



## 주사슬에 Trifluoromethyl 그룹을 갖는 Poly(benzoxazole imide)의 제조 및 난연 특성

염진석\* · 최재곤† · 이창훈

\*한국 화학 연구원 연료전지소재연구그룹  
조선대학교 응용화학소재공학과

접수일(2012년 11월 17일), 수정일(2012년 11월 21일), 게재확정일(2012년 11월 26일)

### Preparation and Flame Retardancy of Poly(benzoxazole imide) Having Trifluoromethyl Group in the Main Chain

Jin-Seok Yeom\*, Jae-kon Choi<sup>†</sup>, and Chang-Hoon Lee

\*Fuelcell Material Research Group, Korea Research Institute of Chemical Technology,  
P.O.Box 107 Yuseong-gu, Daejeon 305-600, Korea

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

(Received November 17, 2012, Revised November 21, 2012, Accepted November 26, 2012)

**요약** : 2,2-Bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane 와 방향족 다이이미드-디카르복실산을 thionyl chloride, triethyl amine 및 NMP 하에서 직접 중축합하여 trifluoromethyl group을 포함하는 일련의 poly(hydroxy-*amide*)s(PHAs)를 제조 하였다. PHAs은 35 °C DMAc 용액에서 0.54-0.96 dL/g의 고유점도를 보였다. 모든 PHAs은 여러 종류의 유기용매에 쉽게 용해되었으나, PBOs은 황산에 부분적으로 용해되는 것을 제외하고, 전혀 용해되지 않았다. PHAs은 열적고리화 반응에 의해서 흡열과 함께 PBOs로 전환되었다. PHAs의 최대 중량손실온도는 559-567 °C의 영역을 보였고, poly(benzoxazole imide)s(PBOs)은 47-59%의 비교적 높은 char 수득율을 보였다. PBOs의 Pyrolysis Combustion Flow Calorimeter(PCFC) 결과에서 12-19 W/g의 HRR 과 2.7-3.6 kJ/g의 total HR을 보였다. PBO 1의 HRR은 PBO 3의 HRR (19 W/g)보다 37 % 낮은 12 W/g의 가장 낮은 값을 보였다.

**ABSTRACT** : A series of poly(hydroxyamide)s (PHAs) having trifluoromethyl group were prepared by direct polycondensation of aromatic diimide-dicarboxylic acids with 2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane by thionyl chloride and triethyl amine in *N*-methyl-2-pyrrolidinone (NMP). The PHAs exhibited inherent viscosity in the range of 0.54-0.96 dL/g at 35°C in DMAc solution. All PHAs were readily soluble in a variety of organic solvents, whereas the polybenzoxazoles (PBOs) were quite insoluble except partially soluble in sulfuric acid. PHAs were converted to PBOs by thermal cyclization reaction with heat of endotherm. The maximum weight loss temperature of the PHAs occurred in the range of 559-567 °C. The PBOs showed relatively high char yields in the range of 47-59%. Pyrolysis Combustion Flow Calorimeter (PCFC) results of the PBOs showed 12-19 W/g heat release rate (HRR), and 2.7-3.6 kJ/g total heat release (total HR). The HRR of PBO 1 showed the lowest value of 12 W/g, which was 37% lower than that of PBO 3 (19 W/g).

**Keywords** : Flame retardancy, PBOs, PHAs, HRR

## I. 서 론

고분자 재료는 최근 제품들의 고 효율화를 위해 초경량화와 더불어 초소형화가 요구되어지고 있는데 각광 받는 필수 재료중의 하나이다. 일반적으로 고분자 재료는 내열성 및 기계적 성질이 금속이나 무기 재료에 비해 떨어지기 때문에 저온 영역등에 사용하여 왔으나, 최근들어 분자 사슬내에 방향족 고리나 헤테로고리등을 도입하여 분자 구조가 개선되고

내열성, 난연성, 및 기계적 성질등이 크게 향상된 고성능 고분자재료가 개발되고 있다. 이러한 재료들이 최근에는 필름, 도료, 섬유등의 형태로 전기전자, 우주 항공, 자동차, 토목 건축 등 여러 산업분야에 응용되고 있으며, 현대 생활에 없어서는 안 되는 필수 재료로 인정받고 있다.<sup>1</sup> 이들 고성능 고분자재료 중 방향족 폴리이미드(PI)는 우수한 내열성, 산화안정성, 기계적 물성 및 내약품성, 치수안정성 등의 특성을 지니고 있기 때문에 항공우주산업 분야에서 전선이나 케이블의 피복 또는 절연막으로 사용되고 전기, 전선분야, 정밀기계 부품, 접착제, 복합재, 포장산업 분야 등에서 유리나 금속대체 신소재로 각

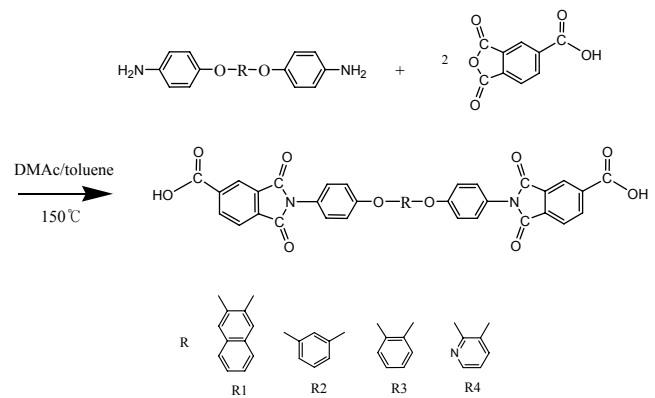
<sup>†</sup>Corresponding Author. E-mail: jaechoi@chosun.ac.kr

광받고 있으며, 최근에는 전자 산업용 소재로도 널리 이용되고, 가볍고 열적으로 우수한 특성으로 인해 유연성을 가지는 디스플레이 기판으로서의 적용을 위한 연구가 진행 중에 있다.<sup>2,7</sup> 그러나 최근에 각산업 분야에서는 좀 더 높은 수준의 물성개선을 요구 하고 있으며, PI 또한 예외는 아니다. PI가 우주에서 사용될 때 방사선에 대한 저항성이 있어야 하고, 높은 온도에서 사용 할 경우 열 및 기계적 성질이 더욱 더 향상되어야한다. PI의 이러한 물성 개선을 위한 방법으로 PI에 무기 필러를 첨가하는 방법이 있는데, PI와 무기 필러와의 상호 접착력은 별로 좋지 않는 것으로 알려져 있다.<sup>8</sup> 또 다른 방법으로는 고분자의 구조에 에테르와 같은 관능기를 도입하면 폴리머의 유연성을 증대시킬 수 있는 것처럼, PI의 구조 변화를 통해 폴리머의 물성을 향상시키는 것이다. Benzoxazole은 견고한 막대 형태의 분자로, 고분자사슬에 benzoxazole 단위를 갖는 polybenzoxazole (PBO)은 고강도 고탄성과 함께 우수한 열안정성, 높은 유리전이 온도와 내화학성을 가지며, 열분해 속도가 낮고, 화염저항성이 뛰어나 연소 때 연기 발생이 적은 소재로 알려져 있다. 그러나 이처럼 우수한 물성을 갖는 PI나 PBO지만 그들의 강직한 구조로 인하여 용융되지 않으며, 강산을 제외한 일반 유기 용매에는 용해되지 않음으로써 가공하는데 많은 어려움이 있다. 이러한 문제점들을 해결하기 위한 방법으로 주 사슬에 별기한 그룹이나, 비선형 단위체를 도입하거나 유연한 그룹을 도입하여 그들의 강직한 구조로 인한 낮은 용매 특성등을 향상시키기 위한 방법등이 사용되고 있다.<sup>9</sup> 본 연구에서는 새로운 poly(benzoxazole imide)를 합성하여 분광학적인 방법으로 그들의 합성을 확인하고, 그들의 용해도, 열적 성질 및 난연특성등을 조사하여 고성능 고분자로서의 가능성을 알아보고자 한다. 이를 위해서 화합물 구조에 나프탈렌등 비선형 단위체와 di-imide고리를 갖는 di-acide와 2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane을 축합 중합하여 일련의 poly(hydroxyamide imide), PHA와 poly(benzoxazole imide), PBO를 제조하여, 그들의 특성을 조사하고자 한다.

## II. 실험

### 1. 시 약

Catechol, resorcinol, 2,3-dihydroxypyridine, 2,3-dihydroxynaphthalene, *p*-fluoronitro- benzene, 5% palladium on activated carbon 과 hydrazinemonohydrate은 Aldrich사 제품으로 정제없이 그대로 사용하였고, trimellitic anhydride 과 2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane은 TCI사 제품을 정제없이 그대로 사용하였다. 그리고 *N,N*-dimethylformamide (DMF), *N*-methyl-2-pyrrolidone(NMP)와 *N,N*-dimethylacetamide (DMAc)는 건조된 MgSO<sub>4</sub>를 넣고 24시간 동안 교반시킨 후 감압 증류하여 사용하였으며, toluene은 sodium을 넣고 4시간 동안 교반



Scheme 1. Synthesis of bistrimellitimid.

시킨 후 증류하여 사용 하였다. 그리고 thionyl chloride는 triphenyl phosphite와 2시간 동안 환류 시킨 후 증류하여 사용하였다.

### 2. 단위체 합성

본 연구에서 사용된 디 아민계열의 화합물들은 Liou등<sup>10</sup>의 방법을 사용하여 합성 하였고, di-acid 계열의 화합물들은 Hsiao등<sup>11</sup>의 방법을 사용하여 합성하였다. 본 연구에서는 di-acid 계열의 화합물중 4,4'-(2,3-diphenoxynaphthalene)trimellitimid의 합성 방법을 설명 하고자한다. 이들 계열의 합성 경로는 Scheme 1 과 같다.

#### 2.1 4,4'-(2,3-diphenoxynaphthalene)trimellitimid의 합성

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

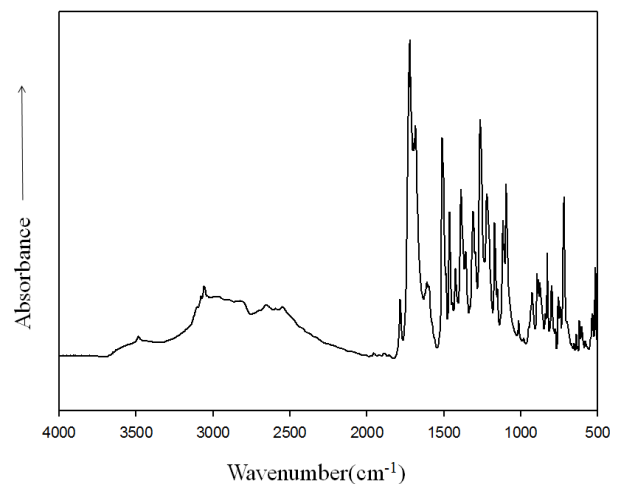


Figure 1. FT-IR spectrum of 4,4'-(2,3-diphenoxynaphthalene) trimellitimid (KBr).

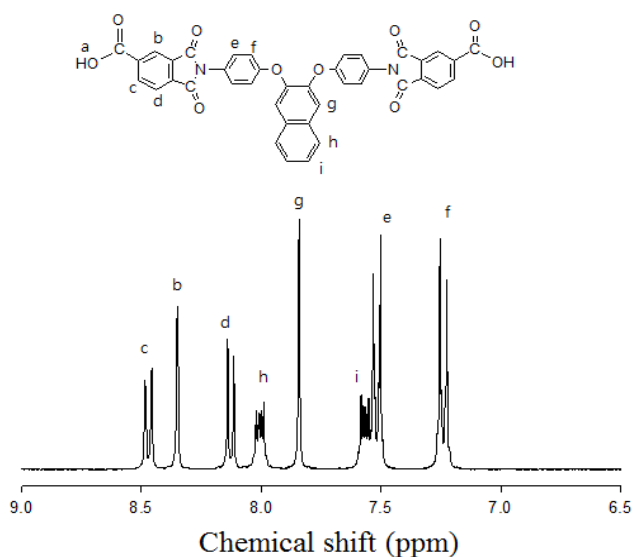
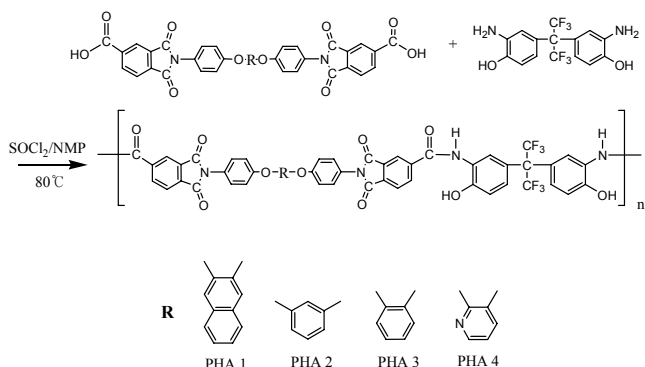


Figure 2.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of 4,4'-(2,3-diphenoxynaphthalene)trimellitimidate (DMSO- $d_6$ ).



Scheme 2. Synthesis of poly(o-hydroxyamide)s.

acid(trimellitic anhydride)를 용해시켰다. 이 반응물을 60 °C에서 1시간동안 교반시킨 후, toluene 5 ml를 넣고, 150 °C에서 5시간동안 환류 시켰다. 이후 140 °C에서 dean-stark trap을 이용하여 toluene을 제거 하였다. 반응물을 식히고, 냉장고에 하루 동안 방치한 다음, 석출된 반응물을 메탄올과 증류수로 수회 세척하고 오븐에 건조 시켰다. 재결정은 DMAc에 녹인 다음 메탄올에 침전시켜 얻었으며 수득률은 89%를 얻었고, 녹는점은 300 °C 이상임을 확인하였다. 합성한 화합물의 확인은 FT-IR과  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼으로 확인하였으며, 이들을 각각 Figure 1 과 2에 나타내었다.

### 3. 중합체 합성

본 연구에서 합성된 중합체들의 합성은 Behniafar 등<sup>12</sup>의 방법을 변형하여 사용하였다. 대표로 4,4'-(2,3-diphenoxynaphthalene)trimellitimidate 와 2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)-hex-

afluoropropane의 합성 방법을 설명하였으며, 중합체들의 합성 경로는 Scheme 2에 나타내었다.

50 ml 3구 반응기에 Ar 분위기 하에 정제된 thionyl chloride 0.17 ml (0.0029 mol) NMP 0.5 ml를 ice-water에서 10분 동안 교반한 다음, 실온에서 10분 더 교반시켰다. 4,4'-(2,3-diphenoxynaphthalene)trimellitimidate 0.38 g (0.0004 mol) 과 NMP 1 ml를 바이알에 녹여 반응기에 넣고 30분간 교반 시켰다. 반응기에 정제된 triethylamine 0.24 g (0.0024 mol)을 넣어 반응시킨 다음 2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane 0.15 g (0.0004 mol)과  $\text{CaCl}_2$  0.0444 g을 NMP 2 ml에 녹인 용액을 dropping funnel을 이용하여 떨어트린 뒤 80 °C에서 6시간 동안 교반 시켰다. 반응종결 후 생성물을 메탄올에 떨어트리 침전물을 얻었으며, 이 침전물을 메탄올과 증류수로 수회 세척하고 60 °C의 진공건조기에서 건조하여 최종 생성물을 얻었다. 이때 중합 전구체는 옅은 갈색을 띄며, 0.34 g으로 수득률은 97%이었다. 합성한 중합체의 확인은 FT-IR과  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼으로 확인하였으며, 이들을 각각 Figure 3 과 Figure 4에 나타내었다.

편의상 이하에서는 Scheme 2에서 R이 2,3-naphthalene 경우 PHA 1, resorcinol 경우 PHA 2, catechol인 경우 PHA 3 그리고 2,3 피리딘인 경우 PHA 4라 한다. 그리고 PHA1이 열적 고리화 반응 이후 전환된 PBO를 PBO 1이라 하며, 각각의 PHA 2 ~ 4의 경우도 전환된 PBO를 PBO 2 ~ 4라 한다.

### 4. 단위체 및 중합체들의 특성조사

본 연구에서 합성된 단위체 및 중합 전구체들의 합성 확인은 Shimadzu사 (Shidmazu 8601PC)의 FT-IR과 JEOL사 (JEOL JNM-LA300)의  $^1\text{H-NMR}$ 을 사용하여 확인하였다. 중합 전구체들에 대한 고유점도는 Ubbelohde 점도계를 사용하여 35 °C의 항온조에서 측정하였고, 용액의 농도는 DMAc 용액으로 0.5 g/dL로 하였다. 중합체들의 용해도 조사는 0.1 ml의 용매에 0.01 g의 중합체를 녹여서 그 특성들을 조사하였다. 중합 전구체들의 열적 고리화 반응에 따른 중량감소, 최대 분해온도 및 char의 생성량을 조사하기 위해 TA사의 TGA (TGA 2050) 를 사용하였고 질소 및 공기 분위기하에서 가열 속도는 10 °C/min으로 50~900 °C까지 조사 하였다. 각 중합체들의 열적 고리화 반응으로 인해 나타나는 열 곡선들을 관찰하기 위하여 TA사의 DSC (DSC 2010) 를 이용하여 질소 분위기하에서 가열 속도는 10 °C/min 으로 하여 50~400 °C 까지 실험을 하였고, 이에 따른 열적 고리화 반응의 구조 확인은 FT-IR (Shimadzu 8601PC) 을 이용하여 확인하였다. 중합체들의 난연특성은 Lyon 과 Walters에 의해서 개발된 Pyrolysis Combustion Flow Calorimeter (PCFC)를 이용하였다. 알루미늄 팬에 담긴 약 3 mg의 시료를 pyrolyzer에 장착 시킨뒤 질소 분위기 하에서 1 °C/s의 속도로 100°C에서 부터 900°C까지 가열하여 열분해 시키

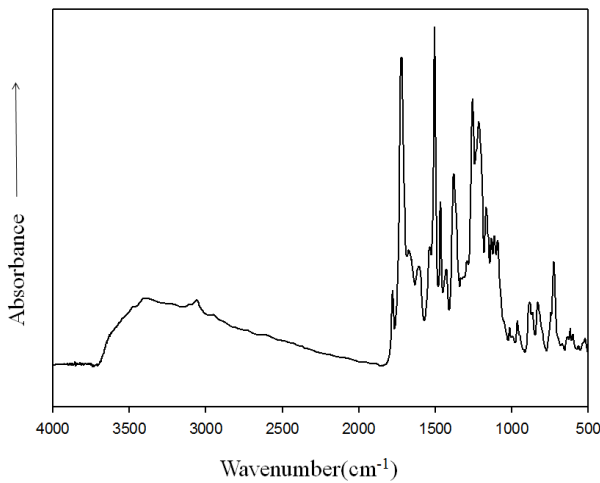


Figure 3. FT-IR Spectrum of PHA 1 (KBr).

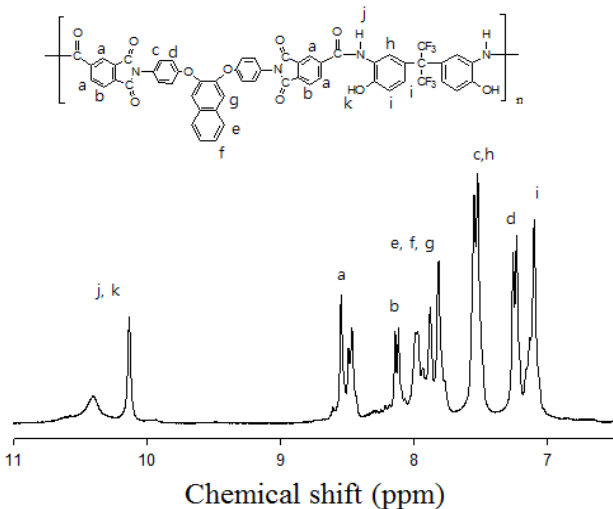


Figure 4. <sup>1</sup>H-NMR Spectrum of PHA 1 (DMSO-d<sub>6</sub>).

고, 질소와 산소 혼합가스가 존재하는 900°C의 연소기에 보내져 완전 연소 시킨다. 연소기에서 소모된 산소의 양이 O<sub>2</sub> 분석기에 의해서 측정되고 이를 근거해서 열방출속도(heat release rate, HRR)와 총열방출(total heat release, THR)이 측정되었다.<sup>13,14</sup>

### III. 결과 및 고찰

#### 1. 단위체 및 중합체의 일반적인 성질

본 연구에서 합성된 단위체 및 중합체의 합성 확인을 위해 FT-IR 및 FT-NMR을 이용하여 확인하였다. 먼저 Figure 1에 단위체 4,4'-(2,3-diphenoxynaphthalene)trimellitimide의 FT-IR을 보였는데, 3400~2200 cm<sup>-1</sup>(carboxylic-OH), 1780~1720 cm<sup>-1</sup>

Table 1. Inherent Viscosity and Film Quality of PHAs

PHAs	$\eta_{inh}^a$	Film Quality
PHA 1	0.81	brown, Brittle
PHA 2	0.96	brown, Brittle
PHA 3	0.54	brown, Brittle
PHA 4	0.72	brown, Brittle

<sup>a</sup> Inherent viscosity was measured at a concentration of 0.1g/dL in DMAc at 35 °C.

(imide C=O), 1690 cm<sup>-1</sup>(carboxylic C=O), 1608 cm<sup>-1</sup>(aromatic C=C), 1310~1220 cm<sup>-1</sup>(C-O-C, stretching), 720 cm<sup>-1</sup>(imide ring deformation)을 확인함으로써 단위체가 합성되었음을 확인하였다. Figure 2에 단위체의 FT-NMR을 보였다. Trimellitoyl 단위의 프로톤의 chemical shift는 8.1-8.5 ppm, 1,4-phenylene 단위의 프로톤의 chemical shift는 7.16-7.52 ppm, 나프탈렌 단위의 프로톤의 chemical shift는 7.6-7.9 ppm에서 확인 할 수 있었다.

Figure 3과 4에 PHA 1의 FT-IR 및 FT-NMR을 보였다. 먼저 FT-IR의 경우 중합 전구체의 특성 밴드인 2500~3600 cm<sup>-1</sup> (-OH, -NH), 1720~1780 cm<sup>-1</sup> (imide C=O), 1650 cm<sup>-1</sup> (amide C=O), 1608 cm<sup>-1</sup> (aromatic C=C), 1133, 1168 cm<sup>-1</sup> (CF<sub>3</sub>), 725 cm<sup>-1</sup> (imide ring deformation)를 확인함으로써 중합체의 합성을 확인하였다. FT-NMR의 경우 -OH, -NH의 프로톤 chemical shift는 10.6-10.1 ppm에서 trimellitoyl unit의 프로톤 chemical shift는 8.6-8.0 ppm, naphthylene 단위의 프로톤의 chemical shift는 8.0-7.7 ppm, 1,4-phenylene 단위의 프로톤의 chemical shift는 7.6-7.1 ppm, hexafluoroisopropylidene 단위의 프로톤의 chemical shift는 7.7-7.0 ppm에서 확인함으로써 중합체의 합성을 확인하였다.

Table 1에 합성된 중합 전구체들의 고유점도 및 필름상태에 대하여 나타내었다. 합성된 중합체들의 고유점도는 0.54~0.96 dL/g의 범위를 보였으며, 옅은 갈색을 띠었다. 중합체들은 Table 1에 나타난 바와 같이 brittle 하여 필름을 형성하지 못하여 그들의 특성을 조사하지 못하였다. 아마도 중합체 구조의 강직성 때문으로 생각된다. Table 2에 합성된 PHA 및 PBO들의 각 용매들에 대한 용해도 특성을 나타내었다. 중합체들 중 먼저 중합 전구체의 용매특성을 살펴보면, PHA 1의 경우 DMF, DMAc 같은 aprotic 용매뿐만 아니라 TFA와 피리딘에 모두 실온에서 잘 용해되었다. 일반적으로 중합체구조가 너무 강직할 경우 DMF 나 DMAc 같은 aprotic 용매에도 용해되지 않으며 가열 하거나 LiCl 같은 염을 첨가하여야 용해되는 용매 특성을 보이는데,<sup>15</sup> 본 중합체는 주 사슬에 강직한 imide 고리가 2단위나 도입되어 있는 강직한 전 방향족 구조를 보임에도 좋은 용매특성을 보이는 것은 주 사슬에 ether 연결기와 함께, 나프탈렌같은 비선형 단위체 그리고 극성이며 별 키한 CF<sub>3</sub> 그룹을 도입하였기 때문으로 생각된다. 주 사슬에

Table 2. Solubility of the PHAs and PBOs

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

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

비선형 단위체를 도입하거나 벌키한 그룹이 도입되면 free volume을 얻음으로써 사슬들의 패킹 효율을 감소시키든지 아니면 고분자 사슬들 간의 상호인력을 약화시켜 용해도를 향상시킨 것으로 알려져 있다.<sup>16</sup> 반면에 열처리에 의해서 PBO로 전환된 중합체들은 진한 황산에만 부분적으로 분해되면서 일부만 용해 될 뿐, 다른 용매에는 전혀 용해되지 않아 대조를 이루었다. 일반적으로 고리화된 PI 나 PBO는 그 구조적인 특성상 일반 유기용매에는 거의 용해되지 않는 것으로 보고 되어있다.<sup>17</sup> 그러나 본 연구에서는 앞에서 언급 한바와 같이 극성인 ether 연결기 와 비선형 단위체 및 trifluoromethyl 그룹들의 도입으로 인하여 좀 더 좋은 용해도를 보일 것으로 기대 하였으나, 일반 PBO 와 같은 용해도 특성을 보였다. 이러한 PBO처럼 용해도가 너무 낮아 가공성이 거의 없는 경우 PHA 상태에서 그대로 사용되거나 가공한 이후 PBO로 전환시켜 사용된다.

2. 중합체의 열적성질

Figure 5 와 6에 각 중합체들의 DSC 1차 가열 곡선과 2차 가열 곡선을 보였다. DSC 열곡선들(Figure 5)에 의하면 각 중합체들은 약 268-299 °C 영역에서 뚜렷한 흡열 피크들을 보여 주었다. 이들 흡열 피크들은 마치 고상에서 액상으로의 전이 되는 용융 흡열되는 상전이 피크처럼 보이지만 이들 고분자들은 무정형 고분자로서, 전구체(PHA)상태에서 친핵 고리화 반응에 의해서 PBO로 전환되면서 생겨나는 흡열 곡선들이다.<sup>18</sup> PHA 2의 경우 268 °C로서 약 293-299 °C 범위를 보인 PHA 1,3,4보다 훨씬 낮은 온도를 보였는데, PHA 2의 경우는 치환기의 연결고리가 1,3 위치이며, 290 °C 부근의 온도를 보인 PHA

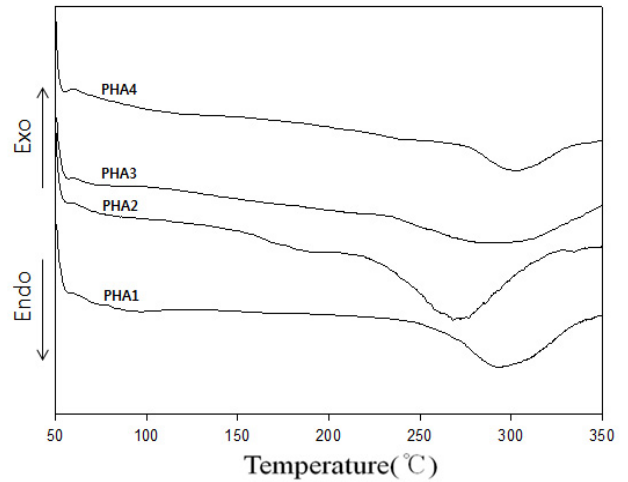


Figure 5. DSC thermograms of PHA 1-4.

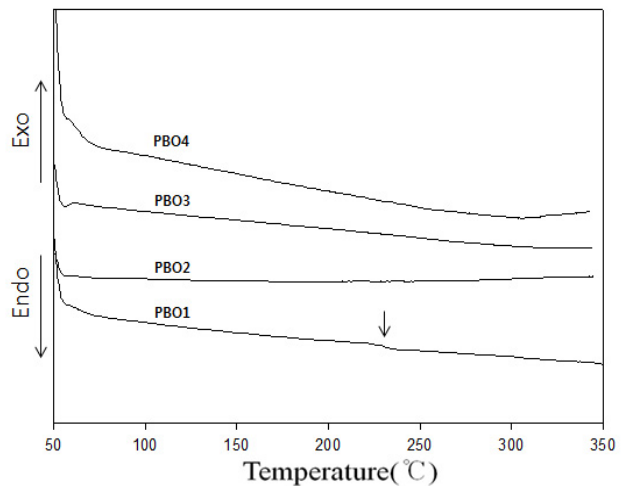


Figure 6. DSC thermograms of PBO 1-4.

1,3,4의 경우는 모든 치환기의 연결 고리가 1,2 혹은 2,3 위치로서 이들의 상관관계에 대해서 좀 더 연구가 필요하다고 생각된다. 실제로 고리화 반응온도에 대한 체계적인 연구 결과는 보고되어 있지 않지만, 일부 연구에 의하면 중합체의 사슬에 알킬기를 도입하여 그들이 길고 벌키 할수록 고리화 반응 온도가 낮아지는 경향을 보임을 보고 한 예는 있다.<sup>9,19</sup> DSC 2차 가열 곡선(Figure 6)에서는 1차 가열 곡선에서 보여 주었던 흡열피크들이 모두 사라진 것으로 보아서 PBO로 전환 된 것으로 생각되나 FT-IR 등을 이용한 재확인 이 필요하다. PBO 6, 7, 8의 2차 가열 곡선에서는 보이지 않았던 T<sub>g</sub>가 PBO 5의 경우 227 °C에서 뚜렷한 T<sub>g</sub>를 보였는데, 이는 주사슬에 연결되어 있는 2,3-나프탈렌단위가 중합체 사슬 축으로부터 벌키하게 수직으로 내밀어져 있어 사슬의 비선형성과 회전 반경을 증가시킴으로 인하여 높은 T<sub>g</sub>를 보인 것으로 생각된다.



Figure 7에 TGA 1차 가열 곡선들을 보였다. 일반적으로 이들 열 곡선에서는 초기에 열적 고리화 반응에 의한 물손실 단계와 후반에 주 사슬 분해단계를 보인다. PHA 1의 경우 약 5% 정도에서 1단계 무게 손실을 비교적 뚜렷하게 보이는데, 사실 이 중합체의 물의 이론량은 3.6%이나 미처 제거되지 못하고 중합체에 포함된 일부 중합 용매와 함께 감량되어 약 5%를 보인 것으로 추측된다. 중합체들의 2단계 분해는 대략 400-550 °C 범위에서 일어났으며, 최대 중량 손실 온도는 559-567 °C의 범위(Table 3)를 보였다. 중합체 중 2,3-나프탈렌 단위를 갖는 PHA 2가 가장 높은 값을 보였는데 이는 나프탈렌 고리의 견고성에 의해 높은 열안정성을 보이는 것으로 생각되며, 900 °C 에서의 가장 높은 char 수득율도(잔유량) 이와 관련된 것으로 생각된다. 반면에 카테콜 단위를 갖는 PHA 3이 가장 낮은 최대 중량손실 온도와 잔유량을 보였는데, 이는 Dine-Hart등<sup>20</sup>이 전 방향족 폴리아미드 연구에서, ortho 치환된 폴리아미드의 경우 para 혹은 meta 치환된 중합체보다 낮은 용융 온도를 가지며 열적으로 매우 불안정한 결과를 얻었음을 보고한 바와 같이 PHA 3 또한 ortho 치환된 중합체로 가장 낮은 열안정성을 보인 것으로 추측된다. 반면에 PHA 3과 같이 ortho 치환된 PHA 4는 PHA 3보다 높은 최대 중량손실 온도, 잔유량, 및 10% 무게 손실온도를 보였는데, 이는 열안정성 및 난연성을 부여 할 수 있는 헤테로고리 즉 피리딘 고리가 사슬에 포함되어 있기 때문으로 생각된다.

PHA의 열적 고리화 반응에 의한 PBO로의 전환을 확인하기 위해서 PHA 1을 택하여 실험하였다. 열처리 온도 조건은 150, 250, 300 °C 에서 각각 30분간 TGA 상에서 열처리한 후 TGA 및 FT-IR을 통해서 그 결과를 확인하였다. Figure 8 과 9 에 각각 열처리 전, 후의 PHA 1의 TGA 열 곡선들과 그에 상응하는 FT-IR 스펙트라를 보였다. 열처리 온도가 150, 250,

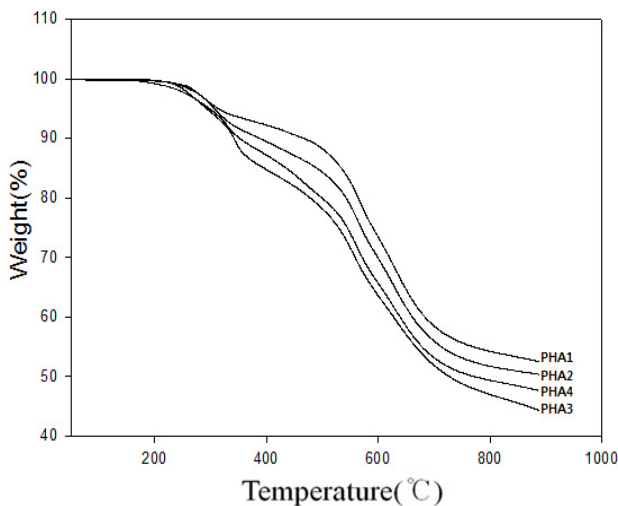
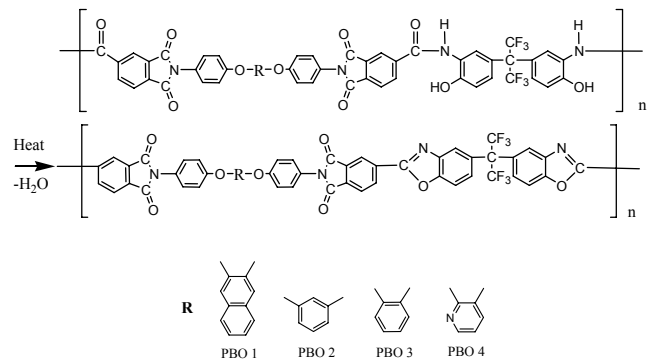


Figure 7. TGA thermograms of PHA 1-4 at a heating rate of 10 °C/min. (in N<sub>2</sub>)



Scheme 3. Synthesis of polybenzoxazoles.

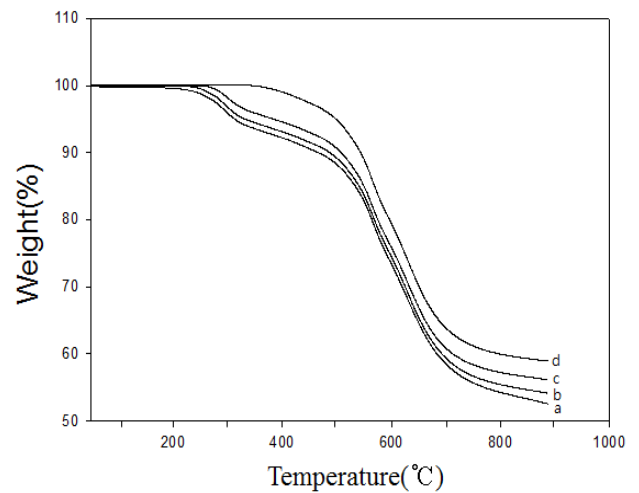


Figure 8. TGA thermograms of PHA 1 as a function of annealing temperature; (a) not annealed, (b) annealed at 150°C for 30min, (c) annealed at 250°C for 30min, (d) annealed at 300°C for 30min.

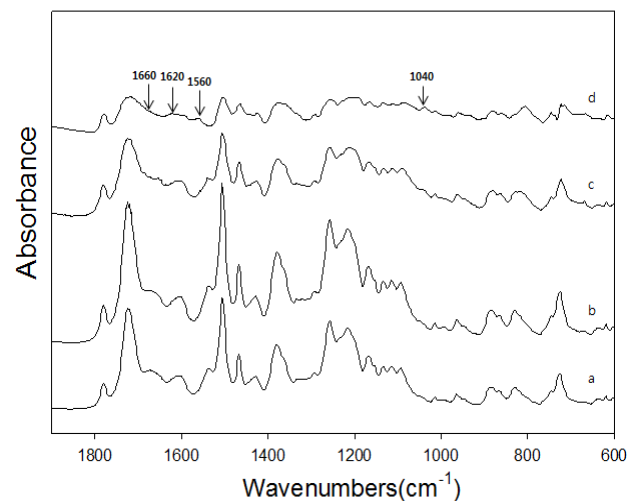


Figure 9. FT-IR spectra of PHA 1 as a function of annealing temperature; (a) not annealed, (b) annealed at 150°C for 30 min, (c) annealed at 250°C for 30min, (d) annealed at 300°C for 30 min.

300 °C로 상승과 더불어 TGA 열곡선 상에서 350 °C를 기준으로 하여 비교하면 각각 약 5.5, 4.1 및 0.1% 정도로 중량손실이 감소하고, 900 °C에서의 잔유량은 각각 54, 56 및 59%로 증가함을 보였다. 각 온도에서의 IR 스펙트라를 보면 PHA 구조에 존재하는 amide C=O stretching 에 해당하는 1660 cm<sup>-1</sup> 의 뚜렷한 피크가(열처리 전, a) 열처리 온도가 증가 할수록 작아지다가 300 °C 에서는 완전히 없어지는 것을 볼 수 있으며, 반면에 열처리 전 IR 스펙트라 에서는 보이지 않았던 benzoxazol 고리의 특성 피크들인 1620, 1560, 1040 cm<sup>-1</sup> 에서의 피크들이 열처리 온도가 증가함에 따라 명확하게 나타남을 확인하였다. 위의 TGA 열곡선과 IR 스펙트라를 종합해보면 열처리 온도 150 °C 와 250 °C 에서는 PHA 일부만 고리화 반응이 일어나고, 열처리온도 300 °C에서는 PHA 가 PBO로의 고리화 반응이 거의 완료된 것으로 판단된다. PHA의 열적 고리화 반응에 대한 경로는 Scheme 3에 보였다.

PBO들의 TGA 데이터는 DSC 및 TGA 1차 가열 곡선 및 위의 결과들을 참고하여, 시료들을 300 °C에서 30분간 열처리 한 후 TGA 가열곡선에서 얻었다(Figure 10). PBO들의 최대 중량 손실온도는 559-567 °C 영역으로 PHA와 거의 같은 온도 영역을 보였다. PBO로 전환했을 때 char 수득율은 47-59% 범위를 보였고, 또한 PHA 보다 증가함을 보였는데, 이는 열적 고리화 반응과정에서 발생한 물이나 증합체에 존재한 용매등이 제거됨에 따라 잔유량이 증가되었기 때문으로 생각된다. 본 연구에서 얻어진 PBO의 잔유량은 다른 내열성 고분자들과 비교하였을 때 비교적 높은 값을 보임을 알 수 있다.<sup>17</sup> 앞에서 언급된 최대 중량 손실온도 와 잔유량은 고분자 재료의 난연성 및 내열성을 예측하는데 중요한 인자이다. 특히 char는 재료 외부로부터의 산소와 열을 차단하는 장벽 역할을 하고 재료 내부에서 형성되는 가연성 가스들을 외부로의 유출을 차단하거나 유출 속도를 느리게 함으로써 재료의 내열 및 난연 특성을 향상시킨다.<sup>21</sup> 따라서 연구자들은 char의 생성 메커니즘 과 구조 그리고 생성량등에 관심이 많고, 또한 헥테로고리

를 주 사슬에 도입하거나 여러 종류의 난연제들을 첨가하여 고분자 재료의 내열성 및 난연성을 높이고자 많은 연구를 시도 하고 있다.<sup>22,23</sup>

Table 4. Flammability of the Polymers

Polymers	HRR (W/g)	Total HR (KJ/g)
PBO1	12	2.7
PBO2	14	2.7
PBO3	19	3.6
PBO4	15	2.9
PE <sup>a</sup>	1676	42.0
PEEKa	155	12.4
PI <sup>a</sup>	29	6.6
PTFE <sup>a</sup>	35	3.7

<sup>a</sup> The values of adopted from literature<sup>13</sup>

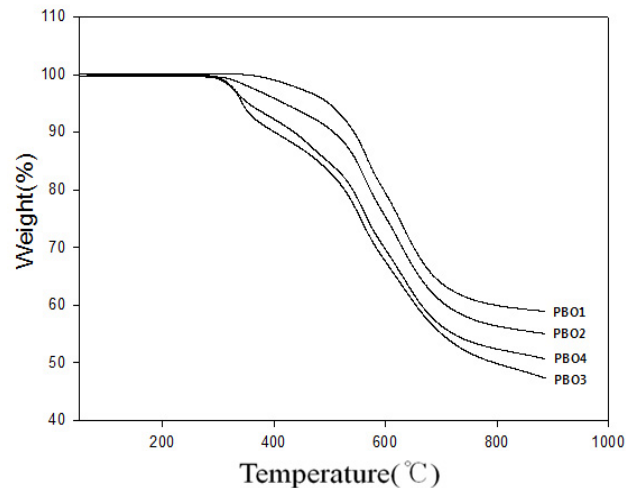


Figure 10. TGA thermograms of PBO 1-4 at a heating rate of 10 °C/min. (in N<sub>2</sub>).

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>10%</sub> <sup>b</sup> (°C)	T <sub>d,max</sub> (°C)	Residue at 900 °C (%)	code	T <sub>g</sub> <sup>d</sup> (°C)	T <sub>10%</sub> <sup>b</sup> (°C)	T <sub>d,max</sub> (°C)	Residue at 900 °C (%)
PHA 1	293	111	468	567	53	PBO 1	227	544	567	59
PHA 2	268	160	391	562	50	PBO 2	-	396	563	55
PHA 3	299	100	342	559	44	PBO 3	-	406	559	47
PHA 4	296	21	352	561	48	PBO 4	-	436	560	51

<sup>a</sup> Endothermic peak temperature of DSC thermograms. <sup>b</sup> 10% weight loss temperature in TGA thermograms.

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

<sup>d</sup> Temperature at the middle point of baseline shift on the second DSC heating trace.

### 3. 중합체들의 난연특성

중합체들의 난연특성은 Lyon 과 Walters에 의해서 개발된 PCFC로 측정 하였다. PCFC는 소량 합성된 시료들을 시험하는데 아주 적합한 난연 특성 시험 기자재로서 수 mg 단위의 샘플로 측정 가능하며, 여기에서 얻은 HRR (W/g) 값들은 측정된 산소 소모량으로부터 계산되었으며, 고분자 재료의 난연성을 평가하는데 중요한 인자인 총열방출 (total heat release, total HR, KJ/g)은 HRR 대 시간을 직접 적분하여 얻은 단위 질량당 연소가스들의 전체 연소열을 의미 한다.<sup>13</sup> Table 4에 PBOs의 열방출속도(HRR)를 보였는데 PBO 1의 경우 12 W/g을 보였고, PBO 2는 14 W/g을, PBO 3 과 4는 19 W/g 과 15 W/g을 각각 보였다. 이들 데이터에 의하면 중합체들 중 PBO 1이 가장 높은 난연 특성을, PBO 3이 가장 낮은 난연 특성을 보였는데, 두 중합체들을 비교하면 PBO 1이 약 37 % 정도 낮은 값을 보였다. 난연 특성은 중합체들의 열적 특성에서 조사된 최대 중량손실온도와 char 수득율과 매우 밀접한 결과를 갖는 것으로 알려져 있다.<sup>24</sup> 이들 난연 특성 결과들은 앞에서 언급하였던 중합체들의 열적성질 조사에서 얻었던 결과들과 매우 유사하다. PBO 1이 가장 높은 난연특성을 보인 것은 나프탈렌 고리의 견고성과 높은 char 수득율 때문으로 생각되며, PBO 4의 경우 같은 ortho 치환된 중합체인 PBO 3보다 높은 난연 특성을 보인 것은 피리딘 고리 때문으로 생각된다. 실 예로 Lyon등에 의하면 polystyrene의 경우 HRR이 927 W/g 인 반면에, 같은 주 사슬에 피리딘 치환기를 갖는 poly(4-vinyl pyridine)은 HRR이 568 W/g 으로 후자가 더 높은 난연 특성을 보였다. 또한 PBO 2가 PBO 3 보다 더 높은 난연 특성을 보인 것은 앞에서 언급했던 바와 같이 meta 치환으로 열적으로 더 안정한 사슬 구조를 가졌기 때문으로 생각된다. 예를 들어 poly(*m*-phenylene isophthalamide), (Nomex) 와 poly(*p*-phenylene terephthalamide), (Kevla) 의 난연 특성조사에서 Kevla(302 W/g)의 HRR값이 Nomex의 HRR값 (53 W/g) 보다 약 6배 정도 큰 값을 보여, meta 치환된 방향족 폴리아미드의 난연 특성에 대한 우수성을 보였다. 이 외에도 char 수득율 및 최대 중량 손 실 온도도 후자가 전자보다 높은 것으로 알려져 있다.<sup>13</sup> Table 4에 본 연구의 중합체들과의 난연 특성을 비교하기 위해서 기존 상업화된 재료들의 난연 특성 값들을 비교해 보였다. 이들 중 난연 특성이 비교적 좋은 polyetheretherketone (PEEK) 나 PI의 HRR 값들이 각각 155 혹은 29 W/g로 본 연구의 PBO들 보다 훨씬 더 높은 값들을 보였다. 이처럼 전반적으로 본 연구의 중합체들이 좋은 난연 특성을 보인 것은 중합체들의 사슬에 존재하는 CF<sub>3</sub>그룹의 영향으로 생각된다. Table 4에 인용된 PE의 경우 HRR이 1676 W/g 인 반면에 같은 주 사슬의 수소가 모두 fluorine 원자로 치환된 PTFE 의 경우 35 W/g 을 보인 것은 fluorine 원자가 중합체의 난연성을 향상 시키는데 중요한 역할을 함을 알 수 있다. 이로써 본 연구에서 제조된 모든 중합체들이 높은

용해도, 내열성과 난연성을 갖는 고성능 고분자로서의 잠재성을 갖춘 것으로 판단된다.

### IV. 결 론

에테르 연결기와 diimide 고리 및 2,3-나프탈렌등 비선형 단위체를 갖는 여러 종류의 diacid와 CF<sub>3</sub> 그룹을 갖는 2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane를 직접 중합법에 의해서 일련의 중합체를 합성하였다. 그들의 합성을 확인하고, 중합체들의 용해도, 열적 성질 및 난연특성을 조사한 결과는 다음과 같다.

모든 중합체들은 FT-IR 및 FT-NMR등을 통해 합성을 확인하였다. 합성된 중합체들의 고유점도는 0.54-0.96 dL/g의 범위를 보였다. 중합체들의 용해도 조사에서는 DMF, DMAc 등과 같은 aprotic 용매뿐만 아니라, 피리딘, TFA등의 용매에도 잘 용해되어 우수한 용해도 특성을 보였다. 그러나 PBOs은 황산에 일부 용해되는 것을 제외하고 어떤 용매에도 용해되지 않았다. 중합체들의 최대중량 손실온도는 559-567 °C의 범위를 보였고, PBO 의 경우 47-59 %의 비교적 높은 잔유량을 보였다. 중합체들의 난연 특성 조사에서는 12-19 W/g의 매우 낮은 HRR 값들을 보여 중합체들의 난연 특성이 매우 우수함을 보였다.

### 참 고 문 헌

1. H. Domininghaus, "Plastics for Engineers", p. 543, Hanser, New York, 1993.
2. M. I. Bessonov, M. M. Koton, V. V. Kudryavtsev, and L. A. Lais, "Polyimides", p. 271, Consultants bureau, New York, 1988.
3. S. Zhang, Y. Li, D. Yin, X. Wang, X. Zhao, Y. Shao, and S. Yang, "Study on Synthesis and Characterization of Novel Polyimides Derived from 2,6-Bis(3-amino-benzoyl)pyridine", *Eur. Polym. J.*, **46**, 1307 (2010).
4. H. S. Li, J. G. Liu, L. Fan, and S. Y. Yang, "Polyimides and Other High Temperature Polymers", ed. by K. L. Mittal, p. 3, VSP, Leiden, Vol 4, 2007.
5. C. K. Ku, C. H. Ho, T. S. Chen, and Y. D. Lee, "Polyimides and Other High Temperature Polymers", ed. by K. L. Mittal, p. 21, VSP, Leiden, Vol 4, 2007.
6. M. S. Butt, Z. Akhtar, M. Zafar-uz-Zaman, and A. Munir, "Synthesis and Characterization of Some Novel Aromatic polyimides", *Eur. Polym. J.*, **41**, 1638 (2005).
7. S. Mehdipour-Ataei, "Novel Thermally Stable Poly(sulfone ether ester imide)s", *Eur. Polym. J.*, **41**, 91 (2005).
8. S. Y. Wu, S. M. Yuen, C. C. M. Ma, and Y. L. Hung, "Synthesis and properties of Aromatic Polyimide, Poly(benzoxazole imide), and Poly(benzoxazole amide imide)", *J. Appl. Polym. Sci.*, **113**, 2301 (2009).



9. B. Y. Ryu, D. S. Yoon, S. K. Choi, J. K. Choi, and B. W. Jo, "Polybenzoxazole Precursors with Dimethylphenoxy/Alkoxy Pendent Groups for Flame Retarding Applications", *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **12**, 700 (2001).
10. G. S. Liou, M. Maruyama, M. A. Kakimoto, and Y. Imai, "Preparation and Aromatic Polyamides from 2,2'-Bis(p-aminophenoxy)-1,1'-Binaphthyl and Aromatic Dicarboxylic Acids", *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **31**, 2499 (1993).
11. S. H. Hsiao and C. P. Yang, "Preparation of Polyamide-Imides Via the Phosphorylation Reaction. II. Synthesis of Wholly Aromatic Polyamide-Imides from N-[p-(or m)-Carboxyphenyl] trimellitimides and Various Aromatic Diamines", *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **28**, 1149 (1990).
12. H. Behniafar and A. banihashemi, "Synthesis and Characterization of New Aromatic Poly(amide-imide)s Based on 4-aryl-2,6-bis(4-trimellitimidophenyl)-pyridines", *Polym. Int.* **53**, 2020 (2004).
13. R. N. Walters, and R. E. Lyon, "Molar Group Contributions to Polymer Flammability" *J. Appl. Polym. Sci.*, **87**, 548 (2003).
14. R. E. Lyon and R. N. Walters, "Pyrolysis Combustion Flow Calorimetry", *J. Anal. Appl. Pyrolysis.*, **71**, 27 (2004).
15. 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).
16. S. H. Hsiao and Y. H. Huang, "A New Class of Aromatic Polybenzoxazoles Containing Ortho-Phenylenedioxy Groups", *Eur. Polym. J.*, **40**, 1127 (2004).
17. H. Zhang, R. J. Farris, and P. R. Westmoreland, "Low Flammability and Thermal Decomposition Behavior of Poly(3,3'-dihydroxybiphenylisophthalamide) and Its Derivatives", *Macromolecules*, **36**, 3944 (2003).
18. 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).
19. 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).
20. M. P. Stevens, "Polymer Chemistry an Introduction", 3rd Ed. P. 375, Oxford University Press Inc., New York, 1999.
21. S. Wang, Y. Hu, Z. Li, Z. Whang, Y. Zhuang, Z. Chen, and W. Fan, "Flammability and Phase-transition Studies of Nylon 6/Montmorillonite Nanocomposites", *Colloid Polym. Sci.*, **281**, 951 (2003).
22. 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).
23. H. J. Kim, J. K. Choi, B. W. Jo, J. H. Chang, and R. J. Farris, "Flame Retarding Properties of phosphorus Containing Poly(amic acid)", *Korea Polym. J.*, **6**, 84 (1998).
24. 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).