

방향족 폴리히드록시아미드 공중합체의 합성과 열적성질

김명균, 백두현

충남대학교 공과대학 섬유공학과

1. 서 론

Polybenzoxazoles(PBO)은 뛰어난 내열특성과 기계적 특성으로 잘 알려져 있으나, 취약한 가공성으로 사용상의 제한이 있다¹. Polyhydroxyamide(PHA) 같은 방향족 고분자는 고온에서 고리화 하여 물을 방출하면서 PBO로 변환될 수 있으며 PBO보다 가공성이 좋은 장점이 있어서 PBO의 전구체로서 중요하다. 그러나 PHA도 LiCl, CaCl₂와 같은 용해촉진제의 도움 없이는 대부분의 유기용제에 불용성이어서 역시 가공상의 제한이 따른다. 이러한 문제의 해결을 위해서 PHA의 특성에 큰 손실 없이 가공성을 개선시키는 유용한 방법으로 전체적인 유연도의 증가를 가져오는 공중합법을 생각할 수 있다.

본 논문에서는 PBO의 전구체로서 PHA 공중합체를 합성하기 위해 아민계 모노머로서 dihydroxybenzidine과 oxydianiline을 각각 조성을 다르게 사용하여 공중합체를 합성하고 열적 특성을 조사하였다. 이들 공중합체는 PHA 화합물의 합성방법과 유사한 방법으로 합성하였고 ¹H-NMR spectrometer로 조성을 확인하였다. 또한 DSC와 TGA를 사용하여 공중합체의 열적특성을 조사하였다.

2. 실험

2.1 시약

3,3'-dihydroxybenzidine(TCI America Co.)은 water/DMAc 혼합액에 재결정하여 충분히 건조하여 사용하였다. N,N-dimethylacetamide(Aldrich Chemical Co.)는 NaOH 존재하에서 감압 증류하여 정제하였고, 4,4'-oxydianiline(Aldrich Chemical Co.)은 THF에 재결정하고 충분히 건조하였다. isophthaloyl chloride(Aldrich Chemical Co.)는 정제하지 않고 시약 1급을 그대로 사용하였다.

2.2 중합

*Polyhydroxyamide (PHA)*²

무수 DMAc에 3,3'-dihydroxybenzidine을 녹인 용액을 질소기류하에서 0℃까지 온도를 내린 후, isophthaloyl chloride를 무수 DMAc에 녹인 용액을 적하하였다. 이 용액을 0℃에서 1시간 교반 후, 상온에서 2시간 반응시켰다. 반응혼합물은 메탄올용액에 석출시킨 후 여과시키고, 60℃에서 24시간 진공 건조시켰다.

Poly(diphenylether isophthalamide) (PDA)

무수 DMAc 에 4,4'-oxydianiline 과 산포착제인 pyridine 을 녹인 용액을 질소기류하에서 0℃ 까지 온도를 내린 후 PHA 와 동일한 방법으로 중합하였다.

PHA/PDA 공중합체

각각 다른 조성의 3,3'-dihydroxybenzidine, 4,4'-oxydianiline 과 pyridine 을 무수 DMAc 에 녹인 용액을 질소기류하에서 0℃까지 온도를 내린 후 isophthaloyl chloride 를 무수 DMAc 에 녹여 서 적하한 후, PHA 와 동일한 방법으로 중합하였다.

2.3 특성분석

각 반응물의 구조분석은 ¹H-NMR spectrometer(BRUKER DRX 300)를 사용하였으며 용매로는 DMSO-d₆ 를 사용하였다. 열적성질은 DSC(TA Instruments DSC 2910)와 TGA(Perkin Elmer TGA-7)를 이용하여 질소기류하에서 20℃/min 의 승온조건으로 측정하였고, MDSC 는 5℃/min 의 승온조건으로 측정하였다.

2.4 고리화

PHA 와 PHA/PDA 공중합체를 DSC 를 사용하여 350℃까지 승온한 후 2분간 등온처리하여 고리화시켰다.

3. 결과 및 고찰

3.1 중합

PHA/PDA 공중합체는 각각 다른 조성의 PHA 와 PDA 를 갖도록 합성되었다. 전체적인 반응경로는 Scheme 1 과 같다.

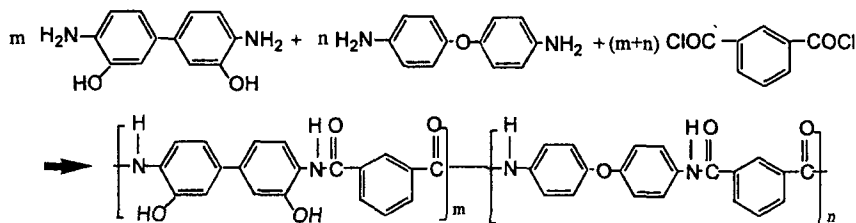


Figure 1 은 PHA, PDA, PHA/PDA(50/50) 공중합체의 ¹H-NMR spectrum 을 나타내었다. (a)에서 10ppm 의 피크는 PHA 의 -OH 기, 그리고 9.8ppm 의 피크는 -NH 기에 의한 피크로 지정할 수 있으며, (b)에서 10.5ppm 의 피크는 PDA 의 -NH 에 의한 피크로 지정 할 수 있다. 한편, (c)에서 10.4ppm 의 이중선은 PDA 의 -NH 기의 proton 에 의한 피크, 9.9ppm 의 이중선은 PHA 의 -NH 기, 그리고 9.7ppm 의 이중선은 -OH 기의 proton 이 나타내는 피크로 지정할 수 있으며, 이 결과로 보아 공중합체가 반응식과 같이 합성된 것으로 확인 할 수 있다.

3.2 특성분석

각각 다른 조성의 PHA/PDA 의 용해도를 Table 1 에 나타내었다. PHA/PDA 공중합체는 DMAc, DMF, DMSO 같은 유기용매에 쉽게 용해되었다. 일반적으로, 폴리아미드의 구조내에 에테르기와 같은 유연한 기의 도입으로 이러한 고분자의 용해도를 증가 시킬 수 있다.

Figure 2 는 PDA, PHA, PHA/PDA 공중합체의 열적특성을 조사한 DSC thermogram 으로서 (a) 의 PHA 는 285~350℃ 영역에서 고리화반응에 의한 흡열피크가 나타나며, (e)의 PDA 는 300~325℃ 영역에서 결정화피크가 나타나는 것을 확인할 수 있다. 공중합시료에서 PDA 성분이 50% 이상일 때 PHA 의 고리화에 의한 흡열피크와 PDA 의 결정화피크가 260~365℃ 영역에서 나타나고 있으며 PDA 의 함량이 증가할수록 결정화피크가 명확하게 나타난다.

Figure 3 은 350℃에서 각각 2분간 처리하여 고리화반응을 시킨 PHA 와 PHA/PDA(50/50) 공중합체 시료의 TGA thermogram 이다. 두 시료 모두 고리화되는 온도인 350℃이하에서 전혀 중량감소를 찾아볼 수 없으며, 공중합체는 PHA 의 열분해온도보다 약 70℃정도 낮은 온도인 480℃에서 중량감소가 시작되었으며 이것은 PDA 성분의 열분해에 의한 것으로 판단된다. 그러나 char yield 는 두 시료 모두 비슷한 정도를 나타내었다.

4. 결 론

유연한 기를 갖는 PHA/PDA 공중합체는 저온용액중합으로 쉽게 합성되었다. PHA/PDA 공중합체들은 대부분의 유기용매에 쉽게 용해되었고, 이러한 용해도의 개선은 에테르기의 도입에 의한 것으로 판단된다.

PDA 의 도입으로 공중합체는 PDA 성분이 약 350℃ 영역에서 결정화 되었고, 공중합체를 고리화 시켰을 때, PHA 구조는 PBO 구조로 변환되어 PBO/PDA 공중합체로 되었을 것으로 예상되며, 공중합체는 PHA 보다 약 70℃ 정도 낮은 온도영역에서 열분해가 시작되었으나 char yield 는 비슷한 수준이었다.

참고문헌

1. P. E. Cassidy, *Thermally Stable Polymers*, Dekker, New York, 1980.
2. J. F. Wolfe and F. E. Arnold, *Macromolecules*, **14**, 1909 (1981).

Table 1. Solubility of PHA/PDA copolymers

Solvent	PDA mol %				
	0	10	30	50	70
DMAc	-	+	++	++	++
DMF	-	+	++	++	++
DMSO	-	+	++	++	++
THF	-	+	++	++	++



Figure 1. ¹H-NMR spectra on PHA (a), PDA (b), PHA/PDA(50/50) (c).

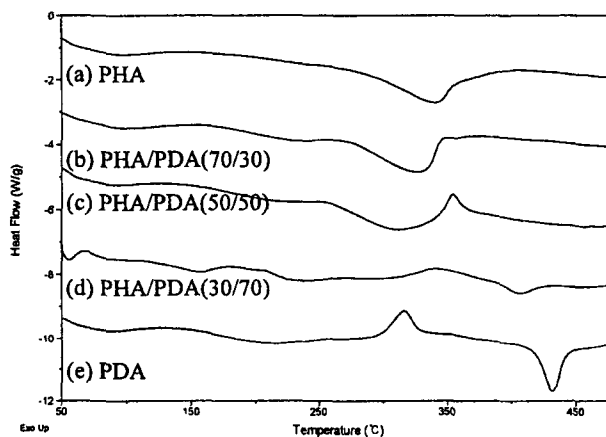


Figure 2. DSC thermograms of PHA, PDA, PHA/PDA copolymers..

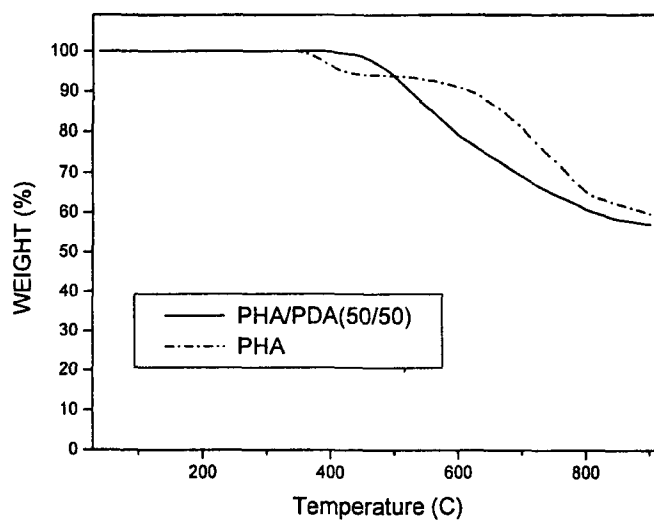


Figure 3. TGA thermograms of PHA, PHA/PDA(50/50) cyclized at 350°C