



Synthesis and Characterization of Fluorinated Polybenzoxazole Copolymers

Jeong Sun Sohn*, A Ram Park, and Jae Kon Choi†

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

*College of General Education, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea

(Received July 23, 2015, Revised July 30, 2015, Accepted August 30, 2015)

Abstract: A series of fluorinated aromatic poly(hydroxyamide)s (PHAs) were synthesized by direct polycondensation of diacids containing 2,6-dimethylphenoxy group and quinoxaline ring in the main chain with 2,2-bis-(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane. The PHAs had relatively low inherent viscosities in the range of 0.35~0.43 dL/g at 35°C in DMAc solution. All PHAs exhibited excellent solubility in aprotic solvents such as NMP, DMAc, DMF and DMSO as well as in common organic solvents such as pyridine, THF, and m-cresol at room temperature. However, the poly(benzoxazole)s (PBOs) were quite insoluble in all organic solvents except partially soluble in concentrated sulfuric acid. The PBOs showed glass transition temperatures between 233 and 284°C by DSC and maximum weight loss temperatures in the range of 536-546°C by TGA.

Keywords: fluorinated PHAs, organic solvents, solubility, PBOs

Introduction

방향족 poly(benzoxazole)s (PBOs)은 방향족 헤테로고리 고분자로서 그의 구조적인 특성상 고탄성율과 고강도를 보이며, 높은 내화학적, 내열성 및 난연성을 가지고 있는 특수 고분자이다.¹⁻³ 이처럼 좋은 특성을 보인 것은 PBO의 견고한 막대형의 구조적인 특성에 의해서 기인된 것으로, 1998년에 일본의 Toyobo사에서 처음으로 Zylon이라는 상품명으로 상업적 생산을 시작 하였다. Zylon은 1972년에 미국의 듀폰사에서 개발한 Kevlar 보다 더 뛰어난 열 안전성과 기계적 성질을 보였다.⁴ 그러나 PBO는 방향족 폴리이미드(PI)처럼 열에 의한 가공성이 낮고 유기 용매에 대한 낮은 용해도로 인하여 일반적으로 가공성이 좋지 않아, 주로 황산과 같은 매우 강한 산에서 가공하여 그 응용에 제한을 받는다.^{5,6}

이러한 PBOs의 낮은 가공성을 개선하기 위해서 고분자 주 골격에 aryl ether, aryl sulfide, 혹은 isopropyl group과 같은 유연한 그룹 혹은 MPEG와 같은 벌키한 그룹들을 도입하여 poly(amide benzoxazole)s, poly(imide benzoxazole)s, 및 poly(ether benzoxazole)s와 같은 고분자들을 합성 하여 가공성을 개선 하고자 하는 많은 연구들이 진행 되어왔다.⁷⁻⁹ 그러나 이들 대부분의 고분자들은 단량체로부터 PBOs를 직접 합성하기 보다는 폴리아미에시드(PAA)를 합성 한 다음 열처리를 통해 PI를 제조 하듯이, PBOs의 전구체인 폴리히드록시아

미드(PHAs)를 합성 한 다음 열처리에 의한 열적 고리화 과정을 거쳐 PBOs을 합성한다. 그러나 합성된 PBOs은 높은 온도에서의 열적 고리화 과정 중에 crosslinking이 유도 되기도 하여 유기용매에 대한 이들 고분자들의 용해도는 매우 낮아 가공성 또한 매우 제한적이다.¹⁰ 따라서 일반 유기 용매 등에 용해도가 좋은 PBOs의 전구체인 PHAs 상태에서 가공 후 대부분 열적 고리화 반응에 의해서 PBOs로 전환한다.^{11,12}

PHAs 또한 구조적인 특성상 PBOs 보다는 낮지만 기계적 특성 및 내열성이 우수하고, 앞에서 언급한 바와 같이 유기 용매에 대한 용해도가 PBOs 보다 높으며, PHAs에서 고리화 반응 과정을 거쳐 PBOs로 전환 하면서 큰 흡열 반응과 함께 물과 같은 부산물을 방출하여 화재 지연에 도움을 줄 수 있는 장점을 가지고 있다. 그러나 PHAs 또한 PBOs와 같이 대부분 막대형 구조의 골격을 가지고 있어 구조적인 특성상 PBOs 보다는 더 좋은 용해도를 보이지만, 일반적으로 용해도가 좋지 않아 많은 연구자들은 구조 변화를 통한 가공성 향상을 위해 많은 노력을 하고 있다. 이러한 노력은 주로 주 골격의 구조 변화를 통하여 이루어지는데, 상황에 따라서 구조 변화 후 용해도는 향상 된 반면에 고분자의 열적 성질이나 기계적 성질은 기대 이하로 저하되는 경우가 종종 있다.^{13,14}

본 연구에서는 주 골격에 도입된 펜던트와 중합체들의 용해도 및 열적 성질과의 상관 관계를 조사하기 위해, 펜던트로 2,6-dimethylphenoxy group 혹은 quinoxaline 고리를 갖는 디에시드 단량체들과 2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane (6FD)를 직접 중합하여 얻은 중합체 혹은 공중합체

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

들의 용해도 및 열적 특성들을 조사 하고자 한다. PBOs 은 PHAs를 합성 한 후 열적 고리화 반응에 의해서 제조한 후 그들의 특성들을 조사하였다.

Experimental

1. 시약

본 연구에 사용된 4-fluorobenzonitrile (99%), dimethyl nitroterephthalate (97%), 2,2-bis-(3-amino-4-hydroxyphenyl)-hexafluoropropane (6FD, 98%)은 TCI 사의 제품을 사용하였고, 2,3-dihydroxyquinoxaline (98%)와 CaCl_2 (97%)은 Aldrich 사의 제품을, potassium tert-butoxide (98%)와 2,6-dimethyl phenol (99%)은 Acros 사의 제품을, triphenyl phosphite (TPP, 95%, 1.184 g/cm³)는 Junsei 사의 제품을 사용하였다. 앞에서 언급한 시약은 모두 정제하지 않고 사용하였다. CaCl_2 는 진공 오븐으로 80°C의 온도에서 24시간 건조하여 사용하였다. N,N'-dimethylformamide (DMF, 99%, 0.945 g/cm³), N-methyl-2-pyrrolidone (NMP, 99%, 1.026 g/cm³), MgSO_4 (99%)는 모두 Junsei 사의 제품을 사용하였으며, DMF와 NMP는 MgSO_4 을 넣고 48시간 동안 교반 한 뒤 감압증류를 한 후 사용하였다.

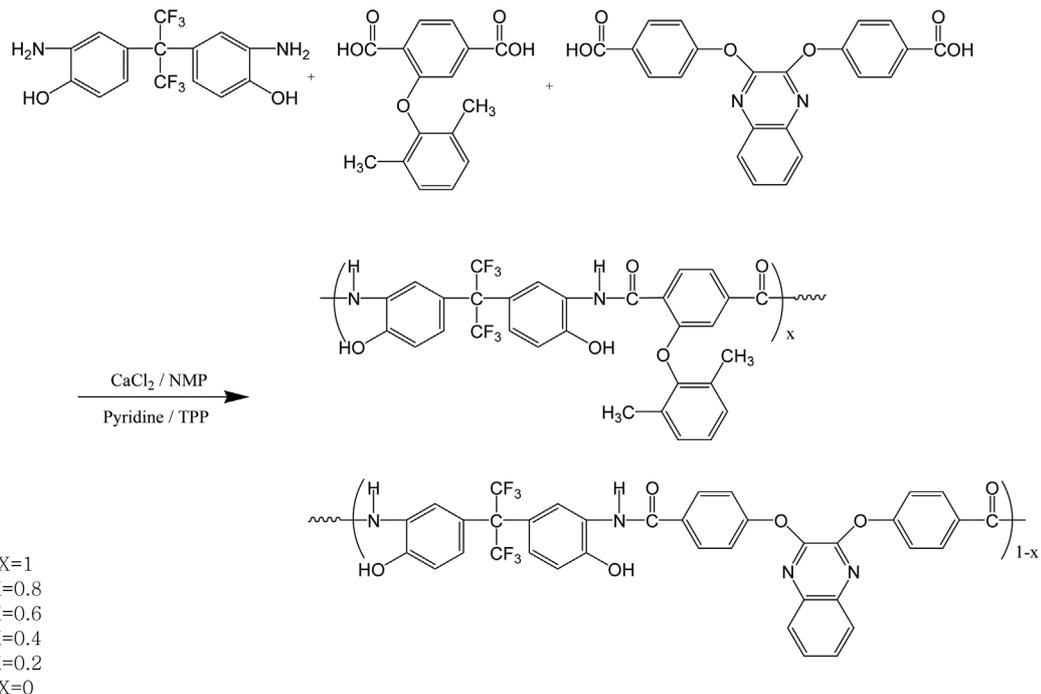
2. 단위체 합성

본 연구에서 사용된 단위체인 4,4'-(2,3-quinoxalinedioxy)di-

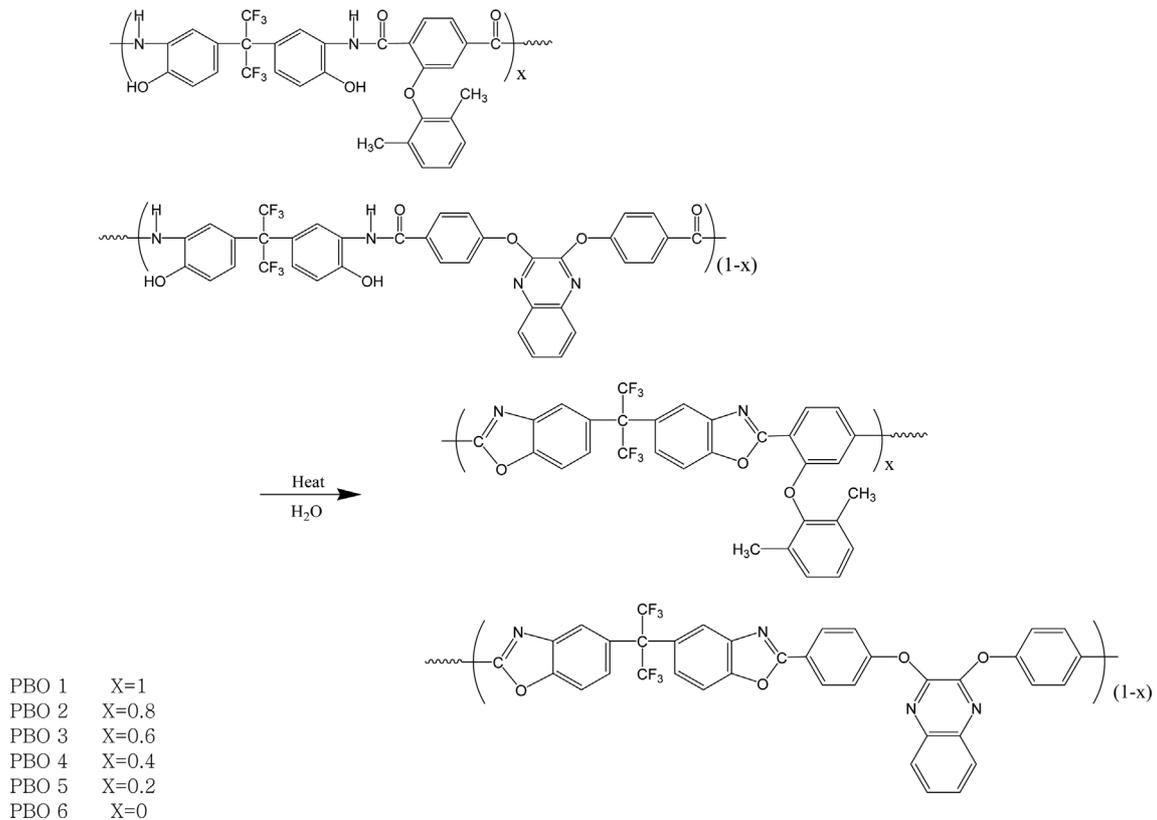
benzoic acid의 합성은 Jo¹⁵의 방법을, 2-(2,6-dimethylphenoxy)terephthalic acid는 Yoon 등¹⁴의 방법을 일부 수정하여 사용하였다.

3. 중합체 합성

본 연구에서 합성된 PHAs 및 PBOs의 합성경로와 각각의 Scheme을 1과 2에 나타내었다. 중합체와 공중합체들은 모두 동일한 방법으로 합성하였고, 대표로 PHA 4의 합성 방법을 나타내었다. 먼저 3구 반응기에 CaCl_2 0.2 g과 NMP 1.1 mL, pyridine 0.17 mL를 차례로 넣고 CaCl_2 가 녹을 때까지 교반을 시켜준 후 이 반응기에 2-(2,6-dimethylphenoxy)terephthalic acid 0.0657 g (0.2293 mmol)과 4,4'-(2,3-quinoxaline-dioxy)-dibenzoic acid 0.1384 g (0.3440 mmol)을 용해시켰다. 그 후 2,2-bis-(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane 0.21 g (0.5734 mmol)을 첨가하여 20분 동안 교반을 하였고 이어서 반응기에 TPP를 0.45 mL 첨가한 다음 120°C의 온도에서 6시간 반응하였다. 반응 후 이 반응물을 메탄올에 침전시킨 다음 메탄올과 증류수로 수회 세척하여 진공오븐을 이용하여 40°C에서 8시간 건조하여 최종 생성물을 얻었다. 이 때 얻어진 생성물의 수득률은 78%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



Scheme 1. Synthesis of PHAs.



Scheme 2. Synthesis of PBOs.

합성된 중합체와 공중합체들은 열적 고리화 반응에 의해 PBO로 모두 전환되었으며, PHA1-6이 열적 고리화 반응 후에 전환된 PBO를 PBO 1-6이라 하였다.

4. 중합체의 특성 조사

본 연구에서 합성된 PHAs와 PBOs의 결과는 FT-IR (Shimadzu 8601PC)과 $^1\text{H-NMR}$ (JEOL JNM-LA300)을 통해 확인하였다. 각 중합체들의 고유점도는 Ubbelohde 점도계를 사용하여 측정하였고, 점도의 농도는 0.1 dL/g으로 DMAc에 용해시켜 측정하였다. 중합체들의 용해도 특성은 중합체 10 mg을 용매 1 mL에 녹여 조사하였다. 중합체들의 열적 특성을 알아보기 위해 DSC (TA DSC 2010)를 이용하여 50°C~450°C의 온도범위에서 질소분위기 하에서 측정 하였으며 승온 속도는 10 °C/min로 하여 유리전이온도와 흡열 피크를 관찰할 수 있었다. 또한 중합체들의 열적 고리화 반응에 의한 최대분해속도 온도와 중량감소 및 잔유량을 조사하기 위하여 TGA(TA TGA 2050)을 이용하였으며 50°C~900°C의 온도범위에서 질소분위기 혹은 공기 중에서 10 °C/min의 속도로 측정하였다.

Results and Discussion

1. 중합체의 일반적인 성질

합성된 중합체와 공중합체들 중 PHA 1의 합성확인 $^1\text{H-NMR}$ 을 통해 확인하였다. Figure 1은 2,6-dimethylphenoxy 그룹을 포함한 단독중합체인 PHA 1의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼으로 11.1~10.3 ppm(-NH), 9.8~9.3, 8.9~8.5 ppm(-OH), 8.5~7.6

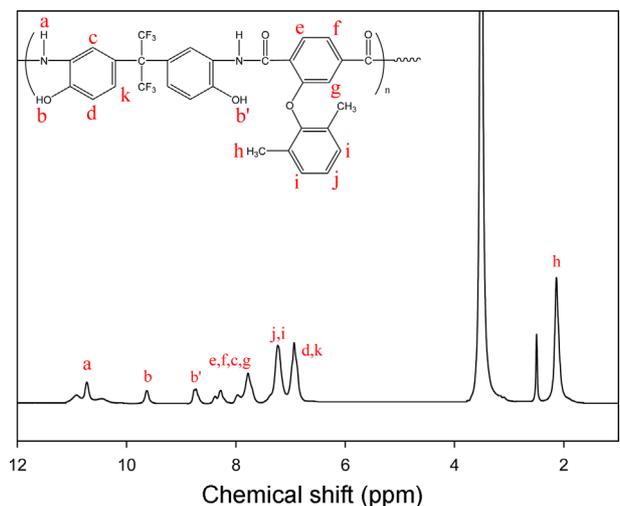


Figure 1. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of the PHA 1 (DMSO- d_6).

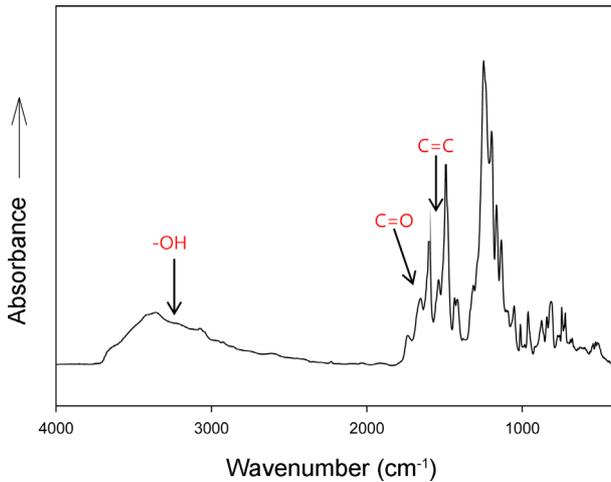


Figure 2. FT-IR spectrum of the PHA 4 (KBr).

ppm (terephthaloyl unit, hexafluoroisopropylidene unit), 7.5~6.6 ppm (phenoxy unit, hexafluoroisopropylidene unit), 2.4~1.8 ppm (2,6-dimethyl)에서 각 수소들의 피크를 확인할 수 있었고 이 피크들의 면적비는 이론값과 일치함을 보여줌으로써 PHA 1이 합성되었음을 알 수 있었다. 공중합체인 PHA 4의 합성 확인은 FT-IR 스펙트럼과 $^1\text{H-NMR}$ 을 통해 확인하였다. Figure 2는 PHA 4의 FT-IR 스펙트럼으로 3425 cm^{-1} (-OH, -NH stretching), 1650 cm^{-1} (C=O, stretching), 1597 cm^{-1} (aromatic C=C), $1166\text{--}1248\text{ cm}^{-1}$ (C-O-C, stretching) 밴드가 관찰됨으로써 공중합체의 합성을 확인하였다. 또한 Figure 3은 PHA 4의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 보여주는데, 10.7 ppm (-NH) 9.59~8.71 ppm (-OH), 8.25~7.50 ppm (dihydroxybiphenylene), 7.45~6.6 ppm (quinoxaline), 2.2~1.7 ppm (2,6-dimethyl)에서 각 수소들의 피크를 확인하였고, 각 수소들의 면적비가 이론 값과 잘 일치함으로써 PHA 4가 합성되었음을 확인할 수 있었다.

Table 1에 중합체 및 공중합체들의 inherent viscosity를 보였다. 용액점도는 35°C 의 항온조에서 DMAc 용액 0.1 g/dL의 농도하에서 측정하였는데, 0.35~0.43 dL/g 범위의 비교적 낮은 값들을 보였다. 본 연구 팀인 Jang 등¹⁶의 연구에서 보고한 3,3'-dihydroxybenzidine과 2,6-dimethylphenoxy group 혹은 quinoxaline 고리를 갖는 디에시드 단량체들과의 중합에서 얻은 중합체들의 용액점도는 대략 1.0~1.90 dL/g의 비교적 높은 용액 점도를 보였는데, 위 연구 결과와 비교하면 약 1/3 정도 낮은 범위의 용액 점도를 보였다. 이는 전자를 끄는 6F 그룹의 존재에 의해서 야기된 fluorine을 포함하는 단량체(6FD)의 낮은 친핵성 때문으로 생각된다.¹⁷ 아울러 용액 캐스팅 방법에 의해서 필름을 제조 하였으나 모두 부스러지는 필름이 제조 되었는데 이 또한 낮은 용액 점성도 때문으로 판단된다.

Table 2에 중합체 및 공중합체들의 용해도 조사를 보였다. 표에서 보인 바와 같이 모든 중합체 및 공중합체들이 DMSO, DMAc, NMP 및 DMF와 같은 aprotic 용매뿐만 아니라 이들

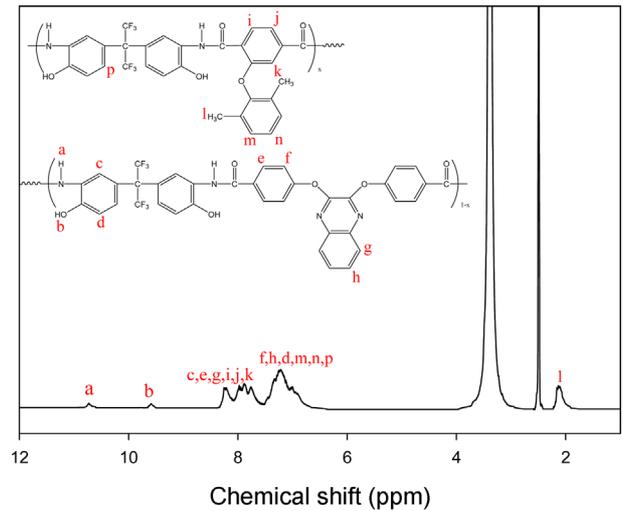


Figure 3. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of the PHA 4 (DMSO- d_6).

Table 1. Inherent Viscosity of PHAs.

PHAs	η_{inh}^a
PHA 1	0.43
PHA 2	0.41
PHA 3	0.35
PHA 4	0.40
PHA 5	0.36
PHA 6	0.41

^aInherent viscosity was measured at a concentration of 0.1 g/dL in DMAc at 35°C .

용매보다 낮은 극성을 갖는 pyridine, THF, TFA 및 m-cresol 등에서도 실온에서 쉽게 용해되었음을 볼 수 있다. 이러한 결과들을 본 연구 팀에서 이미 발표된 Jang 등¹⁶의 연구 결과와 비교 해 보면 본 연구에서의 용해도가 매우 향상되었음을 알 수 있다. 참고로 두 연구에서 사용된 중합체 구조를 비교하면 Jang 등¹⁶은 hydroxybenzidine 단위를, 본 연구에서는 hydroxyphenylhexafluoropropane 단위를 대체 도입한 부분만 다르고 나머지 부분은 동일한 구조를 갖는다. Jang 등¹⁶의 연구에서는 2,6-dimethylphenoxy 그룹을 포함하는 PHA 1에서부터 quinoxaline 고리를 가지고 있는 PHA 6에 이르기 까지 DMAc 등의 비 양자성 용매에 실온에서는 용해되지 않았고, 심지어 가열 또는 LiCl 등을 첨가 하여야만 용해되는 용매특성을 보였다. Pyridine 또한 비 양자성 용매등과 유사한 결과들을 보였으며, THF 혹은 TFA에는 부분 용해만 되었고 2,6-dimethylphenoxy 그룹을 포함하는 PHA 1은 전혀 용해되지 않았으나 황산은 모든 중합체들을 용해시키는 특성을 보였다. 이처럼 중합체 구조 중 일부를 수정함에 따라 현저하게 용해도 특성들이 다른 이유는 본 연구에 도입된 별키하고 유연한 hexafluoroisopropylidene 그룹 때문으로 생각 된다. 이러한 별키 그룹을 도입하였을 때 용해도 특성이 좋은 이유는 별키 그룹이

Table 2. Solubility of the PHAs and PBOs.

Polymer code	solvent ^a								
	DMAc	NMP	DMF	DMSO	Pyridine	m-Cresol	THF	TFA	H ₂ SO ₄
PHA 1	O	O	O	O	O	O	O	O	O
PHA 2	O	O	O	O	O	O	O	O	O
PHA 3	O	O	O	O	O	O	O	O	O
PHA 4	O	O	O	O	O	O	O	O	O
PHA 5	O	O	O	O	O	O	O	O	O
PHA 6	O	O	O	O	O	O	O	O	O
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	△
PBO 4	X	X	X	X	X	X	X	X	△
PBO 5	X	X	X	X	X	X	X	X	△
PBO 6	X	X	X	X	X	X	X	X	△

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

^asolubility was tested with 10 mg sample in 1 mL solvent

사슬들간의 패킹을 저해하고 아울러 고분자 사슬들 사이로 용매 분자들이 쉽게 침투 할 수 있기 때문으로 추측된다.^{18,19} 또한 본 연구에서 용해도가 좋은 다른 이유는 Jang 등의 연구에서 합성된 중합체보다 훨씬 낮은 용액 점성도 때문으로도 판단된다. 이처럼 좋은 용해도 특성을 보였던 PHAs와 달리 PBOs는 황산에만 일부 용해 될 뿐 전혀 용해되지 않았다. 이는 Jang 등¹⁶의 연구 결과하고도 동일한 결과를 얻었다. 즉 hexafluoroisopropylidene 그룹 자체가 PHAs와 달리 PBOs에서는 용해도를 향상 시키는 데는 역할을 충분히 발휘 못한 것으로 판단된다. 이는 PHAs와 달리 PBOs의 주 골격에 있는 견고한 bis(*p*-phenylenebenzoxazole) 단위의 존재 때문이거나 혹은 열처리 과정 중에서 진행될 수 있는 crosslinking 때문일 수도 있다.

2. 중합체의 열적 성질

Figure 4에 PHAs의 DSC 1차 열 곡선들을 보였다. 2,6-dimethylphenoxy 그룹을 갖는 PHA 1의 경우 324°C에서 흡열 피크를 보여 주었고, quinoxaline 고리를 갖는 PHA 6의 경우는 290°C에서 큰 흡열 피크를 보여 주었다. 이들 단독 중합체 외에 공중합체들은 2,6-dimethylphenoxy 그룹의 함량이 증가할수록 PHA 5 300°C, PHA 4 309°C, PHA 3 313°C, 그리고 PHA 2는 318°C로 흡열 피크들의 온도가 점차 증가함을 보여 주었다. 이들 흡열 피크들은 마치 일반 고분자들의 열 분석에서 보여주는 상 전이에 해당하는 흡열 피크로 보이지만 실제로는 PHA 상태에서 PBO로 전환하는 열적 고리화반응에 해당하는 흡열 피크를 의미한다. 이들 값들을 비교하면 PHA 1이 PHA 6 보다 34°C 더 높은 흡열 피크를 보여주었는데 이

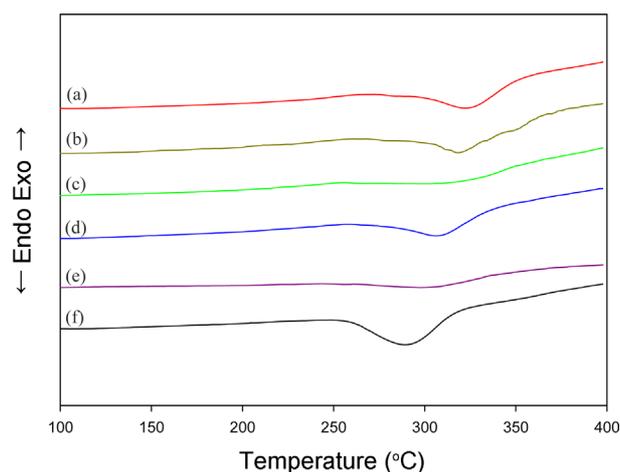


Figure 4. DSC thermograms of PHAs at a heating rate of 10 °C/min: (a) PHA 1, (b) PHA 2, (c) PHA 3, (d) PHA 4, (e) PHA 5, (f) PHA 6.

는 아마도 quinoxaline 고리보다 더 벌키한 2,6-dimethylphenoxy 그룹의 영향으로 열적 고리화반응을 하는데 더 많은 에너지를 필요로 하기 때문인 것으로 생각 된다. 그러나 Baik 등²⁰은 PHAs에 긴 알킬기를 도입하였고, 알킬기의 길이와 그 크기가 벌키 할수록 고리화 반응 온도가 낮아 졌음을 보고한 바 있다. 그러나 본 연구에 도입된 펜던트는 Baik 등의 연구와 달리 견고하고 벌키한 그룹이기 때문에 다른 결과를 보일 수 있다. 이와 관련하여서는 추가적이고 체계적인 연구가 더 필요하다. Table 3에 1차 열 곡선에서 얻은 각 중합체들의 흡열 곡선들에 대한 엔탈피 변화 값들을 보였는데, 약 10-51 J/g을 보였고, 이들 값들은 중합체 및 공중합체들간의 어떤 특이할 만한 경향성을 보여 주지 않았다.

Figure 5에 DSC 2차 열 곡선들을 보였다. 2차 열 곡선들은

Table 3. Thermal Properties of PHAs and PBOs

code	PHAs		code	PBOs			
	T_p^a (°C)	ΔH (J/g)		T_g^b (°C)	$T_{10\%}^c$ (°C)	T_d^{max} (°C)	Residue at ^e 900°C(%)
PHA 1	324	40	PBO 1	284	519	536	57
PHA 2	318	22	PBO 2	264	525	540	56
PHA 3	313	28	PBO 3	269	526	540	59
PHA 4	309	36	PBO 4	258	533	545	58
PHA 5	300	10	PBO 5	233	535	544	60
PHA 6	290	51	PBO 6	271	536	546	59

^aEndothermic peak temperature of DSC thermograms.

^bGlass transition temperature of DSC thermograms.

^c10% weight loss temperature in TGA thermograms.

^dMaximum weight loss temperature of DTG thermograms.

^eResidue at 900°C in nitrogen.

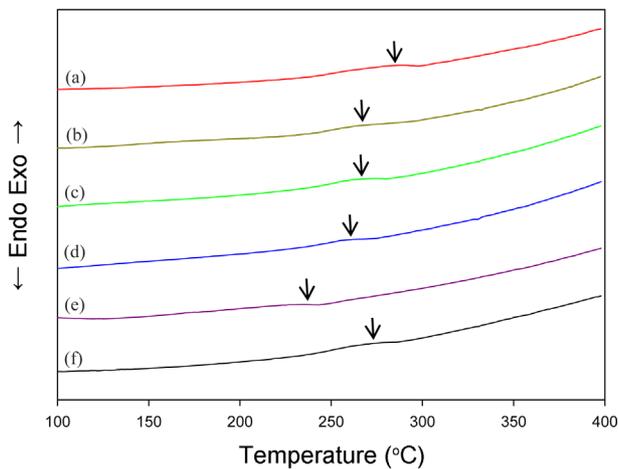


Figure 5. DSC thermograms of PBOs at a heating rate of 10 °C/min: (a) PBO 1, (b) PBO 2, (c) PBO 3, (d) PBO 4, (e) PBO 5, (f) PBO 6.

DSC 1차 열 곡선들에서 얻은 흡열 피크들과 TGA 열 곡선에서 얻은 초기 분해 온도 등을 고려한 후 가열하여 얻었다. 2차 열 곡선들에서는 1차 열 곡선들에서 보여 주었던 흡열 피크들이 모두 사라지고 보이지 않았는데, 이는 PHAs이 2차 가열 중에 열적 고리화 반응에 의해서 PBOs로 전환되었다는 것을 의미한다.³ 이들 열 곡선들에서 PBO 1의 경우 284°C, PBO 2의 경우 264°C, PBO 3의 경우 269°C, PBO 4의 경우 258°C, PBO 5의 경우 233°C, PBO 6의 경우 271°C에서 각 중합체들의 유리전이온도를 확인 하였다. 대부분 중합체들의 유리전이온도들이 PHAs에서는 흡열 곡선에 중첩되어 보이지 않았지만 2차 가열곡선에서는 모든 중합체들이 명확히 보여 주었다. Jang 등¹⁶의 연구 결과에서는 2차 가열 곡선 즉 PBOs의 가열 곡선에서는 어떤 중합체 에서도 유리전이온도에 해당하는 열적 특성을 보이지 않았으나, 본 연구에서는 명확한 유리전이온도를 보이는 것은 아마도 중합체의 구조에 Jang 등의 연구에서 도입된 benzidine 단위 보다는 더욱 더 별키한

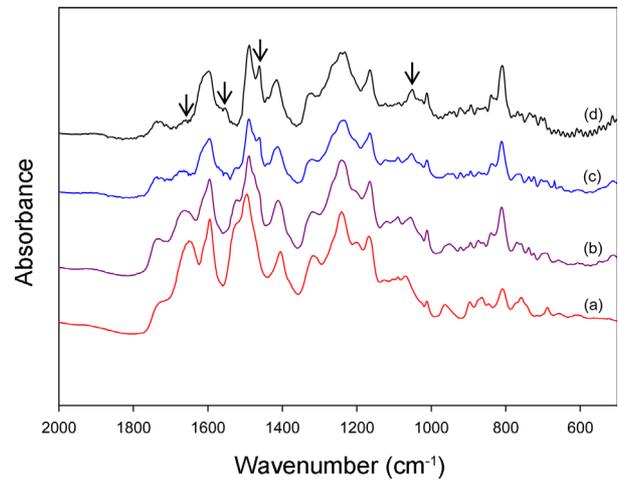


Figure 6. FT-IR spectra of the PHA 4 (KBr) as a function of annealing temperature; (a) not annealed, (b) 270°C, (c) 300°C, (d) 350°C for 30 min.

hexafluoroisopropylidene 그룹을 도입했기 때문으로 생각된다. PBO 1이 PBO 6보다 더 높은 유리전이온도를 보인 이유는 전자가 후자보다 더 별키한 펜던트를 가졌기 때문으로 판단된다. 각 공중합체들의 유리전이 온도들은 대략 PBO 1에 접근할수록 높은 값을 보이는 경향성을 보였으나 명확 하지는 않다. PBO 4와 5의 경우 258 혹은 233°C로 공중합체들 중 낮은 값들을 보였는데 특히 PBO 5의 경우는 낮은 용액점도 때문인 것으로 추측되나, PBO 6의 경우는 이유가 분명치 않아 더 많은 연구가 필요하다.

Figure 6에 PHA 2에 대한 열처리 전, 후의 FT-IR 스펙트라를 보였다. 위에서 언급 하였던 PHAs 이 열처리에 의해서 PBOs로 전환되었는지를 확인하기 위해서 PHA 2를 30분간 270, 300, 350°C에서 각각 열처리 한 후 각각의 시료를 FT-IR을 이용하여 확인 하였다. 열 처리전(a)에 뚜렷하게 보인 1650 cm^{-1} 에 보였던 amide의 C=O 피크들이 열처리 온도가 증가

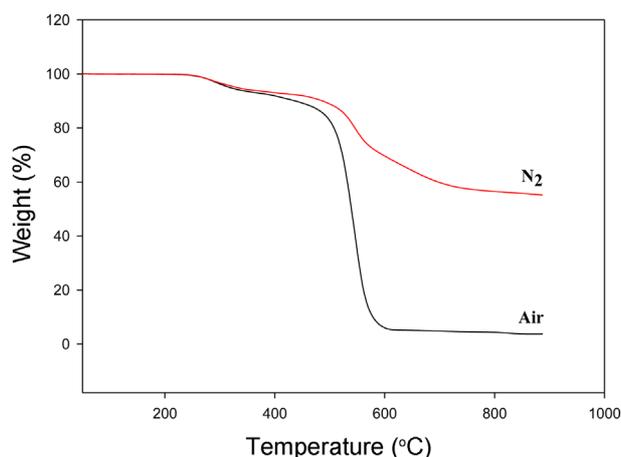


Figure 7. TGA thermograms of PHA 4 at a heating rate of 10 °C/min in N₂ (a) or in air (b) atmosphere.

함에 따라 서서히 없어지기 시작해서 열처리 온도 350°C에서는 거의 사라지는 것을 볼 수 있으며, benzoxazole 고리의 특성 밴드인 C=N 피크와 C-O 피크가 각각 1590, 1478, 및 1032 cm⁻¹에서 열처리 온도가 증가함에 따라 amide의 C=O 피크와는 반대로 서서히 증가함을 보였다. 이러한 결과로 350°C에서 PHA가 100% 완벽하게 PBO로 전환 되었다고는 볼 수 없지만 PBO로 전환되었다는 것을 확인 할 수 있었다.

질소와 공기 중에서 측정한 PHA 2의 TGA 열 곡선을 보였다. 열 곡선 a에서 보인 바와 같이 약 250°C에서 1차 중량 손실이 시작 되다가 약 450°C에서 2차 중량 손실이 시작됨을 보여 주었다. 1차 중량 손실은 PHA가 열적 고리화 반응에 의해서 PBO로 전환 되면서 방출하는 물 손실 과정 때문이고 2차 손실은 중합체 주 골격이 분해되는 과정이라 하겠다.¹ PHA 2의 경우 물 손실량이 이론적으로 계산하면 약 5.4%인데 실제 손실된 양을 보면 약 8% 정도 되는 것은 PHA에 함유되어 있는 용매 등이 가열과정에서 함께 빠져 나갔기 때문으로 생각된다. 열 곡선 b의 경우는 열 곡선 a와 달리 공기 분위기 하에서 측정된 것으로 열적 거동을 보면 350°C까지는 두 열 곡선들이 거의 유사한 거동을 보이다가 그 이후 온도부터 서서히 감량이 커져서 470°C에서 급격히 중량 손실이 일어남을 보였다. 이러한 결과는 공기 중에 있는 산소는 중합체의 초기 분해온도에는 영향을 거의 미치지 않지만 450°C 이후부터는 중합체의 산화 반응에 중요하게 영향을 미침을 알 수 있었다.¹

Figure 8에 PBOs의 중합체 및 공중합체들의 TGA 열 곡선들을 보였다. PBOs의 TGA 열 곡선들을 얻기 위해서 PHAs의 1차 DSC 열 곡선상에서 보인 흡열 피크가 대략 끝나는 부분의 온도에서 열처리를 하는데, 본 연구에서는 그 온도를 대략 400°C로 정하고 약 30분간 열처리 한 다음 TGA 열 곡선들을 얻었다. 그림에서 보면 Figure 7에서 PHAs의 TGA 곡선에서 보였던 열적 고리화 반응과정에서 발생된 물 방출에 따른 중량 손실 단계는 예상 했던 대로 보이지 않았다. 그리고

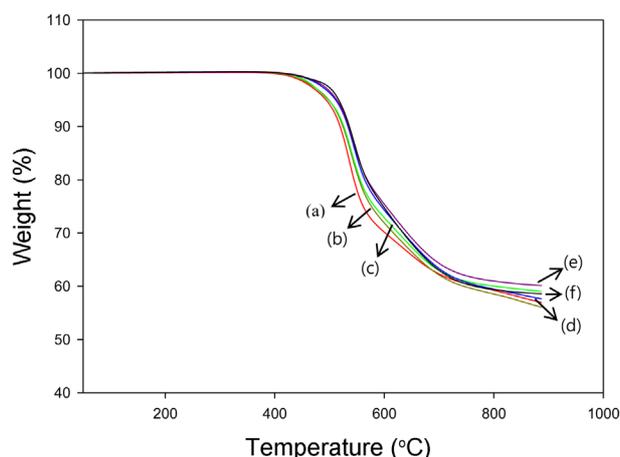


Figure 8. TGA thermograms of PBOs at a heating rate of 10 °C/min in N₂: (a) PBO 1, (b) PBO 2, (c) PBO 3, (d) PBO 4, (e) PBO 5, (f) PBO 6.

1차 중량 손실 단계는 대략 500°C에서 나타났다가 약 600°C에서 2차 중량 손실 단계를 보였다. Table 3에서 보인 10% 초기분해온도는 PBO 1이 519°C를 보였고 PBO 6이 536°C를 보여 quinoxaline 고리를 도입한 중합체가 2,6-dimethylphenoxy 그룹을 도입한 중합체보다 약 17°C 정도 더 높은 분해 온도를 보였다. PBO 공중합체들도 PBO 2에서 PBO 5까지 525, 526, 533, 및 535°C로 점차 증가함을 보였다. 이처럼 2,6-dimethylphenoxy 그룹이 증가함에 따라 초기 분해온도가 낮아지는 이유는 중합체 구조 중에서 열에 약 할 것으로 생각되는 알킬 그룹인 dimethyl group들이 가열초반에 열 분해되기 시작되어 중량 손실이 발생 한 것으로 판단된다.

Table 3에 내열성 및 난연성에 밀접한 관계를 가지고 있는 최대열분해속도 온도를 보면 PBO 1이 536°C이고 PBO 6이 546°C를 보였다. 또한 공중합체들은 PBO 2가 540°C, PBO 4가 545°C 그리고 PBO 5가 544°C로 quinoxaline 고리의 함량이 늘어날수록 최대열분해속도 온도가 증가하는 경향성을 보였다. Jang 등¹⁶의 연구에서는 quinoxaline 고리의 함량이 증가함에 따라 최대열분해속도 온도가 감소하는 경향성을 보였는데, 본 연구에서의 결과는 오히려 반대의 결과를 보여 quinoxaline 고리가 2,6-dimethylphenoxy 그룹보다 중합체의 내열성을 높이는 데 효과적임을 보였다. Quinoxaline 고리에 있는 질소원자들이 중합체의 열 안정성을 높이는 데 기여한 것으로 생각 되지만, Jang 등의 연구에서 사용하였던 benzidine 단위와 본 연구에서 사용한 hexafluoroisopropylidene 그룹과 이들 화합물들과의 상관관계에 대한 추가적인 연구가 필요하다 고 생각된다. 900°C에서 측정된 잔유량에서도 이와 유사한 결과를 얻었다. PBO 1이 57%, PBO 6이 59%, 그리고 각 공중합체들인 PBO 2가 56%, PBO 3이 59%, PBO 4가 58%, PBO 5가 60%로 quinoxaline 고리의 함량이 증가함에 따라 미세한 증가 이지만 잔유량이 증가하는 경향성을 보여, Jang 등

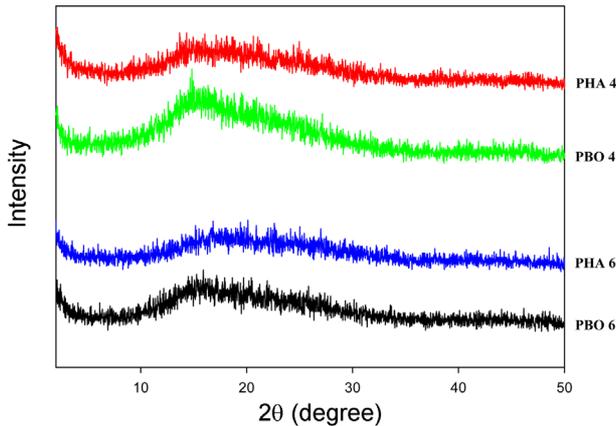


Figure 9. XRD patterns of PHAs and PBOs.

의 연구 결과와 반대의 결과를 보였다. 이들 결과들을 전체적으로 Jang 등¹⁶의 연구 결과와 비교하면, 10% 초기분해온도는 582~622°C, 최대열분해속도 온도는 630~659°C 그리고 잔유량은 65.4~70.8%로 본 연구에서 얻은 초기분해온도 519~536°C, 최대열분해속도 온도 536~546°C 그리고 잔유량 56~60% 보다 3 항목에서 모두 훨씬 높은 결과를 보였다. 이는 중합체의 구조에 도입된 별키한 hexafluoroisopropylidene 그룹이 용해도 특성 향상에는 매우 중요한 역할을 하여 용해도가 향상 되었지만 열 안정성 강화에는 별 도움이 되지 못하고 오히려 약화 시켰음을 의미한다. 그러나 Table 3의 본 연구에서 보여준 열 안정성 관련 결과들을 다른 내열성 고분자들과 비교하면 결코 낮은 값들은 아님을 알 수 있다. 대표적인 방향족 내열성 고분자인 Kevlar와 Nomex의 값들과 비교 해 보면 Kevlar의 경우 최대열분해속도 온도는 476°C, 잔유량은 31% 이고 Nomex의 경우 최대열분해속도 온도는 506°C이고 잔유량은 43%를 보였다.²¹ 이들 값들과 비교해 보면 본 연구에서의 결과들은 결코 낮은 값들이 아님을 볼 수 있다. 따라서 본 연구에서의 결과들을 종합 해 보면 용해도가 매우 향상 되었으며 열 안정성이 높은 PBOs 이 합성되었음을 알 수 있다.

Figure 9에 PHA 4와 6 그리고 PBO 4와 6에 대한 X-Ray 회절 패턴들을 비교하여 보였다. PHA 4와 6은 별키한 hexafluoroisopropylidene 그룹 도입으로 사슬들간의 패킹 효율 감소 및 사슬 상호간의 인력 감소로 인하여 무정형 상태를 의미하는 halo 타입 즉 넓고 부드러운 회절 곡선을 보였다. 그러나 PBO 4와 6은 PHA 4와 6 보다 좀 더 강한 intensity를 보여 주는데 이는 PHAs 보다 좀 더 견고한 막대형의 benzoxazole 골격 때문으로 생각된다. 이러한 막대형의 benzoxazole 골격은 PHAs 보다 좀 더 효율적인 사슬들간의 패킹을 유도 할 것으로 판단되며,²² 이러한 결과는 PHAs 보다 훨씬 낮은 PBOs 의 용해도 특성보다 밀접한 관계가 있다.

Conclusion

본 연구에서는 견고한 구조를 갖는 PBOs의 용해도 특성을 향상 시키고 그들의 열적 특성들을 조사하고자 주 골격에 2,6-dimethylphenoxy 그룹과 quinoxaline 고리를 갖는 단량체들과 2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropan을 직접중합법에 의해 단독 혹은 공중합 시켜 그들의 특성을 조사하였다. 합성된 단독 중합체 및 공중합체들의 합성확인 및 그들의 일반적인 성질 및 열적 특성 조사 결과는 다음과 같다. 각 중합체들의 합성 확인은 FT-IR 및 FT-NMR 에 의해서 확인 하였다. 합성된 중합체들의 고유점도는 비교적 낮은 0.35~0.43 dL/g을 보였다. PHAs의 용해도 조사에서 DMF, DMAc 및 NMP 등과 같은 비 양자성 용매뿐만 아니라 pyridine, THF 및 m-cresol 등과 같은 일반 유기 용매에도 실온에서 잘 용해되는 뛰어난 용해도 특성을 보였다. 즉 중합체 주 골격에 별키하고 극성이 높은 hexafluoroisopropylidene 그룹의 도입의 효과라 판단된다. 그러나 PBOs은 진한 황산에 부분적으로 용해되는 낮은 용해도 특성을 보였다. PBOs은 DSC 열 곡선상의 233~284°C 영역에서 뚜렷한 유리전이온도들을 보였다. PBOs의 초기 분해 온도 및 최대열분해속도 온도는 각각 519~536°C와 536~546°C를 보였고, 900°C에서의 잔유량은 57~60%를 보이는 등 높은 열 안정성을 보였다.

References

1. 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).
2. 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).
3. Y. Imai, K. Itoya, and M. Kakimoto, "Synthesis of Aromatic Polybenzoxazoles by Silylation Method and Their Thermal and Mechanical Properties", *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 2251 (2000).
4. 백두현, 이민호, "초고성능 PBO 섬유", *Fiber Technol. Ind.*, **11**, 261 (2007).
5. Y. Imai, K. Uno, and Y. Iwakura, "Polybenzoxazoles and Polybenzthiazoles", *Makromol. Chem.*, **83**, 167 (1965).
6. J. P. Critchley, "A Review of the Poly(benzoxazoles)", *Prog. Polym. Sci.*, **2**, 47 (1970).
7. S. Y. Wu, S. M. Yuen, C. M. Ma, and Y. L. Huang, "Synthesis and Properties of Aromatic polyimide, Poly(benzoxazole imide), and Poly(benzoxazole amide imide)", *J. App. Poly. Sci.*, **113**, 2301 (2009).
8. G. S. Liou and S. H. Hsiao, "Preparation and Characterization of Aromatic Polybenzoxazoles Bearing Ether and 1,4-naphthalene or 2,6-naphthalene Units in the Main Chain", *Macro-*

- mol. Chem. Phys.*, **201**, 42 (2000).
- S. H. Hsiao and J. H. Chiou, "Aromatic Polybenzoxazoles Containing Ether Sulfone Linkage", *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.*, **39**, 2262 (2001).
 - J. Li and Y. M. Lee, "Synthesis and Characterization of Highly Soluble Poly(aryl ether ketone-benzoxazole) Copolymers with Hexafluoroisopropylidene Moieties by Direct Copolymerization", *Macromol. Chem. Phys.*, **207**, 1880 (2006).
 - 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).
 - S. H. Hsiao and Y. H. Huang, "A New of Aromatic Polybenzoxazoles Containing Ortho-Phenylenedioxy Groups", *Eur. Polym. J.*, **40**, 1127 (2004).
 - 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).
 - 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).
 - H. W. Jo, "Synthesis and Properties of New Poly(hydroxyamide)s Having Bulky Groups", MSc thesis, Chosun University, 2010.
 - H. W. Jang., S. B. Lee, and J. K. Choi, "Synthesis and Thermal Properties of Poly(benzoxazole)s Based on Pendants", *Elast. Compos.*, **50**, 138 (2015).
 - D. J. Liaw and K. L. Wang, "Synthesis and Characterization of Fluorine-Containing Polyamides Derived from 2,2-Bis[4-aminophenoxy]-phenyl]hexa-fluoropropane by Direct Polycondensation", *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **34**, 1209 (1966).
 - S. H. Hsiao and C. H. Yu, "Aromatic Polybenzoxazoles Bearing Ether and Isopropylidene or Hexafluoroisopropylidene Units in the Main Chain", *Macromol. Chem. Phys.*, **199**, 1247 (1998).
 - J. K. Lee, J. H. Kim, and Y. J. Kim, "Synthesis and Characterization of Fluorine-Containing Polybenzoxazoles by High-temperature Direct Polycondensation", *Bull. Korean Chem. Soc.*, **24**, 1029 (2003).
 - 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).
 - 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).
 - D.Y. Wee, J. W. Han, and J. K. Choi, "Preparation and Characteristics of the Blends of Polyimide and Polybenzoxazole Having Imide Ring", *Polymer(Korea)*, **37**, 420 (2013).