

일반논문

레이저 광산란법에 의한 폴리에스터/실세스키옥세인 나노복합재료 응집체의 구조분석

유영철 · 김장경 · 윤관한 · 박일현[†]

금오공과대학교 고분자공학과

(2007년 1월 30일 접수, 2007년 11월 14일 채택)

Structural Analysis of Microphase-separated Aggregates of Polyester/Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Nanocomposite by Laser Light Scattering

Young-Chol Yu, Jang Kyung Kim, Kwan Han Yoon, and Il Hyun Park[†]

Department of Polymer Science and Engineering

Kumoh National Institute of Technology, Gumi, Gyungbuk 730-701, Korea

(Received January 30, 2007; Accepted November 14, 2007)

초록 : 폴리에스터와 trisilanolisobutyl polyhedral oligomeric silsesquioxane(TBPOSS)으로 제조된 나노복합재료에 존재하는 응집체의 구조를 이해하기 위하여 SEM-EDS 분석과 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol(HFIP) 용매에 녹인 뒤 레이저 광산란법이 실시되었다. SEM에서 평균 직경 120 nm로 나타난 구형 응집체는 가교화된 마이크로젤이 아니라, 320개의 TBPOSS 분자들과 폴리에스터 분절들이 교대로 연결된 선형 중합체 사슬(무게평균 분자량 = 2.3×10^6 g/mol)이며, 이들은 매트릭스의 폴리에스터와의 화학조성 차이 때문에 상분리된 것으로 여겨진다. 반면에 무게평균 분자량이 4.0×10^4 g/mol인 매트릭스의 폴리에스터는 분자당 2.5개의 TBPOSS 분자를 포함하고 있는 것으로 나타났다. 또한 넣어진 TBPOSS의 약 93%가 매트릭스에 존재하며 나머지 7%는 구형 응집체에 분포하고 있다는 것도 밝혀졌다.

Abstract : In order to understand the structure of the existing aggregate in the nanocomposite, which has been prepared with polyester and trisilanolisobutyl polyhedral oligomeric silsesquioxane(TBPOSS), laser light scattering(LLS) and SEM-EDS were applied to its 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol solution and original sample, respectively. Although aggregate particles appeared as spherical shape of the average diameter of 120 nm in SEM image, they were not microgels but almost linear copolymer chains ($M_w=2.3 \times 10^6$ g/mol) alternating 320 molecules of TBPOSS with polyester subchains. It has been microphase-separated from the matrix polyester due to the difference of chemical composition. As the matrix, polyester chain of $M_w=4.0 \times 10^4$ g/mol had averagely 2.5 molecules of TBPOSS per chain. It is also found that about 93% of total TBPOSS molecules existed in matrix phase and the residual 7% in spherically aggregated phase.

Keywords : POSS, polyester, nanocomposite, light scattering, aggregate.

서론

삼차원적 구조를 지니고 있는 폴리헤드랄 실세스키옥세인(polyhedral oligomeric silsesquioxane, POSS)은 내부적으로 Si 원소와 O 원소 간의 실록산 결합으로 이루어진 무기 화학적 네트워크가 존재하며, 바깥쪽으로는 반응성 유기그룹 또는 비반응성 유기그룹들이 부착되어 있다. 이때 반응성 작용기 그룹들은 다른 분자의 작용기와 반응을 할 수 있고, 비반응성 그룹들은 POSS의 용해성이나 상용성을 증진시키므로 이들을 통해 다양한 기능의 POSS가 얻어질 수 있다.¹ 만약 복합재료 제조 시 사용되는 POSS에 반응성 유기그룹이

3개 이상 부착되어 있을 경우, 반응성 고분자 물질 또는 단량체들과 결합함으로써 마이크로 영역대의 네트워크 형성도 가능하겠다.

최근 POSS 복합재료 연구 경향은 다양한 종류의 매트릭스 고분자와 POSS 간의 나노복합재료(nanocomposite)의 제조가 보고되고 있다. 즉 예를 들면, 에폭시-POSS,²⁻⁷ 폴리메틸메타크릴레이트(poly-methylmethacrylate)-POSS,⁸⁻¹⁰ 폴리올레핀(polyolefin)-POSS,^{11,12} 폴리스티렌(polystyrene)-POSS,^{13,14} 열경화성 수지-POSS와¹⁵⁻¹⁸ 같이 하이브리드(hybrid)형 나노복합재료가 관심을 끌고 있고, 이러한 나노복합재료의 열적, 기계적 그리고 유변학적 물성 등에 대한 연구 결과도 최근에 많이 보고되고 있다.²⁻¹⁸ 한 예로써 Lee 등은¹⁸ 8개의 열경화성 작용기가 부착된 polybenzoxazine과 POSS를 이용하여 네트워크형 나노복합재료를 만든 뒤 DSC와 TGA로 열적 특성

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ilhyun@kumoh.ac.kr

등을 조사하였다. 이러한 복합재료 제조 과정에 대한 대부분의 논문들은 POSS가 완전 균일하게 분산되지 못하고 POSS 일부가 응집되어 있으며, 이를 x선 회절 등으로 측정된 결과 작게는 50~100 nm에서¹⁸ 크게는 수 μm 의 마이크로 도메인(micro-domain)의 응집체를 형성한다고 보도하고 있다. 이러한 논문들을 자세히 살펴보면 매트릭스의 고분자와 POSS 사이의 상용성의 차이에 의해 응집 및 상분리가 발생하고, 넣어준 POSS의 양에 따라 변하는 물성을 주로 현상학적으로 열거하여 보여 주고 있을 뿐, 이러한 물성의 변화의 근본 원인인 응집체의 구조가 망상구조인지 단순한 가지형태의 구조인지, 또는 응집체 안에는 첨가된 POSS의 몇 퍼센트가 존재하는가 등의 근본적인 분석은 거의 보고되어 있지 않다.

최근 Yoon 등의¹⁹ 발표에 의하면, 반응기로서 수산기(-OH)가 3개 또는 8개 부착되어 있는 POSS와 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethylene terephthalate, PET)로 나노복합재료를 제조한 뒤 이 복합재료의 SEM 사진을 분석한 결과 앞에서 언급한 바와 같이 매트릭스와 확연히 구별되는 불균일성(heterogeneity) 구형 입자들이 부분적으로 산재하고 있는 것을 발견하였고, 일부의 POSS가 완전 분산되지 못하고 상당량이 서로 뭉치면서 응집체를 형성한 것으로 추측하였다. 따라서 본 연구에서는 앞에서도 언급한 바와 같이 시스템에서 나타난 불균일한 부분의 응집체(aggregate)의 분자량, 크기, 구조, 및 성분 등을 정확히 밝혀보고자 하는 것이다. 특히 본 연구에 사용된 POSS는 분자당 7개의 Si 원자, 7개의 비반응성 이소부틸 그룹, 3개의 수산기(-OH)가 반응기로서 부착되어 있는 분자량(MW) 791.43 g/mol의 트리실란올이소부틸(trisilanolisobutyl, TB)-POSS(화학식: $\text{C}_{28}\text{H}_{66}\text{O}_{12}\text{Si}_7$, 이후 TBPOSS로 표시)이다. 이 TBPOSS는 분자당 3개씩 존재하는 -OH 그룹으로 인하여 TBPOSS 분자 자체가 하나의 가지점(branch point) 역할을 하므로 폴리에스터 사슬들의 말단기와 TBPOSS의 -OH 간의 축합 반응이 발생하면 제멋대로 가지달린 거대한 고분자(randomly branched high molecular weight polymer)가 충분히 형성될 수 있고, 이들이 더욱 발달하면 일종의 마이크로겔(microgel)까지도 형성될 수 있기 때문에 제조 시 사용된 TBPOSS 조성비에 따른 구조의 차이가 어떠한 지를 밝혀내는 것도 매우 의미 있는 일이다. 그러나 1차 단계 연구로서 본 논문에서는 하나의 고정된 TBPOSS 조성 조건에서 형성된 복합재료를 SEM(scanning electron microscopy), EDS(energy dispersive spectroscopy), 정적 광산란, 그리고 동적 광산란법을 이용하여 매트릭스 사슬과 구형 응집체의 분자량, 입자크기, 구조, 구성 성분 등을 계산하여 봄으로써 TBPOSS와 PET의 나노복합재료에서 발생한 응집체의 특성 이해 및 이의 분석방법 확립을 하고자 한다.

실 험

PET/TBPOSS 나노복합체의 제조. PET 폴리에스터의 중합은 효성에서 구입한 디메틸테레프탈레이트(dimethyl terephthalate, DMT)와 Junsei사에서 구입한 에틸렌글리콜(ethylene glycol, EG), 그리고 촉매로는 Tokyo Chemical Industry에서 구입한 테트라이소프로필 오르쏘티타네이트(tetraisopropyl orthotitanate)가 사용되었다. PET/TBPOSS 나노복합체를 만들기 위해 일정량의

TBPOSS가 용해되어 있는 EG를 이용하여 폴리에스터를 중합하였다. 본 실험의 TBPOSS는 직접 합성하는 대신 Hybrid Plastics사로부터 구매하여 추가 정제없이 바로 실험에 사용하였다. 1차적으로 중합온도를 190~230 °C 사이에서 유지하며 질소가스 환경에서 트랜스에스터화 반응(transesterification)을 통해 중간체인 비스 히드록시에틸 테레프탈레이트(bis(β -hydroxyethyl)terephthalate, BHET)를 생성한 뒤, 다음 단계로 온도 280~290 °C와 진공조건에서 축합반응을 통해 메탄올이 빠져 나오도록 하면서 최종적으로 PET/TBPOSS 나노복합재료를 제조하였다.^{19,20} 이때 TBPOSS의 무게 함량에 따라서 만들어진 PET/TBPOSS 복합체의 명명법으로써 TBPOSS가 PET 무게의 3% 첨가된 복합재료의 경우는 PET/TBPOSS3로 표기하였다.

PET/TBPOSS3/1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol 용액. 앞에서 언급한 바와 같이 제조된 PET/TBPOSS3 나노복합체 안에 존재하고 있는 응집체 및 매트릭스 바탕 물질에 대한 광산란 분석을 하기 위하여 폴리에스터의 좋은 용제인 헥사플루오르프로판올(1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol, HFIP)를 용매로 사용하였다. PET/TBPOSS3 복합체가 상온에서 HFIP에 쉽게 녹지 않고, 용매 HFIP의 낮은 끓는점(60 °C) 때문에 가열할 수 없으므로 유리관에 HFIP 용매와 PET/TBPOSS3 복합체를 함께 넣고 용매를 완전히 열린 후 밀봉(flame sealing)시킨 뒤, 약 80 °C에서 3 시간 정도 교반시켰더니 손쉽게 완전히 녹일 수 있었다. 마지막으로 위 용액을 0.45 μm 의 멤브레인 필터를 이용하여 먼지를 제거함으로써 광산란 시료를 만들 수 있었다.

정적 광산란. 광산란의 광원으로 Ar 이온 레이저의 514 nm 파장이 사용되었고, 실험실에서 자체 제작한 자동 goniometer를 이용하여 정적 산란광의 세기를 측정하였다.²¹ 이때 얻어진 산란광의 세기는 다음과 같은 식들을 이용하여 분석을 시도하였다.

$$I_{\text{ex}} = I_0 \exp\left(-\frac{1}{3}R_g^2q^2\right) \quad (\text{Guinier eqn. at } C \rightarrow 0) \quad (1)$$

$$\frac{1}{I_{\text{ex}}} = \frac{1}{I_{\text{ex}}(q=0)}\left(1 + \frac{1}{3}R_g^2q^2\right) \quad (\text{Zimm eqn. at } C \rightarrow 0) \quad (2)$$

$$I_{\text{ex}} = \frac{I_0}{(1 + \xi^2q^2)^2} \quad (\text{Debye-Bueche eqn. at } C \rightarrow 0) \quad (3)$$

$$\frac{KC}{R_{\text{vw}}} = \frac{1}{M_w}\left(1 + \frac{1}{3}R_g^2q^2\right) + 2A_2C \quad (\text{Zimm plot eqn.}) \quad (4)$$

여기서 $q=4\pi\sin(\theta/2)/\lambda_0$ 는 산란벡터의 크기이고, I_{ex} 는 용액의 산란광 세기에서 용매의 산란광의 세기를 뺀 값이며 R_g 는 회전반경, A_2 는 2차 비리알 계수를 뜻한다. 특히 식 (4)에서 R_{vw} 은 수직편광 입사광에 대한 수직편광 산란광의 Rayleigh 비를 뜻하고, $K=(4\pi^2n^2(dn/dc)^2/\lambda_0^4N_A)$ 는 광학상수이며, 식 (4)의 Zimm plot 식은 식 (2)의 Zimm의 식에 광학상수 등을 곱하여 무게평균 분자량 M_w 가 얻어지도록 임의의 농도 및 산란각도에서 일반화시킨 식이며, K 에 포함된 dn/dc 는 고분자 농도 증가에 따른 용액의 굴절률 증가율을

의미한다. 특히 식 (4)에서 농도 의존성을 나타내는 $2A_2C$ 항을 제거하면 식 (2)와 같은 형식의 식으로 전환된다.

동적 광산란. 동적 산란광의 시간상관함수는 Brookhaven사의 BI-2000AT 디지털 시간상관기기(digital time correlation)를 이용하여 측정하였다. 이때 지연시간의 범위는 1 μsec ~800 msec 정도로 조절하였다. 일반적으로 시간상관함수의 분석방법은 여러 가지가 있으나 본 연구에서는 사용 시 발생하는 상대 오차가 가장 적은 NNLS(non-negative least square regression program) 분석법을 사용하여 전기장의 시간상관함수인 $g^{(1)}(\tau)$ 를 지수함수들의 합으로 분석하였다.

$$g^{(1)}(\tau) = \sum_i G(L_i) \exp(-L_i \tau) \quad (5)$$

여기서 L_i 는 특성선폭(characteristic linewidth)이고, $G(L_i)$ 는 L_i 의 분포도이다. 특히 L_i 를 q^2 에 대하여 도시하면 초기 기울기로부터, 또는 L_i/q^2 을 q^2 으로 도시할 경우 $q=0$ 에서의 절편값으로부터 확산계수 D 가 얻어지고, 이러한 D 값과 아래의 Stokes-Einstein 식을 이용하면 입자의 동력학적 반경 R_h 가 쉽게 계산된다.²²

$$R_h = \frac{K_B T}{6\pi\eta_0 D} \quad (\text{Stokes-Einstein eqn.}) \quad (6)$$

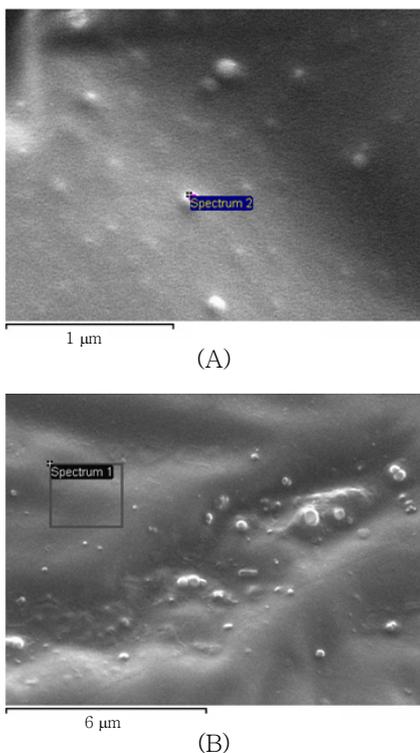


Figure 1. SEM images of PET/TBPOSS3 nanocomposite material. EDS analysis has been done both at the spot of spherical aggregate in (A) and at the square part of the matrix of polyester in (B). The results of EDS analysis of SEM images of (A) and (B) are listed at Table 1. The length of bars in (A) and (B) stand for 1 μm and 6 μm , respectively.

결과 및 토론

SEM 사진의 분석. Figure 1은 PET/TBPOSS3 복합체를 SEM을 통해 본 사진이다. 대략 직경 100~120 nm 정도의 구형의 응집체가 산재하고 있음을 Figure 1(A)에서 뚜렷이 볼 수 있었고, 사진 중에 표시된 부분의 EDS 원소분석 결과는 Table 1에 실었다. 또한 매트릭스 부분을 보여주고 있는 Figure 1(B)에서 일부 불규칙적인 모양의 입자들은 TBPOSS 응집체가 아니라, 무기염들의 입자임이 EDS에 의해 밝혀졌다. 매트릭스 부분의 원소분석 결과도 Table 1에 함께 기재하였다. Table 1은 매트릭스 부분과 응집체 부분의 EDS 분석에서 Si 원소 함량비가 응집체에서는 2.75%, 매트릭스 부분에서 Si 함량은 1.25%로써, 두 함량 사이에는 약 1.5% 차이가 존재한다. 이러한 1.5% 차이는 얼핏 보기에 적은 수치로 여겨질 수 있겠으나 투입된 TBPOSS 함량이 3 wt% 수준인 것을 고려하면 1.5% 차이는 상당히 높은 수치임이 분명하다. Si 함량 W_{Si} 과 TBPOSS의 함량 W_{POSS} 와의 이론적인 관계식 $W_{POSS}(\text{wt}\%) = 4.03 \times W_{Si}(\text{wt}\%)$ 을 이용하면, Si 함량으로부터 쉽게 TBPOSS 함량을 계산할 수 있었다. 그 결과 Si의 함량이 1.25%일 때 W_{POSS} 즉 POSS 무게%는 5.0%이며, 2.75%일 때는 11%의 POSS 무게%로 얻어짐으로 구형 응집체내에 존재하는 TBPOSS의 양은 매트릭스에서보다 두 배 이상 집중되어 있다는 것을 알 수 있었다. TBPOSS를 PET단량체 무게의 3% 첨가하였는데 매트릭스 영역대에서 5%로 나온 것은 첫째로는 PET의 축합 중합과정에서 분자들이 빠져나가면서 무게 감소가 발생되었고, 두 번째로는 EDS의 Si 정량에 절대오차가 발생할 가능성도 있겠다. 그러나 절대오차에도 불구하고 위의 사실은 Si를 내포한 TBPOSS 분자들이 매트릭스 상보다 구형 응집체에 2배 이상 높은 농도로 밀집되어 있다는 사실을 의미하며, 본 연구에서는 어떠한 상태로 응집되어 있는지를 광산란 기법을 통해 밝혀 보고자 한다.

정적 광산란 분석. Figure 2에서는 여러 농도의 나노복합체 용액을 각각의 산란각도에서 측정된 정적 산란광의 세기를 q^2 에 대하여 도시하였다. Figure 2에서는 산란광세기를 규격화시키기 위하여 I_{ex} 값을 농도 C 와 벤젠의 산란광의 세기인 I_{bz} 으로 나누어 주었다. 이러한 산란광의 세기를 올바르게 해석해야만 시료의 분자량 및 응집체 입자의 정적인 크기인 회전반경도 구할 수 있겠다. 연구대상 시스템은 불균일한 응집체부분과 일반 PET 폴리에스터부분이 서로 공존함으로써 산란광 세기의 패턴은 일반적인 모습과 매우 다른 모양을 보여주고 있다. 산란벡터 크기 즉 q 에 대한 산란광의 세기에 관한 기존에 잘 알려진 식들인 식 (2)~식 (4) 가운데 어느 것을 이용하여도 해석이 불가능하였다. 즉 Figure 2의 삽입그림에서는 산란광 세기의 역수 값이 q^2 에 대하여 직선 대신 곡선으로 얻어졌기에 Zimm 타입의 식으로²¹ 해석이 곤란하였고 또한 산란광 세기의 로그 값을 도시한 Figure 2에서도 곡선이 얻어졌으므로 Guinier 식

Table 1. SEM-EDS Analysis of PET/TBPOSS3 Nanocomposite

Element	Aggregate* (wt%)	Matrix** (wt%)
C	71.03	67.48
O	26.23	31.27
Si	2.75	1.25

*Aggregate : Figure 1 (A), ** Matrix : Figure 1 (B).

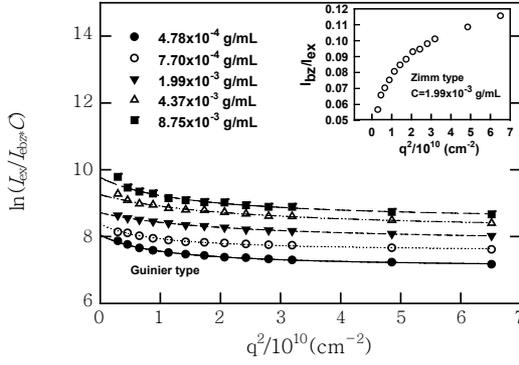


Figure 2. Semi-log plot of the scattered intensity against q^2 at several PET/TBPOSS3 concentrations in HFIP solution. In main graph, the modified Guinier plots have been shown as the various type of lines.

으로도²³ 해석할 수가 없었다. 물론 Debye-Buche 식으로도^{23,24} 분석을 시도하여 보았으나 만족할 만한 결과가 얻어지지 않았다. 따라서 이들 데이터를 해석하기 위하여 본 연구에서는 Guinier 식을 수정하여 낮은 산란각도에서는 Guinier 식이 적용되고 높은 산란각도에서는 산란광 세기가 일정하게 유지되도록 하면서, 이들 사이에 교차 전환(cross-over) 영역이 존재하는 수정된 Guinier 식을 아래와 같이 제안하였다.

$$\ln I_{\text{ex}} = m_1 - \frac{m_3 q^2}{m_2 + q^2} \quad (\text{Modified Guinier eqn.}) \quad (7)$$

여기서 m_1 , m_2 , m_3 는 수학적 fitting에 의해 구해지는 파라미터 값들이며 특히 m_2 는 Guinier 식이 유지되는 영역과 산란광의 세기가 일정한 영역을 구별지어 주는 상수이다. 즉, $q^2 \ll m_2$ 일 경우 우리가 제안한 식은 Guinier 식으로 변환되고, $q^2 \gg m_2$ 이면 $\ln I_{\text{ex}}$ 는 일정한 값 ($m_1 - m_3$)로 전환된다. 즉 $q=0$ 일 때 총 산란광의 세기는 $\exp(m_1)$ 이며 $\exp(m_1 - m_3)$ 은 매트릭스인 폴리에스터 사슬들의 산란광의 세기로서 해석할 수 있고, 이 두 값의 차이인 $\exp(m_1) - \exp(m_1 - m_3)$ 는 응집체 입자의 산란광의 세기로 해석할 수 있다.

Figure 3에서 보여주고 있는 각 농도에서의 KC/R_v 실험값을 수정된 Guinier 식에 적용함으로써 m_1 , m_2 , m_3 를 구했으며, 이때 사용된 광학상수 $K(=4\pi^2 n^2 (dn/dc)^2 / \lambda_0^4 N_A)$ 의 값을 위하여 사용된 $(dn/dc)_{\text{Agg}}$ 는 아래의 절차를 통해 얻어졌다.²¹

$$\left(\frac{dn}{dc}\right)_{\text{Agg}} = \left(\frac{dn}{dc}\right)_{\text{PET}} \cdot W_{\text{PET}} + \left(\frac{dn}{dc}\right)_{\text{POSS}} \cdot W_{\text{POSS}} \quad (8)$$

여기서 W_{PET} 는 응집체 내에서의 PET의 무게 분율, W_{POSS} 는 응집체 내에서의 TBPOSS의 무게 분율을 각각 의미하고, $W_{\text{PET}} + W_{\text{POSS}} = 1$ 의 등식이 성립된다. $(dn/dc)_{\text{POSS}}$ 는 순수한 TBPOSS를 HFIP에 녹였을 때의 값이지만, TBPOSS가 HFIP에 녹지 않으므로 직접 측정할 수 없었다. 그러므로 TBPOSS의 예측 굴절률 1.43과 밀도 $\rho_{\text{POSS}} = 0.969 \text{ g/mL}$ 와 $(dn/dc)_{\text{POSS}} = (n_{\text{POSS}} - n_{\text{HFIP}}) / \rho_{\text{POSS}}$ 의 이론식을 이용

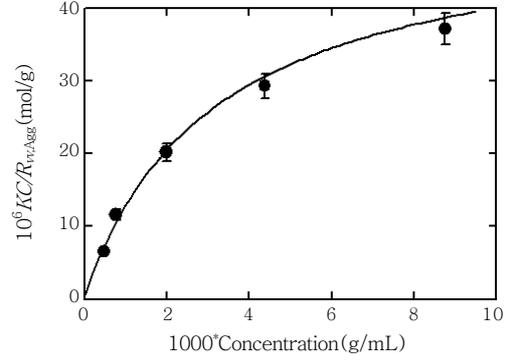


Figure 3. Plot of KC/R_v of the aggregate against nanocomposite concentration in HFIP solution. Here, the KC/R_v value of aggregate can be calculated using the equation of $\exp(m_1) - \exp(m_1 - m_3)$. Even though the determination of the accurate molecular weight of this particle is very difficult due to its non-linear behavior, it is clear that its molecular weight is the order of a couple of million g/mol.

하여 $(dn/dc)_{\text{POSS}} = 0.160 \text{ mL/g}$ 값을 계산을 통해 얻어냈다. 실제로 TBPOSS를 헥산(hexane)에 녹였을 경우 위의 방식으로 계산한 $(dn/dc)_{\text{POSS-Hex}} = 0.065 \text{ mL/g}$ 값과 실제 실험치 0.068 mL/g 이 서로 좋은 일치를 보임으로 위의 방법의 타당성을 간접적으로 입증하였다. 실제로 응집체내의 TBPOSS의 함량인 W_{POSS} 는 11%로, 순수한 PET/HFIP의 $(dn/dc)_{\text{PET}}$ 실험값은²⁵ 0.292 mL/g , $(dn/dc)_{\text{POSS}} = 0.160 \text{ mL/g}$ 로 설정한 뒤 식 (8)을 이용하여 $(dn/dc)_{\text{Agg}}$ 값을 계산한 결과 0.277 mL/g 을 얻어졌다. Figure 3에서 보여준 데이터는 응집체의 $(dn/dc)_{\text{Agg}}$ 값이 0.277 mL/g 으로 계산된 KC/R_v 값이며, 만약 W_{POSS} 의 값이 바뀌면 새로운 (dn/dc) 값을 사용하여 최종적으로 올바른 무게평균 분자량 M_w 를 다시 계산해야 한다.

앞에서 언급한 바와 같이 식 (7)을 이용하면 응집체의 회전반경 값은 m_2 와 m_3 값으로부터 예측할 수 있다. 여기서 일반 폴리에스터 사슬크기는 응집체의 크기에 비해 매우 작아 그 기여도는 거의 무시할 수 있다는 가정이 사용되었다. 수정된 Guinier 식에서 R_g 는 $(3 m_3 / m_2)^{0.5}$ 로 계산되며, 이렇게 계산된 R_g 값은 Figure 4에서 보여주듯이 농도에 따라 다소 커다란 편차를 보여 주고 있다. 이러한 편차는 수정된 Guinier 식의 분모 항에 들어있는 m_2 파라미터의 정확한 결정이 비교적 어렵기 때문인 것으로 생각된다. 전체적으로 농도 의존성이 강한 산란광의 세기와 달리 사슬 크기는 농도 의존성이 매우 약하다고 가정한 결과 평균 R_g 값은 145 nm 로 얻어졌고, 선형 PET/HFIP시스템의 경우 문헌에²⁵ 이미 보고된 회전반경 R_g 와 무게평균 분자량 M_w 사이의 관계식인 $R_g = 2.8 \times 10^{-2} M_w^{0.60}$ 로부터 응집체의 분자량을 계산한 결과 무게평균 분자량은 약 $1.6 \times 10^6 \text{ g/mol}$ 으로 얻어졌다. 그러나 실제로 본 연구대상의 응집체가 가지달린 고분자일 경우 같은 크기의 선형 고분자에 비해 분자량이 보다 더 클 것으로 예측되므로 정확한 분자량의 계산은 차후로 미루었다. 참고로 R_g 계산식에서는 시스템의 dn/dc 값에 무관하므로 우리의 측정된 R_g 값으로부터의 분자량 계산은 dn/dc 와 무관하며 단지 가지달린 정도에만 의존할 것이다.

또한 수정된 Guinier 식에서 $m_1 - m_3$ 값은 매트릭스의 산란광 세

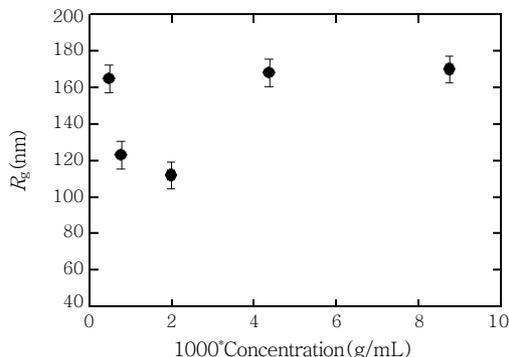


Figure 4. Plot of the radius of gyration R_g of the aggregate versus nanocomposite concentration in HFIP solution. Here the radius of gyration is calculated using the relation of $R_g = (3 m_3/m_2)^{1/2}$ derived from the modified Guinier equation.

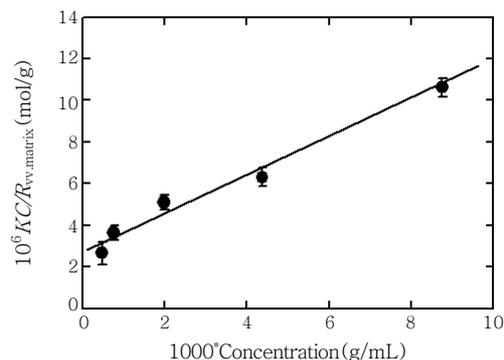


Figure 5. Plot of KC/R_v of the matrix polyester against nanocomposite concentration in HFIP solution. Here, the value of KC/R_v of the matrix polyester can be calculated from $\exp(m_1 - m_3)$ of the modified Guinier plot and finally the weight-average molecular weight of matrix polymer chains is estimated as $M_w = 3.5 \times 10^4$ g/mol.

기의 로그 값으로 해석되므로 매트릭스 영역의 폴리에스터 사슬의 분자량과 연관되어 있다. 각 농도에서의 $\exp(m_1 - m_3)$ 값으로부터 KC/R_{matrix} 를 계산한 뒤 농도에 대하여 다시 도시한 것이 Figure 5이다. 이때 매트릭스는 95 wt% PET와 5 wt% TBPOSS로 구성되었으므로 $(dn/dc)_{matrix} = 0.285$ mL/g이 사용되었다. 단지 폴리에스터만의 농도는 전체 무게 중에서 응집체가 차지하는 무게를 빼주어야 하나 응집체의 무게는 전체무게의 극히 일부이므로 전체 농도를 사실상 매트릭스의 농도로 간주하여도 오차는 매우 작을 것이다. 이렇게 해서 구한 폴리에스터의 무게 평균 분자량은 대략 3.7×10^4 g/mol이며, 농도에 대한 기울기로부터 구한 A_2 의 값은 4.5×10^{-3} molmL/g²으로 얻어졌다. 비슷한 분자량의 PET/HFIP 계에 대한 문헌에서²⁵ 보고된 A_2 값이 3.9×10^{-3} molmL/g²과 비교 시 매우 좋은 일치치를 보여 주므로 수정된 Guinier 식의 타당성을 다시 한번 확인할 수 있었다.

동적 광산란 분석. Figure 6의 삽입된 그림은 앞에서 언급한 시간상관함수(time correlation function, TCF)를 농도 8.75×10^{-3} g/mL에서 여러 산란각도에서 측정된 1차 TCF인 $g^{(1)}(\tau)$ 를 $\sin^2(\theta/2)\tau$ 에 대하여 도시한 것이다. 삽입된 그림에서 보듯이 여러

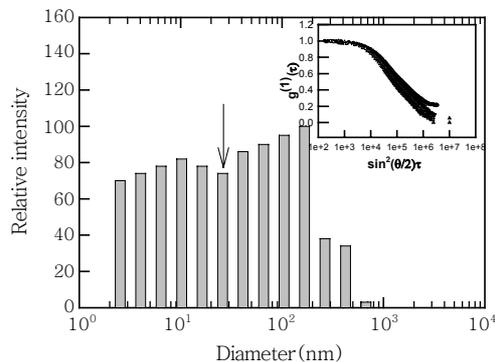


Figure 6. Size distribution measured by dynamic light scattering in PET/TBPOSS3/HFIP solution system. This distribution is calculated using NNLS program from $g^{(1)}(\tau)$ measured at scattering angle = 60° , nanocomposite concentration = 8.75×10^{-3} g/mL. The arrow means the border line separating the aggregate particle and matrix PET chain. In the inserted graph, the normalized $g^{(1)}(\tau)$'s are plotted against the rescaled delay time of $\sin^2(\theta/2)\tau$ at various scattering angles (symbols from the top; ● : 45° , ○ : 60° , ▼ : 75° , △ : 90°).

산란각도에서 측정된 TCF들이 대체로 서로 거의 겹치는 모습을 보여주는데 이것은 확산계수가 q^2 에 의존한다는 것에 대한 증명이며 약간의 불일치는 100 nm 크기의 응집체내에서 일어나는 일부 빠른 분절 운동 또는 응집체 자체의 다분산성 때문일 것이다.

Figure 6은 NNLS라는 프로그램을 이용하여 얻은 입자의 직경 분포도로서 입자 직경에 대한 상대적 산란광의 세기를 나타낸 그림이다. 위의 그림에서 응집체와 매트릭스 폴리에스터 사슬을 구분하기 위하여 직경 36 nm (=반경 18 nm)를 경계로 이보다 큰 입자는 응집체로, 그 이하는 PET 고분자 사슬로 다소 임의적으로 구분하였다. 그 이유는 PET 고분자 사슬의 평균 동력학적 반경 R_g 가 9 nm 정도이므로 최대 반경 18 nm (=직경 36 nm)의 사슬은 일반적으로 고분자 사슬 크기 분포의 상한 경계에 해당되고, 반면에 평균 반경 100 nm 응집체의 입장에서는 최저반경 18 nm 이하 입자를 응집체로 여길 수 없기 때문이다. 덧붙여 쌍봉모양의 분포도에서 대략 직경 35~40 nm 부근에서 약간의 골짜기 모양이 형성되므로 이를 뒷받침한다. 이와 같이 구분한 뒤 작은 크기 영역대를 매트릭스의 폴리에스터의 크기로 큰 사이즈 영역대를 응집체의 크기로 하여 평균 R_g 를 구할 수 있었다. 이를 다시 $q \rightarrow 0$ 로 외삽시켜 얻은 매트릭스로서의 폴리에스터 사슬의 동력학적 반경 R_g 와 응집체의 동력학적 반경 R_g 값을 각 농도에 대해 도시한 것이 Figure 7이다.

Figure 7에서 보여 주듯이 응집체의 동력학적 반경은 농도에 대하여 약간의 편차는 보이나 전반적으로 농도 의존성이 약한 것으로 해석하였다. 최종적으로 응집체의 R_g 는 대략 반경 100 ± 10 nm, 폴리에스터(PET)의 R_g 는 9 nm로 얻어졌다. 특히 PET의 동력학적 반경과 응집체의 동력학적 반경 값으로부터의 분자량을 예측할 수 있다. 즉 PET의 반경과 분자량 관계의 문헌식인²⁵ $R_g = 1.77 \times 10^{-2} M_w^{0.58}$ 으로부터 각각의 근사적인 무게평균 분자량을 구하면 매트릭스를 이루는 폴리에스터의 분자량은 대략 4.6×10^4 g/mol로, 반면에 응집체의 분자량은 2.9×10^6 g/mol로 추정되었다. 여기서 $R_g = 9.0$ nm로 계산된 폴리에스터 분자량인 4.6×10^4 g/mol은

정적 광산란으로부터 구한(Figure 5) 폴리에스터의 분자량 3.5×10^4 g/mol와 거의 비슷한 수준의 분자량 값을 보여 주고 있다. 실제 본 연구에서는 PET/TBPOSS 중합으로부터 얻은 매트릭스의 폴리에스터 분자량은 이들의 평균값인 $4.0 \pm 0.5 \times 10^4$ g/mol로, 응집체의 무게평균 분자량은 $2.3 \pm 0.6 \times 10^6$ g/mol로 설정하였고, 이 값들이 이 후 구조 분석에 사용되었다.

Figure 8의 R_g/R_h 비는 앞에서 얻은 Figure 4의 R_g 와 Figure 7의 R_h 로부터 계산하여 도시한 것이다. 농도 1.99×10^{-3} g/mL에서는 다소 큰 편차를 보이나 전체로 볼 때 R_g/R_h 의 비 값은 대략 1.46으로 나타났다. 이 값은 선형 고분자 사슬의 일반적인 값인 1.3~1.5 사이에 해당하므로 응집체가 균일한 밀도의 구형 마이크로 겔일 확률은 매우 낮다. 그 이유는 균일한 밀도의 구형이라면 R_g/R_h 의 이론적인 비의 값이 0.775이어야 하는데²³ 우리의 측정값은 이 값보다 약 1.9배 크기 때문이다. 따라서 해당 응집체는 예상보다 가지가 적은 선형에 가까운 거대한 고분자 사슬로 여겨진다. 따라서 가지가 많이 달린 고분자사슬보다는 전반적으로 POSS와 폴리에스터가 교대로 중합된 거대한 선형 공중합체로 볼 수 있다. 이것은 POSS가 갖고 있는 3개의 -OH 반응기 중의 하나는 미반응으로 남아있고 2개만 폴리에스터와 반응하여 선형의 공중합체 사슬을 만들었을 것으로 생각된다.

전체 산란광 세기는 응집체의 산란광 세기와 매트릭스의 산란광 세

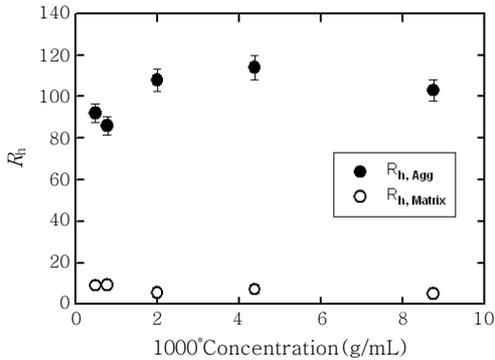


Figure 7. Plots of the apparent hydrodynamic radii R_h of both the aggregate and the matrix polyester chain at various nanocomposite concentrations in PET/TBPOSS3/HFIP system.

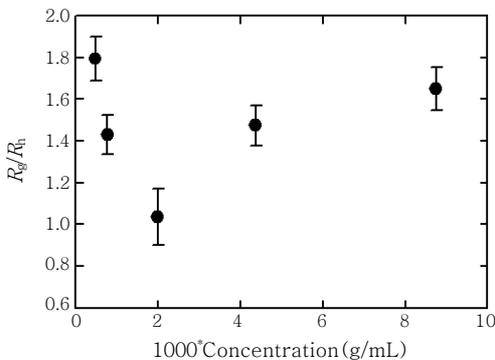


Figure 8. Plot of the R_g/R_h ratio of the aggregate particle at various nanocomposite concentrations in PET/TBPOSS3/HFIP system.

기의 함으로 볼 수 있으므로 전체 산란광의 세기 중에서 응집체가 차지하는 비율을 계산하기 위하여 먼저 전체의 산란광 세기는 $q \rightarrow 0$ 에서 $\exp(m_1)$ 로 얻었으며, 매트릭스만의 산란광 세기는 Figure 2에서 $q \rightarrow \infty$ 일 때 $\exp(m_1 - m_3)$ 로 얻어지게 된다. 따라서 응집체의 산란광 비율은 $[e^{m_1} - e^{(m_1 - m_3)}] / e^{m_1} = 1 - e^{-m_3}$ 로써 간단히 주어진다. 이 값을 각각의 농도에서 도시한 것이 Figure 9이다. Figure 9에서 살펴보면 일반적으로 농도가 0.001 g/mL 이하에서는 다소 증가하는 듯한 추세가 나타났는데 아마도 이것은 측정 또는 수학적 fitting 상의 오차로 여겨진다. 왜냐하면 농도가 묽을수록 응집체의 크기가 커진다면 응집체의 기여도가 증가하겠으나, Figure 7에서는 R_h 가 농도가 묽어짐에 따라 오히려 감소하는 경향을 보여주므로 서로 상반되기 때문이다. 다소의 오차를 감수하고 모든 농도에서 응집체 크기도 일정하고, 더 나아가서 산란광에 대한 응집체의 기여도도 일정하다고 보는 것이 전반적으로 타당하겠다. 즉 농도가 증가하면 단위 부피당 응집체의 개수와 폴리에스터 사슬 개수는 서로 동일한 비로 증가하기 때문이다. 이러한 경우 Figure 9로부터 응집체의 산란광이 전체 산란광에서 차지하는 비율은 농도에 무관하게 약 $64 \pm 6\%$ 로 계산되었다.

PET/TBPOSS 응집체 구조. Table 1에서 계산된 바와 같이 TBPOSS의 함량은 약 11% 수준이고 응집체의 R_g 와 R_h 에서부터 근사적으로 구한 응집체의 무게평균 분자량을 2.3×10^6 g/mol로 가정된 뒤 응집체의 구조 및 구성성분을 근사적으로 계산하여 보았다. 응집체 무게의 11%를 TBPOSS가 차지하므로 이 무게를 TBPOSS의 분자량으로 나눠주면 약 320개($= 2.3 \times 10^6 \text{ g/mol} \times 0.11 \div 791 \text{ g/mol}$)의 TBPOSS 분자들이 한 개의 구형 응집체 안에 있음을 알 수 있다. 이때 320개의 TBPOSS 분자들의 모든 -OH 기를 100% 연결시켜 1개의 응집체 분자가 되기 위하여 사용되는 폴리에스터 사슬의 개수는 최대 480($= 320 \times 3 \div 2$)개로 얻어진다. 앞의 계산에서 1/2로 나누어 준 것은 한 개의 결합에 대한 이중 계산 효과를 없애기 위한 것이다. 만약 최대 480개의 폴리에스터 분절이 하나의 응집체 내에 존재할 경우 TBPOSS의 모든 -OH기는 폴리에스터 분절과 반응한 것이 되므로 이때 TBPOSS와 TBPOSS 사이를 연결시켜 주는 폴리에스터 분절의 분자량은 $4270 \text{ g/mol} (= 2.3 \times 10^6 \times 0.89 \div 480)$ 정도에 해당되며 이 길이는 대략 PET 단량체 ~23개에 해당하는 것이다. 즉 POSS 사이를 연결시켜주는 폴리에스터 분

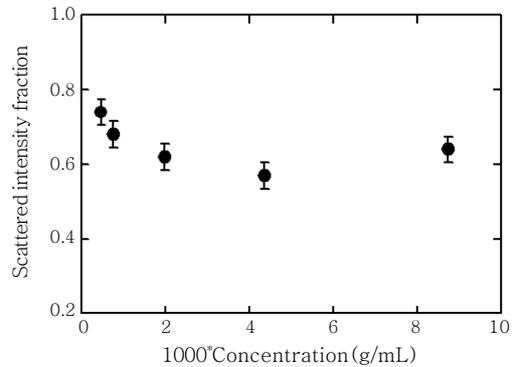


Figure 9. Plot of the scattered intensity fraction of the aggregate component at various nanocomposite concentrations in PET/TBPOSS3/HFIP system.

자량은 매트릭스에 존재하는 PET 분자량의 대략 10% 수준인 셈이다. 위와 같이 수산기가 100% 반응된 응집체에 있어서 기본 구성단위는 TBPOSS 분자 1개당 분자량 2135 g/mol(=4270 g/mol의 1/2) 폴리에스터 3개가 붙어있는 입자로 간주할 수 있고, 이 경우 기본 구성단위의 반지름은 TBPOSS의 반경과 분자량 2135 g/mol의 폴리에스터 분절의 말단거리의 합으로 근사할 수 있다. 이때 TBPOSS의 반지름은 대략 0.8 nm 수준으로 알려졌고, 분자량 2135 g/mol의 폴리에스터의 말단거리는 R_g 의 $\sqrt{6}$ 배인 7.0 nm로 계산되므로 구성단위 구의 반지름은 7.8 nm 수준으로 근사되므로 구성단위 1개의 부피는 $1990 \text{ nm}^3(=4\pi(7.8)^3/3)$ 이 된다. 위의 가정은 320개의 기본 구성단위가 모여서 균일한 밀도의 구형 마이크로겔(microgel)을 형성한다고 보는 것이며, 이 경우의 응집체의 반경은 약 53 nm로 예측되었다. 이는 광산란에서 측정된 반경 $R_h=100 \text{ nm}$ 와 $R_g=145 \text{ nm}$ 보다 훨씬 작은 값이며, 예상되는 $R_g/R_h=0.775$ 값도 앞에서 언급한 바와 같이 실험치 $R_g/R_h=1.46$ 과 일치하지 않으므로 올바른 가정으로 볼 수 없어 더 이상 고려하지 않았다.

다음으로 앞의 마이크로겔 모형의 정반대되는 경우를 가정하면, TBPOSS 분자 수와 똑같은, 즉 최소 갯수의 폴리에스터 사슬 분절 320개로 TBPOSS를 연결시킨 선형 교대 공중합체(linear alternating copolymer)가 응집체의 모델로 언어질 수 있다. 이때 인접한 두 개의 TBPOSS 분자를 연결시켜주는 폴리에스터의 사슬 분절의 평균 분자량은 $6400 \text{ g/mol}(=2.3 \times 10^6 \times 0.89 \div 320)$ 이 된다. 동시에 전체 구조를 선형으로 가정했으므로 응집체의 기본반복 단위는 TBPOSS 1개와 6400 g/mol 폴리에스터 분절 1개가 되므로 이때의 기본 반복 단위의 길이는 $1.6 \text{ nm} + 13.2 \text{ nm} = 14.8 \text{ nm}$ 가 되고 전체 응집체의 회전 반경은 이상 용매 조건에서 $14.8 \times (320)^{1/2} / \sqrt{6} \approx 110 \text{ nm}$ 로 계산된다. 또 다른 계산법으로는 TBPOSS의 기여를 무시하고 좋은 용매 조건에서의 PET만의 선형 고분자 사슬로 응집체를 가정하면 대략 무게평균 분자량 $2 \times 10^6 \text{ g/mol}$ 이 되며, 앞에서 언급한 분자량과 R_g 와의 관계식으로부터 약 169 nm의 반경이 얻어진다. 실제 고분자는 이 양 극단의 중간에 위치할 것으로 예상되며 실제 광산란으로부터 얻어진 $R_g=145 \text{ nm}$ 와 비교할 때 앞에서 언급하고 있는 선형 구조의 가정은 받아들일 만한 모델이며, 이에 덧붙여 R_g/R_h 비 값이 1.46으로 얻어졌다는 것도 이러한 선형 구조를 설명하고 있다.

SEM에서 보여 주고 있는 구형 모양의 응집체는 PBPOSS와 폴리에스터사슬들이 구형의 마이크로겔 또는 가지가 많이 달린 고분자 사슬보다는 이러한 교대 공중합체가 매트릭스의 폴리에스터와 화학적 구조가 상이함에 기인하여 미세 상분리를 일으켰다고 보는 것이 보다 올바른 해석일 것이다. 비슷한 논리를 매트릭스에도 적용하면, 매트릭스에서는 약 5%의 TBPOSS가 존재하므로 매트릭스 내에서의 TBPOSS 성분이 차지하는 분자량은 $2 \times 10^3 \text{ g/mol}(=4.0 \times 10^4 \times 0.05)$ 으로써 약 2~3개(정확히 2.5개=2000/791) TBPOSS가 매트릭스용 폴리에스터 사슬에 연결되어 있는 것으로 여겨진다. 즉 매트릭스는 2~3개 정도의 TBPOSS 분자가 폴리에스터 사슬과 연결되어 있고, 응집체에서는 이보다 대략 130배 정도 많은 약 320개의 TBPOSS가 짧은 폴리에스터 사슬들에 의해 주로 선형으로 연결되어 있다고 볼 수 있겠다.

그 다음은 넣어준 전체 TBPOSS 중에 과연 몇 %나 응집체 형성

에 사용되었는가 하는 문제이다. 이를 계산하기 위해서는 복합재료 내에 존재하는 응집체 영역과 매트릭스 영역 사이의 정확한 무게의 비에 대한 정보가 필요하며, 이 정보는 응집체의 산란광의 세기와 매트릭스의 산란광의 세기의 비로부터 계산할 수 있겠다. Figure 9로부터 응집체의 산란광의 세기는 전체 산란광의 세기의 약 64% 수준이 된다는 실험적 사실과, 산란광의 세기는 근사적으로 분자량과 농도의 곱에 비례한다는 아래와 같은 식을 이용하면 예측 가능하다.

$$\frac{I_{\text{Agg}}}{I_{\text{Matrix}}} = \frac{M_{\text{Agg}} C_{\text{Agg}}}{M_{\text{Matrix}} C_{\text{Matrix}}} \quad (9)$$

$$\frac{C_{\text{Agg}}}{C_{\text{Matrix}}} = \frac{0.64/0.36}{2.3 \times 10^6 / 4.1 \times 10^4} = \frac{1}{28} \quad (10)$$

위의 계산에 의하여 응집체와 매트릭스의 무게의 비 즉 농도의 비는 $C_{\text{Agg}} : C_{\text{Matrix}} = 1 : 28$ 이 된다. 본 문제를 풀기 위하여 한 단계 더 계산하면 응집체 안에 존재하는 TBPOSS의 상대적인 양은 $1 \times 11\% = 0.11$ 이며, 매트릭스 안에 존재하는 TBPOSS의 상대적인 양은 $28 \times 5\% = 1.4$ 로 얻어진다. 그러므로 넣어준 전체 TBPOSS의 약 93%(=1.4/(0.11+1.4))가 매트릭스 영역 안에 균일하게 존재하며, 나머지 7% 만이 응집체에 사용되었음을 알 수 있었다. 여기까지의 모든 계산은 응집체나 매트릭스 PET 사슬 모두 분포를 가지지만 계산 편의를 위하여 각각의 무게 평균값으로 이들을 계산하였음을 다시 밝혀둔다.

결론

PET/TBPOSS3 복합재료의 SEM 사진을 분석한 결과 직경 100~120 nm의 구형 응집체가 관찰되었고, 광산란으로 분석한 결과 이들의 구조는 다음과 같다.

(1) 광산란 분석 결과 매트릭스로서의 PET는 사슬반경이 9 nm 정도이며 무게평균 분자량은 대략 $4.0 \times 10^4 \text{ g/mol}$ 로 나타났고 EDS 분석에 의한 Si 함유량으로 이 매트릭스용 폴리에스터에는 사슬당 약 2.5개의 TBPOSS 분자가 존재하며, 넣어준 TBPOSS의 93%가 매트릭스 상에 존재하는 것으로 나타났다.

(2) 수정 Guinier 식을 이용하여 SEM에서 나타난 구형 응집체의 산란광을 분석한 결과 무게평균 분자량이 $2.3 \times 10^6 \text{ g/mol}$, 동적 크기는 $R_h=100 \text{ nm}$, 정적크기는 $R_g=145 \text{ nm}$ 인 것으로 얻어졌다. 이 응집체는 예상과 달리 선형 공중합체 구조를 갖는 것으로 예측되며 1개의 응집체에는 약 320개의 TBPOSS 분자들로 구성되며, $R_g/R_h=1.46$ 값은 응집체가 선형 구조에 가깝다는 실험적 증거이다. 또한 이렇게 TBPOSS가 대량 함유된 거대 분자량의 공중합체는 매트릭스를 구성하는 PET와 비교 시 화학적 성분이 매우 다르므로, 일종의 미세 상분리에 의하여 복합재료 내에서 구형 입자로 나타난 것으로 생각된다.

따라서 정적 및 동적 광산란과 SEM, EDS를 이용하여 PET/TBPOSS의 나노복합재료 상에 나타난 응집체의 크기 및 구조 분석을 정확히 실행할 수 있음을 위의 시스템을 통해 보여 주었고, 이와 같은 기법은 대부분의 POSS-고분자 복합재료에 적용 가능하겠다.

감사의 글 : 본 연구는 산업자원부 지방기술혁신사업(RTI04-01-04) 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. R. H. Baney, M. Itoh, A. Sakakibara, and T. Suzuki, *Chem. Rev.*, **95**, 1409 (1995).
2. G. Li, L. C. Wang, H. Toghiani, T. L. Daulton, K. Koyama, and C. U. Pittman, Jr., *Macromolecules*, **34**, 8686 (2001).
3. J. B. Maria, B. Luis, P. F. Diana, and W. Roberto, *Macromolecules*, **36**, 3128 (2003).
4. J. Choi, S. G. Kim, and R. M. Laine, *Macromolecules*, **37**, 99 (2004).
5. H. Liu, S. Zheng, and K. Nie, *Macromolecules*, **38**, 5088 (2005).
6. Y. Ni, S. Zheng, and K. Nie, *Polymer*, **45**, 5557 (2004).
7. Y. Liu, S. Zheng, and K. Nie, *Polymer*, **46**, 12016 (2005).
8. G. Li, H. Cho, L. C. Wang, H. Toghiani, and C. U. Pittman Jr., *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **43**, 355 (2004).
9. Q. R. Huang, W. Volksen, E. Huang, M. Toney, C. W. Frank, and R. D. Miller, *Chem., Mater.*, **14**, 3676 (2002).
10. E. T. Kopesky, G. H. McKinley, and R. E. Cohen, *Polymer*, **47**, 299 (2006).
11. L. Zheng, R. J. Farris, and E. B. Coughlin, *Macromolecules*, **34**, 8034 (2001).
12. A. J. Waddon, L. Zheng, R. J. Farris, and E. B. Coughlin, *Nano. Lett.*, **2**, 1149 (2002).
13. S. Bizet, J. Glay, and J.-F. Gerard, *Polymer*, **47**, 8219 (2006).
14. G. Li, L. C. Wang, H. Toghiani, C. U. Pittman, Jr., and T. L. Daulton, *Polymer*, **43**, 4167 (2002).
15. A. Lee, J. Xiao, and F. J. Feher, *Macromolecules*, **38**, 438 (2005).
16. Y. J. Li, S. W. Kuo, W. J. Huang, H. Y. Lee, and F. C. Chang, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **42**, 1127 (2004).
17. Y. Zhang, S. Lee, M. Yoonessi, K. Liang, and C. U. Pittman, Jr., *Polymer*, **47**, 2984 (2006).
18. Y.-J. Lee, S.-W. Kuo, C.-F. Huang, and F.-C. Chang, *Polymer*, **47**, 4378 (2006).
19. K. H. Yoon, M. B. Polk, J. H. Park, B. G. Min, and D. A. Schiraldi, *Polym. Int.*, **54**, 47 (2005).
20. J. K. Kim, Master Thesis, Kumoh National Institute of Technology, 2006.
21. M. G. Huglin, *Light Scattering from Polymer Solutions*, Academic, New York, 1972.
22. W. Brown, *Dynamic Light Scattering: The Method and Some Applications*, Clarendon, Oxford, 1993.
23. R. J. Roe, *Methods of X-ray and Neutron Scattering in Polymer Science*, Oxford University, New York, 2000.
24. J. S. Higgins and H. Benoit, *Polymers and Neutron Scattering*, Clarendon Press, Oxford, 1994.
25. M. Naoki, S. L. Wunder, B. Chu, and I. H. Park, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **23**, 2567 (1985).