



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2011 年 8 月

碩士學位論文

PHA/PAA 블렌드 제조 및 특성에 관한
연구

朝鮮大學校 大學院

尖端部品素材工學科

魏 斗 英

PHA/PAA 블렌드 제조 및 특성에 관한 연구

Study on the Preparation and Characterization
of PHA/PAA Blends

2011年 8月 25日

朝鮮大學校 大學院

尖端部品素材工學科

魏 斗 英

PHA/PAA 블렌드 제조 및 특성에 관한 연구

指導教授 崔 載 坤

이 論文을 工學碩士學位 申請論文으로 提出함.

2011年 8月

朝鮮大學校 大學院

尖端部品素材工學科

魏 斗 英

魏斗英의 碩士學位論文을 認准함

委員長 朝鮮大學校 教授 柳志江 印

委員 朝鮮大學校 教授 金浚燮 印

委員 朝鮮大學校 教授 崔載坤 印

2011年 8月

朝鮮大學校 大學院

목 차

제 1 장 서 론	
1. 1. High Performance Polymer	1
1. 2. Precursors of Heterocyclic Polymer	6
1. 3. Polymer Blends	8
1. 4. 본 연구의 목적	11
제 2 장 실험	
2. 1. 시약 및 기기	12
2. 2. 단위체의 합성	13
2. 3. 중합체의 합성	17
2. 4. 중합체 블렌드 제조 및 특성조사	21
제 3 장 결과 및 고찰	
3. 1. 중합체 및 블렌드의 일반적 성질	23
3. 2. 중합체 및 블렌드의 열적 성질	25
3. 3. 중합체 및 블렌드의 동역학적 특성	36
3. 4. 중합체 및 블렌드의 기계적 성질	38
3. 5. 중합체 및 블렌드의 모폴로지	42
3. 6. 중합체 및 블렌드의 난연 특성	46
제 4 장 결 론	49
참고 문헌	50

LIST OF TABLES

Table. 1-1. Structure and Thermal Properties of Engineering Plastics ----- 3
Table. 1-2. Heterocyclic Polymers
 Derived from Polyamides and Related Polymers ----- 4
Table. 1-3. Types of Polyblends ----- 10
Table. 3-1. Inherent Viscosity and Film Quality of Blends ----- 23
Table. 3-2. Solubility of PHA and PAA ----- 24
Table. 3-3. Thermal Properties of PHA/PAA Blends ----- 29
Table. 3-4. Initial Modulus, Tensile Strength and Elongation of Blend Films - 38
Table. 3-5. Limiting Oxygen Indexes (LOI) of Common Polymers ----- 47
Table. 3-6. LOI Values of PHA/PAA Blends ----- 48

LIST OF FIGURES

Fig. 1-1. Structures of PHA and PAA-----	11
Fig. 2-1. FT-IR spectrum of N-(m-carboxyphenyl)trimellitimide(KBr)-----	15
Fig. 2-2. 1H-NMR spectrum of N-(m-carboxyphenyl)trimellitimide(DMSO-d6)-----	16
Fig. 2-3. FT-IR spectrum of the PHA(KBr)-----	19
Fig. 2-4. 1H-NMR spectrum of the PHA(DMSO-d6)-----	20
Fig. 2-5. Film Preparation of PHA/PAA Blends-----	22
Fig. 3-1. FT-IR spectra of PHA and PBO-----	26
Fig. 3-2. DSC thermograms of PHA at a heating rate of 10°C/min (in N2)-----	27
Fig. 3-3. TGA thermograms of PHA and PBO at a heating rate of 10°C/min (in N2)-----	28
Fig. 3-4. Dsc thermograms of PHA/PAA Blends (in N2)-----	30
Fig. 3-5. DSC thermograms of PBO/PI Blends (in N2)-----	31
Fig. 3-6. TGA thermograms of PHA/PAA Blends at a heating rate 10°C/min (in N2) -----	33
Fig. 3-7. TGA thermograms of PBO/PI Blends at a heating rate 10°C/min (in N2) -----	34
Fig. 3-8. XRD patterns of PHA/PAA Blend Films-----	35
Fig. 3-9. Storage Modulus of PHA/PAA Blend Films at 1Hz-----	37
Fig. 3-10. Initial Modulus of Blend Films-----	39
Fig. 3-11. Tensile Strength of Blend Films-----	40
Fig. 3-12. Elongation of Blend Films-----	41
Fig. 3-13. SEM photographs of (a) PHA and (b) PAA (X30.0k)-----	43
Fig. 3-14. SEM photographs of (a)8:2, (b)6:4, (c)4:6 and (d)2:8 (X30.0k)-----	44
Fig. 3-15. SEM photographs of 8:2 Blend-----	45
Fig. 3-16. SEM photographs for Tensile Fractured Surface of 2:8 and 4:6 Blend Films.-----	45
Fig. 3-17. LOI (Limiting oxygen index) tester-----	50

ABSTRACT

Study on the Preparation and Characterization of PHA/PAA Blends

Duyoung Wee

Advisor : Prof. Choi, Jae-Kon, Ph. D.

Department of Advanced Parts and
Materials Engineering,

Graduate School of Chosun University

To enhance the compatibility of polyhydroxyamide (PHA) and poly(amic acid) (PAA) blends, we introduced imide ring into PHA using a direct polymerization method. Then, we prepared the resulting polymer blends and characterized them using FT-IR, ¹H-NMR and XRD methods. The thermal properties of the blends were also studied using DSC and TGA; the dynamic mechanical properties were investigated using DMA and UTM. In addition, we also employed an LOI method to study the flame retardancy of the blends. The SEM technique was used to understand the morphology of the blends. The solubility study revealed that the PHA and PAA were soluble in aprotic solvents such as DMAc, DMF, DMSO, and NMP; the inherent viscosities of the PHA and PAA at 35 °C in DMAc were in the range of 1.62–2.31 dL/g. It was also found that the PHA and PAA were converted to polybenzoxazole (PBO) and polyimide (PI) by a thermal cyclization reaction at 150–305 °C. In DSC thermograms, the PHA and PAA showed one endothermic peak at 305 °C and 150 °C, respectively. On the other hand, the blends showed two endothermic peaks in the temperature range of 150–305 °C. It was also observed that the char yields of the polymer blends were in the range of 32–49 %; the

char yield of 2:8 (PHA/PAA) blend was 10 % higher than that of pure PAA. The initial storage moduli of polymer blends measured by DMA were in the range of 9.13–9.71 MPa, and the modulus value increased with increasing PHA content. It was also observed that the initial storage modulus of PHA was 1.1 times higher than that of pure PAA. The initial modulus and tensile strength of polymer blends were in the ranges of 1.00–2.61 MPa, and 46.72–73.21 MPa, respectively; the elongation of the blends increased from 3.9% to 23.6% with increasing PAA content. The 2:8 blend showed higher initial modulus and tensile strength than the pure PAA. The SEM study revealed that the domain size of PHA was 0.03–0.05 μm , and the domains were well dispersed throughout the polymer, which indicated that the interfacial compatibility of the two polymers were improved. It was found that the LOI values of polymer blends were increased with increasing PHA content.

제 1 장 서 론

1. 1. High performance polymer

우리는 현재 고분자 시대에 살고 있다. 플라스틱, 섬유, 탄성체, 도료, 접착제, 고무, 단백질, 셀룰로오스 등은 현재 흔히 사용되는 일반용어로서, 이 모두는 고분자 화학이 갖는 무한한 분야의 한 부분이다. 이 외에도 합성 고분자들의 예로서는 폴리에스테르와 나일론과 같은 섬유; 방탄조끼용 고강도 폴리아미드 섬유; 우유병으로 사용되는 폴리에틸렌; 인공 심장에 이용되는 폴리우레탄; 자동차 타이어에 쓰이는 고무; 극지환경에서 유연한 성질을 갖도록 불소화된 phosphazene 탄성체 등이 있으며, 이들은 용도에 따라 일상생활용 또는 특수용도용으로 나뉜다.¹⁾

최근 우수한 물성, 양호한 가공성 및 저 비중에 따른 편리성 등의 다양한 장점을 가지는 고분자 재료들은 우리 생활 및 산업분야에서 광범위하게 사용되고 있으며, 그 종류와 용도는 점차 다양화되고 있다. 또한, 전자, 우주 항공, 정보산업 등과 같은 첨단 산업이 고도로 발전함에 따라 우수한 물성과 경량성을 겸비한 고성능 고분자 신소재 개발의 필요성이 급격히 증가하고 있다.

그 중에서도 엔지니어링 플라스틱은 우수한 기계적 성능과 내구성을 띠고 있다. 이들은 여러 용도에서 금속, 세라믹 및 유리 등과 경쟁한다. 엔지니어링 플라스틱의 경우 시장에는 중복된 부분이 상당부분 있지만, 이러한 플라스틱은 주로 운송 분야(자동차, 트럭, 비행기), 건설(주택, 배관, 하드웨어), 전기 및 전자 제품(사무용, 컴퓨터), 산업용기계류 및 소비재 등으로 쓰인다. 이것들 외에도 여러 종류의 공중합체 및 블렌드가 성능 개선을 위하여 특별히 제조되기도 한다. 엔지니어링 플라스틱은 가까운 장래에 연간 10%정도의 성장률을 보이고 있으며, 급속하게 성장하는 시장이 될 것이다. Table. 1-1에는 시중에 많이 사용되고 있는 엔지니어링 플라스틱의 구조와 그들의 열적특성인 T_g 와 T_m 을 나타내었다.²⁻⁸⁾

하지만 대부분의 고분자 재료는 일반적으로 유기물질로 구성되어 있어 가열하였을 때 낮은 온도에서도 열분해나 산화분해에 의해 분자사슬이 절단되기 때문에 물리적 성질이 변하게 되는 단점을 가지고 있다. 이러한 단점을 보완하기 위한 방법 중의 하나는 열적, 기계적, 물리적 성질 등이 일반 고분자보다 우수한 방향족 고리 또는 방향족 헤테로 고리 구조를 분자사슬에 도입한 고성능 내열성 고성능 고분자가 개발하는 것이다. 이들 내열성 고성능 고분자로는 polybenzimidazoles, polyoxadiazoles, polybenzo

-thiazoles, polybenzoxazoles, polyquinoxalines, polyimide 등이 있으며, 이러한 고분자는 최소의 수소원자를 포함하고 있어 열에너지를 흡수할 수 있으므로 높은 열 또는 산화 안전성을 가지고 있다. 최근에는 이러한 방향족 반복단위를 가지는 고분자들이 개발되었는데, 이러한 배경에는 극한의 온도 조건에서도 고성능이 요구되는 우주항공 산업의 필요성이 자리하고 있다. 고분자들이 열적으로 안정하거나 고내열성을 가지기 위하여서는 400 °C 이하에서 분해되어서는 안 되며, 분해온도 부근에서도 유용한 최종물성이 유지되어야만 한다. 이러한 많은 수의 헤테로 고리를 갖는 고분자는 폴리아미드의 중간체가 고리화를 일으켜 헤테로 고리계에 이르는 반응에 의하여 합성되어진다. 이러한 예들은 Table. 1-2 에 나타내었다. ^{1-8, 16)}

Table. 1-1. Structure and Thermal Stability of Engineering Plastics.

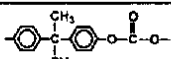

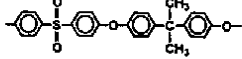
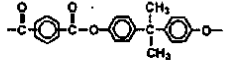
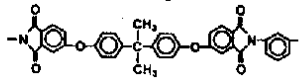
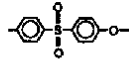
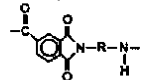
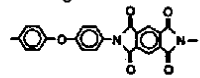
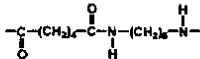
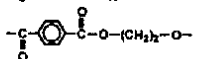
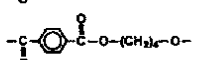

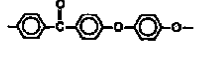
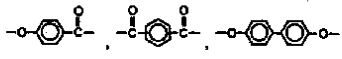
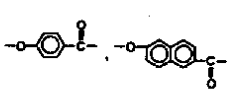
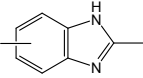
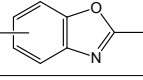
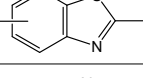
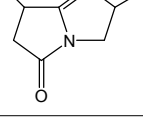
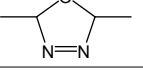
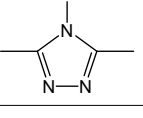
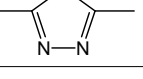
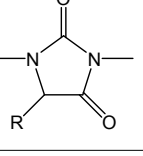
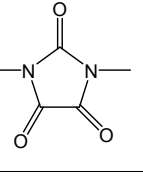
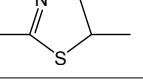
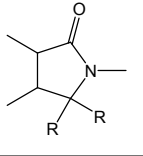
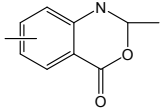
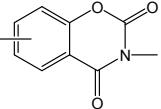
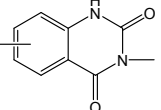
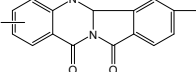
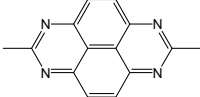
Materials	Structure	Tg (°C)	Tm (°C)
polycarbonate		150	
polyphenylene ether		(210)	
polysulfone		189	
polyarylate		190	
polyetherimide		217	
polyethersulfone		225	
polyamideimide		260	
polyimide			
polyamide		50	260
polyesters	 (PET)	70	260
	 (PBT)	20	224
polyphenylene sulfide		90	288
polyetherether ketone		143	334
LCP polyesters		400	
		260	

Table. 1-2. Heterocyclic Polymers Derived from Polyamides and Related Polymers

Ring System	Polymer Type	Functional Groups Required	Intermediate Stage
	Polybenzimidazole	Phenyl ester + diamine	Polyimine
	Polybenzoxazole	Phenyl ester + <i>o</i> -aminophenol	Polyamide
	Polybenzothiazole	Phenyl ester + <i>o</i> -aminothiophenol	Polyamide
	Polyimidazopyrrolone	Phenyl ester + diamine	polyamide
	Poly(1,3,4-oxadiazole)	Hydrazide	Polyhydrazide
	Poly(1,2,4-triazole)	Hydrazide + amine	Polyhydrazide
	Poly(1,3,4-thiadiazole)	Thiohydrazide	Polythiohydrazide
	Polyhydantoin	Isocyanate + α -amino acid	Polyurea
	Poly(parabanic acid)	Isocyanate + HCN	Polyurea
	Polythiazoline	Thiourea + alcohol	Polythiourea
	Polyimidide	Lactone + amine	Polyamide

	Polybenzoxazinone	Acid chloride + <i>o</i> -aminobenzoic-acid	Polyamide
	Polybenzoxazinedione	Amine + <i>o</i> -hydroxy benzoate ester	Polyamide
	Polyquinazolidinedione	Isocyanate + <i>o</i> -amino benzoic acid	Polyurea
	Polyisoindoloquinazolidinedione	Anhydride + <i>o</i> -aminobenzamide	Polyamide
	Polytetraazopyrene	Tetraamine + diphenyl ester	Polyamide

1. 2. Precursors of Heterocyclic Polymer

최근에 상업화된 고성능 슈퍼 섬유 중에서 가장 대표적인 것은 폴리벤즈옥사졸 (polybenzoxazol, PBO 또는 PBZO) 섬유이다. PBO 는 열안정성, 화염저항성이 특히 뛰어나고 열분해 속도가 낮고, 연소 시 연기 발생이 적은 우수한 내열성 소재일 뿐 아니라 기계적 성질도 뛰어나며 내화특성이 우수하기 때문에 항공기용이나 군사분야에서 중요한 소재로 사용되고 있다. 특히 PBO 는 ASTM E-1354 시험으로 미연방항공국(FAA) 에서 정한 화재 발생 시의 방염성 목표인 50kW/m^2 의 열흐름에서도 불이 붙지 않는 유일한 유기물로 인정되고 있다.⁸⁾

이렇게 뛰어난 특성을 가진 PBO는 주사슬의 강직성으로 인하여 용매특성이 좋지 않아 가공이 힘들다. 하지만 이것의 전구체인 방향족 polyhydroxyamide (PHA) 는 벤젠고리에 두 개의 hydroxy 기를 갖는 방향족 diamide 와 방향족 acid dichloride 를 반응시켜 얻을 수 있는 방향족 폴리 아미드계 고분자로서, 극성 유기용제에 잘 용해되어 성형성이 우수하고, 내열성과 기계적 성질이 우수하기 때문에 섬유와 필름 등으로 사용될 수 있다. 또한 약 350°C 의 온도에서 친 핵 고리화 반응이 일어나면서 polybenzoxazole (PBO) 로 구조가 전환되는 특성이 있으므로 궁극적으로는 PBO 과 동일한 내열성을 갖게 된다. 게다가 구조 변화과정이 흡열반응이며, 물 분자와 같은 소화 물질을 방출하기 때문에 내열성과 함께 방염효과도 얻을 수 있다. 따라서 PHA 는 그 자체로서도 고성능 섬유재료로 매우 유망할 뿐 아니라, 고온에서 PBO 로 전환되는 성질을 이용한다면 강산을 사용하지 않고도 PBO 섬유를 제조할 수 있는 방법을 제공할 수 있을 것으로 기대된다.

방향족 PBO 는 일반적으로 세 가지 방법으로 제조하는데, 그 중 첫 번째는 bis-(o-aminophenol)s 와 방향족 diacid chlorides 의 저온 용액 중축합을 통해 높은 분자량을 가지는 poly(o-hydroxyamide)(PHA) 를 제조한 후 열에 의해 PBO 로 전환시키는 방법이고, 두 번째는 bis(o-aminophenol) 와 방향족 diacid diphenyl esters 의 고온 용융 중축합으로 PBO 를 제조하는 방법, 그리고 마지막 세 번째는 polyphosphoric acid 를 사용한 bis(o-aminophenol)s 와 방향족 diacid 의 직접 용액 중축합에 의해 방향족 PBO 를 제조하는 방법이다.^{8~13)}

1950년대 중반, 미국의 DuPont 사에서는 가공 중에는 precursor 상태로 성형이 용이하나, 최종적으로는 불용불융한 상태의 물질로 전환되는 고분자인 "convertible polymer" 의 개발을 시도하였으며, 이를 위해 개발된 대표적인 고분자가 polyimide

(PI) 이다. Polymer E 는 최초의 신규 PI로서 관심을 끌긴 했으나, PET 와 비교하여, 특출한 성질을 나타내지 못하였기 때문에, 보다 뛰어난 특성을 부여할 수 있는 강직한 구조의 PI 의 개발을 시도하였다. 1965년에 이르러 ODA 와 PMDA 로부터, 최초의 PI 필름인 Kapton 의 상업적 생산이 시작되었으며, 곧이어 성형품인 Vespel, 전선절연 피복용인 Pyre-ML 등이 계속적으로 개발되었다.^{2,7,5)}

방향족 폴리이미드(polyimide;PI) 는 이미드 고리의 화학적 안정성을 바탕으로 우수한 내열성과 내화학적, 기계적 물성 및 뛰어난 전기적 특성을 나타내어 현재 자동차, 우주 항공 분야 및 전기 전자 산업에 널리 이용되고 있다. 최근에는 디스플레이 분야에서 내열성이 우수한 플라스틱 소재를 사용하여 유리 기판을 대체하려는 연구가 활발히 진행되고 있다. 그러나 방향족 PI는 고리구조와 탄소-탄소의 결합 등으로 구성되어 있어 구조적으로 강성하기 때문에 Tg 가 높으며 가공이 어렵거나 불가능하다. 그래서 이러한 가공성을 개량하기 위하여 많은 연구가 진행되어 왔으며, 이중 PI 의 전구체인 PAA 를 제조하여 열에 의한 고리화 반응으로 인해 PI로 제조하는 방법 등이 많이 사용되고 있다. 또한, 방향족 PI는 중합형태에 따라 축합형 열경화성, 부가형 열경화성, 축합형 열가소성 등으로 분류된다. 축합형 열경화성 PI는 방향족 diamine 과 dianhydride 를 용액중합으로 poly(amic acid) 형태로 성형한 다음 화학적 또는 열적 이미드화된 고분자로 불용성과 난연성이 우수한 고분자이다. 그러나 가공성 측면에서는 많은 문제점을 가지고 있다 부가형 열경화성 PI는 bismaleimide 와 diamine 과 부가반응을 이용하여 제조하는 방법과 acetylene을 말단기로 갖고 있는 이미드의 prepolymer 를 제조한 후 가열 경화시킴으로써 성형되는 PI 이다.^{14,15)}

1. 3. Polymer Blends

두 가지 혹은 그 이상의 서로 다른 고분자 또는 공유결합으로 연결되지 않은 공중합체의³²⁻³⁴⁾ 물리적 혼합물을 고분자 블렌드(polymer blend) 또는 폴리블렌드(polyblend)라고 정의 한다. 일부 과학자들은 금속의 경우에 비유하여 고분자 알로이(polymer alloys)라고도 한다. 고분자 블렌드의 개념은 결코 새로운 내용이 아니며; 고무 산업에서는 수십 년 동안 사용해 오고 있다. 그러나 최근 엔지니어링 플라스틱, 특수고무 또는 특수 섬유 등에 대한 수요로 인하여 고분자 블렌드에 대한 관심이 다시 증가하고 있다. 이러한 관심에는 경제적인 측면도 상당히 작용한다. 특정한 용도를 충족시키는 새로운 고분자를 개발하는 데에는 많은 경비가 소요된다. 만일 두 가지 또는 그 이상의 고분자를 단순히 혼합하여 요구되어지는 물성을 충족시킬 수 있다면 이는 분명히 경제적인 면에서 이점을 갖게 될 것이다.

다양한 고분자 블렌드 제조기술이 고안되었으며; table. 1-3 에 이를 요약하였다. 우연히도 대부분의 고분자는 친화성이 없다. 완전한 상용성의 고분자 블렌드가 개발되고 있지만, 대부분의 고분자들은 섞으면 상분리를 나타낸다. 상용성 고분자들과 비상용성 고분자들은 외양상에서도 뚜렷한 차이를 나타낸다. 상용성 고분자는 투명하고 비상용성 고분자는 불투명하며, 상용성 고분자들은 각 고분자의 유리전이온도의 사이에 위치하는 하나의 Tg 를 나타내나, 비상용성 고분자는 각성분에 고유한 별도의 Tg 들이 관찰된다. 상용성이 결코 상업적인 유용성에 필수조건은 아니다.

균일한 고분자 블렌드는 물성과 가공특성을 예측하는 측면에서 보다 더 간편하다. 예를 들어, 첨가제를 첨가하면 한 상으로부터 다른 상으로의 이동에는 문제가 없다. 물리적 혹은 기계적 물성은, 어느 정도에 이르기까지, 각각의 조성물의 정량적인 물성 평균치를 반영한다. 이성분의 균일 고분자 블렌드는 특정물성(P) 에 대하여 다음과 같은 준 실험식으로 정량화할 수 있다.^{1,17)}

$$P = P_1\phi_1 + P_2\phi_2 + I\phi_1\phi_2$$

여기에서 ϕ 는 혼합물 중 부피분율이고 I는 상호작용 항으로써 음의 값, 0 또는 양의 값을 가진다. 만일 물성들이 산술적인 합산 관계면 $I = 0$ 이 된다. 만일 I 가 양의 값을 보이면 파악하고자 하는 물성이 중량 평균치보다 우수하고 블렌드는 상승적인 물성을 보인다. 만일 I 가 음의 값을 보이면 물성이 중량 평균치보다 낮은 것을 의미한다.

다. 어떤 요인이 상승적인 물성 변화효과 또는 비상승적 물성 변화효과를 일으키는가? 전자는 고분자 조성물 사이의 쌍극자-쌍극자 인력으로부터 자주 일어날 수도 있다. 후자는 예를 들어 결정성의 방해 혹은 감소와 같은 분자간의 상호작용이 붕괴됨으로써 일어날 수도 있다. 또 다른 관계로 상용성 고분자 블렌드의 유리전이온도에 적절하게 잘 적용되는 관계식은 혼합물의 단순법칙(simple rule of mixtures) 이다.

$$T_g = w_1T_{g1}+w_2T_{g2}$$

여기에서는 w 는 무게분율이고 T_g 는 켈빈(kelvins) 온도이다.^{17~18)}

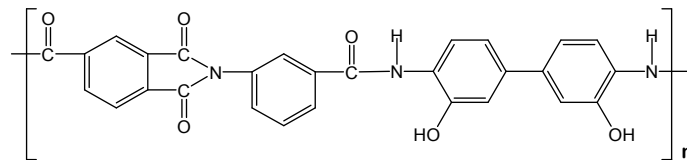
모폴로지는 고분자 블렌드의 물성에 획기적으로 영향을 미친다. Chang 등은³¹⁾ PAA 와 3,3 '-dihydroxybenzidine 과 isophthaloyl chloride 에 의해 합성된 PHA 와 PAA 블렌드를 제조하여 특성을 조사하였는데 열적성질 및 기계적 성질이 향상되었고, SEM 사진에서 두 상간 사이에 계면 접착력을 확인한 결과 어떠한 상 분리나 open space 도 발견되지 않고 우수한 계면 접착력을 보였다는 것을 보고하였다. 또한 Wang 등은³⁵⁾ thermo plastic polyurethane(TPU) 와 ethylene-pro-pylene-diene elastomer (EPDM) 을 용융 블렌딩한 후 특성을 조사하였는데, 블렌드의 모폴로지를 관찰한 결과 EPDM 8 wt% 까지 TPU matrix 내에 EPDM 의 domain 들이 균일하게 잘 분산되어 있고 기계적 성질이 EPDM 함량과 함께 증가해 가장 높은 값을 보였으나, EPDM 10 wt% 이상에서는 EPDM 의 함량 증가와 함께 EPDM domain 들의 크기가 증가하였고 50 wt% 에서는 EPDM 의 domain 들의 뭉치치는 현상과 함께 상분리 현상을 보여 기계적 성질 역시 감소하였다고 보고 하였다.

Table. 1-3. Types of Polyblends

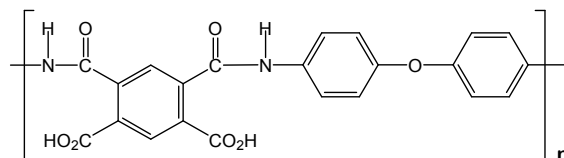
형태	내용
Mechanical blends	고분자는 무정형에서는 T_g , 결정형에서는 T_m 이상의 온도에서 혼합한다.
Mechanochemical blends	고분자는 분해를 일으킬 정도의 높은 전단속도에서 혼합한다. 결과적으로 생성되는 자유라디칼이 결합하여 블록 및 그래프트 요소를 포함하는 복합체를 형성한다.
Solution-cast blends	고분자는 일반 용매에 용해하며, 용매는 제거된다.
Latex blends	물(라텍스) 내에서의 고분자들의 미세분산이 혼합하고, 이들은 응집한다.
Chemical blends	
Interpenetrating polymer networks (IPN)	가교된 고분자는 다른 단량체로 팽윤되고, 단량체는 중합 및 가교되어진다.
Semi-interpenetrating polymer networks (Semi-IPN)	다관능기의 단량체는 열가소성 고분자와 혼합되어진 후 단량체는 망상고분자로 중합되어진다.
Simultaneous interpenetrating polymer networks (SIN)	다른 단량체들은 혼합된 후, 단일중합 및 가교를 동시에 일으키나, 상호 작용성 기구에 의한 것은 아니다.
Interpenetrating elastomeric networks (IEN)	라텍스 폴리 블렌드는 응집 후 가교되어진다.

1. 4. 본 연구의 목적

열적 특성과 기계적 특성이 우수한 PBO 와 PI 는 다양한 분야에 쓰인다. 하지만 이들의 강직한 구조적 특징 때문에 용매 특성이 좋지 않아 이들의 전구체인 PHA 와 PAA 를 합성하여 가공한다. PBO 의 전구체인 PHA 는 그 자체만으로도 우수한 열안정성과 기계적 물성이 뛰어나며, 특정한 온도에서 큰 흡열을 보이며 물과 같은 소화 물질을 방출하기 때문에 내열성과 함께 방염효과도 함께 얻을 수 있다. 그러나 대부분 제한된 극성용매에만 용해되기 때문에 많은 연구원들이 PHA 본래의 물성을 유지하면서 용매특성을 향상시키기 위해 구조 내에 ether 및 sulfone 과 같은 유연한 그룹을 갖는 PHA 를 합성하여 가공성과 용매특성을 향상시키는 연구를 하였다.²⁰⁻²⁷⁾ PAA 또한 용매특성이 좋으며 가공이 용이하지만 일반적으로 PHA 보다 구조상 열적성질, 기계적 특성 및 난연성이 낮아 많은 연구자들이 우수한 특성을 갖는 새로운 고분자들을 합성하고자 시도하고 있다. 그러나 본 연구에서는 구조상 유사한 PAA 와 PHA 를 블렌드하여 그들의 특성들을 조사해보는 것도 흥미있는 일이라 생각되어, PAA 보다 물성이 좋은 PHA를 합성한 다음 두 중합체들을 용액 블렌딩 하였다. 특히 PHA 는 imide 고리를 갖는 새로운 중합체를 합성하여 두 중합체 상호간의 상용성 증진을 꾀하였으며, 제조된 블렌드들의 일반적인 성질과 열적, 기계적, 난연특성 및 물폴로지를 조사하였다.



Polyhydroxyamide(PHA)



Poly(amic acid)(PAA)

Fig. 1-1. Structures of PHA and PAA

제 2 장 실험

2. 1. 시약 및 기기

2. 1. 1. 시약

Benzene-1,2,4-tricarboxylic acid 1,2-anhydride(trimellitic anhydride) 와 3-aminobenzoic acid 는 각각 Aldrich 사와 TCI 사의 제품으로 승화 정제하여 사용하였고, 3,3'-dihydroxybenzidine 은 TCI 사 제품으로 정제 없이 그대로 사용하였다. CaCl_2 는 Junsei 사의 제품을 48시간동안 vacuum 건조시켜서 사용하였다. Toluene 은 sodium을 넣고 2시간 동안 교반시킨 후 증류하여 사용하였고, N-methyl-2-pyrrolidone(NMP), N,N'-dimethylacetamide(DMAc) 는 건조된 MgSO_4 를 넣고 24 시간 동안 교반시킨 후 감압증류하여 사용하였으며, thionyl chloride는 triphenyl phosphite 와 2 시간 동안 환류 시킨 후 증류하여 사용하였으며, 그리고 triethylamine 은 CaH_2 를 넣고 12 시간 동안 환류 시킨 후 증류하여 사용하였다.

2. 1. 2. 기기

본 연구의 실험과 특성조사를 위해 사용된 기기는 다음과 같다.

FT-IR spectrometer : Shimadzu 8601PC

$^1\text{H-NMR}$ spectrometer : JEOL JNM-LA300

DSC(Differential Scanning Calorimeter) : TA Co. DSC 2010

TGA(Thermogravimetric Analyzer) : TA Co. TGA 2050

X-ray Diffractometer : PANalytical Co.(X' Pert Pro)

DMA(Dynamic Mechanical Analyzer) : TA Q 800 V20.6 Build 24

UTM(Universal Testing Machine) : Shimadzu AGS-500D

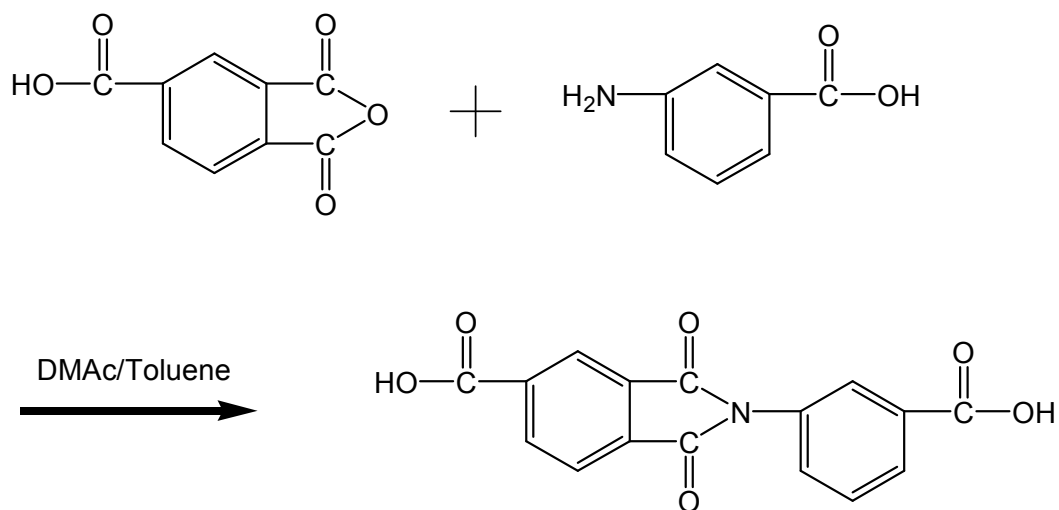
SEM(Scanning Electron Microscope) : Hitach S-4700

LOI tester(Limiting Oxygen Index) : Atlas

2. 2. 단위체의 합성

본 연구에서 사용된 imide 고리를 포함하는 단량체인 N-(m-carboxyphenyl) trimellitimide 는 S. H. Hsiao 와 C. P. Yang²⁸⁾의 방법을 그대로 사용하여 합성하였다. 합성경로는 Scheme 1 과 같다.

Scheme 1.



2. 2. 1. N-(m-carboxyphenyl)trimellitimide의 합성

N-(m-carboxyphenyl)trimellitimide 의 합성방법은 다음과 같다.

DMAc 20 ml 에 3-amino benzoic acid 2.7g (20mmol) 과 Benzene-1,2,4-tricarboxylic acid 1,2-anhydride(trimellitic anhydride) 4.8g (25mmol) 를 용해시킨다. 이 반응물을 60 °C 에서 1 시간동안 교반시킨 다음, toluene 10 ml 를 넣어주고, 150 °C 에서 5 시간동안 환류시킨다. 140 °C 에서 dean-stark trap 을 이용하여 toluene 과 H₂O 를 제거한다. 이 반응물의 열을 식힌 다음, 냉동고에서 하룻 동안 놔둔다. 석출된 반응물을 메탄올과 증류수로 수회 세척하고, 이렇게 얻어진 생성물을 DMAc 로 재결정을 하고, 80 °C 진공건조기에서 12 시간 건조시킨다. 합성한 화합물의 확인은 FT-IR 과 ¹H-NMR spectrum 으로 확인하였으며, 이들을 각각 Figure. 2-1 과 Figure. 2-2 에 나타내었다. 얻어진 화합물은 옅은 상아색을 띄며, 5.8 g 으로 96% 이상의 수득률을 얻었고, 녹는점은 360 °C 이다.

FT-IR spectrum (KBr) :

725 cm⁻¹(imide ring)
1380 cm⁻¹(C-N, stretching)
1692 cm⁻¹(carboxylic acid C=O)
1730~1780 cm⁻¹(imide C=O)
2450~3150 cm⁻¹(OH, stretching)

¹H-NMR spectrum (DMSO):

δ 13.45 ppm (s, H_h, 2H)
δ 8.42-8.39 ppm(d, H_b, 1H)
δ 8.30 ppm (s, H_a, 1H)
δ 8.09-8.05 ppm(t, H_{d,g}, 2H)
δ 8.01-7.98 ppm(d, H_c, 1H)
δ 7.73-7.63 ppm(m, H_{e,f}, 2H)

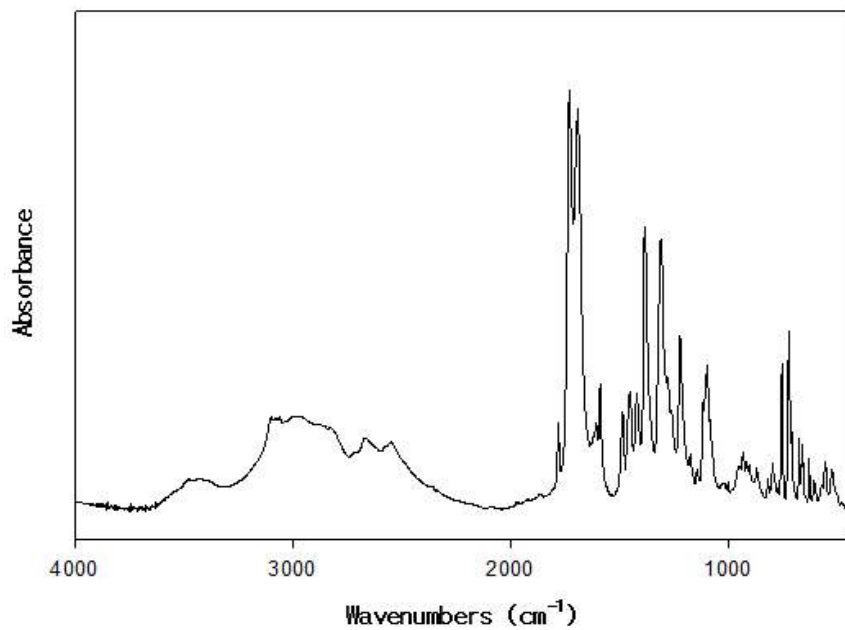


Fig. 2-1. FT-IR spectrum of N-(m-carboxyphenyl)trimellitimide(KBr)

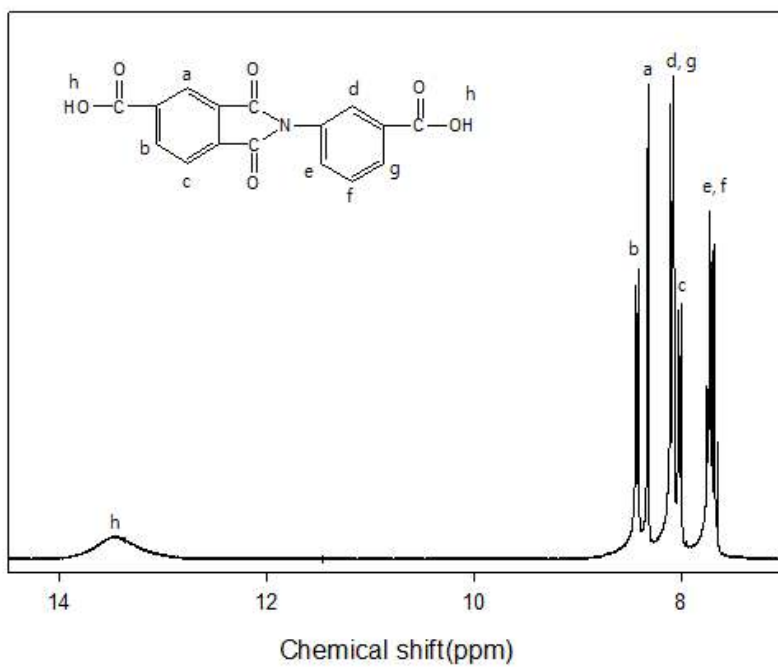


Fig. 2-2. ¹H-NMR spectrum of N-(m-carboxyphenyl)trimellitimide(DMSO-d₆).

2. 3. 중합체의 합성

Poly(amic acid)(PAA)(I.V.= 2.13 dL/g, 10 wt% in DMAc Solution) 는 본 연구실에서 합성하여 사용하였고, scheme 2 에 나타내었다. PHA 의 합성은 H. Behniafar 와 A. Banhashemi²⁹⁾ 의 방법으로 합성하였으며, PHA 의 합성 경로는 scheme 3 과 같으며, 합성방법은 다음과 같다.

100 ml 반응구에 정제된 thionyl chloride 0.4 ml(0.55mole) 과 N-methyl-2-pyrrolidone(NMP) 2.4 ml 를 ice-water에서 10 분 동안 교반한 다음, 실온에서 10 분 더 교반 시킨다. 그 다음 N-(m-carboxyphenyl)trimellitimide 0.31g (0.01mole) 을 NMP 3 ml 에 녹여서 반응구에 넣고 30 분 동안 교반해준다. 반응구에 정제된 triethylamine 1.212 ml(0.087mole) 을 넣어준 뒤 3,3 dihydroxybenzidine 0.22 g (0.01mole)과 CaCl₂ 0.111 g (0.01mole) 을 NMP 3 ml 에 녹인 용액을 스포이드를 사용하여 떨어뜨려 주고, 80 °C 에서 6 시간동안 교반 시킨다. 반응물을 메탄올에 부어 석출 시키고, 냉장실에 하룻 동안 넣어 둔다. 가라앉힌 반응물을 메탄올로 수회 세척 후, 얻어진 반응물을 60°C 진공건조기에서 12시간동안 건조시킨다. 합성한 화합물의 확인은 FT-IR 과 ¹H-NMR spectrum 으로 확인하였으며, 이들을 각각 Figure. 2-3 과 Figure. 2-4 에 나타내었다. 그리고 화합물은 진한 갈색을 띄며, 5.8 g 으로 96 % 의 수득률을 얻었다.

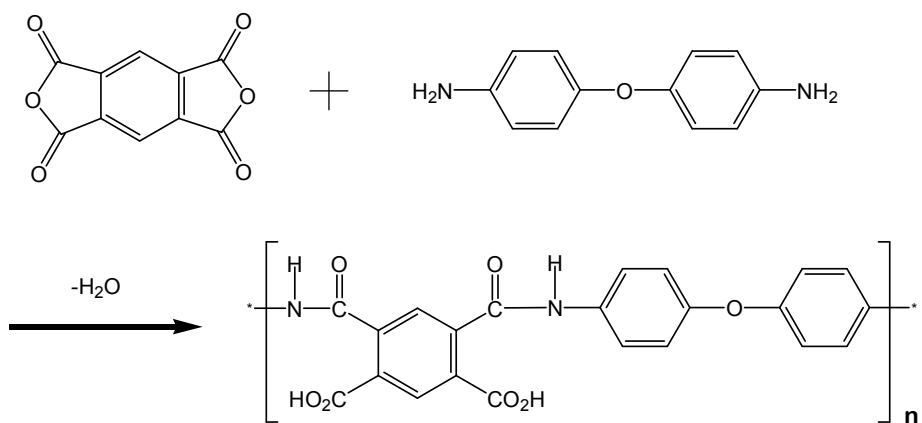
FT-IR spectrum (KBr) :

725 cm⁻¹(imide ring)
1380 cm⁻¹(C-N, stretching)
1692 cm⁻¹(carboxylic acid C=O)
1730~1780 cm⁻¹(imide C=O)
2450~3150 cm⁻¹(OH, Stretching)

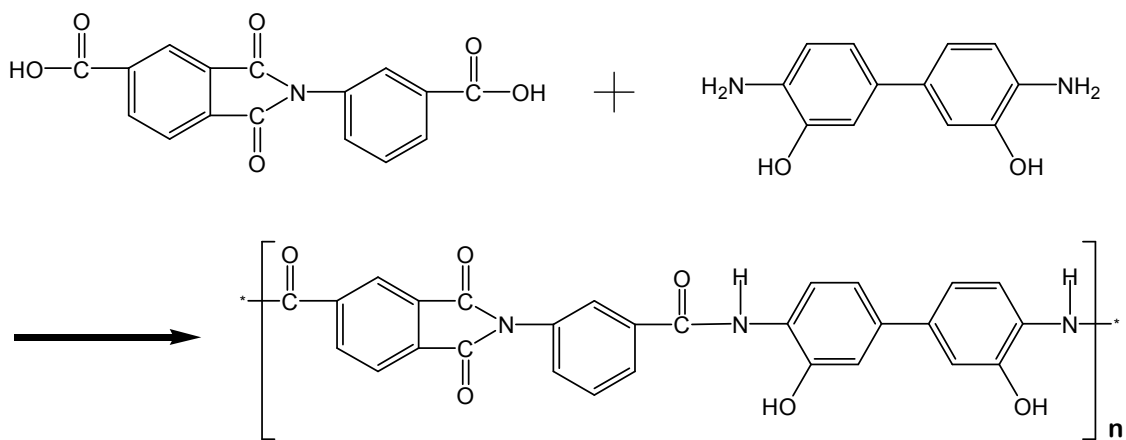
¹H-NMR spectrum (DMSO):

δ 10.08-9.64 ppm (t, H_{e,f}, 4H)
δ 8.57-8.47 ppm (t, H_a, 2H)
δ 8.16-8.12 ppm (t, H_b, 3H)
δ 7.77-7.73 ppm (t, H_c, 4H)
δ 7.17-7.14 ppm (t, H_d, 4H)

Scheme 2.



Scheme 3.



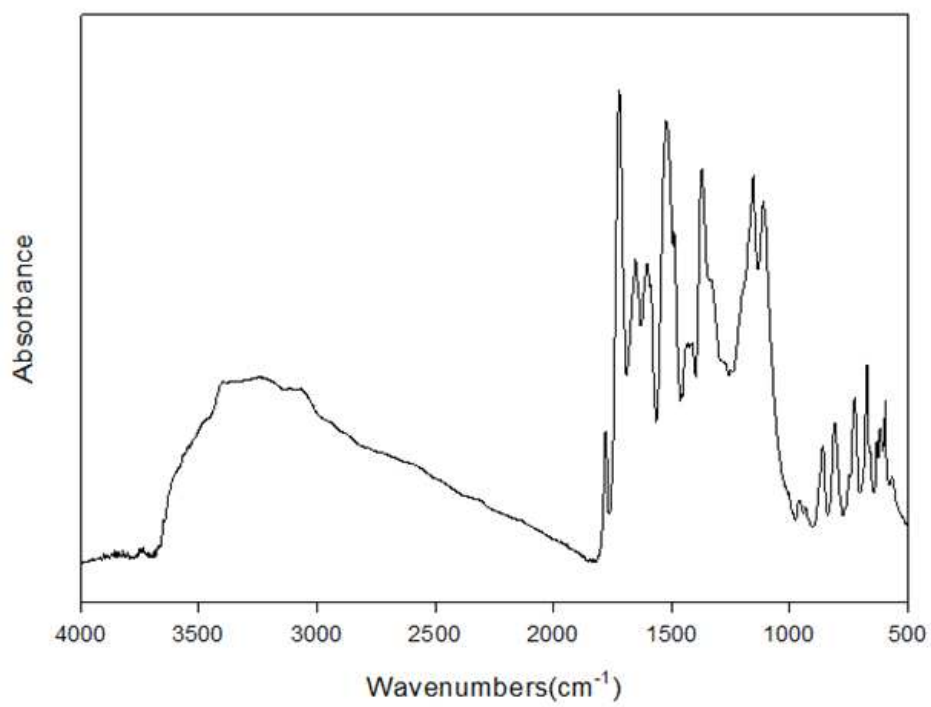


Fig. 2-3. FT-IR spectrum of the PHA(KBr)

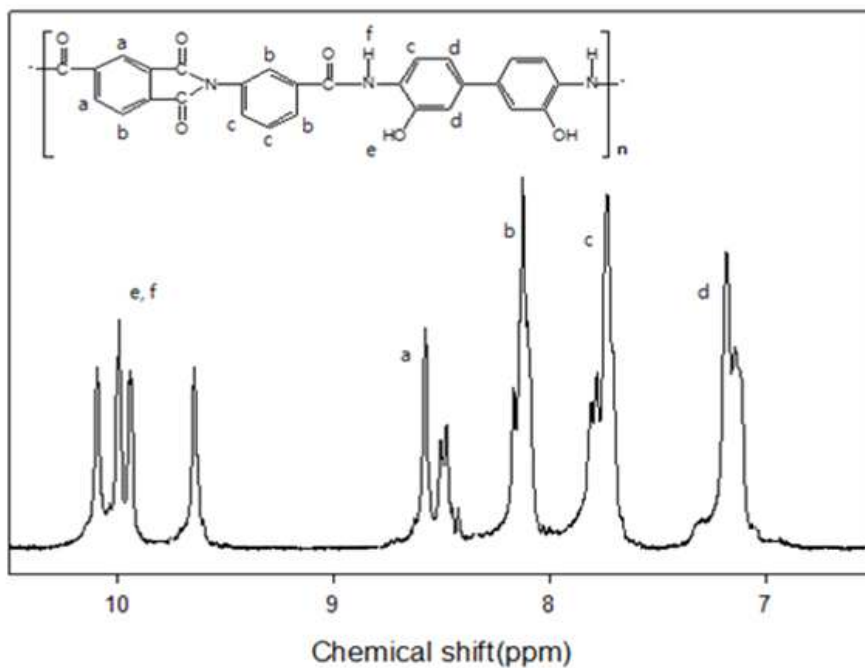


Fig. 2-4. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of the PHA(DMSO-d_6).

2. 4. 중합체 및 블렌드 제조 및 특성조사

각 PHA/PAA 블렌드의 특성을 조사하기 위하여 각 조성에 따라 필름을 제조하였다. PHA/PAA = 10/0, 8/2, 6/4, 4/6, 2/8, 0/10 wt% 의 조성으로 블렌드 하였으며, 그 중 PHA/PAA = 4/6 의 블렌드 방법은 다음과 같다.

PHA 0.08g 과 PAA 1.2g 을 반응기에 넣은 후 DMAc 5ml 를 부어 상온에서 교반시켰다. 그 후 aspirator로 거른 다음 유리판(6X6)에 도포시킨 후, 건조기에서 80 °C 로 5 시간 동안 용매를 증발시킨 후 갈색의 필름을 제조하여 얻었다.

중합체들에 대한 고유점도는 Ubbelohde 점도계를 사용하여 35 °C 의 항온조에서 측정하였으며, 이때 용액의 농도는 DMAc 용액으로 0.1 g/dL 로 하였다. PHA/PAA 블렌드의 열적 고리화 반응에 따른 중량감소 및 char 의 생성량을 조사하기 위해 TA사의 TGA(TGA 2050) 를 사용하였고 질소 및 공기 분위기하에서 승온 속도는 10 °C/min 으로 50~900 °C 까지 실험을 하였다. 각 PHA/PAA 블렌드의 열적 고리화 반응으로 인해 나타나는 열 곡선들을 관찰하기 위하여 TA 사의 DSC(DSC 2010) 를 이용하여 질소 분위기하에서 승온 속도는 10 °C/min 으로 하여 50~400 °C 까지 실험을 하였고, 이에 따른 열적 고리화 반응의 구조 확인은 FT-IR (Shimadzu 8601PC) 을 이용하여 확인하였다.

또한, PHA/PAA 블렌드 필름들의 x-선 회절곡선을 얻기 위해 PANalytical 사의 x-ray 회절분석기(X' Pert Pro) 를 이용하여 35 KV, 20 mA 로 Ni-filtered CuK radiation 을 이용하였으며 3~50° (2 θ) 까지 스캔 하였다.

각 PHA/PAA 블렌드 필름의 동적 기계적 물성을 조사하기 위해서 TA 사의 DMA 를 이용하여 승온속도 2 °C/min 으로 동역학적 인장 모듈로스(E') 를 측정하였으며, 기계적 성질들을 조사하기 위하여 UTM(Shimadzu) 을 이용하여 5 mm/min 으로 시편당 7 개씩 측정하여 초기 탄성율, 인장강도 그리고 신장율의 값을 구하였다. PHA/PAA 블렌드 필름의 모폴로지는 필름의 파단면을 관찰하기 위해서 액체질소 중에 넣어 충분히 열적 팽형이 일어나도록 방치한 후 파단하여 얻은 절단면의 표면을 gold sputtering 시킨 후 Hitachi S-4700 SEM를 이용하여 관찰하였다.

그리고 PHA/PAA 블렌드의 난연성을 측정하기 위해 한계산소지수(limiting oxygen index ; LOI) 를 측정하였는데, 산소한계지수 측정용 시편은 0.02 mm(T) × 52 mm(W) × 140 mm(L) 로 하였고 ASTM D 2863 에 준하여 3 회 반복 측정하여 평균값을 얻었다.

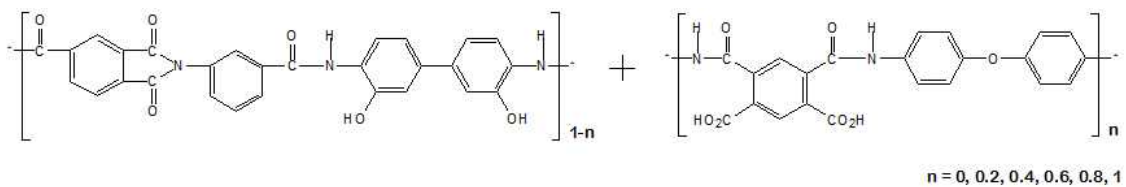


Fig. 2-5. Film Preparation of PHA/PAA Blends

제 3 장 결과 및 고찰

3. 1. 중합체 및 블렌드의 일반적 성질

본 연구에서 사용된 PHA 와 PHA 의 고유점도와 중합체 및 블렌드의 필름상태에 대하여 Table 3-1 에 나타내었다. PHA 의 고유점도는 1.26, PAA 의 고유점도는 2.31 의 값을 보였다. 모든 단독 필름과 블렌드 필름들은 투명하며, 그 중 PHA 가 들어간 필름들의 색깔은 갈색 빛을 띄었고, 단독 PAA 의 필름은 옅은 노란색을 띄었다. 그리고 단독 PHA 필름은 약간 깨지기 쉬운데 반면, PAA 의 비율이 높아질수록 유연해지는 것을 알 수 있었다.

Table 3-2 에는 PHA 와 PAA 의 용매특성을 조사하여 나타내었다. 본 연구에서 사용된 PHA 와 PAA 의 용매특성을 살펴보면, PHA 와 PAA 는 DMAc, NMP, DMF 그리고 DMSO 에 잘 녹았으며, 다른 용매에는 잘 녹지 않았다. 또한 열적 고리화 반응을 거쳐 PBO와 PI로 전환된 고분자는 H₂SO₄를 제외한 나머지 용매에는 전혀 녹지 않았다. 이것은 열적 고리화를 거친 PBO 와 PI 는 단단한 헤테로 고리를 형성하여 일반 용매에 녹지 않는다는 것을 나타내었다. Sohn 등은^{13,34)} 각각 resorcinol, naphthalene 등으로 이루어진 단독 중합체에서 PHA 가 PBO 로 전환된 이후에는 일부 강산을 비롯하여 어떠한 용매에도 용해되지 않았음을 보고 하였다.

Table. 3-1. Inherent Viscosity and Film Quality of Blends.

Blends	η_{inh}^a	Film quality ^b
PHA	1.26	Dark brown, Little brittle
8:2	-	Brown, Little brittle
6:4	-	Brown, Flexible
4:6	-	Brown, Flexible
2:8	-	Pale brown, Flexible
PAA	2.31	Pale yellow, Flexible

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

^b Film were cast from slow evaporation of the polymers in DMAc and further dried in vacuum at 80°C for about 4hr. All the films are transparent.

Table 3-2. Solubility of PHA and PAA.

Polymer code	Solvent								
	DMAc	NMP	DMF	DMSO	Pyridine	CHCl ₃	m-cresol	TFA	H ₂ SO ₄
PHA	○	○	○	○	△	×	×	×	○
PAA	○	○	○	○	△	×	×	△	○
PBO	×	×	×	×	×	×	×	×	△
PI	×	×	×	×	×	×	×	×	△

○ : soluble, △ : partially soluble, × : insoluble, DMAc : N,N-dimethylacetamide, NMP : N-methyl-2-pyrrolidone, DMF : N,N-dimethylformamide, DMSO : dimethylsulfoxide, THF : tetrahydrofuran, TFA: trifluoroacetic acid.

3. 2. 중합체 및 블렌드의 열적 성질

열분석(thermal-analysis)이란 물질의 물리적 변수를 온도의 함수로 나타내는 분석 방법이다. 즉 물질의 온도를 일정하게 변화시키에 따라 나타나는 열적 특성 변화를 분석하는 것이다. 이때 어떤 물리변수의 변화를 볼 것인가에 따라 여러 가지 방법들이 있다. 본 연구에서는 DSC 와 TGA 를 이용하여 열분석을 하였다.

일반적으로 PHA 와 PAA 는 열에 의한 고리화 반응으로 인해 각각 PBO 와 PI 로 전환 된다. 본 연구에서 합성된 중합 전구체 역시 열적 고리화 반응에 의해 PBO 와 PI 로 전환되었으며, 그 반응 경로는 Scheme. 4 와 같다.

Scheme. 4.

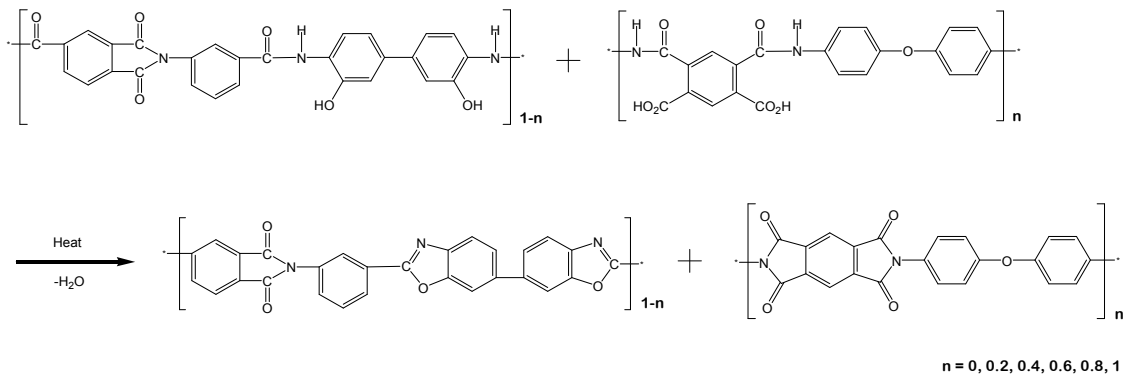


Figure. 3-1은 PHA 의 열적 고리화 반응 전과 후를 FT-IR 로 조사하였다. 고리화 반응 전인 PHA 에서는 특성 밴드인 -NH, -OH의 밴드가 3000~3600 cm^{-1} 에서, C=O 의 밴드가 1660 cm^{-1} 에서 보였고, 고리화 반응 후인 PBO 에서는 특성 밴드인 C=N 밴드 (1721 cm^{-1}) 를 확인함으로써 PHA 가 열적 고리화 반응 후 PBO 로 전환되었다는 것을 확인할 수 있었다.

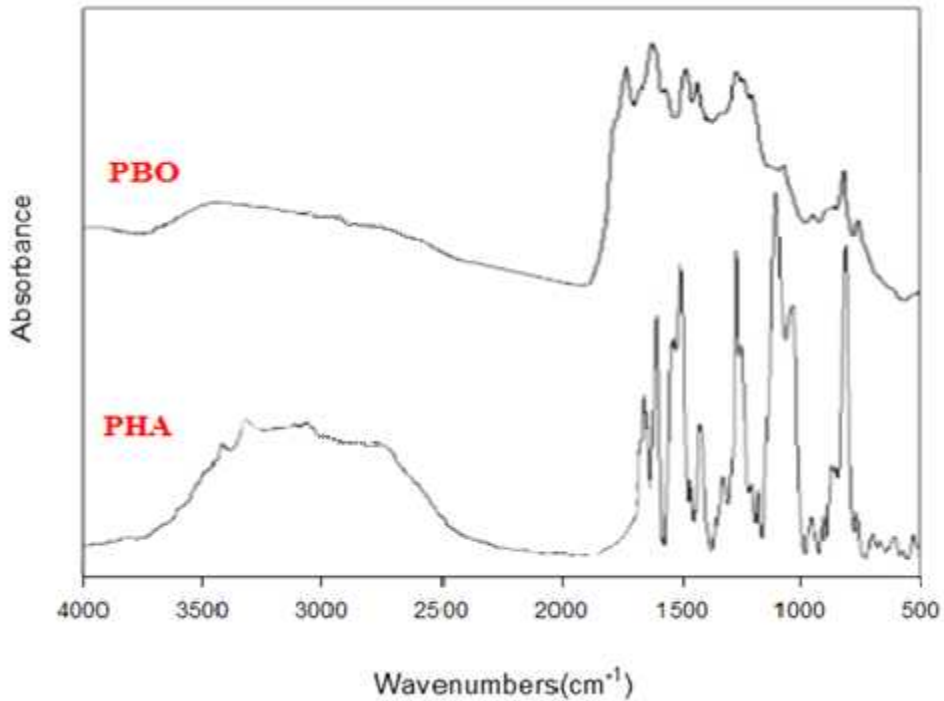


Fig. 3-1. FT-IR spectra of PHA and PBO

Figure. 3-2 에 PHA 의 1 차와 2 차 열 곡선을 나타내었는데, 1 차 열 곡선에서 210 ~350 °C 온도 범위에서 열적 고리화 현상에 의해 PBO 로 전환되는 큰 흡열 피크가 보였고, 2차 곡선에서는 이 흡열 피크가 완전히 사라짐을 확인할 수 있었다. 이로써 PHA 가 완전히 열적 고리화 반응으로 인해 PBO 로 전환되었다는 것을 확인할 수 있었다.

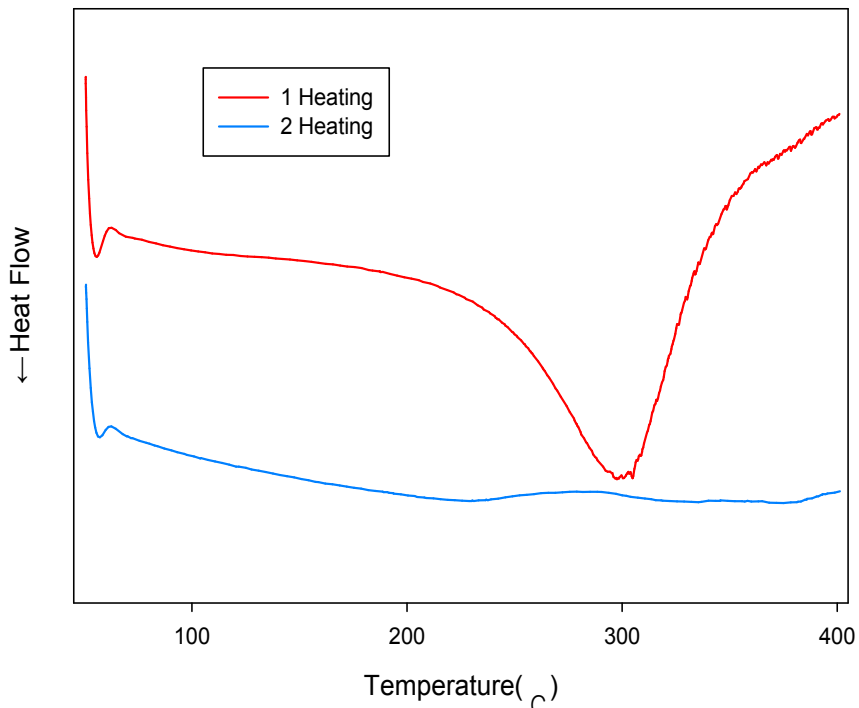


Fig. 3-2. DSC thermograms of PHA at a heating rate of 10°C/min(in N₂)

이러한 열적 고리화 반응의 증거를 TGA 에서도 확인할 수 있다. Figure. 3-3 은 PHA 와 PBO 의 TGA 열곡선을 나타내었다. PHA 의 열곡선에서 첫 번째 무게 감소 단계는 앞 의 DSC 열곡선에서 보듯이 열적 고리화 반응에 의하여 물과 함께 일부 유기용매가 감량되는 부분이고, 두 번째 무게 감소 단계는 PHA 의 주사슬이 열에 의해 분해되어 감량되는 부분이라 생각됩니다. 그리고, PHA 가 PBO 로 전환된 이후에는 열적 고리화 반응으로 인한 감량을 보이지 않았다.

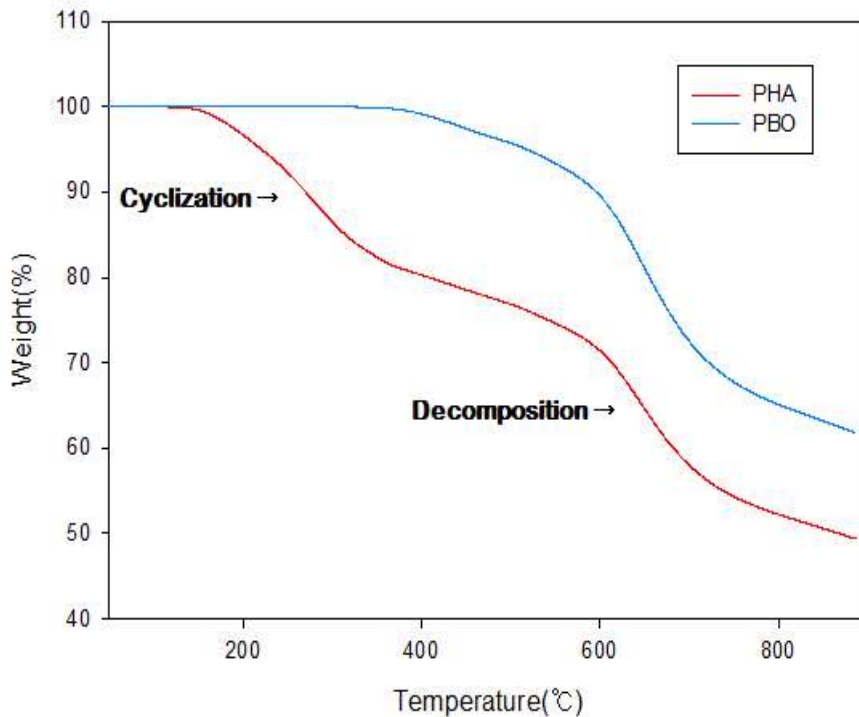


Fig. 3-3. TGA thermograms of PHA and PBO at a heating rate of 10°C/min(in N₂).

Table. 3-3, Figure. 3-3 와 3-4 에 중합체 및 블렌드의 DSC 열 곡선들과 그 결과를 나타내었다. 각각의 중합체 및 블렌드 필름들은 흡열피크를 보여 주었는데, 이 흡열 피크들은 용융피크가 아닌 열적 고리화 현상에 의해 나타나는 피크로서 고리화 반응이 일어난 후에는 완전히 사라짐을 알 수 있었다. Figure. 3-4 에서 보면, PHA 와 PAA 의 열적 고리화 반응으로 나타나는 흡열피크의 꼭지점인 T_p 는 PHA 가 305 °C, PAA 는 151 °C 였다. 이들의 블렌드는 150~302 °C 사이에서 두 개의 피크를 보였는데, 블렌드의 흡열 피크가 고분자 블렌드 시스템에서 섞임 성이 있을 경우 T_g 나 T_m 이 옮겨가는 양상을 보이는 것처럼³⁰⁾ 가운데로 옮겨지는 것은 PHA 와 PAA 가 구조적 유사성으로 인해 이러한 양상을 보이는 것이 아닌가 생각된다. 흡열피크 이후에는 온도가 안정화 되면서 어떤 온도 이상에서는 열곡선이 상승하면서 발열곡선을 보여주었는데, 이는 PHA 와 PAA 가 각각 PBO 와 PI 로 전환되고 나서 분해가 되는 것을 보여주었다. 중합체 및 블렌드의 열곡선에서 흡열피크의 엔탈피 값은 약 208~210 J/g 으로써 중합체 및 블렌드는 어떠한 경향성 없이 다양한 모습을 보여주었는데, 이러한 이유는 고리화 반응과 더불어 동시에 필름 제작에 사용된 DMAc 도 같이 흡열 반응에 동반되었기 때문으로 생각된다.

Table. 3-3. Thermal Properties of PHA/PAA Blends.

Polymer	PHA/PAA blends					PBO/PI blends						
	T_p^a (°C)	ΔH (J/g)	$T_{20\%}^b$ (°C)	T_d^{maxc} (°C)	Residue at 900°C (%)	Polymer	T_g^d (°C)	$T_{20\%}^b$ (°C)	T_d^{maxc} (°C)	Residue at 900°C (%)		
PHA	305	208	411	645	49	PBO	-	655	647	62		
8:2	157	288	76	90	350	628	46	8:2	-	631	621	58
6:4	156	288	118	55	460	602	45	6:4	-	612	604	56
4:6	153	297	167	29	504	602	44	4:6	-	607	599	52
2:8	150	302	184	10	548	602	42	2:8	-	609	604	52
PAA	151	210	232	605	32	PI	-	609	605	40		

^a Endothermic peak temperature of DSC thermograms. ^b 20% or 10% weight loss temperature in TGA thermograms. ^c Max weight loss temperature of DTG thermograms. ^d Temperature at the middle point of baseline shift on the second DSC heating trace.

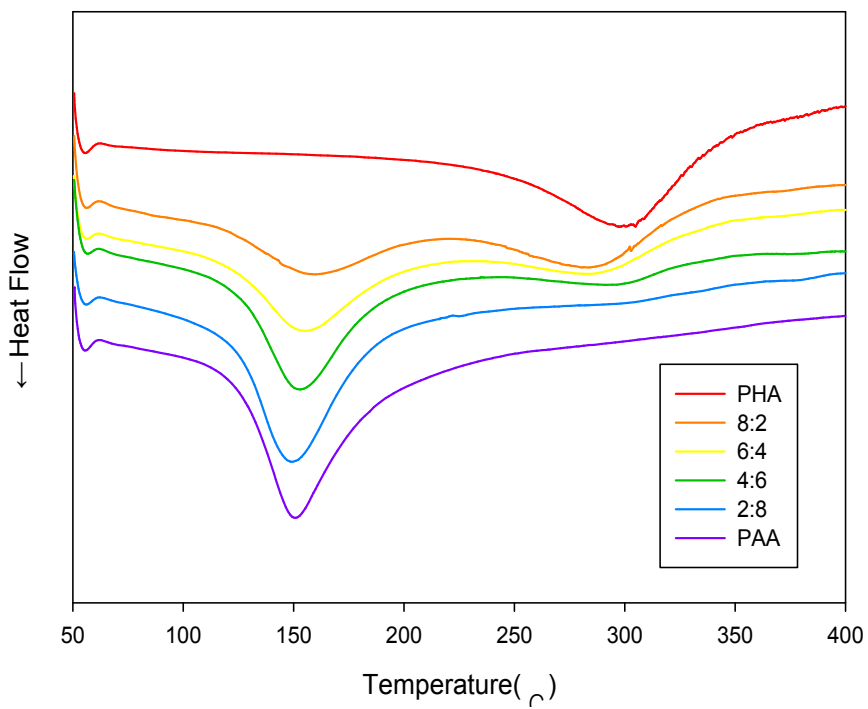


Fig. 3-4. DSC thermograms of PHA/PAA Blends(in N₂).

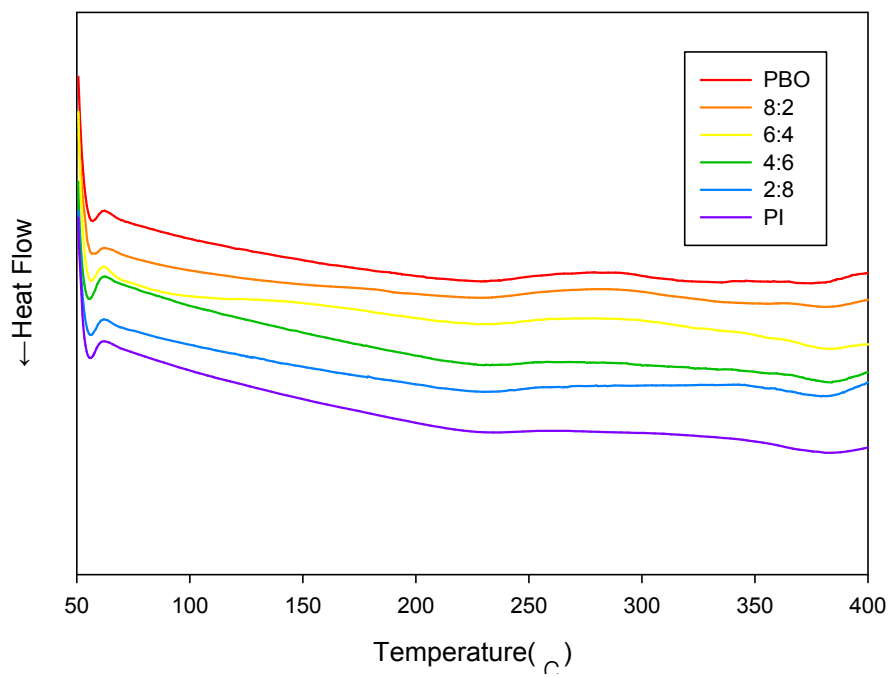


Fig. 3-5. DSC thermograms of PBO/PI Blends(in N₂).

중합체 및 블렌드의 TGA 열곡선과 그 결과는 각각 Figure. 3-6 와 table. 3-3 에 나타내었다. 중합체 및 블렌드의 TGA 그림에서는 두 단계의 명확한 분해 단계가 나타났다. 앞에서 설명했던 것처럼, 첫 번째 무게 감소 단계는 PHA 와 PAA 가 열적 고리화 반응으로 인해 H₂O 가 생성되어 감량되는 구간이며, 두 번째 무게 감소 단계는 PHA 와 PAA 의 주사슬이 열로 인해 분해되어 감량을 보이는 구간으로 생각된다. PHA 의 첫 번째 분해 단계는 약 200 °C 에서 시작되고, 두 번째 분해단계는 600 °C 이후에서 시작되어 900 °C 에서의 char yield 는 49 % 이다. 반면, PAA 의 첫 번째 분해단계는 PHA 의 첫 번째 분해온도보다 낮은 150 °C 에서 시작되며, 두 번째 분해는 약 600 °C 이전에서 시작된다. 그리고 900 °C 에서의 char yield 은 32 % 이다. 이것으로 PAA 는 PHA 보다 열적 성질이 낮다는 것을 보여주며, Jin-hae Chang 등도³¹⁾ char yield 에서 PHA 가 PAA 보다 훨씬 높은 값을 나타내었다.

Char 는 열 전이를 막는 방벽역할을 함으로서 고분자 재료들의 가연성을 크게 줄이는 역할을 한다. 따라서 고 난연성 고분자일수록 char yield 이 높다. 즉, char 때문에 재료의 내부에는 열이 침투하기 어렵게 되어 자체 절연층이 생성되는 것이다. 또 탈수반응으로 발생한 물은 가연성 기체의 농도를 희석시키는 효과를 가져 오며, 고리화 후 생성된 헤테로 고리를 갖는 강직형 고분자는 열적으로 매우 안정한 형태를 유지한다.¹⁶⁾ 중합체 블렌드들의 900 °C 에서 char yield 는 단독 PHA 보단 낮고, 단독 PAA 보단 높다는 것은 당연하지만, 여기서 눈에 띄는 것은 PHA/PAA = 2:8 블렌드이다. 900 °C 에서의 char yield 가 42 % 로 단독 PAA보다 10 % 나 증가된 것으로 나타났다. 그리고 중합체와 블렌드의 20 wt% 중량손실에서의 온도를 비교하면, 2:8 블렌드의 온도가 가장 높았다.

중합체 및 블렌드를 350 °C 에서 열처리하여 얻은 최종 PBO/PI 블렌드의 열곡선과 그 결과들을 Table. 3-3 과 Figure. 3-7 에 나타내었다. 중합체 및 블렌드의 TGA 그래프에서 char yield 는 열처리 전의 TGA 에서 보였던 경향성과 같았다. 중합체 및 블렌드의 20 wt% 중량손실온도를 비교하면, PBO 는 655 °C 으로 가장 높은 온도를 보여 헤테로 고리를 포함한 열방성 중합체로써 높은 열안정성을 보여주었다. 또한 900 °C 에서 보여준 char yield 는 62 % 로서 블렌드 중 가장 높은 수득율을 보여 주었다.

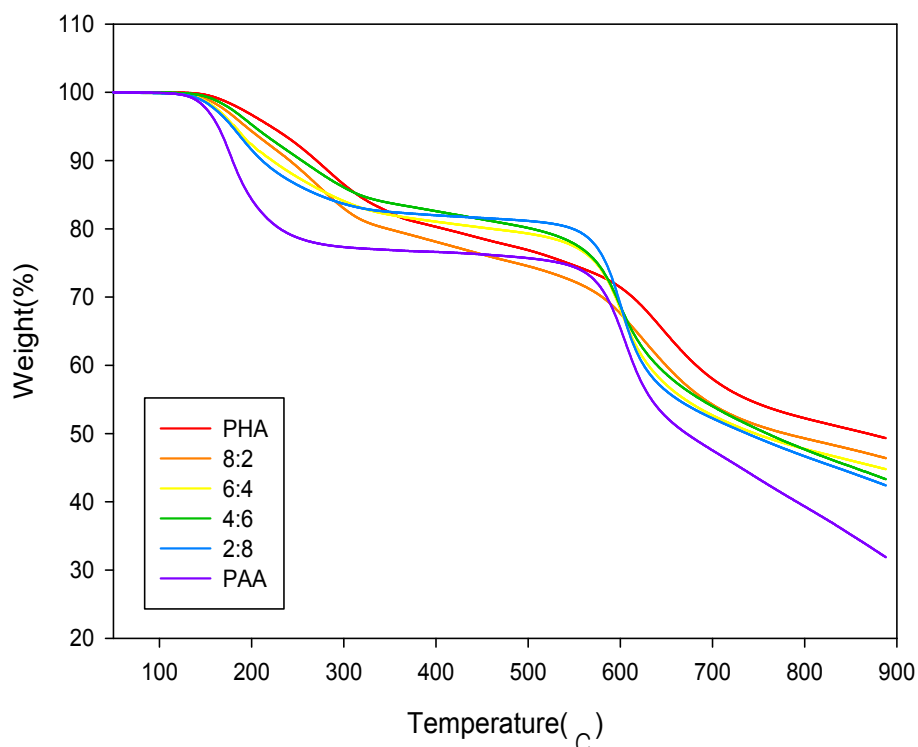


Fig. 3-6. TGA thermograms of PHA/PAA Blends at a heating rate of 10°C/min (in N₂).

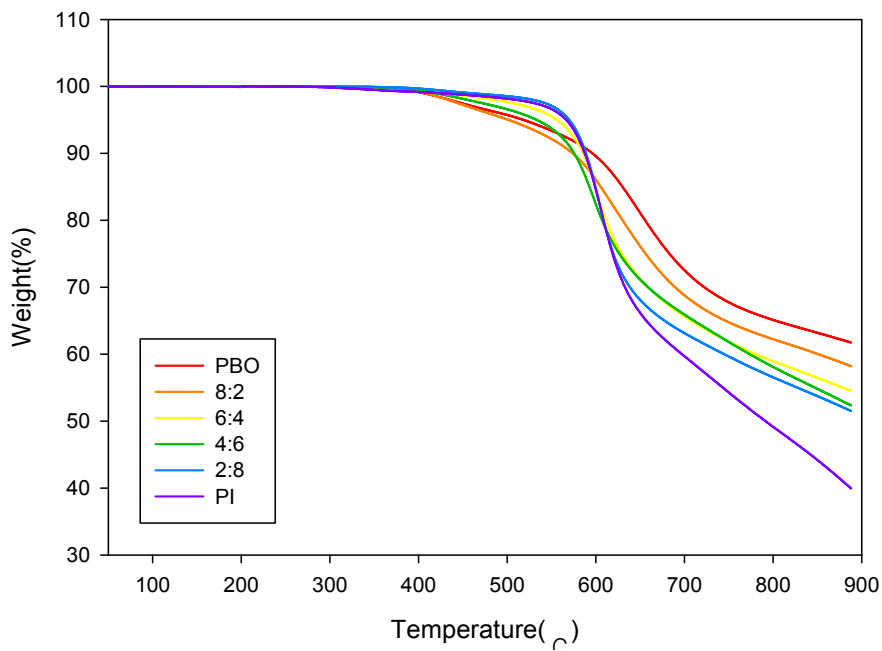


Fig. 3-7. TGA thermograms of PBO/PI Blends at a heating rate of 10°C/min(in N₂).

Figure. 3-7 에는 XRD 회절곡선을 나타내었다. 중합체 및 블렌드의 chain packing 을 살펴보기 위해 X-ray 를 측정 한 결과 이들은 특정한 회절 피크를 보이지 않았다. 이것은 두 중합체가 결정성이 낮아 amorphous 한 상태를 보이는 것으로 생각된다. Amorphous 한 상태를 보이는 중합체 및 블렌드는 필름을 제조하였을 때 좋은 필름 상태를 보였다.

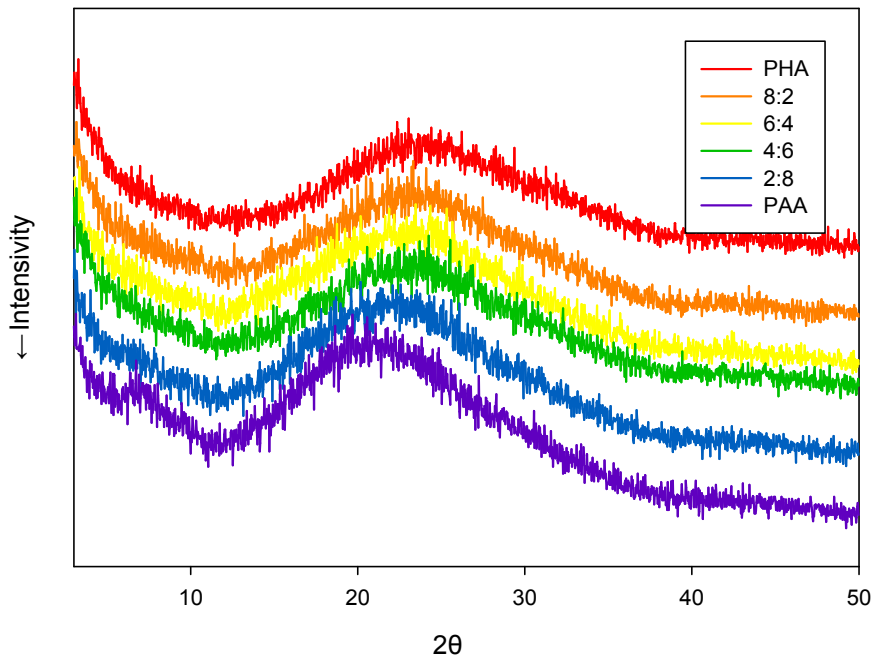


Fig. 3-8. XRD patterns of PHA/PAA Blend Films

3. 3. 중합체 및 블렌드의 동역학적 특성

각 필름들의 동적 기계적 물성을 조사하기 위해서 제조된 중합체 및 블렌드 필름들로 TA사의 DMA를 사용하여 가열속도 2°C/min로 동역학적 storage modulus (Log E')와 displacement(μm)을 측정하여 Figure. 3-9에 나타내었다. 중합체 및 블렌드의 블렌드의 initial storage modulus 값을 보면 PHA는 PAA보다 1.1배 높은 9.71 MPa이고, PAA는 9.13 MPa이었다. 그리고 8:2는 9.63, 6:4은 9.59, 4:6은 9.55, 그리고 2:8은 9.44 MPa로 PHA의 함량이 증가됨에 따라 initial storage modulus 값이 증가되었다.

PHA 필름의 initial storage modulus는 온도를 올림에 따라 열적 고리화 현상이 일어나기 전의 온도까지 계속 감소함을 보이다가 열적 고리화 현상이 시작하는 350 °C 이후에서부터 다시 상승함을 보인다. 단독 PAA 역시 initial storage modulus가 감소하다가 120 °C 이후에 열적 고리화로 인해 물이 빠져나오면서 storage modulus가 증가되는 것을 보여준다. 그리고 블렌드는 그들의 조성에 따라 경향성을 갖는 것을 볼 수 있었다.

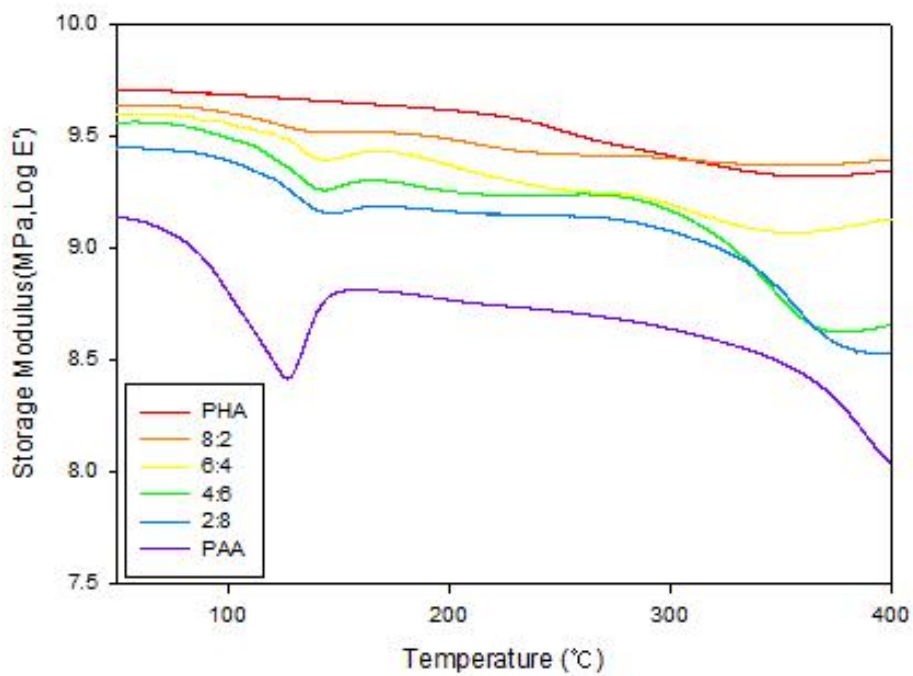


Fig. 3-9. Storage Modulus of PHA/PAA Blend Films at 1Hz

3. 4. 중합체 및 블렌드의 기계적 성질

중합체 및 블렌드 필름들의 기계적 성질들을 조사하기 위해서 UTM(Shimdzu) 을 이용하여 5 mm/min 으로 시편 당 7 개씩 측정하여 각각의 초기 탄성율 (intial modulus), 인장강도 (tensile modulus) 그리고 신장율 (elongation) 의 값을 Table 3-4 와 Figure. 3-10, 11, 12 에 나타내었다.

일반적으로 강직한 구조를 가지는 PHA 는 PAA 보다 인장강도, 초기 탄성율, 그리고 열적 성질이 높다고 알려져 있다. 그 예를 들면 Poly(amic acid)와 3,3 '-dihydroxy benzidine 과 isophthaloyl chloride 에 의해 합성된 PHA 의 기계적 성질을 비교해보면, 상온에서 PAA 는 약 84 MPa 의 인장강도를 가지나 PHA 의 경우 137 MPa 을 가지며, 초기 탄성율 역시 각각 2.96 GPa 과 5.94 GPa의 값을 가진 것으로 보아 PHA 의 기계적 성질이 Poly(amic acid) 보다 높다는 것을 알 수 있었다.³¹⁾

중합체 필름의 초기 탄성율, 인장강도 및 신장률을 비교해 보면, PAA 의 초기 탄성율은 1.00 MPa 그리고 인장강도는 46.62 MPa 였다. 하지만 PHA 는 PAA 보다 훨씬 높은 값을 보였는데, 초기 탄성율은 2.61 MPa, 그리고 인장강도는 73.21 MPa이었다. 그리고 그들의 블렌드는 PHA 의 함량이 증가할수록 초기 탄성율과 인장강도 수치가 증가하였다. 여기서 주목할 점은 2:8블렌드이다. 초기 탄성율에서는 PAA의 2.7 배인 2.70 MPa, 인장강도는 1.6 배 인 73.12 MPa 였다.

신장률은 PAA 가 23.6 % 로 PHA의 신장률 3.9 % 보다 훨씬 높았으며, 블렌드의 신장률은 PAA 의 함량이 증가할수록 높아지는 것을 확인하였다.

Table 3-4. Initial Modulus, Tensile Strength, and Elongation of Blend Films.

Blend Film	Initial Modulus	Tensile Strength	Elongation
	(MPa)	(MPa)	(%)
PHA	2.61	73.21	3.90
8:2	1.66	64.62	5.90
6:4	1.52	63.58	9.30
4:6	1.82	70.42	15.5
2:8	2.70	73.12	20.6
PAA	1.00	46.62	23.6

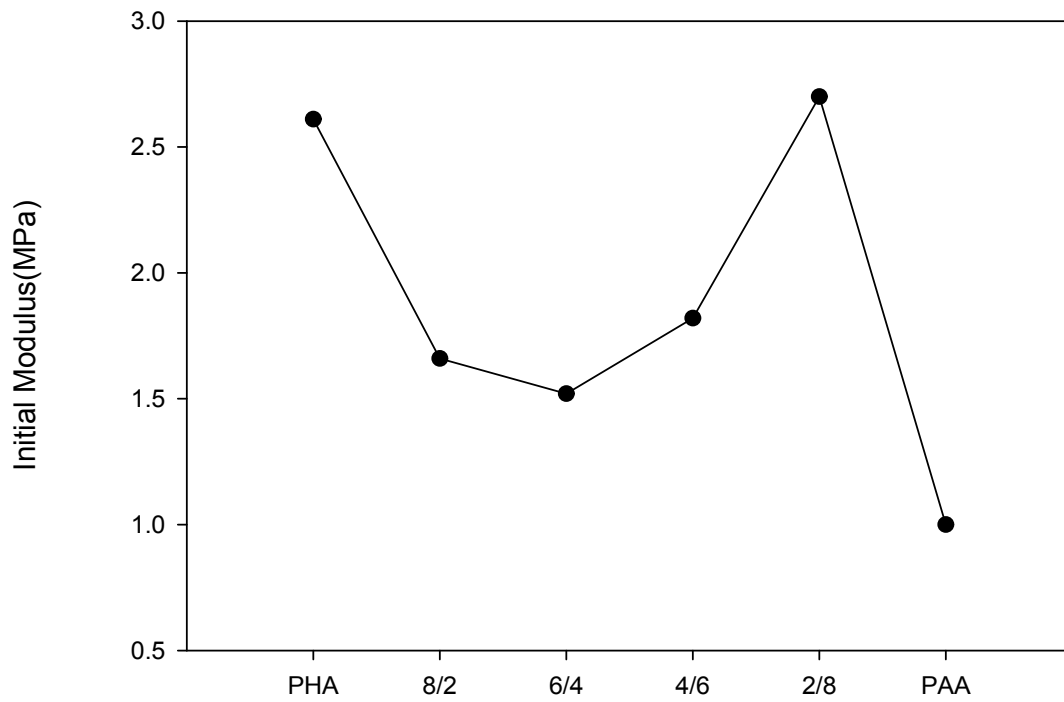


Fig. 3-10. Initial Modulus of Blend Films

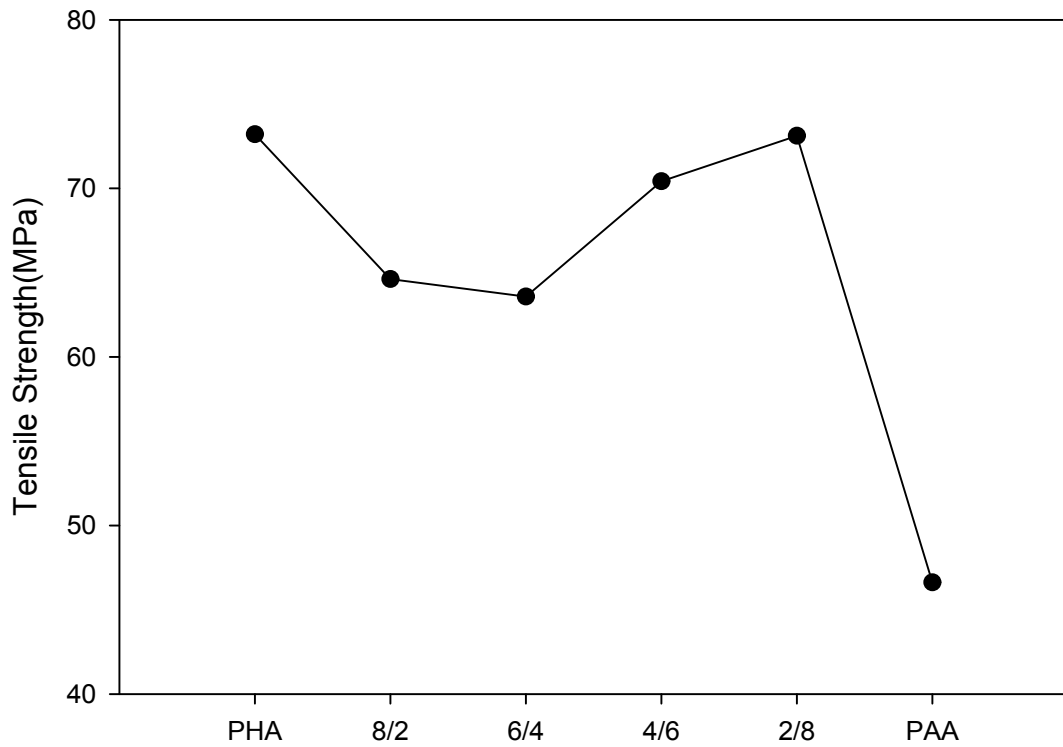


Fig. 3-11. Tensile Strength of Blend Films.

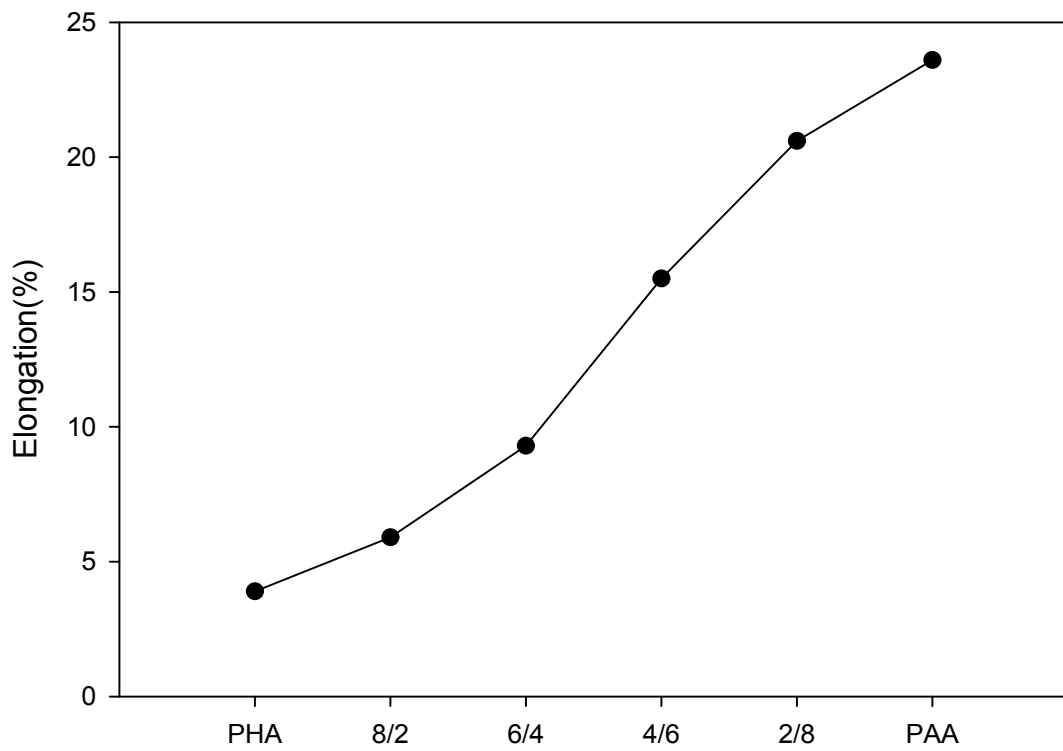


Fig. 3-12. Elongation of Blend Films.

3. 5. 중합체 및 블렌드의 모폴로지

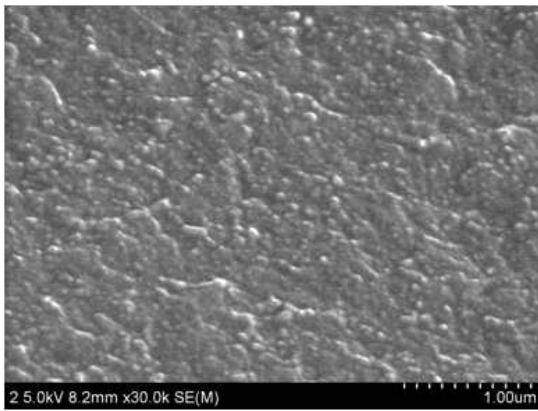
주사 전자 현미경 (scanning electron microscopy, SEM) 은 매우 미세한 전자 입사광이 양극선 튜브 내의 빛과 동시에 시료 표면을 가로지르면서 스캐닝하는 것으로 투과 전자 현미경 (transmission electron microscopy, TEM) 과 다르다. 산란된 전자는 양극선 튜브 내에서 전자선을 변조하는 신호를 만드는데, 이는 심도 있는 3 차원적인 상을 형성한다.¹⁾

중합체 및 블렌드의 파단면을 관찰하기 위해, 각 필름들을 액체질소에 충분히 담근 다음, 그 상태에서 그대로 쪼개어 파단면을 얻었다. Figure. 3-13 에서 (a), (b) 는 각각 PHA 와 PAA 필름의 SEM 사진 (X30.0K) 으로서 단독 PHA 필름의 파단면은 거칠고 울퉁불퉁한 면을 보여주고 있는 반면, 단독 PAA 필름의 파단면은 전반적으로 균일하고 매끈한 면을 보여주고 있는 것을 확인할 수 있었다.

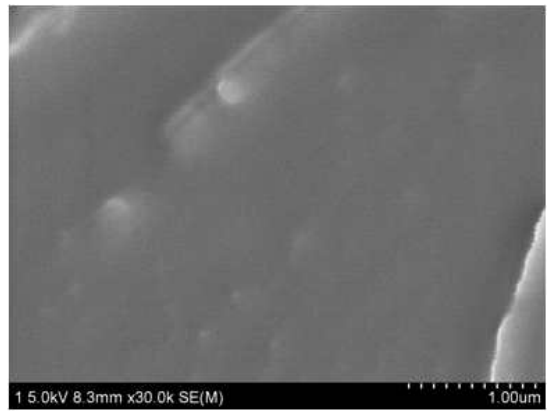
Figure. 3-14 (a) 는 8:2 블렌드의 SEM 사진 (X30.0K) 으로서, 작고 둥근 흰색 돌기들이 PHA domain 들이고, 그 외 전체적인 부분은 PAA domain 이다. PHA domain 들이 비교적 균일하게 잘 분산되어 있음을 확인할 수 있었다. Figure. 3-14 (d) 는 2:8 블렌드의 SEM 사진 (X30.0K) 으로서, 역시 작고 둥근 흰색 부분들이 PHA domain 들이고, PAA에 분산된 PHA domain 들의 크기는 0.03~0.05 μm 로 분산정도는 매우 잘 분산되어 있다는 것을 확인할 수 있었다. (a) 에서 (d) 로 갈수록 PHA 의 함량이 적어지는데, 둥글고 흰색의 돌기들의 수가 점점 적어진다는 것을 확인할 수 있었다.

Figure. 3-16는 PHA/PAA 블렌드의 상간 접착력을 보기 위해 8:2 의 SEM 사진을 30.0 k 로 찍은 한 부분을 100 K 로 확대하여 나타내었는데, PHA와 PAA의 상간에 상분리 현상에서 보여주는 몰림 현상이나 crack 등을 보여주지 않아 상간 접착력이 우수하여 앞에서 보여주었던 UTM의 기계적 특성이 이러한 모폴로지와 상관있다고 생각합니다. Chang 등도³¹⁾ PAA와 3,3 '-dihydroxybenzidine 과 isophthaloyl chloride 에 의해 합성된 PHA 와 PAA 블렌드를 제조하여 특성을 조사하였는데 열적성질 및 기계적 성질이 향상되었고, SEM 사진에서 두 상간 사이에 계면 접착력을 확인한 결과 어떠한 상 분리나 open space 도 발견되지 않고 우수한 계면 접착력을 보였다는 것을 보고하였다.

Figure. 3-17 에는 UTM 을 측정하고 난 뒤의 8:2 와 6:4 블렌드 필름의 파단면을 보기 위해 30.0 K 로 살펴보았는데, Figure. 3-14 와 3-15 와는 달리 뾰족한 돌기들이 마치 섬유질의 절단면에서 보이는 fibril 같이 한 방향으로 나열된 모습을 살펴 볼 수 있었다.

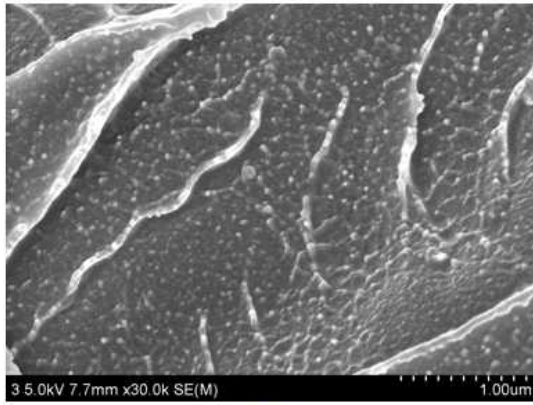


(a)

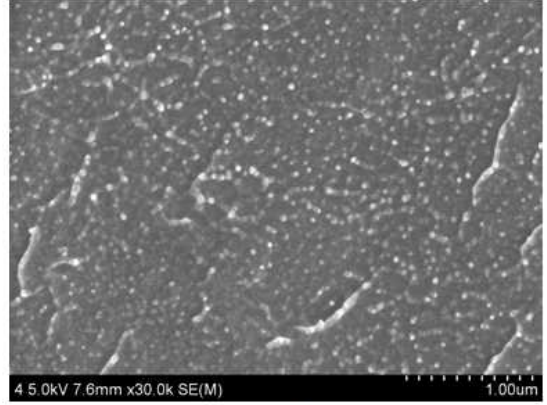


(b)

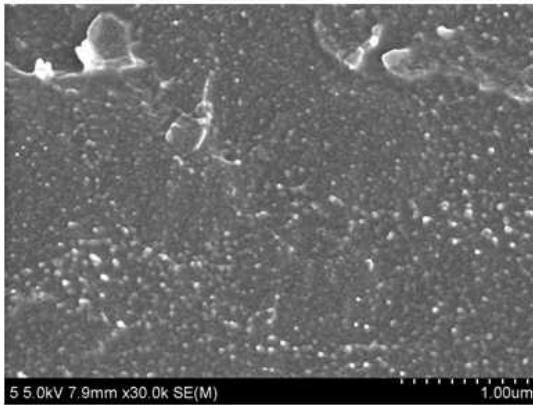
Fig. 3-13. SEM photographs of (a) PHA and (b) PAA (X30.0k).



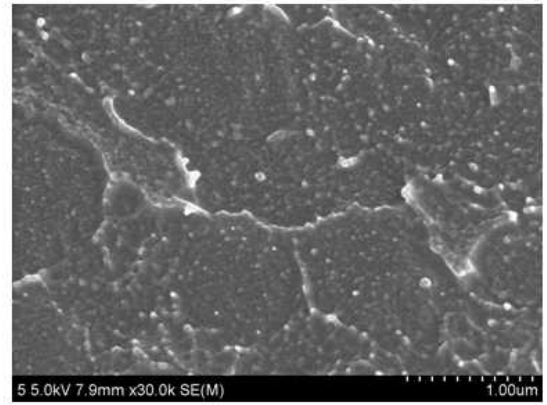
(a)



(b)

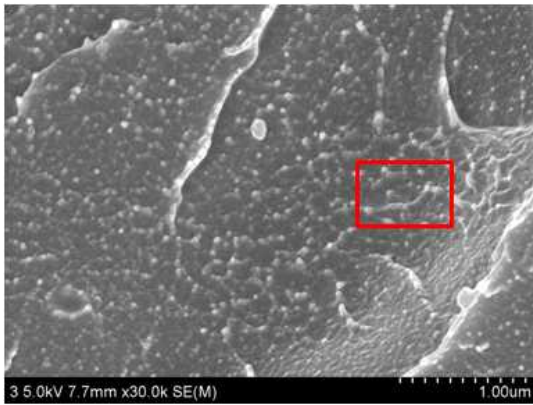


(c)

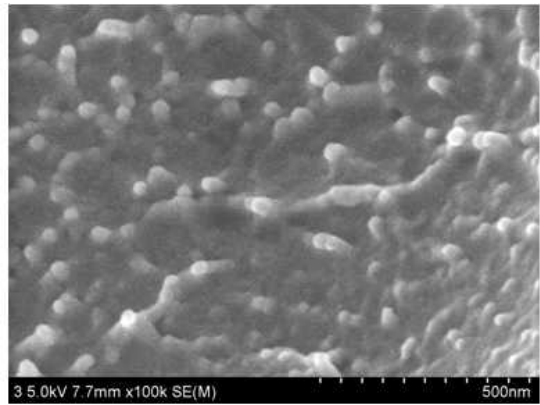


(d)

Fig. 3-14. SEM photographs of (a)8:2, (b)6:4, (c)4:6 and (d)2:8 (X30.0k).

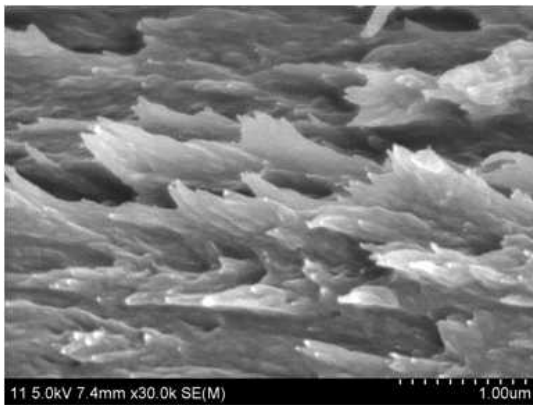


x30.0 k

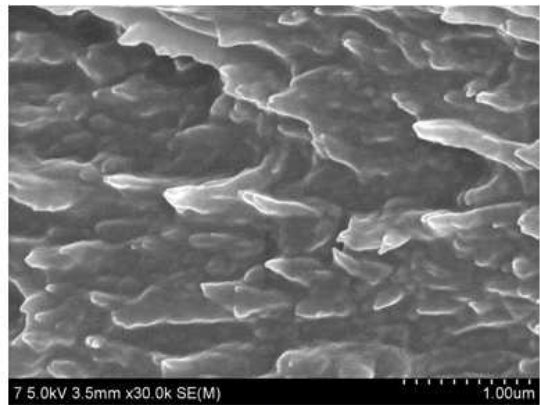


X100.0 k

Fig. 3-15. SEM photographs of 8:2 Blend.



(a) 2:8



(b) 4:6

Fig. 3-16. SEM photographs for Tensile Fractured Surface of 2:8 and 4:6 Blend Films.

3. 6. 중합체 및 블렌드의 난연 특성

일반적으로 소규모 실험실적 시험은 실제 화재 상황에서의 연소 거동을 반영하지 못하기 때문에 의미 있는 가연성 측정이 어렵다. 예를 들어, 카펫이나 가구재에 쓰이는 폴리우레탄은 작은 시편에 성냥불을 붙이면 잘 타지 않지만, 온도가 훨씬 높고 연소성 기체가 축적된 연소실 내에서는 엄청난 힘으로 연소한다. 방 규모의 시험에 따르면, 축적된 연소 기체가 일정온도에 도달하면 자발적으로 발화가 되고 방안의 모든 가연성 물체로 순간적으로 불이 번지게 된다. 이러한 이유로 다양한 시험 방법이 개발되었음은 결코 놀라운 일이 아니다.¹⁾

실험실에서 가장 널리 쓰이는 소규모의 다용도 시험은 한계 산소 지수(limiting oxygen index, LOI) 시험이다. LOI 시험은 고분자 시료가 발화되고 나서 3 분간 촛불처럼 타는 데 필요한 산소-질소 혼합물 내에서의 최소 산소 비율이다. 즉,

$$LOI = \frac{vol. O_2}{vol. O_2 + vol. N_2} \times 100$$

절차로는 figure. 3-17 에 나타낸 바와 같이, 파이렉스 실린더에 규정된 시편을 클램프로 고정시킨다. 정량된 산소 기체와 질소 기체 혼합물을 바닥으로 공급하고, 시료를 기체 불꽃으로 점화시킨다. Table. 3-5는 대표적인 고분자들의 LOI 값들을 나타내었다. 주목할 사항은 이성질체인 poly(ethylene oxide) 와 poly(vinyl alcohol) 사이의 대조이다. Poly(vinyl alcohol) 의 탈수는 열분해 부위를 냉각시켜 가연성을 감소시킨다. 할로겐의 내연성도 역시 알 수 있다.

또 널리 쓰이는 방법은 시편을 수평으로 대기 중에 고정시키고, 한 쪽 끝에 30 초 동안 불꽃을 대는 것이다. 만일 불꽃을 제거한 후, 연소된 곳으로부터 마크된 4 인치 길이까지 타들어가지 않으면 자기 소화성 (self-extinguishing) 을 가진 것으로 평가한다. LOI 시험에서 자기 소화성은 LOI 값이 약 27 인 것에 해당한다.



Fig. 3-17. LOI(limiting oxygen index) tester.

Table. 3-5 Limiting Oxygen Indexes (LOI) of Common Polymers.

Polymer	LOI vaule	Polymer	LOI vaule
Poly oxymethylene	15	Polycarbonate	25
Poly(ethylene oxide)	15	Nomex III	26
Rayon	16	Poly(phenylene oxide)	28
PMMA	17	Kevlar	30
Polypropylene	17	Polysiloxane	30
Polyethylene	17	Melamine	32
Polystyrene	18	PEEK	38
Cotton	19	PBI	38
Acrylic	20	PVC	45
Poly(vinyl alcohol)	22	PEI	45
Wool	22	PVDC	60
Polyester	22	PTFE	95

단독 PHA, PAA 그리고 그들의 블렌드 필름을 ASTM D 2863에 준하여 한계산소지수를 측정하였다. 이때 측정용 시편은 0.03 mm (T) × 50 mm (W) × 120 mm (L) 의 크기로 절단하고, 제조된 시편을 column 내부에 수직으로 고정시킨 후 임의의 산소와 질소량을 정하고 지속적인 주입상태에서 시편의 위쪽을 점화시켜 불이 타들어 가는 산소의 최저농도를 구하는 방법으로 측정하였다.

Table. 3-4 에 LOI 측정결과를 나타내었다. 단독 필름인 PHA 의 LOI 값은 26.3 이고, PAA 의 LOI 값은 24 를 보였다. 그리고 그들의 블렌드 필름들은 PHA 의 함량이 적어질수록 낮은 LOI 값을 보였다. 이는 앞서 보여진 TGA 잔유량 값이 PHA 의 몰비에 따라 감소한 결과와 마찬가지로 열안정성 때문에 PHA 의 함량이 감소할수록 LOI 값이 낮아지는 경향성을 보였다.

Table 3-6. LOI Values of PHA/PAA Blends.

Blend Films	LOI
PHA	26.3
8:2	24.7
6:4	24.5
4:6	24.4
2:8	24.3
PAA	23.6

LOI: Limiting Oxygen Index.

제 4 장 결 론

1. Imide 고리를 갖는 PHA 를 N-(m-carboxyphenyl)trimellitimide 와 3,3'-dihydroxybenzidine 을 direct polymerization 을 이용하여 합성하였다.
2. PHA 와 PAA 의 용해도를 조사한 결과, 합성된 PHA 와 PAA 가 일반적인 aprotic 용매인 DMF, DMSO, NMP 그리고 DMAc 등에 쉽게 용해되는 것을 확인 하였으며, PHA 는 1.26 dL/g, PAA는 2.31 dL/g 의 고유 점도를 보였다.
3. PHA 와 PAA 의 열적 고리화 반응에 의한 흡열피크는 각각 305 °C 와 151 °C 에서 나타났으며, 그리고 블렌드들은 150 ~ 302 °C 에서 두 개의 흡열피크 를 보였다.
4. 중합체 및 블렌드의 열적 안정성을 알아보기 위해 TGA 분석을 하였다. 이들 블렌드들의 900 °C 에서의 잔류량 (%) 은 32 ~ 49 % 로 높게 나타났다. 열 처리 전 2:8 블렌드의 char yield 는 PAA 보다 10 % 나 증가된 것을 확인 하였다.
5. 중합체 및 블렌드의 initial storage modulus 값은 9.13 ~ 9.71 MPa 로써 PHA 의 함량이 증가될수록 증가됨을 볼 수 있었고, PHA 의 initial storage modulus 값은 PAA 보다 1.1 배 향상되었다. UTM 으로 측정한 초기 탄성율과 인장 강도는 1.00 ~ 2.70 MPa, 73.21 ~ 46.62 MPa 로써 PHA 의 함량이 증가 할 수 록 증가함을 알 수 있었고, 신장률은 3.9 ~ 23.6 % 로 PAA 의 함량이 증가 할수 록 높았다. 2:8 블렌드는 PAA 보다 초기 탄성률이 2.7배 높은 2.70 MPa, 인장강도는 1.6 배 높은 73.12 MPa 을 보였다.
6. 중합체 및 블렌드의 모폴로지를 관찰한 결과 PHA 의 domain 들이 골고부 분 산 되어 있었으며 PHA 와 PAA 상간에 어떠한 상분리 현상도 찾아볼 수 없었다.
7. 중합체 및 블렌드의 LOI 측정 결과 24 ~ 26.3 의 값을 얻었고 이는 PHA 의 함량이 증가할수록 난연성이 향상되었음을 알 수 있었다.

참고 문헌

1. Stevens, Malcolm P., 1934- Polymer Chemistry : an introduction / Malcolm P. Stevens. - 3rd ed.
2. 최길영, 이광섭, 진문영 : 이미드계 내열·고강도 고분자 개발, 한국과학기술연구원, 34, 1992.
3. C. E. Sroog : *J. of Polymer Sci., Macromol., Rev.*, 11, 161, 1976.
4. C. E. Sroog : *J. of Polymer Sci., Part C*, 19, 1191, 1967.
5. 손태원, 이철주, 민병길 : 폴리이미드 고성능 소재의 합성 및 기초연구, 한국과학기술원, 11, 1989.
6. Y. M. Kim : "Synthesis and properties of novel silicon-containing poly(o-hydroxyamide)", 2001.
7. 이미혜 : 성형부품용 전방향족 폴리이미드 수지의 개발 동향, 2007.
8. D. S. Yoon, J. K. Choi, B. W. Jo, "Syntheses and Characterization of PBO Precursors Containing Dimethylphenoxy and/or MPEG Pendant Groups", *Polymer(Korea)*, 29, 493, 2005.
9. R. E. Lyon : *PMSE*, 71, 26-27, 1994.
10. P. K. Kim, R. Wessling : *J. of Fire Sci.*, 11, 296, 1993.
11. 백두현, 이민호 : 초고성능 PBO섬유, 섬유기술과산업, 11, 4, 2007.
12. H. J. Kim : "Syntheses and blends of aromatic heterocyclic polymer precursor", 1998.
13. J. Y. Sohn, S. C. Moon, D. S. Yoon, J. K. Choi, "Preparation and Properties of Aromatic Polybenzoxazoles with high char yields", *Elastomer*, 42, 238, 2007.
14. 이미혜, 최길영 : 고내열 고분자, 폴리이미드 수지, 고분자과학과 기술 11, 6, 2000.
15. 원종찬, 이미혜, 홍영택, 최길열 : 배열성 특수 필름, *Polymer Science and Technology*, 14, 2, 2003.
16. H. Zhang, R. J. Farris, and P. R. Westmoreland : *Macromolecules*, 36, 3944-3954, 2003.
17. D. Voulgaris, D. Petridis : *Polymer*, 43, 2213-2218, 2000.

18. Yong He, Bo Zhu, Yoshio Inoue : *Prog. Polym. Sci.* 29, 1021–1051, 2004.
19. G. S. Liou, S. H. Hsiano, *Macromol. Chem. Phys.*, 201, 42, 2000.
20. S. H. Hsiao, and C. H. Yu : *Macromol., Chem., Phys.*, 199, 1247, 1998.
21. S. H. Hsiao, L. R. Dai : *J. of Polymer Sci.. Part A : Polymer Chem.*, 37, 2129, 1998.
22. S. H. Hsiao, J. H. Chiou : *J. of polymer Sci.. Part A : Polymer Chem.*, 39, 2262, 2001.
23. S. H. Hsiao, M. H. He : *J. of Polymer Sci., Part A : Polymer Chem.*, 39, 4014, 2001.
24. S. H. Hsiao, C. P. Yang, S. H. Chen : *J. of Polymer Sci., Part A : Polymer Chem.*, 27, 3895, 1999.
25. S. H. Hsiao, C. F. Chang : *Macromol., Chem., Phys.*, 197, 1255, 1996.
26. S. H. Hsiao, W. T. Chen : *J. of Polymer Sci., Part A : Polymer Chem.*, 41, 914, 2003.
27. S. H. Hsiao, Y. H. Huang : *J. of Polymer Sci.*, 40, 1127, 2004.
28. S. H. Hsiao, C. P. Yang : *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 28, 1149–1159, 1990.
29. H. Behniafar, A. Banihashemi : *Society of Chemical Industry. Polym Int* 53, 2020–2025, 2004.
30. 김영범, 송석정 : *고분자과학과 기술* 4, 5, 387–397, 1993.
31. J. H. Chang, R. J. Farris : *Polymer Engineering and Science*, 40, 2, 2000.
32. G. S. Liou : *Journal of Polymer Science : Part A, Polymer Chemistry*, 37, 4151–4158, 1999.
33. S. L. Chung Hsu, G. W. Luo, H. T. Chen, S. W. Chuang : *Journal of Polymer Science : Part A, Polymer Chemistry*, 43, 6020–6027, 2005.
34. S. L. Chung Hsu, H. T. Chen, S. J. Tsai : *Journal of Polymer Science : Part A, Polymer Chemistry*, 42, 5990–5998, 2004.
35. X. Wang, S. Luo : *European Polymer Journal*, 40, 2391, 2004

저작물 이용 허락서

학 과	첨단부품소재공학과	학 번	20097490	과 정	석사
성 명	한글 : 위 두 영 한문 : 魏 斗 英 영문 : Duyoung Wee				
주 소	광주광역시 광산구 월계동 라인 309동 406호				
연락처	E-mail : sky274@hanmail.net				
논문 제목	한글 : PHA/PAA blend 제조 및 특성에 관한 연구				
	영문 : Study on the Preparation and characterization of PHA/PAA Blends				

본인이 저작한 위의 저작물에 대하여 다음과 같은 조건 아래 조선대학교가 저작물을 이용할 수 있도록 허락하고 동의합니다.

- 다 음 -

1. 저작물의 DB구축 및 인터넷을 포함한 정보통신망에의 공개를 위한 저작물의 복제, 기억장치에의 저장, 전송 등을 허락함.
2. 위의 목적을 위하여 필요한 범위 내에서의 편집과 형식상의 변경을 허락함. 다만, 저작물의 내용변경은 금지함.
3. 배포·전송된 저작물의 영리적 목적을 위한 복제, 저장, 전송 등은 금지함.
4. 저작물에 대한 이용기간은 5년으로 하고, 기간종료 3개월 이내에 별도의 의사 표시가 없을 경우에는 저작물의 이용기간을 계속 연장함.
5. 해당 저작물의 저작권을 타인에게 양도하거나 출판을 허락을 하였을 경우에는 1개월 이내에 대학에 이를 통보함.
6. 조선대학교는 저작물 이용의 허락 이후 해당 저작물로 인하여 발생하는 타인에 의한 권리 침해에 대하여 일체의 법적 책임을 지지 않음.
7. 소속 대학의 협정기관에 저작물의 제공 및 인터넷 등 정보통신망을 이용한 저작물의 전송·출력을 허락함.

동의여부 : 동의(0) 반대()

2011년 8월

저작자: 위 두 영 (인)

조선대학교 총장 귀하