리화 반응으로 인해 나타나는 흡열 피크를 관찰하기 위하여 TA사의 DSC(DSC 2010)를 사용하였다. 질소 분위기하에서 승온속도는 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 하여 50~400 $^\circ\text{C}$ 까지 측정하였고, 이에 따른 열적 고리화 반응의 구조확인에는 FTIR을 이용하여 확인하였다. 또한, 중합 전구체들의 X선 회절곡선을 얻기 위해 PANalytical사의 X-선 회절분석기(X' Pert Pro)를 사용하였는데 35 KV, 20 mA로 Ni-filtered CuK radiation을 이용하여 2~10 $^\circ$ (2 θ)까지 측정하였다.

3. 결과 및 토론

3.1 중합 전구체의 일반적 성질

합성된 중합 전구체들의 합성확인을 위해 FTIR과 $^1\text{H-NMR}$ 을 사용하였다. 분자량이 350인 PHA 2의 경우 중합 전구체들의 특성 밴드인 3000~3600 cm^{-1} (-OH, -NH), 2880 cm^{-1} (C-H), 1660 cm^{-1} (C=O), 1605 cm^{-1} (방향족 C=C)를 확인함으로써 중합 전구체가 합성되었음을 알 수 있었다. 그리고 Figure 1에 PHA 2의 $^1\text{H-NMR}$ 의 스펙트럼을 나타내었는데, PEG-CH₃의 chemical shift가 2.48~2.55, -CH₂CH₂-의 chemical shift는 3.15~4.05, -OCH₂-PEG의 chemical shift는 4.40~4.55, dihydroxybiphenylene 단위의 3, 4, 7, 8, 9, 10 수소 chemical shift는 7.05~7.25, dialkoxyphenylene 단위의 3, 5 수소 chemical shift는 7.90~8.05, OH의 chemical shift는 10.40~10.50, -NH-의 chemical shift는 10.50~10.65 ppm에서 나타났다. 각각의 chemical shift의 면적비가 이론치와 잘 일치함으로써 중합 전구체가 합성되었음을 확인할 수 있었다.

그리고, 공중합 전구체인 PHA 3은 3100~3500 cm^{-1} (-NH, -OH), 2880 cm^{-1} (C-H), 1660 cm^{-1} (C=O), 1605 cm^{-1} (방향족 C=C), 1331 cm^{-1} (C-N), 1272 cm^{-1} (Ph-O-Ph)의 밴드들을 FT-IR 스펙트럼에서 확인하였고, Figure 2의 $^1\text{H-NMR}$ 의 스펙트럼에서 phenoxy 그룹에 있는 2,6-dimethyl 그룹의 수

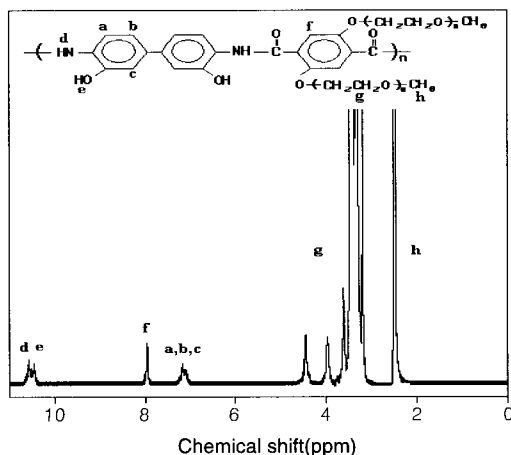


Figure 1. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of the PHA 2(DMSO-*d*₆).

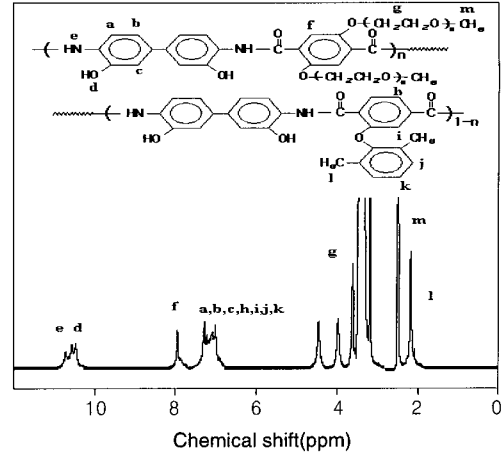


Figure 2. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of the PHA 3(DMSO-*d*₆).

Table 1. Inherent Viscosity and Film Quality of PHAs

PHAs	η_{inh}^a	Film quality
PHA 1	2.31	dark brown, flexible
PHA 2	0.74	"
PHA 3	1.06	"
PHA 4	0.98	"
PHA 5	0.51	"
PHA 6	0.99	"
PHA 7	0.55	"
PHA 8	1.16	"
PHA 9	2.04	dark brown, brittle

^aInherent viscosity was measured at a concentration of 0.1 g/dL in DMAc or DMAc/LiCl at 35 $^\circ\text{C}$.

소 chemical shift는 2.15~2.3 ppm, PEG-CH₃의 chemical shift가 2.40~2.55, -CH₂CH₂-의 chemical shift는 3.15~4.05, -OCH₂-PEG의 chemical shift는 4.40~4.55, dihydroxybiphenylene 단위의 수소 chemical shift는 6.85~7.40, dialkoxyphenylene 단위의 3, 6 수소 chemical shift는 7.90~8.05, OH의 chemical shift는 10.40~10.65 ppm, -NH-의 chemical shift는 10.65~10.80 ppm에서 각각의 피크들을 확인하였다. PHA 3 역시 PHA 2와 마찬가지로 각각의 chemical shift의 면적비가 이론치와 잘 일치함을 확인함으로써 공중합 전구체가 합성되었음을 확인할 수 있었다.

Table 1에 합성된 중합 및 공중합 전구체들의 고유점도 및 제조된 필름상태에 대하여 나타내었다. 합성된 중합 전구체들의 고유점도는 0.74~2.31의 값을, 공중합 전구체들의 경우에는 0.51~2.04의 값을 가졌으며, 모든 중합 및 공중합 전구체들은 PHA 9를 제외하고 어두운 갈색의 유연한 필름을 형성하였다.

Table 2에 합성된 전구체들의 용매특성을 나타내었다. 중합 및 공중합 전구체들중 먼저 중합 전구체의 용매특성을 살펴보면, dimethylphenoxy 그룹만을 가지고 있는 PHA 1은 DMAc/LiCl 용액에는 잘 용해되지만 LiCl을 넣지 않은 용매에는 부분적으로 용해되거나 전혀 용해되지 않음을 알 수 있었다. 많은 연구자들이 벌컹한 펜던트 그룹들을 중합체에 도입하는 것은 free volume을 얻음으로써 사슬들의 패킹효율을 감소시킨다던가 아니면 고분자 사슬들간의 수소결합을 약화시켜 가공성을 향상시키거나 용해도를 증진시키기 위해서이다.⁷

Table 2. Solubility of the Polymer Precursors and PBOs

Polymer code	Solvent												
	DMAc	NMP	DMF	DMSO	TFA	CHCl ₃	Methanol	Ethanol	H ₂ O	THF	<i>m</i> -cresol	H ₂ SO ₄	
PHA 1	○(L)	○(L)	○(L)	○(L)	△	×	×	×	×	×	×	○	
PHA 2	○	○	○	○	△	×	×	×	×	×	×	○	
PHA 3	○	○	○	○	△	×	×	×	×	×	×	○	
PHA 4	○	○	○	○	△	×	×	×	×	×	×	○	
PHA 5	○	○	○	○	△	×	×	×	×	×	×	○	
PHA 6	○	○	○	○	△	×	×	×	×	×	×	○	
PHA 7	○	○	○	○	△	×	×	×	×	×	×	○	
PHA 8	○	○	○	○	△	×	△	○	△	×	×	○	
PHA 9	○	○	○	○	△	×	△	△	△	×	×	○	
PBO 1	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	△	
PBO 2	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	△	
PBO 3	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	△	
PBO 4	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	△	
PBO 5	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	△	
PBO 6	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	△	
PBO 7	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	△	
PBO 8	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	△	
PBO 9	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	△	

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

본 연구에서도 위와 같은 목적으로 먼저 poly(*o*-hydroxyamide)(PHA)에 dimethylphenoxy 그룹을 도입한 결과, 비록 LiCl이 첨가되어야 용해되긴 하였지만 Table 2에 보인 것처럼 dimethylphenoxy 그룹이 도입되기 전의 PHA보다는 향상된 용해도를 보여주었다. Chun 등은³¹ PHA를 합성하여 그 용매특성을 조사하였는데 LiCl이 첨가된 DMAc와 NMP에는 잘 용해되었으나 DMF와 DMSO에는 LiCl이 첨가되어도 부분적으로 용해되는 한정된 용해도를 보여주었음을 보고하였다. 그러나 MPEG 단위를 중합체에 도입하였을 경우 dimethylphenoxy 그룹만을 가지고 있는 중합 전구체(PHA 1)보다 용해도가 향상되어 LiCl을 넣지 않은 DMAc 또는 NMP, DMSO, DMF 등의 용매에 잘 용해되었다. 특히 분자량이 1100인 MPEG를 가지는 중합 전구체인 PHA 8의 경우 용해도가 크게 향상되어 에탄올에 완전히 용해되었으며, 메탄올 또는 물에도 부분적으로 용해되었다. 이러한 결과는 본 연구에서 합성된 중합 전구체들의 용매특성이 도입된 MPEG의 분자량 크기에 상당히 영향을 받는다는 것을 말해준다.

Dimethylphenoxy 그룹과 MPEG 단위가 동일한 몰로 중합된 공중합 전구체의 경우 단독 중합 전구체들과 거의 유사한 경향성을 보여 주었다. MPEG만을 가지는 중합 전구체와 마찬가지로 용매특성이 크게 향상되어 LiCl을 넣지 않은 DMAc 또는 NMP, DMSO, DMF 등의 극성 용매에 잘 용해되었다. 또한, dimethylphenoxy 그룹과 MPEG 분자량이 1100을 가지는 공중합 전구체인 PHA 9 역시 PHA 8과 마찬가지로 에탄올에 용해되었을 뿐만 아니라 메탄올과 물에도 일부 용해되는 등 같은 경향성을 보여 주었다. 위의 결과에서 보여 주었듯이 펜던트 그룹으로 도입된 단위들중 MPEG 그룹이 dimethylphenoxy 그룹보다 중합 전구체의 용해도를 향상시키는데 더 효과적이고, MPEG의 용해도도 그의 분자량의 크기에 의존함을 알 수 있었다. 그리고 열적 고리화 반응을 일으킨 PBO의 용매특성은 PBO들이 고리화 반응후 황산에만 일부 용해되었을 뿐 극성이나 비극성 용매에 전혀 용해되지 않음을 보였다. 이러한 결과는 펜던트 그룹

들이 열적 고리화 반응후에는 용해도 향상에 전혀 도움을 주지 않음을 보여 주는 것이다.

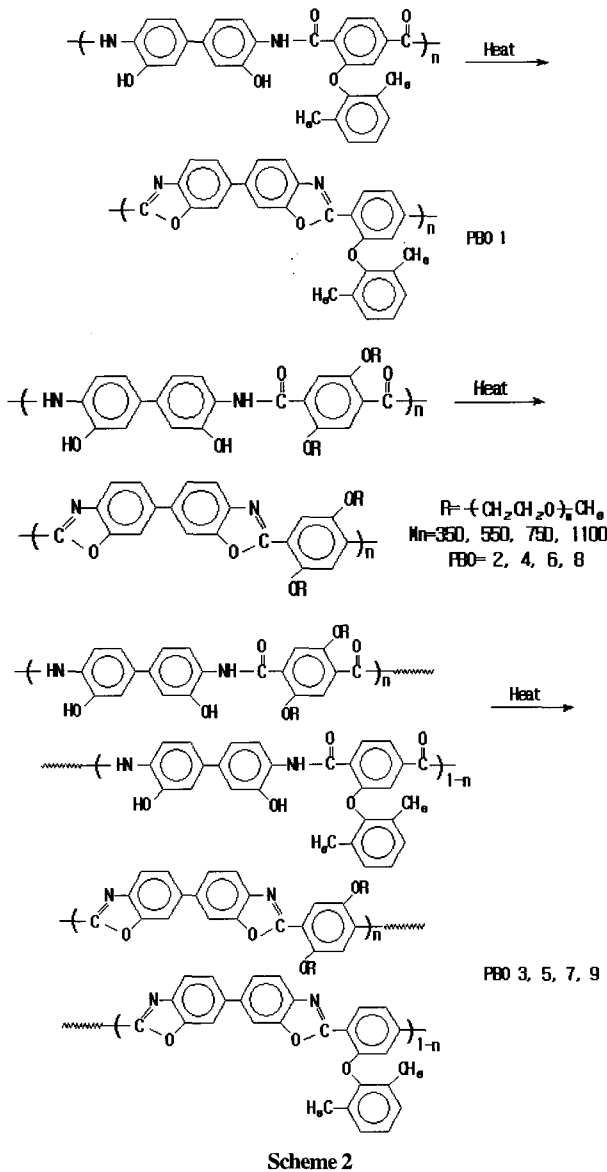
3.2 중합 전구체의 열적 성질

본 연구에서 합성된 중합 및 공중합 전구체들의 열적 고리화 반응에 의해 PBO로 전환되는 경로는 Scheme 2와 같다.

Figure 3에 공중합 전구체 PHA 3의 1차와 2차 열곡선을 나타내었다. 1차 곡선에서는 230 °C 부분에서 흡열 피크가 시작하여 320 °C 부근에서 정점을 이루고 상승함을 보였다. 위의 흡열 피크는 열적 고리화 현상에 의해 나타나는 피크로서 고리화 반응이 일어난 2차 열곡선에서는 완전히 사라짐을 알 수 있었다. 이로써 PHA가 완전히 열적 고리화 반응으로 인해 PBO로 전환되었다는 것을 확인할 수 있었다.²⁶

Figure 4는 PHA 3의 열적 고리화 반응 전과 후의 FT-IR 스펙트라로서, 고리화 반응전에는 중합 전구체들의 특성 밴드인 3000~3600 cm⁻¹(O-H, N-H)와 1660 cm⁻¹(C=O)의 밴드가 보였으나, 고리화 반응후의 밴드들이 거의 사라짐을 알 수 있었다. 또한, PBO의 특성 밴드인 1721 cm⁻¹(C=N)를 확인함으로써 PHA가 열적 고리화 반응후 PBO로 거의 전환되었다는 것을 확인할 수 있었다.

Figure 5에 단독 중합 전구체들의 DSC 1차 열곡선들을 나타내었다. Dimethylphenoxy 그룹만을 가지고 있는 PHA 1의 경우 고리화 반응에 해당되는 흡열 피크를 보인 후 375 °C 이후에서부터 서서히 분해에 해당되는 발열곡선을 보여 주었다. 그러나 MPEG 단위를 가진 나머지 중합 전구체들의 대부분은 흡열 피크의 정점을 지난 이후 PHA 1처럼 안정화되지 않고 계속해서 분해되는 양상인 발열곡선을 나타내었다. PHA 1이 갖는 dimethylphenoxy 그룹보다는 지방족 사슬인 MPEG 단위의 더 낮은 열안정성 때문에 고리화 반응이 이루어지고 나서 거의 동시에 이들이 분해되기 때문으로 생각된다. 또한 흡열 피크 면적 또한 PHA 1, 2, 4의 경우와 PHA 6, 8의 경우를 비교하면 전자의 흡열면적이 후자들보다 더 큼을 알 수 있다. 이들이 고리화



반응될 때 제거되는 수분량을 계산해보면, 전자가 각각 7.7, 3.2, 2.4%이며 후자는 각각 1.9, 1.4%로서 MPEG의 분자량이 커짐에 따라서 수분량이 상대적으로 감소됨을 알 수 있다. 따라서 이들의 양과 비례해서 흡열면적의 크기가 차이를 보이는 것으로 생각된다. PHA 2와 PHA 4의 경우 2~3%임에도 큰 흡열 피크를 보이는 것은 위에서 언급한 바와 같이 이들이 고리화 반응과 더불어 분해에 해당되는 흡열반응을 동반하기 때문인 것으로 생각된다. PHA 2, 4, 6, 8의 흡열 피크 온도를 비교해 보면 각각 328, 322, 297, 279 °C로서 점차 낮아지는 것을 확인할 수 있었는데, 이는 펜던트 그룹으로 도입된 MPEG의 분자량이 점차 커짐에 따라 이들 중합 전구체들의 유연성 증대로 인한 결과로 생각된다. Baik 등은¹ 본 연구 결과와 비슷한 결과를 발표하였는데, alkyl ester나 alkyl ether 형태의 치환기를 가지는 PHA의 경우, 알킬기의 길이가 길고 벌키할수록 고리화 반응의 속도가 빨라지는 것을 보고하였다. PHA 3, 5, 7, 9인 공중합 전구체들의 경우도 위에서 언급한 내용들과 거의 같은 경향성들을 나타내었다.

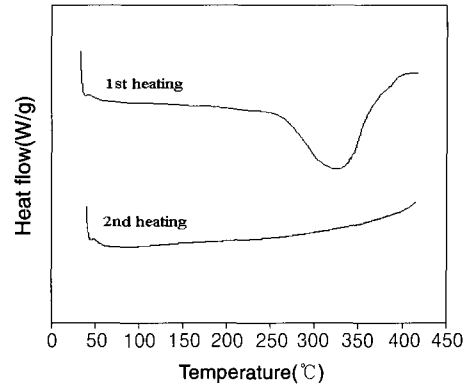


Figure 3. DSC thermograms of PHA 3 at a heating rate of 10 °C/min.

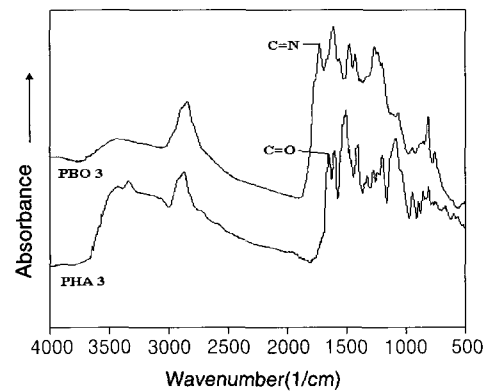


Figure 4. IR spectra of PHA 3, and PBO 3.

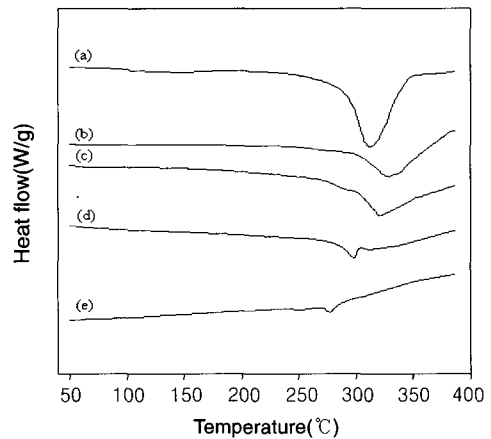


Figure 5. DSC thermograms of PBO precursors. (a) PHA 1, (b) PHA 2, (c) PHA 4, (d) PHA 6, and (e) PHA 8.

Table 3과 Figure 6(a)에 중합 전구체인 PHA 1, 2, 4, 6, 8의 TGA 열곡선들과 결과들을 나타내었다. PHA 1의 TGA 그림에서 두 개의 명확한 분해 단계가 나타나는데 첫 번째 분해 단계에서는 약 8%의 무게손실을 보여 주었다. 이는 고리화 반응때문에 빠져 나가는 물손실 7.7%(이론값)과 매우 잘 일치함을 보였는데 앞에서 설명하였던 Figure 5의 DSC 열곡선의 결과와도 잘 일치하였다. 대략 360 °C에서부터 500 °C 까지인 두 번째 분해 단계에서는 펜던트 그룹인 dimethylphenoxy 그룹

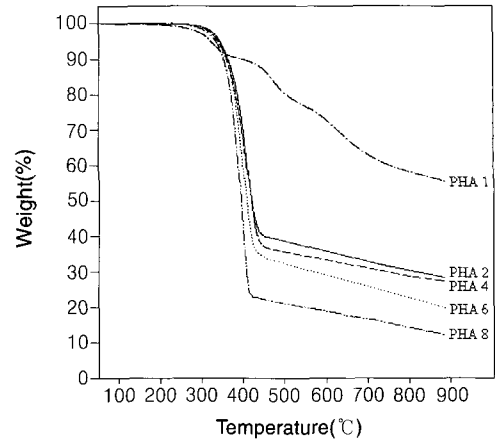
의 분해와 더불어 주시슬 분해로 이어진 것으로 생각된다. 900 °C에서의 char 수득률은 55%로서 높은 수득률을 보였는데, char는 열 전이를 막는 방벽역할을 함으로써 고분자 재료들의 가연성을 크게 줄이는 역할을 한다.³ 따라서 고난연성 고분자일수록 char 생성량이 높다. 예를 들어 상업용 폴리에틸렌과 폴리스티렌의 경우 900 °C에서의 char 수득률은 0에 가깝지만 내열성 고분자로 널리 알려진 poly(ether ether ketone)과 폴리이미드는 각각 46%와 50%를 보이는데³ 이들과 비교하면 PHA 1의 char 수득률은 상당히 높은 값을 보여 주었다. 그리고 단독 중합 전구체들인 PHA 2, 4, 6, 8의 TGA 열곡선을 보면 PHA 1의 TGA 열곡선과는 다른 양상을 보여 주었다. 고리화 반응중에 제거되는 물손실에 해당되는 분해 단계없이 전체적으로 450 °C까지 하나의 분해 단계만 나타났다. PHA 2의 경우 물손실의 이론량은 3.3%로서 대략 340 °C까지의 온도에 해당되며 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 직후 약 350 °C쯤부터는 MPEG의 분해반응이 이어서 일어나기 때문으로 생각된다. 그리고 PHA 2, 4, 6, 8 순으로 열곡선들의 기울기의 경사가 높아짐을 볼 수 있는데 이는 MPEG의 분자량이 커지기 때문이다. PHA 1의 경우 482 °C로서 가장 높은 최대 중량 손실 온도를, PHA 8의 경우 가장 낮은 최대 중량 손실 온도(396 °C)를 보였다. 나머지 중합 전구체들도 DSC 열곡선들의 결과와 거의 일치함을 보였다. PHA 2, 4, 6, 7의 char 수득률은 각각 28, 25, 20, 13%로서 MPEG의 분자량이 커감에 따라 감소됨을 보였으며, PHA 1의 절반 수준 이하에 머물렀다. 이는 앞에서 언급한 바와 같이 본 연구에서 용해도 향상을 목적으로 MPEG 단위를 사용했기 때문이다.

Table 3과 Figure 6(b)에 dimethylphenoxy 그룹과 MPEG 그룹이 포함된 공중합 전구체들인 PHA 3, 5, 7, 9의 TGA 열곡선들과 결과들을 나타내었다. PHA 3의 경우 PHA 1처럼 뚜렷한 물손실 단계는 보여주지 않았지만 350 °C까지 비교적 완만한 곡선을 보였다. 그 이후 온도에서는 MPEG의 영향으로 450 °C까지 급한 경사를 가지면서 감량하는 열곡선을 보이다가 450 °C 이후에는 완만하게 분해되는 양상을 보였다. 450 °C에서의 char 수득률은 54%로서 PHA 2(40%) 보다는 높은 값을 보였는데, 중합 전구체에 펜던트 그룹으로 존재하는 dimethylphenoxy의 견고성 때문으로 생각된다. 이 중합 전구체는 열안정성 면에서는 PHA 1에 비교해서 많이 떨어지지만 열곡선의 패턴의 경우에는 dimethylphenoxy 그룹이 포함되어서인지 PHA 1과 유사함을 보여주었다. 그러나 PHA 5, 7, 9의 경우 MPEG의 분자량이 커지면서 급격한 열분해

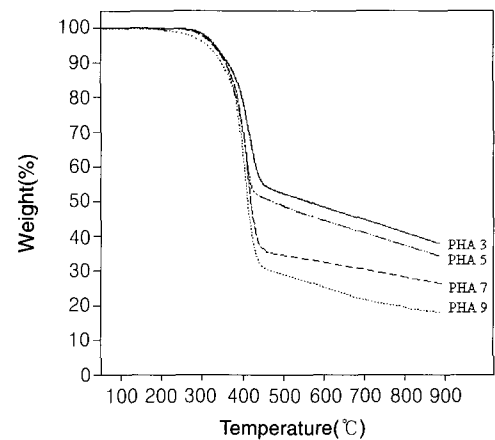
Table 3. Thermal Properties of PBO Precursors

PHAs	T_p^a (°C)	T_p^b (°C)	T_d^c (°C)	Residue at 900 °C(%)
PHA 1	312	322	482	55
PHA 2	328	344	412	28
PHA 3	325	332	418	37
PHA 4	322	340	408	27
PHA 5	313	329	413	33
PHA 6	297	337	401	20
PHA 7	302	320	408	26
PHA 8	279	334	396	13
PHA 9	291	313	399	19

^aEndothermic peak temperature in DSC thermograms. ^b5% weight loss temperature in TGA thermograms. ^cMaximum weight loss temperature in DTG thermograms.



(a)



(b)

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

를 보여 MPEG를 갖는 단독 중합 전구체들이 보여준 것과 같은 낮은 열 안정성을 보여주는 경향성을 보여 주었다.

중합 전구체들의 열처리에 따른 열안정성 및 열적 고리화 반응에 대해 조사하기 위해 PHA 2 필름을 300 °C에서 각각 2, 4, 6, 8시간 동안 열처리를 한 시편의 FTIR, TGA 결과들을 Figure 7과 Table 4에 나타내었다. Figure 7에서 나타나듯이, PHA 2의 특성밴드인 2500~3500 cm^{-1} (O-H, N-H), 2880 cm^{-1} (C-H)와 1660 cm^{-1} (C=O)의 밴드가 열처리 시간이 증가함에 따라 점차 사라지며, 열처리 시간이 6시간 이후에는 이 특성밴드들이 완전히 사라짐을 확인할 수 있었다. 반면에 PHA 2의 열처리 후 PBO의 특성밴드인 1721 cm^{-1} (C=N)의 밴드가 새로 생겨나는 것을 확인함으로써 열처리 시간이 증가함에 따라 PHA가 PBO로 점차 전환되어 감을 알 수 있었다. 또한, Table 4의 TGA 결과들을 보면 PHA 2의 열처리 시간이 증가할수록 초기 분해 온도 및 char 생성이 더 증가함을 알 수 있었다. 열처리를 하지 않은 PHA 2의 경우 T_d 와 잔유량 값은 334 °C, 28.00%였는데 열처리 시간이 증가할수록 증가하여 300 °C에서 8시간 동안 열처리하였을 경우 T_d 값은 363 °C, 잔유량 값은 43.69%로 증가하여 각각 29 °C와 15%씩 증가함을 보였다. 이로써 열처리 시간 증가에 따라 PHA가 우수한 열적 성질을 가지고 있는 PBO로 더 많이 전환되었다는 것을 확인

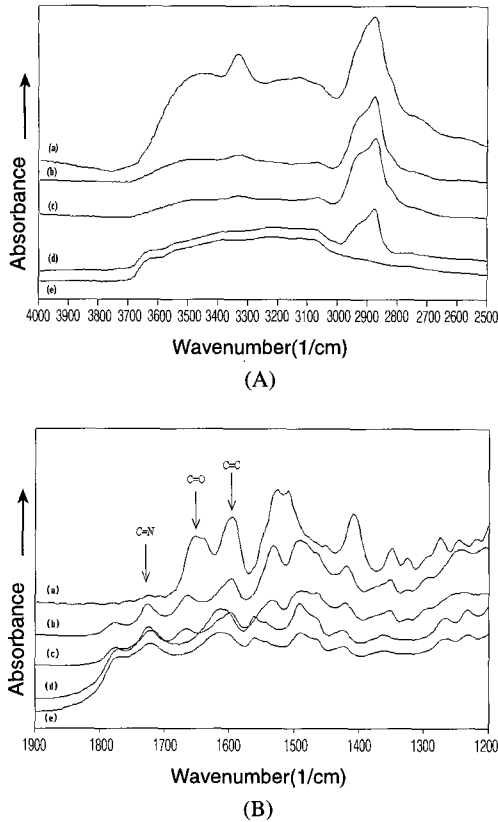


Figure 7. FTIR spectra of PHA 2 annealed at 300 °C. (a) 0 h, (b) 2 h, (c) 4 h, (d) 6 h, and (e) 8 h.

Table 4. Thermal Properties of PHA 2 Annealed at 300 °C

Annealing Time	T_d^a (°C)	Residue at 900 °C (%)
0 hr	334	28.00
2 hr	334	28.35
4 hr	342	29.61
6 hr	356	32.28
8 hr	488	43.69

^a1st weight reduction onset temperature.

할 수 있었다.³² 그리고 열처리 과정 중에서 MPEG 단위들이 제거되고 열안정성이 향상된 결과를 얻으므로써, 중합 전구체 구조에 MPEG의 도입으로 인하여 용해도 증진과 함께 가공성이 향상된 반면에 열안정성 저하를 가져온 문제점을 해결할 수 있는 가능성을 확인할 수 있었다.

Figure 8은 열처리하지 않은 PHA 2, 4, 6 및 8의 XRD 회절곡선들을 나타내었다. 여기에서 보여주는 회절 피크들은 중합 전구체에 도입된 MPEG 단위 사슬들에 의해서 기인된 회절 곡선들로서 PHA 2와 PHA 4는 각각 2θ 가 4.55° 와 3.05° 이며 PHA 6은 2.60° 이고 PHA 8은 직선형태의 회절패턴을 보여주었다. PHA 2와 PHA 4는 아주 날카로운 회절 피크를 보여준 반면 PHA 6은 아주 약한 회절 피크를 그리고 PHA 8은 어떠한 회절 피크를 보여주지 않았다. 이는 중합 전구체에 존재하는 MPEG 단위의 사슬들이 점차 커짐에 따라 주사슬들간의 결정화가 점점 어려워져 PHA 6 이후 낮은 결정성을 보이는

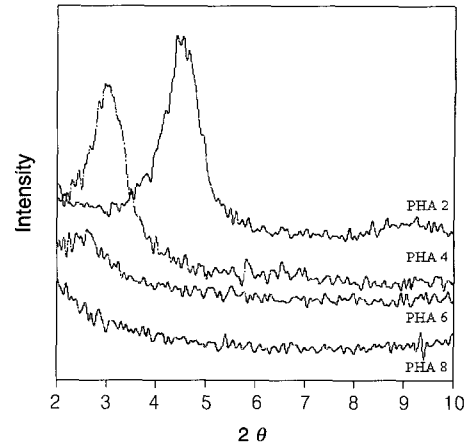


Figure 8. XRD patterns of the PHA 2, 4, 6, and 8.

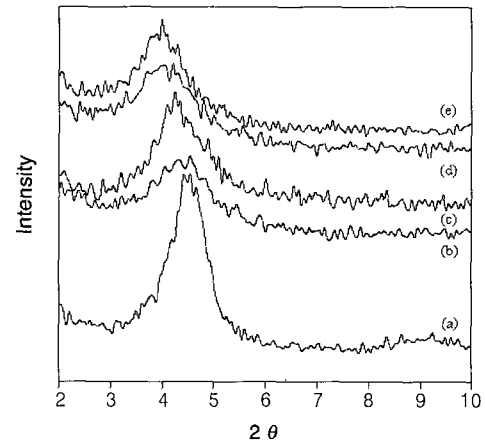


Figure 9. XRD patterns of PHA 2. (a) not annealed, (b) annealed at 240 °C for 1 h, (c) annealed at 260 °C for 1 h, (d) annealed at 280 °C for 1 h, and (e) annealed at 300 °C for 1 h.

것으로 생각된다. Bragg식을 이용하여 d -spacing을 구하면 PHA 2는 21.56 Å, PHA 4는 32.16 Å을 그리고 PHA 6은 37.7 Å을 보였다. 이들 MPEG 단위의 사슬들이 fully extended chain의 형태를 갖추면서 패키징 되었을 때를 가정하고 d -spacing 값을 계산해보면, PHA 2는 26.67 Å, PHA 4는 41.21 Å, PHA 6은 59.39 Å 그리고 PHA 8은 87.28 Å을 보였다. PHA 2, 4, 6에 대한 실제값과 이론값들의 차를 비교해보면 그 차이는 각각 5, 9, 그리고 22 Å이다. MPEG 단위의 분자량이 커갈수록 값들이 큰 차이를 보였는데, 이는 MPEG 단위들의 크기가 커짐에 따라 사슬들이 fully extended chain의 형태를 더 잘 이루지 못하기 때문으로 생각된다.

중합 전구체들이 열처리 조건에 따라서 어떠한 거동을 보이는지를 확인하기 위해서 여러 온도에서 열처리한 PHA 2의 XRD 회절곡선들을 얻어 Figure 9에 나타내었다. 열처리 온도의 증가와 함께 피크의 2θ 값들이 각각 240 °C에서는 4.50° , 260 °C에서는 4.25° , 280 °C에서는 4.20° , 300 °C에서는 4.00° 로 점차 저각으로 옮겨지는 것을 볼 수 있었다. d -spacing 값을 계산하면 열처리하지 않은 PHA 2의 경우 21.46 Å이었고 240 °C의 경우 21.79 Å, 260 °C는 23.08 Å, 280 °C는 23.35 Å, 300 °C에서는 24.52 Å으로써 열처리 온도의 증가

와 함께 점차 *d-spacing* 값들이 증가하였다. PHA 2의 MPEG 단위들이 fully extended chain의 형태를 이루었다고 가정하였을 때의 *d-spacing* 값(26.67 Å)과 점차 가까워짐으로써 열처리 온도가 증가할수록 점차 fully extended chain 형태로 되어 감을 확인할 수 있었다.

4. 결론

PBO의 전구체인 PHA에 MPEG와 dimethylphenoxy 펜던트 그룹을 도입하여 중합 전구체들을 합성하였다. 합성된 중합 전구체의 고유 점도는 0.51~2.31의 값을 나타내었고, 이들 중합 전구체들은 열적 고리화 반응에 의해 폴리벤즈옥사졸(polybenzoxazoles, PBOs)로 완전히 전환된다는 것을 확인할 수 있었다.

MPEG 단위를 펜던트 그룹으로 가진 중합 전구체들은 DMAc, DMF, DMSO, NMP 등의 용매에 잘 용해되었고 특히 분자량이 1100인 MPEG를 가진 PHA 8의 경우 알코올과 물에도 용해되거나 일부분 용해되었다. 그러나 PHA가 열적 고리화 반응으로 인해 PBO로 완전히 전환되면 황산에만 일부분 용해될 뿐 다른 어떠한 용매에도 용해되지 않았다.

중합 전구체들은 모두 약 300 °C 전후의 온도에서 고리화 반응이 시작되었고 MPEG 분자량이 증가할수록 고리화 반응의 시작 온도가 점차 감소됨을 확인하였다.

참고문헌

- D.-H. Baik, E.-K. Kim, and M.-K. Kim, *J. of the Korean Fiber Society*, **40**, 13 (2003).
- R. E. Lyon, *PMSE*, **71**, 26 (1994).
- H. Zhang, R. J. Farris, and P. R. Westmoreland, *Macromolecules*, **36**, 3944 (2003).
- K. I. Fukukawa, Y. Shibasaki, and M. Ueda, *Macromolecules*, **37**, 8256 (2004).
- C. S. Hong, M. Jikei, R. Kikucho, and M. A. Kakimoto, *Macromolecules*, **36**, 3174 (2004).
- G. Yang, S. -I. Matsuzono, E. Koyama, H. Tokuhisa, and K. Hiratani, *Macromolecules*, **34**, 6545 (2001).
- S.-H. Hsiao and W.-T. Chen, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **41**, 914 (2003).
- T. Kubota and R. Nakanish, *Polym. Sci. Part B*, **2**, 655 (1964).
- W. D. Joseph, J. C. Abed, R. Mercier, and J. E. McGrath, *Polymer*, **35**, 5046 (1994).
- W. D. Joseph, R. Mercier, A. Prasad, H. Marund, and J. E. McGrath, *Polymer*, **34**, 866 (1993).
- W. W. Moyer, C. Cole, and T. Anyos, *J. Polym. Sci. Part A*, **3**, 2107 (1965).
- M. Ueda, H. Sugita, and M. Sato, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **24**, 1019 (1986).
- Y. Imai, I. Taoka, K. Uno, and Y. Iwakura, *Makromol. Chem.*, **83**, 167 (1965).
- J. F. Wolfe and F. E. Arnold, *Macromolecules*, **14**, 909 (1981).
- B. A. Reinhardt, *Polym. Commun.*, **31**, 453 (1990).
- R. J. Farris and B. W. Jo, *CUMIRP report(Univ. Mass.)*, Massachusetts, U.S.A., part 1 (1997).
- J. Preston, W. Dewiator, and W. B. Black, *J. Polym. Sci.*, **10**, 377 (1972).
- G. S. Liou and S.-H. Hsiano, *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 42 (2000).
- Y. Maruyama, Y. Oishi, M. Kakimoto, and Y. Iami, *Macromolecules*, **21**, 2305 (1988).
- J. G. Hilborn, J. W. Labadie, and J. L. Hedrick, *Macromolecules*, **23**, 2854 (1990).
- S.-H. Hsiano and C.-H. Yu, *Macromol. Chem. Phys.*, **199**, 1247 (1998).
- S.-H. Hsiano and L. R. Dai, *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.*, **37**, 2129 (1998).
- K. H. Park, M. Kakimoto, and Y. Imai, *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.*, **36**, 1987 (1998).
- G. Maglio, R. Palumbo, and M. Tortora, *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.*, **38**, 1172 (2000).
- Y. Imai, K. Itoya, and M. A. Kakimoto, *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 2251 (2000).
- S. L.-C. Hsu and W.-C. Chen, *Polymer*, **43**, 6743 (2002).
- S. -H. Hsiao and Y. H. Huang, *Eur. Polym. J.*, **40**, 1127 (2004).
- J.-W. Lee, S.-H. Joo, and J.-I. Jin *Macromol. Res.*, **12**, 195 (2004).
- J. F. Wolfe, *Encycl. Polym. Sci. Eng.*, **11**, 601 (1988).
- M. E. Hunsaker, G. E. Price, and S. J. Bai, *Polymer*, **33**, 2128 (1992).
- M. K. Chun, *Synthesis, and Thermal Properties of Copolymer Precursors having Aromatic Heterocyclic Group*, M. S. Dissertation., Chosun University (1998).
- J.-H. Jang, M. J. Chen, and R. J. Farris, *Polymer*, **39**, 5649 (1998).