

높은 char 수득률을 갖는 방향족 polybenzoxazoles의 제조 및 특성

손 준 연 · 문 성 철[†] · 윤 두 수 · 최 재 곤

조선대학교 응용화학소재공학과

(2007년 11월 22일 접수, 2007년 12월 10일 수정 및 채택)

Preparation and Properties of Aromatic Polybenzoxazoles with high char yields

Jun Youn Sohn, Sung Chul Moon[†], Doo Soo Yoon, and Jae Kon Choi
Dept. of Polymer Science & Engineering, Chosun University, Gwang-ju, 501-759, Korea
(Received November 22, 2007, Revised & Accepted December 10, 2007)

요 약 : 일련의 방향족 polyhydroxyamides(PHA)를 저온 용액 중축합으로 합성하였다. 이들 중합체들은 FT-IR, ¹H-NMR, DSC, TGA 그리고 PCFC를 이용하여 특성들을 조사하였다. PHA 중합체들의 고유점성도는 DMAc 용매 하에 35°C에서 0.5~1.1 dL/g의 값을 나타내었다. PHA 3을 제외한 중합체들은 N,N-dimethylacetamide(DMAc), N-methyl-2-pyrrolidone(NMP), N,N-dimethylformamide(DMF) 등과 같은 극성 유기 용매에 용해되었지만, 열적 고리화 반응에 의해 전환된 polybenzoxazoles(PBOs)는 용해되지 않았다. PBO 3을 제외한 PBO 중합체들에서는 DSC에서 200~246°C의 유리전이온도(T_g)를 보였고, TGA에서의 최대분해온도는 질소 분위기 하에서 597~697°C의 범위를 보였다. PBO 중합체들은 51-64%의 높은 차 수득률을 보였다. PCFC에서 PBOs의 heat release(HR) capacity는 8~65 J/gK의 값을 보였고, total heat release(total HR)의 값은 2.4~4.7 kJ/g을 보였다.

ABSTRACT : A series of polyhydroxyamides(PHAs) having ether linkages in the polymer backbone were prepared via solution polycondensation at low temperature. These polymers were studied by FT-IR, ¹H-NMR, DSC, TGA and PCFC. The PHAs exhibited inherent viscosities in the range of 0.5~1.1 dL/g at 35°C in DMAc solution. Most of PHAs except PHA 3 were soluble in polar organic solvents such as N,N-dimethylacetamide(DMAc), N-methyl-2-pyrrolidone(NMP), and N,N-dimethylformamide(DMF). Subsequent thermal treatment of PHAs afforded polybenzoxazoles(PBOs). However, the PBOs were insoluble in a variety of solvents. Most of the PBOs except PBO 3 showed glass-transition temperature(T_g) in the range of 200~246°C by DSC and maximum weight loss temperature in the range of 597~697°C in nitrogen by TGA. PBOs showed high char yields in the range of 51-64%. PCFC results of the PBOs showed the heat release(HR) capacity, 8~65 J/gK and total heat release(total HR), 2.4~4.7 kJ/g.

Keywords : polybenzoxazoles, polyhydroxyamides, char yield

[†] 대표저자(e-mail : scmoon@polysci.umass.edu)

I. 서 론

현대 산업에 있어서 고분자 재료는 필수 불가결한 물질이고 생활필수품에서부터 건축, 전기, 자동차, 반도체, 의료용 및 첨단 항공 우주산업에 이르기까지 광범위한 산업 분야에 적용되고 있다. 즉, 고분자재료는 우수한 물성을 가지고 있을 뿐 아니라 양호한 가공성 및 저 비중에 따른 편리성 등의 다양한 장점들로 인해 현재 그 수요가 점점 확대되고 있다.

그러나 고분자재료는 일반적으로 가연성 물질로서 화재 등의 비상시에 인명 및 재산 피해를 증가시키는 요인일 뿐 아니라 화재의 원인이 되는 원료가 되기도 한다. 이러한 문제점으로 인하여 최근에는 화재발생 가능성이 있는 제품의 응용에는 어느 일정 기준이상의 난연성을 부과 하도록 의무화하고 있다.¹

최근 특수 고분자 재료로서 관심의 대상이 되고 있는 polybenzimidazoles, polyoxadiazoles, polybenzothiazoles, polybenzoxazoles, polyquinoxalines, polyimide 등은 높은 열 또는 산화 안정성을 가지고 있는 내열성 고분자들이다.^{2,3} 이러한 고분자들 중 polybenzoxazol(PBO)s는 대표적인 방향족 헥테로 고리를 갖는 고분자로서 열 안정성이 우수하고 자기 소화성 및 좋은 난연성을 가지고 있으며 기계적 성질과 압축 특성, 내화학성 등이 우수하여 우주·항공이나 군사 분야에 중요한 재료로 사용되고 있다.⁴⁻⁶ 그러나 주사슬의 강직성 때문에 대부분의 유기용매에도 녹지 않고 황산과 같은 일부 강산에만 용해되는 특징을 가지고 있어 가공이 어렵다는 단점을 가지고 있다. 따라서 이러한 문제점을 해결하기 위해 많은 연구자들은 중합체 고유의 특성들을 감소시키지 않고 PBOs 주사슬의 구조변화를 통해 가공성을 향상시키고자 하는 연구들을 진행하여 왔으나 가공성은 향상된 반면 주요한 열 안정성 및 난연성 등이 저하되는 등 아직도 많은 시도에 비해 연구결과들은 미진한 부분이 많다.⁷⁻⁹

따라서 본 연구에서는 PBOs 주사슬 구조변화를 통해 가공성 향상은 물론 좋은 열안정성 및 난연 특성을 갖는 중합체를 제조하기 위한 연구의 일환

으로 할로겐 계의 chlorine이나 방향족 고리를 도입한 전방향족 폴리벤즈옥사졸들을 합성한 후 그들의 구조와 용매특성, 열적특성 및 난연 특성과의 상관관계를 조사하고자 한다.

II. 실험

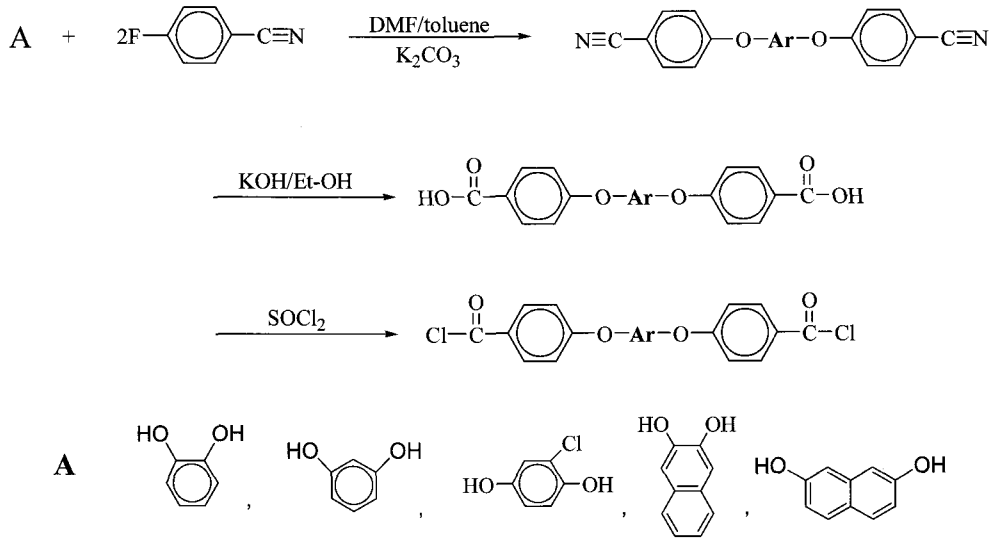
1. 시 약

Catechol, resorcinol, 2,3-dihydroxynaphthalene과 2,7-dihydroxynaphthalene은 Aldrich사 제품을 정제없이 그대로 사용하였고, chloro hydroquinone은 Aldrich사 제품을 승화정제하여 사용하였다. 또 3,3'-dihydroxybenzidine과 *p*-fluorobenzonitrile는 TCI사 제품을 정제없이 그대로 사용하였다. 그리고 N,N'-dimethylformamide(DMF), N,N'-dimethylacetamide(DMAc)는 건조된 MgSO₄를 넣고 24시간 동안 교반시킨 후 감압 증류하여 사용하였으며, toluene은 sodium를 넣고 2시간 동안 환류시킨 후 증류하였고, thionyl chloride는 triphenyl phosphite와 2시간 동안 환류시킨 후 증류하여 사용하였다.

2. 단위체 합성

본 연구에서 사용된 단위체들의 합성은 Hsiao 등¹⁰의 합성 방법을 수정하여 사용하였고, 합성경로는 Scheme 1과 같다.

2.1 4,4'-(2,3-naphthalenedioxy)dibenzonitrile의 합성
4,4'-(2,3-naphthalenedioxy)dibenzonitrile의 합성방법은 다음과 같다. DMF/toluene = 1/1(v/v)의 용매 44.2 ml에 2,3-dihydroxynaphthalene 6 g(0.037 mol)을 용해시키고, 이 용액에 K₂CO₃ 10.04 g(0.074 mol)을 첨가한 후, 140℃에서 Dean-Stark trap을 이용하여 toluene을 제거한 다음 *p*-fluorobenzonitrile 9.07 g(0.074 mol)을 첨가하여 150℃에서 18시간동안 환류시켰다. 반응 종결 후 반응물을 300 ml의 찬물에 떨어뜨려 갈색의 침전물을 얻은 후, 침전물을 물로 수회 세척하여 미 반응물을 제거하였으며, 이렇게 얻어진 생성물은 80℃ 진공건조기에서 12시간 건조시킨 후 메탄올로 재결정하였다. 그리고 화합물은 10.58 g 으로 78%의 수득률을 얻었고, 녹는점은 125-126 ℃이었다.



Scheme 1

2.2 4,4'-(2,3-naphthalenedioxy)dibenzoic acid의 합성

KOH 5.27 g(0.09 mol)을 에탄올/물=1/1(v/v)의 용액 33.4 ml에 녹인 후 4,4'-(2,3-naphthalenedioxy)dibenzonitrile 2 g(0.005 mol)을 첨가하여 용해시킨 후, 80°C에서 20시간동안 환류시켰다. 이 반응 혼합물을 여과하여 여액을 취한 후, 염산을 넣어 산성화시켜 침전물을 얻었다. 얻어진 침전물을 물로 수회 세척한 후 80°C 진공건조기에서 12시간 건조시켰다. 그리고 화합물은 2.039 g으로 89.5%의 수득률을 얻었고, 녹는점은 275~276°C이었다.

2.3 4,4'-(2,3-naphthalenedioxy)dibenzoic acid chloride의 합성

4,4'-(2,3-naphthalenedioxy)dibenzoic acid 1.0310 g(0.0025 mol)을 SOCl₂ 6.4 ml에 2시간 30분 동안 환류시킨 후 감압 증류하여 과량의 SOCl₂를 제거하여 바로 사용하였다.

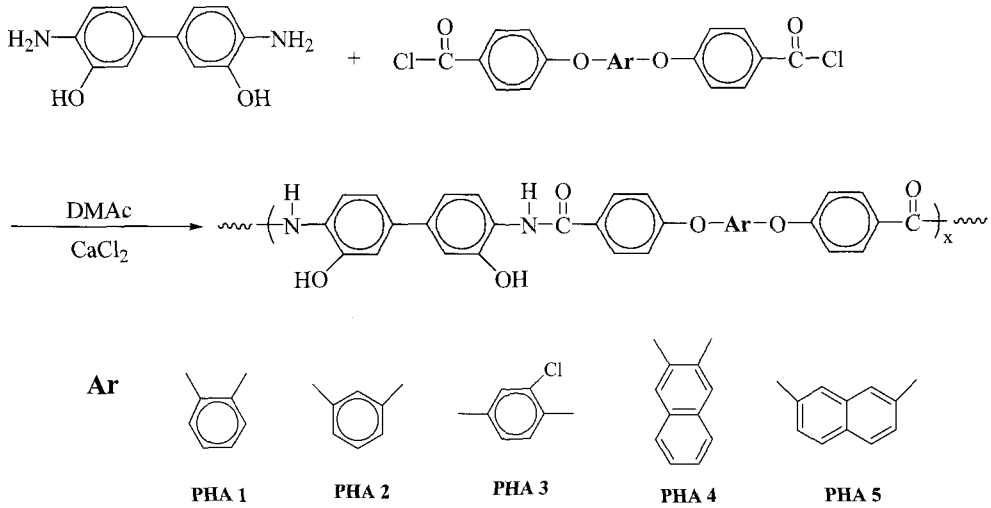
3. 중합체의 합성

본 연구에서 합성된 PHA의 합성경로는 Scheme 2와 같고, 모든 중합체들은 동일한 방법으로 합성하였다. 대표적으로 4,4'-(2,3-naphthalenedioxy)diben-

zoic acid chloride와 3,3'-dihydroxybenzidine과의 합성방법은 다음과 같다.

아르곤 분위기 하에서 3,3'-dihydroxybenzidine 0.54 g(0.0025 mol)을 DMAc 3 ml에 녹인 후, CaCl₂ 0.45 g(0.004 mol)을 가하고, ice bath 하에서 4,4'-(2,3-naphthalene-dioxy)dibenzoic acid chloride 1.0932 g(0.0025 mol)을 첨가한 후 8시간 동안 반응시킨 다음, 상온에서 48시간 반응시켰다. 반응종결 후 생성물을 메탄올에 떨어뜨려 침전물을 얻었고, 이 침전물을 메탄올과 물로 수회 세척한 후 60°C 진공건조기에서 건조하여 최종 생성물을 얻었다. 이때 중합 전구체의 수득률은 81%이었다.

편의상 이하에서는 catechol을 도입한 중합체를 PHA 1, resorcinol을 도입한 중합체를 PHA 2라 하였고, chloro hydroquinone을 도입한 중합체를 PHA 3, 2,3-dihydroxynaphthalene을 도입한 중합체를 PHA 4, 2,7-dihydroxynaphthalene을 도입한 중합체를 PHA 5라 하였다. 열적 고리화 반응 후의 PHA 1이 전환된 PBO를 PBO 1로 하였고, 각각 PHA 2-5의 PBO를 PBO 2-5라 하였다.



Scheme 2

4. 중합체들의 특성조사

본 연구에서 합성된 중합체들의 합성여부는 Shimadzu사(Shimadzu 8601PC)의 FT-IR과 JEOL사(JEOL JNM-LA300)의 ¹H-NMR을 이용하여 확인하였다. 중합체들에 대한 고유점성도는 Ubbelohde 점도계를 사용하여 35℃의 항온조에서 측정하였으며, 이때 용액의 농도는 DMAc 용액에서 0.1 g/dL로 하였다. 중합체들의 열적 고리화 반응에 따른 중량감소 및 char의 생성량을 조사하기 위해 TA사의 TGA(TGA 2050)를 사용하였고 질소 분위기하에서 가열 속도는 10 ℃/min으로 50~900℃까지 실험을 하였다.

각 중합체들의 열적 고리화 반응으로 인해 나타나는 열 곡선들을 관찰하기 위하여 TA사의 DSC(DSC 2010)를 이용하여 질소 분위기하에서 가열 속도는 10 ℃/min으로 하여 30~450℃까지 실험을 하였고, 이에 따른 열적 고리화 반응의 구조 확인은 FT-IR(Shimadzu 8601PC)을 이용하여 확인하였다.

중합체들의 가연성 측정은 mg 단위의 샘플에 대한 가연성 시험에 적합한 Lyon과 Walters에 의해서 개발된 Pyrolysis Combustion Flow Calorimeter(PCFC)를 이용하였다.^{11,12} 알루미늄 pan에 담긴 약 3 mg의 시료를 pyrolyzer에 장착시킨 뒤 질소 분위기하

에서 1 ℃/s의 속도로 100℃에서부터 900℃까지 가열하여 열분해시키고, 질소와 산소 혼합가스가 존재하는 900℃의 연소기에 보내져 완전 연소시킨다. 이때 소모된 산소의 양이 O₂ 분석기에 의해서 측정되고 이를 근거해서 heat release rate(HRR)가 측정되었다.

III. 결과 및 고찰

1. 중합체의 일반적 성질

본 연구에서 합성된 중합체들의 합성확인을 위하여 FT-IR과 ¹H-NMR을 사용하였다. 중합 전구체들 중 대표적으로 PHA 4의 FT-IR 스펙트럼을 Figure 1에 나타내었는데, 중합 전구체들의 특성 흡수피크인 -OH, -NH 흡수피크가 2450~3150 cm⁻¹, C=O 흡수피크는 1700 cm⁻¹, 방향족 C=C 흡수피크는 1420~1610 cm⁻¹, C-O-C 흡수피크는 1220~1265 cm⁻¹에서 나타나는 것을 확인함으로써 중합체가 합성되었음을 알 수 있었다. 그리고 Figure 2에 PHA 4의 ¹H-NMR 스펙트럼을 나타내었는데, dihydroxy-biphenylene의 proton들의 chemical shift를 7.03~7.085(2H), 7.085~7.10(2H), 7.70~7.75 (2H) ppm에서 확인할 수 있었고, dibenzoyl 단위의 proton들의

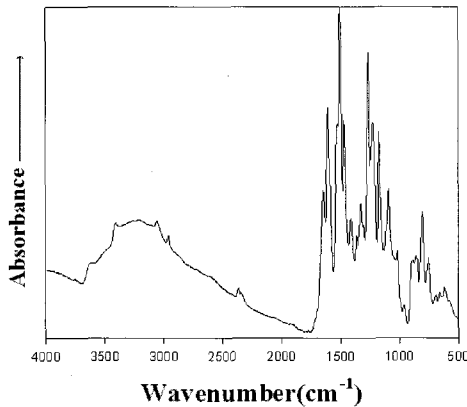


Figure 1. FT-IR spectrum of the PHA 4(KBr).

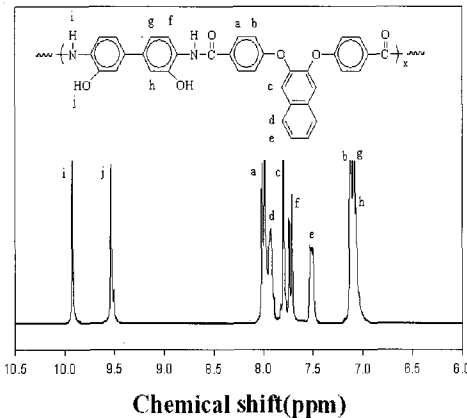


Figure 2. ¹H-NMR spectrum of the PHA 4(DMSO-d₆).

chemical shift는 7.10~7.14(4H), 7.97~8.02(4H), 2,3 dihydroxynaphthalene 단위의 proton들의 chemical shift 7.49~7.54(2H), 7.77~7.83(2H), 7.89~7.96(2H) ppm이며, -OH의 chemical shift는 9.50~9.55 ppm(2H), -NH-의 chemical shift는 9.91~9.94 ppm(2H)에서 확인할 수 있었다. 그리고 각각의 chemical shift의 면적비는 이론값과 잘 일치함으로써 중합 전구체가 합성되었음을 확인할 수 있었다.

Table 1에 합성된 중합체들의 고유점성도에 대하여 나타내었고, PHA 3를 제외한 PHA의 고유점성도는 0.5~1.1의 값을 가졌다. PHA 3는 어떠한 용매에도 용해되지 않아 고유점성도를 측정하지 못하였다.

Table 1. Inherent Viscosity of PHAs

PHAs	η_{inh}^a
PHA 1	1.10
PHA 2	0.5
PHA 3	—
PHA 4	0.87
PHA 5	0.6

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

Table 2에 합성된 중합 전구체들의 용매특성을 나타내었다. 먼저, 전¹³ 등은 poly(o-hydroxyamide) (PHA)를 합성하여 그 용매특성을 조사한 결과 LiCl이 첨가된 DMAc와 NMP에는 잘 용해되었으나 DMF와 DMSO에는 용해되지 않았고, LiCl이 첨가되었을 때는 부분적으로 용해됨을 보고하였다. 또한 Hsiao¹⁴ 등도 PHA 구조와 유사한 방향족 polyamide를 합성하여 그 용매 특성을 조사한 결과 DMAc, NMP, DMF와 DMSO에 용해되었으나, 그 중 일부 중합체들은 LiCl를 첨가하여도 부분적으로 용해되거나 전혀 용해되지 않음을 보여주었다. 그러나 본 연구에서 합성된 중합 전구체의 용매특성을 조사한 결과, PHA 3는 강산 등 테스트한 어떠한 용매에도 용해되지 않았으나, 나머지 중합체들은 LiCl를 넣지 않고서도 DMAc, NMP, DMSO, DMF 등의 aprotic 용매에 잘 용해되었다. 고분자 주 골격에 벌키한 펜던트 그룹 또는 에테르 연결 고리들을 도입하는 것은 자유부피를 얻음으로써 사슬들의 패킹 효율을 감소시킨다던가 아니면 고분자 사슬들간의 수소결합을 약화시켜 가공성을 향상시키거나 용해도를 증진시키기 위해서이다.^{14,15} 그리고 열적 고리화 반응에 의해서 전환된 PBO의 용매특성은 PHA와는 달리 유기용매에 전혀 용해되지 않을 뿐만 아니라 황산과 같은 강한 산에도 용해되지 않음을 보였다.

2. 중합체의 열적 성질

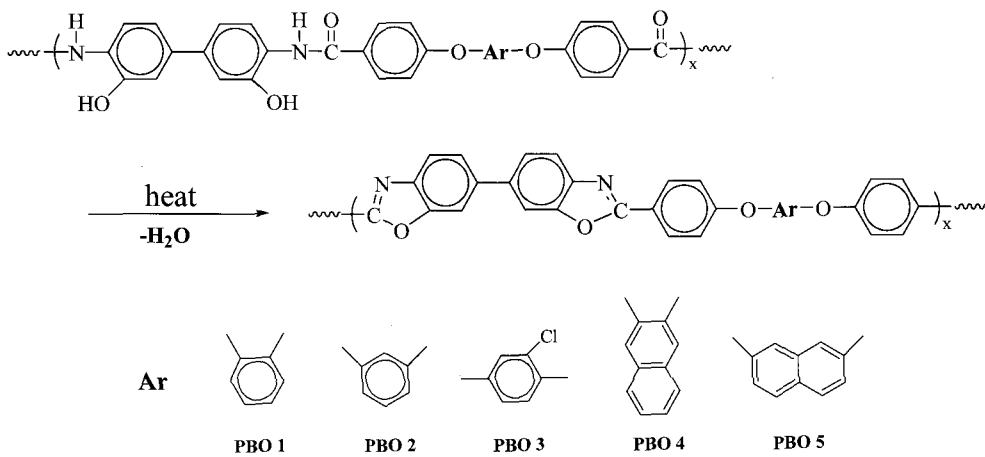
본 연구에서 합성된 중합체들(PHAs)이 열적 고리화 반응에 의해 PBO로 전환되는 경로는 Scheme 3과 같다.

Table 2. Solubility of the PHAs and PBOs

Polymer code	Solvents								
	DMAc	DMF	DMSO	NMP	Pyridine	CHCl ₃	THF	TFA	H ₂ SO ₄
PHA 1	○	○	○	○	○(L)	×	△	×	○
PHA 2	○	○	○	○	○(L)	×	△	×	○
PHA 3	×	×	×	×	×	×	×	×	×
PHA 4	○	○	○	○	○	×	△	×	○
PHA 5	○	○	○	○	△	×	△	×	○
PBO 1	×	×	×	×	×	×	×	×	×
PBO 2	×	×	×	×	×	×	×	×	×
PBO 3	×	×	×	×	×	×	×	×	×
PBO 4	×	×	×	×	×	×	×	×	×
PBO 5	×	×	×	×	×	×	×	×	×

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

DMAc : N,N-dimethylacetamide, DMF : N,N-dimethylformamide, DMSO : dimethylsulfoxide, NMP : N-methyl-2-pyrrolidone, THF : tetrahydrofuran, TFA : trifluoroacetic acid



Scheme 3

Figure 3은 PHA 4의 열적 고리화 반응 전과 후의 FT-IR 스펙트라로서, 고리화 반응 전에는 중합체들의 특성 흡수피크인 3000~3500 cm⁻¹(O-H, N-H)와 1660 cm⁻¹(C=O)에서 피크를 보였으나, 고리화 반응 후의 흡수피크들이 거의 사라짐을 확인할 수 있었다. 또한, PBO의 특성 흡수피크인 1721 cm⁻¹(C=N)를 확인함으로써 PHA가 열적 고리화 반응 후 PBO로 거의 전환되었다는 것을 확인할 수 있

었다.¹⁶

Figure 4에 PHA 5의 1차 및 2차 열 곡선을 나타내었는데, 1차 곡선에서는 230~320°C 부근에서 큰 흡열 피크를 볼 수 있으며, 이 흡열 피크는 열적 고리화 현상에 의해 나타나는 피크로서 고리화 반응이 일어난 2차 열곡선에서는 사라짐을 알 수 있었다. 이로써 PHA가 완전히 열적 고리화 반응으로 인해 PBO로 전환되었다는 것을 확인할 수 있었고,¹⁶

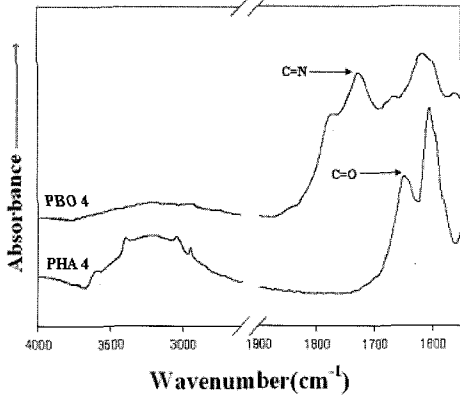


Figure 3. FT-IR spectra of PHA 4 and PBO 4.

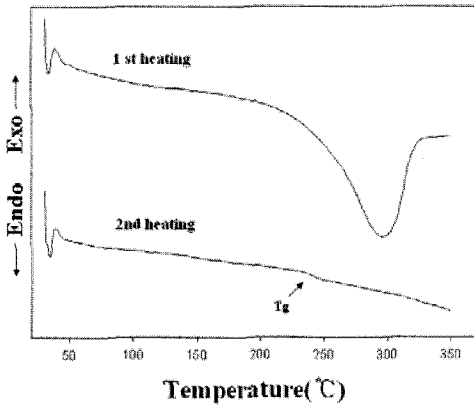


Figure 4. DSC thermograms of PHA 5 at a heating rate of 10°C/min (in N₂).

2차 열곡선에서는 1차 열곡선에서 흡열 피크때문에 가려져서 보이지 않았던 유리전이온도를 뚜렷이 보여주었다. 다른 모든 PHA들 역시 비슷한 열곡선을 나타내었고, PHA 3를 제외한 모든 중합체들에서는 2차 열곡선에 200~246°C의 범위에서 T_g들을 확인할 수 있었다.

Figure 5와 Table 3에 각 중합 전구체들의 DSC 열곡선과 결과들을 나타내었는데, 모든 중합체들은 고리화 반응에 해당하는 각각의 흡열 피크를 확인할 수 있었다. 중합 전구체들이 열에 의해서 옥사졸 고리의 형성으로 물 손실에 의해서 기인된 DSC 열곡선 상에서의 흡열피크들을 보여 주었는

데, 꼭지점에 해당되는 T_p를 보면 대략 277~297°C의 영역을 보여주었다. 폴리벤즈옥사졸의 전구체가 폴리이미드의 전구체인 poly(amic acid)의 고리화 반응온도 180°C보다 100°C이상의 높은 온도를 보여 주었는데, 이는 이미드 고리보다 옥사졸 고리가 더 견고한 구조를 가지기 때문이라고 생각된다.¹⁷ DSC 흡열 피크에서 얻어진 엔탈피 변화의 값들은 대략 149~207 J/g 으로서 중합 전구체들의 구조와 관련하여 다양한 값을 보여주었다. Table 3에서 PHA 1, 2와 PHA 4, 5의 흡열피크면적(ΔH)을 비교해 보면 PHA 1과 2의 흡열 면적이 더 크다는 것을 확인할 수 있는데, 이들의 고리화 반응으로 제거된 수분량을 계산해 보면 PHA 1, 2는 7.2%이고, PHA 4, 5은 6.5%로 중합체의 분자량이 커짐에 따라 수분량이 상대적으로 감소됨을 알 수 있었다. 따라서 이들의 양과 비례해서 흡열 면적의 크기가 상대적으로 차이를 보이는 것으로 생각된다.¹⁸

Figure 6과 Table 3에 각 중합체들의 TGA 열곡선과 결과들을 나타내었다. 모든 중합체들은 TGA 열곡선에서 두 단계의 분해단계를 나타내었는데, 첫 번째 분해단계는 고리화 반응에 의한 물손실의 단계이고, 두 번째 단계는 펜던트 그룹과 주사슬의 분해에 의한 것이라고 생각된다.¹⁸ PHA 4의 경우 첫 번째 분해단계에서는 약 6.1%의 무게손실을 보여주었는데, 이는 고리화 반응에 의해 6.2%(이론값)와 거의 일치함을 보였다. 대략 400~600°C에서

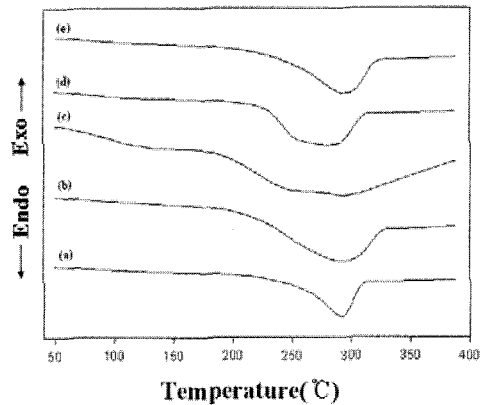


Figure 5. DSC thermograms of PHAs (a) PHA 1, (b) PHA 2, (c) PHA 3, (d) PHA 4, (e) PHA 5.

Table 3. Thermal Properties of the PHAs and PBOs

PHAs						PBOs				
code	T_p^a (°C)	ΔH (J/g)	$T_{10\%}^b$ (°C)	T_d^{maxc} (°C)	Residue at 900°C(%)	code	T_g^d (°C)	$T_{10\%}^b$ (°C)	T_d^{maxc} (°C)	Residue at 900°C(%)
PHA 1	291	204	502	680	41	PBO 1	235	591	697	51
PHA 2	294	207	509	599	50	PBO 2	200	593	600	59
PHA 3	293	159	376	683	48	PBO 3	-	623	695	56
PHA 4	277	149	529	688	51	PBO 4	246	590	692	58
PHA 5	297	167	531	591	55	PBO 5	240	601	597	64

^a Endothermic peak temperature in DSC thermograms. ^b 10% weight loss temperature in TGA thermograms.

^c Maximum loss temperature in DTG thermograms.

^d Temperature at the middle point of baseline shift on the second DSC heating trace.

의 두 번째 단계에서는 나프탈렌 고리의 분해와 함께 주사슬 분해에 의한 것으로 생각된다. 그리고 900°C에서 얻은 char 수득률은 49%로 비교적 높은 수득률을 보였다. char는 열 전이를 막는 방벽역할을 함으로서 고분자 재료들의 가연성을 크게 줄이는 역할을 한다. 즉 생성된 char는 산소와 열을 차단함으로써 난연 효과를 발휘한다.¹⁹ 많은 연구자들은 char의 생성량, 구조, 이들의 생성 메카니즘 규명에 관심이 많고, 고분자 재료의 특성상 char 수득률이 낮은 경우는 인계 난연제 등이 포함되어 있는 여러 첨가제를 추가하여 인위적으로 char 수득률을 높여 난연성을 높이하고자 한다.²⁰ 예를 들어 상업용 polyethylene과 polystyrene의 경우

900°C에서의 char 수득률은 0%에 가깝지만 내열성 고분자로 널리 알려진 poly(ether ether ketone)과 polyimide는 각각 46%와 49%를 보여준다.¹⁹ 본 연구의 최종 중합체인 PBOs의 경우 900°C에서 char 수득률이 PBO 1의 경우 51%를 보였고, PBO 5의 경우는 64%를 보여 앞의 중합체들과 비교하였을 때 본 연구에서 합성된 중합체들의 char 수득률은 매우 높은 값을 보임을 알 수 있었다. PBO 1, 2와 PBO 4, 5의 char 수득률을 비교해보면, PBO 4, 5의 char 수득률이 더 높은 값을 보이는데, 이러한 이유는 주사슬에 도입된 나프탈렌의 견고성 때문이라고 생각된다.

Figure 7은 질소와 공기 중에서 시험한 PHA 5의

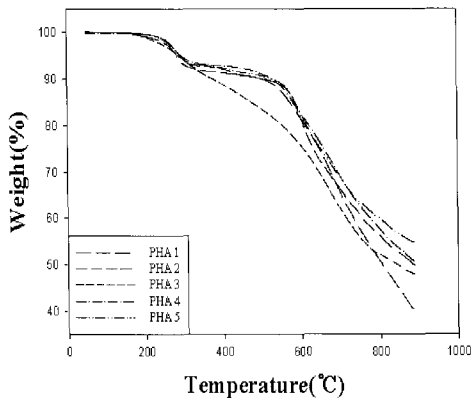


Figure 6. TGA thermograms of PHAs at a heating rate of 10°C/min.

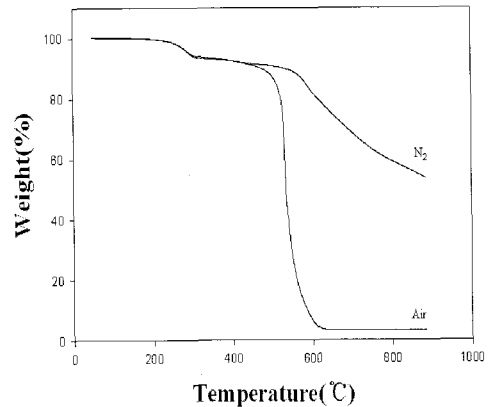


Figure 7. Thermal decomposition of PHA 5 in air or N₂ atmosphere.

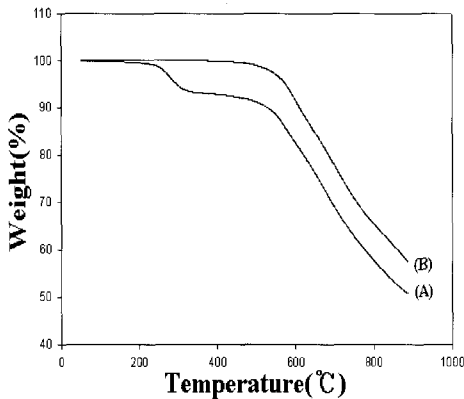


Figure 8. TGA thermograms of PHA 4 (A) and PBO 4 (B) at heating rate of 10°C/min (in N₂).

TGA 열곡선들을 나타내었다. PHA 5에 대한 질소와 공기 중의 TGA 열곡선을 비교해 보면, 460°C까지는 거의 같은 열 안정성을 보여 주다가 500°C 이후부터는 크게 다른 분해 양상을 보여주었다. 공기 중에서 측정된 열곡선은 질소 분위기하에서 측정된 열 곡선과는 다르게 두 번째 분해단계(약 500°C)에서부터 급격한 분해 반응을 보이고, 600°C 이후에서는 거의 0%에 가까운 char 수득률을 보여주고 있다. 이 결과들로부터 산소는 중합체들의 초기 열 안정성에는 큰 영향을 미치지 않았으나, 약 500°C 이상의 높은 온도에서는 char를 거의 0%에 가까운 수치로 쉽게 산화가 일어나게 함을 알 수 있었고, 그 밖의 나머지 PHA들도 이와 같은 비슷한 양상을 보여주었다. Zhang 등¹⁰도 질소와 공기 중에서의 방향족 중합체에 대한 TGA 분석에서 산소는 초기 열 안정성에 대해서는 영향을 미치지 않고 고온에서 char를 쉽게 산화시킴을 보고한 바 있다.

Figure 8에 PHA 4와 PBO 4의 TGA 열곡선들을 나타내었다. 앞서서도 언급한 바와 같이 PHA 4의 240-360°C에서 무게손실은 열적 고리화 반응에 의한 것이고, Table 3의 흡열피크온도의 결과와 일치함을 확인하였다. 또한 500°C 이후의 두 번째 분해 단계는 주사슬이 분해되는 것이라고 생각된다. PBO 4는 열적 고리화 반응에 의해 PHA가 PBO로 전환된 이후이므로 특별한 무게 손실을 보여주지

않고, 오직 500°C 이후의 분해단계만을 보여주었으며, 나머지 PBO들도 PBO 4와 같은 경향성을 보여주었다.

3. 중합체의 가연성

중합체들의 가연성 측정을 위해 Lyon과 Walters에 의해서 개발된 Pyrolysis Combustion Flow Calorimeter(PCFC)를 이용하여 측정하였다.^{11,12} PCFC는 소량 함성된 시료들에 대해서 아주 적합한 가연성 시험 기자재로써 수 mg 단위의 샘플 양으로 측정 가능하며, 여기에서 얻어진 HRR(W/g) 값들은 연소시 사용된 산소 소모량으로부터 계산되었다. 고분자 재료의 가연성을 평가하는데 중요한 인자인 heat release capacity(HR Capacity, J/gK)는 최대 heat release rate(HRR, W/g)를 가열속도로 나누어서 계산된 것이며, total heat release(total HR, KJ/g)는 HRR 대 시간을 직접 적분하여 얻은 단위 질량당 연소 가스들의 전체 연소열을 의미한다. char 수득률과 60 wt% 중량손실 온도는 TGA 결과에서 얻었다.

Table 4에 PCFC로부터 얻은 각 중합체들의 결과들과 현재 상용화되어 있는 일부 고분자 재료들의 인용한 결과들을 보여주고 있다. 결과에 의하면 중합체들의 HR capacity는 8-68 J/gK의 값을 가지며, 특히 PBO 3의 경우, HR capacity는 8 J/gK로 중합체들 중 가장 낮은 가연성을 보여주었다. 이러한 결과는 많은 다른 연구 결과들과 일치하는데, 할로젠 화합물의 경우, 특히 브롬 혹은 염소는 연소시 쉽게 분해가 일어나고 가스상에서 활성 라디칼을 효과적으로 제거하므로써 높은 난연 능력을 가지고 있는 것으로 알려져 왔다. 최근까지 할로젠 화합물들은 뛰어난 난연 능력때문에 유기 난연제의 첨가제로 많이 사용되어 왔으나, 화재 발생시 유독 가스 방출에 따른 2차적인 피해를 줄 수 있다는 위험성 때문에 선진국(특히 유럽)에서는 사용이 제한되어지고 있다.^{21,22} 그리고 PBO 1과 PBO 4의 HR capacity 값을 비교하면 PBO 4의 HR capacity 값이 더 낮음을 알 수 있는데, 이는 Table 4에 인용된 상업화된 재료들의 HR capacity 값들에서 알 수 있는 것처럼 방향족성의 증가에 의한 것으로

Table 4. Flammability of the Polymers

Polymers	HR Capacity(J/gK)	Total HR(KJ/g)
PBO 1	65	4.7
PBO 2	48	3.7
PBO 3	8	2.4
PBO 4	61	4.5
PBO 5	47	3.6
PE ^a	1558	40.0
PC ^a	382	19.0
KEVLAR ^a	292	15.0
PEEK ^a	163	13.0

^aThe values of adopted from literature¹⁹

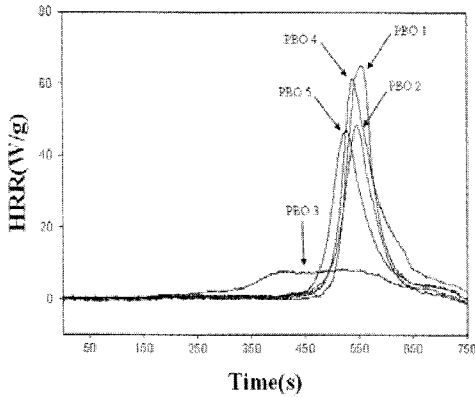


Figure 9. Heat release rate curves for the PBOs.

생각된다. 그러나 PBO 2 와 PBO 5의 HR capacity 값들은 거의 같은 값들을 보여 이들을 규명하기 위해서는 보다 더 체계적인 연구가 필요하다고 생각된다. Total HR에서도 2.4~4.7 KJ/g의 범위를 보였으며, PBO 3가 가장 낮은 가연성을 보여주고 있다. 중합체들의 값을 Table 4에 인용된 상업용 고분자 재료들과 비교해보면, PBO 3를 제외한 모든 중합체들이 PE보다는 HR capacity가 거의 1/24 수준을 보였고, 고내열성 고분자인 Kevlar나 PEEK 수준의 값들에도 절반 이상 낮은 값을 보여 본 연구에서 제조된 중합체들이 상당히 낮은 가연성을 보임을 알 수 있다.

Figure 9는 PBO 중합체들에 대한 HRR대 시간을

나타내었다. 앞에서 설명한 바와 같이 PBO 3의 경우 가장 낮은 HRR 값을 보였으나, 중합체들 중 가장 빠른 시간인 약 250초에서부터 연소가 시작되어 650초에서 연소가 중지됨을 보였다. 이는 가장 낮은 10% 중량손실온도를 보여준 TGA 결과와도 일치한다. 그러나 염소 치환기의 효과로 인하여 가장 낮은 가연성을 보였다. 이 중합체 외의 다른 중합체들은 대부분이 약 450초에서부터 연소가 시작되었고, PBO 1이 가장 높은 HRR 값을 보여 중합체들 중 가장 높은 가연성을 보였다.

IV. 결 론

주사슬에 에테르 고리와 방향족 고리들을 갖는 일련의 중합체들을 합성하였다. 합성된 중합체들의 고유점도는 0.5~1.1 dL/g의 값을 나타내었고, 이들 중합체들은 열적 고리화 반응에 의해 PBOs로 완전히 전환되는 것을 확인할 수 있었다. PHA 3를 제외한 모든 중합체들은 DMAc, DMF, DMSO, NMP 등의 용매에 잘 용해되었다. 그러나 PHA가 열적 고리화 반응으로 인해 PBO로 완전히 전환된 후에는 어떠한 용매에도 용해되지 않음을 보였다. PHA에서 PBO로의 고리화 반응에 해당되는 흡열피크들은 277~297°C의 영역에서 관찰되었다. PBO 중합체들의 최대분해온도는 597~697°C의 범위를 보였고, 51-64%의 높은 char 수득률을 보였다. PBO 중합체들의 HR capacity는 8~65 J/gK의 값을 가지며, 특히 염소 치환기를 갖는 PBO 3은 가장 낮은 가연성을 보였다.

감사의 글

이 논문은 2005년 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구임.(KRF-2005-214-D00267)

참고 문헌

1. C. S. Park, "난연제의 소개 및 최근동향", *Rubber Technology*, **1**, 114 (2000).
2. C. E. Stroog, "Polyimides", *Preg. Polym. Sci*, **16**,

- 561 (1991).
3. M. I. Bessonov, M. M. Koton, V. V. Kundryavtsev, and L. A. Laius: *Polyimides*, Consultants Bureau (1987).
 4. R. E. Lyon, "Fire-safe Aircraft Materials", *PMSE*, **71**, 26 (1994).
 5. P. K. Kim and R. Wessling, "Thermal and Flammability Properties of Poly (p- phenylene-benzobisoxazole)", *J. Fire Science*, **11**, 296 (1993).
 6. 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*, **40**, 13 (2003).
 7. Y. Maruyama, Y. Oishi, M. Kakimoto, and Y. Iami, "Synthesis and properties of fluorine-containing aromatic polybenzoxazoles from bis(o-aminophenols) and aromatic diacid chlorides by the silylation method", *Macromolecules*, **21**, 2305 (1988).
 8. J. G. Hilborn, J. W. Labadie, and J. L. Hedrick, "Poly(aryl ether-benzoxazoles)", *Macromolecules*, **23**, 2854 (1990).
 9. J. L. Hedrick, J. G. Hilborn, T. D. Palmer, J. W. Labadie, and W. Volksen, "Imidearyl ether benzoxazole block copolymers", *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.*, **28**, 2255 (1990).
 10. S. H. Hisao, C. P. Yang, and S. H. Chen, "Synthesis and properties of ortholinked polyamides based on a bis(ether-carboxylic acid) or a bis(ether amine) derived from 4-tertbutylcatechol", *Polymer*, **41**, 6537 (2000).
 11. R. N. Walters and R. E. Lyon, "Molar group contributions to polymer flammability", *J. Appl. Polym. Sci.* **87**, 548 (2003).
 12. R. N. Walters and R. E. Lyon, "Pyrolysis combustion flow calorimetry", *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **71**, 27 (2004).
 13. M. K. Chun, "Synthesis and Thermal Properties of Copolymer Precursors having Aromatic Heterocyclic Group", Master's degree thesis, ChosunUniversity (1998).
 14. 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).
 15. S.-H. Hsiao and W.-T. Chen, "Syntheses and properties of new aromatic polybenzoxazoles bearing ether and phenylethylidene or 1-phenyl-2,2,2-trifluoroethylidene linkages", *J. of Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **41**, 914 (2003).
 16. S. L. C. Hsu, and W. C. Chen, "A novel positive photosensitive polybenzoxazole pre-cursor for micro-electronic applications", *Polymer*, **43**, 6743 (2002).
 17. G. Maglio, R. Palumbo, and M. Tortora, "Aromatic poly(benzoxazole)s from multiring diacids containing (phenylenedioxy)diphenylene or (naphthalenedioxy) diphenylene groups: Synthesis and thermal properties", *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **38**, 1172 (2000).
 18. 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)*, **29**, 493 (2005).
 19. 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).
 20. S. C. Moon, "Improvement of Flame Retardancy of Polyolefin/rubber foams", Doctoral Dissertation, Chosun University (2004).
 21. "플라스틱난연화의 최근기술과동향", *Plastics Science*, **17**(10), 21 (2003).
 22. Frost & Sullivan, "European flame retardant market", 2006.