

다성분계 고분자 복합체의 점탄성 특성 분석을 통한 고분자 복합체의 모폴로지 특성화

하 현 재 · 박 영 준 · 안 정 호* · 김 중 현†

연세대학교 화학공학과, *성균관대학교 고분자공학과

(1996년 11월 4일 접수)

Morphology Characterization of Multi-phase Polymer Composites by Viscoelastic Property Analysis

Hyun-Jae Ha, Young-Jun Park, Jung-Ho An*, and Jung-Hyun Kim†

Department of Chemical Engineering, Yonsei University,

134 Shinchon-dong, Seodaemun-ku, Seoul 120-749, Korea

*Department of Polymer Science and Engineering, Sung Kyun Kwan University,

Jangan-ku, Suwon, Kyunggi-do 440-749, Korea

(Received November 4, 1996)

요약: 다성분계 고분자 복합체의 점탄성 성질을 측정하여 고분자 복합체에 분산되어 있는 입자의 모폴로지를 특성화하였다. 응집된 입자의 모폴로지는 응집된 입자의 제조시 사용된 large particle (LP)와 small particle (SP)간의 상용성에 크게 의존함을 알 수 있었다. SP의 고분자 사슬이 LP와 어느 정도의 상용성을 유지한다면 에멀전 상태에서의 열처리 동안 SP사슬의 diffusion이 일어나고 이에 따라 SP상의 크기가 작아지게 되므로 이러한 구조적인 변화가 동적 기계적 물성에 영향을 미쳐 SP의 relaxation이 나타나지 않음을 알 수 있었다. 반면에 SP의 고분자 사슬과 LP간에 상용성이 존재하지 않으면 에멀전 상태에서 열처리 동안 diffusion이 일어나지 않았으며 응집된 입자에서 SP상의 특성은 계속 유지됨을 알 수 있다. 결과적으로 응집된 입자와 매트릭스 입자와의 에멀전 블렌드로 얻은 고체 시편들의 동적 기계적 물성의 거동은 분산되어 있는 응집된 입자의 모폴로지에 따라 다르게 나타났다.

ABSTRACT: The viscoelastic properties of emulsion blends composed of matrix and heterocoagulated particles were measured to investigate the morphology of the heterocoagulated particles. The microstructure of heterocoagulated particles depends on the degree of compatibility of small particles (SP) with large particles (LP). If the constituents of SP has a certain degree of compatibility with that of LP, an interdiffusion occurs during the annealing process at the dispersion state and the SP component in the heterocoagulated particles loses its own characteristics. On the other hand, when the SP is not compatible with LP, it was found that the SP formed its own phase. As a consequence, the molded specimen made from the emulsion blend of heterocoagulated particle and the matrix shows different dynamic mechanical behavior depending on the morphological characteristics of SP.

Keywords: viscoelastic properties, morphology, heterocoagulated particles, emulsion blend.

서 론

일반적으로 유화중합을 이용하면 구형의 고분자 입자를 얻을 수 있다. 그러나 두 가지 이상의 고분자들로 이루어진 composite particles의 여러 연구에서 시드 중합법을 통하여 몇 가지 형태의 입자(즉 "confetti-like", "raspberry-like", "void-containing", "snowman-like")를 얻을 수 있음을 알 수 있었다.¹⁻⁴ 이러한 입자들을 구조화된 입자(structured particle)라고도 한다. 그러나 이러한 구조화된 입자의 모폴로지를 결정하는데는 사용된 단량체의 성질, 고분자들간의 상용성, 중합 순서, 그리고 가교제 등의 너무 많은 인자들이 관여하므로 정확한 core-shell 형태의 입자를 제조하기는 쉽지 않으며 이러한 정확한 core-shell 형태의 입자를 제조할 수 있는 단량체쌍은 제한된 수만이 알려져 있다.⁵

본 실험에서는 물에 분산된 상태에서 반대되는 표면 전하를 갖는 두 종류의 입자, 즉 small particles (SP) 그리고 large particles (LP)로 응집법(heterocoagulation technique)을 통하여 정확한 core-shell 입자를 제조하였다. Core-shell 입자를 제조하는 일반적인 방법과 비교하여 응집법의 경우, 일반적인 방법으로는 core-shell 형태의 입자를 제조할 수 없는 단량체쌍의 경우에도 core-shell 입자를 제조할 수 있다는 장점이 있다.

반면에 일반적인 방법으로 제조된 core-shell 입자의 경우에는 core와 shell 사이에 grafting과 같은 화학적인 결합이 존재하지만 응집법으로 제조된 입자들의 경우에는 이러한 화학적인 결합이 없어 모폴로지가 상대적으로 불안정하다는 단점이 있다. 이러한 응집된 입자의 모폴로지 변화에 영향을 주는 인자로써는 사용된 LP와 SP의 유리전이온도, LP와 SP간의 상용성 등이 있다.⁶

Core-shell 입자를 포함한 구조화된 입자들의 구조를 조사하는 연구에서는 거의 필연적으로 전자 현미경에 의한 직접적인 관찰이 사용된다. 그러나 이러한 전자 현미경을 사용하는 방법은 입자의 크기 및 특정한 상의 크기가 너무 작을 때에는 효과적이지 못할 수 있다. 구조 라텍스의 형태를 연구하는 또 다른 방법은 매트릭스에 분산된 상태에서 전체 계의 점탄성 특성(동적 기계적 특성)을 측정함으로써 구조 라텍

스의 전반적인 구조를 추론하는 방법이다. 이러한 방법은 매트릭스에 분산된 상태나 필름상태가 좀더 실질적인 이용시의 형상과 가깝다는 점과 훨씬 다양한 도구를 사용해 볼 수 있다는 장점을 지니고 있다. 이러한 동적 기계적 물성을 이용한 구조 라텍스의 형태 해석에 관한 많은 일련의 연구가 있어 왔다. Caville^{7,8} 등은 다른 유화중합 process를 이용하여 제조한 각각의 필름의 점탄성 거동을 비교 분석하였다. 측정된 점탄성 거동의 차이는 각각 제조한 필름의 모폴로지 차이에서 기인한 것임을 알 수 있었다. Cigna 등은⁹ 여러 가지 종류의 impact styrene을 연구하였다. 그가 연구한 인자는 분산상과 연속상의 모폴로지 및 조성, 그리고 연속상의 분자량 등이다. 그뿐만 아니라 다성분계 고분자의 동적 기계적 성질을 위한 이론적 접근을 시도하였다. Dickie 등도¹⁰ kerner equation을 바탕으로 연속상에 분산되어 있는 composite particle들의 동적 기계적 거동을 계산해 내었다. Dickie 등의 이론적 접근과 마찬가지로 실험에서도 HIPS의 modulus 및 $\tan \delta$ 는 사용된 고무상의 조성보다는 분산상의 effective volume fraction에 더 크게 영향받음을 알 수 있다.¹¹

본 연구의 목적은 다성분계 고분자 복합체의 점탄성 특성을 통하여 복합체에 분산되어 있는 입자의 모폴로지를 특성화하는 것이다. 이러한 분산 입자는 응집법을 이용하여 제조하였으며 응집된 입자의 구조를 변화시키기 위해서 사용한 LP와 SP간의 상용성을 변화시켰다. 그리고 이와 비교하기 위해서 매트릭스 입자와 SP로 이루어진 simple blend를 SP의 질량분율을 변화시켜가며 제조하였고 이 역시 점탄성 성질을 측정하였다.

실 험

재 료. 단량체-styrene (ST), methyl methacrylate (MMA), butyl acrylate (BA), 2-ethyl aminoethyl methacrylate (DEAEM), 그리고 acrylic acid (AA)-는 Junsei Chemical Co.(Japan)에서 구입하였으며 vacuum distillation한 후 냉장고에 저장하였다. 개시제로는 potassium persulfate (KPS: Samchun Pure Chemical Ind., Ltd., Korea), 2,2'-azobis (2-amino propane) hydrochloride (AIBH:

Table 1. The Recipe for the Preparation of Large Particle (LP), Small Particle (SP), and PMMA Matrix Particle (MP)

component	reaction makeup (g)				
	LP	SP-S	SP-M	X-SP-M	MP
MMA	180	—	197.1	197.1	500
ST	—	197.1	—	—	—
BA	—	72.9	72.9	72.9	—
AA	0.9	1.35	1.35	—	—
DEAEM	1.8	—	—	1.35	—
SDS	—	5.2	5.2	—	7.2
KPS	—	—	—	2.9	3.4
AIBH	1.8	—	—	2.7	—
AIBN	—	5.5	5.5	—	—
1,4-butandiol dimethacrylate	—	—	—	—	—
acetone	—	1.75	1.75	—	—
D.D.I. water	1800	1530	1530	1522	1272

Waco Chem., U.S.A.), 그리고 azobisisobutyronitrile (AIBN:Junsei Chemical Co., Japan)이 사용되었고 구입한 그대로 사용하였다. 유화제로는 sodium dodecyl sulfate (SDS:Duksan Chemical Ind., Ltd., Korea)가 사용되었고 더 이상의 정제없이 그대로 사용하였다. 그리고 distilled deionized water (D.D.I. water)가 모든 중합에 사용되었다.

중 합. 세 가지 종류의 라텍스가 아래와 같이 제조되었다. Table 1은 large particle (LP), small particle (SP), 및 매트릭스로 사용된 PMMA 입자 제조를 위한 recipe를 보여주고 있다. 모든 중합은 질소 대기 하에 2L stirred glass reactor에서 진행하였다. 양쪽성을 가진 LP는 무유화 중합법을 통해 70 °C에서 24시간 동안 중합되었다.¹² LP 제조 시에 등전점은 적절한 pH 범위 내에서 amine과 carboxylic 기능성 단량체의 상대적인 양을 변화시켜 조절하였다. 본 실험에서는 두 가지 종류의 SP, poly(methyl methacrylate-butyl acrylate-acrylic acid) 그리고 poly(styrene-butyl acrylate-acrylic acid) (SP-M, SP-S)가 사용되었으며 이는 80 °C에서 24시간 동안 micro-emulsion 중합을 통하여 제조되었다. SP-S와 SP-M의 중합에서는 먼저 유화제와 사용될 단량체의 혼합물을 교반한 후 D.D.I. water를 첨가하여 micro-emulsion을 형성한다. 이러한 micro-emulsion을 반응기내에서 교반하면서 가열한 후 원하

Table 2. Particle Size and Particle Size Distribution for LP, SP, and MP

	number average diameter (D_n)	weight average diameter (D_w)	$(D_w)/(D_n)$
LP	295 nm	301 nm	1.02
SP-M	48 nm	51 nm	1.06
SP-S	41 nm	46 nm	1.12
X-SP-M	74 nm	78 nm	1.05
MP	103 nm	110 nm	1.07

는 온도에 도달하면 개시제인 AIBN-아세톤 용액을 가하여 중합을 개시한다. 개시제를 가함에 따라 반응물은 흐려졌다가 다시 투명해짐을 알 수 있다. 또 다른 종류의 SP, crosslinked poly(methyl methacrylate-butyl acrylate-acrylic acid) (X-SP-M)는 가교제로 1,4-butandiol dimethacrylate를 사용하여 중합하였다. 매트릭스로 사용된 PMMA 입자와 X-SP-M은 SP-M (또는 SP-S)와 같은 절차로 70 °C에서 4시간 동안 중합되었다. 이렇게 제조된 입자들의 크기 및 크기 분포는 Table 2에 정리하였다. 입자크기 및 입자크기 분포는 capillary hydrodynamic fractionation (CHDF-1100, Matec Applied Science)을 이용하여 측정하였다.

Zeta Potential. 제조한 입자의 표면 zeta potential은 zeta potential analyzer (dynamic laser light scattering, Zeta Plus, Brookhaven Instruments Co., U.S.A.)를 통하여 측정하였으며 이의 pH는 0.1 N HCl 또는 NaOH 용액으로 조절하였다. Fig. 1에서는 라텍스의 pH를 조절해가며 측정한 LP와 SP의 zeta potential curve를 정리해 놓았다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 LP의 등전점 (isoelectric point)은 pH 6~7 사이이고, 산성영역에서는 +40 mV 범위의 일정한 전위를 가지며, 알칼리 영역에서는 -60 mV 정도의 전위를 가진다. 반면에 음전하인 SP는 pH에 관계없이 모두 -70 mV에서 -40 mV 범위의 전위를 가짐을 알 수 있다.

응집 (Heterocoagulation). 응집은 M. Okubo's method에¹ 의해 아래와 같이 행해졌다: (1) LP와 SP (SP-M, SP-S, 또는 X-SP-M)를 각각 10% 고형분이 되게 희석한 후 각각의 pH를 0.5 N NaOH 용액을 이용하여 10으로 조절한다. (2) 그 후 LP 라텍스와 SP 라텍스를 상온에서 블렌딩한다. (3) 블

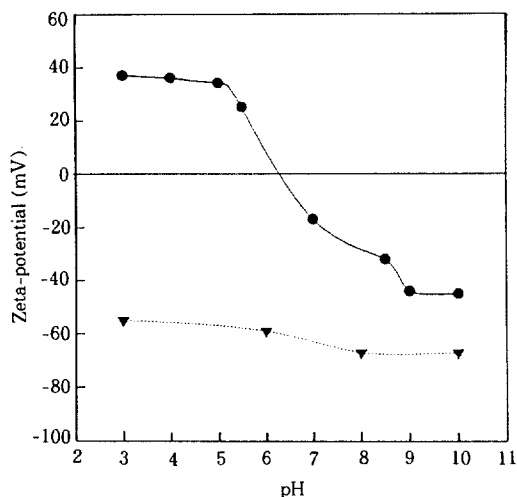


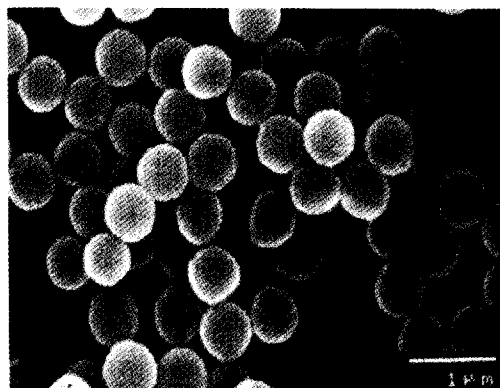
Figure 1. pH dependence of zeta-potential. (●): Large amphoteric particle (LP) and (▼): small anionic particle (SP).

렌딩한 라텍스의 pH를 0.5 N HCl 용액을 이용하여 10에서 3으로 조절한다. pH를 변화시키는 이유는 LP와 SP의 표면전하의 차를 최대로 하기 위해서다. 그리고 라텍스의 온도를 70 ℃로 24시간 동안 유지한다. Fig. 2에서는 각각의 단계에서의 전형적인 입자의 크기 및 입자의 형태를 나타내었다. (a)와 (b)는 각각 LP와 SP의 microphotograph를 나타낸다. 그리고 (c)는 위와 같은 응집단계를 모두 끝낸 최종 응집된 입자의 형태를 나타내고 있다. SP가 LP 위에서 단일층을 형성한다고 가정하였을 때 한 개의 LP 위에 붙일 수 있는 SP의 최대수는 다음과 같은 식 (1)으로부터 구할 수 있다.

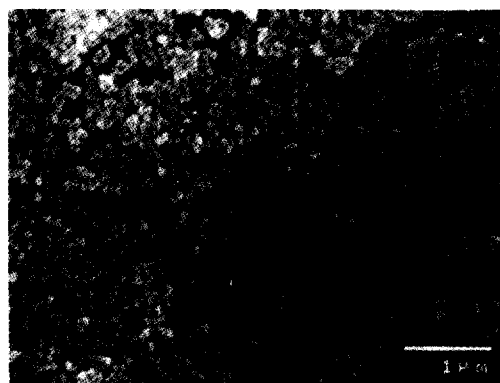
$$N_{\max} = (2\pi/3)^{0.5} [R_L + R_S]/R_S]^2 \quad (1)$$

그러나 LP의 표면 전부가 SP에 의해 덮여진다고는 할 수 없으므로 식 (2)와 같이 coverage 효율 (P_c)을 정의할 수 있다. 여기서 N 은 실험적으로 구한 LP 한 개에 붙은 SP의 수이다. 실험적으로 이 N 값을 구하기 위해서 입자크기를 측정하고 spectrophotometer (UV-160A, Shimadzu, Japan)를 이용하여 60 nm에서의 흡광도를 다음 식을 사용하여 측정하였다.

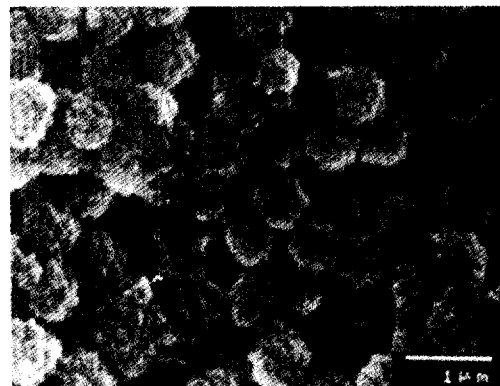
$$P_c(\%) = (N/N_{\max}) \times 100 \quad (2)$$



(a)



(b)



(c)

Figure 2. Electron micrograph of latex particles. (a): Large particle (LP), (b): small particle (SP), and (c): heterocoagulated particle.

SP의 종류에 관계없이 P_c 의 값은 약 80% 정도로 일정하였다.

시편제조. 실험에 사용된 시편의 제조 절차 및 이

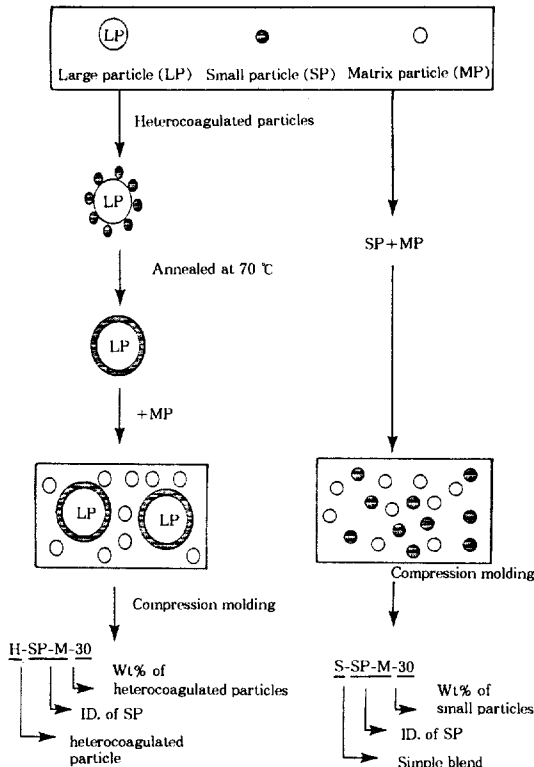


Figure 3. Schematic description of sample preparation.

의 이름을 Fig. 3에서 정리하였다. 먼저, 위에서 언급한 방법으로 응집된 입자를 제조한다. 그 후 응집된 입자를 70 °C에서 열처리함으로써 core-shell morphology를 지니도록 한다. 그리고 이러한 응집된 입자와 매트릭스 입자를 에멀전 상태에서 혼합한 후 상온에서 진공 오븐을 사용하여 건조한다. 이렇게 제조한 블렌드를 압출 성형법으로 두께 2.5 mm의 고체 시편을 제조한다. 압출 성형의 절차는 다음과 같다. 먼저 건조한 블렌드를 압력을 가하지 않은 상태에서 2분간 130 °C에서 가열한다. 그 후 같은 온도에서 4분간 압력 7000 psi를 가한다. 그 다음 시편을 상온에서 천천히 냉각한다. 이러한 시편을 5×12×1.8 mm³의 크기로 잘라서 점탄성 성질의 측정 실험에 사용하였다. Table 3에서는 식 (1)에 의해 계산된 N_{max} 값과 응집된 입자 내에서의 SP의 질량분율과 최종 시편에서의 SP의 질량분율을 정리하였다. 응집된 입자 내에서의 SP의 질량분율은 38% 정도이고 최종 시

Table 3. Calculated N_{max} , Content of SP in Heterocoagulated Particles, and in the Final Molded Sample

	kinds of SP		
	SP-M	SP-S	X-SP-M
N_{max}	185	243	90
content of SP in heterocoagulated particle(%)	44.35	39.48	58.68
content of SP in the final molded sample(%)	13.30	11.84	17.60

편에서의 질량분율은 12% 정도이다. 응집된 입자 대신에 SP (SP-M 또는 SP-S)만을 매트릭스와 블렌딩한 simple blend도 위와 같은 절차로 제조하였다. 이 때 하나의 SP에 대해 SP 질량분율이 각각 10%, 30%인 두 종류의 simple blend를 제조하였다.

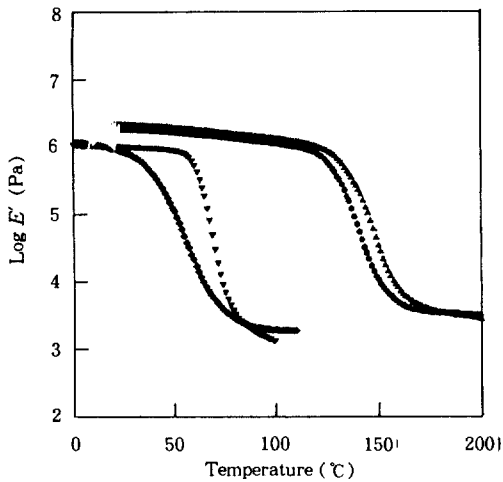
점탄성 특성 및 유리전이온도의 측정. 제조한 시편의 점탄성 물성 (동적 기계적 물성)은 온도를 변화시키면서 dynamic mechanical temperature analyzer (DMTA) (Polymer Laboratories, Model MK-III, U.K.)로 측정하였다. 이 때 사용한 frequency와 온도범위는 각각 1Hz 그리고 20 °C~200 °C이다. 3 °C/min 속도로 온도를 변화시키면서 storage tensile modulus (E')와 tangent of phase angle ($\tan \delta$)를 측정하였다.

시편의 유리전이온도는 differential scanning calorimetry (DSC) (Polymer Laboratories, U.K.)를 사용하여 측정하였으며 이때의 승온 속도는 10 °C/min이다.

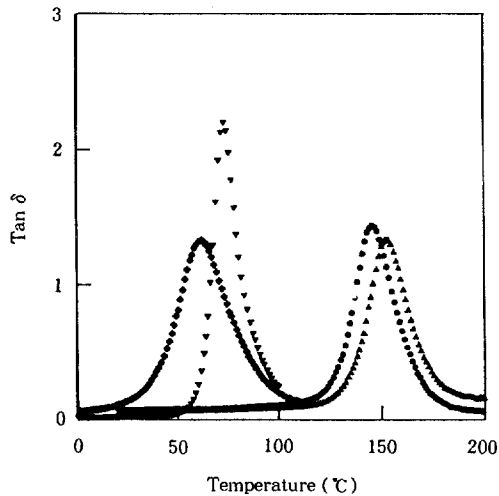
결과 및 고찰

Fig. 4에서는 LP, SP-S, SP-M, 그리고 매트릭스 입자의 storage tensile modulus (E') 및 $\tan \delta$ 를 보였다. 각각의 시편은 각각의 유리전이온도에 해당하는 154, 75, 63, 그리고 147 °C에서 하나의 relaxation만을 보임을 알 수 있다. LP와 매트릭스 입자의 주성분은 똑같이 MMA이므로 각각의 유리전이온도도 비슷하게 나타남을 알 수 있었다.

H-SP-M-30, H-SP-S-30의 E' 와 $\tan \delta$ 는 Fig. 5에 정리해 놓았다. 이 두 시편은 모두 에멀전 상태에서 70 °C로 열처리한 응집된 입자를 포함하고 있다. H-SP-S-30의 경우, 70 °C와 150 °C에서 두 개



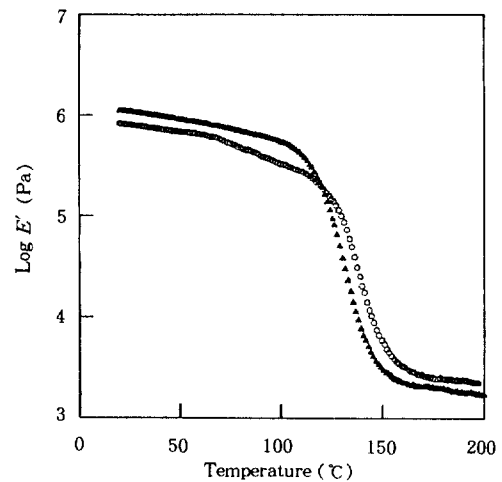
(a)



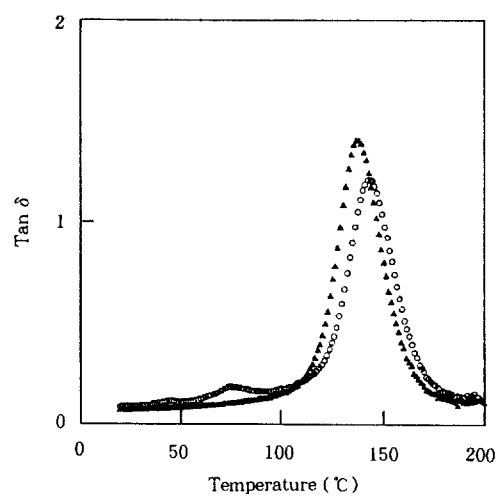
(b)

Figure 4. Dynamic mechanical behaviour of latex particles. (●):Matrix particle (MP), (▲):large particle (LP), (▼):small particle (SP-S), and (◆):small particle (SP-M).

의 relaxation peak가 관측되는데 이는 각각 SP-S와 LP 및 매트릭스 입자의 relaxation에 해당한다. 반면에 H-SP-M-30의 경우, 140 °C 근처에서 하나의 relaxation peak만이 나타남을 알 수 있고 이는 LP 및 매트릭스 입자의 유리전이온도에 해당함을 알 수 있다. 즉 응집된 입자의 제조시 사용된 SP의 relaxation에 해당하는 peak는 나타나지 않음을 알 수



(a)



(b)

Figure 5. Dynamic mechanical behaviour of the molded specimen containing heterocoagulated particle annealed at 70 °C. (○):H-SP-S-30 and (▲):H-SP-M-30.

있다. Table 3에서 보는 바와 같이 두 시편에서의 SP의 질량분율은 크게 차이가 없으며 오히려 H-SP-M-30의 경우가 더 큼을 알 수 있다. 따라서 이러한 두 시편의 동적 기계적 물성의 차이는 사용된 SP의 질량분율이 아니라 분산된 입자의 모폴로지 차이에서 기인함을 알 수 있다. SP-M 그리고 SP-S는 각각 poly(MMA-BA-AA)와 poly(ST-BA-AA)

로 이루어져 있다. SP-M의 사슬에는 MMA를 상당량 포함하고 있으므로 순수한 MMA로 이루어진 LP와 좋은 상용성을 가진다고 할 수 있다. LP와 SP-M간의 좋은 상용성으로 인해 70 °C에서 24시간 동안 행해지는 열처리 동안 diffusion이 일어날 수 있다. 비록 70 °C는 LP의 유리전이온도보다 낮은 온도지만 물의 가소화 역할에 의해 diffusion에 필요한 사슬의 유동성을 얻을 수 있다.^{13,14} 이러한 diffusion이 일어남에 따라 SP-M이 형성하는 분리된 상(phase)의 크기는 작아지게 된다. 이러한 결과 동적 기계적 물성의 거동에서는 SP-M에 대한 relaxation이 나타나지 않게 되는 것이다. 반면에 poly(ST-BA-AA) 사슬을 포함하는 H-SP-S-30의 경우에는 70 °C에서 열처리를 하더라도 LP와 SP-S간의 나쁜 상용성으로 인해 SP-S의 사슬들이 LP로 diffusion되지 않으며 LP 표면 위에서 SP-S로만 분리된 상을 형성하게 되므로 상대적으로 큰 상을 형성하게 되며 이는 Fig. 6에서 보는 바와 같다. 결론적으로 투입한 SP의 질량분율이 같더라도 시편에서 형성되는 SP상의 크기와 같은 모폴로지적 측면에 따라 이의 동적 기계적 물성의 거동이 달라짐을 알 수 있다.

Fig. 7에는 H-SP-S-30와 H-SP-M-30 각각의 DSC thermogram을 정리하였다. 모든 시편에서는 두 개의 분리된 유리전이온도를 나타내었다. H-SP-M-30의 경우 $\tan \delta$ 에서는 SP-M에 대한 relaxation을 볼 수 없으나 DSC의 결과에서는 이에 대한 relaxation이 나타난다. 동적 기계적 물성은 고분자 복합체를 이루고 있는 각 계의 성질뿐만 아니라 그 계의 모폴로지와 같은 구조적인 면에도 영향을 받는다는 점을 고려한다면, 위의 DSC 결과는 H-SP-M-30과 H-SP-S-30간의 동적 기계적 물성의 차이는 바로 응집된 입자의 모폴로지의 차이에 기인한다는 것을 확인시켜 주는 것이다. 이는 다음과 같은 일련의 실험에서도 입증될 수 있다. SP-M을 가교시킨 입자인 X-SP-M을 응집 단계에서 SP-M 대신에 사용하여 제조한 시편의 동적 기계적 물성을 Fig. 8에서 나타내었다. H-SP-M-30과는 다르게 H-X-SP-M-30의 경우에는 각각 SP와 LP (and/or 매트릭스)에 해당하는 두 개의 relaxation이 나타남을 알 수 있다. 이렇게 X-SP-M에 해당하는 relaxation이 나타난다는 사실은 SP-M의 relaxation이 나타나지

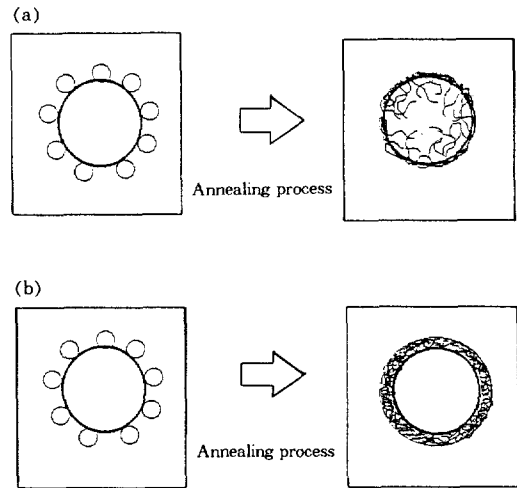


Figure 6. Schematic comparison of structural development during the annealing process of hetero-coagulated latexes depending on the kinds of SP. (a): with SP-M and (b): with SP-S.

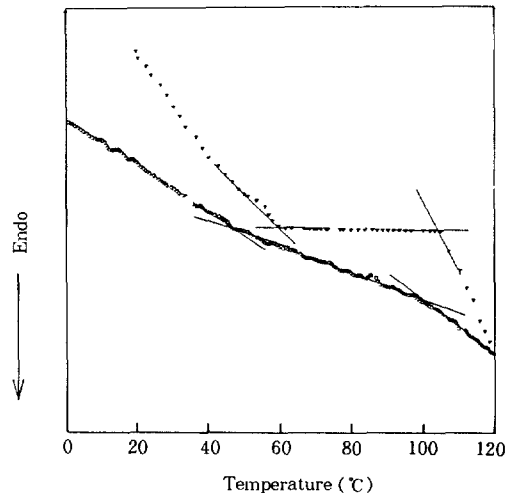


Figure 7. DSC thermogram during heating. (○): H-SP-M-30 and (▼): H-SP-S-30.

않는 것이 diffusion에 의한 것임을 증명하는 결과이다. 즉 X-SP-M과 LP간의 상용성이 좋으나 사슬이 가교화되어 있어 열처리를 하더라도 LP로 확산되지 못하며 이러한 모폴로지의 차이가 동적 기계적 거동의 차이에 기인한다고 할 수 있다. 이러한 H-X-SP-M-30의 모폴로지는 Fig. 9에서 나타내었다.

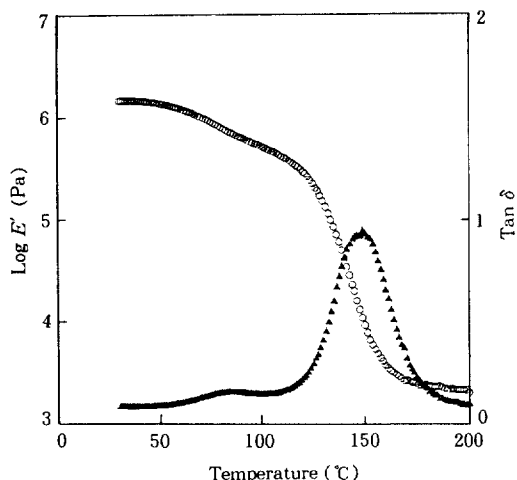


Figure 8. Dynamic mechanical behaviour of the molded specimen containing heterocoagulated particle composed of LP and X-SP-M, annealed 70 °C. (○):log E' and (▲):tan δ .

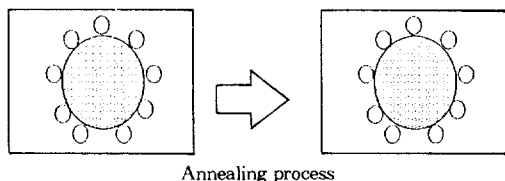
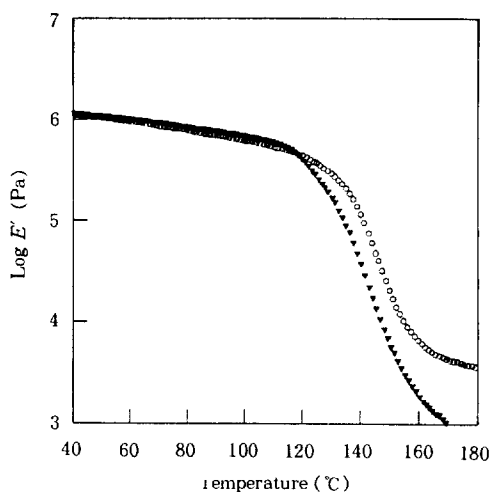
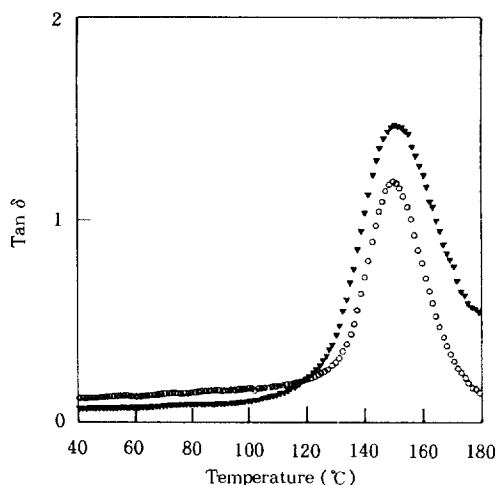


Figure 9. Schematic description of structural development during the annealing process of heterocoagulated latex composed LP and X-SP-M.

다음에는 매트릭스 입자와 SP의 혼합물인 simple blend와 응집된 입자를 포함하는 고분자 복합체를 비교함으로써 SP 상의 모폴로지에 따른 동적 기계적 성질의 차이에 대해 알아보려고 한다. Fig. 10에서는 SP의 질량분율이 10%인 simple blend의 동적 기계적 물성을 정리하였다. 이 때 10%라는 SP의 질량분율은 응집된 입자를 포함한 복합체에서의 SP의 그것과 거의 동일한 수치이다 (Table 3 참조). SP의 종류에 관계없이 매트릭스 입자에 해당하는 하나의 peak만이 나타남을 알 수 있다. 따라서 10%의 SP는 동적 기계적 물성에 충분한 영향을 주지 못함을 결론 내릴 수 있다. 반면에 SP의 질량분율이 13%에 지나지 않으나 H-SP-S-30의 경우에는 SP에 해당하는 peak가 존재함을 알 수 있다. 결과적으로 이



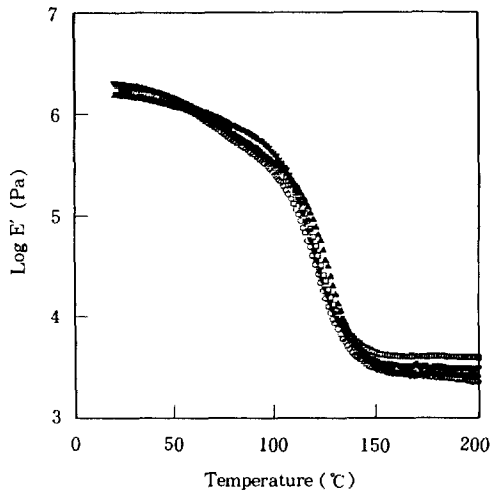
(a)



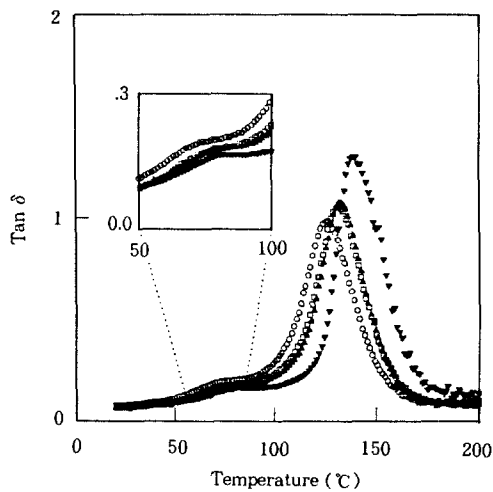
(b)

Figure 10. Dynamic mechanical behaviour of simple blend composed of MP and SP with SP content of 10%. (○):S-SP-M-10 and (▼):S-SP-S-10.

와 같은 결론을 내릴 수 있다. 사용된 SP-S의 양이 일정하더라도 SP-S가 형성하는 상의 크기와 같은 모폴로지적 측면이 이의 동적 기계적 물성에 중요한 역할을 하게 된다. 즉 매트릭스에 입자 하나의 형태로 분산되어 있는 경우보다는 core-shell에서의 shell과 같이 연속상을 이루었을 경우 동적 기계적 물성의 거동에 미치는 영향은 더욱 커지게 된다. 30% 이상의 SP와 매트릭스 입자를 혼합한 simple blend의



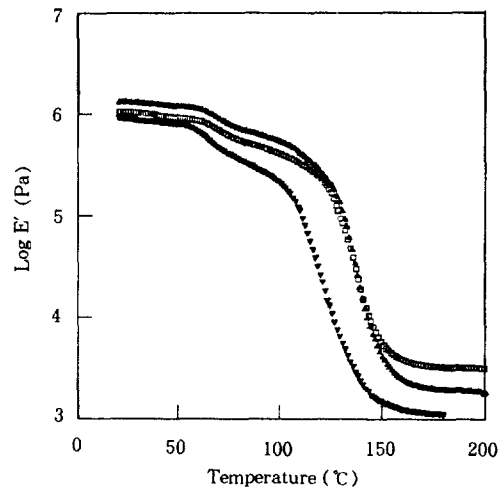
(a)



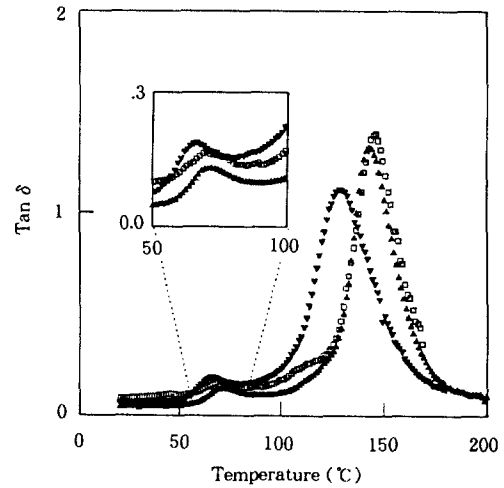
(b)

Figure 11. Dynamic mechanical behaviour of simple blend composed of MP and SP-M with SP content of 30% under different annealing history. (○):0 hour, (□):6 hours, (▲):12 hours, and (▼):86 hours.

경우에는 SP에 해당하는 relaxation이 나타나기 시작함을 알 수 있으며 Fig. 11, 12에서 30% SP를 포함한 simple blend 경우의 동적 기계적 물성을 정리하였다. 이 때 simple blend 시편 제조시 압출 성형 단계에서 120 °C에서의 열처리 시간을 달리하며 시편을 제조하였다. Fig. 11에서 열처리 시간이 증가함에 따라 70 °C에서 나타나는 SP-M의 relaxation



(a)



(b)

Figure 12. Dynamic mechanical behaviour of simple blend composed of MP and SP-S with SP content of 30% under different annealing history. (▼):0 hour, (□):6 hours, and (▲):12 hours.

peak가 점점 감소함을 알 수 있었다. 이는 곧 매트릭스 입자와 SP-M간에 좋은 상용성이 존재함을 의미한다. 반면에 매트릭스 입자에 해당하는 peak는 좀 더 높은 온도로 이동함을 알 수 있는데 이는 물리적 노화로 인한 volume recovery에 의한 것임을 알 수 있다.

또한 이러한 열처리를 SP-S와 매트릭스로 이루어

진 simple blend에 적용하였을 때는 다른 거동이 일어남을 알 수 있다. Fig. 12에서 보는 바와 같이 열처리 시간이 증가함에 따라 SP-S에 해당하는 peak의 모양이 좀 더 확연해지는데 이는 SP-S와 매트릭스 입자와의 나쁜 상용성을 의미한다. Fig. 12에서 보는 바와 같이 S-SP-S-30의 경우에도 열처리 시간이 증가함에 따라 매트릭스 입자의 relaxation이 높은 온도로 이동되었고 이는 위에서 설명한 S-SP-M-30의 경우와 같이 volume recovery에 의한 것임을 알 수 있었다.

결 론

본 연구는 점탄성 성질의 측정으로부터 다성분계 고분자 입자의 모폴로지를 특성화하는 것으로 시편은 매트릭스와 응집법을 이용하여 제조한 입자들로 이루어져 있다. 응집된 입자는 수상에서 음의 전하를 띄고 입자의 크기가 작은 입자(SP)와 수상에서 양의 전하를 띄고 입자의 크기가 큰 입자(LP)를 사용하여 제조하였다. 응집된 입자의 구조에 대한 여러 변수를 조사하기 위해서 응집된 입자 제조시 사용되는 SP의 종류를 바꾸어가며 실험을 진행하였다. 그리고 응집된 입자의 구조적 효과를 알아보기 위해서 SP와 매트릭스 입자만으로 이루어진 고분자 복합체의 점탄성 성질도 측정하였다. 이 경우에도 SP의 질량분율 및 SP의 종류를 변화시켜 가며 실험을 진행하였다. 결과적으로 응집된 입자의 모폴로지는 LP와 SP간의 상용성에 의해 변화되었으며 이러한 모폴로지 변화는 이의 점탄성 성질에 큰 영향을 주었음을 알 수 있었다.

감사의 글: 본 연구는 1995년도 교육부 신소재분야 연구지원 (Ministry of Education Research

Fund for Advanced Materials in 1995)에 의해 이루어진 것으로 연구비 지원에 깊은 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. M. Okubo, K. Ichikawa, M. Tsujihiro, and Y. He, *Colloid & Polymer Sci.*, **268**, 791 (1990).
2. M. Okubo, Y. Katasuta, and T. Matsumoto, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **18**, 481 (1981).
3. M. Ando, A. Yamada, and Y. Katsuta, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **19**, 143 (1981).
4. Y. Katsuta and T. Matsumoto, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **20**, 45 (1982).
5. V. Dimonie, M. S. El Aasser, A. Klein, and J. W. Vanderhoff, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **22**, 2197 (1984).
6. J. A. Waters, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **83**, 167 (1994).
7. J. Y. Cavaille, C. Jourdan, X. Z. Kong, and J. Perez, *Polymer*, **27**, 693 (1986).
8. C. Jourdan, J. Y. Cavaille, and J. Perez, *Polym. Eng. & Sci.*, **28**, 1913 (1988).
9. G. Cigna, *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, 1781 (1970).
10. R. A. Dickie, *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 45 (1973).
11. E. R. Wagner and L. M. Robeson, *Rubber Chem. Technol.*, **43**, 1129 (1970).
12. A. Homolar and R. O. James, *J. of Coll. & Inter. Sci.*, **59**, 123 (1977).
13. P. R. Sperry, B. S. Snyder, M. L. O'Dowd, and P. M. Lesko, *Langmuir*, **10**, 2619 (1994).
14. A. S. Dunn, in "Emulsion Polymerization: Effects of the Choice of Emulsifier in Emulsion Polymerization", I. Piirma, Ed., p. 223, Academic Press, New York, 1992.