

Oligo(oxy ethylene) pendant를 갖는 PBO 전구체의 합성 및 특성

이응재¹, 윤두수¹, 방문수², 최재곤^{3*}

¹조선이공대학교 생명환경화학공과, ²공주대학교 신소재공학부, ³조선대학교 응용화학소재공학과

Synthesis and Properties of Polybenzoxazole Precursors having Oligo(oxy ethylene) pendant

Eung-Jae Lee¹, Doo-Soo Yoon¹, Moon-Soo Bang² and Jae-Kon Choi^{3*}

¹Dept. of Bioenvironmental & Chemical Engineering, Chosun College University of Science &
Technology

²Division of Advanced Materials Science & Engineering, Kongju National University

³Dept. of Polymer Science & Engineering, Chosun University

요약 주사슬에 oligo(oxy ethylene) 펜던트를 갖는 poly(o-hydroxyamides)(PHAs) 공중합체를 저온에서 용액 중축합 반응에 의해서 합성하였다. 이들 공중합 전구체들의 특성은 ¹H-NMR, FT-IR, DSC, TGA, UTM 그리고 LOI 등을 이용하여 조사하였다. 35℃의 DMAc 또는 DMAc/LiCl 용액하에서 측정된 PHAs의 고유점성도는 0.74~1.42 dL/g의 범위를 보였다. 전구체들의 용해도는 oligo(oxy ethylene) 단위의 증가와 함께 증가하였으나, polybenzoxazoles(PBOs)는 다양한 용매에도 거의 용해되지 않았다. 공중합 전구체들의 분해온도는 질소분위기하에서 408~664℃의 범위를 보였고, 900℃에서 char 수득률은 13~59%의 값을 보였다. 공중합 전구체들의 기계적 성질과 난연특성은 oligo(oxy ethylene) 단위가 증가함에 따라 감소하였다.

Abstract Poly(o-hydroxyamides)(PHAs) copolymers having oligo(oxy ethylene) pendant in the main chain were synthesized by solution polycondensation reaction at low temperature. Copolymer precursors were studied by fourier transform infrared(FT-IR), differential scanning calorimeter(DSC), thermogravimetric analyzer(TGA), universal testing machine(UTM) and limited oxygen index(LOI). The inherent viscosities of the PHAs measured at 35℃ in DMAc or DMAc/LiCl solution were in the range of 0.74~1.42 dL/g. Solubility of the precursors with higher oligo(oxy ethylene) unit was increased, but the PBOs were nearly insoluble in a variety of solvents. The degradation temperature of the copolymer precursors was recorded in the ranges of 408~664℃ in nitrogen and char yields showed 13~59% values at 900℃. The mechanical properties and flame retardancy of copolymer precursors decreased with higher oligo(oxy ethylene) unit.

Key Words : Polybenzoxazoles, Poly(o-hydroxyamide)s, Thermal cyclization reaction

1. 서론

특수 고분자 재료로서 방향족 헥테로 고리를 갖는 polybenzoxazoles(PBOs)는 고성능 내열성 고분자로서 높은 유리전이온도(Tg)와 연화점을 갖고 내열성 및 화학 안

정성이 뛰어나며 기계적 성질이 우수하다는 장점을 가지고 있어, 우주항공이나 항공기 분야, 높은 strength와 modulus의 fiber, photoresist 등에 재료로 사용되고 있다. 그러나 PBOs는 주사슬의 강직성으로 인해 용매특성이 낮아 가공하기 힘들다는 문제점을 가지고 있다[1-5].

*Corresponding Author : Jae-Kon Choi(Chosun Univ.)

Tel: +82-62-230-7222 email: jaechoi@chosun.ac.kr

Received March 7, 2013

Revised April 23, 2013

Accepted May 9, 2013

이러한 문제점을 해결하기 위한 방법으로 PBOs의 전구체인 poly(o-hydroxyamides)(PHAs)를 합성한 후 가공한 다음 열에 의해 PBO로 전환시키는 방법을 사용하고 있다. 그러나 PBO의 전구체인 PHAs 역시 내열성 및 기계적 성질이 우수하다는 장점을 가지고 있으며, 열적 고리화 반응 과정에서 큰 흡열반응을 동반하면서 물을 생성하여 화재발생시 불꽃을 약화시켜 발화를 지연시킬 수 있다. PHA가 열적 고리화 반응 후 PBO로 전환되면 연소시 열적으로 매우 안정한 자체 절연층을 형성하여 더 이상의 연소진행을 억제하는 것으로 알려져 있다[6,7]. 그러나 PHA 역시 PBO와 마찬가지로 방향족 폴리 아미드계 고분자로서 용매특성이 좋지 않다. 따라서 많은 연구자들은 PHA의 우수한 특성들을 희생시키지 않고 PHA의 용매특성 및 가공성을 향상시키기 위한 방법으로 aryl ether, aryl sulfide, isopropyl, sulfone group 등을 고분자 주 사슬에 도입하여 PBO 전구체 구조변화를 통한 가공성을 향상시키고자 하는 연구들이 진행되어 왔다. 이러한 구조변화는 유리전이온도와 결정화온도를 낮출 뿐 아니라 용해도를 크게 향상시키는 등 가공특성들을 향상시키는 것으로 알려져 있다[8-15]. 이러한 연구의 일환으로 본 연구팀에서는 PHA의 벤젠고리에 분자량이 각기 다른 oligo(oxy ethylene) 단위를 도입하여 그들의 특성들을 조사하였는데[14], 사슬 길이가 증가할수록 유기 용매에 대한 용매 특성은 탁월하게 좋아지는 반면에 열 안정성, 기계적 특성 및 난연성 등이 현저하게 낮아져, 고성능 내열성 고분자로서의 본연의 특성이 사라지는 현상을 보였다. 따라서 본 연구에서는 좋은 용매 특성을 보인 oligo(oxy ethylene) 치환기를 가지며 내열성을 증가시킬 것으로 예상되는 1,4-phenylene 단위를 갖는 공중합체를 합성하여, 그들의 특성을 조사하고자 한다. 이를 위하여 terephthaloyl chloride(TPC)와 oligo(oxy ethylene) 치환기를 갖는 산염화물을 3,3'-dihydroxybenzidine과 각 조성별로 합성하였고, 이들의 용매특성 및 열적성질, 기계적 특성 및 난연성 등을 조사하였다. 또한 열처리를 통해 PBO로 전환시킨 후 그 특성들도 조사하였다.

2. 실험

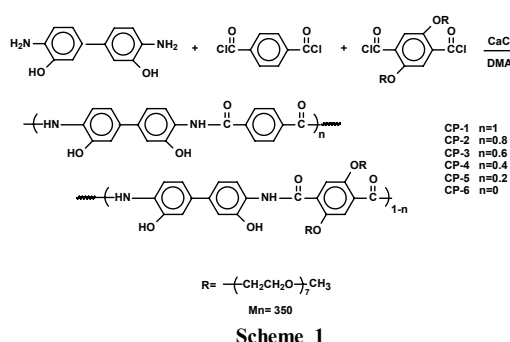
2.1 시약 및 기기

본 연구에서 사용된 시약은 terephthaloyl chloride(TPC)는 Aldrich사 제품을 승화 정제하여 사용하였고, poly(ethylene glycol)methyl ether (MPEG, Mn=350), p-toluenesulfonyl chloride, diethyl 2,5-dihydroxyterephthalate

는 Aldrich사 제품을 정제 없이 그대로 사용하였다. 3,3'-dihydroxy-benzidine은 TCI사 제품을 정제없이 그대로 사용하였다. N,N'-dimethylacetamide(DMAc)는 건조된 MgSO₄를 넣고 24시간 동안 교반시킨 후 감압 증류하여 사용하였으며, thionyl chloride는 triphenyl phosphite와 2시간 동안 환류 시킨 후 증류하여 사용하였다.

2.2 단위체 합성

본 연구에서 사용된 2,5-bis[ω-methoxy poly(ethylene glycol)]terephthaloyl chloride(Mn=350)는 Yoon 등[16]의 방법을 수정하여 사용하였다.

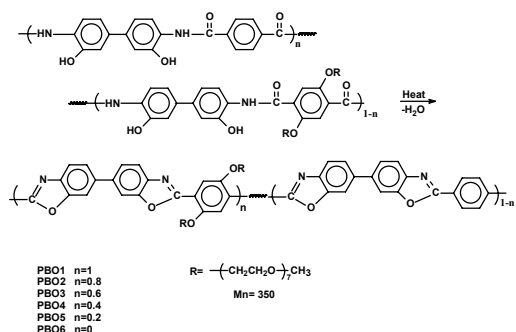


2.3 PBO전구체 합성

Scheme 1에 본 연구에서 합성한 PBO 중합 및 공중합 전구체들의 합성경로를 나타내었다. 중합 및 공중합체들은 모두 아래의 방법을 이용하여 합성하였다.

공중합 전구체(CP-5)의 경우, 아르곤 분위기하에서 반응기에 DMAc 5mL와 3,3'-dihydroxybenzidine 1g(4.62mmole), CaCl₂ 0.5133g(4.62mmole)을 가한 후 ice bath에서 30분간 잘 교반시킨 후 terephthaloyl chloride 0.19g(0.94mmole)을 DMAc 2.5mL에 용해시킨 용액과 2,5-bis[ω-methoxy poly(ethylene glycol)] terephthaloyl chloride 1.6g(1.856 mmole)을 DMAc 2.5mL에 용해시킨 용액을 차례대로 서서히 떨어뜨려 4시간 동안 얼음중탕에서 반응시킨 후 20시간 동안 상온에서 반응시켰다. 반응이 끝난 용액을 메탄올에 떨어뜨려 섬유상의 침전물을 얻었고, 얻어진 공중합 전구체를 역시 수 회 메탄올과 증류수로 세척하였다. 세척된 공중합 전구체를 100℃의 진공 건조기에서 건조하여 최종 생성물을 얻었다. 편의상 1,4-phenylene 단위만을 가진 중합 전구체를 CP-1이라 하였고, oligo(oxy ethylene) 치환기만을 가진 중합 전구체를 CP-6이라 하였다. 또한, 1,4-phenylene 단위를 갖는 단위체와 oligo(oxy ethylene)펜던트를 갖는 단위체의 몰

비가 0.8/0.2, 0.6/0.4, 0.4/0.6, 0.2/0.8인 공중합 전구체를 각각 CP-2, 3, 4, 5라 하였다. 합성된 중합 및 공중합 전구체들은 모두 열적 고리화 반응에 의해 PBO로 전환된다 [16-17]. CP-1이 열적 고리화 반응에 의해 전환된 PBO를 PBO 1이라 하였고, 각각 CP-2~6의 PBO를 PBO 2~6라 하였으며, 열적 고리화 반응경로를 Scheme 2에 나타내었다.



Scheme 2

2.4 중합 및 공중합 전구체의 필름제조 및 특성 조사

합성된 중합 및 공중합 전구체들은 아래의 방법으로 필름을 제조한 후 각각의 특성을 조사하였다. 합성된 중합 및 공중합 전구체 0.5g을 DMAc 또는 DMAc/ LiCl(5 wt%) 10 mL에 녹여 유리판에 도포시킨 후, 건조기에서 80℃로 4시간 동안 용매를 증발시켰다. 진공건조기(80℃)에서 10시간 동안 건조시킨 후, 제조된 필름을 초음파 세척기를 이용하여 에탄올로 여러 번 세척하여 용매를 제거한 후, 다시 100℃의 진공건조기에서 12시간 건조시켰다. 각각의 중합 및 공중합 전구체들은 FT-IR(Shidmazu 8601PC)과 ¹H-NMR (JEOL JNM-LA300)을 이용하여 합성을 확인하였고, 고유점도는 Ubbelohde 점도계를 사용하여 DMAc 용액에서 0.5 g/dL의 농도로 35℃의 항온조에서 측정하였다.

또한 중합 및 공중합 전구체들의 열적특성은 DSC (TA DSC 2010)와 TGA(TA TGA 2050)를 이용하여 측정하였다. 중합 및 공중합 전구체들의 열적 고리화 반응에 의해 나타나는 흡열 피크를 관찰하기 위하여 DSC를 이용하여 질소 분위기하에서 승온 속도 10℃/min으로 하여 50~400℃까지 측정하였고, 열적 고리화반응의 구조결과는 FT-IR을 이용하여 확인하였다. 중합 및 공중합 전구체들의 열적 고리화 반응에 따른 중량감소 및 char의 생성량을 조사하기 위해 TGA를 이용하여 질소 분위기하

에서 승온 속도는 10℃/min으로 50~900℃까지 실험을 하였다. LOI(한계산소지수) 측정용 시편은 0.02 mm(T) × 52mm (W) × 140 mm(L)로 준비하였고, ASTM D 2863에 의해 실시하였으며, 아래의 식으로부터 LOI를 구하였다.

$$LOI(\%) = [O_2 / (O_2 + N_2)] \times 100$$

중합 및 공중합 전구체들의 기계적 성질들을 조사하기 위하여 UTM(Shidmazu)을 이용하여 crosshead speed를 5 mm/min으로 시편 당 7개씩 측정하여 인장강도, 초기 탄성율, 및 신장율 등을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

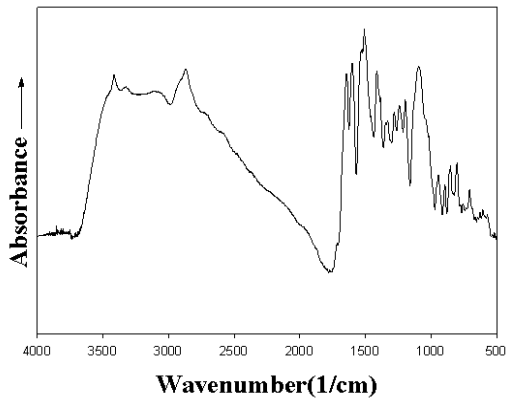
3.1 중합 전구체의 일반적인 성질

Fig. 1은 합성된 중합 및 공중합 전구체들 중 CP-5의 FT-IR 스펙트럼으로 3000~3500 cm⁻¹(-NH, -OH), 2880 cm⁻¹(C-H), 1640 cm⁻¹(C=O), 1601 cm⁻¹(방향족 C=C) 밴드가 확인됨으로써 합성을 확인하였다[12-13].

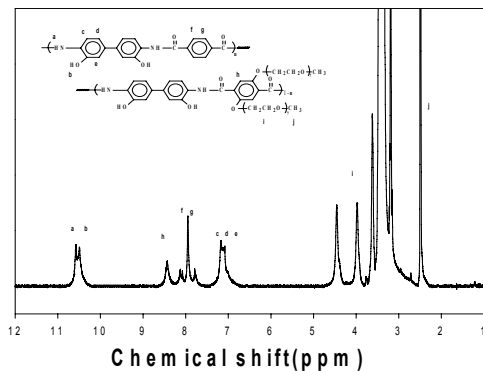
그리고 Fig. 2에 CP-5의 ¹H-NMR 스펙트럼으로 7.09~7.26 ppm(dihydroxybiphenylene), 8.44 ppm (1,4-benzene), 2.49~2.51 ppm(PEG-CH₃), 3.16~3.99 ppm(-CH₂CH₂-), 4.47 ppm(-OCH₂-PEG), 7.8~8.13 ppm(dialkoxyphenylene), 10.49 ppm (OH), 10.59 ppm(NH)에서 각 수소들의 피크를 확인할 수 있었다. 그리고 각각의 피크 면적 비는 이론값과 잘 일치함으로써 중합전구체가 합성되었음을 확인할 수 있었다.

합성된 중합 및 공중합 전구체들의 고유점성도 및 필름 상태를 Table 1에 나타내었다. 중합 및 공중합 전구체들의 고유점성도 값은 0.74~1.17 dL/g의 값을 보였으며, 모든 중합 및 공중합 전구체들은 어두운 갈색의 유연한 필름을 형성하였다. 합성된 중합 및 공중합 전구체들의 용매특성을 Table 2에 나타내었다. 중합 전구체들 중 CP-1의 경우 강직한 구조인 1,4-phenylene으로 인해 DMAc, NMP 등의 용매에서는 용해되지 않았지만 DMAc/LiCl 용액에는 잘 용해됨을 확인하였다. CP-5, CP-6의 경우에는 LiCl 첨가 없이도 비양자성 용매(DMAc, DMSO, NMP, DMF 등)에 잘 용해됨을 확인하였다. CP-6의 용해도가 높은 이유는 전 연구에서 언급된 바와 같이 중합체의 주 사슬에 도입된 oligo(oxyethylene) 치환기에 의하여 사슬들의 패키징 효율을 감소시키거나 사슬들 간의 수소결합을 약화시켜 용해도가 증가하기 때문이다[17]. 공중합체들의 경우 CP-2, 3 및 4까지도 CP-1과 거의 같은 용해도를 보여 주었지만 oligo (oxy

ethylene) 치환기를 갖는 단위의 조성 농도가 큰 CP-5의 경우에는 CP-6 과 같이 LiCl 첨가 없이도 비양자성 용매 (DMAc, DMSO, NMP, DMF 등)에 잘 용해되는 용매 특성을 보였다. 그러나 열적 고리화 반응에 의해 전환된 PBO의 경우 황산에만 일부 용해되었을 뿐 다른 용매에는 전혀 용해되지 않음을 보여 주어, PBO로 전환된 경우 주 사슬에 도입된 oligo(oxy ethylene) 치환기가 PBO의 용해도 향상에 영향을 미치지 못함을 알 수 있었다.



[Fig. 1] FT-IR spectrum of the CP-5(KBr).



[Fig. 2] ¹H-NMR spectrum of the CP-5(DMSO-d₆).

[Table 1] Inherent viscosity and film quality of PHAs

PBO precursors	η_{inh}^a	film quality
CP-1	1.17	dark brown, flexible
CP-2	1.42	"
CP-3	1.40	"
CP-4	1.80	"
CP-5	0.79	yellow,flexible
CP-6	0.74	yellow,flexible

^aInherent viscosity was measured at a concentration of 0.5 g/dL in DMAc at 35°C.

[Table 2] Inherent viscosity and solubility of the PHAs and PBOs

Polymer code	Solvent							
	DMAc	NMP	DMF	DMSO	Pyridine	THF	m-cresol	H ₂ SO ₄
CP-1	○(L)	○(L)	○(L)	○(L)	×	×	×	○
CP-2	○(L)	○(L)	○(L)	○(L)	×	×	×	○
CP-3	○(L)	○(L)	○(L)	○(L)	×	×	×	○
CP-4	○(L)	○(L)	○(L)	○(L)	×	×	×	○
CP-5	○	○	○	○	×	△	×	○
CP-6	○	○	○	○	×	△	×	○
PBO 1	×	×	×	×	×	×	×	×
PBO 2	×	×	×	×	×	×	×	△
PBO 3	×	×	×	×	×	×	×	△
PBO 4	×	×	×	×	×	×	×	△
PBO 5	×	×	×	×	×	×	×	△
PBO 6	×	×	×	×	×	×	×	△

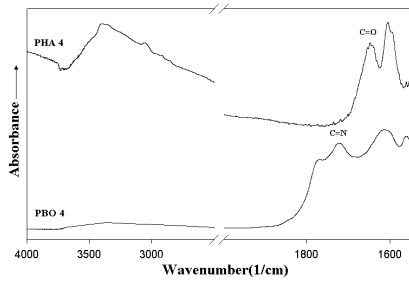
○ : soluble, ○(L) : soluble with LiCl △ : partially soluble, × : insoluble, DMAc : N,N-dimethylacetamide, NMP : N-methyl-2-pyrrolidone, DMF : N,N-dimethylformamide, DMSO : dimethylsulfoxide, THF : tetrahydrofuran

3.2 중합 전구체의 열적 성질

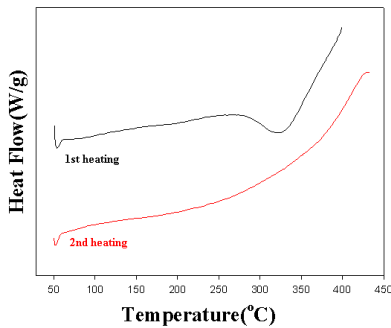
일반적으로 대부분의 PHA들은 열에 의한 고리화 반응으로 인하여 PBO로 전환된다. 본 연구에서 합성된 PHA 역시 열적 고리화 반응에 의해 PBO로 전환되었으며, 그 반응 경로를 Scheme 2에 나타내었다.

본 연구에서 합성한 공중합 전구체들의 열적 고리화 반응 전과 후를 FT-IR과 DSC로 조사하여 Fig. 3 과 4에 나타내었다. Fig. 3은 CP-4의 열적 고리화 반응 전과 후의 FT-IR 스펙트라로서 PHA의특성 밴드인 -NH, -OH의 밴드를 3000~3500 cm⁻¹에서 C=O의 밴드를 1640 cm⁻¹에서 보여 주고 있으며, 이들 중합 전구체의 특성 밴드들은 열적 고리화 반응 후 완전히 사라졌고, PBO 특성 밴드인 C=N 밴드를 1721 cm⁻¹에서 확인함으로써 PHA가 열적 고리화 반응 후 PBO로 완전히 전환되었음을 확인하였다.

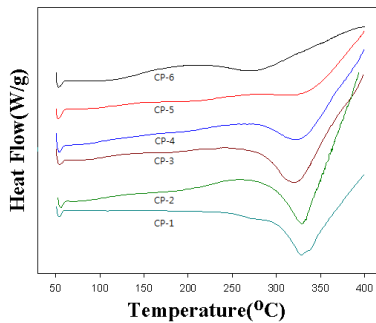
Fig. 4에 CP-4의 1, 2차 열곡선을 나타내었다. 1차 열곡선을 보면 약 250~400°C 부근에서 큰 흡열피크를 보이는데, 이 흡열피크는 PHA가 열적 고리화 반응에 의해 PBO로 전환되면서 보이는 것으로 PBO로 전환된 2차 열곡선에서는 이 흡열피크가 완전히 사라져, PHA가 PBO로 전환되었다는 것을 확인할 수 있었다[12,13].



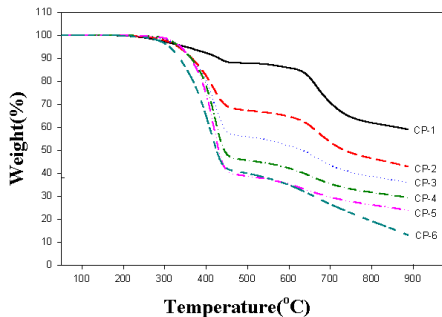
[Fig. 3] IR spectra of CP-4, and PBO 4



[Fig. 4] DSC thermograms of CP-4 and PBO 4 at a heating rate of 10°C/min.



[Fig. 5] DSC thermograms of PBO precursors.



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

[Table 3] Thermal properties of the PHAs

PHA	T _p ^a (°C)	ΔH (J/g)	T _{10%} ^b (°C)	T _d ^{maxc} (°C)	Residue at 900°C (%)
CP-1	278	84.0	431	664	59
CP-2	325	18.6	365	425	43
CP-3	321	27.3	364	422	36
CP-4	320	75.4	363	421	29
CP-5	329	66.6	361	421	24
CP-6	328	95.0	336	408	13

^aEndothermic peak temperature of DSC thermograms,

^b10% weight loss temperature in TGA thermograms,

^cMaximum weight loss temperature of DTG thermograms.

중합 및 공중합 전구체들의 DSC 열곡선과 결과들을 Fig.5와 Table 3에 나타내었다. 모든 PHA들은 앞에서 언급했듯이 DSC 열곡선에서 열적 고리화 반응에 의한 흡열피크를 보였고, 이 흡열피크는 열적 고리화 반응에 의해 완전히 사라짐을 확인할 수 있었다.

중합 및 공중합전구체들의 흡열피크에서 꼭지점들의 온도인 T_p의 값은 약 278~329°C였고, T_p 이후 안정화되지 않고 계속 분해되는 양상인 발열곡선을 나타냈다. 흡열피크들의 엔탈피 변화(ΔH) 값들은 약 18.6~95J/g의 값을 보였으며, 중합 전구체들의 구조와 관련해서 어떠한 경향성은 보이지 않았다. 중합 및 공중합 전구체들의 TGA 열곡선과 그 결과들을 Fig.6과 Table 2에 나타내었다. 일반적으로 대부분의 PHA들은 TGA 열곡선 상에서 열적 고리화 반응에 의한 물 손실 단계와 주 사슬 등의 분해단계를 보인다. 본 연구에서 합성한 oligo(oxy ethylene) 치환기를 포함하지 않은 단독중합체 CP-1의 경우는 명확한 두 단계의 분해과정을 보여주고 있다. 첫 번째 분해단계는 물이 빠져나가는 분해단계로서 10.5 %의 무게손실을 보여주고 있는데 열적 고리화 반응에 의해 빠져나가는 물손실량이 9.5 %로 이룬값과 거의 일치함을 확인할 수 있었다. 두 번째 분해단계는 대략 450~710°C에서 보이는데 이 분해단계는 중합체 주 사슬이 분해되는 것으로 생각된다[14].

oligo(oxy ethylene) 치환기 그룹을 갖지 않는 중합 전구체 CP-1의 경우 명확한 두 단계의 분해 과정을 볼 수 있었지만, oligo(oxy ethylene) 치환기를 갖는 CP-2~CP-6은 oligo(oxy ethylene) 조성비가 커질수록 명확한 두 단계의 분해과정이 약해지는 양상을 보였다. 특히 CP-5와 CP-6의 경우에는 두 단계의 분해과정 없이 450°C까지 바로 분해된 이후 완만하게 분해되는 것을 볼 수 있는데, 이것은 용해도 향상을 위해 고분자에 도입된 지방족 사슬인 oligo(oxy ethylene) 치환기 그룹의 약한 열안정성에

의한 일부 분해와 열적 고리화 반응이 동시에 발생되기 때문인 것으로 생각된다[16,17]. PHAs의 최대중량손실온도를 보면 oligo(oxy ethylene)그룹의 조성비가 커질수록 425~421°C로 감소하는 것을 알 수 있는데, 앞에서 언급한 바와 같이 열안정성이 약한 oligo(oxy ethylene) 치환기 그룹의 영향이라고 생각된다. PHAs의 10wt% 중량손실온도와 900°C에서 char 수득율은 각각 336~431°C와 13~59%의 값을 보였고, 이들 중 CP-1의 값이 572°C와 59%로 가장 높은 것을 확인할 수 있었다. 또한 oligo(oxy ethylene)의 조성비가 작아질수록 10wt% 중량손실 온도와 char 수득률 값이 예상했던 바와 같이 조금씩 증가하였다.

3.3 중합 및 공중합 전구체의 기계적 성질

Table 4에 중합 및 공중합 전구체들의 기계적 특성을 나타내었다. CP-1의 경우 제조된 필름이 너무 brittle해 시편 제조가 불가능해 기계적 성질을 측정하지 못하였다. 그러나 일반적으로 강직한 구조를 가지는 PHA의 경우 우수한 인장강도 및 초기 탄성을 그리고 열적 성질이 높다고 알려져 있다. 예를 들면 3,3'-dihydroxybenzidine과 isophthaloyl chloride에 의해 합성된 PHA의 경우 상온에서 137 MPa의 인장강도를 가지며, 초기 탄성율은 5.94 GPa의 값을 갖는다[18].

[Table 4] Tensile strength, initial modulus, and elongation values of PHAs

	Initial Modulus(GPa)	Strength (MPa)	Elongation (%)
CP-1	-	-	-
CP-2	5.8	58.1	5.8
CP-3	3.2	53.9	13.6
CP-4	2.1	47.6	21.2
CP-5	1.9	35.0	36.0
CP-6	0.6	19.8	51.9

중합 및 공중합 전구체들의 각 조성별 인장강도와 탄성율을 비교해 보면, oligo(oxy ethylene) 치환기 그룹만을 갖는 중합 전구체 CP-6의 경우 19.8 MPa과 0.6 GPa의 값을 보였지만, oligo(oxy ethylene)과 1,4-phenylene이 8:2의 조성비로 중합된 공중합체 CP-5의 경우에는 35.0 MPa과 1.9 GPa로 인장강도가 약 1.8배 그리고 탄성율은 약 3.2배 증가하였다. 또한 공중합 전구체인 CP-5와 CP-2를 비교해보면, CP-2의 경우 58.1 MPa과 5.8 GPa로써 CP-5보다 인장강도는 약 1.7배, 탄성율은 약 3.2배 증가하였다. 이러한 이유는 앞서서도 언급했듯이 공중합 전구

체에 도입된 1,4-phenylene의 강직한 구조 때문인 것으로 생각된다. 그리고 다른 중합 및 공중합전구체에서도 1,4-phenylene의 조성비가 증가함에 따른 뚜렷한 경향성을 확인할 수 있었다.

중합 및 공중합체들의 각 조성별 신장률은 oligo(oxy ethylene)의 조성비가 커질수록 증가함을 보였는데 CP-2의 경우 5.8%에서, CP-5 경우 36.0%로 30.2% 증가한 값을 보였다. 이처럼 중합 및 공중합체들의 기계적 성질은 oligo(oxy ethylene)의 조성비가 적을수록 인장강도와 초기 탄성율이 증가함을 알 수 있었는데, 이는 앞에서 언급된 것처럼 oligo(oxy ethylene) 치환기에 의한 분자간력의 감소가 기계적 특성의 저하에 영향을 미친 것으로 생각된다[16].

3.4 한계산소 지수(LOI)

제조된 중합 및 공중합전구체들의 난연성을 측정하기 위해 LOI 시험기를 이용하여 한계산소지수(limited oxygen index ; LOI)를 측정하였다. LOI란 고분자 물질의 난연 특성을 평가하는 지수로서 고분자 시료가 O₂/N₂ 혼합가스 내에서 연소할 때 불꽃이 사라지는 산소의 부피 퍼센트를 말하는데 산소지수가 클수록 난연 특성이 우수함을 의미한다[16-19].

Table 5에 중합 및 공중합 전구체들의 LOI 측정결과를 나타내었다. CP-1은 필름자체가 brittle한 관계로 필름을 제작할 수 없어 측정할 수 없었다. 중합 및 공중합 전구체들의 LOI 값은 oligo(oxy ethylene) 치환기를 갖는 단위의 조성이 커질수록 LOI 값이 작아지는 것을 확인할 수 있었는데, oligo(oxy ethylene) 치환기만을 갖는 CP-6의 경우 LOI 값이 18.0%의 값을 보였고, oligo(oxy ethylene)과 1,4-phenylene의 조성이 8:2인 CP-5의 경우 23.7%의 값을 보여주었다. 이와 같이 CP-6의 LOI 값이 가장 낮은 이유는 oligo(oxyethylene) 단위에 있는 지방족 사슬의 높은 가연성 때문이라고 생각된다. 참고로 지방족 고분자인 폴리에틸렌과 방향족 고분자인 polyphenyloxide(PPO)의 경우 LOI 값이 각각 17, 28[21]로 방향족 고분자가 훨씬 높음을 알 수 있다. 여기에서 LOI 값의 1% 증가나 감소는 매우 작은 값으로 여겨지지만 난연 재료를 다루는 현장에서는 매우 중요한 값으로 인정 된다[20]. 공중합 전구체인 CP-5와 CP-2의 LOI 값을 비교해보면 23.7%와 26.5%로 CP-2가 약 2.8%가 증가하였으며, 이러한 결과는 앞서 기계적 성질에서 언급했던 바와 같이 강직한 구조인 1,4-phenylene의 영향이라고 생각된다. 이러한 값의 증가는 난연성 측면에서 볼 때 매우 크게 증가한 것으로 판단된다.

[Table 5] LOI values of PHAs

PHA	LOI(%)
CP-1	-
CP-2	26.5
CP-3	25.7
CP-4	25.2
CP-5	23.7
CP-6	18.0

4. 결론

본 연구에서 합성된 중합 및 공중합 전구체들의 물성 및 난연성에 대해 조사한 결과는 다음과 같다. 합성된 PHAs은 FT-IR 및 ¹H-NMR등을 통해 합성을 확인 하였다. 이들의 고유점도는 0.74~1.17 dL/g의 값을 보였고, 이들 PHAs는 열적 고리화 반응에 의해 PBOs로 완전히 전환된 것을 FT-IR을 통해 확인하였다.

중합 및 공중합 전구체들의 흡열피크에서 꼭지점들의 온도인 T_p는 약 278~329℃의 범위를 보였다. oligo(oxy ethylene) 치환기를 갖는 단위가 증가함에 따라 용매특성이 증가하였으며, CP-5의 경우에는 CP-6과 마찬가지로 LiCl의 첨가 없이 비양자성 용매에 잘 용해되었지만 PBO로 전환된 후에는 황산과 같은 강산에 부분적으로 용해될 뿐 어떤 용매에도 용해되지 않았다. 합성된 PHAs의 최대 분해온도는 질소 기류하에서 408~664℃ 범위를 보였고, 900℃에서 char 수득률은 13~59%를 보였다.

중합 및 공중합 전구체들의 기계적 특성에서는 oligo(oxy ethylene)치환기를 갖는 단위가 증가함에 따라 초기탄성률 및 인장강도가 저하됨을 확인할 수 있었다. 또한, 한계산소소지수는 oligo (oxy ethylene) 치환기를 갖는 단위의 함량 증가와 함께 LOI 값은 감소함을 확인하였는데, CP-5의 경우 23.7%로 CP-6보다 5.7%가 증가함을 보였다.

본 연구 결과를 종합해보면 CP-5의 경우 다른 중합 및 공중합체들에 비해 열안정성과 기계적 특성에서는 약간 미흡하지만, 아주 좋은 용매특성과 함께 oligo(oxy ethylene)만을 갖고 있는 CP-6에 비해서 기계적 강도가 초기 탄성율이 3배 이상, 인장강도는 약 1.8배 증가하였으며, 난연성 측면에서도 1.3배 이상이 증가하는 좋은 특성을 보였다.

References

[1] D. Y. Wee, J. K. Choi, and C. H. Lee, "Synthesis and

Thermal Properties of Aromatic Polyhydroxamides Containing Imide Ring in the Main Chain", *Elastomers and Composites* Vol. 46, No. 4, pp. 295-303, 2011

[2] 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*, Vol. 14, No. 4, pp. 909-915, 1981.

DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ma50005a005>

[3] 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*, Vol. 14, No. 4, pp. 915-920, 1981.

DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ma50005a005>

[4] M. E. Hunsaker, G. E. Price, and S. J. Bai, "Processing, structure and mechanics of fibres of heteroaromatic oxazole polymers", *Polymer*, Vol. 33, No. 10, pp. 2128-2135, 1992.

[5] 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*, Vol. 40, No. 1, pp. 13-20, 2003.

[6] J. Preston, W. Dewiator, and W. B. Black, "Benzheterocycle-imide and amide-imide fibers derived from diacid chlorides containing preformed imide groups", *J. Polym. Sci.*, Vol. 10, No. 5, pp. 1377-1389, 1972.

DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/pol.1972.150100509>

[7] G. S. Liou, and 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.*, Vol. 201, No. 1, pp. 42- 48, 2000.

DOI: [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3935\(20000101\)201:1<42::AID-MACP42>3.0.CO;2-H](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1521-3935(20000101)201:1<42::AID-MACP42>3.0.CO;2-H)

[8] Y. Maruyama, Y. Oishi, M. Kakimoto, and Y. Imai, "Synthesis and properties of fluorine- containing aromatic polybenzoxazoles from bis (o-aminophenols) and aromatic diacid chlorides by the silylation method", *Macromolecules*, Vol. 21, No. 8, pp. 2305-2309, 1988.

[9] J. G. Hilborn, J. W. Labadie, and J. L. Hedrick, "Poly(aryl ether-benzoxazoles)", *Macromolecules*, Vol. 23, No. 11, pp. 28554-2861, 1990.

DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ma00213a006>

[10] J. L. Hedrick, J. G. Hilborn, T. D. Palmer, J. W. Labadie, and W. Volksen, "Imide-aryl ether benzoxazole block copolymers", *J. Polym. Sci. Part A, Polym.*

- Chem., Vol. 28, No. 9, pp. 2255- 2268, 1990.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/pola.1990.080280903>
- [11] 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., Vol. 38, No. 7, pp. 1172- 1178, 2000.
DOI: [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0518\(20000401\)38:7<1172::AID-POLA16>3.0.CO;2-8](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518(20000401)38:7<1172::AID-POLA16>3.0.CO;2-8)
- [12] S. H. Hsiao, and C. F. Chang. "Synthesis and properties of aromatic polyamides based on 4,4'-[1,4(1,3 or 1,2)-phenylenedioxy] dibenzoic acid", Macromol. Chem. Phys. 197, pp. 1255- 1272, 1996.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/macp.1996.021970407>
- [13] N. Avella, G. Maglio, R. Palumbo, F. Russo, and M. C. Vignola, "Novelaromatic polyamides based on "multing" flexible diamines and diacids, Macromol, Chem. , Rapid Commoum. 14, pp. 545-549, 1993.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/marc.1993.030140903>
- [14] B. Y. Ryu, D. S. Yoon, S. K. Choi, J. K. Choi, and B. W. Jo, "Polybenzoxazole Precursors with Dimethylphenoxy/Alkoxy Pendant Groups for Flame Retarding Applications" J. Korean Ind. Eng. Chem., Vol. 12, No. 6, pp. 700-704, 2001.
- [15] S. H. Hsiano, and J. H. Chiou, "Aromatic Polybenzoxazoles containing Ethersulfone linkages", J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem., Vol. 39, No. 13, pp. 2262-2270, 2001.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/pola.1203.abs>
- [16] 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), Vol. 29, No. 5, pp.493-500, 2005.
- [17] J. Y Sohn, S. C. Moon, D. S. Yoon, and J. K. Choi, "Preparation and Properties of Aromatic Polybenzoxazoles with high char yields", Elastomer, Vol. 42, No. 4, pp. 238-248, 2007.
- [18] J. H. Chang, and R. J. Farris, "polyblends: Polyhydroxyamide and poly(amic acid)". Polym. Eng. and Sci., Vol. 40, No. 2, pp. 320-329, 2000.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/pen.11165>
- [19] Y. H. Song, and K. S. Chung, Assembly on the "Retardnacy for Polyethylene/Montmorillonite Nanocomposite" T. of Korea Institute of Fire Sci. & Eng., Vol. 20, No. 4, 2006.
- [20] D. S. Yoon, J. K. Choi, and B. W. Jo, "Preparation and Properties of PAA/PHA/ organoclay Nanocomposite" Polymer(korea), Vol. 34, No. 4, pp. 326-332, 2010.
- [21] Malcolm P.Stevens, polymer "chemistry an Introduction" Oxford University Press, New York .Oxford, 1999.

이 응 재(Eung-Jae Lee)**[정회원]**

- 2004년 2월 : 조선대학교 고분자 공학과 (공학석사)
- 2010년 8월 : 조선대학교 첨단부 품소재공학과 (박사수료)
- 2009년 4월 ~ 현재 : 조선이공대학교 생명환경화학공과 조교수

<관심분야>
고분자 합성, 난연성고분자

윤 두 수(Doo-Soo Yoon)**[정회원]**

- 1997년 2월 : 조선대학교 고분자 공학과 (공학석사)
- 2007년 2월 : 조선대학교 고분자 공학과 (공학박사)
- 2009년 4월 ~ 현재 : 조선이공대학교 생명환경화학공과 조교수

<관심분야>
고분자합성, 고분자블렌드

방 문 수(Moon-Soo Bang)**[정회원]**

- 1989년 2월 : 조선대학교 화학공학과 (공학석사)
- 1994년 8월 : 조선대학교 화학공학과 (공학박사)
- 2005년 3월 ~ 현재 : 공주대학교 신소재공학부 교수

<관심분야>
고분자합성, 고성능고분자재료

최 재 곤(Jae-Kon Choi)

[정회원]



- 1984년 2월 :조선대학교 화학공학
학과 (공학석사)
- 1989년 2월 : 조선대학교 화학공학
학과 (공학박사)
- 1991년 10월 ~ 현재 : 조선대학교
응용화학소재공학과 교수

<관심분야>

고분자합성, 내열성고분자