



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0090279
(43) 공개일자 2017년08월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
D01F 6/74 (2006.01) C08G 73/22 (2006.01)
D01D 10/02 (2006.01) D01D 5/06 (2006.01)
(52) CPC특허분류
D01F 6/74 (2013.01)
C08G 73/22 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0010932
(22) 출원일자 2016년01월28일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
백두현
대전광역시 유성구 배울2로 24 테크노밸리 3단지
중앙하이츠빌 311-801
강찬술
대전광역시 유성구 문화원로 119 자연시티빌 704호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김홍균

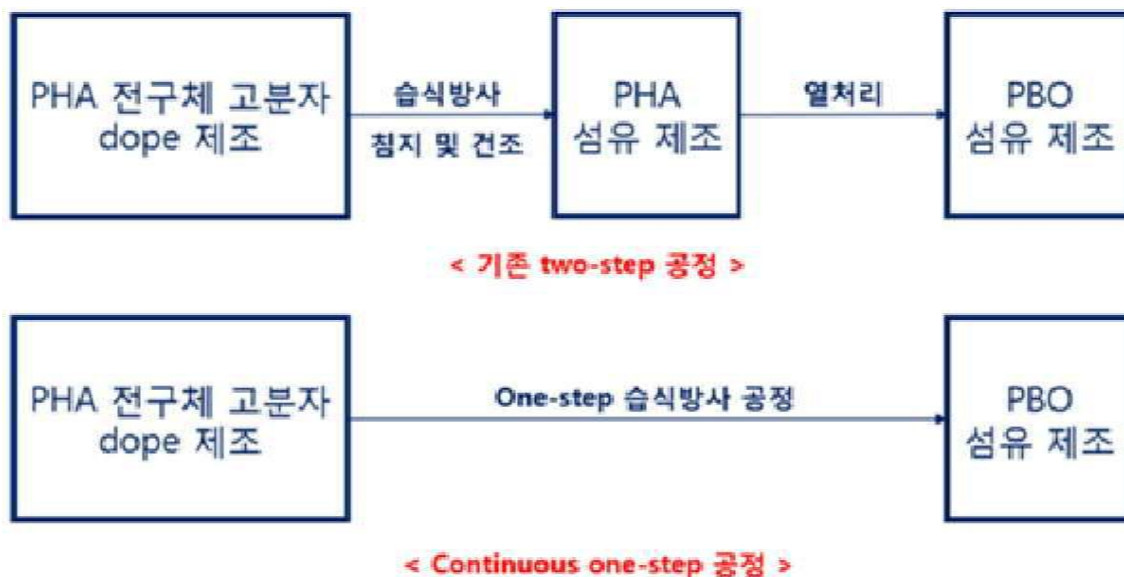
전체 청구항 수 : 총 2 항

(54) 발명의 명칭 다양한 구조를 갖는 폴리히드록시아미드 전구체 고분자로부터 원-스텝 습식방사 공정을 이용하여 폴리벤즈옥사졸 섬유를 제조하는 방법

(57) 요약

본 발명은 저온 용액 축합 중합으로 합성된 다양한 구조를 갖는 폴리히드록시아미드 전구체 고분자로부터 폴리벤즈옥사졸 섬유를 원 스텝(one-step) 습식방사 공정으로 제조하는 방법 및 상기 방법으로 제조된 폴리벤즈옥사졸에 관한 것으로, 본 발명에 따른 다양한 구조를 갖는 폴리히드록시아미드 전구체 고분자는 유기용매에 대한 용해도가 우수하며, 폴리히드록시아미드 전구체 고분자에서 One-step 공정을 통해 수초~수분 이내에 폴리벤즈옥사졸 섬유로의 전환이 가능하다. 또한, 상기 제조방법으로 제조된 폴리벤즈옥사졸은 기존 폴리벤즈옥사졸에 준하는 우수한 내열성을 지니고 있어 섬유고분자재료로 사용될 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류

D01D 10/02 (2013.01)

D01D 5/06 (2013.01)

D10B 2401/061 (2013.01)

D10B 2401/063 (2013.01)

D10B 2505/00 (2013.01)

D10B 2505/02 (2013.01)

D10B 2507/00 (2013.01)

(72) 발명자

김선홍

대전광역시 유성구 대학로155번길 26

서무송

대전광역시 서구 복수동로 21-19 초록마을1단지
110동 1201호

명세서

청구범위

청구항 1

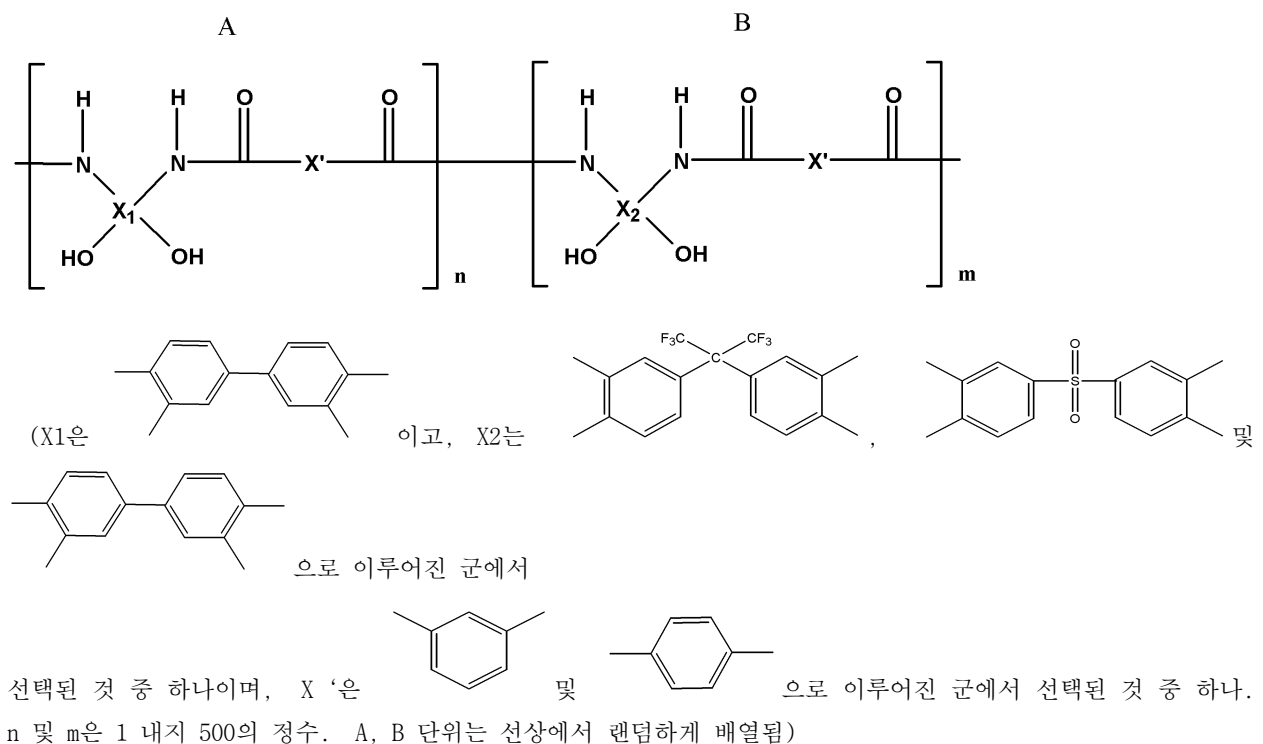
하기 화학식(1) 구조를 갖는 폴리히드록시아미드 전구체 고분자를 함유하는 방사도프를 제조하는 단계;

상기 방사도프를 방사 노즐을 이용하여 방사하는 단계;

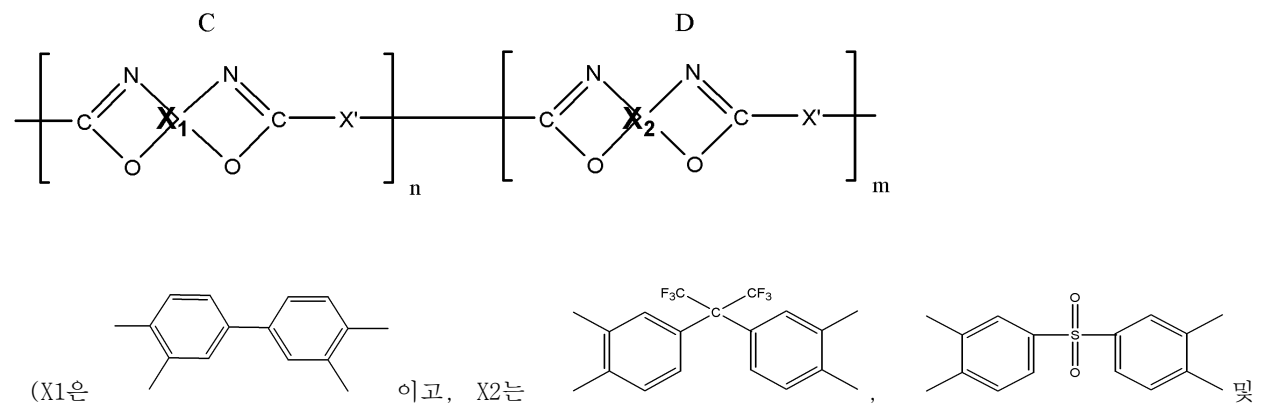
방사된 방사도프를 하나 이상의 고화욕에 낙하시켜 섬유화하는 단계; 및

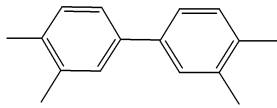
고화된 섬유를 열처리하여 하기 화학식 (2)의 폴리벤즈옥사졸 섬유를 제조하는 단계로 이루어지는 것을 특징으로 하는 원 스텝 폴리벤즈옥사졸 섬유의 습식방사 제조방법.

화학식(1):

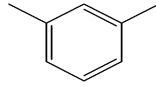


화학식(2):

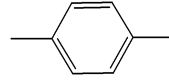




으로 이루어진 군에서



및



으로 이루어진 군에서 선택된 것 중 하나.

n 및 m은 1 내지 500의 정수. C, D 단위는 선상에서 랜덤하게 배열됨)

청구항 2

제1항의 제조방법으로 제조된 폴리벤즈옥사졸 섬유

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 저온 용액 축합 중합으로 합성된 다양한 구조를 갖는 폴리히드록시아미드 (Polyhydroxyamides, PHA) 전구체 고분자로부터 원-스텝 습식방사를 이용하여 폴리벤즈옥사졸 (Polybenzoxazoles, PBO) 섬유를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 폴리벤즈옥사졸 (polybenzoxazole, PBO)은 대표적인 헤테로고리 방향족 고분자로서 분자내에 공액 이중결합 (conjugated double bonds)을 형성하면서 직선상의 강직한 분자구조를 갖기 때문에 역학적 특성이 뛰어날 뿐만 아니라 현존하는 유기재료 소재중 최고 수준의 내열성, 내화학안정성 및 방염성을 나타낸다.

[0004] 폴리벤즈옥사졸 섬유는 고강도, 고탄성 특성이 요구되는 우주항공용 소재, 산업용 보강재 그리고 열분해를 동반하지 않고 고온에서 활동이 용이한 보호복 소재로 적용되고 있다. 그러나, 폴리벤즈옥사졸은 강직한 구조적 특성으로 인해 용융되지 않고, 유기 용제에 녹지 않으며, 일부 강산에만 용해되기 때문에 환경에의 유해성과 장비 부식의 문제를 야기할 뿐 아니라, 높은 가격으로 인하여 항공기용이나 군사분야의 일부에서만 사용되고 있는 현실이며 다양한 용도로의 적용에 제약이 따른다.

[0005] 이러한 폴리벤즈옥사졸의 용해성을 향상시키기 위하여 다양한 연구가 진행되어져 왔으며, 폴리벤즈옥사졸에 비해 용해성이 뛰어나고 취급이 용이한 방향족 폴리히드록시아미드 (polyhydroxyamide, PHA)가 폴리벤즈옥사졸의 전구체로서 제안, 폴리히드록시아미드로부터 폴리벤즈옥사졸을 제조하는 방법이 보고되어 있다.

[0006] 폴리히드록시아미드는 벤젠고리에 두 개의 hydroxy기를 갖는 방향족 diamine과 방향족 diacid chloride를 반응시켜 얻을 수 있는 방향족 폴리아미드계 고분자로서, 극성 유기용매에 잘 용해되어 성형성이 우수하고, 내열성과 역학적 특성이 우수하기 때문에 섬유와 필름 등으로 적용될 수 있다.

[0007] 습식방사 공정에서 점성을 가진 방사 도프 (spinning dope) 는 방사구(spinneret)를 통해 고화욕 (coagulation bath)과 접촉하는 순간 방사 도프 내 존재하는 용매가 고화욕으로 확산되어 나오는 과정을 거쳐 섬유로 고화된다. 한편, 습식방사 과정 동안에 고화욕 내에서 발생하는 용매와 고화제 (coagulants)의 상호 확산 과정은 섬유의 단면을 결정할 뿐만 아니라 궁극적으로 섬유의 최종 물성에 영향을 미치는 중요한 역할을 하기 때문에 용매와 고화제의 확산과 관련된 연구들은 습식방사 연구에서 매우 중요하다.

[0008] 기공의 형태와 크기 및 분포가 용매와 고화제의 확산속도에 의해 영향을 받고, 이러한 확산속도를 조절할 수 있는 인자는 고화제 조성 및 고화욕 온도와 같은 고화조건이라는 점이 보고되었다. 특히, 고화욕 온도는 용매와 고화제 상호간의 확산속도를 조절함으로써 섬유의 단면을 결정짓고 최종 섬유의 물성에 많은 영향을 미친다고 보고되었다.

[0009] Park 등은 폴리히드록시아미드를 방사하기 전에 고화제 조건을 달리하여 용매의 확산속도를 평가하였고, 적절한 고화제를 선택하여 기격습식방사 (air-gap wet spinning)법으로 섬유화 하였으며, 폴리히드록시아미드 섬유를

가열하여 폴리벤즈옥사졸 섬유로 전환시켜 그에 따른 기계적 물성 및 형태학적 특성에 관한 연구 결과를 보고하였다. 그러나 습식방사 공정에 관한 다양한 변수에 대해서는 구체적으로 다루지 않았으며, 특히 폴리벤즈옥사졸 섬유를 제조하기 위해서는 습식방사공정을 통해 폴리히드록시아미드 섬유를 권취한 후, 침지 및 건조 과정을 거치고 나서 다시 가열시켜야 하기 때문에 제조공정이 다소 복잡하다는 문제점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 10-2015-0056954

비특허문헌

[0012] (비특허문헌 0001) T.K.kim, K.Y.Choi, K.S.Lee, D.W.Park, and Y.J.Moon, "Thermal conversion of t-butyloxycarbonyloxy Attached Polyamides to Polybenzoxazoles", PolymBulletin, 2000, 44, 55-62.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명은 다양한 구조를 갖는 폴리히드록시아미드 전구체 고분자로부터 원스텝 습식방사 공정을 이용하여 폴리벤즈옥사졸 섬유를 제조하는 방법을 제공하여 폴리벤즈옥사졸 섬유 제조 시간을 단축하면서도 기존 폴리벤즈옥사졸에 준하는 내열성을 가진 폴리벤즈옥사졸 섬유를 제공한다.

과제의 해결 수단

[0015] 상기 과제를 해결하기 위하여 본 발명은

[0016] 폴리히드록시아미드 전구체 고분자를 함유하는 방사 도프를 제조하는 단계;

[0017] 상기 방사 도프를 방사 노즐을 이용하여 방사하는 단계;

[0018] 방사된 방사 도프를 하나 이상의 고화욕에 낙하시켜 섬유화하는 단계; 및

[0019] 고화된 섬유를 열처리하여 폴리벤즈옥사졸 섬유를 제조하는 단계로 이루어지는 것을 특징으로 하는 원 스텝 폴리벤즈옥사졸의 습식방사 제조방법을 제공한다.

[0021] 상기 폴리히드록시아미드 전구체는 다음과 같은 화학식(1)의 구조를 가진다.

[0024] 화학식(1):

[0025]

[0026]

[0027]

[0028]

[0030]

[0031]

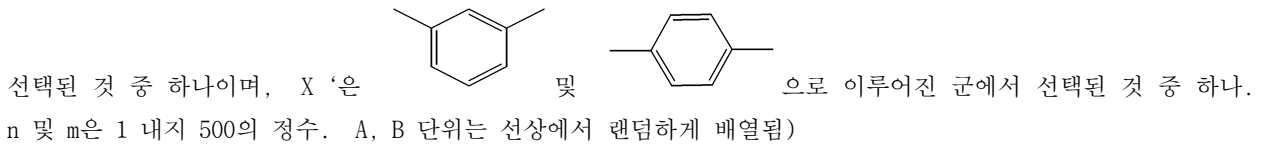
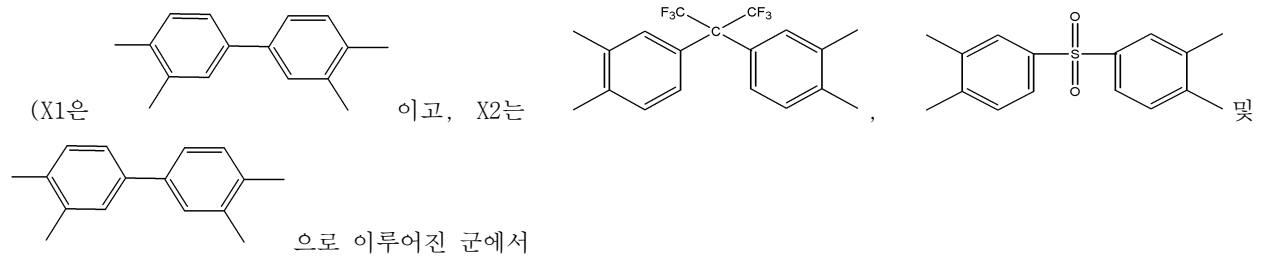
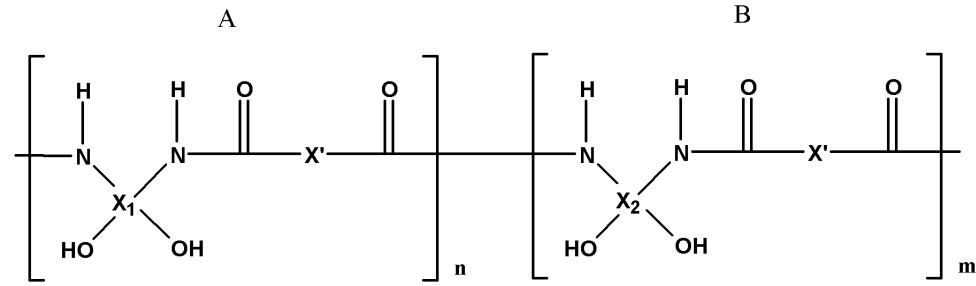
[0032]

[0033]

[0034]

[0035]

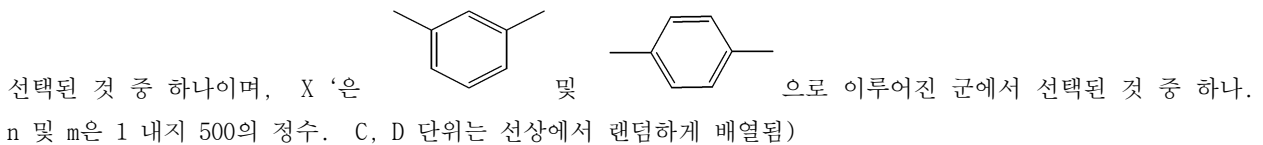
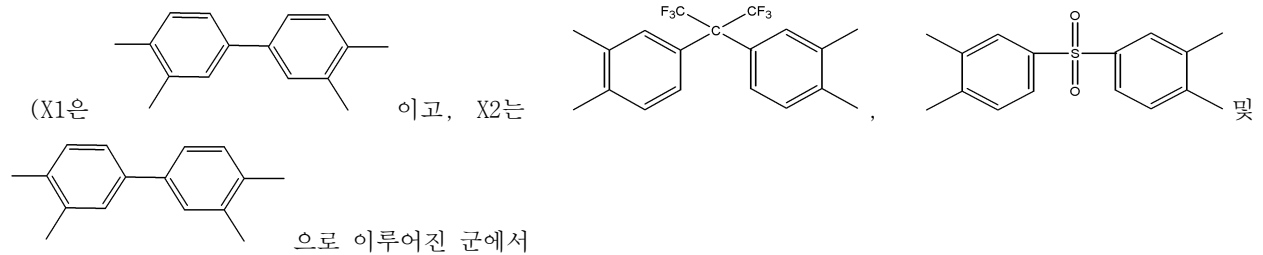
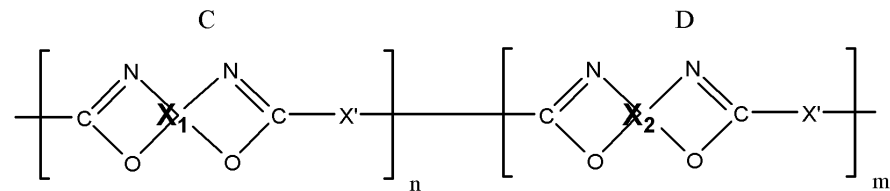
[0036]



또한 상기 제조방법으로 만들어진 폴리벤즈옥사졸을 제공한다.

상기 폴리벤즈옥사졸은 다음과 같은 화학식(2)의 구조를 가진다.

화학식(2):



발명의 효과

[0038] 본 발명에 따른 다양한 구조를 갖는 폴리히드록시아미드 전구체 고분자는 유기용매에 대한 용해도가 우수하며, 폴리히드록시아미드 전구체 고분자에서 One-step 공정을 통해 수초~수분 이내에 폴리벤즈옥사졸 섬유로의 전환이 가능하다. 또한, 상기 제조방법으로 제조된 폴리벤즈옥사졸은 기존 폴리벤즈옥사졸에 준하는 우수한 내열성을 지니고 있어 섬유고분자재료로 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0040] 도 1은 종래의 두 스텝 습식방사 제조방법과 본 발명의 원 스텝 습식방사 제조방법을 비교한 모식도이다.
 도2는 본 발명의 원 스텝 습식 방사 제조방법을 위한 장치이다.
 도3은 실시예 3에 따른 m-PHA, b-PHA 및 s-PHA 전구체 고분자의 DSC(differential scanning calorimetry) 승온 곡선을 나타낸 것이다.
 도4는 실시예 5에 따른 원 스텝 제조방법을 이용한 m-PBO, b-PBO 및 s-PBO 섬유의 FT-IR 스펙트럼 분석 결과를 나타낸 그래프이다.
 도5는 실시예 6에 따른 원 스텝 제조방법을 이용한 m-PBO, b-PBO 및 s-PBO의 DSC(differential scanning calorimetry) 승온 곡선을 나타낸 것이다.
 도6은 실시예 7에 따른 두 스텝 제조방법을 이용한 m-PBO, 원 스텝 제조방법을 이용한 m-PBO, b-PBO 및 s-PBO의 열안정성을 나타낸 그래프이다.
 도7은 실시예 8에 따른 두 스텝 제조방법을 이용한 m-PBO 섬유, 원 스텝 제조방법을 이용한 m-PBO, b-PBO 및 s-PBO 섬유의 FE-SEM 이미지를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0041] 이하 도면과 실시예를 참조하여 본 발명을 보다 상세히 설명한다.

[0042] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0043] 본 발명은 전구체인 폴리히드록시아미드를 저온용액 축합법을 이용하여 합성하고, 이들 고분자를 이용하여 폴리벤즈옥사졸 섬유를 습식방사법을 이용하여 제조하는 방법에 관한 것이다.

[0045] 상기 폴리히드록시아미드는 저온용액 축합법을 이용하여 합성되는데, 구체적으로 다음과 같다.

[0046] 본 발명의 폴리히드록시아미드는 디아민을 용매에 용해시킨 용액을 아이스 베스를 이용하여 냉각하는 단계와; 상기 냉각된 용액을 디아민과 동일한 당량의 디아실 클로라이드를 첨가하는 단계와; 상기 디아실 클로라이드가 첨가된 용액을 상온 및 질소 분위기 하에서 30분~2시간 교반 후, 10~30시간 동안 반응을 진행시키는 단계;를 순차적으로 거쳐 제조된다.

[0047] 상기 디아민은 3,3'-디하이드록시벤지딘(3,3'-dihydroxybenzidine, DHB), 2,2-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)헥사플루오로프로판(2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane, BAHHFP) 및 비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)설폰(bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)sulfone, BAHS)으로 이루어진 군으로부터 하나 이상이 선택되며, 상기 디아실 클로라이드는 이소프탈로일 클로라이드(isophthaloyl chloride, IPC) 또는 테레프탈로일 클로라이드(terephthaloyl chloride, TPC) 중 하나가 선택된다.

[0048] 상기 용매는 특별히 제한되지 않으나, 바람직하게는 anhydrous grade의 N,N-dimethylacetamide(DMAc, Sigma-Aldrich)가 사용될 수 있다. 상기 용매의 사용량은 특별히 한정되지 않으며, 통상적인 범위 내에서 적절히 조절할 수 있다.

- [0050] 상기의 방법으로 제조된 폴리히드록시아미드는 다음과 같은 단계를 거쳐 폴리벤즈옥사졸로 제조된다.
- [0051] 폴리히드록시아미드 전구체 고분자를 함유하는 방사도프를 제조하는 단계;
- [0052] 상기 방사도프를 방사 노즐을 이용하여 방사하는 단계;
- [0053] 방사된 방사도프를 하나 이상의 고화욕에 낙하시켜 섬유화하는 단계; 및
- [0054] 고화된 섬유를 열처리하여 폴리벤즈옥사졸 섬유를 제조하는 단계로 이루어지는 것을 특징으로 하는 폴리벤즈옥사졸의 습식방사 제조방법을 제공한다.
- [0056] 도2를 사용하여 상기 제조방법을 설명하면 다음과 같다.
- [0057] 폴리히드록시아미드 전구체 고분자를 함유하는 방사도프는 상기 제조방법으로 만들어진 여러 구조의 폴리히드록시아미드에, 용매인 DMAc와 용해성을 향상시키기 위한 무기금속염인 lithium chloride(LiCl)을 첨가하여 제조될 수 있다.
- [0058] 전체 방사도프에서 폴리히드록시아미드는 8.0 내지 15.0 중량% 함유되는 것이 바람직하다. 무기금속염인 lithium chloride(LiCl)는 용매 대비 1.0 중량% 내지 3.0 중량% 함유되는 것이 바람직하다.
- [0059] 폴리히드록시아미드 전구체 고분자를 함유하는 방사도프는 방사 노즐을 통해 방사, 고화제 용액이 담긴 고화욕에 낙하하면서 섬유화된다.
- [0060] 상기 고화욕은 2개 이상이 사용될 수 있다.
- [0061] 고화제로는 물, 메탄올, 에탄올 또는 이들의 조합이 이용될 수 있다. 고화욕은 5 내지 50℃의 온도가 바람직하다.
- [0062] 고화된 섬유는 곧바로 열처리를 통해 250 내지 350 ℃에서 열처리 과정을 거쳐 고리화 반응이 진행, 폴리벤즈옥사졸 섬유가 제조된다.
- [0063] 상기의 열처리는 당 분야에서 사용되는 열처리가 제한없이 사용될 수 있으나, 섬유가 지나가면서 열을 받을 수 있도록 개조된 열처리가 특히 바람직하다.
- [0064] 본 발명의 폴리벤즈옥사졸의 습식방사 제조방법은 도2에서 설명하고 있는 바와 같이 폴리히드록시아미드 전구체 고분자를 함유하는 방사도프의 방사로부터 폴리벤즈옥사졸 섬유의 제조가 연속적인 원 스텝으로 이루어져, 폴리히드록시아미드 섬유를 권취한 후 침지 및 건조 과정을 거치고 다시 가열시키는 기존의 두 스텝 방법에 비해 폴리벤즈옥사졸 섬유 제조 시간을 단축하면서도 물성을 유지하는 효과를 가진다.
- [0065] 상기의 제조방법의 한 실시예에 대하여는 실시예 4-2에서 설명하고 있다.
- [0067] 이하 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명한다.

[0069] **m-PHA, b-PHA 및 s-PHA 의 제조 및 분석**

[0070] **[실시예1-1 내지 1-3: PHA의 합성]**

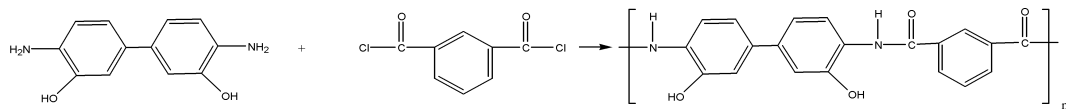
- [0071] 3,3'-dihydroxybenzidine(DHB, 99.0%, Tokyo Chemical Industry)를 anhydrous grade의 N,N-dimethylacetamide(DMAc, 99.8%, Sigma Aldrich)를 용매로 사용하여 용해시킨 용액을 아이스 베스를 이용하여 냉각하고, 이소프탈로일 클로라이드(isophthaloyl chloride, IPC, 99%, Sigma Aldrich)를 DHB와 같은 당량으로 투입하여 1시간 동안 교반한 후, 질소분위기의 상온에서 24시간 반응시킨 후, 증류수에 석출시켜 수세하여 80℃에서 24시간 건조하여 PHA를 합성하였다.
- [0072] 상기 실시예와 동일한 반응조건에서 디아민과 디아실클로라이드 및 용매를 표1과 같이 달리하여 3가지의 서로 다른 PHA를 합성하였다.
- [0073] 하기 표에서 디아민으로 사용된 물질 중 BAHHP는 2,2-bis(3-amino-4hydroxyphenyl)hexafluoropropane

(BAHHFP, 98.0%, Tokyo Chemical industry), BAHS는 bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)sulfone (BAHS, 98.5%, Tokyo Chemical industry)가 사용되었고, 디아실클로라이드로 사용된 TPC는 terephthaloyl chloride (TPC, 99.0%, Sigma-Aldrich)가 사용되었다.

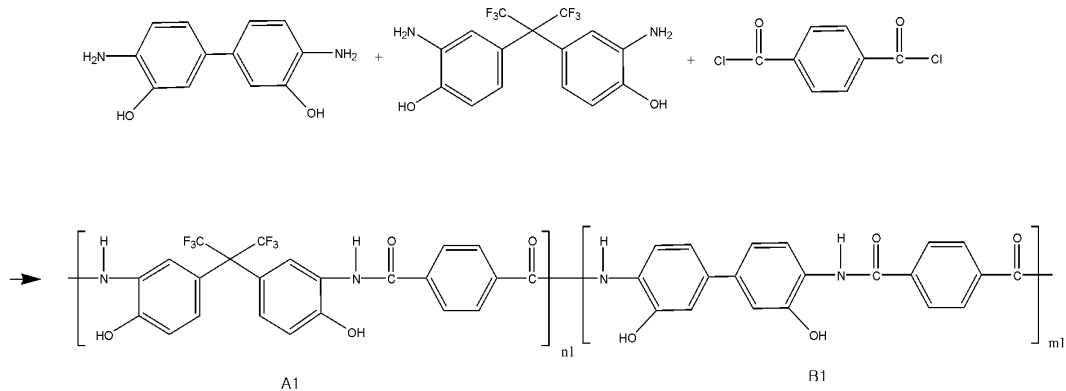
표 1

실시예	sample identification	diamine	diacyl chloride	solvent
1-1	m-PHA	DHB	IPC	DMAc
1-2	b-PHA	DHB, BAHHFP	TPC	DMAc
1-3	s-PHA	DHB, BAHS	TPC	DMAc

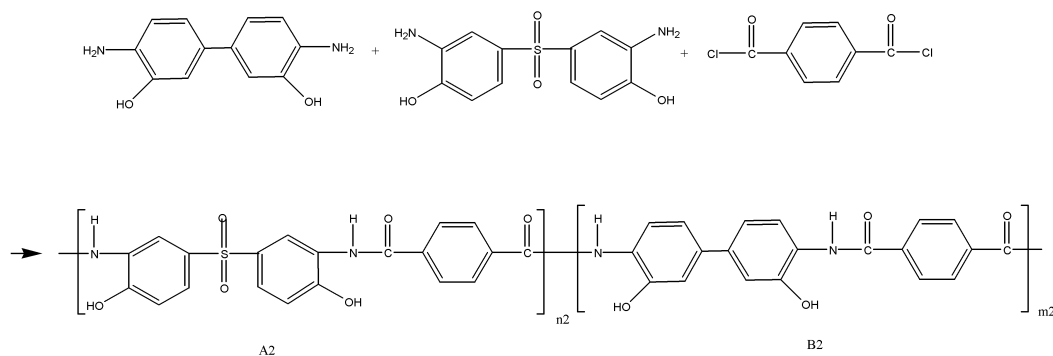
m-PHA



b-PHA



s-PHA



(n은 1 내지 1,000의 정수, n1, n2, m1, m2는 1 내지 500의 정수, A1, B1, 그리고 A2, B2 단위는 각각 선상에 서 랜덤으로 배열됨.)

[실시예2-1 내지 2-3: PHA의 용해도 평가]

실시예 1-1 내지 1-3에서 합성된 m-PHA, b-PHA 및 s-PHA 전구체 고분자는 DMAc(Dimethylacetamide), DMF(Dimethylformamide), DMSO(Dimethyl sulfoxide), NMP(N-methyl-2-pyrrolidone)와 같은 유기 용매를 이용하여 용해도를 평가하였으며, 준비된 용매에 각 시료 (m-PHA, b-PHA 및 s-PHA 전구체 고분자)를 넣고 상온에서 육

안으로 관찰하였다. 용해도 결과는 하기 표 2에 나타내었다.

[0087] 표 2에서 알 수 있는 바와 같이, m-PHA 전구체 고분자는 LiCl을 첨가해 준 상태에서만 DMAc, DMF, DMSO, NMP와 같은 유기 용매에 용해되는 반면, b-PHA와 s-PHA 전구체 고분자의 경우는 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 m-PHA 및 b-PHA와 s-PHA 전구체 고분자의 용해도 차이는 bulky한 단량체의 도입 ($C(CF_3)_2$ or SO_2)으로 인한 분자 사슬들의 패킹 효율 감소, 수소결합력 약화 및 분자 사슬의 유동성 증가 등으로 해석이 가능하며, 결과적으로 성형과 가공에 있어 큰 장점을 지니는 것으로 판단된다.

표 2

유기 용매	용해도			
	DMAc	DMF	DMSO	NMP
m-PHA	*	*	*	*
b-PHA	**	*	**	**
s-PHA	**	*	**	**

[0089] (*: LiCl을 첨가한 상태에서만 용해, **: LiCl없이도 용해)

[실시예3: m-PHA, b-PHA 및 s-PHA 전구체 고분자의 고리화 거동 분석]

[0092] 실시예1에서 합성된 m-PHA, b-PHA 및 s-PHA 전구체 고분자의 고리화 거동을 분석하기 위하여, 시차주사열량계 (DSC 2910, TA Instruments)를 사용하여 질소 기류 하에서 20℃/min의 승온 속도로 상온에서부터 500℃까지 승온시켜 고리화 반응에 따른 흡열 피크를 비교 분석하였다.

[0093] 도 3는 m-PHA, b-PHA 및 s-PHA 전구체 고분자의 DSC 승온 곡선을 나타낸 것이다. 도 3에서 알 수 있는 바와 같이, m-PHA 전구체 고분자의 경우 약 256 ℃에서 고리화 개시가 시작되며, 395 ℃에서 고리화 반응이 종결되는 것을 확인할 수 있었다. 반면, b-PHA와 s-PHA 전구체 고분자의 경우, 고리화 개시 및 종료 온도가 m-PHA 전구체 고분자보다 더 낮아진 것을 관찰할 수 있으며, 각각 238~364 ℃ 및 249~367 ℃의 온도 범위에서 고리화가 진행되었다. 즉, bulky한 단량체의 도입 ($C(CF_3)_2$ or SO_2)으로 인해 고리화 개시가 빨라지고 고리화 온도가 낮아지는 것을 통해 같은 온도에서 열처리시 PBO 섬유로의 전환이 보다 용이할 것으로 판단된다.

[0095] m-PBO, b-PBO 및 s-PBO 섬유의 제조 및 분석

[비교예4-1] Two-step 제조방법을 이용한 m-PBO 섬유 제조

[0097] 실시예1-1에서 제조된 m-PHA를, 도1의 기존 two-step 제조방법을 거쳐 m-PBO섬유를 제조하였다. 구체적인 과정은 다음과 같다.

[0098] 실시예1-1에서 제조된 m-PHA에 용매인 DMAc와 무기금속염인 LiCl을 첨가, 60℃에서 6시간 동안 교반하여 방사도프를 제조하였다. 상기 제조된 방사도프를 방사 노즐을 이용하여 방사하였다. 방사된 방사도프를 고화 용액인 MeOH가 담긴 고화욕에 낙하시키고, 제조된 m-PHA를 섬유를 권취하여 2회 증류수에서 수세하였다. 세정된 m-PHA 섬유를 증류수에 침지시키고 빼내어 110℃에서 12시간 건조시킨 후, 열처리기에서 350 ℃로 질소 분위기 하에서 열처리하여 m-PBO 섬유를 제조하였다.

[실시예4-2] One-step 제조방법을 이용한 m-PBO 섬유 제조

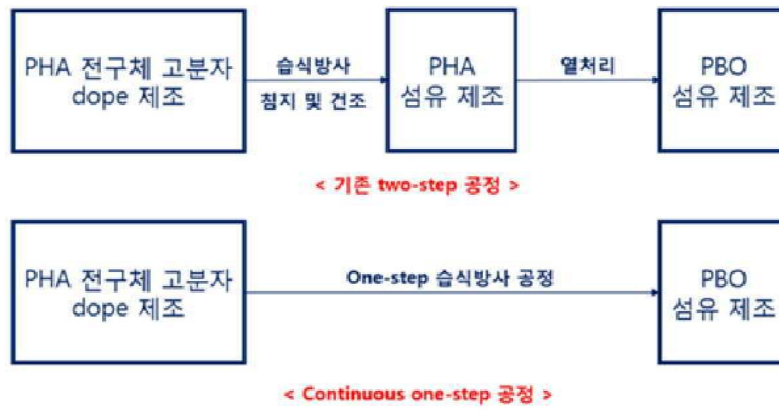
[0101] 실시예1-1에서 제조된 m-PHA에 용매인 DMAc와 무기금속염인 LiCl을 첨가, 80℃에서 6시간 동안 교반하여 방사도프를 제조하였다. 상기 제조된 방사도프를 방사 노즐을 이용하여 방사하였다. 방사된 방사도프를 고화용액인 MeOH가 담긴 1차 고화욕에 낙하시키고, 이후 고화용액인 MeOH가 담긴 2차 고화욕에 낙하시켜 섬유화하였다. 마지막으로 고화된 섬유를 IR heater를 이용, 질소 퍼지(purge)하지 않은 개방된 상태에서 330 ℃로 열처리하여 m-PBO 섬유를 제조하였다.

- [0103] [실시예4-3] One-step 제조방법을 이용한 b-PBO섬유 제조
- [0104] 위 실시예 4-2의 m-PHA대신 b-PHA를 사용한 것을 제외하고는 동일한 조건으로 하여 b-PBO섬유를 제조하였다.
- [0106] [실시예4-4] One-step 제조방법을 이용한 s-PBO섬유 제조
- [0107] 위 실시예 4-2의 m-PHA대신 s-PHA를 사용한 것을 제외하고는 동일한 조건으로 하여 s-PBO섬유를 제조하였다.
- [0109] [실시예 5] m-PBO, b-PBO 및 s-PBO 섬유의 FT-IR 스펙트럼 분석
- [0110] 상기 실시예 4-2 내지 4-4에서 제조된 one-step 제조방법을 이용한 m-PBO, b-PBO 및 s-PBO 섬유의 FT-IR 스펙트럼 분석은 Nicolet ATR 분석기(IS 50)를 사용하였으며, 그 결과는 도 4에 나타내었다.
- [0111] 도 4에서 알 수 있는 바와 같이, one-step 제조방법을 이용한 m-PBO, b-PBO 및 s-PBO 섬유의 스펙트럼은 공통적으로 폴리벤즈옥사졸 구조에 해당하는 1621cm^{-1} (Ar-C=N stretching), 1457cm^{-1} (C=N bending), 1262cm^{-1} (Ar-O-C mixed stretching) 및 1049cm^{-1} (Ar-O-C stretching)의 특성 밴드를 각각 나타내는 것으로서, 전반적으로 FT-IR 구조 분석을 통해 모든 시료가 폴리벤즈옥사졸 섬유로의 전환이 잘 이루어진 것을 알 수 있었다.
- [0113] [실시예 6] m-PBO, b-PBO 및 s-PBO 섬유의 PBO구조로의 전환율 분석
- [0114] 상기 실시예 4-2 내지 4-4에서 제조된 one-step 제조방법을 이용한 m-PBO, b-PBO 및 s-PBO 섬유의 폴리벤즈옥사졸 전환율 결과를 도 5에 나타내었다. 도 5에서 알 수 있는 바와 같이, m-PBO 섬유의 전환율은 330°C , 420초에서 93%이며, b-PHA와 s-PHA 전구체 고분자는 각각 330°C , 100초에서 91% 및 330°C , 135초에서 90%의 전환율을 나타내었다. 또한, 상기 DSC 분석에서 빠른 고리화 개시온도를 나타낸 b-PHA 및 s-PHA 전구체 고분자의 경우 m-PHA 전구체 고분자에 비해 같은 온도에서 약 3~4배 정도 빨리 폴리벤즈옥사졸 섬유로 전환되는 것을 알 수 있었다.
- [0116] [실시예 7] m-PBO, b-PBO 및 s-PBO 섬유의 열안정성 평가
- [0117] 비교예 4-1에서 제조된 two-step 제조방법을 이용한 m-PBO 및 실시예 4-2 내지 4-4에서 제조된 one-step 제조방법을 이용한 m-PBO와 b-PBO 및 s-PBO 섬유의 열 안정성을 평가하기 위하여, 열중량 분석기(TGA Q50, TA Instruments)를 이용하였으며, 질소 기류 하에서 승온 속도 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 로 상온에서부터 900°C 까지 측정하여 분석하였으며, 그 결과는 도 6에 나타내었다.
- [0118] 도 6에서 알 수 있는 바와 같이, one-step 제조방법을 이용한 m-PBO, b-PBO 및 s-PBO 섬유의 경우, two-step 제조방법을 이용한 m-PBO 섬유와 비교 시 열 안정성에 크게 영향을 주지 않고 비슷한 수준의 열 안정성을 갖는 것을 확인하였다.
- [0120] [실시예 8] m-PBO, b-PBO 및 s-PBO 섬유의 형태학적 특성 평가
- [0121] 비교예 4-1에서 제조된 two-step 제조방법을 이용한 m-PBO 및 실시예 4-2 내지 4-4에서 제조된 one-step 제조방법을 이용한 m-PBO와 b-PBO 및 s-PBO 섬유의 형태학적 특성을 평가하기 위하여 냉전계형 장방출 주사전자현미경(Cold type Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM, s-4800, Hitachi)을 사용하여 분석하였으며, 그 결과는 도 7에 나타내었다.
- [0122] 도 7에서 알 수 있는 바와 같이, 전체적으로 전환된 폴리벤즈옥사졸 섬유의 단면은 우수한 고화거동으로 인해 기공이 거의 없으며, 단면 형성성 또한 균일하였다.
- [0123] 따라서, m-PHA 전구체 고분자에 bulky한 단량체를 도입 ($\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{orSO}_2$)하는 것은 다양한 유기 용매에 용해가 가능하다는 이점과 더불어 저온에서 고리화가 용이하게 진행될 뿐만 아니라 폴리벤즈옥사졸 섬유로 전환시에도 우

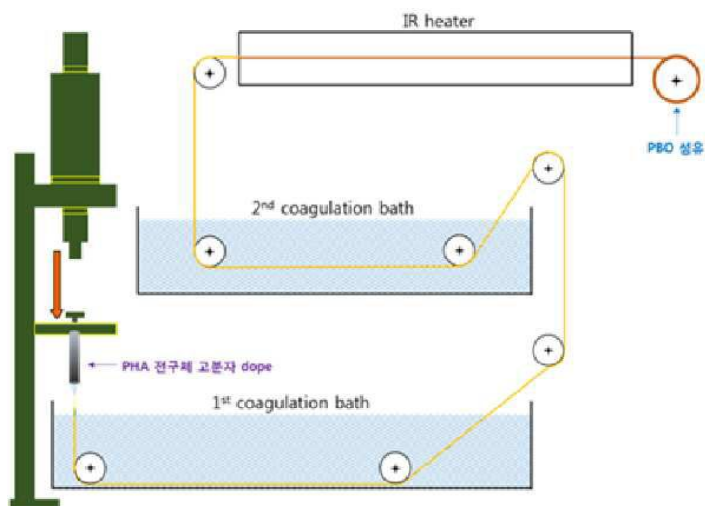
수한 내열성 및 균일한 단면을 갖는 섬유 재료의 설계가 가능하다는 것을 의미한다.

도면

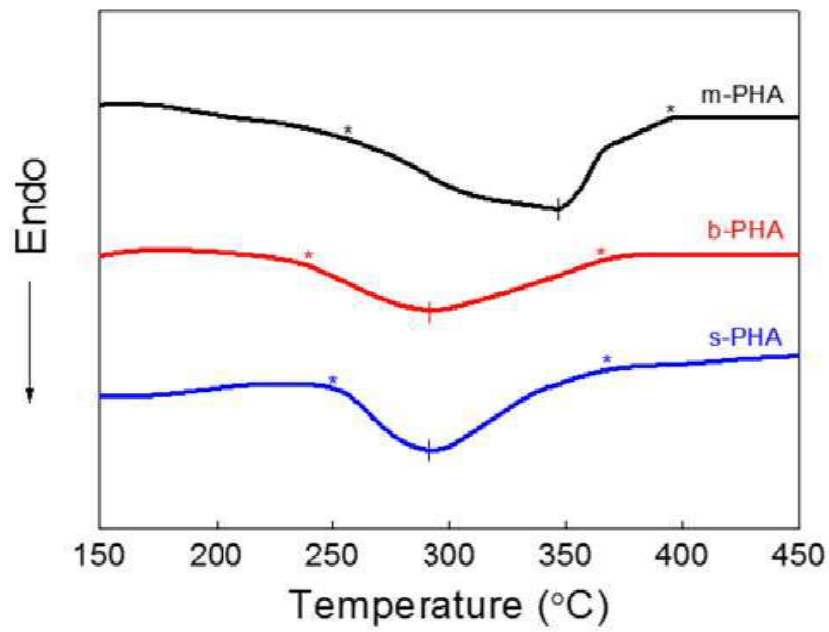
도면1



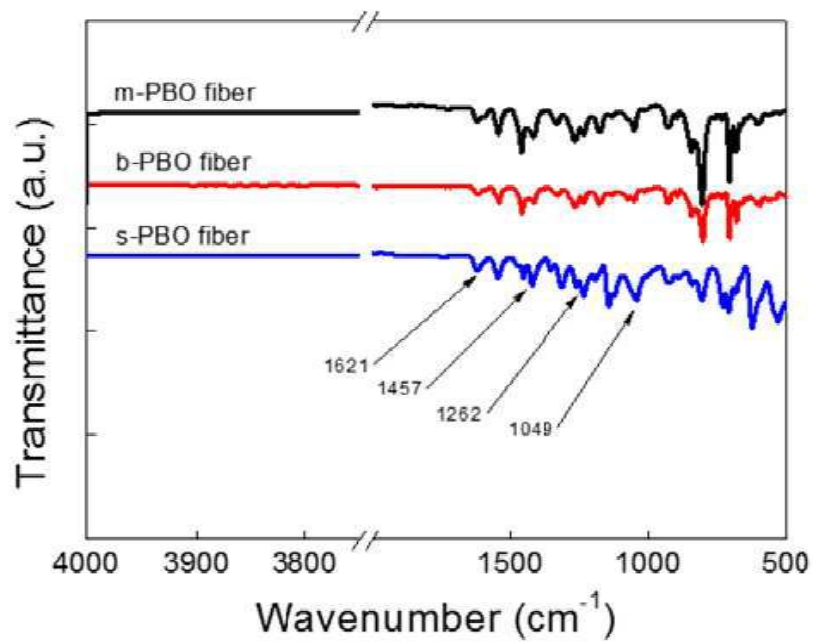
도면2



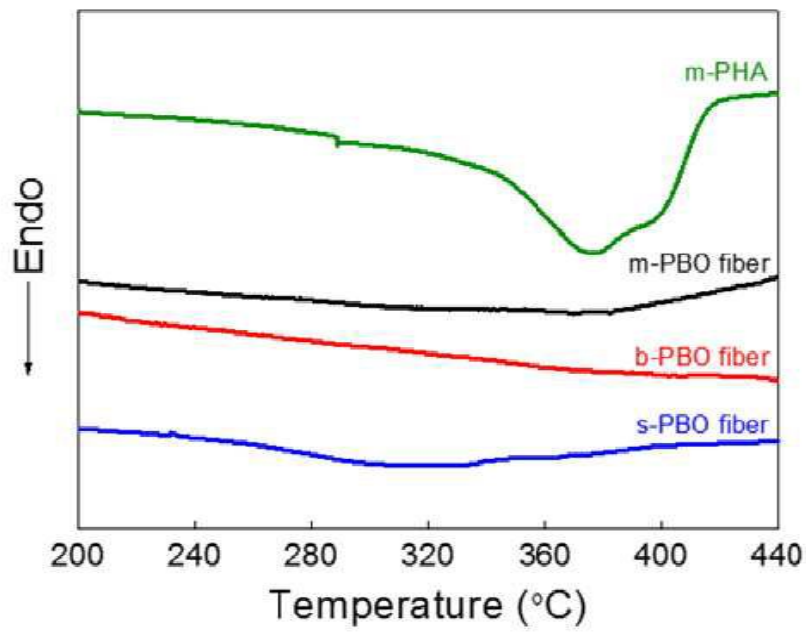
도면3



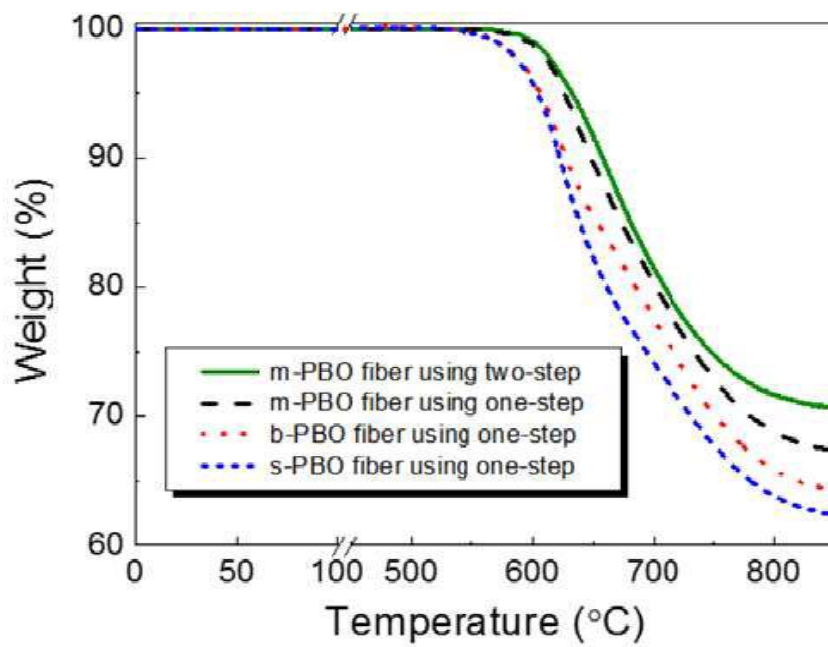
도면4



도면5



도면6



도면7

