



## Synthesis and Thermal Properties of Poly(benzoxazole)s Based on Pendants

Hyewon Jang\*, Seulbi Lee, and Jae Kon Choi†

\*R&D Center, Kern Fine Materials Co., 166, Sandan 2-Gil, Sapgyo-eup, Yesan-gun, Chungcheongnam-do 340-905, Korea  
Dept. of Biochemical & Polymer Engineering, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea

(Received May 7, 2015, Revised May 12, 2015, Accepted May 15, 2015)

**Abstract:** A series of wholly aromatic poly(hydroxyamide)s(PHAs), containing varying amounts of 2,6-dimethylphenoxy group and quinoxaline ring in the main chain, were synthesized by a direct polycondensation method. The inherent viscosities of the PHAs in either DMAc or DMAc/LiCl solution at 35°C were found to be in the range of 1.02~1.90 dL/g. In the solubility study, we observed that PHA 1, PHA 2, and PHA 3 were dissolved in aprotic solvents such as DMAc, NMP, DMF, and DMSO with LiCl on heating; however, PHA 4, PHA 5, and PHA 6 could be dissolved in aprotic solvents on heating without LiCl. For poly(benzoxazole)s(PBOs), the 10% and maximum weight loss temperatures were in the range of 582~622°C and 630~659°C, respectively. Residues of PBOs at 900°C were found to be relatively high, which were in the range of 65.3~70.8%.

**Keywords:** Poly(hydroxyamide)s, direct polycondensation, aprotic solvent, solubility, PBOs

### Introduction

방향족 폴리아미드는 중요한 내열성 고분자 재료에 속하며, 대표적인 예인 Kevlar와 Nomex는 고 탄성율을 갖는 상업적으로 잘 알려진 섬유이다. 이들은 전 방향족 폴리아미드로 아미드 결합과 함께 페닐렌 단위로 구성 되어 있으며, 높은 열 안정성, 내화학성, 낮은 가연성과 함께 뛰어난 기계적 성질을 가지고 있는 고분자이다. 이처럼 뛰어난 물성을 가지고 있는 전 방향족 폴리아미드들 이지만 그들의 구조적인 특성상 너무 견고하여 높은 용융점과 대부분의 유기용매에 대한 낮은 용해도로 인하여 가공적인 면에서 많은 단점들을 가지고 있다.<sup>1,2</sup>

최근 들어 이러한 문제점들을 보완하기 위해서 많은 연구자들이 여러 방법들을 시도 하고 있는데, 방향족 폴리머 고유의 특성 즉, 높은 열 안정성과 기계적 특성의 손실을 최소화 하면서 고분자들의 가공성을 향상 시키고자 고분자 주 골격에 aryl ether, aryl sulfide 혹은 isopropyl group 등 유연한 그룹 등을 도입하여 구조 변화를 꾀하였다. 이들 중 aryl ether가 방향족 고분자 주 골격에 도입된 경우 낮은 내부회전에너지로 인하여 유리전이온도와 용융점을 낮추고 일반 유기용매에 대한 용해도 특성을 크게 증진시켜 가공성 향상을 유도하였고, 혹은 고분자 주 골격에 벌키한 펜던트를 도입한 구조 변화를 통하여 고분자 본래의 특성을 유지 하면서 가공성을

향상 시키고자 하는 연구가 진행 되고 있다.<sup>3-5</sup>

방향족 폴리벤즈옥사졸(PBOs)은 뛰어난 열 안정성, 높은 기계적 특성, 내화학성 및 내 가수분해 특성을 가지는 방향족 헤테로고리 고분자이다. 막대형의 방향족 PBO는 Kevlar와 같이 황산과 같은 강한 산에서 섬유로 가공될 수 있으며, 뛰어난 내열성과 난연성 및 초고강도의 물성을 갖는다. 1998년에 Toyobo에서 상업화된 Zylon이 대표적인 예이며 이들의 높은 열 안정성과 기계적 성질은 PBO 분자의 강직성에서 기인된다. 그러나 대부분의 PBOs의 구조는 막대형으로 그들의 견고한 구조적인 특성상 유연하고 강인한 필름 등을 가공하는데 어려움을 겪어, 위에서 언급한 방향족 폴리아미드와 같이 고분자 주 사슬에 유연한 그룹을 도입하거나 벌키한 곁가지를 도입하여 그들의 가공성을 향상 시키고자 하는 노력이 진행 되고 있다.<sup>6</sup>

PBOs 역시 유기용매에 대한 낮은 용해도로 인하여, 가공상의 어려움을 해결하기 위해 그들의 전구체인 폴리히드록시아미드(PHAs)상태에서 가공한 다음 열적 고리화 반응에 의해서 PBOs로 전환한다. PHAs는 내열성 및 기계적 특성이 우수하고 대부분의 유기용매에 대한 용매특성이 PBOs보다 우수하여 대부분의 PBOs는 PHAs상태에서 가공한 다음 PBOs로 전환한다. PBOs로 전환하는 과정에서 큰 흡열반응을 동반하면서 대개 물을 생성하여 화재를 지연 시킬 수 있는 등의 장점을 가지고 있다.<sup>7,8</sup> 그러나 PHAs 역시 막대형 구조의 방향족 폴리아미드계 고분자로서 그 구조적인 특성상 용해도가 좋지 않아, 많은 연구자들은 그 구조를 변화시켜 가공성 향상을

†Corresponding author E-mail: jaechoi@chosun.ac.kr

위한 노력을 하고 있다. 이러한 구조 변화는 주로 주 골격에 유연한 그룹 혹은 벌키한 그룹을 도입하여 구조 변화를 피하는데, 경우에 따라서 구조 변화 후 가공성은 향상된 반면에 고분자의 열적 성질이나 기계적 성질은 기대 이하로 크게 저하되는 경우가 종종 있다.<sup>9</sup> 본 연구 팀에서는 이러한 연구의 일환으로 주 골격에 펜던트로 2,6-dimethylphenoxy group 혹은 quinoxaline 고리를 갖는 단독 중합체들을 합성하여 그 특성들을 발표 한바 있다.<sup>9,10</sup> 본 연구에서는 이들 펜던트 효과에 대한 좀 더 구체적인 연구를 하고자 2,6-dimethylphenoxy group 혹은 quinoxaline 고리를 갖는 단량체들을 각 조성 별로 공중합하여 그 특성들을 조사하고자 한다. 합성된 PHAs 들은 열적 고리화 반응을 통해 PBOs 로 전환 한 다음 그 특성들을 조사하였다.

## Experimental

### 1. 시약

본 연구에서 사용된 2,6-dimethyl phenol, potassium tert-butoxide는 Acros사 제품을, dimethyl nitroterephthalate, 4-fluorobenzonitrile와 3,3'-dihydroxybenzidine은 TCI사 제품을 정제없이 사용하였다. 또한 2,3-dihydroxyquinoxaline은 Aldrich 사의 제품을, triphenyl phosphite(TPP)는 Junsei사 제품을 그대로 사용하였다. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 CaCl<sub>2</sub>는 48시간 동안 진공오븐에서 건조시킨 후 사용하였으며, N,N'-dimethylformamide(DMF)

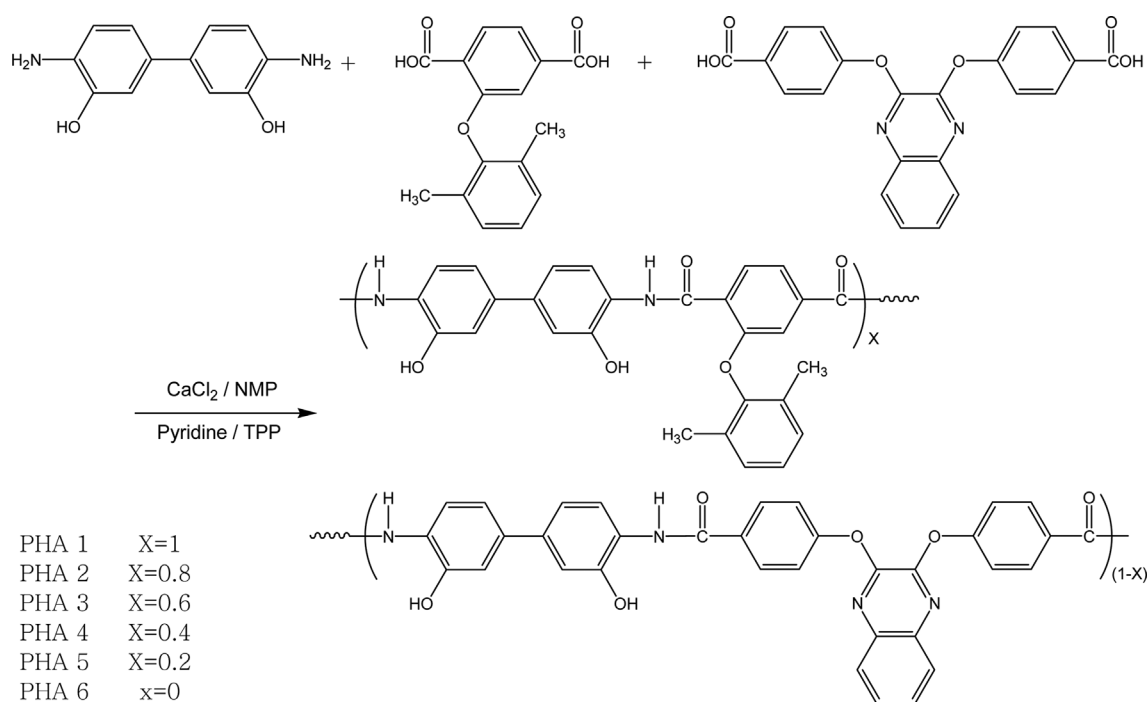
와 N-methyl-2-pyrrolidone(NMP)는 MgSO<sub>4</sub>를 넣고 24시간 동안 저어준 후 감압증류 하여 사용하였다.

### 2. 단량체 합성

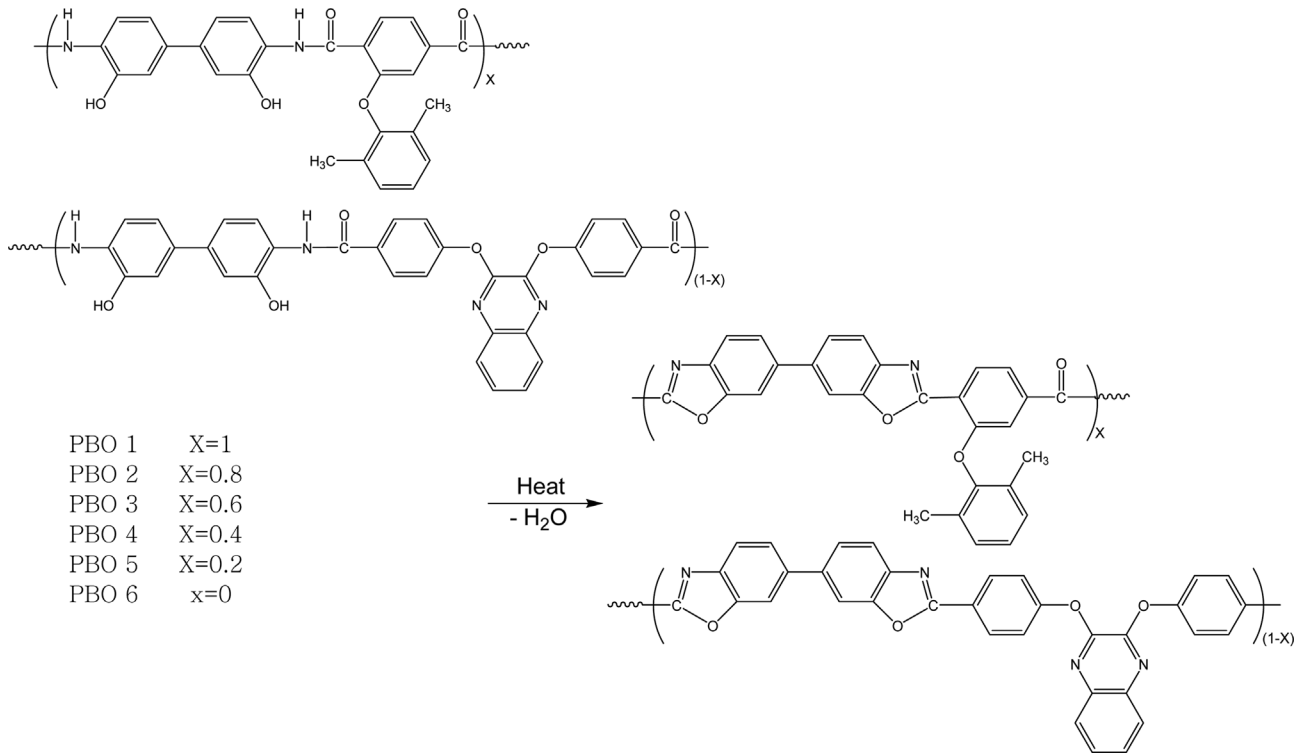
본 연구에서 사용된 2-(2,6-dimethylphenoxy)terephthalic acid의 합성은 Yoon 등<sup>9</sup>의 방법을, 4,4'-(2,3-quinoxalinedioxy)-dibenzoic acid의 합성은 Jo<sup>10</sup>의 방법을 수정하여 다시 합성하여 사용하였다.

### 3. 중합체 합성

본 연구에서 합성된 PHAs 및 PBOs의 합성경로는 Scheme 1과 2에 보였다. 중합체 및 공중합체들의 합성방법은 모두 같은 방법을 사용하였고, 대표로 PHA 3의 합성 방법을 보였다. 100°C의 3구 반응기에 CaCl<sub>2</sub> 0.28 g, NMP 2.5 mL와 pyridine 0.3 mL를 가한 후 CaCl<sub>2</sub>가 투명하게 녹을 때까지 잘 저어 주었다. 이 용액에 2-(2,6-dimethylphenoxy)terephthalic acid 0.1510 g(0.527 mmol)과 4,4'-(2,3-quinoxalinedioxy)dibenzoic acid 0.1414 g(0.3510 mmol)을 용해시킨 후 3,3'-dihydroxybenzidine 0.19 g(0.878 mmol)을 첨가한 다음 20분 동안 잘 저어 주었다. 그 후 120°C에서 TPP를 0.52 mL 첨가한 다음 1시간 30분 동안 반응시킨 후 반응물을 메탄올에 침전시켜 중합체를 얻었다. 얻은 중합체를 메탄올과 뜨거운 증류수로 교대로 수회 세척하고 난 후 진공오븐에서 40°C에서 8시간 건



Scheme 1. Synthesis of PHAs.



**Scheme 2.** Synthesis of PBOs.

조 후 최종 생성물을 얻었다. 이 때 얻은 생성물의 수득률은 86% 이었다. 본 연구에서는 편의상 2,6-dimethylphenoxy 그룹을 가진 단독 중합체를 PHA 1이라 하였고 quinoxaline 고리를 가진 단독 중합체를 PHA 6이라 하였으며, 2,6-dimethylphenoxy 그룹과 quinoxaline 고리를 갖는 단량체들의 조성이 0.8/0.2, 0.6/0.4, 0.4/0.6, 0.2/0.8인 공중합체를 각각 PHA 2, PHA 3, PHA 4 및 PHA 5라 하였다. 또한 합성된 중합체와 공중합체들은 모두 열적 고리화 반응에 의해 PBO로 전환되었으며, PHA 1-6이 열적 고리화 반응 후에 전환된 PBO를 PBO 1-6이라 하였다.

#### 4. 중합체의 특성 조사

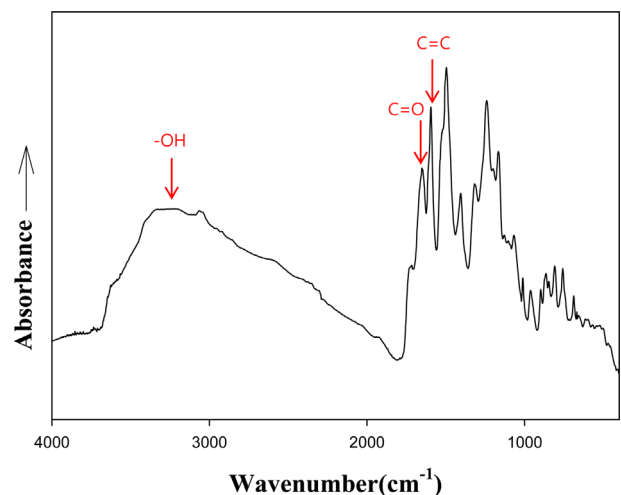
본 연구에서 합성된 PHAs의 합성은 FT-IR(Shimadzu 8601 PC)과  $^1\text{H-NMR}$ (JEOL JNM-LA300)을 이용하여 확인하였다. 고유점도는 Ubbelohde 점도계를 사용하여 35°C의 항온조에서 DMAc 혹은 DMAc/LiCl 용액에서 0.5 g/dL의 농도로 측정하였다. 중합체들의 용해도 특성은 중합체 10 mg을 용매 1 mL에 녹여 조사하였다. 중합체들의 흡열 피크와 유리전이온도를 관찰하기 위하여 DSC(TA DSC 2010)를 사용하였고, 가열 속도는 10°C/min으로 질소 분위기 하에서 50~450°C의 범위에서 측정하였다. 중합체들의 열적 고리화 반응에 의한 중량감소와 char의 생성량 및 최대중량손실 온도를 조사하기 위하여 질소 분위기 하에서 TGA(TA TGA 2050)를 사용하여

50~900°C까지 가열속도는 10°C/min으로 하여 측정하였다.

## Results and Discussion

### 1. 중합체의 일반적인 성질

합성된 중합체 및 공중합체들 중 PHA 4의 FT-IR 스펙트럼을 Figure 1에 보였고 그 결과를 분석하였다. 3345  $\text{cm}^{-1}$  (-OH, -NH stretching), 1652  $\text{cm}^{-1}$  (C=O, stretching), 1595  $\text{cm}^{-1}$  (aromatic



**Figure 1.** FT-IR spectrum of the PHA 4 (KBr).

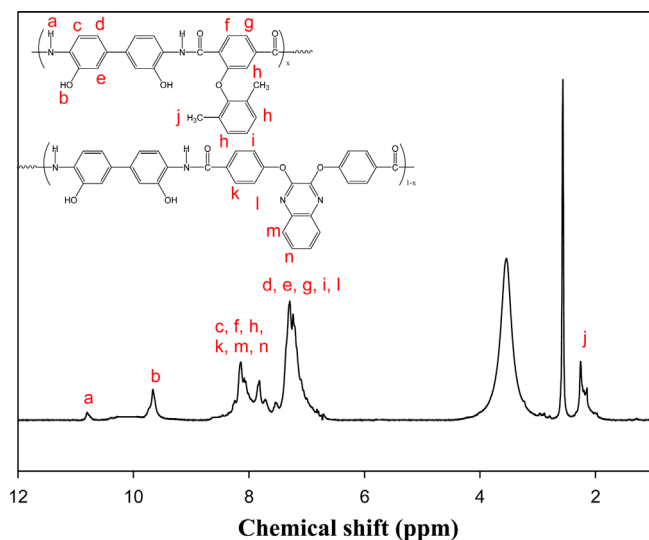


Figure 2.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of the PHA 4 ( $\text{DMSO-}d_6$ ).

$\text{C}=\text{C}$ ),  $1168\text{--}1241\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C-O-C}$ , stretching) 밴드를 확인함으로써 공중합체가 합성되었음을 확인하였다. 또한 Figure 2에 PHA 4의  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼을 보였는데 10.73 ppm(-NH), 9.59 ppm(-OH), 8.52~7.54 ppm(dihydroxybiphenylene), 7.53~6.60 ppm(quinoxaline), 1.90~2.31 ppm(2,6-dimethyl)에서 각 수소들의 chemical shift를 확인할 수 있었다. 또한 각 수소들의 면적비가 이론 값과 일치함으로써 PHA 4가 합성되었음을 확인하였다.

Table 1에 합성된 중합체와 공중합체들의 고유점도를 보였다. 점도는  $35^\circ\text{C}$  항온조에서 DMAc 혹은 DMAc/LiCl 용액 0.5 g/dL의 농도에서 측정하였고, 1.02~1.90 dL/g의 범위로 비

Table 1. Inherent Viscosity of PHAs

PHAs	$\eta_{\text{inh}}^a$
PHA 1	1.60
PHA 2	1.20
PHA 3	1.02
PHA 4	1.90
PHA 5	1.25
PHA 6	1.50

Inherent viscosity was measured at a concentration of 0.5 g/dL in DMAc and DMAc/LiCl at  $35^\circ\text{C}$ .

교적 높은 값들을 보였다.

Table 2에 합성된 중합체들의 용해도 조사를 나타내었다. 본 연구에서 중합한 중합체들 중에서 2,6-dimethylphenoxy 그룹을 가지고 있는 PHA 1은 DMSO를 제외한 DMAc, NMP, DMF 등과 같은 극성용매에 LiCl을 넣고 열을 가해야만 용해가 되었음을 알 수 있었다. 통상 polyamide 계열의 용해도 조사에서 실온에서 용해되지 않는 경우는 가열하고 그 상태에서도 용해되지 않는 경우 실온에서 LiCl과 같은 염을 첨가하는데, PHA 1의 경우 LiCl을 첨가 하고도 열을 가해야만 용해되는 특성을 보였다. 반면에 quinoxaline 고리를 가지고 있는 PHA 6은 DMSO에서는 실온에서 녹았고 DMAc, NMP 및 DMF 등의 극성용매에서는 LiCl을 첨가하지 않고 가열만 하여도 녹는 용해도 특성을 보였다. 공중합체들을 살펴보면 PHA 2의 경우 DMSO를 제외하고 DMAc, NMP 와 DMF에서 순수하게 가열상태에서는 용해되지 않았지만, 실온에서 LiCl을 첨가한 경우에는 용해되는 특성을 보였다. PHA 3, 4 와 5는 앞의 4개의 극성 용매들 중 DMSO를 제외하고 모두

Table 2. Solubility of the PHAs and PBOs

Polymer code	Solvent <sup>a</sup>							
	DMAc	NMP	DMF	DMSO	Pyridine	THF	TFA	$\text{H}_2\text{SO}_4$
PHA 1	○(L,H)	○(L,H)	○(L,H)	○(H)	○(L,H)	×	×	○
PHA 2	○(L)	○(L)	○(L)	○(H)	○(L,H)	△	△	○
PHA 3	○(H)	○(H)	○(H)	○(H)	○(L,H)	△	△	○
PHA 4	○(H)	○(H)	○(H)	○	○(H)	△	△	○
PHA 5	○(H)	○(H)	○(H)	○	○(H)	△	△	○
PHA 6	○(H)	○(H)	○(H)	○	○(H)	△	△	○
PBO 1	×	×	×	×	×	×	×	△
PBO 2	×	×	×	×	×	×	×	△
PBO 3	×	×	×	×	×	×	×	△
PBO 4	×	×	×	×	×	×	×	△
PBO 5	×	×	×	×	×	×	×	△
PBO 6	×	×	×	×	×	×	×	△

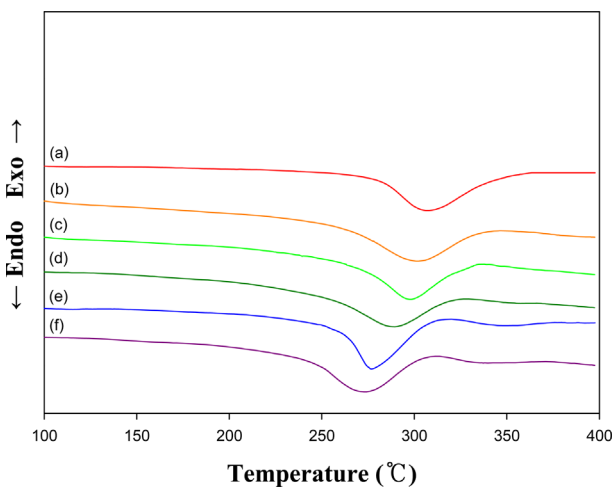
○: soluble, △: partially soluble, ×: insoluble, ○(H): soluble on heating, ○(L): soluble with LiCl, ○(L,H): soluble with LiCl (on heating) DMAc: N,N-dimethylacetamide, NMP: N-methyl-2-pyrrolidone, DMF: N,N-dimethylformamide, DMSO: dimethylsulfoxide, THF: tetrahydrofuran, TFA: trifluoroacetic acid

<sup>a</sup>solubility was tested with 10 mg sample in 1 mL solvent

가열상태에서 용해됨을 보였다. Pyridine의 경우 PHA 1, 2와 3은 LiCl 존재 하에서 가열 했을 경우만 용해되었는데, PHA 4, 5와 6은 LiCl 첨가 없이 가열만 함으로써 용해됨을 알 수 있었다. THF와 TFA에서는 전혀 녹지 않은 PHA 1을 제외하고 모든 고분자들이 부분적으로 용해됨을 보였고, 황산에서는 6개의 PHA 모두 실온에서 용해되었는데 시간이 지나면서 점차 용액 색깔이 변색이 되면서 분해되는 양상을 확인 할 수 있었다. 본 연구에서 조사된 공중합체들의 용해도 특성을 종합 해 보면 2,6-dimethylphenoxy 그룹을 갖는 단량체의 함량이 늘어나면 용해도 특성이 감소되고 반면에 quinoxaline 고리를 갖는 단량체의 함량이 늘어나면 용해도 특성이 향상된 특성을 볼 수 있었다. 이는 아마도 질소원자들을 포함하고 있는 quinoxaline 고리와 quinoxaline 고리 양쪽에 존재하는 ether 연결기들로 인한 극성효과에 기인된 것으로 예측된다. 반면에 2,6-dimethylphenoxy 그룹을 갖는 단량체의 경우에는 ether연결기 부재와 펜던트로 인한 중합체의 비선형성 증가 효과만으로는 용해도를 향상 시키는데 부족했던 것으로 판단된다. 한편, 고리화 반응에 의해 전환된 모든 PBOs은 PHAs와 달리 황산에서 일부 용해되었을 뿐 다른 용매에서는 전혀 녹지 않았다. 이는 펜던트 그룹과 함께 ether연결기가 도입되었음에도 불구하고 열적 고리화 반응 후의 공중합체의 용해도 향상에는 전혀 영향을 미치지 못함을 보여주었다.

## 2. 중합체의 열적 성질

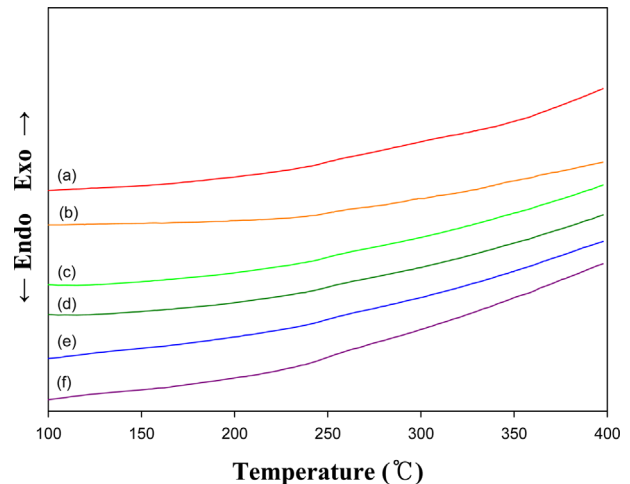
Figure 3에 PHAs의 1차 DSC 열 곡선들을 보였다. 각 중합체들은 대략 210°C에서 부터 350°C 정도 범위에서 각각의 흡열 곡선들을 보여 주었다. 일반적으로 결정성 고분자들의 경우 DSC 상에서 1차 가열 할 때 보여주는 흡열 곡선들은 그



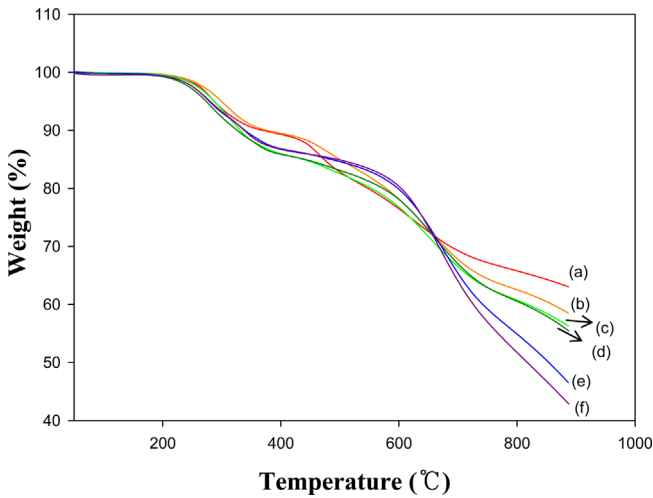
**Figure 3.** DSC thermograms of PHAs at a heating rate of 10°C/min: (a) PHA 1, (b) PHA 2, (c) PHA 3, (d) PHA 4, (e) PHA 5, (f) PHA 6.

중합체들의 용융에 해당하는 흡열 곡선들을 보여준다. 그러나 여기에서의 흡열 곡선의 경우 PHA 상태에서 PBO로 전환 하는데 필요한 흡열 곡선을 의미한다.<sup>1</sup> 즉 친 핵 고리화 반응에 의한 흡열 곡선을 의미한다. 이들 흡열 피크들의 꼭지점 온도를 기준으로 살펴보면 270°C(PHA 6)에서부터 306°C(PHA 1)까지의 범위를 보였다. PHA 1과 6은 단독 중합체로 전자가 후자보다 약 36°C 정도 높은 흡열 피크 온도를 보였다. 이는 더욱 더 벌기한 2,6-dimethylphenoxy 펜던트를 갖는 PHA 1이 quinoxaline 고리를 갖는 PHA 6 보다 더 높은 흡열 피크온도를 보인 것으로 예측되는데, 열적 고리화 반응에 대한 흡열 피크 온도는 치환기들의 크기와 견고성 그리고 각 고분자들의 분자량에 의존할 것으로 예상 되지만 이에 대한 체계적인 연구는 되어 있지 않다. 단 Baik 등<sup>11</sup>은 PHA 사슬에 긴 알킬기를 도입한 후, 알킬기의 길이가 길고 벌기 할수록 고리화 반응이 빨리 일어났음을 보고하였으며, 본 연구진도 PHA 주 사슬에 길고 유연한 곁 사슬들을 도입한 후, 사슬 길이에 따른 흡열 곡선들을 검토 한 결과 흡열 피크가 사슬길이에 의존 하여 감소함을 확인하였다.<sup>9</sup> 나머지 공중합체들의 경우 PHA 2의 경우 299°C, PHA 3의 경우 296°C, PHA 4의 경우 287°C, PHA 5의 경우 277°C를 보였다. 이들 결과를 보면 quinoxaline 고리를 도입한 단량체의 함량이 증가할수록 흡열 피크가 PHA 6 단독 중합체의 흡열 피크(270°C)에 가까워져 감소하는 경향성을 보였다.

Figure 4에 DSC 2차 가열 곡선을 보였다. 1차 가열 곡선에서 흡열 곡선이 완전히 끝나는 온도까지 가열한 다음 다시 2차 가열하여 열 곡선을 얻었다. 2차 가열 곡선에서는 흡열 피크를 전혀 보이지 않아 모든 PHAs가 PBOs로 전환되었음을 확인 하였다. 그러나 유리전이온도는 어떤 단독 중합체 및 공중합체들에서도 찾을 수 없었고, 추가 확인을 위해서 3차 가



**Figure 4.** DSC thermograms of PBOs at a heating rate of 10°C/min: (a) PBO 1, (b) PBO 2, (c) PBO 3, (d) PBO 4, (e) PBO 5, (f) PBO 6.



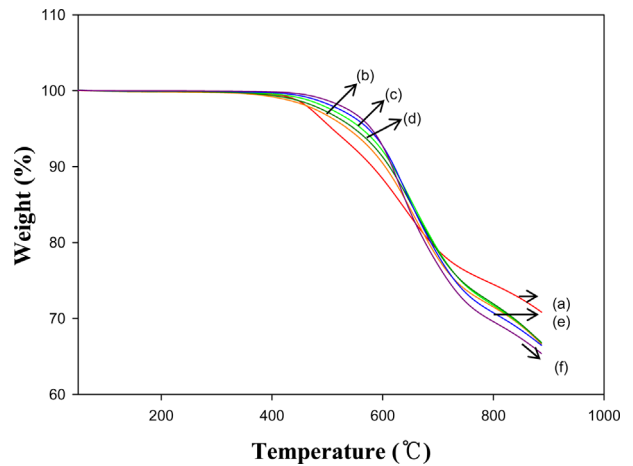
**Figure 5.** TGA thermograms of PHAs at a heating rate of 10°C/min: (a) PHA 1, (b) PHA 2, (c) PHA 3, (d) PHA 4, (e) PHA 5, (f) PHA 6.

열을 한 다음 조사하였지만 보이지 않았다. Table 3에 1차 가열곡선에서 얻은 각 중합체들의 엔탈피 변화 값을 보였다. 대략 86~95 J/g의 분포를 보였는데, 공중합체 조성간에 혹은 단독 중합체 간에 어떤 경향성도 보이지 않았다.

Figure 5에 PHAs의 TGA 1차 가열곡선을 보였다. 그림에서 보인 것처럼 각 중합체들은 대략 200°C에서부터 약 350°C 정도 까지 1차 중량 손실 단계를 보이고, 약 550°C 정도에서 2차 중량 손실 단계를 보였다. 전자는 열적 고리화 반응 과정에 생기는 물 손실 단계이고, 후자는 중합체의 골격이 분해가 시작되는 단계로 생각된다. 대표적인 예로 PHA 2를 보면 약 210°C에서 감량이 시작되어 370°C 정도에서 1차 무게 감량이 일어나, 대략 약 14% 정도의 중량 손실을 보였는데, 고리화 과정에서 생기는 물이 빠져 나가는 이론 양은 약 7.4%로 미처 제거되지 못한 용매나 불순물이 물과 함께 빠져 나갔기 때문인 것으로 추측된다.<sup>9</sup> 이처럼 TGA 상에서의 물 손실 단계에 대한 확인은 Figure 3의 DSC 1차 열 곡선에서 보인 PHA

2의 흡열 곡선이 대략 210°C에서 시작되어 375°C 정도에서 끝이 나는 것을 고려해서 이 두 그림들을 비교하면 명확해진다. Table 3에 PHAs의 10% 중량손실온도를 표시하였는데, 대개 TGA 분석에서 고분자들의 초기분해 온도 값으로 5-10%의 중량손실온도를 선택 하는데, 본 연구에서의 10% 중량손실온도는 물 손실 단계와 겹쳐지기 때문에 실질적인 초기분해 온도 값이라 볼 수 없다. 두 번째 중량손실 단계는 각 중합체 별로 약간의 차이들이 보이며 특히 잔유량은 약 42.9~63.1%의 비교적 높은 잔유량 분포를 보였다. 공중합체들의 잔유량은 DSC 열 곡선에서와 같이 2,6-dimethylphenoxy그룹을 도입한 단량체의 함량이 증가 할수록 점차 증가한 값을 보이는(46.6~58.5%) 경향성을 보였다.

Figure 6과 Table 3에 PBOs의 TGA 열 곡선들과 그 결과들을 보였다. PHAs를 PBOs로 전환시키기 위해 DSC 1차 열 곡선과 TGA 1차 열 곡선을 참고하여 약 400°C의 전기로에서 30분간 열처리 한 다음 TGA 열곡선을 얻었다. TGA 열 곡선에서 보인 바와 같이 1차 가열곡선에서 보여 주었던 물 손실



**Figure 6.** TGA thermograms of PBOs at a heating rate of 10°C/min: (a) PBO 1, (b) PBO 2, (c) PBO 3, (d) PBO 4, (e) PBO 5, (f) PBO 6.

**Table 3.** Thermal Properties of PHAs and PBOs

PHAs						PBOs			
code	T <sub>p</sub> <sup>a</sup> (°C)	ΔH (J/g)	T <sub>10%</sub> <sup>b</sup> (°C)	T <sub>d</sub> <sup>max c</sup> (°C)	Residue at 900°C (%)	code	T <sub>10%</sub> <sup>b</sup> (°C)	T <sub>d</sub> <sup>max c</sup> (°C)	Residue at 900°C (%)
PHA 1	306	86	369	626	63.1	PBO 1	582	650	70.8
PHA 2	299	93	376	650	58.5	PBO 2	604	659	66.6
PHA 3	296	95	331	651	56.3	PBO 3	613	658	66.8
PHA 4	287	95	326	656	55.5	PBO 4	619	653	66.8
PHA 5	277	86	339	673	46.6	PBO 5	621	641	66.5
PHA 6	270	93	338	673	42.9	PBO 6	622	630	65.4

<sup>a</sup>Endothermic peak temperature of DSC thermograms.

<sup>b</sup>10% weight loss temperature in TGA thermograms.

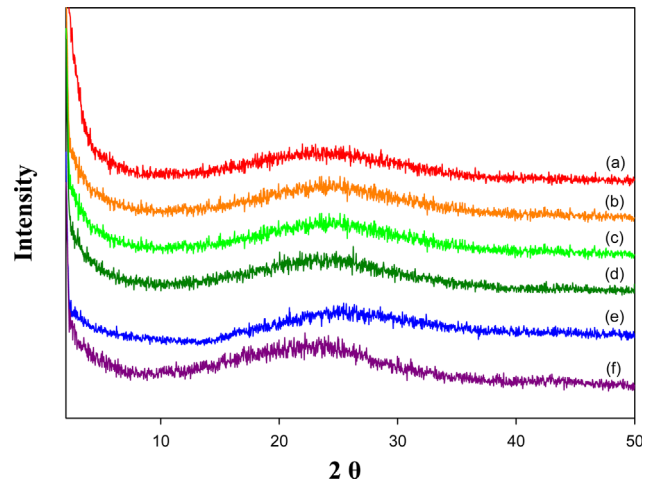
<sup>c</sup>Maximum weight loss temperature of DTG thermograms.

단계는 보이지 않고, 전체 고분자들이 대략 580°C 정도에서부터 1차 분해가 시작 되어 약 700°C 정도에서 2차 분해가 시작되는 양상을 보였다. 10% 중량손실온도를 보면 PBO 1이 582°C로 가장 낮은 값을 보였고, PBO 6은 622°C로 PBO 1보다 약 40°C 더 높은 중합체들 중 가장 높은 값을 보였다. 또한 PBO 공중합체들의 경우를 보면 PBO 2가 604°C이고 PBO 5가 621°C로 quinoxaline 고리를 도입한 단량체의 함량이 증가 할수록 10% 중량손실 온도가 증가하는 경향성을 보였다. 이는 중합체의 구조상 2,6-dimethylphenoxy 그룹 중에서 가장 열에 약한 dimethyl group들이 먼저 부분적으로 분해되어 중량손실이 발생 한 것으로 판단되며, 이 그룹의 함량이 커지면서 최대중량손실온도가 낮아지는 것으로 판단된다.

최대중량손실온도는 중합체의 분해 속도가 가장 빠른 지점의 온도로서 중합체의 내열성 및 난연성과 밀접한 관계를 가지고 있다.<sup>12,13</sup> 이들 값들을 Table 3을 통해서 보면 PBO 2가 659°C로 가장 높고 PBO 6이 630°C로 가장 낮은 값들을 보였다. 공중합체들의 값들을 보면 PBO 5가 641°C, PBO 2가 659°C로 2,6-dimethylphenoxy 그룹을 갖는 단량체 함량이 증가 할수록 최대중량손실온도가 증가하여 열 안정성이 증가함을 알 수 있다. 이는 10% 중량손실온도에서 보여주는 PBOs의 경향성과 정 반대의 결과를 보여 주었다. 중합체에 내열성이 강할 것으로 판단되는 헤테로 고리인 quinoxaline 고리를 주 골격에 도입하여 내열성 향상을 꾀하였으나, 상대적으로 2,6-dimethylphenoxy 그룹을 갖는 단량체의 함량이 많은 중합체들보다 더 낮은 값들을 보였다. 이는 펜던트가 연결된 페닐렌 연결기 때문으로 생각된다. Dine-Hart 등<sup>2</sup>의 연구에 의하면 para 혹은 meta 페닐렌 연결기를 갖는 전 방향족 폴리아미드들은 ortho 치환된 폴리머들보다 훨씬 높은 용융온도를 가지며, 높은 열 안정성 등을 보인 반면에 ortho 치환된 폴리머들은 열적으로 매우 불안정함을 보였음을 발표하였다. 이들 연구 결과와 같이 본 연구에서도 quinoxaline 고리의 경우 ortho 치환되어 있으며, 또한 유연한 ether 로 연결되어 있어 초기분해온도보다는 고온에서 열 안정성이 떨어진 것으로 판단된다. 반면에 2,6-dimethylphenoxy 그룹의 경우 para 치환되어 있으며, 페닐렌 단위가 아미드결합과 연결되어 있어 상대적으로 quinoxaline 고리의 경우보다 고온에서의 열 안정성이 높은 것으로 판단된다.

900°C에서 PBOs의 잔유량들은 PHAs 잔유량보다 더 높은 값들을 보이는데, 이는 PHAs가 PBOs로 전환되면서 물과 기타 용매 등이 빠져 나갔기 때문이다. 900°C에서 PBOs의 잔유량은 65.4~70.8%의 범위로 매우 높은 값들을 보였다. 2,6-dimethylphenoxy 그룹의 조성이 높아질수록 작은 값들의 차이는 하지만 증가하는 경향을 보였다.

이상 각 중합체들에 대해서 10% 중량손실온도와 최대중량손실온도 그리고 900°C 잔유량을 비교하면, 10% 중량손실온도는 quinoxaline 고리의 함량이 높아질수록 더 증가하지만,



**Figure 7.** XRD patterns of PHAs: (a) PHA 1, (b) PHA 2, (c) PHA 3, (d) PHA 4, (e) PHA 5, (f) PHA 6.

최대중량손실온도와 잔유량에서는 2,6-dimethylphenoxy 그룹의 함량이 증가 할수록 더 높은 값들을 보임을 알 수 있었다. 이러한 예는 방향족 폴리아미드의 다른 중합체에서도 볼 수 있다. Kevlar와 Nomex의 TGA 연구 결과를 보면, 이들 중합체들의 5% 중량손실온도는 전자가 465°C 후자가 301°C이고, 최대중량손실온도는 전자가 476°C 후자는 506°C이고 잔유량은 전자가 31% 후자는 43%를 보였다. 이 결과에서도 본 연구와 같이 초기분해온도는 Kevlar가 Nomex 보다 높았지만 최대중량손실온도와 잔유량은 Nomex가 더 높은 결과를 보였다.<sup>14</sup> 고분자들의 열 안정성 및 난연성을 평가하는데 낮은 온도에서의 초기분해온도 보다는 높은 온도에서 측정되는 최대중량손실온도와 잔유량이 훨씬 더 중요한 인자가 된다. 특히 char 수득율을 보여주는 잔유량은 연소시 형성된 char가 재료 내부로 열이 전파되는 것을 막고 산소와 열을 차단하는 방벽 역할을 하며, 내부에서는 열에 의해서 형성된 휘발 물질을 외부로의 이탈을 지연시켜 난연특성을 향상 시키는 것으로 알려져 있다.<sup>15,16</sup> 따라서 많은 연구자들은 내열성 고분자들을 설계할 때 가능한 높은 잔유량을 얻고자 노력한다.

Figure 7에 각 PHAs에 대한 X-Ray 회절 곡선을 보였다. 모든 중합체들이 무정형 상태를 의미하는 halo 타입의 회절 곡선을 보였다. 이는 중합체들이 견고한 구조와 함께 비교적 큰 펜던트를 가졌기 때문으로 생각된다. 이처럼 무정형 상태를 보이는 고분자들은 대개 좋은 용매 특성과 함께 필름 제조에도 좋은 가공성을 보인다.<sup>15</sup>

## Conclusion

본 연구에서는 poly(benzoxazole)s을 합성 하여 그 특성들을 연구하고자, 2-(2,6-dimethylphenoxy)terephthalic acid 와 4,4'-(2,3-quinoxalinedioxy)dibenzoic acid를 3,3'-dihydroxybenzi-

dine 과 각 단량체 조성별로 직접중축합법으로 합성하여 그 특성들을 조사하였다. 합성된 각 중합체들의 용해도, 몰폴로지 및 열적 특성들을 조사한 결과는 다음과 같다. PHAs은 2,6-dimethylphenoxy 그룹의 함량이 증가할수록 DMAc, NMP, DMF 및 DMSO 등의 비 양자성 용매에 LiCl과 같은 염을 첨가하고 열을 가해야 용해되는 등 낮은 용해도 특성을 보였으나, 반대로 quinoxaline 고리와 ether 연결기의 함량을 증가시키는 경우는 염의 첨가 없이도 용해되는 더욱 좋은 용매 특성을 보였다. PBO 공중합체들중 PBO 2가 659°C로 가장 높은 최대중량손실온도를 보였으며, 2,6-dimethylphenoxy 그룹의 함량을 증가시키에 따라 용해도는 감소하였으나 최대중량손실온도와 잔유량은 향상되는 등 열 안정성이 증가함을 보였다. 내열성 및 난연특성에 대한 중요한 인자인 잔유량은 PBOs의 경우 65.4~70.8% 범위로 매우 높은 값들을 보였다. 본 연구에서 합성된 공중합체 PHA 3과 4의 경우 도입된 2,6-dimethylphenoxy 그룹과 quinoxaline 고리의 도입 효과에 의해서 비교적 높은 용해도 특성을 보이면서, PBO로 전환 후 약 658°C의 최대중량손실온도와 67% 정도의 매우 높은 잔유량을 보여, 추후 기계적 특성 연구에 큰 기대가 되는 공중합체가 합성되었음을 확인하였다.<sup>17</sup>

## Acknowledgement

이 논문은 2013학년도 조선대학교 학술연구비의 지원을 받아 연구되었음.

## References

1. 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**, 1255 (1996).
2. M. P. Stevens, "Polymer Chemistry an Introduction", 3rd Ed. P. 375, Oxford University Press Inc., New York, 1999.
3. J. G. Hilborn, J. W. Labadie, and J. L. Hedrick, "Poly(aryl ether-benzoxazoles)", *Macromolecules*, **23**, 28554 (1999).
4. 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.*, **28**, 2255 (1990).
5. G. Maglio, R. Palumbo, and M. Tortora, "Aromatic Poly(benzoxazole)s from Multiring Diacides Containing (Phenylenedioxy)diphenylene or (Naphthalenedioxy)diphenylene Groups: Synthesis and Thermal Properties", *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **38**, 1172 (2000).
6. S. H. Hsiao and Y. H. Huang, "A New of Aromatic Polybenzoxazoles Containing Ortho-Phenylenedioxy Groups", *Eur. Polym. J.*, **40**, 1127 (2004).
7. 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.*, **12**, 700 (2001).
8. S. H. Hsiao and J. H. Chiou, "Aromatic Polybenzoxazoles Containing Ethersulfone Linkage", *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.*, **39**, 2262 (2001).
9. D. S. Yoon, J. K. Choi, and B. W. Jo, "Synthesis and Characterization of PBO Precursors Containing Dimethylphenoxy and/or MPEG Pendant Groups", *Polymer(Korea)*, **29**, 493 (2005).
10. H. W. Jo, "Synthesis and Properties of New Poly(hydroxyamide)s Having Bulky Groups", MSc thesis, Chosun University, 2010.
11. 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).
12. J. K. Choi, J. Zilberman, and R. J. Farris, "Flame Retarding Properties of Kevlar and Nomex Fibers", CUMIRP Report (Univ. Mass.) Massachusetts, U.S.A., Part 1 (2006).
13. R. N. Walters and R. E. Lyon, "Molar Group Contributions to Polymer Flammability", *J. Appl. Polym. Sci.*, **87**, 548 (2003).
14. 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).
15. S. Wang, Y. Hu, Z. Li, Z. Whang, Y. Zhuang, Z. Chen, and W. Fan, "Flammability and Phase-transition Studies of Nylon 6/Montmorillonites", *Colloid Polym. Sci.*, **281**, 951 (2003).
16. G. S. Liou, M. Maruyama, M. A. Kakimoto, and Y. Imai, "Preparation and Aromatic Polyamides from 2,2'-Bis(p-aminophenoxy)-1,1'-Bianphthyl and Aromatic Dicarboxylic Acids", *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **31**, 2499 (1993).
17. This work is based on the thesis submitted by HW Jang for MSc degree, Chosun University, Gwangju, Korea, 2015.