

반응성 중공 라텍스 입자를 포함하는 고분자 복합체의 기계적 물성에 관한 연구

이준영 · 박종명* · 안정호†

성균관대학교 고분자공학과, *고려화학

(1998년 2월 19일 접수)

Polymeric Composites Containing Hollow Latex Particles with Reactive Functional Groups

Jun-Young Lee, Jong-Myung Park*, and Jeang-Ho An†

Department of Polymer Science and Engineering, Sung Kyun Kwan University,
Jangan-ku, Suwon, Kyunggido 440-749, Korea

*Korea Chemical Co. Ltd, Central Research Institute, Yongin, Kyunggido 449-900, Korea

†e-mail : jhahn@yurim.skku.ac.kr

(Received February 19, 1998)

요약: 취약한 고분자의 강인화를 위하여 여러 가지 종류의 고무 입자들을 사용해왔다. Guild와 Young은 유한요소법에 의한 계산을 근거로 응력집중 인자로서의 역할상 고무 입자와 동공(void) 둘 사이에는 별다른 차이가 없음을 시사한 바 있다. 본 실험에서는 중공 라텍스 입자를 포함하는 고분자 복합체를 제조하고 이의 기계적 거동과 강인화도를 조사하였다. 특히 중공 입자의 표면을 개질시켜 중공 입자와 매트릭스 사이에 계면접착력을 조절하여 이에 따른 영향을 분석하였다. 중공 입자를 포함하는 고분자 복합체의 탄성률은 에폭시 자체와 비슷하거나 더 큰 값을 가지며 인장강도와 강인화도는 실험한 영역에서 최대의 계면접착력을 지닌 시료가 아닌 중간 정도의 계면접착력을 가진 시료에서 최대치를 보였다.

ABSTRACT: Various types of rubber phase have been used to toughen brittle polymers. Guild and Young claimed that holes may behave like rubber particles, since their finite element analysis revealed no considerable difference between the two in terms of concentrating stress on the surrounding matrix. In this work, the mechanical behavior of polymeric composites containing hollow latex particles has been attempted. Especially the effects of the degree of interfacial bond between hollow particles and matrix phase have been examined by using surface modified hollow particles. The modulus of specimens containing hollow particles maintain the value of the neat epoxy, reflecting the properties of the hard hollow particles with high T_g . Tensile strength shows max. value at the MAA content of 5 wt%. The fracture toughness is increased by employing hollow particles and show its max. value at the MAA content of 1 wt% which is the least among we have tested.

Keywords: hollow particles, interfacial bond, toughness, epoxy, tensile properties.

서 론

중공 라텍스 입자는 통상의 라텍스와 같이 구형을 띠고 있으나 라텍스 내부의 대부분이 빈 공간으로 이루어진 것을 의미한다. 이 입자의 본래의 개발 목적은 플라스틱에 불투명도를 도입하는 TiO_2 의 대체물질로 라텍스 내부의 빈 공간으로 인한 산란 현상을 이용하는 기능성 라텍스였다. 이 중공 라텍스 입자는 Rhom & Hass,¹ Dulus Australia, 그리고 DaiNippon Ink & Chemicals 등에 의해 상업화되었으며 연구가 진행되어 왔다. 그러나 기본적인 기계적 거동에 대한 학술적인 연구 결과는 매우 제한적이다.

한편 중공 라텍스 입자가 알려져 있기 이전에도 고분자 내부에 동공을 도입하면 고무 입자를 도입한 결과와 유사한 효과를 낸다는 것은 이론적으로나 실험적으로 그 확인이 시도된 바 있다. Guild와 Young²의 의한 이론적 연구의 경우 주로 유한 요소법에 의한 분석에 근거하여 매트릭스 내에 도입된 고무 입자는 단순히 빈 공간처럼 작용하며, 유한 요소법에 의한 분석 결과 고무 입자와 빈 공간 사이에 별다른 차이가 없다는 결론을 내린 바 있다. Fukui 등은³ 동일한 유한 요소법을 사용하여 빈 공간보다는 고무 입자의 경우가 매트릭스의 변형을 좀 더 낮은 변형(strain level)에서 유도할 수 있으므로 유리하다는 결론을 내린 바 있다.

이러한 논란에 대한 실험적 검증은 충분치 못한 면이 있는데 이는 규정된 크기와 분포를 지닌 동공의 도입이 용이하지 않기 때문이다. 예를들면 Sue 등의⁴ 연구에서는 고분자 매트릭스에 동공을 도입하기 위해 일반적으로 상용성이 없다고 알려진 non-adhering polyethylene (PE) 입자를 polycarbonate (PC) 매트릭스에 도입하였다. 그 결과는 PE 입자가 매트릭스 자체의 파괴응력보다 더 큰 응력에서 분리됨을 알 수 있었고 이 두 물질간에는 상당한 상용성을 보임을 확인할 수 있었다. 그러므로 이 실험은 매트릭스에 원하는 공간의 도입이 이루어지지 않았다고 볼 수 있다. 한편 Huang과 Kinloch의⁵ 연구에서는 반응성이 없는 액체 고무를 에폭시에 도입하여 동공을 유도해냈다. 이 실험에서 그들은 강인화도의 증가를 관찰하였으며 취성 고분자의 빈 공간에 의한 강인화 가능성을 시사한 바 있다.

중공 라텍스를 고분자 매트릭스에 도입한 유일한 연구 결과는 Pearson 등의⁶ 연구를 들 수 있는데 그들은 CTBN과 같은 액체 고무, 통상적인 core-shell latex, 그리고 상업화된 다양한 크기의 중공 라텍스 입자를 사용하여 비교 분석한 바 있으며 그 결과는 비교적 긍정적이었다. 그러나 중공 라텍스 입자와 매트릭스간의 접착력에 관하여서는 특별한 관심을 기울이지 않고 있다.

따라서 본 연구에서는 고분자 복합체의 경량화와 고무 입자의 도입에 따른 탄성을 저하를 최대한 억제할 수 있는 방법의 하나로 중공 라텍스 입자를 매트릭스에 도입하여 입자 자체의 구조에 따른 영향을 분석하였으며, 특히 이 고분자 복합체의 전반적인 기계적 거동이 중공 입자와 매트릭스와의 계면 접착력의 영향에 어떠한 의존성을 보이는지, 그리고 중공 입자의 개질층이 지니는 유리전이온도의 변화에 따른 영향을 중점적으로 연구하였다.

실 험

재 료. 개질 이전의 중공 라텍스 입자는 전형적인 중공라텍스 제조 방법인 다단계 에멀전 중합방법⁷에 의해 제조된 것을 사용하였다. 중공 라텍스 표면개질에 사용된 단량체로는 methyl methacrylate (MMA), styrene (St), *n*-butyl acrylate (BA), acrylonitrile (AN) 그리고 methacrylic acid (MAA)를 사용하였으며 hydroquinone과 같은 중합금지제를 제거하기 위해 5% 수산화나트륨 수용액과 증류수에 여러번 세척하여 냉장 보관한 후 사용하였다. 개시제로는 Ammonium persulfate (APS : Aldrich Chemical Company, Inc., U.S.A) 이 사용되었고 구입한 그대로 사용하였다. 유화제로는 poly(oxy-1,2-ethanediyl) (Co-436, Rhone Poulenc, France)를 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 중합에 사용된 물은 distilled deionized water (D.D.I. water)를 사용하였다.

에폭시 수지는 2관능성 에폭시 올리고머인 diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA : Kukdo Chemical Ind., Co., Korea)를 사용하였으며 상품명은 YD-128이고 equivalent weight는 187 gmol^{-1} 이다. 경화제는 지방족 아민 경화제인 aminoethyl pi-

perazine (AEP : Ildong Chemical Trading Co., Inc., Korea)을 사용하였다. 이 물질들은 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

중공 라텍스 입자의 표면 개질. 중공 라텍스 입자를 seed로 하여 반응성기인 카르복실기를 포함하고 있는 단량체 혼합물과 D.D.I. water, 개시제, 그리고 유화제를 첨가하여 중공 라텍스 입자 표면에 제 2의 shell을 도입하였다. 한편 이러한 방법으로 중공 라텍스 입자를 개질할 경우 첨가된 단량체가 기존의 중공 라텍스 표면에 반응하지 않고 새로운 라텍스 입자가 생성되지 않도록 하는 것이 중요한데 이를 위해 starved condition을 유지시킬 수 있는 semi-continuous 방법으로 중합하였다. 새로이 첨가될 단량체의 거시적 조성은 중공 라텍스 입자와 개질층간의 상용성을 확보하여야 하므로 중공 라텍스 입자의 그것과 최대한 유사한 것으로 조절하였다. 개질층의 두께는 seed로 사용하는 중공 라텍스 입자와 새로이 도입되는 단량체의 비율을 80 : 20으로 고정하여 개질층의 물성과 무관하게 일정하게 유지하였다. 또한 개질된 입자와 매트릭스와의 계면 접착력에 변화를 주기 위해 개질층에 포함된 관능성기인 methacrylic acid의 함량을 투입된 총 단량체양을 기준으로 1, 3, 5, 7 wt% 까지 조절하였다. 이러한 seed 유화중합은 교반기, 질소 투입장치, 환류용촉기, 단량체 혼합물 투입구가 있는 1L 4-neck 반응기에서 실시하였으며 반응온도는 78 °C, 반응시간은 단량체 투입시간이 2 시간이며 이후 반응을 2시간동안 더 유지시켜 주었다. 이때 반응기는 water bath에 의해 반응온도로 유지시키고 rpm meter를 이용하여 coagulum이 가장 적게 발생하는 250 rpm으로 유지시켰다. 일정한 온도로 유지되고 있는 반응기에 알맞은 양의 중공 라텍스 입자와 D.D.I. water를 채우고 내용물이 반응 온도에 도달하게 될때까지 약 30분간 방치하였다. 이때 내용물을 질소기류 하에서 계속 교반시켰으며, 개시제 첨가후 syringe pump에 의하여 단량체 혼합물과 D.D.I. water, 유화제를 반응기 안에 투입시키기 시작함으로써 중합반응을 시작하였다. Seed 유화중합은 반응이 종결될 때까지 질소기류 하에서 실시하였다. 대표적인 제조 recipe를 Table 1에 나타내었으며, Table 2에는 표면 개질된 중공 라텍스 입자의 MAA 함량과 개질층의 예상 T_g 를 표시하였다.

Table 1. The Recipe for the Surface Modification of Hollow Latex Particles

	component	HP(60-1)	HP(60-3)	HP(60-5)	HP(60-7)
I	HP	200	200	200	200
	DDI water	21	21	21	21
	APS	0.4	0.4	0.4	0.4
II	DDI water	10.4	10.4	10.4	10.4
	CO-436	0.1	0.1	0.1	0.1
	BA	3.74	3.74	3.74	3.74
III	St	3.93	3.93	3.93	3.93
	MAA	0.19	0.56	0.94	1.31
	MMA	10.28	9.91	9.54	9.16
	AN	0.56	0.56	0.56	0.56

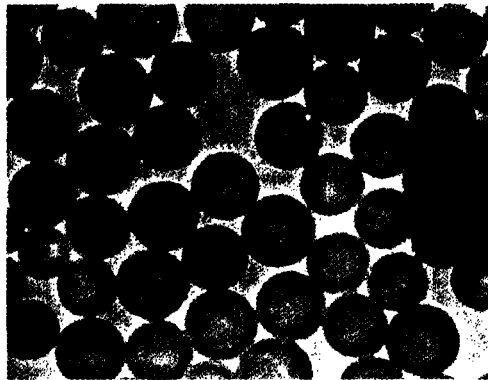
Table 2. Characteristics of Modified Hollow Latex Particles

particles	MAA content in the shell (wt%)	expected T_g of shell (°C)
HP	0	-
HP(60-1)	1	60
HP(60-3)	3	60
HP(60-5)	5	60
HP(60-7)	7	60

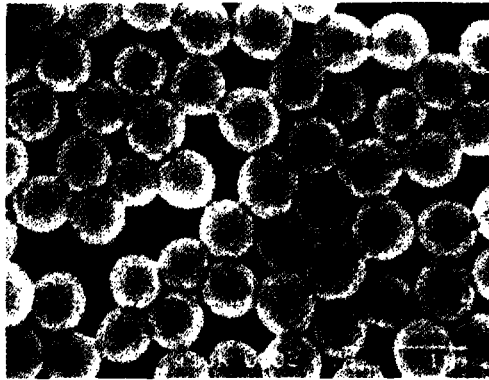
Table 3. Particle Size and Particle Size Distribution for (modified) Hollow Latex Particles

	number average diameter (D_n : nm)	weight average diameter (D_w : nm)	D_w/D_n
HP	405.4	409.2	1.01
HP(60-1)	454.9	455.8	1.00
HP(60-3)	436.5	443.7	1.02
HP(60-5)	438.3	440.5	1.01
HP(60-7)	430.4	432.9	1.01

Capillary hydro dynamic fractionation (CHDF)으로 측정된 중공 라텍스 입자 (HP)와 표면개질시킨 중공 라텍스 입자의 크기 및 크기 분포는 Table 3에 보여주었다. 개질전 중공 라텍스 입자의 크기는 405 nm 정도이며 polydispersity (PDI) 값을 통한 입자 분포가 매우 균일함을 알 수 있었다. 이를 seed로 이용하여 유화중합한 결과 모두 25~50 nm 정도로 입자 크기가 증가하였음을 보여주며 또 PDI 값이 매우 작으므로 균일한 입자 분포를 가짐을 알 수 있다. 또한 개질층 도입을 위한 단량체 혼합물의 첨가시 새로운 입자의 생성은 발생하지 않음을 보여주었다.



(a) Hollow latex particle



(b) Modified hollow latex particle

Figure 1. Electron micrographs of (a) hollow latex-particle and (b) modified-hollow latex particle.

Fig. 1(a)에서는 중공 라텍스 입자의 전자현미경 사진을 보여주고 있으며 (b)는 seed 유화중합 방법을 이용하여 중공 라텍스 입자의 표면에 개질층을 도입한, 다양한 양의 관능성기를 함유한 표면개질되어진 중공 라텍스 입자의 형태를 보여주는 그림이다.

고분자 복합체의 제조. 본 실험에서는 개질된 중공 라텍스 입자를 포함하는 복합체의 제조의 용이성과 자유로운 계면 접착력의 변화 가능성을 고려하여 매트릭스 소재로서 diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA)를 선택하였으며 경화제로는 상온경화 및 비교적 낮은 온도에서 경화가 가능한 aminoethyl piperazine (AEP)를 사용하여 혼합된 중공 라텍스 입자의 열에 의한 변형가능성을 최대한 억제하였다. 한편 개질된 중공 라텍스 입자는 입자 형태의 유지와

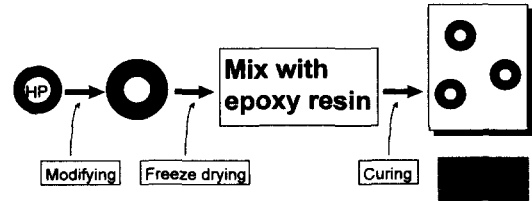


Figure 2. Schematic description of composite sample preparation.

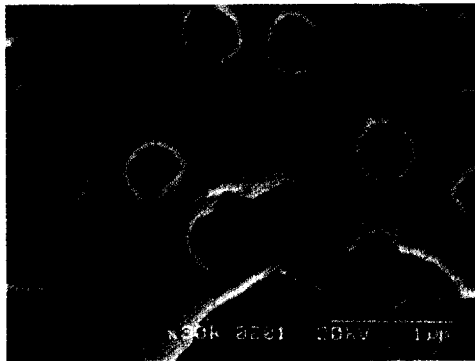
Table 4. Characteristics of Composite Samples Used in This Study

	shell T_g ($^{\circ}\text{C}$)	post curing time (hours)	dispersed phase
neat epoxy	-	2	-
C-HP	-	2	HP
C-HP(60-1)	60	2	HP(60-1)
C-HP(60-3)	60	2	HP(60-3)
C-HP(60-5)	60	2	HP(60-5)
C-HP(60-7)	60	2	HP(60-7)

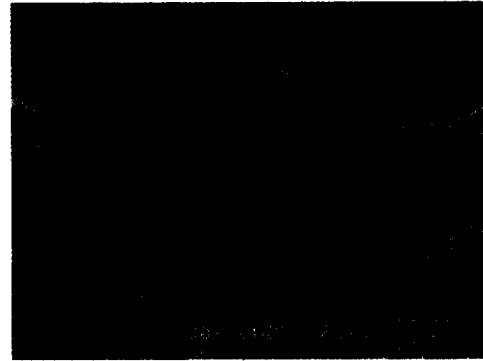
입자간 응집이 일어나지 않도록 동결건조기에서 약 3일간 건조시켜 분말 상태의 중공 입자를 얻었다. 분산상을 포함하지 않는 에폭시의 경화반응 과정은 경화제를 당량비로 에폭시 수지에 혼합시키며 유리를 내에서 1시간동안 상온으로 경화시키고 다시 100°C 에서 후 경화를 2시간동안 시켜 최종 시료를 제조하였다. 또한 동결건조를 통해 얻어진 중공 입자를 에폭시 수지에 균일하게 분포하도록 도입하기 위해 중공 입자 (10 wt%)와 에폭시 수지를 24시간동안 기계적 교반에 의해 혼합하였고 경화반응 과정은 위와 동일하다.⁶ Fig. 2에 고분자 복합체의 제조 과정에 대한 전체적인 개략도를 보여주었으며, Table 4에 제조한 시료를 정리하였다.

기계적 물성. 기계적 물성 중 인장탄성률, 인장변형, 인장강도를 측정하기 위해서 ASTM D695에 의하여 dog born 형태의 시편을 제작하고 U.T.M (Testometric, MDL100)을 이용하여 상온에서 100 kN의 하중을 가하면서 10 mm/min의 인장속도로 각 시편을 5회이상 시험을 실시하였다.

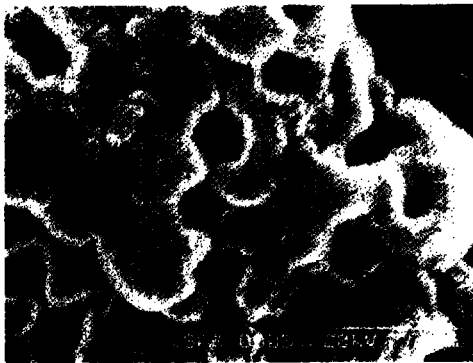
강인화도. 강인화도는 (K_{IC}) ASTM D5045에 의하여 single-edge-notched (SEN) 형태의 시편을 제조하였으며 U.T.M. (Testometric, MDL100)을 이용하여 10 mm/min의 cross head speed로 3-point



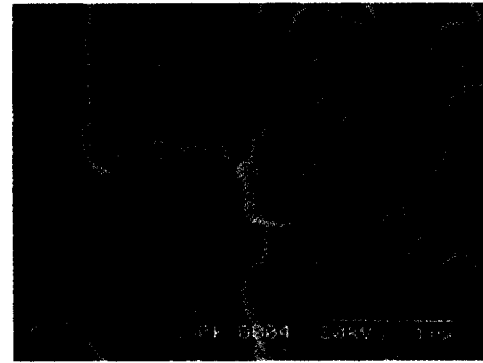
(a)



(b)



(c)



(d)



(e)

Figure 3. SEM micrographs of the fracture surface of (a) C-HP, (b) C-HP(60-1), (c) C-HP(60-3), (d) C-HP(60-5), and (e) C-HP(60-7).

시편의 span 길이 [cm], W 는 시편의 폭[cm], B 는 시편의 두께[cm], a 는 crack의 길이[cm]를 나타내고, 그리고 $f(a/W)$ 는 correction factor로서 식 (2)와 같이 표기 가능하다.

$$f(a/W) = 3 \cdot (a \cdot W)^{0.5}.$$

$$\frac{[1.99 - (a/W) \cdot (1 - a/W) \cdot (2.15 - 3.93 \cdot (a/W) + 2.79 \cdot (a/W)^2)]}{2 \cdot [1 + 2 \cdot (a/W) \cdot (1 - (a/W)^{1.5})]}$$

(2)

bending 시험을 하였다. 이때 시험은 상온에서 행해졌으며 식 (1)에 의해 계산하였다.

$$K_{IC} = P \cdot S \cdot f(a/W) / (B \cdot W^{1.5}) \text{ [M} \cdot \text{Pa} \cdot \text{m}^{0.5}] \quad (1)$$

여기서 P 는 crack initiation의 load [KN], S 는

시편은 $3 \times 60 \times 12$ mm (span은 48 mm)의 크기로 제조하였으며 각 시편에 대해 5회 이상 시험을 하여 평균값을 취하였다.

DN-4PB Test. 각 시료의 크랙 선단에 발달된 소성 변형 영역을 관찰하기 위해 double notched 4

point bending (DN-4PB) test를 시행하고 transmitted optical microscope (TOM)로 관찰하였다.^{8,9}

결과 및 고찰

고분자 복합체의 모폴로지. 에폭시 매트릭스와 입자 사이의 계면 접착력의 변화에 따른 모폴로지 변화를 파단면을 통하여 관찰할 수 있었다. Fig. 3에 C-HP, C-HP(60-1), C-HP(60-3), C-HP(60-5), C-HP(60-7)의 파단면을 보여주고 있으며 그림 (a)의 비 반응성 중공 입자를 포함하는 고분자 복합체 C-HP는 속이 비어있는 구형의 입자가 전혀 변형이 없이 완전한 구를 띠고 있으나 그림 (b)에서 (e)까지 MAA가 개질층에 존재할 경우 에폭시 매트릭스와의 계면접착력이 존재하여 중공 입자가 변형된 것을 볼 수 있다. 또한 MAA함량이 증가하여 계면 접착력이 강화될수록 중공 입자의 변형이 심화됨을 알 수 있다.

기계적 거동. Fig. 4는 neat epoxy와 비 반응성 중공 입자가 첨가된 경우, 그리고 개질층의 MAA의 함량을 달리한 반응성 중공 입자를 포함하는 복합체의 인장시험 결과이다. Fig. 4의 A에 정리된 인장탄성률을 비교하면 모든 복합체가 600~700 MPa 정도의 값을 보이고 있고 이것은 중공 라텍스를 포함하지 않은 neat epoxy의 값보다는 크거나 유사한 수준이었다. 이런 거동은 스티렌이 주성분인 중공 라텍스가 높은 유리전이온도와 딱딱한 성질을 지님으로서 기존의 고무 입자 도입에 동반되는 탄성을 감소현상이 일어나지 않았기 때문으로 생각된다. 한편 인장변형은 약 32%의 값을 보인 neat epoxy의 경우와 비교하여 중공 입자가 도입되면 12~17% 정도로 상당히 감소된 값을 보여주고 있다. 이것은 에폭시 수지의 변형보다는 유리상인 중공 입자 자체의 변형이 훨씬 작기 때문인 것으로 생각할 수 있다. 한편 Fig. 4의 B에 정리된 인장 강도를 관찰하면 neat epoxy는 55 MPa를 나타내고 있으며 비-반응성 중공 입자를 첨가한 C-HP는 30 MPa로 상당한 감소를 보이고 있다. 그러나 개질층에 MAA를 도입하여 계면 접착력이 증가되면 인장강도는 회복되어 MAA 함량이 3 wt%인 C-HP(60-3)에 이르면 에폭시 매트릭스의 값과 유사한 수준에 이르게 된다. 그러나 MAA 함

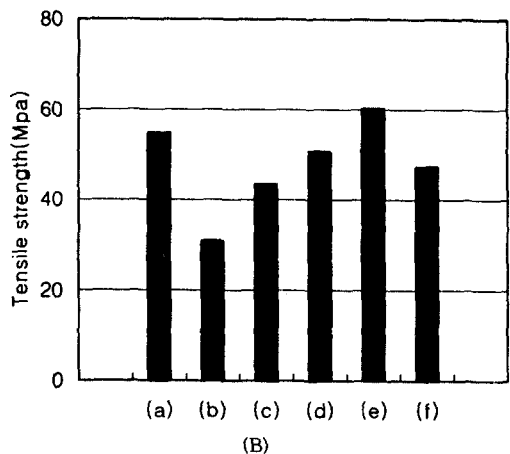
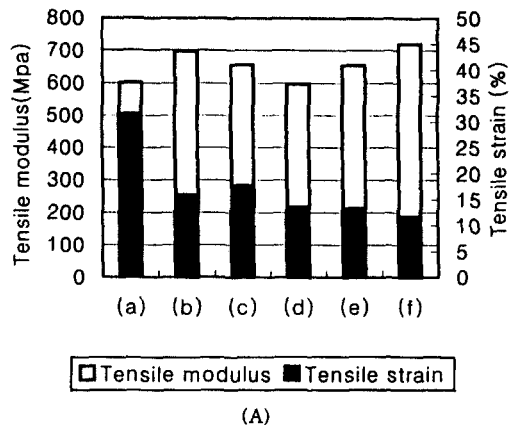


Figure 4. The effect of MAA content on A (tensile modulus, strain); B (tensile strength): (a) neat epoxy, (b) C-HP, (c) C-HP(60-1), (d) C-HP(60-3), (e) C-HP(60-5), and (f) C-HP(60-7).

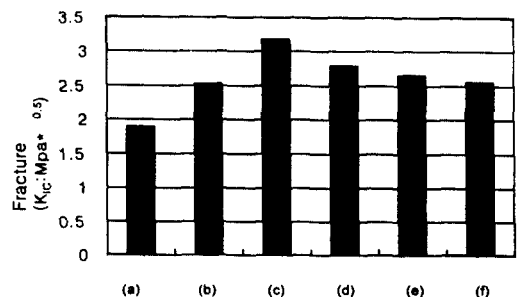
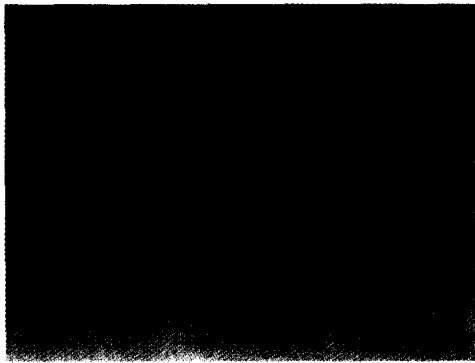


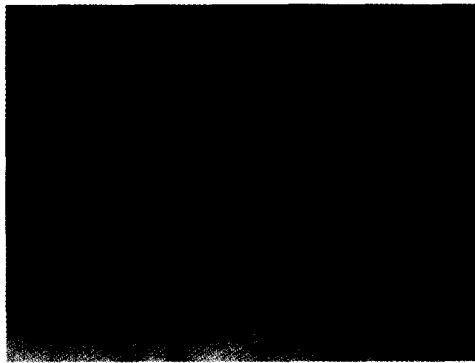
Figure 5. The effect of MAA content on fracture toughness: (a) neat epoxy, (b) C-HP, (c) C-HP(60-1), (d) C-HP(60-3), (e) C-HP(60-5), and (f) C-HP(60-7).



(a)



(b)



(c)



(d)



(e)

Figure 6. TOM micrographs of thin section taken mid-plane and near the crack tip of DN-4PB samples of (a) C-HP, (b) C-HP(60-1), (c) C-HP(60-3), (d) C-HP(60-5), and (e) C-HP(60-7).

량이 5 wt%인 C-HP(60-5)에서 최고값을 보이다 이를 기점으로 다시 감소하였다. 이러한 경향은 비-반응성 중공 입자를 사용하거나 계면접착력을 부여하는 MAA의 함량이 적은 반응성 중공 입자를 사용할 경우 계면접착력이 충분치 않아 중공 입자와 에폭시 매트릭스 사이의 계면이 취약점으로 작용하기 때문

으로 생각할 수 있다. MAA 함량이 증가함에 따라 계면접착력이 증가하여 MAA 함량 5%에서 최고점에 이르나 이 이상의 MAA 함량에서는 계면이 아닌 취약성 고분자로 이루어진 중공 입자 자체가 취약점으로 작용하여 인장강도가 다시 감소하는 것으로 생각해 볼 수 있다.

강인화도. 강인화도는 K_{IC} 값으로 나타냈으며 Fig. 5에 정리되어 있다. 중공 라텍스가 첨가되었을 경우 전반적으로 neat epoxy와 비교하여 상대적인 K_{IC} 값의 증가를 보여주고 있으며 최대의 효과는 실험한 시료중 가장 낮은 MAA 함량을 지닌 C-HP(60-3)에서 관찰되고 있다. 이보다 MAA 함량이 많아 더 양호한 계면접착력을 갖고 있으리라 예상되는 다른 세개의 시료에서는 MAA의 함량이 증가할수록 오히려

려 강인화도가 감소하고 있음을 관찰할 수 있다. 이는 앞서의 전자현미경 사진(Fig. 3)에서 MAA 함량이 증가할수록 중공 입자의 변형이 심하였음을 고려하면 입자 자체의 변형이 강인화도 향상의 원인이 아님을 확인할 수 있다.

동일한 시료를 대상으로 DN-4PB test에 의하여 제조되어진 박편 시편을 transmitted optical microscope (TOM)에 의하여 100 배율로 관찰하였다(Fig. 6). 전반적인 형상은 다른 연구자들에 의해 발표된^{10,11} 전형적인 고무 강인화에 의한 것과 동일한 형태를 보여 현재 사용된 중공 라텍스에 의한 강인화가 전형적인 고무상 개질제에 의한 것과 유사함을 시사하고 있다. 크랙 선단에 위치한 손상영역(damage zone)의 크기는 C-HP(60-3)이 상대적으로 가장 크게 나타나 앞서의 강인화도 측정결과를 뒷받침하고 있다고 볼 수 있다.

결 론

본 연구에서는 에폭시 매트릭스에 중공 입자를 분산상으로 도입한 복합체의 전반적 기계적 거동과 강인화도를 조사하였다. 특히 중공 입자 표면에 매트릭스인 에폭시와 반응하여 계면접착력의 변화를 유도할 수 있는 MAA를 포함하는 개질층을 도입하고 이의 영향을 분석하였다. 중공입자가 도입된 복합체의 파단면을 관찰하면 개질층에 존재하는 MAA의 함량이 증가할수록 중공 입자의 변형이 심화되는 것을 관찰하였으며 도입된 MAA가 계면접착력의 향상에 기여하는 것을 확인할 수 있었다. 측정 온도에서 유리상을 유지하는 중공 입자는 예상대로 복합체의 탄성률을 에폭시 자체의 값과 유사하거나 증가된 수준을 나타내고 있다. 반면 인장강도는 MAA 함량의 증가에 따라 단순 증가하지 않으며 중간수준에서 최고치를 보이고 다시 감소하는 경향을 보이고 있는데 이는 계면접착력의 강약에 따라 취약점이 계면에서 중공 입

자 자체로 전이하기 때문으로 해석할 수 있다. 강인화도 역시 상당히 낮은 수준의 MAA 함량에서 최고점을 보이고 MAA 함량이 더 증가하게 되면 오히려 감소하는 경향을 보여 강인화도에 필요한 최적의 계면접착력이 존재함을 보여주고 있다. TOM 관찰에 의하면 현재 사용된 중공 라텍스에 의한 강인화는 고무에 의한 강인화와 유사한 기구를 지니리라 예상할 수 있다.

감사의 글: 이 과제를 지원해 주신 한국과학재단 기능성 고분자 신소재 연구센터에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. A. Kowalski, M. Vogel, and R. M. Blankenship, U. A. Patent 4,427,836 (1984).
2. F. J. Guild and R. J. Young, *J. Mater. Sci.*, **24**, 2454 (1989).
3. T. Fukui, Y. Kikuchi, and T. Inoue, *Polymer*, **32**, 2367 (1991).
4. H. J. Sue, J. Huang, and A. F. Yee, *Polymer*, **33**, 4868 (1992).
5. Y. Huang and A. J. Kinloch, *Polymer*, **33**, 1330 (1992).
6. R. Bagheri and R. A. Pearson, *Polymer*, **36**, 4883 (1995).
7. J. W. Vanderhoff, J. M. Park, and M. S. El-Aasser, Chapter 17, *ACS Symposium Ser.* 492, E. S. Daniels, E. D. Sudol, and M. S. El-Aasser Eds., A. C. S. Washington D. C., 1992.
8. D. S. Kim, K. Cho, J. H. An, and C. E. Park, *J. Mater. Sci.*, **29**, 1854 (1994).
9. R. Bagheri and R. A. Pearson, *Polymer* **37**, 4529 (1996).
10. R. A. Pearson and A. F. Yee, *J. Mater. Sci.*, **24**, 2571 (1989).
11. P. A. Lovell, J. McDonald, D. E. J. Saunders, and R. J. Young, *Polymer*, **33**, 4741 (1992).