



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년01월29일
(11) 등록번호 10-0799154
(24) 등록일자 2008년01월23일

(51) Int. Cl.

C08G 69/00 (2006.01) C08G 69/48 (2006.01)

C08G 69/46 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2006-0130787

(22) 출원일자 2006년12월20일

심사청구일자 2006년12월20일

(56) 선행기술조사문헌

J. Korean Ind. Eng. Chem, 2001

JP2002275264 A

Polymer, 2005

Polymer, 2006

(73) 특허권자

조선대학교산학협력단

광주광역시 동구 서석동 375, 조선대학교 산학기
획팀

(72) 발명자

조병욱

광주 서구 치평동 금호쌍용 209-1306

최재곤

광주 북구 용봉동 현대아이파크 105-1102

윤두수

광주 동구 산수2동 두암타운 102-401

(74) 대리인

김동완

전체 청구항 수 : 총 3 항

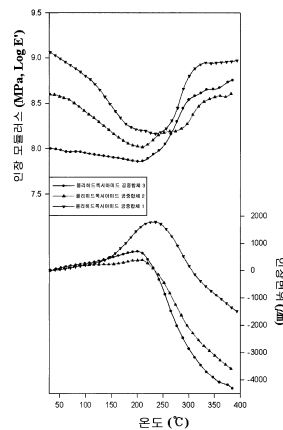
심사관 : 좌승관

(54) 폴리벤즈옥사졸 공중합체의 전구체로써 폴리히드록시아미드공중합체

(57) 요약

본 발명은 폴리히드록시아미드를 전구체로 고리화반응시켜 제조된 폴리벤즈옥사졸의 내열성, 열안정성을 유지하
면서 폴리히드록시아미드의 가공성, 용해 특성을 향상시킬 수 있는 새로운 폴리히드록시아미드 공중합체를 제공
하는 것이다. 또한 공중합체 내에 디메틸페녹시-폴리히드록시아미드의 높은 열적 안정성과 폴리에틸렌글리콜메
틸에테르-폴리히드록시아미드의 용해도 증진 및 가공성 향상 기능을 조화시킨 공중합체를 제공하는 것이다.

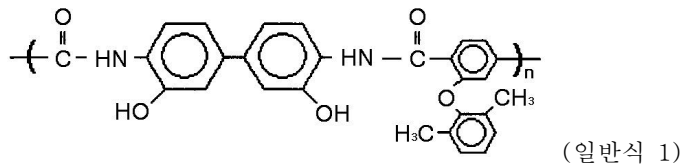
대표도



특허청구의 범위

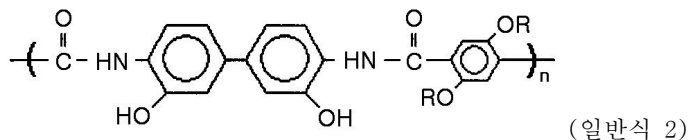
청구항 1

하기 일반식 1로 표시되는 30~70 중량%의 디메틸페녹시-폴리히드록시아미드와 하기 일반식 2로 표시되는 30~70 중량%의 폴리에틸렌글리콜메틸에테르-폴리히드록시아미드로 구성된 높은 내열성, 가공성, 기계적 물성을 지니는 폴리벤즈옥사졸 공중합체의 전구체로써 폴리히드록시아미드 공중합체에 있어서, 상기 폴리히드록시아미드 공중합체는 열중량측정분석(TGA)을 통해 257~269℃에서 5% 중량 손실이 발생하고 최대중량감소온도는 355~397℃임을 특징으로 하는 폴리히드록시아미드 공중합체



상기 식에서

n은 3~1,000 사이의 정수이다.



상기 식에서

R은 (CH₂CH₂O)_pCH₃이고 p는 2~500 사이의 정수이다.

n은 3~1,000 사이의 정수이다.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 폴리히드록시아미드 공중합체의 열적 고리화 반응을 통한 폴리벤즈옥사졸로의 전환은 250~300℃에서 진행됨을 특징으로 하는 폴리히드록시아미드 공중합체

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 폴리히드록시아미드 공중합체 중 일반식 1로 표시되는 디메틸페녹시-폴리히드록시아미드의 양이 증가할수록 열적 안정성이 증가되고 일반식 2로 표시되는 폴리에틸렌글리콜메틸에테르-폴리히드록시아미드의 양이 증가할수록 용해도 증진 및 가공성 향상 기능이 증가함을 특징으로 하는 폴리히드록시아미드 공중합체

명 세 서

발명의 상세한 설명

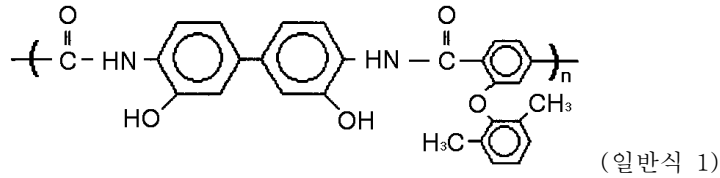
발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

<8> 본 발명은 폴리벤즈옥사졸 공중합체의 전구체로써 폴리히드록시아미드 공중합체에 관한 것이다. 더욱 상세하

게는 높은 열적 안정성, 높은 기계적 물성, 화학적 안정성, 감광성 및 가공성을 향상시킨 폴리벤즈옥사졸을 제조하기 위한 폴리벤즈옥사졸 공중합체의 전구체로써 폴리히드록시아미드 공중합체에 관한 것이다.

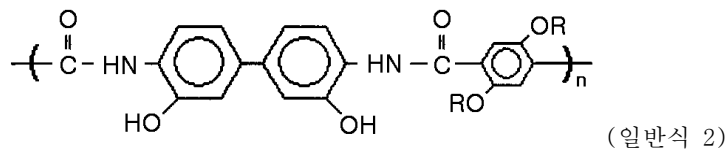
<9> 또한 본 발명은 폴리히드록시아미드 공중합체는 그 공중합체 내에 일반식 1로 표시되는 디메틸페녹시-폴리히드록시아미드의 높은 열적 안정성과 일반식 2로 표시되는 폴리에틸렌글리콜메틸에테르-폴리히드록시아미드의 용해도 증진 및 가공성 향상 기능을 조합시킨 공중합체를 제공하는 것이다.



<10>

<11> 상기 식에서

<12> n은 3~1,000 사이의 정수이다.



<13>

<14> 상기 식에서

<15> R은 $(CH_2CH_2O)_pCH_3$ 이고 p는 2~500 사이의 정수이다.

<16> n은 3~1,000 사이의 정수이다.

<17> 일반적으로 유기물질로 구성된 대부분의 고분자 재료를 가열하면 낮은 온도에서도 열이나 산화에 의한 분해로 인하여 분자사슬이 절단되어 물리적 성질이 변하게 된다. 이러한 단점을 보완하기 위하여 열적, 기계적, 물리적 성질 등이 일반 고분자보다 우수한 방향족 고리 또는 방향족 헤테로 고리 구조를 분자사슬에 도입한 내열성 고성능 고분자가 개발되고 있다.

<18> 내열성 고성능 고분자 중 방향족 헤테로 고리를 갖는 폴리벤즈옥사졸(PBO)은 높은 유리전이온도(T_g)와 우수한 열안정성, 우수한 기계적 물성, 우수한 화학적 안정성을 가지고 있어 높은 강도와 탄성율의 섬유, 비선형광학, 감광성 물질 등의 제조, 우주항공 또는 항공기 분야의 재료로서 많이 이용되고 있다. 그러나 상기 폴리벤즈옥사졸은 대부분의 용매에 용해되지 않아 가공하기가 매우 힘든 문제점을 가지고 있다. 그래서 최근 이러한 문제점들을 해결하기 위해 많은 연구자들은 폴리벤즈옥사졸의 주사슬에 유연한 그룹을 도입하거나 벌키한 그룹을 도입하여 용해 특성을 향상시켜 쉽게 가공할 수 있는 연구들이 진행되고 있다.

<19> 그러나 여전히 폴리벤즈옥사졸의 가공이 어렵고 용해 특성도 좋지 않아 실용화에는 많은 어려움이 수반된다. 따라서 대부분의 폴리벤즈옥사졸들은 고리화 반응 전 단계인 폴리히드록시아미드 상태에서 가공된 후 열처리 과정을 거쳐 폴리벤즈옥사졸로 전환된다.

<20> 폴리히드록시아미드는 극성 유기용매에 용해되고 내열성 및 기계적 성질이 우수해서 섬유와 필름 등으로 제조하여 사용할 수 있고, 열적 고리화 과정에서 큰 흡열반응을 동반하면서 물을 생성하여 화재발생시 불꽃을 악화시켜 발화를 지연시킬 수 있고, 폴리벤즈옥사졸로 전환되면 연소시 열적으로 매우 안정한 자체 절연층을 형성하여 더 이상의 연소 진행을 억제하는 것으로 알려져 있다. 그러나 이들 역시 강직한 주사슬 구조로 인하여 가공성에 한계를 가지고 있다.

<21> Angel 등은 주사슬에 1,3-벤즈옥사졸(1,3-benzoxazole)을 도입한 새로운 방향족 폴리(아미드-벤즈옥사졸)(poly(amide-benzoxazole))의 기계적 물성이 우수하고, 300℃ 이상의 유리전이온도(T_g)를 가지며 우수한 열안정성을 보임을 보고하였다. Hsiao 등은 주사슬에 헥사플루오로이소프로필리텐을 도입하여 폴리히드록시아미드의 용해 특성이 향상되었고 폴리벤즈옥사졸의 유리전이온도가 218~231℃, 10 중량% 중량 손실 온도가 553~607℃임을 보고하였다. 또한, 이들은 폴리벤즈옥사졸의 가공성과 용해 특성을 향상시키기 위하여 주사슬에 에테르와 페닐렌디옥시(*o*-phenylenedioxy) 그룹을 갖는 중합체를 합성하여 폴리벤즈옥사졸의 유리전이온도가 200~232℃, 연화온도가 250~256℃이었고, 공기나 질소 분위기하에서 500℃까지 안정함을 보고하였다.

<22> 그러나 상기와 같은 폴리히드록시아미드 유도체의 경우 용해 특성을 향상시켜 폴리히드록시아미드의 가공성은 향상시켰으나 상기한 폴리히드록시아미드를 전구체로 제조되는 폴리벤즈옥사졸의 내열성, 열안정성을 약화시켜 충분한 내열성을 지닌 폴리벤즈옥사졸을 제조하기는 어려웠던 것이다.

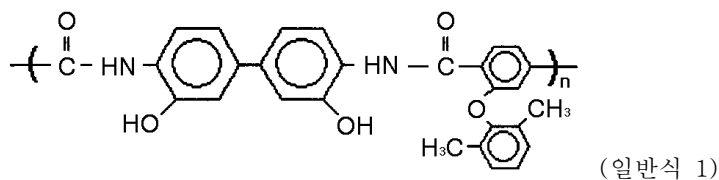
<23> 따라서 본 발명은 폴리히드록시아미드를 전구체로 고리화반응시켜 제조된 폴리벤즈옥사졸의 내열성, 열안정성을 유지하면서 폴리히드록시아미드의 가공성, 용해 특성을 향상시킬 수 있는 새로운 폴리히드록시아미드 공중합체를 개발함으로써 본 발명을 완성한 것이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

<24> 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 폴리히드록시아미드를 전구체로 고리화반응시켜 제조된 폴리벤즈옥사졸의 내열성, 열안정성을 유지하면서 폴리히드록시아미드의 가공성, 용해 특성을 향상시킬 수 있는 새로운 폴리히드록시아미드 공중합체를 개발코자 한 것이다. 또한 공중합체 내에 디메틸페녹시-폴리히드록시아미드의 높은 열적 안정성과 폴리에틸렌글리콜메틸에테르-폴리히드록시아미드의 용해도 증진 및 가공성 향상 기능을 조화시킨 공중합체를 개발코자 한 것이다.

발명의 구성 및 작용

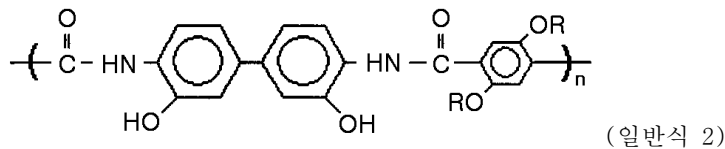
<25> 따라서 본 발명의 목적은 하기 일반식 1로 표시되는 1~99 중량%의 디메틸페녹시-폴리히드록시아미드와 하기 일반식 2로 표시되는 1~99 중량%의 폴리에틸렌글리콜메틸에테르-폴리히드록시아미드로 구성된 높은 내열성, 가공성, 기계적 물성을 지니는 폴리벤즈옥사졸 공중합체의 전구체로써 폴리히드록시아미드 공중합체를 제공하는 것이다.



<26>

<27> 상기 식에서

<28> n은 3~1,000 사이의 정수이다.



<29>

<30> 상기 식에서

<31> R은 $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_p\text{CH}_3$ 이고 p는 2~500 사이의 정수이다.

<32> n은 3~1,000 사이의 정수이다.

<33> 이때 상기 폴리히드록시아미드 공중합체는 30~70 중량%의 일반식 1로 표시되는 디메틸페녹시-폴리히드록시아미드와 30~70 중량%의 일반식 2로 표시되는 폴리에틸렌글리콜메틸에테르-폴리히드록시아미드로 구성되어 있음을 특징으로 한다.

<34> 또한 상기 폴리히드록시아미드 공중합체는 열중량측정분석(TGA)을 통해 244~310℃에서 5% 중량 손실이 발생하고 최대 중량감소온도는 281~397℃임을 특징으로 한다.

<35> 또한 상기 폴리히드록시아미드 공중합체의 열적 고리화 반응을 통한 폴리벤즈옥사졸로의 전환은 250~300℃에서 진행됨을 특징으로 한다.

<36> 또한 상기 폴리히드록시아미드 공중합체 중 일반식 1로 표시되는 디메틸페녹시-폴리히드록시아미드의 양이 증가할수록 열적 안정성이 증가되고 일반식 2로 표시되는 폴리에틸렌글리콜메틸에테르-폴리히드록시아미드의 양이 증가할수록 용해도 증진 및 가공성 향상 기능이 증가함을 특징으로 한다.

<37> 이하 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.

- <38> 본 발명에서는 일반식 1로 표시되는 디메틸페녹시 측쇄기를 페닐 펜던트 그룹에 도입한 폴리히드록시아미드 또는 일반식 2로 표시되는 폴리(에틸렌글리콜)메틸에테르(MPEG) 측쇄기를 도입한 폴리히드록시아미드의 열적, 동적 기계적 특성에 대하여 조사하였다. 또한, PCFC를 이용하여 상기 일반식 1 및 일반식 2로 표시되는 폴리히드록시아미드의 난연특성을 조사하였고, Ozawa 식을 이용하여 분해 활성화 에너지를 조사하였다.
- <39> 폴리(에틸렌글리콜)메틸에테르 측쇄기와 짧은 강직한 디메틸페녹시 측쇄기를 갖는 폴리히드록시아미드의 물성 및 난연특성은 시차주사열분석기(DSC), 열중량분석기(TGA), FT-IR, PCFC, X-선 회절기를 사용하여 조사하였다. 본 발명의 폴리히드록시아미드 중합체들의 최대분해온도는 공기 분위기하에서 276~396℃의 범위를 보였다.
- <40> 상기 일반식 2의 폴리히드록시아미드의 열방출(heat release, HR) 능력과 총 열방출 값들은 펜던트 그룹인 폴리(에틸렌글리콜)메틸에테르의 분자량 증가에 따라 증가됨을 보였다. 290℃에서 열처리된 일반식 2의 폴리히드록시아미드(p=11)의 경우 열처리 시간에 따라서 열방출 능력값들은 253 J/gK에서 42 J/gK로 감소하였고, 60% 중량 감소 온도는 408℃에서 856℃로 증가하였다.
- <41> 폴리히드록시아미드의 분해 활성화 에너지는 129.3~235.1 kJ/mol의 범위를 보이고, 전환율에 따라 증가하였다. 폴리히드록시아미드의 인장 모듈러스는 폴리(에틸렌글리콜)메틸에테르의 사슬길이가 증가함에 따라 감소하였으며, 폴리벤즈옥사졸로 전환된 후에는 초기 모듈러스보다 더 상승하였다.
- <42> 이하 본 발명을 실시예를 통해 더욱 상세히 설명한다. 그러나 이러한 실시예들로 본 발명의 범위를 한정하는 것은 아니다.
- <43> (제조 실시예 1) 본 발명의 폴리히드록시아미드 공중합체의 제조
- <44> 본 발명에서 사용된 폴리히드록시아미드는 디메틸페녹시 그룹을 가진 단독 중합체의 경우 일반식 1의 폴리히드록시아미드이고, 분자량이 각각 350, 550, 750, 1100(g/mol)인 폴리(에틸렌글리콜)메틸에테르를 측쇄기로 치환시킨 중합체를 일반식 2-1, 2-2, 2-3, 2-4의 폴리히드록시아미드로 표시하고 일반식 1의 디메틸페녹시 그룹을 지닌 중합체와 일반식 2의 폴리(에틸렌글리콜)메틸에테르 그룹을 지닌 중합체를 1:1 몰비 조성으로 갖는 공중합체를 본 발명의 폴리히드록시아미드 공중합체 1, 2, 3, 4라 칭한다.
- <45> 그리고 일반식 1의 폴리히드록시아미드가 열적 고리화 반응 후 전환된 폴리벤즈옥사졸을 P-폴리벤즈옥사졸(P-PBO)라 하였고, 일반식 2의 폴리히드록시아미드 2-1, 2-2, 2-3, 2-4가 열적 고리화 반응 후 전환된 폴리벤즈옥사졸을 M-폴리벤즈옥사졸(M-PBO) 1, 2, 3, 4라 칭한다. 또한 본 발명의 폴리히드록시아미드 공중합체 1, 2, 3, 4가 열적 고리화 반응 후 폴리벤즈옥사졸을 폴리벤즈옥사졸 공중합체 1, 2, 3, 4라 칭한다.
- <46> (실시예 1) 폴리히드록시아미드의 열 분석
- <47> 분석방법
- <48> 본 발명에서 사용된 중합체들의 열적 고리화 반응에 따른 중량감소 및 찌(char)의 생성량을 조사하기 위해 TA사의 TGA(TGA 2050)를 이용하여 공기 및 질소 분위기하에서 승온속도는 10℃/분으로 50~900℃까지 승온실험을 하였다. 그리고 중합체들의 분해 활성화 에너지를 계산하기 위해 50~700℃에서 승온속도는 각각 2, 5, 10, 12, 15℃/분으로 하여 동적 TGA 실험을 하였다.
- <49> 중합 및 공중합체들의 열적 고리화 반응으로 인해 나타나는 열곡선들을 관찰하기 위하여 TA사의 DSC(DSC 2010)를 이용하여 질소 분위기하에서 승온속도는 10℃/분으로 하여 30~450℃까지 실험을 하였고, 이에 따른 열적 고리화 반응의 구조확인용 FT-IR(Shimadzu 8601PC)을 이용하여 확인하였다. 또한, 중합체들의 열처리 전과 후의 x-선 회절곡선을 얻기 위해 PANalytical사의 x-선 회절분석기(X' Pert Pro)를 이용하여 35 KV, 20 mA로 Ni-filtered CuK 방사선을 이용하였으며 2~10°(2θ)까지 스캔(scan)하였다.
- <50> 중합체들의 난연특성은 Lyon과 Walters에 의해서 개발된 Pyrolysis Combustion Flow Calorimeter(PCFC)를 이용하였다. 알루미늄 팬에 담긴 약 3 mg의 시료를 pyrolyzer에 장착시킨 뒤 질소 분위기하에서 1℃/초의 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 열방출속도(heat release rate, HRR)가 측정되었다. 또한, 각 중합체의 동적 기계적 물성을 조사하기 위해서 제조된 필름으로 Polymer Lab사의 DMTA를 이용하여 승온속도 2℃/분으로 동역학적 인장 모듈로(E')와 디스플ACEMENT를 측정하였다.
- <51> 분석결과

<52> 도 1은 열처리 전의 일반식 2-1의 폴리히드록시아미드와 250℃, 260℃, 270℃, 280℃, 290℃, 300℃의 각각 다른 온도에서 1시간 동안 열처리한 일반식 2-1의 폴리히드록시아미드의 DSC 열곡선을 나타낸 것이다.

<53> (DSC 분석)

<54> 열처리 전의 일반식 2-1의 폴리히드록시아미드는 270℃ 부근의 온도에서부터 열적 고리화 반응에 의한 흡열 피크가 시작됨을 확인할 수 있었고, 이 흡열 피크의 엔탈피 값(ΔH)은 95 J/g임을 확인하였다. 각각의 다른 온도에서 1시간씩 열처리한 후의 일반식 2-1의 폴리히드록시아미드를 보면, 열처리 온도가 250℃에서 300℃로 증가함에 따라 흡열 피크의 시작 온도가 점차 높은 온도로 올라감을 확인할 수 있었고, 흡열 엔탈피(ΔH)의 경우 열처리 전에는 95 J/g에서 59, 50, 45, 21, 3 J/g으로 점차 줄어들다가 300℃에서 열처리하였을 경우에는 흡열 피크가 완전히 사라짐을 볼 수 있었다.

<55> 또한 본 발명의 폴리히드록시아미드 공중합체 1의 경우도 열처리 전은 일반식 2-1의 폴리히드록시아미드와 마찬가지로 225℃ 부근에서부터 열적 고리화 반응에 의한 흡열 피크를 보였고, 흡열 엔탈피(ΔH)는 열처리 전에는 139.1 J/g의 값을 보였으나, 열처리 온도 증가(250, 260, 270℃)와 함께 42, 19, 11 J/g으로 점차 감소함을 보이다가 280℃에서는 완전히 사라짐을 볼 수 있었다.

<56> 이러한 현상은 열적 고리화 반응에 의해 폴리히드록시아미드가 폴리벤즈옥사졸로 완전히 전환되었음을 의미한다. 위와 같은 방법으로 조사된 기타 중합체들의 완전히 고리화되는 온도는 대략 250~300℃의 범위를 보였다.

<57> (TGA 분석)

<58> 일반식 1 및 일반식 2의 폴리히드록시아미드 및 본 발명의 폴리히드록시아미드 공중합체들의 열적특성 및 차(char)의 생성량을 조사하기 위해 공기 분위기하에서 TGA 실험을 하였으며 그 결과들을 표 1에 나타내었다.

표 1

<59> 일반식 1 및 일반식 2의 폴리히드록시아미드 및 본 발명의 폴리히드록시아미드 공중합체들의 열적특성

중합체	공기 중		
	$T_{5\%}$ (℃)	$T_d^{\max}$ (℃)	900℃에서의 잔량(%)
일반식 1의 폴리히드록시아미드	310	369	2.7
일반식 2-1의 폴리히드록시아미드	255	299	2.5
일반식 2-2의 폴리히드록시아미드	251	287	2.3
일반식 2-3의 폴리히드록시아미드	250	281	1.5
일반식 2-4의 폴리히드록시아미드	244	276	0.8
폴리히드록시아미드 공중합체 1	269	397	2.1
폴리히드록시아미드 공중합체 2	257	383	1.3
폴리히드록시아미드 공중합체 3	254	360	1.1
폴리히드록시아미드 공중합체 4	250	355	0.7

<60> $T_{5\%}$ 는 5% 중량 감소를 나타내는 온도이다.

<61> $T_d^{\max}$ 는 최대 중량 감소를 나타내는 온도이다.

<62> 표 1에 나타난 바와 같이 공기 분위기하에서 상기 폴리히드록시아미드의 5% 중량감소온도 $T_{5\%}$ 는 244~310℃ 범위이고 최대중량감소온도 $T_d^{\max}$ 는 281~397℃임을 알 수 있다. 또한 잔사량은 0.7~2.7%의 범위를 보임을 알 수 있었으며, 모든 중합체들은 폴리(에틸렌글리콜)메틸에테르의 분자량이 커짐에 따라 순차적으로 $T_{5\%}$, $T_d^{\max}$, 잔사량이 모두 감소함을 나타내었다.

<63> 일반식 1 및 일반식 2의 폴리히드록시아미드 및 본 발명의 폴리히드록시아미드 공중합체 중 대표적으로 도 2에 질소와 공기 중에서 시험한 일반식 1의 폴리히드록시아미드와 일반식 2-2의 폴리히드록시아미드의 열중량분석

곡선을 나타낸다.

- <64> 일반식 1의 폴리히드록시아미드에 대한 질소와 공기 중에서의 TGA 열곡선들을 비교하면 약 480℃까지는 두 열곡선들이 거의 같은 열안정성을 보여 주다가 500℃이후에서부터 크게 다른 분해 양상들을 보여 주었다. 그러나 공기 중에서 측정한 열곡선은 질소 분위기하에서 측정한 열곡선과는 달리 두 번째 분해 단계인 약 500℃이후에서부터 급격한 분해 반응을 보였고, 900℃에서는 거의 0%에 가까운 잔 수득율을 보였다.
- <65> 이들 결과로부터 산소는 일반식 1의 폴리히드록시아미드의 초기 열안정성에는 큰 영향을 미치지 않았으나, 약 500℃이상의 높은 온도에서는 질소 분위기하에서 약 55%까지 유지한 잔량을 거의 0%로 쉽게 산화시킴을 알 수 있었다.
- <66> 일반식 1의 폴리히드록시아미드와는 다르게 측쇄기 그룹으로 지방족 사슬인 폴리(에틸렌글리콜)메틸에테르(Mn=550)를 가지고 있는 일반식 2-2의 폴리히드록시아미드의 경우를 보면, 질소 분위기하에서는 약 340℃에서 초기 분해가 일어난 반면 공기 중에서는 이보다 낮은 250℃에서부터 초기 분해가 일어난 후 급격한 분해 반응을 일으키고 약 450℃ 이후에서 잔량의 산화반응을 볼 수 있었다.
- <67> 이들 두 중합체들의 공기 중에서의 분해 반응 양상을 보면 일반식 1의 폴리히드록시아미드의 경우는 산소가 초기 분해온도에 영향을 미치지 않는 반면에 일반식 2-2의 폴리히드록시아미드의 경우는 초기 분해온도를 약 90℃ 정도 감소시킴을 볼 수 있었다.
- <68> 따라서 일반식 1의 폴리히드록시아미드의 경우는 방향족성 중합체로서 이들의 실험 결과와 동일한 실험 결과를 얻었으나, 일반식 2-2의 폴리히드록시아미드의 경우처럼 열에 불안정한 지방족 사슬을 가진 중합체는 산소가 고온에서 잔량을 쉽게 산화시킬 뿐만 아니라, 방향족 중합체와는 달리 초기 분해 온도에서도 같은 영향을 미침을 알 수 있었다. 본 발명의 폴리히드록시아미드 공중합체도 상기 실험 결과와 같은 경향성들을 보여 주었다.
- <69> 본 발명의 폴리히드록시아미드 공중합체의 골격에 일반식 2로 표시되는 폴리(에틸렌글리콜)메틸에테르-폴리히드록시아미드의 도입은 공중합체의 용해도 증진 및 가공성 향상에는 기여한 반면에 열적 성질에서는 열안정성이 저하됨을 확인하였다.
- <70> 따라서 본 발명에서는 폴리(에틸렌글리콜)메틸에테르 측쇄기 그룹이 도입된 중합체를 먼저 가공하고, 그 후 중합체의 열안정성에 저해가 되는 폴리(에틸렌글리콜)메틸에테르 사슬들을 제거함으로써 가공된 중합체의 열안정성을 향상시키고자 시도하였다.
- <71> (실시예 2) 열처리 전후의 폴리히드록시아미드의 열 분석
- <72> 일반식 2-2의 폴리히드록시아미드를 선택한 다음 필름으로 제조하고, 폴리(에틸렌글리콜)메틸에테르의 제거가 가능할 것으로 생각되는 온도인 290℃의 열처리 오븐에서 2, 4, 6, 8, 10 시간동안 각각 열처리하였다. 각각 열처리된 필름들을 TGA, X-선 회절분석기 그리고 FT-IR을 이용하여 그 특성들을 조사하였다.
- <73> 도 3은 290℃에서 열처리된 일반식 2-2의 폴리히드록시아미드의 열중량측정분석을 통한 온도의 변화에 따른 중량의 손실을 나타내는 그래프이다.
- <74> 도 3은 TGA 열곡선들을 보면 열처리 시간에 따른 5% 중량 손실 온도는 열처리 전은 340℃이었으나, 2시간 열처리에는 408℃, 6시간은 496℃, 그리고 10시간은 505℃로, 10시간 열처리 후 5% 중량 손실온도가 열처리 전보다 약 160℃ 증가함을 보였다. 또한 열처리 시간에 따른 60% 중량 손실 온도변화를 보면 열처리 전의 온도는 408℃이었고, 2시간(655℃), 6시간(757℃), 10시간은 856℃를 보여 열처리 전보다 약 450℃정도 증가함을 보였다. 또한 900℃에서의 잔 생성물을 보면 열처리전은 27% 이었으나 4시간(37%), 6시간(43%), 8시간(52%), 10시간은 58%를 보여 열처리 전보다 31%나 증가함을 보였다.
- <75> 이처럼 이 중합체의 열적 특성치들이 열처리 시간에 따라서 크게 향상됨을 보여주는 것은 일반식 2-2의 폴리히드록시아미드 중합체가 보다 열적으로 안정한 폴리벤즈옥사졸로 전이하였거나, 열처리하는 동안 측쇄기 그룹으로 존재하는 지방족 사슬들이 열처리 시간에 의존하여 열분해 됨으로써 상대적으로 열안정성이 높아졌기 때문이다. 따라서 일반식 2-2의 폴리히드록시아미드 중합체가 폴리벤즈옥사졸로의 전이 및 열처리하는 동안 중합체로부터 폴리(에틸렌글리콜)메틸에테르 단위의 이탈 유무를 알아보기 위해서 FT-IR을 이용하여 조사하였다.
- <76> FT-IR 분석에 의하면 폴리히드록시아미드에서는 존재하지 않았던 폴리벤즈옥사졸 특성밴드인 1720 cm^{-1} (C=N)의 밴드가 열처리 시간과 함께 점차 커짐을 보여 폴리히드록시아미드가 폴리벤즈옥사졸로 전환되었음을 알 수 있었다. 또한 1600 cm^{-1} (C=C)의 밴드가 그대로 존재함을 보이고, 특히 $2880\sim 2890\text{ cm}^{-1}$ (C-H)의 밴드가 열처리 시

간이 지남에 따라 줄어들기 시작하여 열처리 8시간 이후에는 이 밴드들이 거의 사라짐을 확인할 수 있었다. 이러한 결과들로부터 지방족 사슬인 폴리(에틸렌글리콜)메틸에테르 단위가 열처리 과정 중 분해로 인한 반응 메커니즘은 알 수 없지만 열처리 시간에 따라서 점차 제거되어짐을 알 수 있었다.

<77> 도 4는 일반식 2-2의 폴리히드록시아미드에 대한 열처리 전과 열처리 후의 XRD 회절 곡선들을 나타내는 것이다.

<78> 열처리 전 샘플의 경우 2θ 가 3.05° 에서 날카롭고 큰 회절패턴을 보여 주었다. 이 회절 피크는 중합체에 도입된 폴리(에틸렌글리콜)메틸에테르 단위 지방족사슬들 간의 패킹에서 기인된 회절 곡선으로서 d -spacing 값은 28.94 옹스트롬을 보였다.

<79> 2시간 열처리된 샘플의 회절 곡선의 경우 3.65° (24.19 옹스트롬)로 이동하였으며, 4시간 열처리된 경우 4.05° (21.80 옹스트롬)의 아주 작은 회절피크를 보였다. 또한 6시간(5.15° , 17.15 옹스트롬)과 8시간(6.0° , 14.72 옹스트롬)의 경우 아주 약한 세기의 회절패턴을, 10시간의 경우는 거의 직선의 회절 패턴을 보여 주었다.

<80> 이처럼 열처리 시간에 따라서 중합체의 d -spacing값들이 점차 줄어들고 열처리 시간 4시간부터는 세기(intensity)가 약한 회절 패턴을 보여 준 것은 열처리 과정 중 폴리(에틸렌글리콜)메틸에테르 단위의 지방족 사슬들이 열분해에 의해 랜덤하면서도 부분적으로 이탈하여 주사슬들간의 간격이 줄어들고 낮은 결정성을 보이는 것으로 생각된다. 이러한 지방족 사슬들의 열처리 과정 중 이탈은 앞의 FT-IR 분석 결과에 의해서도 확인하였지만, 8시간 이후 열처리 샘플들의 약한 XRD 회절 피크 내지는 거의 직선의 회절패턴을 보여준 것으로 보아 지방족 사슬들이 거의 제거된 것으로 판단된다.

<81> (실시예 3) 폴리히드록시아미드의 난연성 분석

<82> 폴리히드록시아미드의 난연특성은 Lyon 과 Walters에 의해서 개발된 PCFC로 측정하였다. 고분자 재료의 가연성을 평가하는데 중요한 인자인 열방출 능력(HR capacity, J/gK)은 최대 열방출속도(W/g)를 가열속도로 나누어서 계산된 것이며, 총 열방출(total HR, KJ/g)은 열방출속도 대 시간을 직접 적분하여 얻은 단위 질량당 연소가스들의 전체 연소열을 의미한다. 차 수득률과 60% 중량손실온도는 TGA 결과에서 얻었다.

<83> 표 2는 PCFC로부터 얻은 각 중합체들의 측정결과 및 상업화된 고분자 재료들에 대한 대조치를 나타낸 것이다.

표 2

<84> 일반식 1 및 일반식 2의 폴리히드록시아미드, 본 발명의 폴리히드록시아미드 공중합체 및 상업화된 고분자 재료들의 가연성

중합체	열방출 능력(J/gK)	총 열방출(KJ/g)
일반식 1의 폴리히드록시아미드	53	6.3
일반식 2-1의 폴리히드록시아미드	221	12.2
일반식 2-2의 폴리히드록시아미드	253	13.2
일반식 2-3의 폴리히드록시아미드	287	15.0
일반식 2-4의 폴리히드록시아미드	328	15.8
폴리히드록시아미드 공중합체 1	146	8.2
폴리히드록시아미드 공중합체 2	197	10
폴리히드록시아미드 공중합체 3	203	12.2
폴리히드록시아미드 공중합체 4	215	12.6
PE ^b	1558	40.0
PC ^b	382	19.0
Kevlar ^b	292	15.0
PEEK ^b	163	13.0
PI ^b	29	9.0

<85> 상기 표 2에 나타난 바와 같이 일반식 1의 폴리히드록시아미드는 앞의 TGA 결과에서도 보여준 바와 같이 중합체들 중 가장 낮은 가연성을 보여 주었다. 각 중합체들의 열방출 능력을 비교해보면 일반식 2-1의 폴리히드록시아미드는 221 J/gK를 보였다. 이 값은 일반식 1의 폴리히드록시아미드(53 J/gK)의 약 4배에 해당되는 값으로서 폴리(에틸렌글리콜)메틸에테르 사슬들이 용해도의 향상에는 긍정적인 효과를 보였으나 가연성을 증대시키는

역할을 하고 있음을 보여 주었다.

- <86> 중합체들 중 폴리(에틸렌글리콜)메틸에테르 사슬 길이가 가장 긴 일반식 2-4의 폴리히드록시아미드(Mn=1100)의 경우는 328 J/gK로 일반식 2-1의 폴리히드록시아미드 보다 약 100 J/gK가 증가함을 보였다.
- <87> 공중합체의 경우도 폴리히드록시아미드 공중합체 1의 경우는 146 J/gK를, 폴리히드록시아미드 공중합체 4의 경우는 215 J/gK를 보여 단독 중합체와 같이 폴리(에틸렌글리콜)메틸에테르의 길이의 증가에 따라 가연성이 증가함을 보였다. 총 열방출에서도 6.3~15.8 kJ/g의 범위를 보였으며 위와 같은 경향성들을 보여 주었다. 그러나 공중합체들의 경우 디메틸페녹시 측쇄기 그룹의 영향으로 단독 중합체들보다 낮은 가연성을 보여 주었다.
- <88> 이들 중합체들의 값을 표 2에 나타난 상업용 고분자 재료들과 비교해보면 일반식 1의 폴리히드록시아미드를 제외한 모든 중합체들이 긴 지방족사슬인 폴리(에틸렌글리콜)메틸에테르 단위를 가지고 있음에도 폴리에틸렌보다는 열방출 능력이 거의 1/5 수준을 보였고, 고내열성 고분자인 케블라(Kevlar)나 폴리에테르에테르케톤(polyether- etherketone, PEEK) 수준의 값들과 비슷한 수준을 보여 본질적으로 낮은 폴리히드록시아미드의 가연성을 보여 주었다.
- <89> 도 5는 일반식 1 및 일반식 2-1, 2-2, 2-3, 2-4의 폴리히드록시아미드 단독 중합체들에 대한 열방출속도 대 시간을 나타낸 그래프이다.
- <90> 도 5에 나타난 바와 같이 일반식 1의 폴리히드록시아미드가 중합체들 중 연소를 시작하는데 가장 많은 시간(375초)을, 일반식 2-4의 폴리히드록시아미드가 가장 적은 시간(220초)을 필요로 하였음을 보였다. 폴리(에틸렌글리콜)메틸에테르 사슬들이 가장 긴 일반식 2-4의 폴리히드록시아미드가 가장 높은 열방출속도를 일반식 1의 폴리히드록시아미드가 가장 낮은 열방출속도치를 보였다.
- <91> 표 3은 290℃의 열처리 오븐에서 각 시간별로 열처리된 일반식 2-2의 폴리히드록시아미드 샘플들의 PCFC 실험결과 데이터들을 나타낸다.

표 3

- <92> 290℃에서 어닐링된 일반식 2-2의 폴리히드록시아미드의 가연성 및 열적특성

어닐링시간	열적방출능력 (J/gK)	총 열적방출 (KJ/g)	T _{5%} (℃)	T _{60%} (℃)	900℃에서 잔량(%)
0 시간	253	13.9	340	408	27
2 시간	205	9.2	364	655	29
4 시간	160	8.9	382	709	37
6 시간	125	8.0	391	757	43
8 시간	71	3.8	406	795	52
10 시간	42	2.2	427	856	58

- <93> T_{5%}는 5% 중량 감소를 나타내는 온도이다.
- <94> T_{60%}는 60% 중량 감소를 나타내는 온도이다.
- <95> 상기 표 3에 나타난 바와 같이 열처리하지 않은 샘플의 경우 열방출 능력이 253 J/gK이고, 2시간 열처리한 경우 열방출 능력이 205 J/gK를 보여 원래의 값보다 약 50 J/gK의 낮은 값을 보였으며, 6시간의 경우는 125 J/gK, 10시간의 경우는 42 J/gK로 열처리 전보다 약 83%정도 크게 감소된 값을 보여주었다. 이처럼 열처리 시간 증가에 따라 가연성이 낮아짐을 보여주었고, 앞에서 언급한 열처리 샘플들의 TGA 결과와도 같은 경향성을 보여주었다.
- <96> 표 2에 나타난 바와 같이 폴리(에틸렌글리콜)메틸에테르 사슬들의 증가와 함께 중합체들의 가연성이 증가된 것과는 반대로 열처리 시간에 따라 가연성이 낮아지는 것을 보인 것은 FT-IR 과 X-선 회절 분석 실험결과에서 설명한 바와 같이 폴리(에틸렌글리콜)메틸에테르 사슬들이 열처리 과정에서 중합체에서 이탈되었기 때문으로 판단된다.
- <97> (실시예 4) 폴리히드록시아미드의 분해활성화에너지 분석
- <98> 본 발명에서는 Ozawa 방법(식 1)을 이용하여 중합 및 공중합체의 분해 활성화 에너지를 구하기 위해 TGA 실험을

하였다.

<99> 도 6은 각각의 승온속도에 따른 본 발명의 폴리히드록시아미드 공중합체 2의 TGA 열곡선들을 나타낸 그래프이다.

<100> 상기 도 6으로부터 각각의 승온속도에서 중합체가 완전히 분해되기 전까지의 전환율에 대한 값들을 $\log \beta$ 를 y축으로, $1/T$ 를 x축으로 도시하여 그린 그래프를 통해 각각의 전환율에 따른 기울기 값을 계산하고 전환율 0.1%인 경우 기울기는 -8719.1이고, 이 값을 식 (2)에 대입하여 158.7 kJ/mol의 활성화 에너지 값을 최종적으로 계산할 수 있었다. 이렇게 계산한 각각의 전환율에 따른 중합 및 공중합체들의 분해 활성화 에너지 값을 표 4에 나타내었다.

<101>
$$\log \beta = A' - 0.4567 \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (1)$$

<102> T : 절대온도

<103> A : 빈도인자(min^{-1})

<104> R : 기체상수(8.314 J/mol · K)

<105> E : 활성화 에너지(KJ/mol)

<106> W : 시료무게

<107> C : 전환율

<108> β : 승온속도(dT/dt)

기울기 $= -0.4567 \frac{E_a}{R}$

<109>
$$E_a = -\text{기울기} \frac{R}{0.4567} \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (2)$$

표 4

<110> 폴리히드록시아미드의 분해활성에너지

중합체	활성 에너지(kJ/mol)					
	0.1 α (%)	0.2 α (%)	0.25 α (%)	0.3 α (%)	0.4 α (%)	0.5 α (%)
일반식 1의 폴리히드록시아미드	310	369	2.7	183.7	94.3	-
일반식 2-1의 폴리히드록시아미드	255	299	2.5	196.9	198.3	225.0
일반식 2-2의 폴리히드록시아미드	251	287	2.3	170.0	179.0	190.0
일반식 2-3의 폴리히드록시아미드	250	281	1.5	165.1	166.9	173.7
일반식 2-4의 폴리히드록시아미드	244	276	0.8	158.8	162.5	165.3
폴리히드록시아미드 공중합체 1	269	397	2.1	212.3	225.1	235.1
폴리히드록시아미드 공중합체 2	257	383	1.3	175.4	188.6	197.6
폴리히드록시아미드 공중합체 3	254	360	1.1	177.9	185.4	191.6
폴리히드록시아미드 공중합체 4	250	355	0.7	174.3	182.0	185.6

- <111> (Ozawa 방정식에 의해 계산됨)
- <112> 표 4에 나타난 바와 같이 폴리히드록시아미드 및 공중합체들의 활성화 에너지는 각각의 전환율에 따라 129.3~346.3 kJ/mol 범위내의 값을 지니는 것을 알 수 있다. 일반식 1의 폴리히드록시아미드의 전환율에 따른 활성화 에너지를 살펴보면 분해초기의 0.1% 전환율에서는 열적 고리화 현상에 의한 물과 중합체의 측쇄기인 디메틸페녹시 그룹중 결합에너지가 약한 일부분들이 분해되어 266.1 kJ/mol의 값을 보인 것으로 판단된다. 또한 0.2%의 전환율에서는 346.3 kJ/mol의 가장 높은 분해 활성화 에너지를 보였는데 이는 디메틸페녹시 그룹 부분이 분해되면서 많은 활성화 에너지가 필요하기 때문이라고 판단된다.
- <113> 또 다른 중합체인 일반식 2-1, 2-2, 2-3, 2-4의 폴리히드록시아미드는 전환율이 낮은 0.1%일 때 일반식 2-1의 폴리히드록시아미드가 190.5, 일반식 2-2의 폴리히드록시아미드가 143.1, 일반식 2-3의 폴리히드록시아미드가 139.0, 일반식 2-4의 폴리히드록시아미드가 138.2 kJ/mol로써 비교적 낮은 활성화 에너지를 가지나 전환율이 증가함에 따라 점차 활성화 에너지가 증가하여 0.5%의 경우 235.1, 190.0, 173.7, 165.3 kJ/mol의 값으로 각각 44.6, 46.9, 34.7, 27.1 kJ/mol의 값이 증가하였음을 확인하였다.
- <114> 낮은 전환율에서 낮은 활성화 에너지를 보이는 것은 결합 에너지가 약한 지방족 사슬들이 분해되기 때문이며 전환율이 증가할수록 결합 에너지가 강한 사슬들이 점차 분해되기 때문에 활성화 에너지가 증가하는 것으로 생각된다. 또한 본 발명의 폴리히드록시아미드 공중합체 1, 2, 3, 4의 경우 역시 일반식 2의 폴리히드록시아미드와 동일한 결과를 나타남을 확인할 수 있었다.
- <115> 중합체인 일반식 2-1의 폴리히드록시아미드와 본 발명의 폴리히드록시아미드 공중합체 1의 분해 활성화 에너지를 보면 일반식 2-1의 폴리히드록시아미드의 경우 전환율에 따라 170.4, 192.3, 195.0, 196.9, 198.3, 225.0 kJ/mol의 값을 가지고 본 발명의 폴리히드록시아미드 공중합체 1은 190.5, 208.4, 210.6, 212.3, 225.1, 235.1 kJ/mol의 값으로서 본 발명의 폴리히드록시아미드 공중합체 1의 값이 10.1~26.8 kJ/mol 정도 높음을 알 수 있었다.
- <116> 이로부터 본 발명의 폴리히드록시아미드 공중합체는 페녹시 그룹의 존재로 인한 높은 열안정성을 나타내는 것으로 사료된다.
- <117> (실시예 5) 폴리히드록시아미드의 동력학적 분석
- <118> 본 발명의 중합체들의 동력학적 성질을 조사하기 위해서 DMTA를 사용하여 중합체들 필름의 인장 모듈러스(E')와 인장변위를 측정하여 도 7(a)와 (b)에 각각 나타내었다.
- <119> 도 7(a)는 일반식 2-1, 2-2, 2-3의 폴리히드록시아미드의 인장 모듈러스와 인장변위를 나타낸 그래프이다. 도 7(b)는 본 발명의 폴리히드록시아미드 공중합체 1, 2, 3의 인장 모듈러스와 인장변위를 나타낸 그래프이다.
- <120> 초기 인장 모듈러스 값을 보면 일반식 2-1의 폴리히드록시아미드가 $10^{7.93}$, 일반식 2-2의 폴리히드록시아미드는 $10^{7.81}$, 일반식 2-3의 폴리히드록시아미드는 $10^{7.77}$ MPa이고, 폴리히드록시아미드 공중합체 1은 $10^{9.06}$, 폴리히드록시아미드 공중합체 2는 $10^{8.64}$, 폴리히드록시아미드 공중합체 3은 $10^{8.01}$ MPa로 폴리히드록시아미드의 결사슬인 폴리(에틸렌글리콜)메틸에테르의 길이가 증가하면서 인장 모듈러스가 점차 감소함을 알 수 있다.
- <121> 이러한 현상은 내부 가소제로서 작용하는 폴리(에틸렌글리콜)메틸에테르 길이가 길어지면 가소화 정도가 증가하면서 기계적 성질이 감소하기 때문이라고 판단된다. 그리고 공중합체의 초기 모듈러스 값이 중합체의 값보다 더 높은 값을 보이는 이유는 역시 앞에서 활성화 에너지에서 언급한 바와 같이 공중합체의 경우에는 디메틸페녹시 그룹이 존재하기 때문이라고 판단된다.
- <122> 도 7(a)에서 단독 중합체인 일반식 2의 폴리히드록시아미드의 인장 모듈러스는 온도를 올림에 따라 열적 고리화 현상이 일어나기 전의 온도까지 계속 감소함을 보이다가 열적 고리화 현상이 시작하는 온도(일반식 2-1의 폴리히드록시아미드=194℃, 일반식 2-2의 폴리히드록시아미드=180℃, 일반식 2-3의 폴리히드록시아미드=176℃)부터 다시 상승함을 보이고, 완전히 폴리벤즈옥사졸로 전환된 300℃ 이후에는 모듈러스가 초기 모듈러스보다 더 상승함을 보인다.
- <123> 이 결과로 보아 열적 고리화 반응으로 인해 생성된 폴리벤즈옥사졸은 폴리히드록시아미드보다 강직성을 가져 모듈러스 값이 더 높아진 것을 알 수 있었다. 반면에 이들 중합체의 인장변위(displacement)는 인장 모듈러스와는 반대로 열적 고리화 현상이 일어나기 전의 온도까지 계속 늘어나다가 각각의 열적 고리화 반응이 시작되는 온도(일반식 2-1의 폴리히드록시아미드=194℃, 일반식 2-2의 폴리히드록시아미드=180℃, 일반식 2-3의 폴리히드

록시아미드=176℃)이후 감소함을 보이는데, 이러한 현상은 중합체인 일반식 2의 폴리히드록시아미드가 열적 고리화 반응으로 인해 탈수로 인해 필름이 수축하기 때문이라고 판단된다.

- <124> 한편 도 7(b)에 나타난 바와 같이 본 발명의 공중합체를 역시 중합체와 비슷한 경향성을 보임을 확인할 수 있었다. 또한, 중합 및 공중합체들의 열적 고리화 반응이 시작되는 온도가 폴리(에틸렌글리콜)메틸에테르 사슬길이가 증가할수록 점차 감소함을 보이는데, 이러한 현상 역시 중합체의 측쇄기인 폴리(에틸렌글리콜)메틸에테르의 영향이라고 판단된다.

발명의 효과

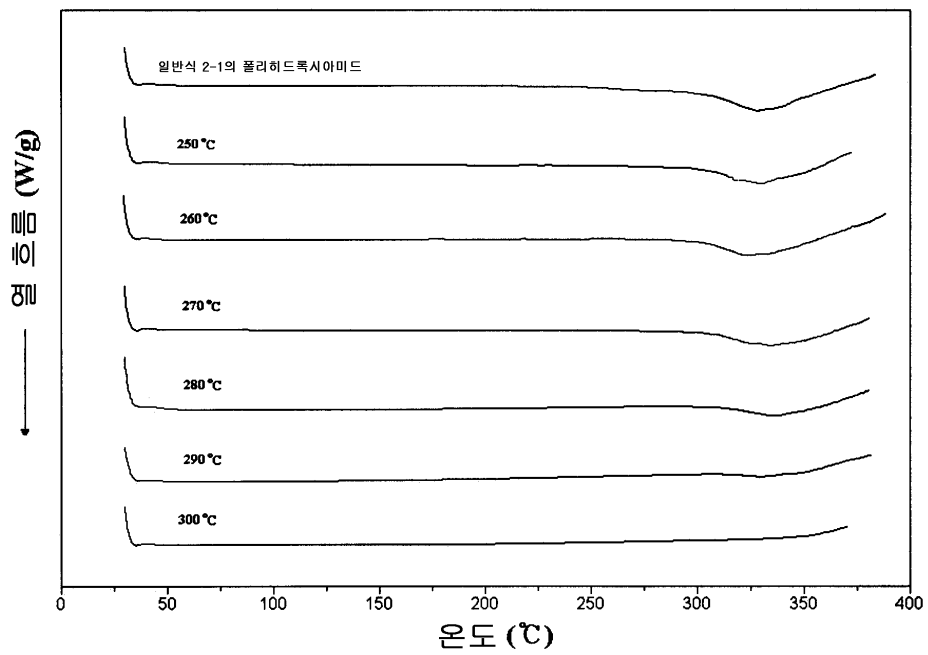
- <125> 본 발명의 효과는 폴리히드록시아미드를 전구체로 고리화반응시켜 제조된 폴리벤즈옥사졸의 내열성, 열안정성을 유지하면서 폴리히드록시아미드의 가공성, 용해 특성을 향상시킬 수 있는 새로운 폴리히드록시아미드 공중합체를 제공하는 것이다. 또한 공중합체 내에 디메틸페녹시-폴리히드록시아미드의 높은 열적 안정성과 폴리에틸렌글리콜메틸에테르-폴리히드록시아미드의 용해도 증진 및 가공성 향상 기능을 조화시킨 공중합체를 제공하는 것이다.

도면의 간단한 설명

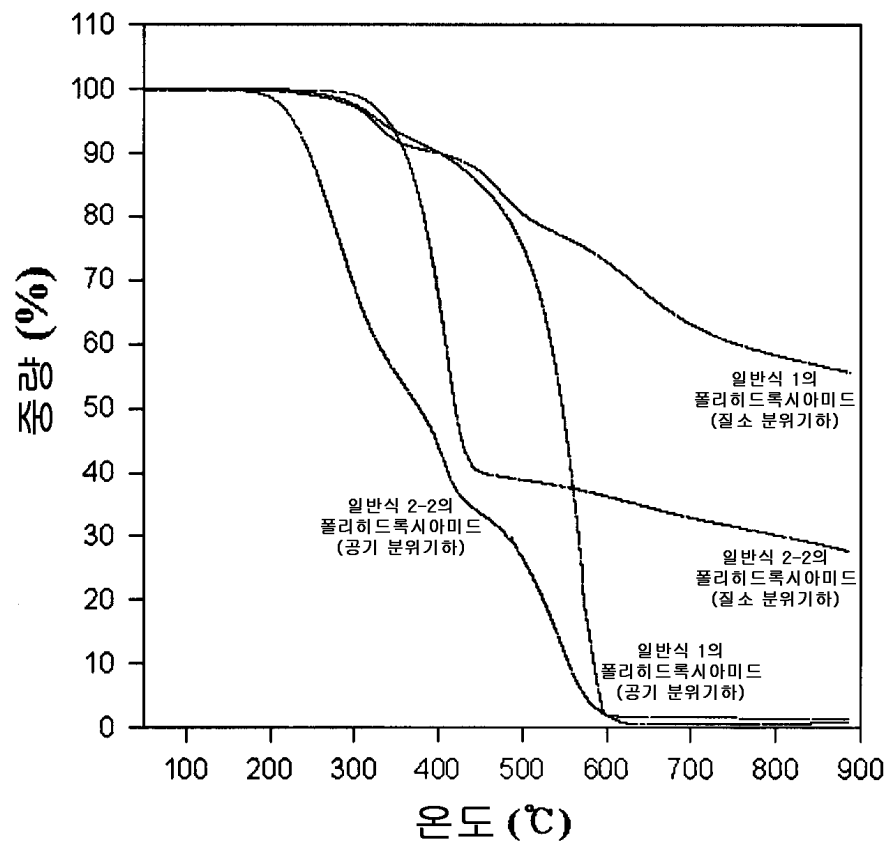
- <1> 도 1은 열처리 전의 일반식 2-1의 폴리히드록시아미드와 250℃, 260℃, 270℃, 280℃, 290℃, 300℃의 각각 다른 온도에서 1시간 동안 열처리한 일반식 2-1의 폴리히드록시아미드의 시차주사열분석(DSC) 열곡선을 나타낸 것이다.
- <2> 도 2는 질소와 공기 중에서 시험한 일반식 1의 폴리히드록시아미드와 일반식 2-2의 폴리히드록시아미드의 열중량분석곡선을 나타낸다.
- <3> 도 3은 290℃에서 열처리된 일반식 2-2의 폴리히드록시아미드의 열중량측정분석을 통한 온도의 변화에 따른 중량의 손실을 나타내는 그래프이다.
- <4> 도 4는 일반식 2-2의 폴리히드록시아미드에 대한 열처리 전과 열처리 후의 XRD 회절 곡선들을 나타내는 것이다.
- <5> 도 5는 일반식 1 및 일반식 2-1, 2-2, 2-3, 2-4의 폴리히드록시아미드 단독 중합체들에 대한 열방출속도 대 시간을 나타낸 그래프이다.
- <6> 도 6은 각각의 승온속도에 따른 본 발명의 폴리히드록시아미드 공중합체 2의 열중량측정분석(TGA) 열곡선들을 나타낸 그래프이다.
- <7> 도 7(a)는 일반식 2-1, 2-2, 2-3의 폴리히드록시아미드의 인장 모듈러스와 인장변위를 나타낸 그래프이다. 도 7(b)는 본 발명의 폴리히드록시아미드 공중합체 1, 2, 3의 인장 모듈러스와 인장변위를 나타낸 그래프이다.

도면

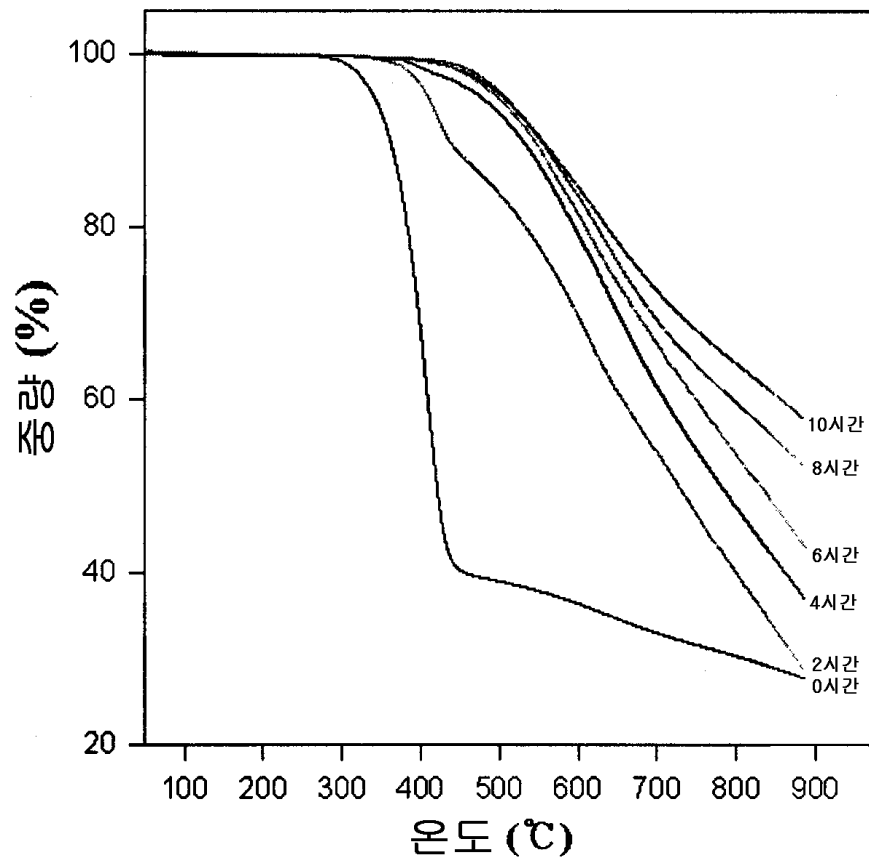
도면1



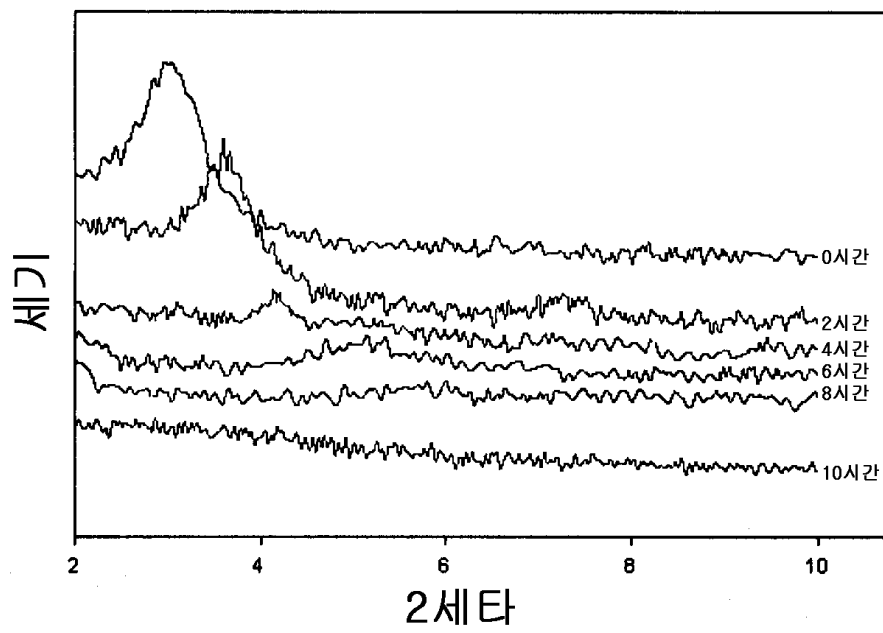
도면2



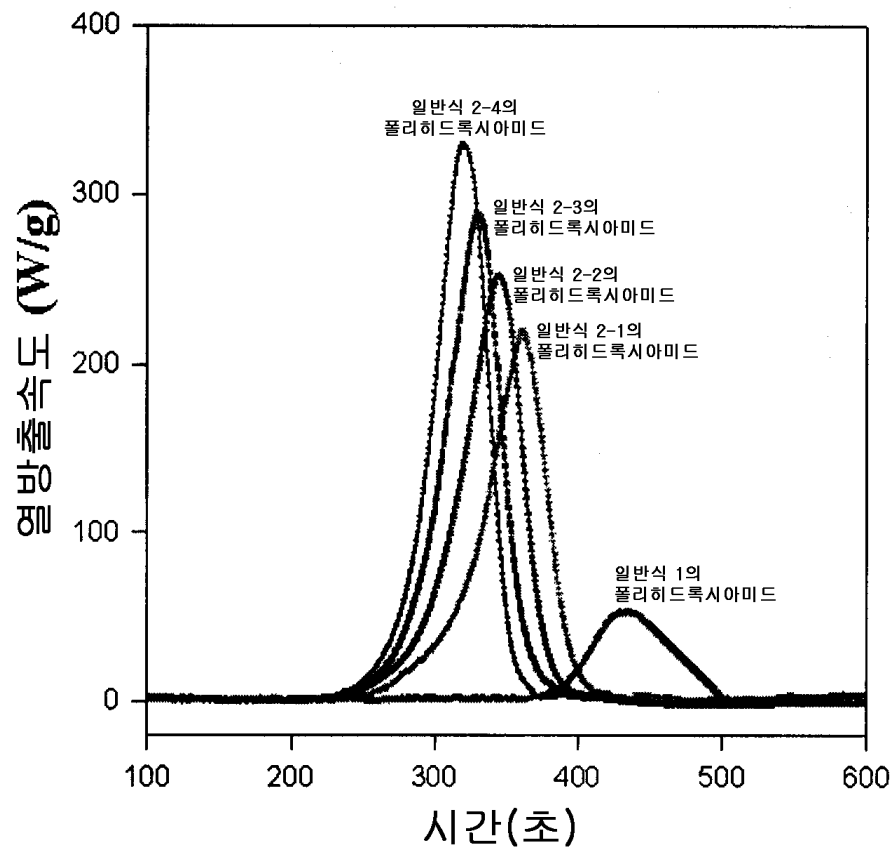
도면3



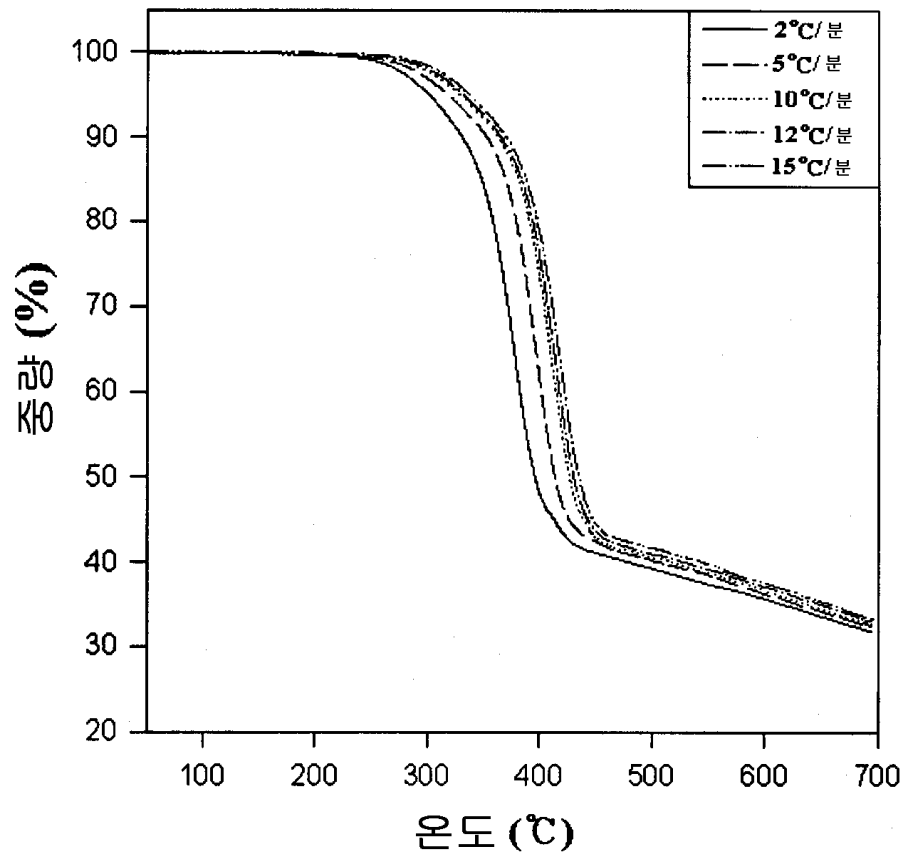
도면4



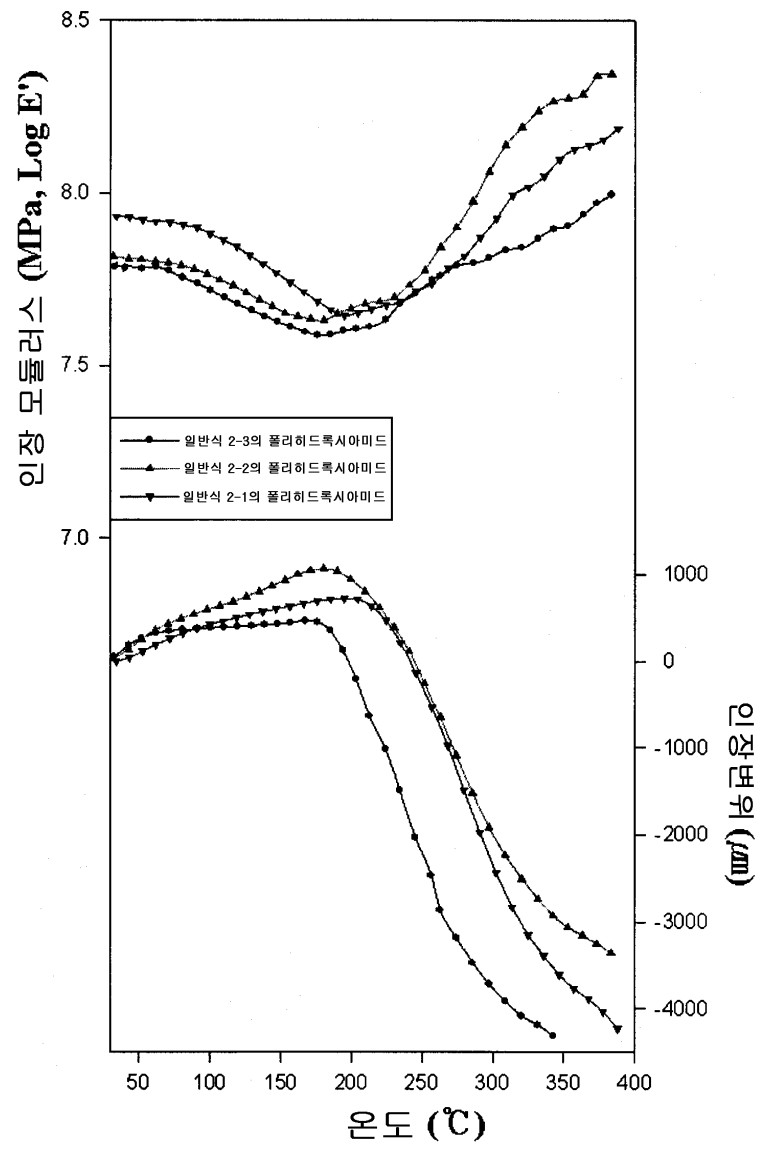
도면5



도면6



도면7a



도면7b

