



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0056954

(43) 공개일자 2015년05월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08G 69/26 (2006.01) C08G 69/28 (2006.01)

C08G 73/22 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-0139642

(22) 출원일자 2013년11월18일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)

(72) 발명자

백두현

대전광역시 유성구 배울2로 24 테크노밸리 3단지
중앙하이츠빌 311-801

강찬술

대전 유성구 문화원로 119, 414호 (봉명동, 봉명
시티빌)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김홍균

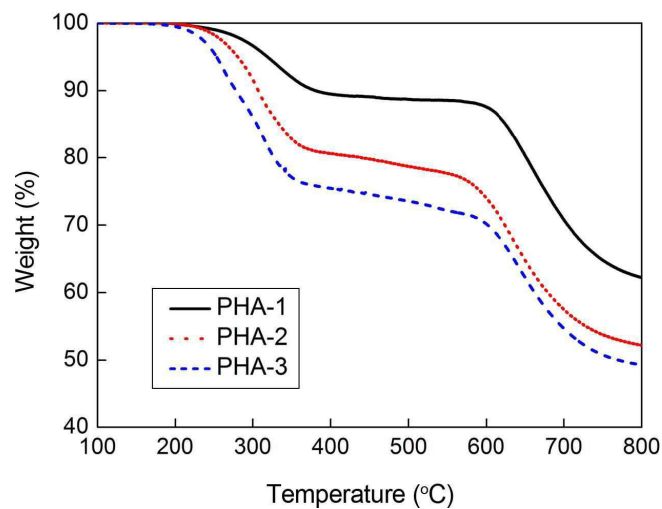
전체 청구항 수 : 총 3 항

(54) 발명의 명칭 플루오르계 치환체가 치환된 폴리히드록시아미드 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 플루오르계 치환체가 치환된 폴리히드록시아미드 및 이의 제조방법을 제공한다.

대표도 - 도5



(72) 발명자

지민호

대전 유성구 문화원로 119, 515호 (봉명동, 봉명시
티빌)

여문진

대전광역시 동구 백룡로11번안길 25

백민정

대전 서구 둔산로 201, 602동 1301호 (둔산동, 국
화아파트)

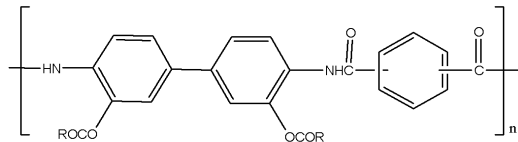
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 플루오르계 치환체가 치환된 폴리히드록시아미드.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R은 $(CF_2)_xCF_3$, $CF\{(CF_2)_yCF_3\}_2$ 및 $C\{(CF_2)_zCF_3\}_3$ 로 이루어진 군에서 선택되고,

x는 0 내지 9의 정수, y는 0 내지 6의 정수, z는 0 내지 3의 정수이며,

n은 50 내지 1,000의 정수이다.

청구항 2

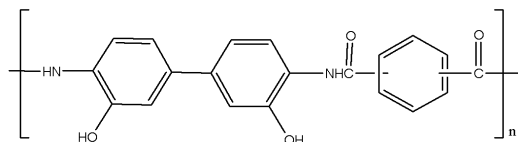
제1항에 있어서,

상기 플루오르계 치환체가 치환된 폴리히드록시아미드는 고리화 반응에 의해 폴리벤즈옥사졸로 전환가능한 플루오르계 치환체가 치환된 폴리히드록시아미드.

청구항 3

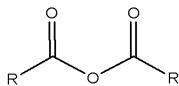
하기 화학식 2로 표시되는 화합물과, 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물을 반응시켜 제1항의 화합물을 제조하는 방법.

[화학식 2]



상기 화학식 2에서, n은 50 내지 1,000의 정수이다.

[화학식 3]



상기 화학식 3에서,

R은 $(CF_2)_xCF_3$, $CF\{(CF_2)_yCF_3\}_2$ 및 $C\{(CF_2)_zCF_3\}_3$ 로 이루어진 군에서 선택되고,

x는 0 내지 9의 정수, y는 0 내지 6의 정수, z는 0 내지 3의 정수이다.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 플루오르계 치환체가 치환된 폴리히드록시아미드 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 섬유나 필름과 같은 유기재료의 연소를 방지할 수 있는 가장 효과적인 방법은 내열성과 화염 전파에 대한 저항성, 그리고 연소 속도를 최대한 지연시킬 수 있는 내열성 고분자를 설계하는 것이다.

[0003] 일반적으로 잘 알려진 내열성 고분자는 주쇄에 열적으로 안정하고 강직한 벤젠고리 또는 헥테로 고리가 도입된 polybenzoxazole(PBO), polyimide(PI), polybenzothiazole(PBZT) 등이 있으며, 분자구조 내에 존재하는 방향족 그룹에 기인하여 열적으로 크게 안정할 뿐만 아니라 연소시 높은 탄화물 형성과 가연성 가스의 생성을 최대한 억제할 수 있는 장점을 지닌다.

[0004] PBO와 같은 헥테로 고리 방향족 고분자는 고중합도를 얻기 위한 중합 공정과 열적 또는 화학적 반응에 의한 고리화의 2단계 과정을 거쳐 얻을 수 있다. 하지만 헥테로 고리 방향족 고분자의 강직한 분자 구조적 특성상 최종 중합체는 유기 용매에 용해되지 않고 일부 강산에만 용해되기 때문에 성형 및 가공에 있어서 별도의 기술력을 필요로 할 뿐만 아니라 다양한 제품으로의 적용에 제한이 있는 것 또한 사실이다. 이러한 기술적 문제들을 해결하기 위해서 Kantor 등은 PBO의 전구체로 사용가능한 poly(3,3'-dihydroxybiphenyl isophthalamide) (PHA)를 제안하였으며, 합성된 PHA는 N,N-dimethylacetamide (DMAc), N-methylpyrrolidone (NMP), N,N-dimethylformamide (DMF)와 같은 유기용매에 용해가 가능하기 때문에 성형 및 가공에 큰 제한을 받지 않고, 궁극적으로 최종 제품 상태에서 고리화 반응에 의해 PBO로 전환되는 장점을 지닌다.

[0005] 이후, PHA와 같이 유기용매에 용해가 가능하면서 고리화에 의해 PBO로 전환이 가능한 전구체에 대해 다양한 연구가 진행되었는데, PHA의 용해도 향상 또는 PHA와 유사한 PBO 전구체의 합성 및 블렌드, 섬유 제조를 위한 습식 방사, 전기방사를 이용한 나노웹 제조, 나노복합체, 멤브레인, 초소형 전기소자와 같은 다양한 분야에서 PHA의 가능성을 지속적으로 고찰하였다.

[0006] 한편, PHA는 PBO로 전환이 가능하므로 PBO와 비슷한 내열성을 지니지만, PBO 전환시 물과 같은 소화 물질을 방출하기 때문에 내열성 및 난연성 측면에서는 PBO보다 좋은 장점을 지닌다고 볼 수 있다. 일반적으로 PHA의 고리화는 아미드기의 NH가 붙은 벤젠고리 ortho 위치에 히드록시기가 카르보닐기를 친핵성 공격함으로써 시작한다고 볼 수 있으며, 이러한 고리화 반응은 300 °C 이상의 고온에서 나타나는 것으로 알려져 있다. 따라서, PHA의 고리화 반응 온도를 낮추는 것은 신속한 소화 물질의 방출과 PBO 전환 측면에서 매우 중요하다고 볼 수 있으며, 고리화 반응에서 방출되는 소화 물질이 보다 우수한 방염성을 나타낼 수 있도록 분자 설계를 하는 것 역시 중요하다고 볼 수 있다. 이러한 관점에서 Baik 등은 alkyl ester 치환체의 형태에 따른 PHA 모델 화합물의 고리화 속도를 평가하였으며, 치환체의 길이가 길고 부피가 클수록 고리화 속도가 빨라지는 것을 확인하였다. 또한 고리화 반응시 방출되는 소화 물질로 우수한 방염 효과를 나타낼 수 있도록 할로젠계 치환체를 PHA 모델 화합물에 적용하고, 기존 PHA보다 낮은 온도에서의 고리화 반응이 가능하다는 것을 확인하였다.

발명의 내용

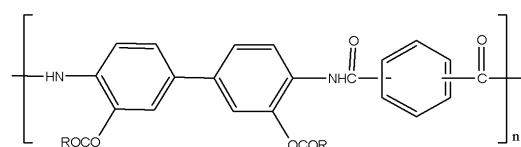
해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 저온 용액 축합 중합으로 합성된 폴리히드록시아미드(Polyhydroxyamides, PHA)에 플루오르계 치환체를 도입시킨 폴리히드록시아미드 및 이의 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 플루오르계 치환체가 치환된 폴리히드록시아미드를 제공한다.

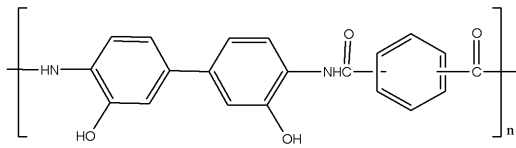
화학식 1



[0009]

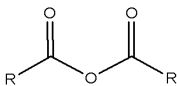
- [0010] 상기 화학식 1에서,
- [0011] R은 $(CF_2)_xCF_3$, $CF\{(CF_2)_yCF_3\}_2$ 및 $C\{(CF_2)_zCF_3\}_3$ 로 이루어진 군에서 선택되고,
- [0012] x는 0 내지 9의 정수, y는 0 내지 6의 정수, z는 0 내지 3의 정수이며,
- [0013] n은 50 내지 1,000의 정수이다.
- [0014] 상기 플루오르계 치환체가 치환된 폴리히드록시아미드는 고리화 반응에 의해 폴리벤즈옥사졸로 전환가능한 것을 특징으로 한다.
- [0015] 또한, 본 발명은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물과, 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물을 반응시켜 제1항의 화합물을 제조하는 방법을 제공한다.

화학식 2



[0016]

화학식 3



[0017]

- [0018] 상기 화학식 2에서,
- [0019] n은 50 내지 1,000의 정수이다.
- [0020] 상기 화학식 3에서,
- [0021] R은 $(CF_2)_xCF_3$, $CF\{(CF_2)_yCF_3\}_2$ 및 $C\{(CF_2)_zCF_3\}_3$ 로 이루어진 군에서 선택되고,
- [0022] x는 0 내지 9의 정수, y는 0 내지 6의 정수, z는 0 내지 3의 정수이다.

발명의 효과

- [0023] 본 발명에 따른 플루오르계 치환체가 치환된 폴리히드록시아미드는 유기용매에 대한 용해도가 우수하고, 고리화 반응에 필요한 활성화 에너지가 낮아 폴리벤즈옥사졸 구조로의 전환이 신속하게 이루어질 수 있다. 또한, 플루오르계 치환체가 방출되면서 보다 우수한 내열성 및 방염 특성을 나타내는 섬유고분자재료로 이용될 수 있다.

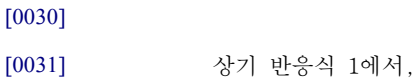
도면의 간단한 설명

- [0024] 도 1은 실시예에 따른 PHA(PHA-1) 및 PHA 유도체(PHA-2, PHA-3)의 FT-IR 스펙트럼 분석 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 2는 실시예에 따른 PHA 및 PHA 유도체의 DSC(differential scanning calorimetry) 승온 곡선을 나타낸 것이다.
- 도 3은 실시예에 따른 PHA 및 PHA 유도체의 등온 고리화도를 나타낸 그래프이다.
- 도 4는 실시예에 따른 PHA 및 PHA 유도체의 등온 고리화에 대한 속도를 나타낸 그래프이다.
- 도 5는 실시예에 따른 PHA 및 PHA 유도체의 TGA(thermogravimetric analysis) 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 상기 화학식 1로 표시되는 플루오르게 치환체가 치환된 폴리히드록시아미드는, 폴리히드록시아미드 측쇄의 히드록시기이 플루오르게 치환체로 치환된 구조적 특성을 갖는다.

[0029] [반응식 1]



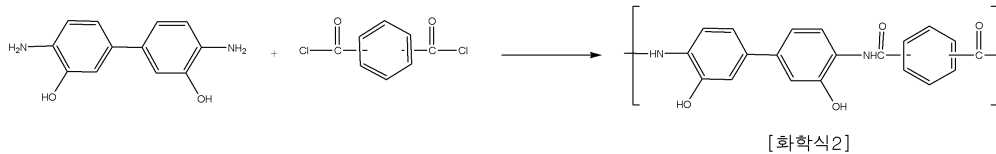
[0033] x는 0 내지 9의 정수, y는 0 내지 6의 정수, z는 0 내지 3의 정수이며,

[0035] 상기 반응식 1에 도시된 바와 같이, 본 발명에 따른 플루오르계 치환체가 치환된 폴리히드록시아미드는 상기 화학식 2로 표시되는 화합물과 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물을 반응시켜 제조될 수 있다. 구체적으로, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 순수 폴리히드록시아미드(polyhydroxyamide)이고, 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물은 선형 구조를 갖는 플루오르계 치환체와 가지형 구조를 갖는 플루오르계 치환체이다.

[0037] 상기 반응식 1에서, 순수 폴리히드록시아미드(화학식 2)의 히드록시기와, 선형 구조의 플루오르계 치환체 또는 가지형 구조의 플루오르계 치환체(화학식 3)의 반응 몰비율은 특별히 한정되지 않으나, 1:1~1:5 몰비로 반응될 수 있으며, 바람직하게는 1:1일 수 있다. 상기 유기 용매의 사용량은 특별히 한정되지 않으나, 통상적인 범위 내에서 적절히 조절할 수 있다.

– 6 –

[0039] [반응식 2]



[0040]

[0041] 상기 반응식 2에서, n은 50 내지 1,000의 정수이다.

[0042]

상기 반응식 2에 도시된 바와 같이, 본 발명에 따른 순수 폴리히드록시아미드는 3,3'-디히드록시벤지딘(3,3'-dihydroxybenzidine, DHB)와 테레프탈로일 클로라이드(terephthaloyl chloride, TPC) 또는 이소프탈로일 클로라이드(isophthaloyl chloride, IPC)를 유기용매(예를 들어, 디메틸아세트아미드)에 용해시킨 후, 질소 기류 하에서 저온 용액 축합 중합하여 제조할 수 있다.

[0043]

이하, 본 발명을 실시예에 의해 상세히 설명하기로 한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명을 구체적으로 설명하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0044] <재료>

[0045]

PHA의 중합은 단량체로 3,3'-dihydroxybenzidine(DHB, 99.0%, Tokyo Chemical industry) 및 isophthaloyl chloride(IPC, 99.0%, Sigma-Aldrich)를 사용하였으며, 용매는 무수 DMAc(99.8%, Sigma-Aldrich)를 사용하였다.

[0046]

플루오르계 치환체가 도입된 PHA 유도체의 합성을 위하여 사용된 4-pyrrolidinopyridine(98.0%), trifluoroacetic anhydride(99.0%), heptafluorobutyric anhydride(99.0%)는 Sigma-Aldrich사에서 구입하였으며, 모든 시약 및 용매는 추가의 정제 없이 사용하였다.

[0047]

합성된 PHA 및 PHA 유도체의 용해도를 확인하기 위하여, 상기 DMAc, DMF(99.5%, Samchun Chemical), NMP(99.5%, Daejung Chemical & Metals), dimethyl sulfoxide(DMSO, 99.0%, Samchun Chemical) 및 tetrahydrofuran(THF, 99.5%, Samchun Chemical)을 구입하여 사용하였다.

[0048] <비교예 1> PHA-1의 제조

[0049]

단량체인 DHB 및 IPC를 용매인 DMAc에 용해시킨 후, 질소 기류 하에서 저온 용액 축합 중합하여 PHA-1를 제조하였다.

[0050] <실시예 2> PHA-2 유도체의 합성

[0051]

비교예 1에서 제조된 PHA-1 (0.693g, 0.0048mol)와 4-pyrrolidinopyridine (0.685g, 0.0048mol)을 LiCl (2.0wt%)가 첨가된 DMF (11ml)에 용해시킨 후, trifluoroacetic anhydride (1.01g, 0.0048mol)와 함께 상온에서 3시간 교반하여 반응을 진행하였다. 반응이 종료된 후, 물에 석출하고 24시간 동안 진공 건조하였다.

[0052] <실시예 3> PHA-3 유도체의 합성

[0053]

trifluoroacetic anhydride 대신 heptafluorobutyric anhydride(1.9683g, 0.0048mol)을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 2와 동일한 방법으로 PHA-3 유도체를 합성하였다.

[0054] <실험예 1> PHA-1, PHA 유도체(PHA-2, PHA-3)의 치환도 평가

[0055]

실시예 및 비교예에서 합성된 PHA-1, PHA 유도체(PHA-2 및 PHA-3)의 치환도를 평가하기 위하여, 열중량 분석기

(TGA Q50, TA Instruments)를 사용하여 고리화 거동시 이론 감량률 대비 실제 감량률을 측정하여 평가하였다.

[0056] 분석 결과, 준비예에서 제조된 순수 PHA(PHA-1)은 실제 중량 감소율이 이론적 중량 감소율인 10.4%에 매우 근접한 수치를 나타내었으며, 플루오르계가 치환된 PHA-2(실시예 1) 및 PHA-3(실시예 2)은 각각 54.3%, 42.6%의 치환율을 나타내었다. 따라서, 실시예에서 제조된 PHA 유도체는 100% 치환된 상태가 아닌, 약 40~50%의 치환율을 지닌 PHA 유도체 상태임을 확인할 수 있었다.

[0057] **<실험예 2> PHA-1, PHA 유도체(PHA-2, PHA-3)의 FT-IR 스펙트럼 분석**

[0058] 실시예 및 비교예에서 합성된 PHA-1, PHA 유도체(PHA-2 및 PHA-3)의 FT-IR 스펙트럼 분석은 Perkin-Elmer 분석기(Magna IR550)를 사용하였으며, 그 결과는 도 1에 나타내었다.

[0059] 도 1에서 알 수 있는 바와 같이, PHA-1, PHA-2 및 PHA-3의 스펙트럼은 공통적으로 PHA의 구조에 해당하는 3412cm^{-1} (N-H stretching), $3000\sim3400\text{cm}^{-1}$ (O-H stretching), 1647cm^{-1} (C=O stretching), 1604cm^{-1} (C-C vibration), 1527cm^{-1} (coupling of C-N stretching and N-H bending)의 특성 밴드를 나타내었다.

[0060] PHA 유도체(PHA-2 및 PHA-3)의 경우 100% 치환된 상태가 아니기 때문에 C-O-H bending(1408cm^{-1})에 의한 특성 밴드는 여전히 존재하지만, 그 강도가 상대적으로 줄어든 것을 관찰할 수 있었다. 반면, 1735cm^{-1} , 1228cm^{-1} , 1162cm^{-1} 에서 새로운 특성 밴드가 나타나는 것을 확인할 수 있었으며, 이는 히드록시기의 치환에 의한 -COC ester 결합과 CF_3 (C-F stretching) 및 CF_2 (C-F stretching)에 의해 나타나는 특성 밴드를 각각 나타내는 것으로서, 전반적으로 FT-IR 구조 분석을 통해 PHA의 합성 및 PHA 유도체의 전환이 잘 이루어졌음을 알 수 있었다.

[0061] **<실험예 3> PHA-1, PHA 유도체(PHA-2, PHA-3)의 용해도 평가**

[0062] 실시예 및 비교예에서 합성된 PHA-1, PHA 유도체(PHA-2 및 PHA-3)의 용해도를 평가하기 위하여, PHA-1, PHA-2, PHA-3를 DMAc, DMF, DMSO, NMP의 유기 용매에 대한 용해성을 평가하였으며, 준비된 용매에 각 시료(PHA-1, PHA-2, PHA-3)를 넣고 상온에서 육안으로 관찰하였다. 용해도 결과는 하기 표 1에 나타내었다.

[0063] 표 1에서 알 수 있는 바와 같이, 측쇄에 히드록시기만 존재하는 PHA-1은 LiCl을 첨가해 준 상태에서만, DMAc, DMF, DMSO, NMP의 유기 용매에서 용해되는 반면, 플루오르계 치환체가 도입된 PHA 유도체(PHA-2 및 PHA-3)는 DMF를 제외하고는 대부분 LiCl 없이도 DMAc, NMP, DMSO의 유기 용매에서 용해가 가능한 것을 관찰할 수 있다. 용해도 분석에 사용된 세 시료 모두 분자량에는 차이가 없기 때문에 PHA-1과 PHA 유도체(PHA-2 및 PHA-3)의 용해도 차이는 측쇄의 치환체에 의한 분자 사슬들의 패킹 효율 감소, 수소결합력 약화 및 분자 사슬의 유동성 증가 등으로 해석이 가능하며, 결과적으로 일반 PHA보다 성형과 가공에 있어 큰 장점을 지니는 것으로 판단된다.

표 1

[0064]

유기 용매	용해도			
	DMAc	DMF	DMSO	NMP
PHA-1	○	○	○	○
PHA-2	○○	○	○○	○○
PHA-3	○○	○	○○	○○

[0065] ○○: soluble without LiCl, ○: soluble with LiCl

[0066] **<실험예 4> PHA-1, PHA 유도체(PHA-2, PHA-3)의 고리화 거동 분석**

[0067] 실시예 및 비교예에서 합성된 PHA-1, PHA 유도체(PHA-2 및 PHA-3)의 고리화 거동을 분석하기 위하여, 시차주사 열량계(DSC 2910, TA Instruments)를 사용하여 질소 기류 하에서 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 상온에서부터 450°C 까지 승온시켜 고리화 반응에 따른 흡열 피크를 비교 분석하였다.

[0068] 도 2는 PHA-1 및 PHA 유도체(PHA-2, PHA-3)의 DSC 승온 곡선을 나타낸 것이다. 도 2에서 알 수 있는 바와

같이, 치환을 하지 않은 PHA-1의 경우 약 260℃에서 고리화 개시가 시작되며, 396℃에서 고리화 반응이 종결되는 것을 확인할 수 있었다. 반면, 플루오르계 치환체가 도입된 PHA-2 및 PHA-3의 경우, 고리화 개시 및 종료 온도가 PHA-1보다 더 낮아진 것을 관찰할 수 있으며, 각각 247~373℃ 및 222~352℃의 온도 범위에서 고리화가 진행되었다. 즉, 히드록시기 대신 치환체가 도입된 경우 고리화 개시가 빨라지고, 치환체의 길이가 길어질수록 고리화 개시는 더욱 빨라진다는 것을 알 수 있다.

[0069] 또한, 등은 상태에서의 시간에 따른 고리화도를 평가하기 위하여, 앰플 상태로 밀봉된 각 시료(PHA-1, PHA-2, PHA-3)를 salt bath(NaNO₂ 40%, NaNO₃ 7%, KNO₃ 53%)에 넣고, 각각 220℃, 250℃의 온도에서 최대 160분간 열처리를 진행하였으며, 그 결과는 도 3에 나타내었다.

[0070] 도 3에서 알 수 있는 바와 같이, 치환을 하지 않은 순수 PHA-1의 경우 220℃, 150분에서의 고리화도는 0.25인 반면, PHA-2 및 PHA-3은 각각 0.8 및 0.9의 고리화도를 나타내었다. 또한, 상기 DSC 분석에서 가장 빠른 고리화 개시온도를 나타낸 PHA-3의 경우 250℃의 등은 상태에서 30분만에 고리화도가 1에 근접하였고, PHA-2의 경우에는 150분에서 고리화도가 1에 근접한 수치를 나타내었다. 반면, PHA-1의 경우 250℃, 150분에서 0.45 수준의 고리화도를 나타내었다.

[0071] 각 온도별 등은 고리화에 대한 속도는 상기 도 3의 결과를 바탕으로 하기 식의 1차 속도 반응식에 의해 평가하였으며, 그 결과를 도 4 및 하기 표 2에 나타내었다.

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt \quad \text{또는} \quad \ln(1 - \alpha) = -kt$$

[0072]

[0073] 상기 식에서, [A]₀는 고리화 반응이 진행되지 않은 PHA 시료들의 농도이고 [A]_t는 시간 t가 지나 후에 고리화 반응이 진행되어 있는 PHA 시료들의 농도를 나타내며, α와 k는 각각 고리화도 및 속도 상수를 나타낸다.

[0074] 도 4 및 표 2에서 알 수 있는 바와 같이, 각 속도 상수는 PHA-1에서 PHA-2, PHA-3으로 갈수록 증가하는 것을 관찰할 수 있으며, 상기 등은 고리화 평가는 순수 PHA의 히드록시기를 플루오르계 치환체로 치환시켜 줄 경우 저온에서 보다 신속하게 고리화가 진행된다는 것으로 해석할 수 있다. 따라서, PHA에 플루오르계 치환체를 도입하는 것은 다양한 유기 용매에 용해가 가능하다는 이점과 함께 저온에서 플루오르계 소화 물질의 신속한 방출에 따른 우수한 내열성 및 방염성을 발현할 수 있는 섬유고분자 재료의 설계가 가능하다는 것을 의미한다.

표 2

[0075]

	속도 상수(min ⁻¹)		활성화 에너지(kJ/mol)
	220℃	250℃	
PHA-1	2.07x10 ⁻³	3.67x10 ⁻³	196.4
PHA-2	1.29x10 ⁻²	1.45x10 ⁻²	70.3
PHA-3	2.40x10 ⁻²	9.44x10 ⁻²	49.4

[0076] <실험예 5> PHA-1, PHA 유도체(PHA-2, PHA-3)의 활성화 에너지 및 열안정성 평가

[0077] 실시예 및 비교예에서 합성된 PHA-1, PHA 유도체(PHA-2 및 PHA-3)의 열 안정성을 평가하기 위하여, 열중량 분석기(TGA Q50, TA Instruments)를 이용하였으며, 질소 기류 하에서 승온 속도 20℃/min로 상온에서부터 900℃까지 측정하여 분석하였으며, 그 결과는 도 5에 나타내었다.

[0078] 일반적으로, PHA의 열적 특성은 고리화에 의한 1차 중량 감소와 고리화에 의해 전환된 PBO의 열분해에 의한 2차 중량감소를 나타낸다. 이때, PHA의 1차 중량 감소는 고리화도 및 치환체의 치환율을 상대적으로 평가할 수 있을 뿐만 아니라 고리화 온도 범위, 고리화에 필요한 활성화 에너지 등을 제공하기 때문에 매우 중요하다.

[0079] 도 5는 PHA-1 및 PHA 유도체(PHA-2, PHA-3)의 TGA 분석 결과를 나타낸 것으로, 전반적으로 200~400℃ 온도 범위에서 고리화에 의한 1차 중량 감소를 나타내었으며, 600℃를 전후로 하여 PBO의 열분해에 의한 2차 중량 감소를 관찰할 수 있었다. TGA상으로 나타난 PHA-1 및 PHA 유도체(PHA-2, PHA-3)의 1차 중량 감소 개시 온도 역시

PHA-1, PHA-2, PHA-3 순으로 감소하였으며, 이는 상기 DSC를 이용한 고리화 거동 분석 결과와도 일치하는 것을 알 수 있다.

[0080]

또한, 1차 중량 감소의 온도 영역에서 발생하는 고리화 거동을 바탕으로 준비예에서 제조된 PHA-1, 실시예1 및 실시예2에서 합성된 PHA 유도체(PHA-2 및 PHA-3)의 활성화 에너지(activation energy, E_a)를 평가하여, 고리화 반응에 대한 상대적인 비교를 진행하였다.

[0081]

PHA-1 및 PHA 유도체(PHA-2, PHA-3)의 고리화 거동에 대한 활성화 에너지인 E_a 는 TGA의 승온 속도를 2, 7, 10, 15, 20℃/min으로 달리하여 하기 식으로 계산하였다.

$$\frac{d[\ln(C/T_p^2)]}{d(1/T_p)} = -\frac{E_a}{R}$$

[0082]

[0083]

상기 식에서, T_p , R , C 는 각각 고리화 온도, 기체상수, TGA의 승온 속도를 나타낸다.

[0084]

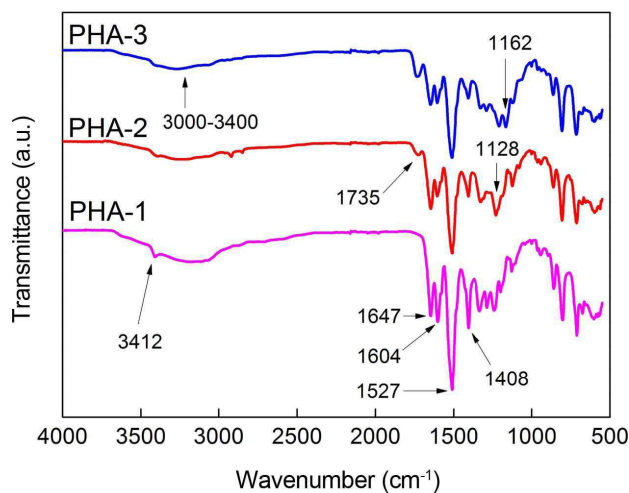
TGA 분석과 상기 식으로부터 얻어진 PHA-1 및 PHA 유도체(PHA-2, PHA-3)의 고리화 거동에 대한 활성화 에너지는 상기 표 2에 나타내었으며, PHA-1은 193.4kJ/mol, PHA-2는 70.3kJ/mol, PHA-3은 49.4kJ/mol의 값을 나타내었다. 즉, 활성화 에너지 분석 결과는 순수 PHA(PHA-1)보다는 플루오르계 치환체가 치환된 PHA(PHA-2, PHA-3) 유도체의 고리화 반응이 비교적 더 용이하고, 치환체의 길이가 길수록 고리화가 쉽게 진행될 수 있다는 것을 의미하며, 이 결과는 상기 등온 고리화에 의한 속도 상수 분석 결과와도 일치하는 것을 알 수 있다.

[0085]

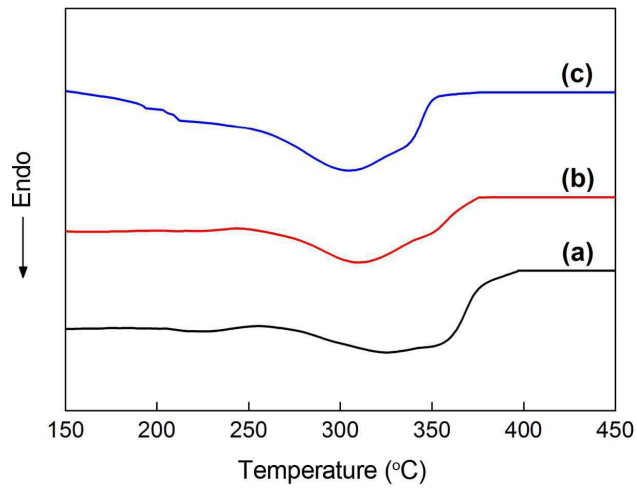
한편, 고리화 전환이 종료된 PHA-1, PHA 유도체(PHA-2, PHA-3)는 PBO의 분해에 해당하는 2차 중량 감소 전까지 이론적으로 중량 감소가 일어나지 않아야 한다. 하지만 도 5의 TGA 그래프는 순수 PHA인 PHA-1이 고리화 전환 후 최종 분해 전까지 중량 감소가 거의 없는 반면, PHA 유도체(PHA-2, PHA-3)는 약 3~5%의 미세한 중량감소가 일어나는 것을 나타낸다. 이와 같은 현상은 고리화 반응 이후 주쇄에서 떨어져 나온 비교적 부피가 큰 플루오르계 치환체가 PBO 매트릭스 내부에 잔존하고 있다가 온도 증가와 함께 서서히 방출되는 것으로 가정해 볼 수 있다.

도면

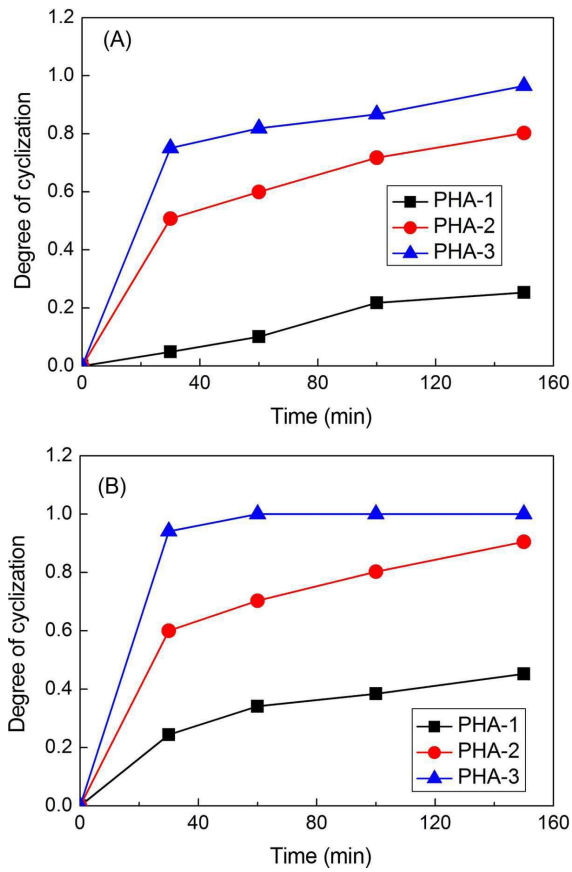
도면1



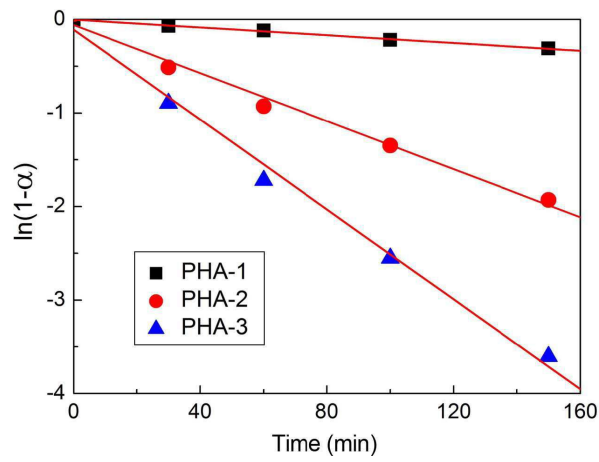
도면2



도면3



도면4



도면5

