



Preparation and Characterization of Wholly Aromatic Polybenzoxazole Copolymers Bearing Ether and Bulky Units

So Hee Han, Eung Jae Lee*, and Jae Kon Choi†

Dept. of Biochemical & Polymer Engineering, Chosun University, Gwangju 61453, Republic of Korea

**Dept. of Bioenvironmental & Chemical Engineering, Chosun College of Science & Technology, Gwangju 61452, Republic of Korea*

(Received July 16, 2020, Revised July 23, 2020, Accepted August 3, 2020)

Abstract: A series of wholly aromatic polyhydroxyamide (PHA) copolymers were prepared by direct polycondensation reaction of isophthalic acid and diacids containing bulky units with 3,3'-dihydroxybenzidine. The inherent viscosities of the PHAs measured at 35°C in DMAc solution were in the range of 0.31–0.56 dL/g. The solubility study revealed that the PHAs were readily soluble in aprotic solvents such as, dimethylacetamide (DMAc), dimethyl sulfoxide (DMSO), and *N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP) at room temperature and in less polar solvent such as pyridine. However, the polybenzoxazole (PBO) copolymers were quite insoluble in all organic solvents except partially soluble in concentrated sulfuric acid and partially soluble in NMP containing LiCl. The PBO copolymers showed maximum weight loss temperature in the range of 593–632 °C and high char yields in the range of 65.0–71.2% at 900°C in a nitrogen atmosphere.

Keywords: polyhydroxyamide, aprotic solvent, polybenzoxazole, high char yield

Introduction

고분자 구조가 amide 결합과 방향족 단위로만 구성되어 있는 전 방향족 polyamide는 높은 열 안정성, 내화학적, 난연성 및 뛰어난 기계적 특성이 있는 고분자 재료이다. 1960년대 후반 DuPont사에서 개발된 Kevlar와 Nomex가 그 예이다. 이들은 초고강도, 초고탄성율, 높은 내열성 및 난연성을 갖는 재료로써, 현재도 우주 항공, 군사, 소방, 스포츠 및 첨단 산업 분야에 널리 응용되고 있는 고성능 고분자 재료이다.^{1,2} 이러한 뛰어난 특성 및 넓은 응용 범위를 갖는 우수한 재료이지만 용융점이 너무 높아 용융가공이 어려우며 일반 용매에 대한 낮은 용해도로 인하여 황산과 같은 매우 강한 무기산에서 가공된다. Polybenzimidazole (PBI)과 polybenzoxazole (PBO)도 주 골격에 방향족 고리와 헤테로 고리를 갖는 전 방향족 고분자들로서, 높은 열안정성, 내화학적, 난연성 및 높은 기계적 특성을 갖는 고성능 고분자 재료이다. 전자는 주 골격에 방향족과 imidazole 고리를 갖는 고분자로 PBI 섬유로 상품화되어 우주인을 위한 우주복과 소방관들의 보호회복 및 고온 환경에서 사용되는 다양한 내외장재로 응용되고 있다.^{3–6} 후자는 벤젠고리와 헤테로 고리가 규칙적으로 반복되어 있으며 이들 사이의 공명 구조로 인하여 분자 사슬의 강직성을 보인다. PBO는 1980년대에 개발되어 1990년대 후반에 일본의 Toyobo

사가 Zylon이라는 상품명으로 생산하고 있다. Zylon은 5.8 GPa의 인장강도로 Kevlar의 1.6배, 탄성률은 270 GPa로 aramid 섬유의 2배 수준이다.^{7,8} Zylon 또한 우수한 특성으로 자동차, 우주 항공, 군사, 반도체 및 스포츠 분야 등에 널리 응용되고 있다. 이처럼 고성능 고분자들은 우수한 특성들을 가지고 있지만, 특수하게 제조되어 높은 가격과 견고한 중합체 구조로 인하여 높은 유리전이온도와 용융점, 높은 용융점도와 낮은 용해도로 인한 가공성 저하로 개발된 일부만이 상업화되고 있다. 이러한 고성능 고분자들의 낮은 가공성을 보완하기 위해서 polyimide (PI)의 경우는 poly(amic acid) (PAA)인 전구체 상태에서 가공하여 PI로 전환하였고, PBO 또한 전구체인 polyhydroxyamide (PHA) 상태에서 가공한 다음 열적 고리화 반응으로 PBO로 전환하는 방법을 선택할 수 있다.^{9,10}

PHA는 용융되지 않아 용액상태에서 가공하여야 하며 대체로 극성 유기용매에 잘 용해되어 PBO보다는 높은 용해도를 보이나, 높은 내열성과 기계적 강도를 위해 견고한 구조로 합성되는 방향족 polyamide의 경우는 낮은 용해도를 보인다. 이러한 단점들을 해결하기 위해 주 골격에 유연한 연결기 혹은 비선형 단위체를 도입하거나, 결사슬에 bulky한 그룹을 치환시키는 방법을 통해서 고분자 사슬 간의 규칙성을 감소시켜 가공성을 높이고자 하는 연구들이 진행되고 있다.^{9,11} 본 연구에서는 isophthalic acid와 비선형이며 bulky한 imide ring, biphenyl, naphthalene, quinoxaline, 및 binaphthyl 단위를 갖는 diacid를 3,3'-dihydroxybenzidine과 직접 중합을 통해서 일련

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

의 공중합체들을 합성하였고 그 특성들을 조사하고자 한다.

Experimental

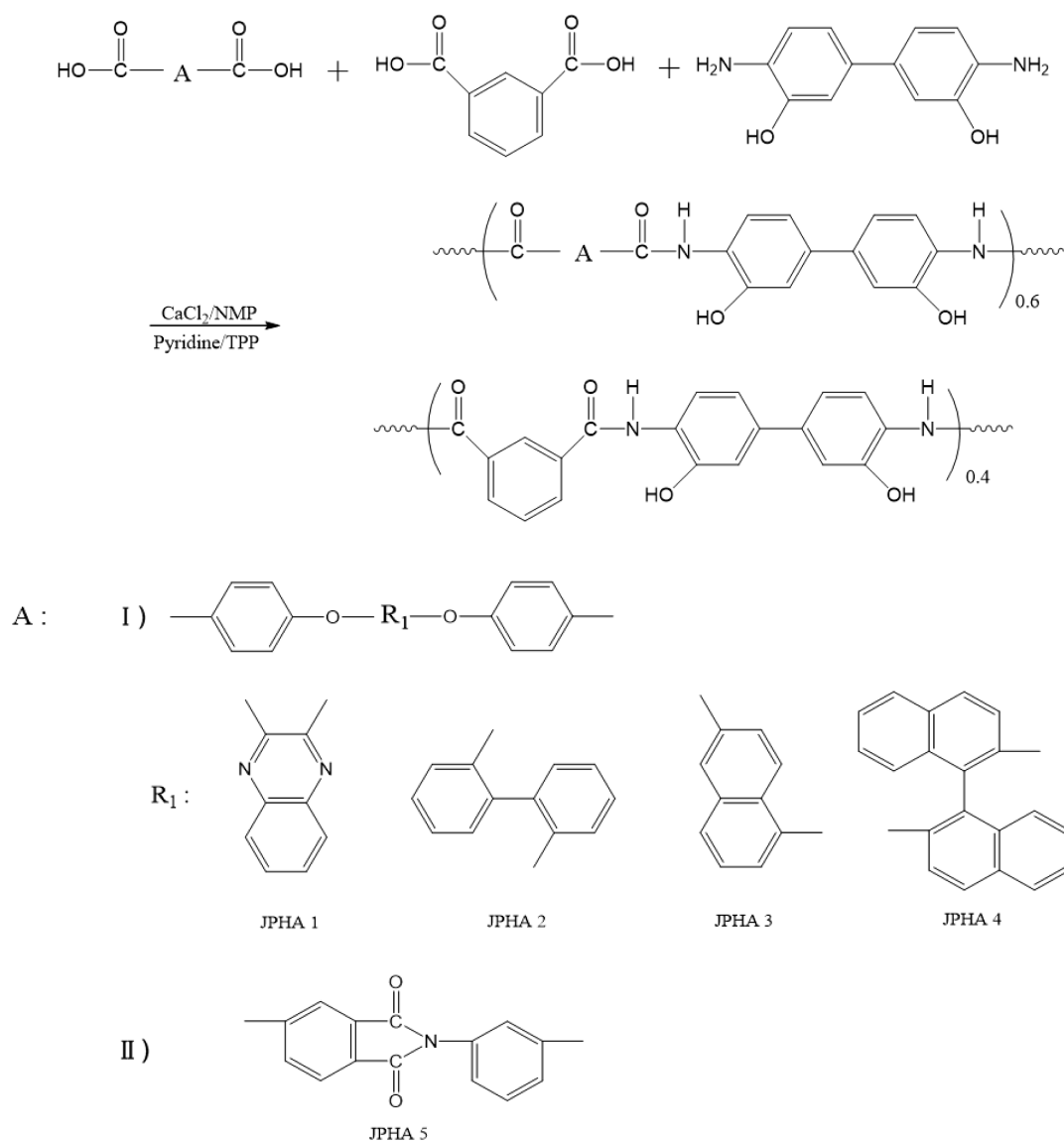
1. 시약 및 재료

본 연구를 위해서 사용한 시약은 다음과 같다. 2,2'-dihydroxybiphenyl, 3,3'-dihydroxybenzidine, 1,1'-bi-2-naphthol, trimellitic anhydride는 TCI사의 제품을 1,6-dihydroxynaphthalene (99%)은 Aldrich사의 제품을 그대로 사용하였다. 3-aminobenzoic acid와 2,3-dihydroxyquinoxaline은 각각 TCI사와 Aldrich사의 제품을 승화 정제하여 사용하였다. Isophthalic acid는 Aldrich사의 제품을 에탄올과 증류수로 재결정하여 사용하였으며, CaCl_2 는 Aldrich사의 제품을 60°C 의 진공건조기

에서 24시간 건조 후 사용하였다. Triphenyl phosphite (TPP)는 Aldrich사의 제품을 그대로 사용하였고, *N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP)는 건조된 MgSO_4 를 넣고 24시간 동안 저어 준 후 감압증류 하여 사용하였다. Pyridine은 KOH를 넣고 24시간 동안 환류 후 증류하여 사용하였다.

2. 단위체 및 공중합체 합성

본 연구에서 합성된 단위체들 중 quinoxaline, biphenyl 및 naphthalene 단위를 포함한 단위체는 Park의 방법을 imide 고리단위를 갖는 단량체는 Wee의 방법을 참고하여 사용하였고, binaphthyl 단위를 갖는 단량체는 Liou의 방법을 수정하여 사용하였다.¹²⁻¹⁴ 공중합체들의 합성은 isophthaloyl 단위를 갖는 diacid와 binaphthyl 외 4가지 단위를 갖는 diacid들의 몰 조성

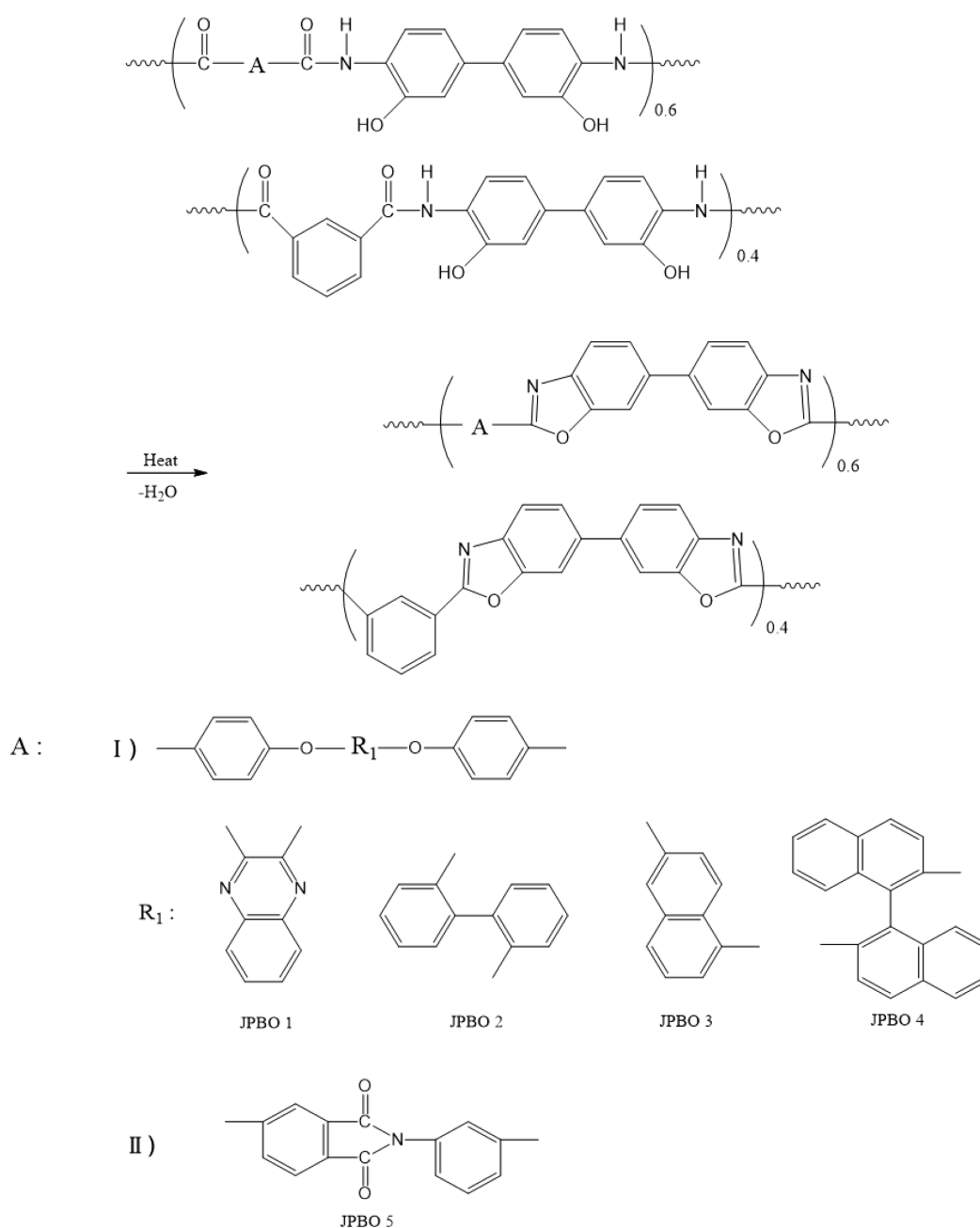


Scheme 1

비율을 각각 0.4 대 0.6으로 고정하여 공중합체를 합성하였다.

공중합체들의 합성 방법은 PHA 공중합체들 중 biphenyl 단위를 갖는 공중합체를 대표로 설명하였다. 50 mL 3구 반응기를 Ar 가스 분위기로 만든 후 CaCl_2 0.2772 g (2.498 mmol)을 넣고, NMP 1.4 mL와 pyridine 0.25 mL를 첨가하여 100℃에서 5분간 저어 주었다. 반응물이 완전히 용해되면, 2,2'-Bis(*p*-carboxyphenoxy)biphenyl 0.3547 g (0.8324 mmol)과 isophthalic acid 0.0922 g (0.555 mmol)를 첨가한 후 5분간 천천히 교반시킨 후, 3,3'-dihydroxybenzidine 0.3 g (1.39 mmol)과 TPP 1 mL를 첨가하였다. 반응물이 투명하게 용해된 후 반

응기의 온도를 126℃로 올려 약 2시간 동안 반응시킨 다음 메탄올에 반응물을 침전시켰다. 분리된 중합체는 메탄올과 증류수로 여러 번 세척 하였고 마지막에 메탄올로 세척 한 후 40℃의 진공건조기에서 건조하였다. 공중합체의 수득률은 97%를 보였다. 합성된 공중합체들의 표기는 quinoxaline 단위를 포함한 공중합체를 JPHA-1, biphenyl 단위를 갖는 공중합체를 JPHA-2, naphthalene 단위를 포함한 공중합체를 JPHA-3, binaphthyl 단위를 포함한 공중합체를 JPHA-4, imide 고리 단위를 포함한 공중합체를 JPHA-5 라 표기하였다. JPHA-1을 열적 고리화 반응시킨 후 전환된 PBO를 JPBO-1이라 하였고,



Scheme 2

나머지 JPHA-2~5도 열적 고리화 반응시킨 후 각각 JPBO-2~5라 표기 하였다. PHA와 PBO 공중합체의 합성경로는 각각 Scheme 1과 Scheme 2에 보였다.

3. 단위체 및 공중합체 특성조사

본 연구를 위해 제조된 단위체들 및 공중합체들의 합성 확인은 FT-IR (8601PC, Shimadzu. Co)과 $^1\text{H-NMR}$ (JNM-LA300, JEOL. Co)를 사용하여 확인하였다. PHA 공중합체들에 대한 용액점도는 35°C 항온조에서 Ubbelohode 점도계를 이용하여 측정하였다. 공중합체들의 흡열 곡선과 유리전이온도 등과 관련된 열적성질들을 조사하기 위해서 DSC (DSC 2910, TA)를 이용하여 $50\text{--}450^\circ\text{C}$ 까지 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 질소 분위기에서 측정하였다. 또한, 공중합체들 온도에 따른 무게손실 및 잔유량(char yield) 등을 조사하기 위해서 TGA(TGA 55, TA)를 사용하여 $50\text{--}900^\circ\text{C}$ 까지 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 질소 분위기에 측정하였다. Xper Pro 회절분석기(P-ANalytical. Co)를 사용하여 $2.5\text{--}50^\circ(2\theta)$ 의 범위를 스캔하여 PHA와 PBO 공중합체들의 X-선 회절 곡선들을 관찰하였다.

Results and Discussion

1. 공중합체의 일반적 성질

합성된 PHA 공중합체들의 합성을 확인하기 위해서 FT-IR과 $^1\text{H-NMR}$ 사용하였다. 합성된 PHA 공중합체들 중 JPHA-2의 FT-IR과 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 각각 Figure 1과 2에 보였다. Figure 1 (FT-IR)을 보면 polyamide의 특성밴드 1648 cm^{-1} (amide C=O), 1604 cm^{-1} (aromatic C=C), $2400\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ (-OH, -NH), 1232 cm^{-1} (-C-O-C) stretching 에 해당하는 흡수밴드들을 확인함에 따라서 JPHA-2 공중합체가 합성되었음을 확인

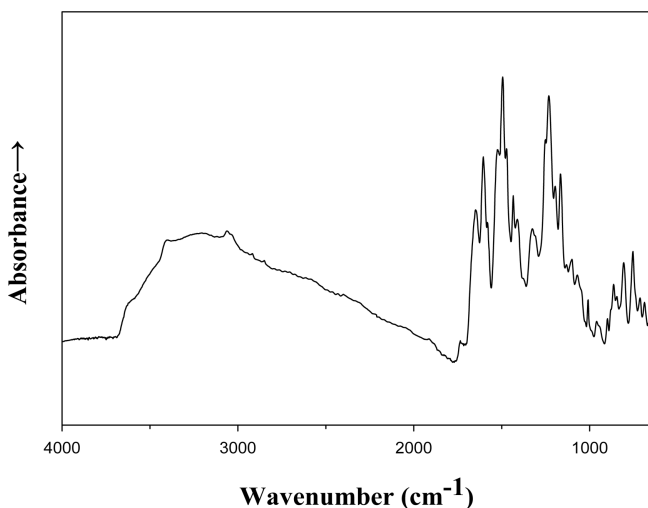


Figure 1. FT-IR spectrum of JPHA-2 (KBr).

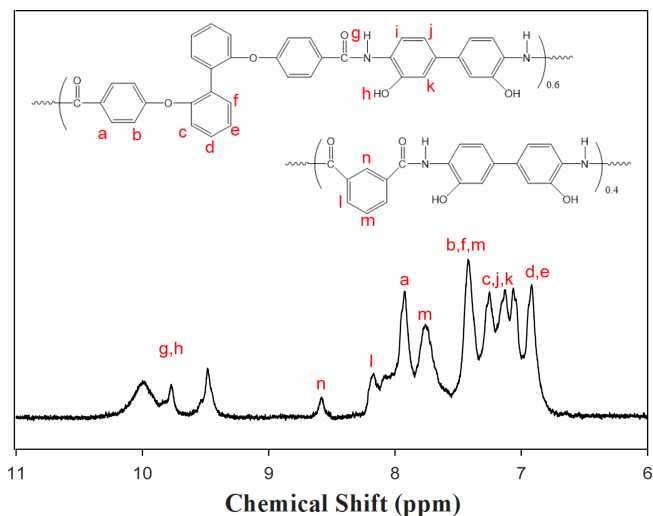


Figure 2. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of JPHA-2 (DMSO-d_6).

하였다. Figure 2 (FT-NMR)를 보면 hydroxy 그룹과 amide 결합의 수소 chemical shift는 $9.3\text{--}10.2\text{ ppm}$ 에서, isophthaloyl 단위의 chemical shift는 $8.1\text{--}8.6\text{ ppm}$ 에서, 페닐렌 단위의 chemical shift는 $7.8\text{--}8.0\text{ ppm}$ 에서, biphenylene 단위의 chemical shift는 $6.9\text{--}7.8\text{ ppm}$ 에서, biphenyl 단위의 chemical shift는 $6.7\text{--}7.5\text{ ppm}$ 에서 보여 주었다. 또한 각 chemical shift의 면적 비와 프로톤 수의 비율이 이론값과 일치함을 알 수 있었다.

PHA 공중합체들의 대수점도 값들과 제조된 film quality에 대한 내용들을 Table 1에 나타내었다. 용액점도를 측정하기 위해서 용매는 공중합체들이 잘 용해되는 DMAc를 선택하였고 농도는 0.1 g/dL 로 하여 35°C 항온조에서 Ubbelohode 점도계를 사용하여 측정하였다. PHA 공중합체들의 대수점도 값들은 $0.31\text{--}0.56\text{ dL/g}$ 범위를 보였으며 필름제조를 위해서는 비교적 낮은 값들이라 생각된다. PHA 공중합체들의 필름제조는 대략 다음과 같이 하였다. 불순물이 제거된 PHA 공중합체 1 g 을 DMAc 4 mL 에 용해하고 $10 \times 10\text{ cm}$ 의 유리판에 도포 후 수평이 잡힌 세트가 장치된 $60\text{--}70^\circ\text{C}$ 건조기에서 공중합체들의 종류에 따라 3-5시간 정도 건조 시켰다. 유리판에서 떼어낸 필름들은 에탄올과 증류수가 담긴 용기에 여러 시간 잠긴 채 용매를 제거하고 건조하였다. 제조된 필름 중 quinoxaline 단위를 포함한 JPHA-1은 약간 brittle 하였고,

Table 1. Inherent Viscosity and Film Quality of PHA Copolymers

Polymer	η_{inh} (dL/g)	Film Quality
JPHA-1	0.43	Dark Brown, Slightly Brittle
JPHA-2	0.53	Dark Brown, Flexible
JPHA-3	0.56	Dark Brown, Flexible
JPHA-4	0.31	Dark Brown, Brittle
JPHA-5	0.47	Dark Brown, Flexible

Table 2. Solubility of the Copolymers

Polymer code	Solvent ^a							
	DMAc	NMP	DMF	DMSO	Pyridine	THF	TFA	H ₂ SO ₄
PHA	IPHA-1	○(L)	○(L)	○(L)	○(L)	△	×	△
	JPHA-1	○	○	○	○	○	△(L,H)	△(L,H)
	JPHA-2	○	○	○	○	○	△(L,H)	△(L,H)
	JPHA-3	○	○	○	○	○	△(L,H)	△(L,H)
	JPHA-4	○	○	○	○	○	△(L,H)	△(L,H)
	JPHA-5	○	○	○	○	○	△(L,H)	△(L,H)
PBO	IPBO-1	×	×	×	×	×	×	△
	JPBO-1	×	△(L,H)	×	×	×	×	△
	JPBO-2	×	△(L,H)	×	×	×	×	△
	JPBO-3	×	△(L,H)	×	×	×	×	△
	JPBO-4	×	△(L,H)	×	×	×	×	△
	JPBO-5	×	△(L,H)	×	×	×	×	△

○ : soluble, △ : partially soluble, × : insoluble, ○(L) : soluble with LiCl, ○(L,H) : soluble with LiCl(on heating), △(L,H) : partially 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

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

binaphthyl 단위를 갖는 JPHA-4는 꽤 brittle 함을 보였는데 이는 공중합체 구조의 견고성과 관계가 있는 것으로 추측된다. 나머지 JPHA-2, 3 및 5는 매우 유연한 필름 상태를 보였고, 필름 색깔은 모든 공중합체가 공통으로 짙은 갈색을 보여주었다.

Table 2에는 본 연구에서 합성된 PHA 와 PBO 공중합체들의 용해도 조사에 관한 내용을 보였다. 여기에 본 연구팀의 논문에서 발표한 IPHA-1에 대한 데이터를 인용하였다. IPHA-1은 3,3'-dihydroxybenzidine 과 isophthalic acid를 중합하여 얻은 polyhydroxyisophthalamide로서 위에서 언급된 aprotic 용매들에는 LiCl을 첨가해야만 용해되었고, pyridine에는 일부만 용해되었으며 THF에는 전혀 용해되지 않는 용매 특성을 보였다.¹⁵ 이러한 특성을 보이는 것은 이 고분자 고유의 강직한 구조 때문이라 생각된다. 그러나 본 연구에서 합성된 모든 PHA 공중합체들은 IPHA-1과 달리 DMAc, NMP, DMF 및 DMSO와 같은 aprotic 용매에 실온에서 잘 용해되었으며, pyridine 같은 극성이 약한 용매에도 실온에서 잘 용해됨을 보였다. 그러나 THF는 LiCl과 함께 가열하자 일부 용해됨을 보였고, TFA도 같은 용매특성을 보였다. 중합체들이 전체적으로 견고한 방향족으로 구성된 전 방향족 polyamide임에도 이러한 좋은 용해도를 보인 것은 Scheme 1에서 보인 바와 같이 중합체 주 사슬에 ether 연결단위와 함께 quinoxaline (JPHA-1) 혹은 imide 고리(JPHA-5) 단위 등과 같은 pendant 혹은 bulky 하면서 비선형인 단위들을 도입한 결과라 생각된다. Binaphthyl 단위를 갖는 JPHA-4의 경우는 방향족 고리를 가장 많이 함유하여 중합체들 중 용해도가 가장 낮을 것으로 생각하였으나, 다른 중합체들과 동등한 용해도를 보여주는 것

역시 유연한 ether 연결단위와 bulky 하면서 비선형인 단위들을 중합체 주 사슬에 도입하여 중합체들의 전체적인 선형성을 깨트린 결과라 생각된다.¹¹ 용매가 진한 황산일 때는 IPHA-1의 결과와 같이 잘 용해되었으나 시간이 지남에 따라서 용액이 서서히 짙은 갈색으로 변화되어 중합체가 분해되는 양상을 보였다.

PBO 공중합체들의 용해도 조사는 PHA 공중합체들의 DSC 열 곡선을 참고로 하여 각 중합체마다 PBO로 전환된 것으로 판단되는 온도를 선택한 다음, DSC 알루미늄 팬 안에서 열처리하였다. PBO 공중합체로 전환된 샘플들은 PHA 공중합체와 같은 조건에서 용해도를 조사한 다음 Table 2에 보였다. PHA 공중합체들과 달리 PBO 공중합체들은 60℃ oil bath에서 오랜 시간 동안 가열하면서 관찰하였다. 전체 중합체들이 NMP와 황산을 제외하고 전혀 용해되지 않는 특성을 보였다. 공중합체들이 황산에는 일부 용해되는 현상을 보였고 NMP에는 LiCl을 첨가하고 가열하였을 때 부분적으로 용해되는 현상을 보였다. 부분적으로 중합체들이 용해되었지만, 이 역시 IPBO-1 보다는 훨씬 향상된 용해도 특성을 보였다. 모든 PBO 공중합체들이 NMP에 염과 함께 가열하였을 때 부분적으로 용해되는 현상을 보임에 따라서 앞으로 PBO 중합체들의 용해도 특성에 관한 추가적인 연구가 필요할 것으로 생각된다. 일반적으로 PBO의 용해도는 PHA 보다 강직한 PBO의 구조와 PHA에서 PBO로의 전환율에 영향을 받을 수 있으며, 열적 변환을 시키기 위해서 대략 350℃ 이상으로 열처리를 하므로, 이로 인하여 발생된 라디칼들의 가교결합에 영향을 받을 수 있다.¹²

2. 공중합체의 열적 성질

Figure 3에 PHA 공중합체들의 DSC 열 곡선 거동을 보였다. 대략 중합체들은 225-350°C 범위의 흡열 곡선들을 보였다. 일반적으로 고분자 재료에 대한 DSC 흡열 곡선들은 고체상에서 액체상으로의 전이곡선으로 생각될 수 있지만, 본 연구에서는 PHA에서 PBO로 전환되는 흡열 곡선을 의미한다. 즉 PHA에 존재하는 hydroxy 그룹의 산소 원자와 amide 결합의 carbonyl 기가 친핵성 반응결과로 물이 방출되고 oxazole 고리가 형성되는 열적 고리화 반응 때문에 생긴 결과이다.³ 중합체들의 흡열 곡선들의 피크온도를 보면 277-304°C의 범위를 보였다. 이러한 온도 범위는 PHA를 열적 고리화 반응으로 PBO로 전환 시키는 방법을 사용하는 경우에는 매우 중요하다. Polyhydroxyisophthalamide의 경우 PBO로 전환 시키는 데 대략 400°C 이상에서 열처리가 필요한데, 이처럼 열처리 온도가 높으면 에너지 비용 증가뿐만 아니라 열처리 후의 PBO 중합체의 물성에도 많은 영향을 미칠 수 있다.¹⁵ 본 연구에서 중합체들의 흡열피크 온도를 보면 주 골격에 naphthalene 단위를 포함한 JPHA-3이 가장 낮은 277°C를 보였고 binaphthyl 단위를 포함한 JPHA-4가 가장 높은 304°C를 보였다. 중합체들의 열적 고리화 반응에 대한 흡열피크 온도와 중합체 구조와의 상관관계에 관한 연구 보고에 의하면 유연 혹은 bulky 한 단위를 주 골격에 도입한 결과 고분자의 용해도와 열적 고리화 반응온도가 낮아짐을 보고하였다.⁹ 그러나 본 연구에서는 이 결과와 반대로 가장 견고하면서 bulky 한 binaphthyl 단위를 포함한 JPHA-4가 중합체들 중 가장 높은 흡열피크 온도를 보였다. 이는 마치 주 골격에 큰 치환기를 갖는 중합체가 작은 치환기를 갖는 중합체보다 더 높은 유리전이온도를 보이는 것과 같은 현상을 보였다.¹⁶ Biphenyl 단

위를 갖는 JPHA-2의 경우도 JPHA-4와 비교하면 높은 흡열 피크를 예상했으나 imide 고리단위를 포함한 JPHA-5와 거의 유사한 284°C를 보였고, quinoxaline 단위를 포함한 JPHA-1은 289°C를 보였다. 앞에서 언급한 것처럼 본 연구의 결과들과 전 연구 결과들을 비교해 보았을 때 상반된 결과들이 존재하여 중합체들의 열적 고리화 반응에 대한 흡열피크 온도와 중합체 구조와의 상관관계를 정립하기 위해서는 좀 더 체계적인 연구에 의한 많은 데이터가 필요하다고 생각된다. 열적 고리화 반응에 대한 엔탈피 변화 값(ΔH)은 84-181 J/g 범위를 보였는데, 특이한 것은 가장 bulky 한 단위를 포함한 JPHA-4가 가장 낮은 84 J/g을 보였고, 방향족 고리를 가장 적게 함유한 JPHA-5가 가장 넓은 범위의 흡열피크와 함께 가장 큰 181 J/g의 엔탈피 변화 값을 보였다. Table 2에서 보인 바와 같이 고리화 반응온도와 엔탈피 변화 값과의 일관성 있는 경향성은 볼 수 없었으며, 아울러 중합체의 구조와 엔탈피 변화 값과의 사이에서도 어떠한 의미 있는 상관관계는 볼 수 없었다.

Figure 4에 PHA 공중합체들의 DSC 2차 가열 곡선을 보였다. 400°C까지 1차 가열 후 같은 온도에서 2분 동안 유지한 다음 2차 가열하였다. 가열 곡선들을 살펴보면 전체의 가열 구간에서 어떠한 흡열피크도 보이지 않았으며 유리전이온도 또한 관찰할 수 없었다. 2차 가열 곡선에서 어떠한 흡열피크도 보이지 않는 결과는 위의 열처리 조건에서 PHA 공중합체들이 모두 PBO 공중합체로 전환되었음을 의미한다.

열처리 과정에서 PBO 공중합체로 전환되었음을 확인하였는데 이를 FT-IR을 이용하여 재차 확인하였다. Figure 5에 열처리하기 전과 400°C에서 2분 동안 열처리한 후의 JPHA-2의 FT-IR spectra를 보였다. 열처리 전 JPHA-2의 IR spectrum에서는 3000-3500 cm^{-1} 와 3062 cm^{-1} 에서 -OH와 -NH stretching 흡수피크를 1648 cm^{-1} 에서는 amide C=O stretching 흡수피크

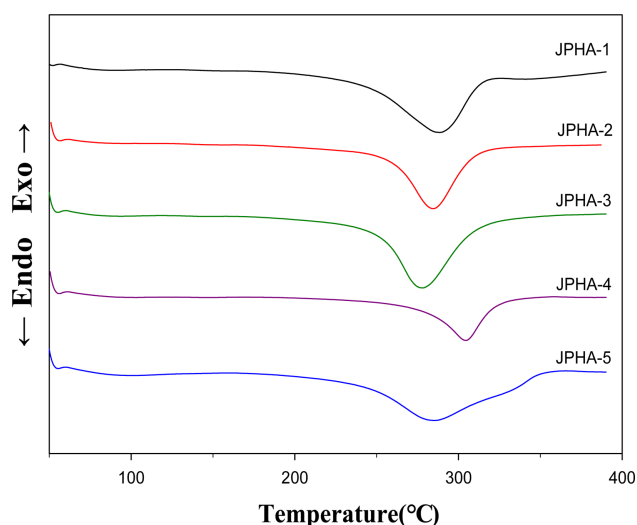


Figure 3. DSC thermograms of PHA copolymers at a heating rate of 10°C/min (in N_2).

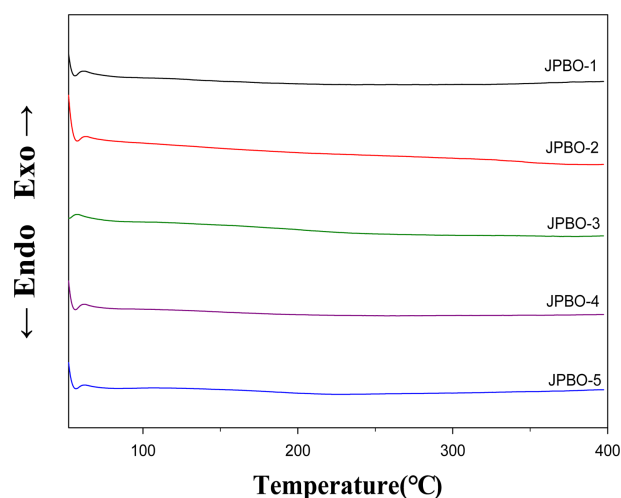


Figure 4. DSC thermograms of PBO copolymers at a heating rate of 10°C/min (in N_2).

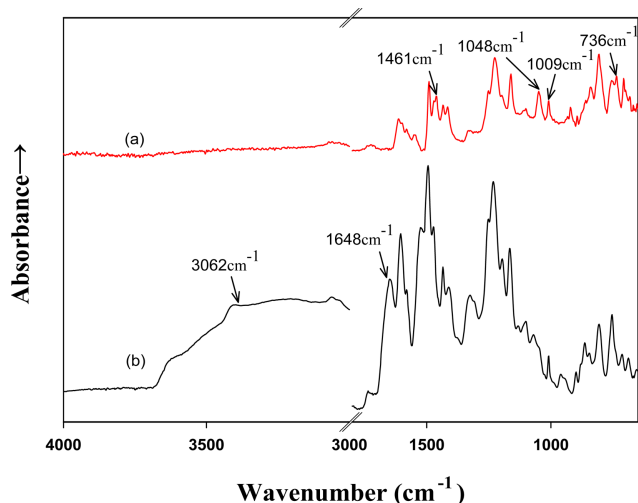


Figure 5. FT-IR spectra of JPHA-2 (KBr): (a) annealed at 400°C for 2 min; (b) not annealed.

를 확인하였다. 열처리 후에는 이들 흡수피크들이 모두 사라지고 1461, 1048, 1009, 및 736 cm^{-1} 에서 PBO의 특성피크를 관찰하였다. 이로써 JPHA-2가 JPBO-2로 전환되었음을 확인하였다. JPHA-2와 다른 중합체들도 위와 같은 조건에서 열처리한 후 FT-IR을 이용하여 모두 PBO 공중합체로 전환되었음을 확인하였다.

PHA 공중합체들의 열적 고리화 반응 거동과 열 안정성을 알아보기 위해서 TGA 실험을 통해 얻은 열분해 곡선들을 Figure 6에 보였고, 이들을 Table 3에 정리 하였다. 열분해 곡선들을 보면 일반적인 PHA 중합체들이 보여주는 뚜렷한 두 단계의 열분해 곡선을 보여주었다. 대략 250-600°C까지의 온도 구간에서 중합체들의 첫 번째 단계의 열분해 곡선을 보여주었다. 이 단계는 널리 알려진 바와 같이 PHA가 열 고리화 반응으로 PBO로 전환되며 물이 빠져나가며 전체의 중량이 감량되는 단계로, 중합체들에서 물이 빠져나가는 이론값들은 JPHA-1부터 JPHA-5까지 각 7.4, 7.2, 7.3, 6.4, 및 8.3%를 보였다. 그러나 TGA에서 보여주는 실제 무게손실 %는 대략 6.3-12% 정도를 보였다. 중합체들 중 JPHA-1의 경우 이론값은 7.4% 반면에 실제 무게손실 값은 약 12%로 가장 큰 차이

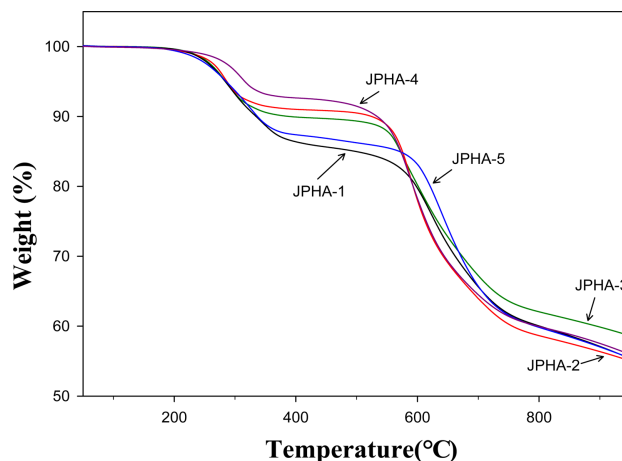


Figure 6. TGA thermograms of PHA copolymers at a heating rate of 10°C/min (in N_2).

를 보였는데, 이는 중합체의 구조 중 quinoxaline 고리에 있는 질소 원자들과 극성용매와의 친화력 때문으로 생각된다. 이처럼 이론값과 실제 값의 차이는 중합체들을 합성과정에서 제거되지 못한 용매 혹은 기타 불순물 때문으로 생각된다. 중합체들의 TGA 열분해곡선 패턴을 보면 물이 제거된 후 비교적 안정된 직선 형태의 곡선을 유지하게 되는데, 대략 150-200°C 정도를 유지하다가 2 차분해 단계로 돌입하게 된다. 이러한 열적거동들은 Figure 3의 DSC 열 곡선의 거동과도 일치한다. JPHA-1을 제외한 전체 중합체들이 흡열피크가 끝이 나고서도 비록 400°C 이상은 가열하지 않았지만 분해되는 양상을 보이지 않고 안정된 형태의 열 곡선을 보였다. 이처럼 안정된 열 곡선은 중합체의 열 안정성과 밀접한 관계가 있다. Table 3에 PHA 공중합체들에 대한 10% 분해온도를 보였다. 이 값들은 각 중합체에 대한 초기분해온도를 보여주는 것으로 중합체들의 열적 성질을 연구하는데 매우 중요한 데이터이다. 하지만 PHA의 10% 분해온도는 물이 빠져나가는 무게손실 온도와 겹치기 때문에 별 의미를 두지 않는다. 대략 525-580°C 부터 중합체들의 2차 열분해가 시작되는데 이때 DTG 열 곡선을 통해서 얻은 데이터가 최대분해속도온도인데 열분해 곡선에서 무게손실이 최대인 온도를 의미한다. PHA 공중합체들의 최

Table 3. Thermal Properties of the Copolymers

PHA						PBO				
code	T_p^a (°C)	ΔH (J/g)	$T_{10\%}^b$ (°C)	$T_{d,max}^c$ (°C)	Residue at 900°C (%)	code	T_g (°C)	$T_{10\%}^b$ (°C)	$T_{d,max}^c$ (°C)	Residue at 900°C (%)
JPHA-1	289	147	342	621	57.1	JPBO-1	-	630	626	68.7
JPHA-2	284	117	522	588	56.4	JPBO-2	-	603	613	67.5
JPHA-3	277	173	386	569	59.9	JPBO-3	-	612	608	67.9
JPHA-4	304	84	533	590	57.5	JPBO-4	-	606	593	71.2
JPHA-5	285	181	334	637	57.0	JPBO-5	-	622	632	65.0

^aEndothermic peak temperature of DSC thermograms.

^b10% weight loss temperature in TGA thermograms.

^cMaximum weight loss temperature of DTG thermograms.

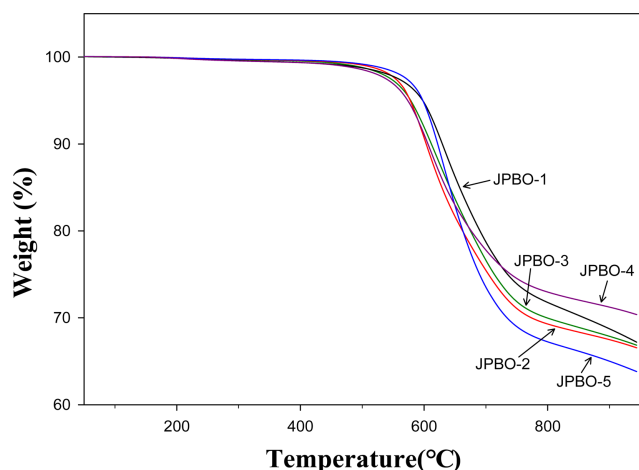


Figure 7. TGA thermograms of PBO copolymers at a heating rate of 10°C/min (in N₂).

대분해속도온도는 568-637°C의 범위를 보였다.

Figure 7에 PBO 공중합체들의 TGA 열 곡선을 보였다. 이들을 얻기 위해서 PHA 공중합체들을 400°C까지 1차 가열 후 같은 온도에서 2분 동안 열처리 한 다음 10°C/min으로 가열하여 PBO 공중합체들의 2차 가열곡선을 얻었다. PHA 공중합체들에서 보여주었던 물이 빠져나간 무게손실 단계는 보이지 않고 단일 곡선 형태의 열 곡선을 보였다. 대략 500°C 이후부터 중합체들의 초기분해가 시작되는데, 중합체들의 5% 무게손실 온도는 560-600°C의 범위를 보였다. 고성능 고분자로 알려진 Kevlar와 Nomex의 5% 무게손실온도가 각각 465°C와 301°C인 것을 비교해 보면 본 연구에서 합성된 중합체들의 초기분해온도가 매우 높은 값을 알 수 있다.¹⁷ Table 3에서 보여준 PBO 공중합체들의 10% 무게손실 온도는 603-630°C의 범위를 보였다. PHA 공중합체들의 10% 무게손실 온도 보다는 더 높은 값들을 보이는데 이는 앞에서 설명했던 바와 같이 PHA 공중합체들의 10% 무게손실이 물이 빠져나가는 중량손실 부분과 겹쳐있기 때문에 실제보다는 더 낮게 보일 수 있다. 중합체 중 JPBO-1이 630°C로 가장 높았는데 이는 중합체 구성단위인 quinoxaline 고리의 열 산화 안정성 때문으로 생각되며, 중합체 중 방향족 고리를 가장 적게 함유한 JPBO-5가 622°C를 보인 것은 중합체를 구성하고 있는 imide 고리단위의 특유한 열 안정성 때문으로 생각된다.^{12,13} 반면에 중합체 중 방향족 고리를 가장 많이 함유하여 가장 높은 것으로 예상하였던 JPBO-4는 606°C로 상대적으로 낮은 값을 보였다.

PBO 공중합체들의 최대분해속도온도는 593-632°C 범위를 보였다. 이 범위는 PHA 공중합체들의 온도 범위보다는 전반적으로 높았다. PHA 공중합체들의 최대분해속도온도는 이미 물 및 기타 불순물들이 제거된 이후 값이기 때문에 PBO 공중합체 값들과 거의 유사해야 되는데, 이처럼 차이가 나는 것은 PHA 공중합체들의 경우 초기에 존재하는 용매 및 기타 불

순물들이 중합체의 가열과정에서 열분해 거동에 영향을 미쳤을 것으로 생각된다. 반면에 PBO 공중합체들의 경우는 400°C에서 열처리 과정에서 용매 및 불순물들이 모두 제거된 상태에서 다시 실온에서부터 2차 가열하였기 때문에 가열과정의 열분해 거동에 불순물들의 영향을 받지 않았을 것으로 판단된다. 따라서 PBO 공중합체들의 값들이 더 신뢰성 있는 값이라 하겠다. JPBO-1과 JPBO-5가 10% 무게손실 온도에서 보여준 것처럼 각각 626°C와 632°C로 다른 중합체들과 비교하여 높은 값들을 보였는데, JPBO-4의 경우는 예상과 달리 593°C로서 중합체 중 가장 낮은 값을 보였다. 최대분해속도온도는 잔유량(char yield)과 함께 내열성 고분자 재료의 열 안정성 및 난연 특성을 예측하는데 중요한 자료가 된다.¹⁸

Table 3에 PBO 공중합체들은 65.0-71.2% 범위의 높은 잔유량(char yield)을 보였다. Char는 중합체의 열 안정성 및 난연성에 영향을 미치는 중요한 인자이기도 하다.¹⁸ Kevlar와 Nomex의 잔유량이 900°C에서 36, 48%인 것과 비교하면 이들은 매우 높은 값이라 하겠다.¹⁷ 각 중합체별로 값들을 살펴보면 JPBO-4가 71.2%로 가장 높은 값을 보였고, JPBO-5가 65.0%로 가장 낮은 값을 보였다. JPBO-4는 방향족 고리를 가장 많이 함유하고 있다. 방향족 고리는 열 안정성 및 char 형성에 도움을 주며 아울러 500°C 이상의 고온에서 열분해를 억제하는 것으로 보인다. TGA 열 곡선을 통해 JPBO-4의 열적 거동을 살펴보면 10% 무게손실 온도와 최대분해속도온도는 다른 중합체에 비교하여 낮은 값을 보였지만 600°C 이후부터는 다른 중합체에 비교하여 무게손실이 가장 서서히 감소하는 것을 볼 수 있다. 반면에 JPBO-5는 중합체 중 방향족 고리가 가장 적게 함유한 중합체로서 ether 연결단위가 없고 견고한 imide 고리단위로 인하여 10% 무게손실 온도와 최대분해속도온도는 높았지만 600°C 이후부터 무게손실이 중합체 중 가장 크게 감소하는 것을 볼 수 있다. 나머지 중합체들은 (JPBO-1, 2 및 3) 거의 오차범위 내의 유사한 값들을 보였는

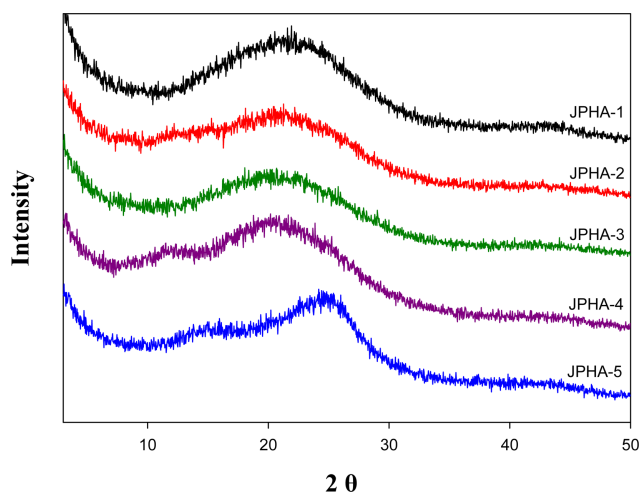


Figure 8. XRD patterns of PHA copolymers.

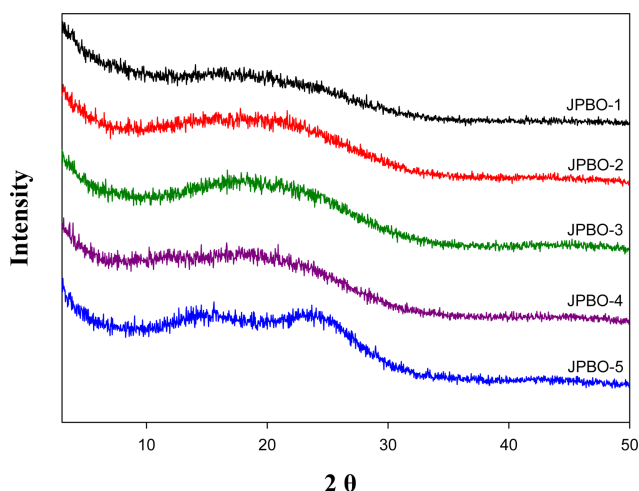


Figure 9. XRD patterns of PBO copolymers.

데, quinoxaline 고리를 가지고 있는 JPBO-1의 경우도 68.7%의 높은 잔유량을 보였다.

X-ray 회절분석기를 이용하여 PHA 공중합체들의 결정성 관련 회절패턴을 알아보고자 $2\theta=2.5\text{--}50^\circ$ 까지 스캔하여 조사하였다. 중합체들은 모두 결정패턴을 보여주지 않고 전형적인 방향족 중합체들에서 보여주는 halo 타입의 부드러우면서 넓은 무정형 회절곡선을 보여 주었다(Figure 8). JPHA-4와 JPHA-5의 회절곡선에서 2θ 값들은 21.0° 와 24.9° 를 보였다. 이 값들을 Bragg 식을 이용하여 d -spacing 값을 구하면 각각 4.23 \AA 과 3.57 \AA 을 보였다. JPHA-4가 JPHA-5보다 더 큰 값을 보인 것은 중합체 주 골격에 도입된 bulky한 binaphthyl 단위로 인하여 JPHA-4의 사슬 간격들이 JPHA-5보다 더 커진 것으로 생각된다. JPBOs의 X-ray 회절 곡선들을 Figure 9에 보였는데, PHA 공중합체들처럼 $2.5\text{--}50^\circ$ 까지 스캔하였고, 회절 곡선들은 PHA 공중합체들처럼 넓은 halo 타입의 유사한 회절 패턴을 보였다. PHA 공중합체들에 비교하여 회절곡선들은 부드러우면서도 낮은 intensity를 보였으며, 전체적으로 중합체들의 회절패턴이 소각 쪽으로 이동하였음을 알 수 있었다. 이러한 결과는 열처리에 따르는 PBO 공중합체들의 구조변화와 열처리 과정에서 사슬 층간의 거리가 증가했기 때문으로 생각된다.

Conclusions

본 연구의 중합체 합성을 위해 biphenyl 단위 등 다양한 bulky 단위를 포함한 diacid와 isophthalic acid를 3,3'-dihydroxybenzidine과 직접 중축합하여 일련의 전 방향족 PHA 공중합체를 합성하였으며, 이들을 열적 고리화 반응을 통하여 PBO 공중합체로 전환한 다음 그 특성들을 조사한 결과는 다음과 같다.¹⁹

합성된 공중합체들은 FT-IR과 FT-NMR을 이용하여 합성을

확인하였다. PHA 공중합체들의 대수점도는 $0.31\text{--}0.56\text{ dL/g}$ 의 범위로 비교적 낮은 점성도를 보였다. 제조된 필름은 짙은 갈색이었으며, 공중합체 구조에 bulky한 binaphthyl 단위를 갖는 JPHA-4는 꽤 brittle한 필름을, 기타 공중합체들은 약간 brittle한 상태부터 매우 유연한 필름상태를 보였다. 모든 PHA 공중합체들은 DMF등 극성용매에 잘 용해되었고, 극성이 약한 pyridine에도 실온에서 잘 용해되었다. 단 THF와 TFA에는 LiCl을 첨가하고 가열하였을 때 용해되었다. PBO 공중합체들은 진한 황산에 일부 용해되었고, NMP에 LiCl을 첨가하고 가열하였을 때 일부 용해됨을 보였다. PBO 공중합체의 최대무게손실온도는 $593\text{--}632^\circ\text{C}$ 의 범위를, 900°C 에서의 잔유량(char yield)은 $65.0\text{--}71.2\%$ 범위로 매우 높았는데, 중합체 중 방향족 고리를 가장 많이 함유한 JPBO-4 공중합체가 71.2%로 가장 높은 잔유량을 보였다. X-ray 회절패턴 조사에 의하면 PHA와 PBO 공중합체들은 halo 타입의 무정형 회절 곡선을 보였다.

Acknowledgement

이 논문은 2018학년도 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 (1966).
2. M. P. Stevens, *Polymer Chemistry an Introduction*, 3rd Ed. p. 368, Oxford University Press, New York, 1999.
3. 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).
4. 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 (1988).
5. 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).
6. M. P. Stevens, *Polymer Chemistry an Introduction*, 3rd Ed. p. 108, Oxford University Press, New York, 1999.
7. D. H. Baik and M. H. Lee, "Ultra High Formance PBO Fibers", *Fiber Technol. Ind.*, **11**, 261 (2007).
8. J. H. Kim and Y. C. Park, "Fire Suit Materials", *Fiber Technol. Ind.*, **19**, 271 (2015).

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. D. Y. Wee, J. W. Han, and J. K. Choi, "Preparation and Characterization of the Blends of Polyimide and Polybenzoxazole Having Imide Ring" *Polymer(Korea)*, **37**, 420 (2013).
11. S. H. Hsiao and J. H. Chiou, "Aromatic Polybenzoxazoles Containing Ether Sulfone Linkages", *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.*, **39**, 2262 (2001).
12. A. R. Park, E. J. Lee, and J. K. Choi, "Properties of Poly(benzoxazole) Copolymer Films Containing Quinoxalinedioxy/Pyridindioxy Unit", *Elast. Compos.*, **52**, 143 (2017).
13. D. Y. Wee, J. K. Choi, and C. H. Lee, "Synthesis and Thermal Properties of Aromatic Polyhydroxyamides Containing Imide Ring in the Main Chain", *Elast. Compos.*, **46**, 295 (2011).
14. G. S. liou, M. A. Kakimoto, and Y. Imai, "Preparation and Properties of Aromatic Polyamides from 2,2'-Bis(p-carboxyphenoxy)biphenyl or 2,2'-Bis(p-carboxyphenoxy)-1,1'-Binaphthyl and Aromatic Diamines", *Polym. Chem.*, **31**, 3265 (1993).
15. S. H. Han, E. J. Lee, and J. K. Choi, "Synthesis and Properties of Polybenzoxazole Copolymers Having Non Linear Units" *Elast. Compos.*, **54**, 321 (2019).
16. M. P. Stevens, *Polymer Chemistry an Introduction*, 3rd Ed. p. 72, Oxford University Press, New York, 1999.
17. 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).
18. J. Y. Sohn, S. C. Moon, D. S. Yoon, and J. K. Choi, "Preparation and Properties of Aromatic Polybenzoxazoles with High Char Yields", *Elast. Compos.*, **42**, 2388 (2007).
19. This work is based on the thesis submitted by S. H. Han for MSc degree, Chosun University, Gwangju, Korea (2020).