



## 주 사슬에 이미드 고리를 갖는 방향족 polyhydroxyamides의 합성 및 열적 특성

위두영 · 최재곤<sup>†</sup> · 이창훈

조선대학교 응용화학소재공학과

접수일(2011년 9월 23일), 수정일(2011년 11월 16일), 게재확정일(2011년 11월 25일)

### Synthesis and Thermal Properties of Aromatic Polyhydroxyamides Containing Imide Ring in the Main Chain

Doo-Young Wee, Jae-Kon Choi<sup>†</sup>, and Chang-Hoon Lee

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

(Received September 23, 2011, Revised November 16, 2011, Accepted November 25, 2011)

**요약** : 3,3'-dihydroxybenzidine 과 2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoro-propane을 포함하는 두가지 타입의 bis(o-aminophenol)s 과 imide-diacids 를 직접 축 중합하여 imide 고리를 포함한 새로운 방향족 polyhydroxyamides (PHAs)을 합성하였다. 모든 중합체들은 FT-IR, FT-NMR, DSC 및 TGA를 이용하여 조사하였다. 중합체들의 고유점도는 35 °C의 DMAc 용액에서 측정하였으며, 0.49-1.13 dL/g 을 보였다. PHA 1을 제외한 PHA 2 와 3은 DMF, DMAc, NMP 등 극성 용매에 잘 용해되었으며, 6F 그룹이 포함된 PHA 4, 5, 및 6은 극성이 낮은 용매에 대해서도 좋은 용해도를 보였다. 반면에 polybenzoxazoles (PBOs)은 황산에 일부 용해되는 것 외에 다양한 용매에도 용해되지 않았다. 질소분위기 하에서 PBO 1, 2, 3의 최대 열분해온도는 650-656 °C 범위의 값들을 보였고, char 수득율도 57.4-61.9 %로 비교적 높은 값을 보였다. 이로부터 고분자 주 사슬에 imide 혹은 diimide 고리의 도입은 PHA 혹은 PBO의 열안정성을 높이는데 효과적임을 알 수 있었다.

**ABSTRACT** : A series of new aromatic polyhydroxyamides (PHAs) containing imide ring were prepared by direct polycondensation reaction of imide-diacids and two types of bis(o-aminophenol)s including 3,3'-dihydroxybenzidine and 2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane. The polymers were characterized by FT-IR, FT-NMR, DSC and TGA. The inherent viscosities of the PHAs measured at 35 °C in DMAc solution were in the range of 0.49-1.13 dL/g. PHA 2 and 3, except PHA 1, were soluble in polar solvents such as DMAc, DMF and NMP. PHA 4, 5, and 6 containing 6F group showed a higher solubility in less polar solvents. But the polybenzoxazoles (PBOs) were insoluble in a variety of solvents except partially soluble in sulfuric acid. The PBO 1, 2 and 3 showed maximum weight loss temperature in the range of 650-656 °C and relatively high char yields in the range of 57.4-61.9 % under a nitrogen atmosphere. These results suggested that the introduction of imide or diimide ring in the main chain was effective in improving the thermal stability of PHAs and PBOs.

**Keywords** : direct polycondensation, PHA, PBO, imide ring

## I. 서 론

현대 산업의 급속한 발전과 함께 일상 생활필수품에서부터 전자/정보산업, 우주항공과 같은 첨단 산업에 이르기 까지 고분자 재료의 수요는 날로 늘어가고 있다. 그러나 일반적으로 고분자 재료는 가볍고, 성형성이 우수하며, 우수한 물성을 갖는 등 여러 가지 장점들도 있으나, 내열성 및 난연성이 약해 화재 등으로 인한 인명 및 재산 피해를 야기 시키고, 화재의 원인이 되는 재료가 되기도 한다. 따라서 최근에는 고분자 재

료로서도 특수한 성능 즉 기계적 성질이 우수하고, 높은 내열성 및 난연성을 갖는 특수 고분자재료에 대한 관심들이 높아져 가고 있다.<sup>1,3</sup> Polyimide (PI)는 우수한 열안정성과 산화 안정성, 기계적 성질 및 치수 안정성을 가지고 있다. 항공 우주 산업 분야에서 케이블 피복, 절연막 또는 복합재료등의 포장 산업 분야에서도 신소재로서 많이 사용되고 있으며, 비행기의 내장재, 컴퓨터나 반도체, 전자 산업용 소재로도 각광을 받고 있다.<sup>4,7</sup> PI와 유사한 특수 고분자인 polybenzoxazol (PBO)도 우수한 열 안정성, 높은 유리전이온도, 높은 기계적 성질 및 화학안정성을 가지고 있어 고강도, 고탄성율의 섬유, 감광성 물질들의 제조, 스포츠용품 및 항공기 분야의 재료로서 많이

<sup>†</sup> 대표저자 E-mail: jaechoi@chosun.ac.kr

이용되고 있다. 이와 같은 PI와 PBO는 주 사슬에 이미드 고리와 벤즈옥사졸 고리의 강직성 때문에 높은 유리전이온도와 용융되기 전에 열 분해되는 등 녹는점이 없고, 대부분의 용매에 용해되지 않아 가공하기가 매우 힘들다.<sup>8,9</sup>

따라서 이들 고분자들은 그들의 전구체인 poly(amic acid) (PAA) 와 polyhydroxyamide (PHA) 상태에서 가공한 후 대부분 열적 고리화 반응에 의해서 PI 및 PBO로 전환된다. PBO의 전구체인 PHA는 극성 유기용매에 잘 용해되고 가공성이 우수해 고내열성, 고강도 섬유나 필름 등을 제조해 특수 고분자 재료에 응용할 수 있다. PHA는 열적 고리화 반응에 의해서 PBO로 전환될 수 있는데, 이때 흡열반응을 통해 물분자등 소화물질을 방출하여 내열성 및 난연성을 얻을 수 있다.<sup>10,11</sup> 이러한 PHA도 구조를 개질하면 PBO로 전환하지 않고도 우수한 기계적 성질, 내열성 및 난연성을 갖는 PHA 그 자체로 여러 분야에 응용할 수 있다고 생각된다. 본 연구에서는 imide-diacids 와 3,3'-dihydroxybenzidine 과 2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane를 포함하는 두 가지 타입의 bis(o-amino-phenol)s 과 직접 축 중합하여 PHA 주 사슬에 imide 혹은 diimide 고리를 도입하여 PHA들을 합성하고 이들의 특성들을 조사하였으며, 아울러 이들을 열처리하여 PBO로 전환한 후 중합체 구조와 여러 가지 물성들과의 상관관계를 조사 하였다.

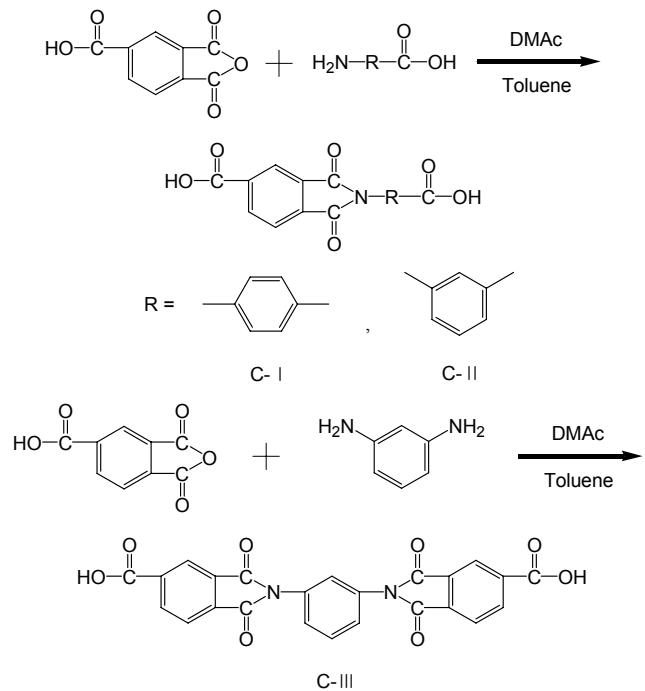
## II. 실험

### 1. 시 약

Trimellitic anhydride, 3-amino benzoic acid, 4-aminobenzoic acid 그리고 1,3 phenyl diamine은 각각 Aldrich 사와 TCI 사의 제품으로 승화 정제하여 사용하였고, 3,3'-dihydroxybenzidine (benzidine)와 2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane (6FD) 은 TCI 사 제품으로 정제 없이 그대로 사용하였다. CaCl<sub>2</sub> 는 Junsei 사의 제품을 48시간동안 진공 건조시켜서 사용하였다. Toluene 은 sodium을 넣고 2시간 동안 교반시킨 후 증류하여 사용하였고, N-methyl-2-pyrrolidone (NMP), N,N'-dimethylacetamide (DMAc)는 건조된 MgSO<sub>4</sub> 를 넣고 24 시간 동안 교반시킨 후 감압 증류하여 사용하였다. Thionyl chloride는 triphenyl phosphite 와 2 시간 동안 환류 시킨 후 증류하여 사용하였으며, triethylamine 은 CaH<sub>2</sub>를 넣고 12 시간 동안 환류 시킨 후 증류하여 사용하였다.

### 2. 단위체 합성

본 연구에서 사용한 단위체인 N-(p-carboxylphenyl)trimelliticanhydride, N-(m-carboxyl-phenyl)trimelliticanhydride 그리고 1,3-bis(N-trimellitoyl)benzene은 Hsiao<sup>12</sup>의 합성 방법을 수정하여 사용하였고, 합성 경로는 Scheme 1과 같다. 대표로 1,3-



Scheme 1. Synthesis of C-I.

bis(N-trimellitoyl)benzene (C-I) 의 합성방법을 설명하였다.

### 2.1 1,3-bis(N-trimellitoyl)benzene 의 합성(C-I)

1,3 phenylene diamine 1.1 g (0.01 mole)과 trimellitic anhydride 4.8 g (0.03 mole)을 1구 반응기에 넣고, DMF 35 ml를 부어 완전히 녹인 다음 60 °C에서 1시간동안 교반시켰다. 그 후 toluene 15 ml를 넣고, 150 °C에서 12시간 이상 동안 반응 시킨 다음 Dean-stack trap을 사용하여 150 °C에서 물 과 toluene을 제거하였다. 이들을 제거 후 생성물을 회수한 후 메탄올로 수회 세척한 뒤, 오븐에서 건조시켰다. 건조된 화합물을 DMAc에 녹여 증류수에 떨어뜨려 재결정 하였으며, 수득물은 85% 이었고, 녹는점은 300 °C 이상이었다.

FT-IR(KBr): 2500~3500 cm<sup>-1</sup>(carboxylic-OH), 1727~1780 cm<sup>-1</sup> (imide C=O), 1690 cm<sup>-1</sup>(carboxylic C=O), 1600cm<sup>-1</sup>(aromatic C=C), 1366, 1106, 725 cm<sup>-1</sup>(imide ring deformation)

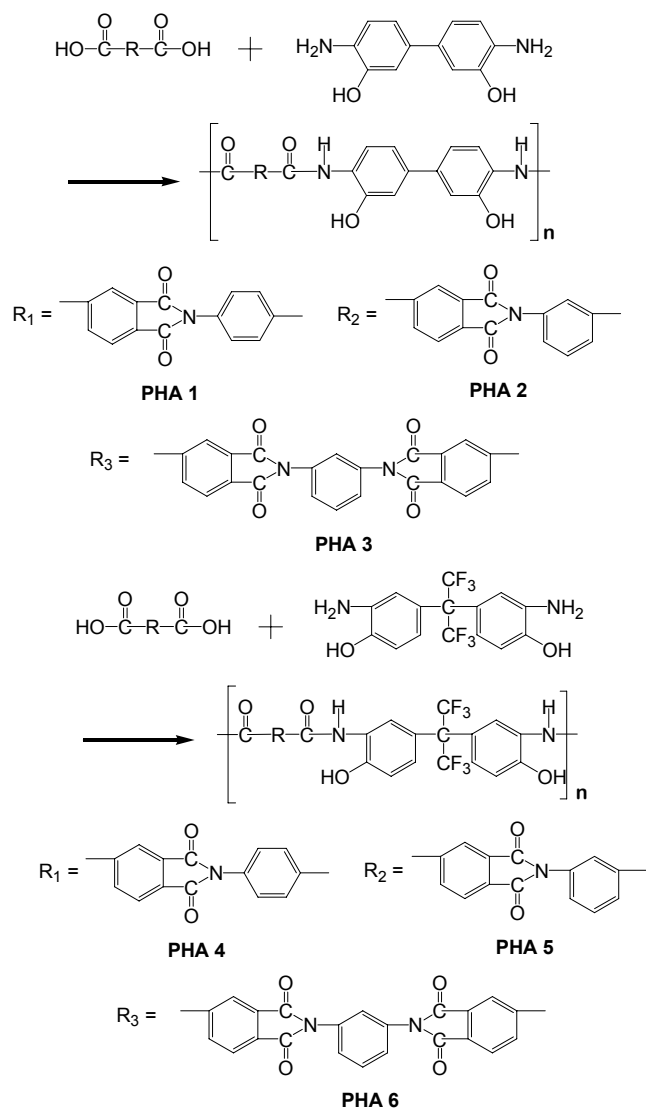
FT-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>): trimellitoyl unit의 3,5,6 H chemical shift: 8.0-8.4 ppm, 1,3 benzene unit의 2,4,5,6 H chemical shift: 7.5-7.7 ppm

### 3. 중합체 합성

본 연구에서 합성된 중합체들의 합성 경로는 Scheme 2와 같고, 중합체들 중 대표로 PHA 2의 합성 방법을 나열하였다. 1구 반응기에 SOCl<sub>2</sub> 0.4 ml(5.5 mmole)와 NMP 2.4 ml를 넣고 10분 동안 ice bath 하에서 교반시킨 뒤, 10분후 ice bath를 제거

하고 실온에서 10분 더 교반시켰다. N-(m-carboxylphenyl)trimellitic anhydride 0.31 g (1 mmole)을 NMP 3 ml에 녹여 반응기에 넣어 준 뒤, 실온에서 30분 동안 교반시켰다. 바이알에 3,3-dihydroxy benzidine 0.22 g (1 mmole)과 CaCl<sub>2</sub> 0.111 g (1 mmole)을 넣어 NMP 3 ml에 같이 녹인 용액을 준비하고, 30분이 지난 후 triethylamine 1.2 ml (8.7 mmole)를 반응기에 천천히 부어준 다음, 미리 바이알에 만들어진 용액을 떨어뜨려준다. 80 °C에서 6시간동안 교반시킨 후, 메탄올에 부어 침전시켰다. 침전된 중합체는 메탄올 및 물로 수회 세척한 뒤, 건조기에서 건조 시켰다.

편의상 이하에서는 benzidine과 N-(p-carboxylphenyl)trimellitic anhydride를 반응시킨 중합체를 PHA 1, benzidine과 N-(m-carboxylphenyl)trimellitic anhydride를 반응시킨 중합체를 PHA 2, benzidine과 1,3-bis(N-trimellitoyl)benzene를 반응시킨



중합체를 PHA 3, 6FD와 N-(p-carboxylphenyl)trimellitic anhydride를 반응시킨 중합체를 PHA 4, 6FD와 N-(m-carboxylphenyl)trimellitic anhydride를 반응시킨 중합체를 PHA 5 그리고 6FD와 1,3-bis(N-trimellitoyl)benzene를 반응시킨 중합체를 PHA 6라 하고, PHA 1이 열적 고리화 반응 이후 전환된 PBO를 PBO 1이라 한다. 각각의 PHA 2~6의 경우도 전환된 PBO를 PBO 2~6이라 하겠다.

#### 4. 중합체들의 특성 조사

본 연구에서 합성된 중합 전구체들의 합성 여부는 Shimadzu 사(Shimadzu 8601PC)의 FT-IR과 JEOL사(JEOL JNM-LA300)의 <sup>1</sup>H-NMR을 이용하여 확인하였다. 중합 전구체들에 대한 고유점도는 Ubbelohde 점도계를 사용하여 35 °C의 항온조에서 측정하였으며, 이때 용액의 농도는 DMAc 용액으로 0.5 g/dL로 하였다. 중합 전구체들의 열적 고리화 반응에 따른 중량감소 및 char의 생성량을 조사하기 위해 TA사의 TGA (TGA 2050)를 사용하였고 질소 및 공기 분위기하에서 승온 속도는 10 °C/min으로 50~900 °C까지 실험을 하였다. 각 중합체들의 열적 고리화 반응으로 인해 나타나는 열 곡선들을 관찰하기 위하여 TA사의 DSC(DSC 2010)를 이용하여 질소 분위기하에서 승온 속도는 10 °C/min으로 하여 50~400 °C까지 실험을 하였고, 이에 따른 열적 고리화 반응의 구조 확인은 FT-IR(Shimadzu 8601PC)을 이용하여 확인하였다.

### III. 결과 및 고찰

#### 1. 중합체의 일반적인 성질

합성된 중합체들의 합성확인을 위해 FT-IR과 <sup>1</sup>H-NMR을 사용하였다. PHA 2의 경우 중합 전구체의 특성 밴드인 2450~3600 cm<sup>-1</sup>(-OH, -NH), 1724~1780 cm<sup>-1</sup>(imide C=O), 1645 cm<sup>-1</sup>(amide C=O), 1600 cm<sup>-1</sup>(aromatic C=C), 1370, 1100, 715 cm<sup>-1</sup>(imide ring deformation)를 확인함으로써 중합체가 합성되었음을 알 수 있었다. 합성된 중합체들의 합성확인을 위해 FT-IR과 <sup>1</sup>H-NMR을 사용하였다. PHA 2의 경우 중합 전구체의 특성 밴드인 2450~3600 cm<sup>-1</sup>(-OH, -NH), 1724~1780 cm<sup>-1</sup>(imide C=O), 1645 cm<sup>-1</sup>(amide C=O), 1600 cm<sup>-1</sup>(aromatic C=C), 1370, 1100, 715 cm<sup>-1</sup>(imide ring deformation)를 확인함으로써 중합체가 합성되었음을 알 수 있었다. Figure 1에 PHA 2의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼을 보였다. Trimellitoyl unit의 3,5,6 H chemical shift는 8.12-8.57 ppm, 1,3 benzene unit의 2,4,5,6 H chemical shift는 7.7-8.16 ppm, dihydroxy biphenylene unit의 2,5,6 H의 chemical shift는 7.14-7.77 ppm, -OH-, -NH-의 chemical shift는 9.64-10.08 ppm에서 나타났다. Figure 1의 NMR 피크 위에 assign된 알파벳 기호에 따라 이론 proton 수와 실제 피크에 대한 계산된

면적 (괄호 안의 숫자)을 표기하면 f,e: 4(1.18), a: 2(0.63), b: 3(0.98), c: 4(1.23), d: 4(1.17)로써 chemical shift 피크의 실제 면적과 프로톤수와의 비율이 거의 일치하여 중합체가 합성되었음을 확인 하였다. 또한 Figure 2 에 PHA 6의  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼을 보였다. Trimellitoyl unit의 3,5,6 H chemical shift는 8.08-8.51 ppm, 1,3 benzene unit의 2,4,5,6 H chemical shift는 7.06-8.11 ppm, hexafluoroisopropylidene unit의 2,5,6 H의 chemical shift는 7.01-7.80 ppm, -OH-, -NH-의 chemical shift는 10.09-10.33 ppm을 보였다. 여기에서도 Figure 1에서처럼 Figure 2의 NMR 피크 위에 assign 된 알파벳 기호에 따라 이론 proton 수와 실제 피크에 대한 계산된 면적(괄호 안의 숫자)을 표기하여 보면 f,e: 4(2.0), a: 4(2.13), b: 2(1.07), c: 6(3.21), d: 4(1.97)로써 chemical shift 피크의 실제 면적과 프로톤 수와

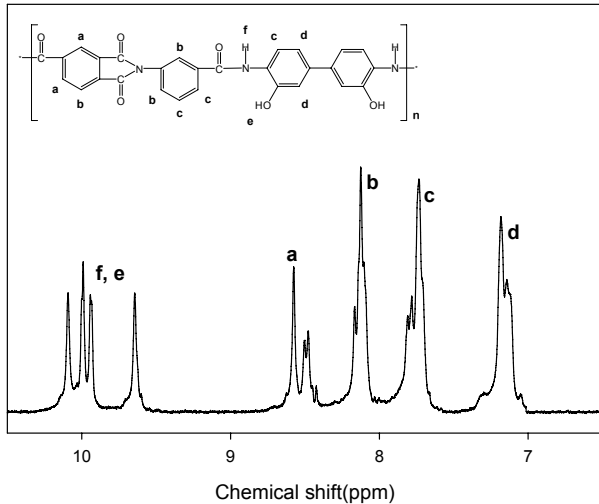


Figure 1.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of PHA 2(DMSO- $d_6$ ).

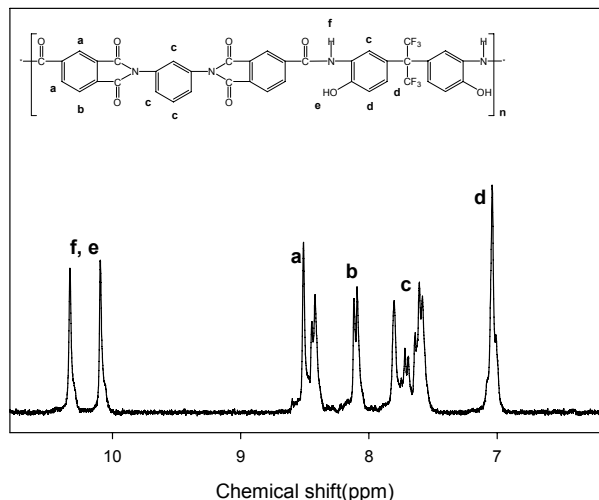


Figure 2.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of PHA 6(DMSO- $d_6$ ).

Table 1. Inherent Viscosity and Film Quality of PHAs

Polymers	$\eta_{\text{inh}}^a$	Film quality
PHA 1	0.49	Dark brown, Brittle
PHA 2	1.13	Dark brown, Flexible
PHA 3	1.11	Brown, Brittle
PHA 4	0.99	Yellow, Brittle
PHA 5	1.12	Yellow, Brittle
PHA 6	0.56	Yellow, Brittle

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

의 비율이 거의 일치함을 보임에 따라 중합체의 합성을 확인 하였다.

Table 1에 합성된 중합체의 고유점도 및 제조된 필름 상태에 대해서 설명하였다. 합성된 중합체들의 고유점도는 0.49-1.13 dL/g 을 보였고, PHA 1,2,3은 갈색을 PHA 4,5,6은 옅은 노란색을 띠었다. 중합체들의 필름상태는 PHA 2만이 유연한 필름을 제조 할 수 있었고 나머지 중합체들은 brittle 하였다.

Table 2에 각 중합체들의 용해도 조사 결과를 보였다. PHA 들의 경우 pyridine, THF 및 TFA등을 제외하고 일반적으로 aprotic 용매에는 대부분 용해됨을 보였다. 그러나 PHA 1은 DMAc와 DMF의 경우 부분적으로 일부 용해되었고 가열하자 완전히 용해됨을 보였다. 일반적으로 강직한 방향족 구조를 갖는 PHA 경우 용해도가 낮고 가공성이 좋지 않음이 알려져 있다. 따라서 많은 연구자들은 고분자 주 사슬에 유연한 그룹이나 벌키한 그룹을 도입하든지, 아니면 비선형 그룹을 도입하여 고분자의 용해도를 향상시키고자 하였다.<sup>13-15</sup> PHA 1과 2의 중합체 구조식을 보면 imide 고리를 갖는 방향족 중합체로서 PHA 1은 PHA 2와 달리 선형인 1,4 phenylene 고리로 연결되어 있어 1,3 phenylene 구조로 연결된 PHA 2보다 더 선형성을 유지하고 사슬들의 패킹 효율을 향상시켜 용해도가 더 감소되었을 것으로 생각된다. PHA 3의 경우는 견고한 이미드 고리가 2개나 들어있어 용해도가 더 안 좋을 것으로 생각했으나, PHA 2와 같은 용해도를 보여 주었는데, 이 역시 주 사슬에 1,3 phenylene과 같은 비 선형 단위체의 도입 때문으로 생각된다. PHA 4, 5 및 6의 경우 aprotic 용매에는 모두 용해되었고, PHA 1,2 및 3의 경우에는 전혀 용해되지 않았던 THF나 TFA에도 부분적으로 용해되는 등 PHA 1,2, 및 3보다 전체적으로 용해도가 더 좋아짐을 보였다. 이는 PHA 4,5 및 6의 구조에 도입 되어 있는 극성이며 벌키한 6F 그룹 때문으로 생각된다. 주 사슬에 벌키한 그룹이 도입되면 free volume을 얻음으로써 사슬들의 패킹 효율을 감소시키든지 아니면 고분자 사슬들 간의 상호인력을 약화시켜 용해도를 향상 시킨 것으로 알려져 있다.<sup>8</sup> 반면에 열처리에 의해서 PBO로 전환된 중합체들은 진한 황산에만 부분적으로 일부 용해 될 뿐, 다른

Table 2. Solubility of the PHAs and PBOs

Polymer code	Solvent								
	DMAc	NMP	DMF	DMSO	CHCl <sub>3</sub>	Pyridine	THF	TFA	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
PHA 1	○(H)	○	○(H)	○	×	△(H)	×	×	○
PHA 2	○	○	○	○	×	△(H)	×	×	○
PHA 3	○	○	○	○	×	△(H)	×	×	○
PHA 4	○	○	○	○	×	○	△	△	○
PHA 5	○	○	○	○	×	○	△	△	○
PHA 6	○	○	○	○	×	○	△	△	○
PBO 1	×	×	×	×	×	×	×	×	△
PBO 2	×	×	×	×	×	×	×	×	△
PBO 3	×	×	×	×	×	×	×	×	△
PBO 4	×	×	×	×	×	×	×	×	△
PBO 5	×	×	×	×	×	×	×	×	△
PBO 6	×	×	×	×	×	×	×	×	△

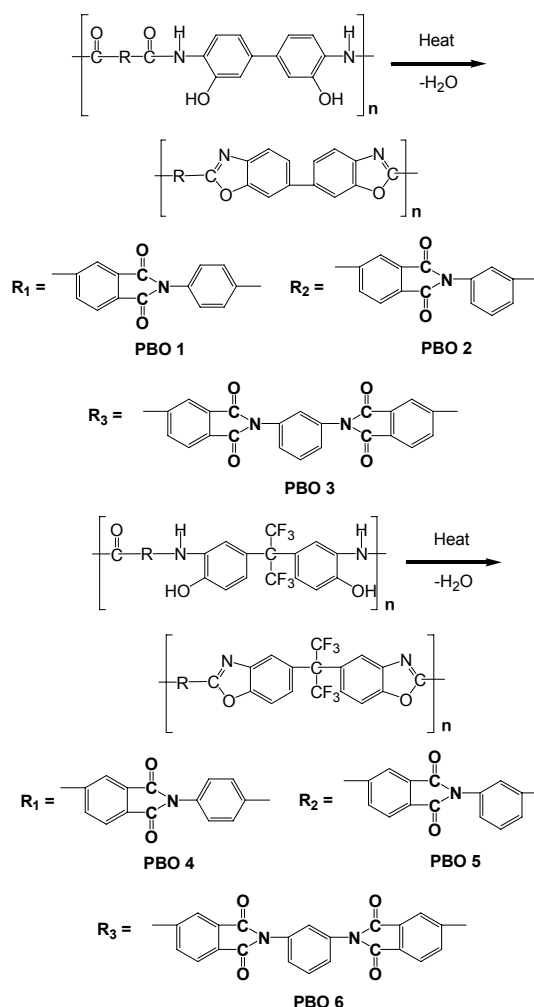
○ : soluble, △ : partially soluble, × : insoluble, ○(H) : soluble on heating, △(H) : partially soluble on heating, DMAc : N,N-dimethylacetamide, NMP : N-methyl-2-pyrrolidone, DMF : N,N-dimethylformamide, DMSO : dimethylsulfoxide, THF : tetrahydrofuran

용매에는 전혀 용해되지 않아 대조를 이루었다. PBO 4,5,6 은 6F 그룹들로 인하여 PBO 1,2,3 보다는 좀 더 차별화되어 더 좋은 용해도를 보일 것으로 기대 하였으나, 같은 양상을 보였다. 이처럼 PBO의 경우 용해도가 너무 낮아 가공성이 거의 없으므로 PHA 상태에서 그대로 사용되거나 가공한 이후 PBO 로 전환시킨다.

## 2. 중합체의 열적 성질

본 연구에서 중합된 PHA들이 열적 고리화반응 이후 PBO로 전환된 반응 경로는 Scheme 3에 보였다. Figure 3에 PHA 2의 DSC 열 곡선들을 보였다. 1차 가열 곡선을 보면 약 230 °C에서부터 서서히 흡열을 보이다가 약 320 °C 에서 최대 꼭지점을 보이고 그 이후 온도에서 계속 상승하다가 약 370 °C 이후부터 완만한 발열곡선을 보였다. 이 흡열 곡선은 친핵 고리화 반응에 의한 즉 PHA가 PBO로 전환되면서 생겨난 흡열 곡선으로, 2차 가열 곡선에서는 아무런 흡열 피크도 보이지 않았다. 이는 PHA가 PBO로 완전히 전환되었음을 의미한다.

Figure 4에 PHA 2에 대한 열처리전과 후의 FT-IR 스펙트라를 보였다. 이는 PHA가 PBO로 전환되었는지를 확인하기 위한 실험으로 PHA 2를 400 °C 에서 20분간 열처리 챔버에서 열처리 한 후 열처리 전 시료와 함께 FT-IR 데이터를 얻었다. 2450~3600 cm<sup>-1</sup>(-OH, -NH), 1724~1780 cm<sup>-1</sup>(imide C=O), 1645 cm<sup>-1</sup>(amide C=O), 1600 cm<sup>-1</sup>(aromatic C=C), 1370, 1100, 715 cm<sup>-1</sup>(imide ring deformation) 열처리 후에는 앞에서 언급된 OH 나 NH 그리고 amide의 C=O 피크들이 거의 없어지고, PBO의 특성 밴드인 C=N 피크가 1721 cm<sup>-1</sup> 에서 나타나(imide C=O 피크와 중복) PHA 가 PBO 로 전환되었음을 확인 할



Scheme 3. Cyclization reaction of PHAs.

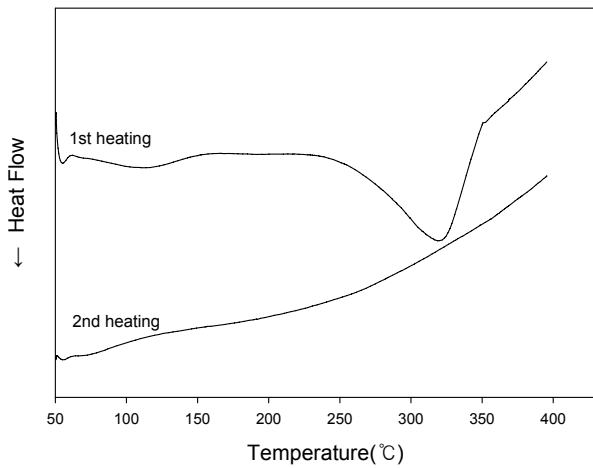


Figure 3. DSC thermograms of PHA 2.

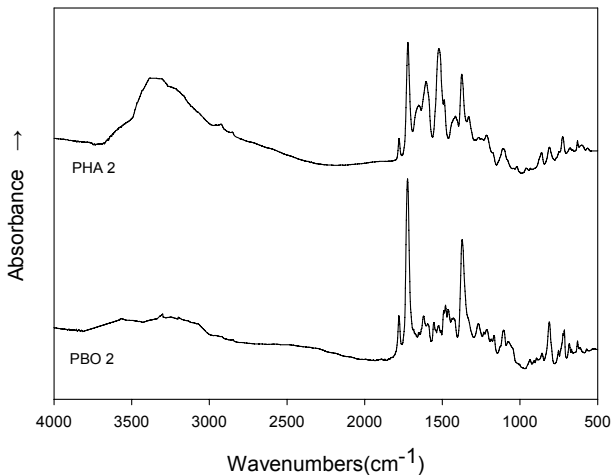


Figure 4. FT-IR spectra of PHA 2 and PBO 2.

수 있었다. 전환된 PBO 필름은 PHA 보다 약간 짙은 색을 보였지만 매우 유연한 필름 상태를 보여 주었다. PBO처럼 열적 고리화 반응에 의해서 전환되는 고분자들은 열처리 조건 즉 온도와 시간이 고분자의 물성에 중요한 영향을 미칠 수 있어 매우 중요하다. Hsiao 등<sup>16</sup>은 새로운 합성과정에 의한 PBO를 합성 발표하였다. 즉 ortho 위치에 dihydroxy 그룹을 갖는 PI를 먼저 합성 한 다음 필름을 제조하고 decarboxylation 과정에 의해서 CO<sub>2</sub>가 이탈 되면서 PBO를 제조 하였다. 이들은 PI에서 PBO로 완전히 전환시키기 위해서 본 연구(400 °C, 20분) 보다 약 100 °C 높은 500 °C에서 1시간 동안 열처리를 하였으며, PBO로 전환된 필름들은 아주 검고 brittle한 필름을 얻었음을 보고하였다. 높은 열처리 온도와 긴 시간은 공정상의 어려움 뿐만 아니라 고분자의 수축과 함께 열분해를 동반 할 수도 있어, 좋은 물성을 갖는 필름을 얻기 위해서는 바람직하지 않다. 따라서 좋은 물성을 갖는 재료를 얻기 위해서는 위의 Hsiao 등에 의해서 제시된 PBO 시스템 보다는 낮은 온도와 짧은

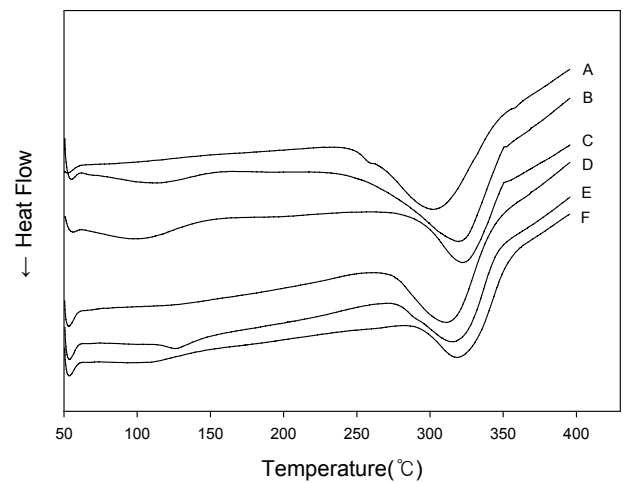


Figure 5. DSC thermograms of PHAs (a) PHA 1, (b) PHA 2, (c) PHA 3, (d) PHA 4 (e) PHA 5, (f) PHA 6.

시간에 처리할 수 있는 본 연구 시스템이 훨씬 유리하다고 생각된다.

Figure 5에 PHA 들에 대한 DSC 1차 가열 곡선들을 보였다. 각 중합체들의 흡열 피크 포인트의 온도는 304 -323 °C의 분포를 보였다. PHA 1에서 3으로 갈수록 흡열 피크 온도가 증가하였고, PHA 4-6 또한 PHA 1,3과 같은 경향성은 보여주었다. PHA 4,5 및 6과 PHA 1,2 및 3의 흡열 피크 온도를 비교하면, PHA 4를 제외하고 PHA 5와 6은 PHA 2와 3보다 각각 5 °C와 4 °C씩 흡열 피크 온도가 더 낮음을 알 수 있었다, 즉 고리화 반응이 좀 더 빨라졌음을 의미 하는데, 이는 PHA 5와 6이 benzidine 대신 두 개의 CF<sub>3</sub> 그룹이 포함되어있는 벌키하고 유연한 6F 그룹을 중합체에 도입함으로써 중합체 사슬이 좀 더 유연해진 결과로 생각 된다. Baik 등<sup>17</sup>도 본 연구와 유사한 결과를 보고 하였다. PHA 사슬에 긴 알킬기를 도입하여 중합한 결과, 알킬기의 길이가 길고 벌키할수록 고리화 반응이 빨리 일어났음을 보고하였고. 본 연구 팀에서도 PHA 주 사슬에 길고 벌키한 결사슬들을 도입하였는데 사슬들이 길어짐에 따라 흡열 피크온도가 감소됨을 확인 하였다.<sup>18</sup>

각 중합체들의 흡열피크로부터 계산된  $\Delta H$ 값들을 Table 3에 나타내었다. 각 중합체 흡열피크들의 엔탈피 변화 값들은 대략 66.9-154.6 J/g 을 보였다. 이들 값에서 PHA 4,5,6의  $\Delta H$ 값들은 66.9-100.1 J/g 으로 PHA 1,2,3의 72.4-125.1 J/g 보다 더 낮은 값들을 보였다. 이는 다른 특별한 이유보다는 중합체 반복단위의 분자량에 의해서 기인된다. 즉 6F 그룹이 포함된 PHA 4,5,6의 반복단위 분자량이 PHA 1,2,3의 반복단위 분자량보다 커짐에 따라 상대적으로 방출되는 수분량이 감소되기 때문이다. 예를 들어 PHA 1과 3의 방출되는 물의 이론량은 7.3 과 5.7 %이고, PHA 4 와 6의 이론량은 5.6 과 4.6 %로 중합체 반복단위의 분자량이 증가함에 따라 방출되는 수분량이 감소된다. 또한 PHA 3이 PHA 1,2 보다 혹은 PHA 6이 PHA

4,5보다 더 낮은  $\Delta H$  값들을 보이는 것도 이러한 결과 때문이다. Figure 6에 PHA들의 TGA 열 곡선들을 보였다. 중합체들은 대략 200-400 °C 범위에서 첫 번째 무게손실 단계를 보였다. PHA 6의 경우 1차 가열 곡선에서는 약 200 °C에서부터 1차 무게 손실이 시작되어 약 350 °C에서 안정화 되고 다시 서서히 감량되다가 약 600 °C에서 2차 감량이 되는 것을 볼 수 있다. 1차 감량은 친 핵 고리화 반응이 일어나면서 빠져 나가는 물 손실 때문이며, 2차 감량은 주 사슬의 분해에 의해서 기인된 것으로 생각된다. 1차 감량에서 대략 5.1 %의 무게 손실을 보였는데 이론 양은 4.6 %로 약 0.5 %의 차이를 보였고, PHA 3의 경우 8.4 %의 무게 손실을 보였는데 이론 양은 5.7 %로 약 2.7 %의 차를 보였다. 이들이 이처럼 이론양보다 약간 더 많은 무게손실을 보이는 것은 중합 당시에 사용되었던 용매등이 중합 후 세척이나 건조과정에서 완전히 제거되지 않고 잔존 해있던 용매가 추가로 빠져 나갔기 때문으로 생각되며, 다른 4개의 중합체들도 이와 같은 경향성을 보였다.

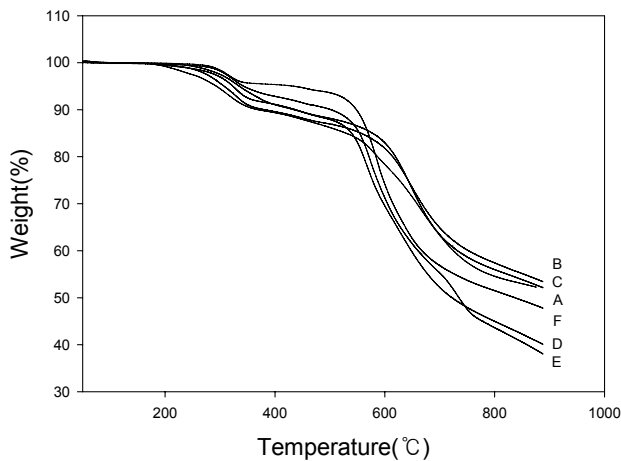


Figure 6. TGA thermograms of PHAs (a) PHA 1, (b) PHA 2, (c) PHA 3, (d) PHA 4 (e) PHA 5, (f) PHA 6.

Table 3에 PHA들의 5 wt% 무게손실 온도를 보였다. PHA 1,2,3의 경우 294-324 °C를 보였고, PHA 4,5,6의 경우 336-439 °C를 보였다. 일반적으로 중합체들에 대한 5-10 wt% 무게손실 온도는 중합체들의 열안정성에 대한 정보로써 유용하게 사용하는데,<sup>19</sup> PHA의 경우는 다르다.

Figure 7에 PBO들의 TGA 열 곡선들을 보였다. PBO 1, 2, 3은 589-596 °C 를 PBO 4, 5, 6은 538-549 °C 의 5 % 무게손실 온도를 보여 PBO 1, 2, 3이 PBO 4, 5, 6보다 더 높은 열안정성을 보임을 알 수 있었다. PBO 1과 2를 비교하기 위해 중합체 구조식을 보면 PHA 1은 이미드 고리와 아미드 결합 사이에 선형인 1,4 phenylene 고리로 연결되어 있어 1,3 phenylene 고리로 연결된 PHA 2 보다 더 선형성을 유지하고 사슬들의 패키징 효율을 향상시켜 열 안정성이 더 높을 것으로 생각되었지만, 오히려 PBO 2보다 낮았으며, 최대분해온도 및 잔유량도 각각 650 °C와 57.4 %를 보이는 등 PBO 1이 PBO 2보다 더 낮은 값들을 보였다. 이러한 예는 poly(p-phenylene terephthalamide),

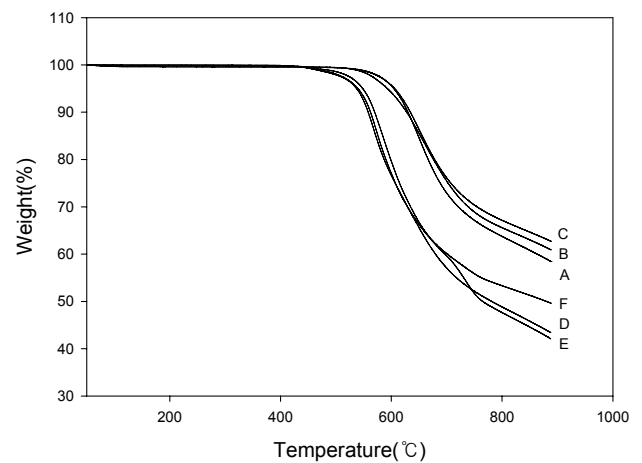


Figure 7. TGA thermograms of PBOs (a) PHA 1, (b) PHA 2, (c) PHA 3, (d) PHA 4 (e) PHA 5, (f) PHA 6.

Table 3. Thermal Properties of the PHAs and PBOs

PHA						PBO			
code	T <sub>p</sub> <sup>a</sup> (°C)	ΔH (J/g)	T <sub>5%</sub> <sup>b</sup> (°C)	T <sub>dmax</sub> <sup>c</sup> (°C)	Residue at 900°C(%)	code	T <sub>5%</sub> <sup>b</sup> (°C)	T <sub>dmax</sub> <sup>c</sup> (°C)	Residue at 900°C(%)
PHA 1	304	125.1	294	663	52.2	PBO 1	589	650	57.4
PHA 2	320	154.6	308	644	53.4	PBO 2	599	652	60.5
PHA 3	323	72.4	324	646	52.2	PBO 3	596	656	61.9
PHA 4	311	100.1	336	570	40.2	PBO 4	538	568	43.4
PHA 5	315	83.9	343	573	38.0	PBO 5	540	573	42.1
PHA 6	319	66.9	439	587	47.8	PBO 6	549	587	49.6

<sup>a</sup> Endothermic peak temperature of DSC thermograms. <sup>b</sup> 5% weight loss temperature in TGA thermograms.

<sup>c</sup> Maximum weight loss temperature of DTG thermograms.

Kevlar 와 이성질체인 poly(m-phenylene isophthalamide), Nomex 의 예에서도 볼 수 있다. 선형 중합체인 Kevlar는 최대분해온도가 476 °C인 반면에 비선형 중합체인 Nomex는 506 °C를 보였고 900 °C의 잔유량 또한 전자는 31, 후자는 43 %를 보여 비선형 중합체인 Nomex가 선형 중합체인 Kevlar보다 더 높은 값들을 보였다. 또한 난연성 조사 (heat release rate, HRR, W/g)에서도 전자는 360 W/g을 후자는 53 W/g을 보여 후자가 6배 정도의 높은 난연성을 보여, 후자는 주로 전기절연재 나 방염재로, 전자는 보강재 혹은 방탄재로 사용하고 있다.<sup>20</sup>

PBO 1,2,3의 경우 900 °C 에서의 char 수득율(잔유량)이 57.4-61.9 %를 보였는데 이는 매우 높은 값을 의미하며, 고내열성 및 난연성을 추구하는 고분자에서는 이들 값을 높이는 게 매우 중요하다. Kevlar의 예 에서도 보였듯이, TGA 분석에서 얻을 수 있는 최대분해온도와 char 함량은 고분자재료의 내열성 및 난연성과 밀접한 관계가 있어 매우 중요한 인자이다. 연소시 형성된 char는 내부의 재료를 보호하고 안에서는 열분해에 의해서 형성된 휘발 물질들을 외부로의 이탈을 느리게 하며 외적으로는 산소와 열을 차단하는 방벽 역할을 함으로써 난연 특성을 향상시키는 것으로 알려져 있다.<sup>21</sup> PBO 3 과 PBO 6을 비교해 보면, 5% 무게손실온도, 최대분해온도 와 잔유량에서 모두 PBO 3의 값들이 PBO 6보다는 높은 값들을 보였다. PBO 4,5,6은 PBO 1,2,3과 달리 용해도 편에서 언급한 바와 같이 유연하고, 벌키한 6F 그룹이 주 사슬에 도입됨에 따라서 사슬상호간의 인력이 저하되고, 유연성 증가로 인하여 열안정성 및 잔유량이 저하된 것으로 생각된다.<sup>8,22</sup> PBO 3과 6외의 나머지 PBO 1, 2, 4 및 5 역시 상호간에 같은 경향성을 보였다.

Figure 8에 중합체들중 PHA 3을 선택해서 질소 분위기 와 공기 중에서 시험한 TGA 열 곡선들을 각각 보였다. 질소분위기 안에서 측정된 PHA 3의 경우 약 600 °C 까지는 거의 안전한 모습을 보이다가, 서서히 주 골격이 분해되는 것을 알 수 있었다. Air 상태에서 측정된 PHA 3의 열 곡선을 보면 약 580 °C 까지는 질소분위기 안에서 어느 정도 견디다, 그 이후 급격히 소멸되기 시작하여, 약 700 °C 에서는 거의 zero 상태에 접근한다. 이러한 상태는 과거의 연구에서도 유사한 결과를 얻었지만 공기 중의 산소가 초기 분해단계에서는 중합체의 열분해에 큰 영향을 미치지 않았지만, 600 °C 이후에서는 중합체의 열분해에 급격히 가담해 약 80% 정도 남아있는 중합체의 char 를 약 10분 만에 거의 0%로 산화시킴을 알 수 있었다. 이러한 시험 결과는 고온에서의 산소 존재가 재료의 산화에 어느 정도 치명적인 영향을 미치는지를 알 수 있었다.<sup>10</sup>

PHA의 최대분해 온도를 PBO값들과 비교하였다. Table 3에서 보인바와 같이 570-663 °C를 보여 568-656 °C를 보인 PBO 값들과 거의 동일한 값들과 함께 같은 경향성을 보여주었다. 900 °C 잔유량은 PHA 값들이 38-53.4 % 로 42.1-61.9 %의 PBO 값들보다 전체적으로 낮은 값들을 보이나, 첫 번째 분해 단계

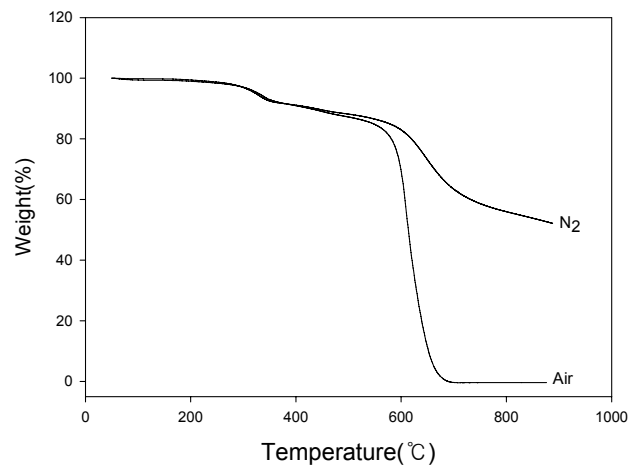


Figure 8. Effect of oxygen on the thermal decomposition of PHA 3.

에서 제거된 수분 함량을 첨가하면 PBO 값들과 거의 유사해진다. 기타 중합체들의 기계적 성질 및 난연성 등 여러 분야에 대해서 더 조사해야 되겠지만, 현재 주어진 결과들을 종합해보면 주 사슬에 imide 혹은 diimide 고리가 도입된 PHA 자체의 열안정성은 결코 PBO에 뒤지지 않는다는 것을 알 수 있었다.

#### IV. 결 론

본 연구에서는 imide-diacids 와 3,3'-dihydroxybenzidine 혹은 2,2-bis (3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane과 중합하여 imide 고리를 포함한 PHA들을 합성하고 이들의 특성을 조사하였다. 합성된 중합체들은 FT-IR 과 FT-NMR을 이용하여 확인하였으며, 중합체들의 고유점도는 0.49-1.13 dL/g 을 보였다. PHA 1을 제외한 PHA 2 와 3은 DMF, DMAc, NMP 등 극성 용매에 잘 용해되었으며, 6F 그룹이 포함된 PHA 4, 5, 및 6은 극성이 낮은 용매에 대해서도 좋은 용해도를 보였다. 반면에 PBO는 황산에 일부 용해되는 것 외에 어떠한 용매에도 용해되지 않았다. 중합 전구체들은 대략 230-370 °C 의 범위에서 PBO로 전환하였으며, FT-IR 과 FT-NMR을 통해 확인하였다. PBO의 5% 무게손실 온도에서도 PHA의 최대 분해온도에서와 같은 경향성을 확인 하였다. PBO 1, 2, 3 의 최대 분해온도는 650-656 °C 범위의 높은 값들을 보였고, 900 °C 에서의 char 수득율도 57.4-61.9 %로 비교적 높은 값을 보였다. 이러한 결과들로 볼 때 고분자 주 사슬에 imide 혹은 diimide고리의 도입은 PHA 혹은 PBO의 열 안정성을 높이는데 효과적임을 알 수 있었다.

#### 감사의 글

이 논문은 2009년도 조선대학교의 연구비의 지원을 받아 연구되었음.



## 참 고 문 헌

1. M. P. Stevens, "Polymer Chemistry an Introduction", 3rd Ed. p. 106, Oxford University Press Inc., New York, 1999.
2. J. M. Margolis, "Engineering Thermoplastics", ed. by J. M. Margolis, p. 315, Marcel Dekker Inc., New York, 1985.
3. G. W. Ehrenstein, "Polymeric Materials", p. 4. Hanser, Cincinnati, 2001.
4. C. E. Stroog, "Polyimides", *Prog. Polym. Sci.*, **16**, 561 (1991).
5. M. I. Bessonov, M. M. Koton, V. V. Kudryavtsev, and L. A. Laius, "Polimides", Consultants Bureau, New York, 1988.
6. S. H. Hsiao, G. S. Liou, Y. C. Kung, and Y. J. Lee, "Synthesis and Characterization of Electrochromic Poly(amide-imide)s Based on the Diimide-diacid from 4,4'-diamino-4"-methoxy-triphenylamine and Trimellitic anhydride", *Eur. Polym. J.*, **46**, 1355 (2010).
7. N. V. Sadavarate, C. V. Avadhani, P. V. Naik, and P. P. Wadgaonkar, "Regularly Alternating Poly(amideimide)s Containing Pendent Pentadecyl Chains: Synthesis and Characterization", *Eur. Polym. J.*, **46**, 1307 (2010).
8. S. H. Hsiao and Y. H. Huang, "A New Class of Aromatic Polybenzoxazoles Containing Ortho-phenylenedioxy Groups", *Eur. Polym. J.*, **40**, 1127 (2004).
9. S. L. C. Hsu and W. C. Chen, "A Novel Positive Photosensitive Polybenzoxazole Precursor for Microelectronic", *Polymer*, **43**, 6743 (2002).
10. H. Zhang, R. J. Farris, and P. R. Wesmoreland, Low Flammability and Thermal Decomposition Behavior of Poly (3,3'-dihydroxybiphenylisophthalamide) and Its Derivatives", *Macromolecules*, **36**, 3944 (2003).
11. J. H. Chang, M. J. Chen, and R. J. Farris, "Effect of Heat Treatment on the Thermal and Mechanical Properties of a Precursor Polymer: Polyhydroxyamide", *Polymer*, **39**, 5649 (1998).
12. S. H. Hsiao and C. P. Yang, "Preparation of Polyamide-Imide Via the Phosphorylation Reaction", *J. of Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **28**, 1149 (1990).
13. Y. Maruyama, Y. Oishi, M. Kakimoto, and Y. Imai, "Synthesis and Properties of Fluorine Containing Aromatic Polybenzoxazoles from Bis(o-aminophenols) and Aromatic D ArodChlorides by the Silylation Method", *Macromolecules*, **21**, 2305 (1988).
14. J. G. Hilborn, J. W. Labadie, and J. L. Hedrik, "Poly(aryl ether-benzoxazoles)", *Macromolecules*, **23**, 2854 (1990).
15. G. S. Liou and S. H. Hsiao, "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).
16. S. H. Hsiao and Y.J. Chen, "Synthesis and Properties of Hydroxy-Containing Ortho-Linked Poly(ether-imide)s", *High Perform. Polym.*, **12**, 515 (2000).
17. D. H. Baik, E. K. Kim, and M. K. Kim, "Preparation of New Heat-resistant Fiber Materials using Polymeric Precursors to Polybenzoxazoles(I)", *J. Korean Fiber Society*, **40**, 13 (2003).
18. D. S. Yoon, J. K. Choi, and B. W. Jo, "Syntheses and Characterization of PBO Precursors Containing Dimethylphenoxy and/or MPEG Pendent Groups", *Polymer(Korea)*, **29**, 493 (2005).
19. O. C. Jeon, J. K. Choi, and B. W. Jo, "Blends of Poly(ethylene 2,6-naphthalate) and a Liquid Crystalline Polyester having Ethoxy Group in the Side Chain", *J. Korean Ind. Eng.*, **13**, 229 (2002).
20. J. K. Choi, J. Zilberman, and R. J. Farris, "Flame Retarding Properties of Kevla and Nomex Fibers", *CUMIRP Report* (Univ. Mass.) Massachusetts, U.S.A., Part 1 (2006).
21. S. Wang, Y. Hu, Z. Li, Z. Wang, Y. Zhaung, Z. Chen, and W. Fan, "Flammability and Phase-transition Studies of Nylon 6/Montmorillonite Nanocomposites", *Colloid Polym. Sci.*, **281**, 951 (2003).
22. Y. Shao, Y. F. Li, X. Zhao, X. L. Wang, T. Ma, and F. C. Yang, "Synthesis and Properties of Fluorinated Polyimides from a New Unsymmetrical Diamine: 1,4-(2'-trifluoromethyl-4,4"-diaminodiphenoxy)benzene", *J. of Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **44**, 6836 (2006).