

# Phenylene Diimide 단위를 포함한 방향족 Poly(o-hydroxyamide)s의 합성 및 열적 특성

이응재<sup>1</sup>, 윤두수<sup>1</sup>, 최재곤<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>조선이공대학교 생명환경화공과, <sup>2</sup>조선대학교 응용화학소재공학과

## Synthesis and Thermal Properties of Aromatic Poly(o-hydroxyamide)s Containing Phenylene Diimide Unit

Eung-Jae Lee<sup>1</sup>, Doo-Soo Yoon<sup>1</sup> and Jae-Kon Choi<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Dept. of Bioenvironmental & Chemical Engineering, Chosun College of Science & Technology

<sup>2</sup>Dept. of Polymer Science & Engineering, Chosun University

**요약** 본 연구에서는 높은 용융점과 유리 전이 온도를 갖는 PBO의 구조 변화를 통해 가공성을 향상시키고자 한다. 일련의 방향족 poly(o-hydroxyamide)s(PHAs)가 3,3'-dihydroxybenzidine과 2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane을 포함하는 두 타입의 bis(o-amino-phenol)s과 diimide 단위를 갖는 이염기산들과의 직접 중축합에 의해서 합성되었다. PHAs의 특성은 FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, DSC, TGA 등을 이용하여 조사하였다. PHAs 고유 점도는 35℃의 DMAc 용액에서 측정하였으며 0.34~0.75 dL/g의 값을 보였다. o-phenylene 단위가 도입된 PHA 1과 6F-PHA 1은 NMP 등 비양자성 용매에 잘 용해되었지만, p-phenylene 단위가 도입된 PHA 3은 LiCl의 첨가에도 완전히 용해되지 않았다. 6F-PHAs은 6F-PHA 3을 제외하고 실온에서 비양자성 용매에 잘 용해되었고, PHAs 보다 더 좋은 용해도를 보였다. PBOs은 황산에 부분적으로 용해될 뿐 다른 용매에는 전혀 용해되지 않았다. DSC에 의해 측정된 PBOs의 유리전이온도(Tg)는 비교적 높은 306~311℃의 범위를 보였다. PHA 3과 6F-PHA 3의 최대분해온도와 Char 수득률은 658℃와 653℃, 62.6%와 62.1%로 가장 높은 값들을 보였다.

**Abstract** In this study we attempt to modify the backbone structure and improve processibility of PBO having high melting and glass transition temperature. A series of aromatic poly(o-hydroxyamide)s(PHAs) were synthesized by direct polycondensation of diacides containing diimide unit with two types of bis(o-aminophenol)s including 3,3'-dihydroxybenzidine and 2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane. PHAs were studied by FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, DSC and TGA. PHAs exhibited inherent viscosities in the range of 0.34~0.65 dL/g at 35℃ in DMAc solution. The PHA 1 and 6F-PHA 6, introducing o-phenylene unit in the main chain showed excellent solubilities in aprotic solvents such as NMP etc. However, the PHA 3, having p-phenylene unit was not even dissolved perfectly with LiCl salt. 6F-PHAs were readily soluble at room temperature in aprotic solvents except 6F-PHA 3. But they showed better solubility than that of PHAs. The polybenzoxazoles(PBOs) were quite insoluble in other solvents except partially soluble in sulfuric acid. PBOs exhibited relatively high glass transition temperatures(Tg) in the range of 306~311℃ by DSC. The maximum weight loss temperature and char yields of PHA3 and 6F-PHA3 showed the highest values of 658℃ and 653℃, 62.6% and 62.1%, respectively.

**Key Words** : Polybenzoxazoles, Poly(o-hydroxy amide)s, Thermal cyclization reaction

이 논문은 2012학년도 조선대학교 학술 연구비의 지원을 받아 연구되었음

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

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

Received September 11, 2013 Revised October 21, 2013 Accepted November 7, 2013

## 1. 서론

헤테로 고리 방향족 고분자들은 고성능 고분자들로서 산업 분야에서 응용하기 위한 많은 연구가 진행되고 있다. 대표적인 고성능 내열성 고분자 중 하나인 폴리이미드(polyimide,PI)는 우수한 열안정성과 산화 안정성, 내약품성, 기계적 성질 및 치수 안정성을 갖고 있어 우주 항공, 전기·전자, 광전자 산업 분야를 비롯한 복합재료, 포장 산업 분야에 이르기까지 신소재로서 각광받고 있다 [1,2]. 방향족 폴리벤즈옥사졸(polybenzoxazoles, PBOs) 역시 PI와 더불어 높은 유리 전이온도(Tg)를 가지며 내열성 및 화학 안정성이 뛰어나며 기계적 성질이 우수하여 많은 산업 분야에 적용되고 있다. 그러나 이러한 우수한 물성에도 불구하고 PI와 PBO는 주 사슬에 막대 형태의 강직한 분자구조를 가지며 사슬 간의 강한 상호작용으로 인해 일반적인 유기용매에 대한 용매 특성이 좋지 않아 가공하기 매우 어렵다는 단점 때문에 응용 범위에 제한을 갖고 있다.<sup>[1]-6]</sup> 이러한 이유로 많은 연구자들은 고분자 주 사슬에 펜던트와 같은 별기한 그룹을 도입하거나 유연한 연결고리를 갖는 그룹을 도입하는 방법 및 플루오르 알킬 그룹(CF<sub>3</sub>)과 같이 별기한 그룹을 도입하는 방법 등, 주 사슬의 구조 변화를 통해 용해도와 가공성에 대한 문제점을 해결하고자 많은 시도를 하고 있다 [2,7,10-12,22].

Poly(o-hydroxyamides)(PHAs)는 PBOs의 전구체로서 PBOs와 마찬가지로 내열성과 기계적 특성이 매우 우수하다는 장점을 가지고 있으며, 용매 특성 또한 PBOs 보다는 우수하여 대부분의 PBOs는 PHAs 상태에서 가공한 다음, 열적 고리화 반응에 의해서 PBOs로 전환한다. 이때 열적 고리화 반응 시 큰 흡열반응을 수반함과 동시에 연소물의 발화를 지연시키는 물 분자를 생성하면서 PBO로 전환되며, 고온에서 연소 시 열적으로 매우 안정된 자체 절연 층인 char를 형성함으로써 연소를 억제하여 난연성을 향상시키는 것으로 알려져 있다[13-16].

그러나 PHA 역시 견고한 구조적인 특성상 용매 특성의 한계로[9] 가공성이 제한되어, 이를 위해 PBO 전구체의 구조적 변화를 통해 중합체 고유의 특성 손실을 최소화 하면서 가공성을 향상시키기 위한 연구들이 진행되고 있다. 따라서 본 연구에서는 이러한 연구의 일환으로 3,3'-dihydroxybenzidine과 2,2'-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane을 포함하는 두 타입의 bis(o-aminophenol)s과 o-, m- 및 p-phenylene 단위로 연결된 diimide diacid를 직접 중축합법을 통해 PHAs를 합성하였고, 이들의 합성 확인과 용해도 및 열적 특성들을 조사하였으며, 열적 고리화 반응에 의해 전환된 PBOs의 특성

들 또한 조사하였다.

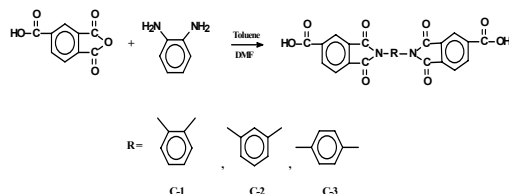
## 2. 실험

### 2.1 시약

2-fluorine-5-nitrobenzene, catechol, o-, m- 및 p-phenylene diamine, trimellitic anhydride, 5% palladium on activated carbon, hydrazine monohydrate는 Aldrich사와 TCI사 제품을 그대로 사용하였다. 또 3,3'-dihydroxybenzidine과 2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane(6FD)은 TCI사 제품을 정제없이 그대로 사용하였다. CaCl<sub>2</sub>는 Junsei 사의 제품을 48시간 동안 진공 건조하여 사용하였다. Toluene은 sodium과 2시간 동안 교반시킨 후 증류하여 사용하였고, N,N'-dimethylformamide(DMF)와 N,N'-dimethylacetamide(DMAc)는 건조된 MgSO<sub>4</sub>를 넣고 24시간 동안 교반시킨 후 감압 증류하여 사용하였다.

### 2.2 단위체 합성

본 연구에서 사용된 단위체인 1,2(1,3 or 1,4)-phenylenediimide trimellitic acid 합성은 각각 Hsiao[11] 등의 방법을 수정하여 사용하였고, 합성 경로는 Scheme 1과 같다. 대표로 1,2-(phenylenediimide) trimellitic acid 합성 방법을 2.1에 나타내었다.



[Scheme 1] Synthesis of C-1, C-2 and C-3

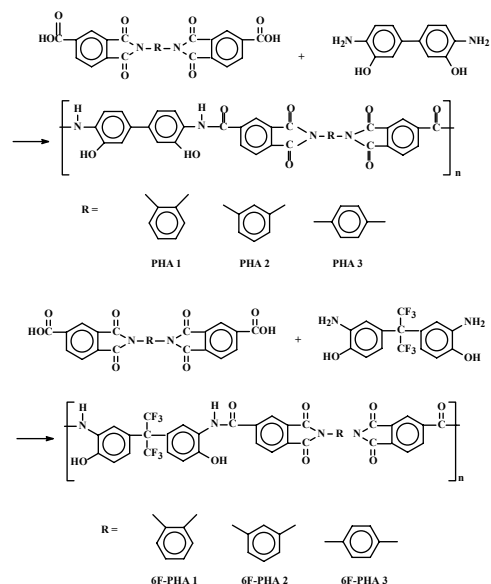
#### 2.2.1 1, 2-(phenylenediimide)trimellitic acid 합성(C-1)

1구 반응기에 1,2-phenylene diamine 1.0 g(0.0093 mol)과 trimellitic anhydride 4.5 g (0.0233 mol)을 넣고 DMF 30 mL에 완전히 녹인 다음 60℃에서 1시간 동안 환류 시켰다. 1시간 뒤 toluene 15 mL를 넣고 150℃에서 12시간 이상 동안 환류시킨 후, dean-stack trap을 사용하여 140℃에서 H<sub>2</sub>O와 toluene을 제거하고 냉동 보관 후, 침전물을 증류수로 수 회 세척하여 진공 건조기를 이용하여 80℃에서 8시간 동안 건조시켰다. 건조된 반응물은 DMAc

를 이용하여 재결정하였고, 재결정 후 반응물의 수득률은 94%이었다. 합성된 단위체의 FT-IR spectrum 분석에서  $3202\text{ cm}^{-1}$ (carboxylic -OH),  $1777\sim 1731\text{ cm}^{-1}$ (imide C=O),  $1625\text{ cm}^{-1}$ (aromatic str. C=C),  $1374\text{ cm}^{-1}$ (C-N str.)을 확인함으로써 단위체가 합성되었음을 확인하였다. 또한  $^1\text{H-NMR}$  spectrum 분석을 통해 trimellitoyl 단위의 -OH chemical shift는 13.8 ppm, trimellitoyl 단위의 수소 3, 5, 6 수소의 chemical shift는 7.97~8.34 ppm, benzene 단위의 3, 4, 5, 6 수소의 chemical shift는 7.64~7.72 ppm에서 확인함으로써 단위체의 합성을 확인하였으며, 각각의 피크 면적 비는 이론값과 잘 일치함으로써 중합 전구체가 합성되었음을 확인할 수 있었다.

### 3. 중합 전구체 합성

본 연구에서 합성된 중합 전구체들의 합성 경로는 Scheme 2에 나타내었다. 대표로 PHA 1의 합성 방법은 반응기에  $\text{SOCl}_2$  0.4 mL(5.5 mmol)와 NMP 2.4 mL를 넣고 10분 동안 ice bath하에서 교반시켰으며 10분 후 ice bath를 제거하고 실온에서 10분간 추가로 교반시켰다. 한편으로 1,2-(phenylenediimide)trimellitic acid 0.456g(1 mmol)을 NMP 4 mL에 녹인 용액을 반응기에 첨가하여 실온에서 30분 동안 교반시킨 후, 미리 준비된 3,3'-dihydroxybenzidine 0.220 g(1 mmol)과  $\text{CaCl}_2$  0.111 g(1 mmol)을 NMP 3 mL에 용해한 후, triethyleamine 1.2 mL(8.7 mmol)를 추가로 첨가한 용액을 천천히 반응기에 떨어뜨렸다. 80  $^{\circ}\text{C}$ 에서 6시간 동안 반응시킨 후, 이 반응물을 메탄올에 떨어뜨려 분말 상의 침전된 중합체를 얻었으며, 얻어진 중합체는 메탄올로 수회 세척한 후 진공 건조기 120  $^{\circ}\text{C}$ 에서 12시간 건조하여 최종 생성물을 얻었고, 이때 수득률은 96%였다. 중합 전구체들의 합성은 FT-IR와  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼으로 확인하였으며 각각 Fig. 1과 2에 나타내었다. 편의상 3,3'-dihydroxybenzidine과 1,2-phenylene 단위의 중합체를 PHA 1, 1,3-phenylene 단위의 중합체를 PHA 2, 1,4-phenylene 단위의 중합체를 PHA 3라 하였고 2,2'-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl) hexafluoropropane와 1,2-phenylene 단위와의 중합체를 6F-PHA 1, 1,3-phenylene 단위와의 중합체를 6F-PHA 2, 1,4-phenylene 단위와의 중합체를 6F-PHA 3라 하였고, PHA 1~3이 열적 고리화 반응 후, 전환된 PBO를 PBO 1~3, 6F-PHA 1~3이 열적 고리화 반응 후, 전환된 PBO를 각각 6F-PBO 1~3으로 하였다.



[Scheme 2]

### 4. 중합 전구체의 특성 조사

본 연구에서 합성된 단위체 및 중합 전구체들의 합성 확인은 spectrometer(Shidmazu 8601PC)와  $^1\text{H-NMR}$  spectrometer(JEOL JNM-LA300)을 사용하여 확인하였다. 중합 전구체의 용매 특성은 용매 0.1 mL에 중합체 0.01 g을 녹여서 조사하였다. 고유 점도는 Ubbelohde 점도계를 사용하여 DMAc 용액에서 0.5 g/dL의 농도로 35  $^{\circ}\text{C}$ 의 항온조에서 측정하였다. 중합 전구체들의 열적 특성은 DSC(METTLER New DSC 1)와 TGA(TA TGA 2050)를 이용하여 측정하였으며, 열적 고리화 반응에 의해 나타나는 흡열 피크를 관찰하기 위하여 DSC를 이용하여 질소 분위기 하에서 승온 속도 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 하여 50~400  $^{\circ}\text{C}$ 까지 측정하였고, 열적 고리화 반응 후의 구조 결과는 FT-IR을 이용하여 확인하였다. 중합 전구체들의 열적 고리화 반응에 따른 중량 감소, 최대 분해 온도 및 차의 생성량을 조사하기 위해 TGA를 이용하여 질소 및 공기 분위기 하에서 승온 속도는 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 50~900  $^{\circ}\text{C}$ 까지 실험하였다.

### 5. 결과 및 고찰

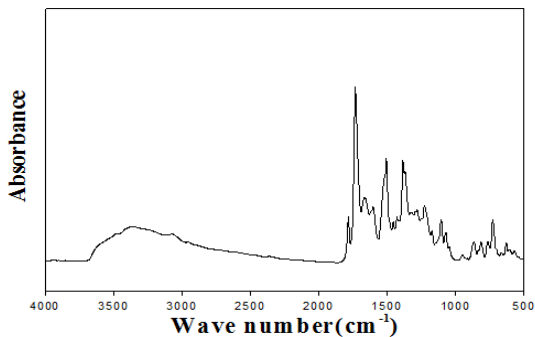
#### 5.1 중합 전구체의 일반적인 성질

Fig. 1에 PHA 1의 FT-IR 스펙트럼을 나타내었는데,

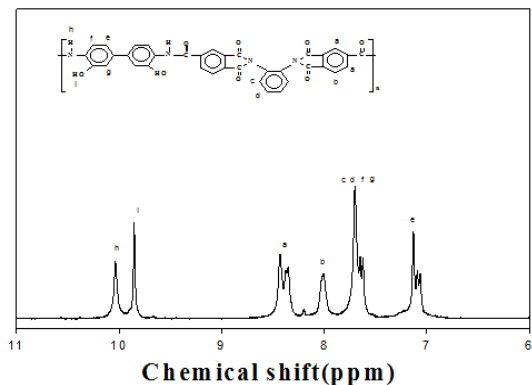
특성 밴드인 2450~3600  $\text{cm}^{-1}$ (-OH, -NH), 1780과 1724  $\text{cm}^{-1}$ (imide C=O), 1662  $\text{cm}^{-1}$ (amide C=O), 1600  $\text{cm}^{-1}$ (방향족 C=C), 1383  $\text{cm}^{-1}$ (C-N)를 확인함으로써 중합 전구체가 합성되었음을 알 수 있었다. 그리고 Fig. 2에 PHA 1의  $^1\text{H-NMR}$ 의 스펙트럼을 나타내었는데, dihydroxy biphenylene 단위의 2, 6 수소 chemical shift는 7.07~7.14 ppm, 1,2-benzene 단위 3, 4, 5, 6 수소와 dihydroxy biphenylene 단위 5의 수소 chemical shift는 7.63~7.71 ppm, trimellitoyl 단위 3, 5, 6 수소는 8.01~8.44 ppm, OH 단위의 chemical shift는 9.86 ppm, NH 단위의 chemical shift는 10.04 ppm에서 나타났다. 또한 각 수소 chemical shift의 면적비가 이론치와 잘 일치함으로써 중합 전구체가 합성되었음을 확인할 수 있었다.

Table 1에 합성된 중합 전구체들의 고유 점도 및 제조된 필름 상태에 대하여 나타내었다. 합성된 중합 전구체들의 고유 점도 0.34~0.75 dL/g 범위를 보였다. 제조된 중합 전구체들의 필름은 PHA 1~3의 경우 어두운 갈색을 6F-PHA 1~3의 경우는 연한 노란색을 띠었다. 제조된 필름들의 특성은 PHA 3과 6F-PHA 3은 매우 brittle 하였고, PHA 1, 2와 6F-PHA 1, 2의 경우는 약간 brittle 하였다.

Table 2에 합성된 중합 전구체들의 용해도 조사를 나타내었다. 본 연구에서 합성한 중합 전구체들은 scheme 1, 2에 보인바와 같이 2단위의 imide 고리 사이에 o-, m-, 및 p-phenylene 단위로 연결된 강직한 방향족 구조를 갖는 PHAs들이다. 3,3'-dihydroxybenzidine과 합성된 PHA 1~3들의 용해도 조사를 보면, o-phenylene 단위가 도입된 PHA 1의 경우,  $\text{CHCl}_3$ , THF, m-cresol, pyridine 등을 제외한 비양자성 용매에 실온에서 잘 용해되는 특성을 보였다. m-phenylene 단위가 도입된 PHA 2의 경우 PHA 1과 달리 pyridine의 경우 LiCl이 첨가 되어야 용해되었으며, DMF와 DMAc의 경우 실온에서는 일부만 용해되어 가열 하여야 완전히 용해되는 등 PHA 1보다는 약간 낮은 용매 특성을 보였다.



[Fig. 1] FT-IR spectrum of PHA 1(KBr).



[Fig. 2]  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of PHA 1( $\text{DMSO-d}_6$ ).

p-phenylene 단위가 도입된 PHA 3의 경우  $\text{CHCl}_3$ , THF, m-cresol, pyridine 등은 물론이고 비양자성 용매인 DMAc나 DMF에도 실온에서 뿐만 아니라 열을 가하거나 LiCl을 첨가하여도 부분적으로 용해될 뿐 완전히 용해가 되지 않는 가장 낮은 용매 특성을 보였다. 위의 결과를 보면 PHA 1이 가장 좋은 용매 특성을, PHA 3이 가장 낮은 용매 특성을 보였는데 전자는 o-phenylene 단위의 비선형 구조로 인한 인접 사슬 간의 패킹 효과 저하로 인하여 용해도가 증가된 것으로 생각되며, 후자는 p-phenylene 단위의 선형성으로 인하여 사슬 간의 강한 상호작용과 함께 패킹 효과의 증가로 고분자 사슬 간에 용매 침투의 어려움으로 인한 가장 낮은 용해도를 보인 것이라 생각된다. 별기한  $\text{CF}_3$  그룹을 갖는 6F-PHA 1~3 용해도 조사를 보면, PHA 1~3의 경우에 용해도가 좋지 않았던 pyridine, THF, m-cresol 등에서 LiCl을 첨가하지 않고서도 잘 용해되는 용매 특성을 보였다. 비양자성 용매의 경우 6F-PHA 1, 2는 실온에서 용해되었고, 6F-PHA 3의 경우 LiCl을 첨가하지 않고 가열만으로 용해되는 등 전체적으로 PHA 1~3 보다는 높은 용매 특성을 보였다. 이는 주 사슬에 별키하고 유연한  $\text{CF}_3$  그룹이 도입됨으로써 약한 전하 전달 복합체 형성의 효과로 인해 자유 부피를 얻어 사슬 간의 패킹 효과를 감소시키고, 수소결합을 약화시킴으로서 고분자 사슬 간에 용매가 쉽게 침투하여 용해도를 증가시킨 것으로 생각된다[15]. 한편 열적 고리화 반응에 의해 전환된 PBOs와 6F-PBOs의 용매 특성 조사에서는 PHAs 및 6F-PHAs와 대조적인 면을 보였다. 열적 고리화 반응으로 PBO로 전환된 후에는 황산과 같은 강산에만 일부 용해되었을 뿐, 일반적인 극성이나 비극성 용매에 전혀 용해되지 않음을 보였다.  $\text{CF}_3$  그룹이 도입된 6F-PBOs 경우에는 열적 고리화 반응 후에도 용해도의 향상이 기대되었지만, PBOs 경우와 같이 용해도 향상에 전혀 도움을 주지 않았음을 확인할 수 있었다.

## 5.2 중합 전구체의 열적 성질

Scheme 3에 본 연구에서 합성된 중합 전구체들의 열적 고리화 반응에 의해 PBO로 전환되는 경로를 나타내었다.

Fig. 3에 합성된 중합 전구체들의 DSC 1차 열 곡선을 나타내었다. 열곡선 상에서 다양한 형태의 흡열 피크들을 보이는데 각 중합체들의 흡열 피크의 꼭지점 온도들은 대략 320~360 °C 범위에서 확인할 수 있었다. 이들은 PHA에서 PBO로 고리화 반응 과정에서 보이는 흡열 피크들이다. PHA 1~3의 흡열 피크 꼭지점 온도는 327, 338, 360 °C 이었지만, 6F-PHA 1, 2 및 3의 경우 320, 321, 325 °C로 PHA 1~3 보다 각각 7, 17, 35 °C 씩 낮아짐을 확인할 수 있었다. 중합체의 구조와 고리화 반응 온도와 상관계에 대해서는 아직까지 명확히 규명되지 않아 정확한 설명은 어렵지만, p-phenylene 단위를 갖는 PHA 3과 6F-PHA 3이 o-phenylene 단위를 갖는 PHA 1과 6F-PHA 1보다 더 높은 값을 보인 것은 중합체 구조의 견고성과도 관계가 있는 것으로 추측되며 더 많은 연구가 필요할 것이라 사료된다.

Fig. 4에 열적 고리화 반응으로 전환된 PBOs의 DSC 열 곡선들을 나타내었다. p-phenylene 단위가 도입된 PHA 3과 6F-PHA 3을 제외한 모든 PBOs와 6F-PBOs는 306~311 °C 범위에서 뚜렷한 유리 전이온도(Tg)를 보였다. o-phenylene 단위를 갖는 PHA 1과 6F-PHA 1의 Tg가 311 °C, 308 °C 이었지만, m-phenylene 단위를 갖는 PHA 2와 6F-PHA 2의 경우 Tg가 각각 308 °C, 306 °C로 o-phenylene 단위의 PHAs 보다 3 °C 와 2 °C 더 낮은 Tg 값을 보였다. 이는 중합체 구조상 상대적으로 PHA 2와 6F-PHA 2보다는 비선형인 PHA 1과 6F-PHA 1이 더 많은 자유 부피를 필요한 관계로 더 높은 Tg를 보인 것으로 생각된다[13].

Table 3에 DSC 흡열 피크 면적으로부터 계산된  $\Delta H$  값을 나타내었다. 중합체들의 흡열 엔탈피 값은 PHAs는 36~122 J/g을 보였으며, 6F-PHAs는 16~107 J/g으로 PHAs 보다 더 낮은 값을 보였다. 이는 CF<sub>3</sub> 그룹이 도입된 6F-PHAs의 경우 반복 단위 분자량이 PHAs의 반복 단위 분자량 보다 커짐으로서 열적 고리화 반응 시 발생하는 수분의 양이 상대적으로 작아지기 때문이다[1].

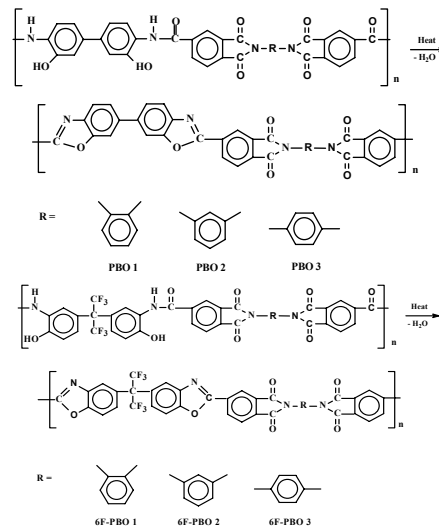
Fig. 5에 중합 전구체들의 TGA 1차 가열곡선들을 나타내었다. 모든 중합 전구체들의 TGA 열곡선 상에서 열적 고리화 반응에 의한 1단계 물 손실 단계와 주 사슬 등의 분해에 해당하는 두 번째 단계를 보였다. 중합 전구체들은 대략 200~370 °C 구간에서 1단계 물 손실 단계를 보였고, 주 사슬이 분해되는 2단계는 대략 400~600 °C에서 보였다. PHA 2의 경우 1단계 물 손실에 의한 무게 감

량 단계는 200~350 °C에서 일어났으며, 이후 서서히 분해가 시작되어 약 560 °C 이후부터는 주 사슬 분해가 일어나는 두 번째 분해 단계를 관찰할 수 있다. 열적 고리화 반응에 대한 1단계 무게 감량 비를 비교해 보면 PHAs의 경우 이론 값은 약 5.1% 이지만 실제 값은 PHA 1은 7.3%, PHA 2는 8%, PHA 3는 8.1%를 보여 2.2, 2.9, 3%의 차이를 보였고, 6F-PHAs의 경우 이론 값은 4.6%지만 실제 값은 6F-PHA 1은 5.7%, 6F-PHA 2는 5.5%, 6F-PHA 3은 4.9%로서 각각 1.1, 0.9, 0.3%의 차이가 난다는 것을 알 수 있는데, 이는 중합 시 사용된 용매나 미반응 물질 등이 세척과 건조 과정에서 완전히 제거되지 않았기 때문에 발생하는 것으로 생각된다[1].

[Table 1] Inherent viscosity and film quality of polymers

PBO precursors	$\eta_{inh}^a$	film quality
PHA 1	0.34	Dark brown,slightly brittle
PHA 2	0.75	"
PHA 3	0.53	Dark brown,highly brittle
6F-PHA 1	0.35	Yellow brown,slightly brittle
6F-PHA 2	0.56	"
6F-PHA 3	0.46	Yellow brown,highly brittle

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



[Scheme 3] Cyclization reaction of PBOs

Table 3에 합성된 PHAs 및 6F-PHAs의 DSC와 TGA 결과를 나타내었다. 합성된 PHAs의 10 wt% 무게 손실 온도는 402~503 °C 범위를 6F-PHAs의 경우는 519~531 °C를 보였다. 열 중량분석 중 최대 분해 속도를 표시하며, 열안정성 및 난연성의 척도인 최대 중량 손실 온도는

PHA 1~3 경우 574, 649 및 658 °C를 보였고, 6F-PHA 1~3 경우 570, 647 및 653 °C를 보였다. 고분자 주 사슬에 도입된 이성질체 구조에 따른 최대 중량 손실 온도는 PHAs의 경우 p-phenylene 단위를 갖는 PHA 3 과 6F-PHA 3이 가장 높은 값을 보였다. 전방향족 폴리아미드의 경우 para나 meta 치환된 폴리아미드가 ortho 치환된 폴리아미드보다 더 높은 용융 온도와 함께 열적으로 매우 안정된 사슬 구조를 갖는 것으로 보고된 바와 같이 [17,18], ortho 치환된 PHA 1과 6F-PHA 1의 경우 metha 혹은 para 단위를 갖는 중합체들 보다 더 낮은 열안정성을 갖는 것으로 생각된다. 6F-PHA 2와 3이 PHA 2와 3보다 낮은 최대 중량 손실 온도를 보인 것은 벌키한 CF<sub>3</sub> 그룹이 주 사슬에 도입됨에 따라 사슬 상호간의 인력이 저하되고 유연성 증가로 인하여 열안정성이 저하된 것으로 생각된다. 900 °C의 char 수득률은 p-phenylene 단위가 도입된 PHA 3과 6F-PHA 3이 62.6%와 62.1%로 가장 높은 값을 보였는데, 이는 앞에서 언급한 바와 같이 도입된 사슬의 구조에 따른 열안정성과 연관이 있을 것이라 사료된다. Char는 고분자 재료의 난연성과 깊은 관계가 있는 중요 인자로 연소 시 고분자 물질의 열분해에 의해 형성된 휘발성 물질의 이탈을 지연시키며 산소와 열을 차단하여 재료의 연소성을 크게 감소시키는 장벽 역할을 하여 내열성 및 난연성을 향상시킨다[18-20].

PHA의 열적 고리화 반응 온도를 알아보기 위해 PHA 2를 선택하여 전기로에서 250, 280, 300, 330 °C에서 1시간 씩 열처리한 후, TGA와 FT-IR 을 통해 확인하였으며 그 결과들을 Fig. 6, Fig. 7 및 Table 4에 나타내었다.

Fig. 6 TGA 곡선에서는 열처리 온도가 250, 280, 300, 330 °C 증가함에 따른 10 wt% 중량 손실 온도는 열처리 전에는 452 °C이었으나, 250 °C에서는 545 °C, 280 °C에서는 576 °C, 300 °C에서는 594 °C, 그리고 330 °C에서는 605 °C를 보임으로서 10 wt% 중량 손실 온도가 열처리 전보다 약 153 °C 증가했음을 알 수 있다. 또한 열처리 온도에 따른 900 °C에서의 char 수득률은 열처리 전은 56%였지만 330 °C에서 열처리 후에는 65%로 열처리 후 최대 9% 증가했음을 알 수 있다. 열처리 온도에 따른 60 wt% 중량 손실 온도 변화에서도 열처리 전의 온도는 694 °C 이었지만, 330 °C는 884 °C로 열처리 전보다 약 190 °C정도 증가함을 보였다. 이처럼 PHA의 열적 특성 값들이 열처리 시간에 따라서 크게 향상됨을 보여주는 것은 PHA가 열적 고리화 반응을 거쳐 rigid하고 안정된 PBO로 전환되었다는 것을 의미한다고 볼 수 있는데, 분광학적인 추가 조사가 필요하다.

[Table 2] Solubility of the polymer precursors and PBOs

Polymer code	Solvent								
	DMAc	NMP	DMF	DMSO	CHCl <sub>3</sub>	pyridine	THF	m-cresol	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
PHA 1	○	○	○	○	○	△(H)	x	x	○
PHA 2	○(H)	○	○(H)	○	x	△(L)	x	x	○
PHA 3	○(L)	○(L)	△(L)	△(L)	x	x	x	x	○
6F-PHA 1	○	○	○	○	x	○	△	○(H)	○
6F-PHA 2	○	○	○	○	x	○	△	○(H)	○
6F-PHA 3	○(H)	○(H)	○(H)	○(H)	x	○(L)	x	○(L)	○
PBO 1	x	x	x	x	x	x	x	x	△
PBO 2	x	x	x	x	x	x	x	x	△
PBO 3	x	x	x	x	x	x	x	x	△
6F-PBO 1	x	x	x	x	x	x	x	x	△
6F-PBO 2	x	x	x	x	x	x	x	x	△
6F-PBO 3	x	x	x	x	x	x	x	x	△

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

Fig. 7에 PHA 2의 각 단계별 열처리 온도에 따른 FT-IR 스펙트라를 나타내었다. 열처리 전의 PHA 구조의 특성 밴드인 1721~1779 cm<sup>-1</sup>에서 imide C=O 밴드, 1650 cm<sup>-1</sup>에서 amide C=O, 1598 cm<sup>-1</sup>에서 aromatic C=C 밴드들을 확인하였지만, 각 단계별 열처리 온도가 증가함에 따라 열처리 전에는 뚜렷이 보였던, 1650 cm<sup>-1</sup>의 amide C=O 밴드는 300 °C 이상의 열처리 온도에서는 완전히 사라지는 것을 확인할 수 있었다. 또한 열처리 전에는 보이지 않았던 PBO의 특성 피크들이 1620, 1550, 1478, 1001 cm<sup>-1</sup>에서 열처리 온도가 증가함에 따라 나타나는 것을 확인 하였다. 앞선 TGA 결과와 FT-IR 분석 결과로부터 열처리 온도 250 °C이상에서 부터는 PHA의 부분적인 열적 고리화 반응이 일어나고, 330 °C이상에서는 완전한 열적 고리화 반응으로 PBO로 전환된다는 것을 알 수 있다[3,16].

[Table 3] Thermal properties of the PHAs and PBOs

Code	T <sub>p</sub> <sup>a</sup> (°C)	ΔH (J/g)	In N <sub>2</sub>			Char Residual in wt%
			T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>10%</sub> <sup>b</sup> (°C)	T <sub>d,max</sub> <sup>c</sup> (°C)	
PHA1	327	110		402	574	51.6
PHA2	338	122		452	649	56.4
PHA3	360	36		503	658	62.6
6F-PHA1	320	85		519	570	51.1
6F-PHA2	321	107		531	647	55.8
6F-PHA3	325	16		524	653	62.1
PBO1			311	556	575	57.7
PBO2			308	604	649	61.8
PBO3			-	634	660	68.7
6F-PBO1			308	555	569	54.4
6F-PBO2			306	579	646	61.6
6F-PBO3			-	574	652	67.7

<sup>a</sup>Endothermic peak temperature in DSC thermograms, <sup>b</sup>10% weight loss temperature in TGA thermograms, <sup>c</sup>maximum weight loss temperature in DTG thermograms  
<sup>c</sup>Char residual at 900 °C in nitrogen

**[Table 4]** Thermal properties of PHA 2 as a function of annealing temperature;

Annealing Temperature (°C)	T <sub>10%</sub> <sup>a</sup> (°C)	T <sub>60%</sub> <sup>b</sup> (°C)	T <sub>d,max</sub> <sup>c</sup> (°C)	Char Residual <sup>d</sup> in wt%
not annealed	452	694	649	56
250	545	712	647	59
280	576	756	643	63
300	594	860	645	64
330	605	645	65	

<sup>a</sup> 10% weight loss temperature in TGA thermograms, <sup>b</sup> 60% weight loss temperature in TGA thermograms, <sup>c</sup> maximum weight loss temperature in DTG thermograms, <sup>d</sup> Char residual at 900 °C in nitrogen

앞에서 보인 PHA 2의 각 단계별 열처리에 의한 결과로부터 열적 고리화 반응을 거쳐 rigid하고 안정된 PBO로 전환되는 것을 참고하여, 나머지 PHAs에 대해서 전기로에서 흡열 피크 온도를 기준으로 PBOs로 전환시킨 다음 이들의 열적 특성들을 조사하였다.

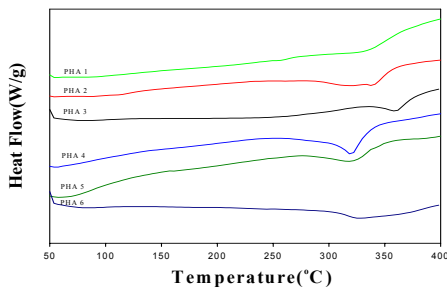
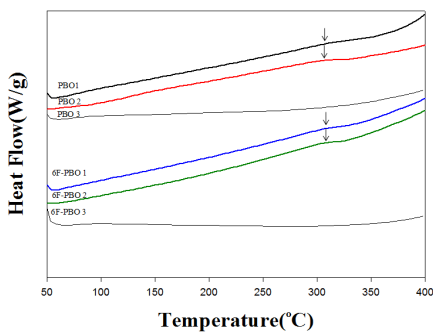
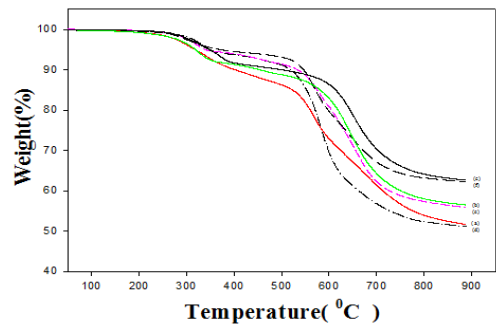

**[Fig. 3]** DSC thermograms of PHAs at a heating rate of 10 °C/min.

**[Fig. 4]** DSC thermograms of PBOs and 6F-PBOs at a heating rate of 10 °C/min.

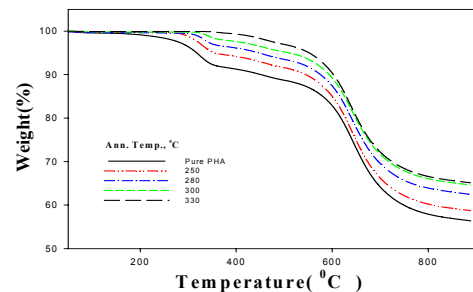
Fig. 8에 PBOs와 6F-PBOs의 TGA 열 곡선들을 보았다. 열적 고리화 반응에 의해 PBOs로 전환된 후 최대 중량 손실 온도는 569~660 °C로서 p-phenylene 단위가 도입된 PBO 3이 가장 높은 열 안정성을 보였고, 900 °C에서의 char 수득률 또한 PBO 3과 6F-PBO 3이 각각 68.7%

와 67.7%로 가장 높은 값을 보였다. 나머지 중합체들도 PHAs와 6F-PHAs에서 보여 주었던 열적 특성들과 같은 경향성을 보여 주었다. 주 사슬에 CF<sub>3</sub> 그룹이 도입된 6F-PHAs와 6F-PBOs 경우에도 높은 열안정성을 보였지만, PHAs와 PBOs보다 약간 낮은 char 값을 보인 것은 CF<sub>3</sub> 그룹에 의한 분자 사슬 간 인력 저하와 유연성 증가에 기인된 것으로 생각된다.

Fig. 9에 합성된 중합 전구체들의 질소와 공기 중에서 열안정성에 대한 조사를 위해 중합체들 중에서 PHA 2와 PBO 2를 선택하여 TGA를 이용한 열 곡선을 보였다. PHA 2의 경우 질소 중에서 약 590 °C까지는 안정된 형태를 보이며, 이후 서서히 분해되는 열 곡선을 보였다. 공기 중에서는 질소 중에서는와 마찬가지로 590 °C까지는 안정된 형태를 보였지만, 600 °C 이후 급격히 분해되어 650 °C 정도에서 완전히 분해되어 char 값이 0%에 가까워짐을 알 수 있다. PBO 2의 경우에서도 PHA 2와 유사한 경향성을 확인할 수 있었는데 질소 중에서 약 590 °C까지는 안정된 곡선을 보이다 이후 서서히 분해되는 열 곡선을 보였지만, 공기 중에서는 약 600 °C 이후 급격히 분해되어 650 °C 정도에서 완전히 분해되는 것을 확인하였다.

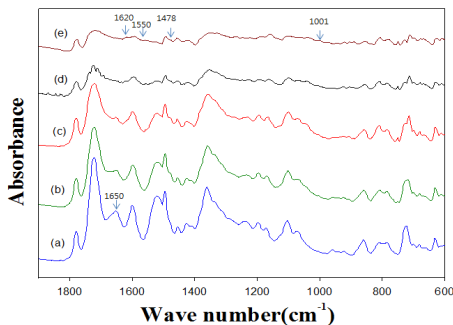

**[Fig. 5]** TGA thermograms of PBO precursors at a heating rate of 10 °C/min.

(a) PHA 1, (b) PHA 2, (c) PHA 3, (d) 6F-PHA 1, (e) 6F-PHA 2, (f) 6F-PHA 3.

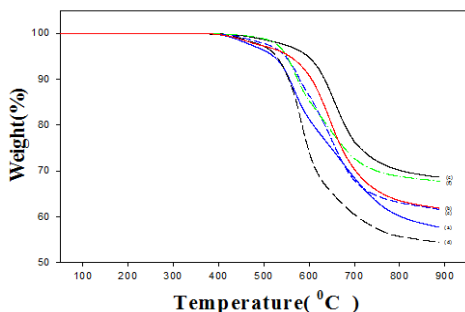

**[Fig. 6]** TGA thermograms of the PHA 2 at different annealing temperature for 1hr

이러한 결과로부터 산소가 초기 분해 단계에서는 중합체의 열분해에 큰 영향을 미치지 않지만, 중합체의 두 번째 분해 단계의 끝부분에 해당되는 온도 즉, PHA의 경우 600 °C 이후에서 급격한 산화 반응으로 인해 단 수 분만에 char 수득률이 0%에 가까워짐으로서 재료의 열분해에 있어서 저온보다는 600 °C 이후의 고온 부분에서 산소가 미치는 영향이 매우 큼을 알 수 있었다[19].

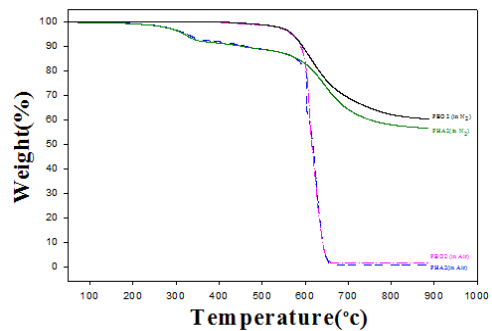
Fig. 10에는 열처리 온도와 시간에 따른 열적 고리화 정도를 알아보기 위해 6F-PHA 2를 선택하여 전기로를 이용하여 280, 300, 320 °C에서 20분, 40분, 80분, 100분, 120분, 150분, 240분, 360분까지 열처리하여 열적 고리화 반응에 따른 흡열 엔탈피 값을 DSC를 통해 계산하여 나타낸 결과이다. 열적 고리화 정도는 열처리 온도에 따라서 변화했는데 320 °C에서는 120분간 열처리한 후 100% 고리화가 진행되었고, 300 °C에서는 360분간 열처리 후 81%, 280 °C에서는 560분간 열처리 후 56%가 고리화 정도가 진행된 값을 얻을 수 있었다. 열처리 온도가 흡열 피크 꼭지점에 가까워질수록 열적 고리화 정도가 증가하는 것을 알 수 있었다.



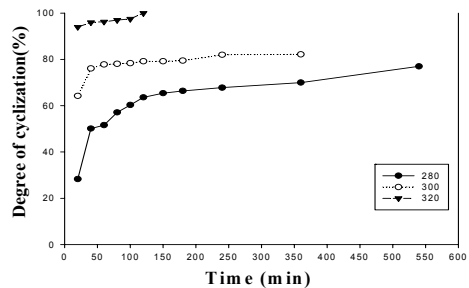
[Fig. 7] FT-IR spectra of the PHA 2 as a function of annealing temperature; (a) not annealed, (b) 250 °C, (c) 280 °C, (d) 300 °C, (e) 330 °C for 1hr.



[Fig. 8] TGA thermograms of PBOs at a heating rate of 10 °C/min. (a) PBO 1, (b) PBO 2, (c) PBO 3, (d) 6F-PBO1, (e) 6F-PBO 2, (f) 6F-PBO 3.



[Fig. 9] Thermal decomposition of PHA 2 and PBO 2 in air and N<sub>2</sub> atmosphere



[Fig. 10] Cyclization rate of the 6F-PHA 2 with temperature and time

## 6. 결론

o-, m- 및 p-phenylene 단위로 연결된 diimide 단위를 갖는 이염기산들과 3,3'-dihydroxybenzidine과 2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane를 각각 직접 중축합 방법에 의해 일련의 전 방향족 PHAs를 합성하였다. 이들 중합체들은 FT-IR 및 <sup>1</sup>H-NMR 등을 통해 합성을 확인하였고, 용해도 및 열적 성질 등을 조사한 결과는 다음과 같다. 합성된 PHAs 중에서 o-phenylene 단위로 연결된 PHA 1은 NMP등의 비양자성 용매에 잘 용해되었지만, p-phenylene 단위로 연결된 PHA 3의 경우는 비양자성 용매에 LiCl의 첨가에도 완전히 용해되지 않는 등 가장 낮은 용해도를 보였다. 그러나 주 사슬에 CF<sub>3</sub>가 도입된 6F-PHA 1, 2의 경우 비양자성 용매에 잘 용해되었고, 6F-PHA 3도 염의 첨가 없이 가열만으로도 완전 용해되는 등, PHAs 보다 좋은 용매 특성을 보였다. PBOs 전환된 후에는 황산에 부분적으로 용해될 뿐 다른 용매에는 전혀 용해되지 않았다. PBOs 및 6F-PBOs의 T<sub>g</sub>는 비교적 높은 306~311 °C의 범위를 보였다. PHAs 와 6F-PHAs의 최대 분해 온도는 각각 574~658 °C와



570~653 °C 범위를 보였는데, PHA 3 과 6F-PHA 3이 각각 658 °C 와 653 °C로 가장 높은 최대 분해 온도를 보였다. 900 °C에서 Char 수득률은 51.1~62.6% 범위를 보였는데, PHA 3과 6F-PHA 3이 각각 62.6 과 62.1%로 가장 높은 값들을 보였다. 본 연구에서 합성된 중합체 시리즈에서 전체적으로 선형성이 가장 큰 p-phenylene 단위가 도입된 PHA 3의 경우 가장 우수한 열안정성을 보인 반면에 가장 낮은 용해도를 보였다. 본 연구에서는 용해도와 가공성 향상을 위해 벌기한 CF<sub>3</sub> 그룹을 갖는 PHAs를 합성한 결과, 용해도가 크게 향상됨을 보였으나, 열적 고리화 반응에 의해 PBO로 전환된 이후에는 용해도 증가에 크게 영향을 주지 못하였다. 따라서 향후 PBO의 용해도를 증가시키기 위한 분자구조 설계 및 분자의 물성 저하를 최소화 하는 방법에 대한 추가 연구가 필요할 것이라 생각된다.

## References

- [1] D. Y. Wee, J. K. Choi, and C. H. Lee "Synthesis and Thermal Properties of Aromatic Polyhydroxy amides Containing Imide Ring in the main chain", *Elastomer and Composites*, vol.46, No. 4, pp 295-303 (2011)
- [2] H. Toiserkani, H. Sheibani, and K. Saidi "New organosoluble and thermally stable poly(amide-imide)s with benzoxazole pendant groups: synthesis and characterization", *polym. Adv. Technol.* 2011, 22 1494-1501  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/pat.1633>
- [3] 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.
- [4] 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>
- [5] G. S. Lioi "New rigid-rod and strictly alternating poly(benzoxazole-imide)s containing methyl substituted p-phenylene units in the main chain", *Macro. Chem. Phys.* 201, No.11, 1141-1147(2000)  
DOI: [http://dx.doi.org/10.1002/1521-3935\(20000701\)201:11<1141::AID-MACP1141>3.0.CO;2-V](http://dx.doi.org/10.1002/1521-3935(20000701)201:11<1141::AID-MACP1141>3.0.CO;2-V)
- [6] 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.  
DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0032-3861\(92\)90879-2](http://dx.doi.org/10.1016/0032-3861(92)90879-2)
- [7] H. Behniafar and H. Sadeghi-abdandansari, "Highly fluorinated poly(ether-imide)s derived from 2,2'-bis(3,4,5-trifluorophenyl)-4,4'-diamino-diphenyl ether and aromatic dianhydrides", *Polym Int* 2012 ; 61: 286-293  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/pi.3184>
- [8] S. H. Hsiao, C-P Yang, C-L Chung, "Synthesis and Characterization of Novel Fluorinated Polyimides Based on 2,7-Bis(4-amino-2trifluoromethylphen-oxy)naphthalene", *Journal of Polym. Sci: Part Polymer Chemistry*, Vol. 41, 2001-2018(2003).  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/pola.10585>
- [9] E. J. Lee, D. S. Yoon, M. S. Bang, and J. K. Choi "Synthesis and Characterization of Polybenzoxazole Precursors having Oligo(oxy ethylene) pendant" *J. of the Korea Academia-Industrial cooperation Society*. Vol.14, NO. 5 pp. 2550-2558, 2013
- [10] 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.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ma00186a001>
- [11] 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)  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/pola.1990.080280515>
- [12] 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>
- [13] 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>
- [14] 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>
- [15] D. S. Yoon, J. K. Choi, and B. W. Jo, "Syntheses and

Characterization of PBO Precursors Containing Dimethylphenoxy and/or MPEG Pendant Groups" Polymer(Korea), Vol. 29, No. 5, pp.493-500, 2005.

- [16] G. S. Liou, "New Rigid-rod Poly(benzoxazole-imide)s Containing Chloro-Substituted p-Phen-ylene Units in the Main Chain", J. Polym. Sci : Polym. Chem, Vol. 37, 4151-4158(1999)

DOI:[http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0518\(19991115\)37:22<4151::AID-POLA14>3.0.CO;2-D](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518(19991115)37:22<4151::AID-POLA14>3.0.CO;2-D)

- [17] M. P. Stevens, "Polymer Chemistry an Introduction", 3rd Ed. P. 375, oxford University PressInc., New York, 1999.

- [18] 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>

- [19] H. Zhang, R. J. Farris, and P. R. Westmoreland, "Flammability and Thermal Decomposition Behavior of Poly(3,3'-dihydroxybiphenylisoph-talamide) and Its Derivatives", Macromolecules, 36, 3944(2003).

DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ma0344184>

- [20] 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)

- [21] J. S. Yeom, J. K. Choi, and C. H. Lee, "Preparation and Flame retardancy of Poly(benzoxazole imide) Having Trifluoromethyl Group in the main Chain" Elastomers and Composites Vol. 47, No. 4, pp. 355-363, 2012

DOI: <http://dx.doi.org/10.7473/EC.2012.47.4.355>

- [22] T. Y. Chun, H. S. Kim, H. S. Han, and Y. I. Joe, "Preparation and the gas Permeation Characteristics of the Soluble Polyimides" J.of Korean Ind & Eng. Chemistry. Vol 9, No.2, April 1998, 306-310

---

## 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

---

## 최 재 곤(Jae-Kon Choi)

[정회원]



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

<관심분야>

고분자합성, 내열성고분자