

PBA/PS 코어-셸 압력가소성 고분자와 실리카 나노입자의 블렌딩

김민정 · 최용두* · 류상욱†

충북대학교 공과대학 화학공학부, *국립암센터 분자영상치료연구과
(2008년 7월 5일 접수, 2008년 7월 28일 수정, 2008년 8월 2일 채택)

Blending of Silica Nanoparticles with PBA/PS Core-Shell Baroplastic Polymers

Min-Jeong Kim, Yongdoo Choi*, and Sang-Woog Ryu†

School of Chemical Engineering, College of Engineering,
Chungbuk National University, Cheongju, Chungbuk 361-763, Korea

*Molecular Imaging and Therapy Branch, National Cancer Center,
111 Jungbalsan-ro, Ilsandong-gu, Goyang-si, Gyeonggi-do 410-769, Korea
(Received July 5, 2008; Revised July 28, 2008; Accepted August 2, 2008)

초록: 두 단계 에멀전 중합을 통해 PBA/PS 코어-셸 고분자 나노입자 및 실리카가 함유된 유기-무기 하이브리드 재료를 합성하였다. 실리카 나노입자는 코어-셸 고분자 에멀전과 혼합되어 Na_2CO_3 가 녹아있는 증류수/메탄올의 혼합용매에 침전되었다. 건조 후 압축성형으로 제조된 시편의 물성평가를 통해 탄성계수는 코어-셸 나노입자의 크기가 작을수록, 분자량이 클수록, 실리카가 많이 첨가될수록 증가함을 확인하였다. 또한 PBA/PS 코어-셸 고분자는 실리카가 13.0 wt% 첨가되었음에도 불구하고 25 °C, 13.8 MPa, 5분의 조건에서 우수한 압력가소성 특징을 나타내었으며 6배 이상 증가된 탄성계수가 얻어졌다.

Abstract: PBA/PS core-shell polymer nanoparticles were synthesized by two stage emulsion polymerization and hybridized with silica nanoparticle by simple mixing in emulsion state and following precipitation into water/methanol mixture dissolving Na_2CO_3 . The stress-strain curve revealed that the elastic modulus was increased with increasing molecular weight of polymer and silica weight fraction but decreased with increasing size of core-shell nanoparticle. Especially, there was a rapid increase of elastic modulus with silica blending. As a result, 6 times higher elastic modulus was observed in PBA/PS core-shell baroplastic sample processed at 25 °C under 13.8 MPa for 5 min by blending with 13.0 wt% of silica nanoparticle.

Keywords: organic-inorganic hybrid, baroplastic, core-shell, silica nanoparticle, modulus.

서 론

고분자를 기질로 하는 유기-무기 하이브리드 재료는 무기물의 특성을 유기 기질에 도입할 수 있는 장점으로 인해 폭넓게 연구되어 오고 있는 분야이다.¹⁻⁴ 일반적으로 고분자 재료는 우수한 유연성과 가공성 및 경량특성을 가지지만 내마모성과 열적 특성이 취약하다는 단점이 있다. 반면 무기재료는 높은 열, 용매 저항성, 우수한 내마모성, 기계적 강도 등을 가지고 있지만 전반적으로 취성이며 가공성이 낮다는 단점이 있다. 이러한 관점에서 유기-무기 하이브리드 재료는 언급한 여러 가지 단점을 보완하면서 동시에 장점을 제공할 수 있는 수단이 될 수 있다. 대표적으로 탄소나노튜브, 나노클레이 및 실리카, 알루미나와 같은 무기산화물이 현재 폭넓게 연구되고 있다.⁵⁻⁷ 무기재료와 고분자의 우수한 유기-무기 하이브리드 재료를 만들기 위해서는 고분자 기질에 대한 무기입자의 균일한 분포가 우선적으로 달성

되어야 한다. 따라서 무기입자 표면의 전처리에 의한 고분자 기질과의 친화성 확보,^{8,9} 단량체 자체에 무기입자를 함유하는 고분자의 합성,¹⁰ 졸-겔 반응에 의한 무기물 도입과¹¹ 같은 연구들이 진행되고 있다. 하지만 무기물의 함량이 높아질수록 균일성 확보에 문제가 발생하여 우수한 물성을 확보하는데 어려움이 있는 것으로 보고되고 있다.¹² 특히 무기입자와 고분자 기질을 용액이나 용융상태로 혼합하는 경우 각 물질의 상분리 현상이 더욱 진행되어 균일한 하이브리드 상태를 구현하는데 큰 어려움이 예상된다. 따라서 용액이나 용융상태로 고분자를 변형시키지 않고 무기입자와 혼합할 수 있다면 상분리 현상을 억제하여 상대적으로 균일한 유기-무기 하이브리드 재료를 형성할 수 있을 것이다. 이와 같은 관점에서 최근 개념이 도입된 압력가소성 고분자(baroplastic)는 유기-무기 하이브리드 재료를 만드는 새로운 공정을 제공할 수 있다.^{13,14}

압력가소성 고분자는 나노 상태로 상분리된 고분자 계면이 인가된 압력에 의해서 녹게 되는 현상, 즉 계면의 가압 상용성(pressure-induced miscibility)을 이용한 재료라고 할 수 있다.¹⁵⁻¹⁸ 일반적인 열

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: swryu@chungbuk.ac.kr

가소성 고분자는 T_g 이상까지 온도를 올려서 필름이나 특정한 형태의 제품을 만들게 되지만 가압 상용성을 이용할 경우 T_g 보다 낮은 온도에서도 압력의 도움을 받아 가공이 가능하다는 특징을 가지고 있다. 최근 Mayes 그룹의 연구에서는 블록공중합체 및 코어-셀 형태의 나노 상분리 구조로 이루어진 polystyrene/poly(butyl acrylate) (PS/PBA) 혹은 polystyrene/poly(2-ethylhexyl acrylate) (PS/P2EHA) 계에서 우수한 상온(25 °C)가공성이 있음을 보고하였다.¹³

또한, 상온에서 압축성형(compression molding)으로 만들어진 시편의 탄성계수가 기존의 열가소성 탄성체보다 우수한 180 MPa의 값을 가지는 것으로 보고하였다.¹⁴ 따라서, PS/PBA 혹은 PS/P2EHA 계를 이용할 경우 용액이나 용융상태로 고분자를 변형시키지 않고 상온에서 압력만으로 가공이 가능한 재료를 구현할 수 있게 된다.

본 연구에서는 먼저 기본적인 코어-셀 나노입자의 합성에서 계면활성제의 영향에 대해 실험을 실시하였고, 합성된 나노입자의 크기 및 분자량이 기계적 물성에 미치는 영향을 평가하였다. 또한, 상온 압력 가소성이 밝혀진 PS/PBA 코어-셀 나노입자에 나노크기의 실리카 입자를 블렌딩하여, 압력만으로 가공이 가능한 유기-무기 하이브리드 재료를 제조하였으며 실리카가 상온 가공성과 물성에 미치는 영향을 분석하였다. 구체적으로 코어-셀 나노입자는 두 단계의 에멀전 중합을 통하여 준비되었으며, 실리카 입자는 계산된 양만큼 합성된 에멀전에 첨가되었다. 또한, Na_2CO_3 염이 녹아있는 증류수/메탄올의 용매 혼합물을 침전제로 사용하여 고분자와 실리카 나노입자가 동시에 침전되도록 유도하였다. 결과적으로 간단한 혼합의 공정을 통해 실리카 나노입자가 블렌딩됨을 확인하였고, 실온에서 압력만으로 가공하여 필름형태의 mold를 얻을 수 있었다. 또한, 13.0 wt%의 실리카를 함유한 유기-무기 하이브리드 재료에서 6배 이상 향상된 탄성계수를 달성할 수 있었다.

실 험

재료. 단량체인 styrene, *n*-butyl acrylate(BA)는 Aldrich사의 순도 99%의 것을 사용하였으며 중합전 aluminum oxide(Aldrich) 컬럼에 통과시켜 중합금지제를 제거하였다. 계면활성제는 Aldrich사의 tetradecyltrimethylammonium bromide(TTAB, 99%)와 sodium dodecyl sulfate(SDS, 99%)를 사용하였다. 개시제는 Aldrich사의 2,2'-azobis(2-methylpropionamidine) dihydrochloride(V50, 97%)를 정제없이 사용하였다. 실리카 나노입자는 Aldrich사의 LUDOX HS-40(평균 입자크기 : 20 nm, pH : 9.8, surface area : $\sim 220 \text{ m}^2/\text{g}$, 25 °C, density : 1.3 g/cm^3)을 구입하여 정제없이 사용하였다. 고분자의 합성은 3차 증류수를 사용하여 진행되었으며 침전용 용매 혹은 용질로서 삼전순약공업(주)의 메탄올(95%)과 Na_2CO_3 를 정제없이 사용하였다.

고분자 합성. 코어-셀 고분자 나노입자는 Mayes 그룹에서 문헌에¹⁴ 발표한 방법으로 합성하였으며 대표적인 과정은 다음과 같다. 먼저 계면 활성제인 TTAB 혹은 SDS 3 g을 140 mL의 3차 증류수에 녹인 다음 BA(22 g)를 천천히 첨가하여 30분간 교반하였다. 이때 질소가스를 도입하여 용매내 혹은 반응물내에 존재하는 산소를 제거하였다. 다음으로 65 °C로 조절된 oil bath에 반응기를 넣고 추가적으로 30분간 교반 후 0.05 g의 V50을 도입하여 중합반응을 개시하

였다. 약 6시간 후, styrene(25 g)과 계면활성제 3 g으로 구성된 두 번째 에멀전을 위와 같은 방식으로 준비하여 반응기에 도입하였다. 이때, 가스 펌프를 사용하여 0.4 g/min의 균일한 속도로 styrene 단량체가 도입되도록 조절하였다. 10시간의 추가적인 반응시간이 경과한 뒤, 합성된 고분자 에멀전은 과량의 메탄올을 통하여 침전되었으며 증류수를 사용하여 3회 이상 추가적으로 세정한 뒤 진공 오븐에서 3일동안 건조하였다.

실리카 나노입자의 블렌딩. 실리카 나노입자를 블렌딩하는 대표적인 방법은 다음과 같다. SDS를 계면활성제로 사용하여 합성이 끝난 코어-셀 고분자 에멀전 50 mL(고분자 8.3 g)에 LUDOX HS-40 2.3 mL(실리카 0.9 g)를 도입하여 5분간 교반하였다. 다음으로 실리카 나노입자가 첨가된 고분자 에멀전은 Na_2CO_3 염이 녹아있는 증류수/메탄올의 용매 혼합물에 침전되었으며 메탄올 및 증류수를 사용하여 3회 이상 세정한 다음 건조되었다.

특성 평가. 합성된 코어 및 코어-셀 고분자 에멀전의 입자 크기는 particle size analyzer(PSA, Malvern Instrument, Nano-ZS)를 통하여 측정되었으며 코어-셀의 조성비는 CDCl_3 용매에 녹인 상태로 ^1H nuclear magnetic resonance(^1H NMR, Bruker DPX, 300 MHz)를 통하여 계산되었다. 고분자의 분자량은 tetrahydrofuran(THF)을 용매로 한 gel permeation chromatography(GPC, JASCO HPLC 2000 series)를 사용하여 측정하였다. 이때, PS를 표준시료로 하였으며 40 °C의 조건에서, 1 mL/min의 유속으로 측정하였다. 실리카 입자의 도입을 확인하기 위해 thermogravimetric analyzer(TGA, Perkin-Elmer, 가열속도 : $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$, N_2 분위기)와 Fourier transform infrared spectroscopy(FT-IR, JASCO, 480 plus)가 사용되었다. 실리카 입자의 블렌딩에 따른 내부구조를 확인하기 위하여 field emission scanning electron microscope(FE-SEM, Carl Zeiss Co., LEO 1530) 분석을 실시하였다. 또한, 건조된 분말 시료의 압축성형은 mounting press(13.8 MPa, 2000 psi)를 사용하여 진행되었으며 시편을 두께 1 mm, 폭 1 cm, 길이 10 cm로 만들기 위해 알루미늄으로 제작된 mold를 사용하였다. 압축가공된 고분자 시편의 광학적 특성은 ultraviolet/visible spectrometer(UV/VIS, Perkin-Elmer, Lambda 35)를 통하여 측정되었다. 또한, 고분자 시편의 기계적 특성은 universal testing machine(UTM, LLOYD Instrument Ltd.)을 이용하여 측정되었다. 인장강도 및 신장율의 측정은 ASTM D 638에 따라 crosshead speed를 10 mm/min으로 하였으며 시편 필름의 규격은 $5 \times 1 \text{ cm}$, 두께는 1 mm로 고정하였다. 인장시험은 5개 이상의 시편으로 반복해서 측정되었으며 평균값을 취하였다.

결과 및 토론

코어-셀 입자의 합성. 코어-셀 나노입자의 합성은 문헌에¹⁴ 통하여 보고된 바 있는 것처럼 몇 가지 실험결과를 통하여 확인할 수 있다. 먼저 Figure 1에 나타난 것처럼 평균 입자의 크기가 코어에서 코어-셀로 진행하면서 증가함을 알 수 있다. 이는 처음 단계에서 합성된 PBA 코어 입자의 표면에 두 번째 단량체인 styrene이 흡착되어 새로운 고분자 합성이 진행된 결과, 입자의 크기가 증가되었기 때문이다. 또한, 코어 입자에서 코어-셀로 크기가 증가될 때, 문헌에¹⁴ 보고

된 식 (1)을 사용하면 이론적인 코어-셸의 크기를 계산할 수 있다.

$$D_{c-s} = D_c \left(1 + \frac{M_s \rho_c}{\rho_s M_c} \right)^{1/3} \quad (1)$$

여기에서 D_{c-s} 와 D_c 는 각각 코어-셸과 코어 입자의 크기를 나타내며 M_s , ρ_s 및 M_c , ρ_c 는 각각 셸과 코어의 무게분율과 밀도(PBA: 1.07 g/cm³, PS: 1.06 g/cm³)를 의미한다. 예를 들어 PBA 및 PS의 무게분율이 0.45와 0.55로 제어된 실험(Figure 1(a), 3.8 wt% TTAB)에서 69 nm의 코어를 통하여 얻어지는 코어-셸 입자의 이론적 크기는 91 nm로서 Figure 1의 결과와 유사하다. 따라서, 두 단계 에멀전 중합을 통하여 코어-셸이 형성되었음을 예측할 수 있다. 또한, 상온에서 점성유체의 특성을 가지는 PBA가 PS와의 두 단계 에멀전 중합을 통하여 분말의 형태로 얻어지는 것은 높은 T_g 의 PS

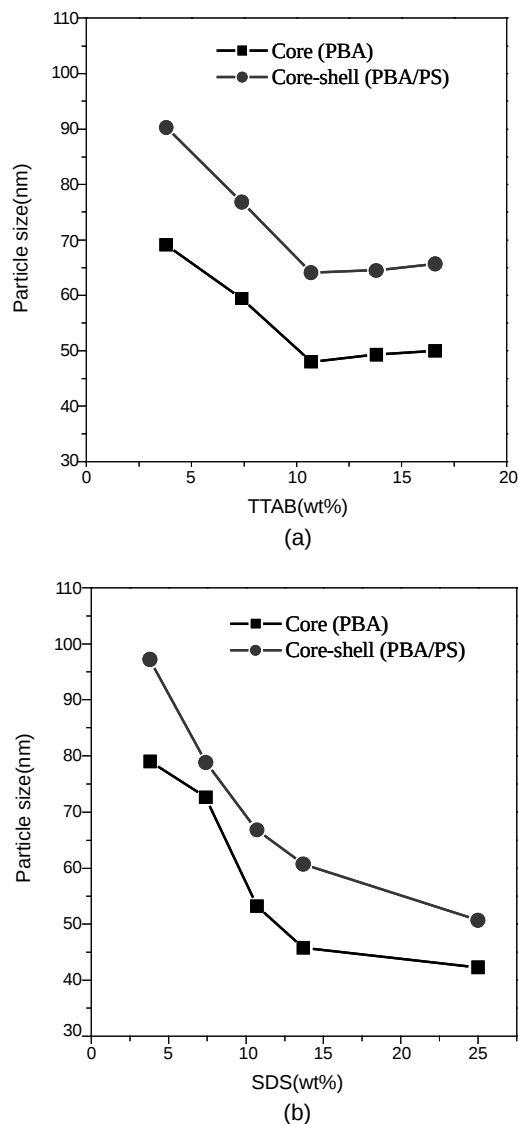


Figure 1. Effect of surfactant weight ratio on the particle size of core and core-shell nanoparticles. (a) TTAB and (b) SDS system.

가 PBA의 표면에 코팅되어 코어-셸을 형성하고 있기 때문에 설명될 수 있다.

한편, Figure 1에는 전체고형분 대비 계면활성제(TTAB 혹은 SDS)의 질량 퍼센트가 합성된 고분자 입자 크기에 미치는 영향을 나타내었다. 두 경우 모두 앞에서 설명한 것과 같이 코어 및 코어-셸의 형성과 더불어 입자의 크기가 증가됨을 관찰할 수 있으며, 최초 만들어진 코어입자의 크기에 따라 최종적인 코어-셸의 입자크기가 결정됨을 알 수 있다. 또한, 고분자 입자의 크기는 계면활성제의 양에 따라 크게 영향을 받고 있음을 확인할 수 있다. 구체적으로 양이온성인 TTAB를 사용한 (a)의 경우 약 3.8 wt%의 계면활성제를 사용한 실험에서 코어, 코어-셸이 각각 69, 90 nm 크기의 입자로 얻어진 반면 계면활성제의 양을 증가시키면 입자의 크기가 점진적으로 감소하여 약 11 wt%의 조건에서 각각 48, 64 nm가 얻어짐을 알 수 있다. 이러한 경향은 11 wt%를 지나면서 약화되는데 코어, 코어-셸이 각각 49, 65 nm(13.8 wt%), 50, 66 nm(16.6 wt%)로서 더 이상 큰 변화는 없었다. 한편, Figure 1(b)의 SDS를 사용한 실험결과를 보면, TTAB계보다 감소폭이 다소 크지만 비슷한 경향이 관찰됨을 알 수 있다. 이와 같은 결과를 이용한다면 목적에 따라 적정량의 계면활성제를 설계할 수 있다. 특히 필요이상의 계면활성제는 합성 후 세정과정을 통해서도 제거되지 않고 남아있을 확률이 높기 때문에 최적의 계면활성제 도입은 중요한 의미를 지닌다고 할 수 있다.

입력가소성 PBA/PS의 기계적 특성. 앞의 실험결과 코어-셸 입자의 크기를 최소화하면서 사용량을 최소화할 수 있는 계면활성제의 범위는 전체 고형분의 질량대비 약 11~13 wt%로 조사되었다. 이와 더불어 개시제의 양을 조절하는 실험을 통하여 몇 가지 다른 분자량을 가지는 코어-셸 입자를 합성하였으며 그 결과를 Table 1에 요약하였다. 코어-셸 입자의 크기는 64 nm에서 90 nm까지 조절되었으며 분자량은 680 kg/mol에서 1150 kg/mol까지 다양하게 분포하고 있는 것으로 GPC측정 결과 확인되었다. 또한, PBA와 PS의 상대적인 양은 ¹H-NMR을 통하여 계산되었으며 대부분 합성에 도입된 양 만큼 정량적으로 존재함을 확인하였다. 합성된 코어-셸 입자의 상온 가공성은 13.8 MPa의 압력을 가하여 진행되었으며 대표적으로 CS-1 시료에 대한 가공 전후의 사진을 Figure 2에 나타내었다. Table 1에 나타난 것처럼 CS-1 시료는 PS를 55 wt%, PBA를 45 wt% 함유하고 있다. 따라서 일반적인 열가소성 재료로서 가공을 하기 위해서는 PS의 T_g 인 100 °C 이상의 온도를 가열해야 한다. 하지만 서론에서 밝혔지만 PBA/PS 계는 압력을 가했을 때, 계면이 녹

Table 1. Molecular Characteristics of PBA/PS Core-Shell Nanoparticles

Samples	Particle size ^a (nm)	Molecular weight ^b (kg/mol)	Composition ^c (wt%)
	Core/Core-shell	Core/Core-shell	PBA-PS
CS-1	69/90	570/690	45/55
CS-2	59/77	810/1000	57/43
CS-3	48/64	500/1150	44/56
CS-4	50/66	210/680	42/58
CS-5	57/73	293/465	35/65

^aMeasured by particle size analyzer. ^bCalculated by GPC relative to PS standard. ^cCalculated by ¹H-NMR in CDCl₃.

게되는 가압 상용성을 가지고 있다. 그 결과 25 °C에서도 압력만으로 가공이 가능한 상온 압력가소성 재료이다. 본 실험에서도 건조된 분말형태의 불투명한 PBA/PS 코어-셸 나노입자가 13.8 MPa의 압력과 5분의 가공조건을 통하여 단단한 mold로 가공됨을 쉽게 알 수 있다. 또한, 시편이 1 mm의 두께로 제조되었다는 점을 고려해도 투명도가 상당히 증가되었음을 관찰할 수 있다. Figure 3에 압축성형을 통해서 만들어진 시편의 인장강도 측정결과를 나타내었으며 초기 탄성영역에 대한 stress-strain 거동을 확대하여 표시하였다. 신장율의 경우 시편에 따라 차이는 있지만 대체로 100~200%의 값을 보여주고 있음을 알 수 있다. 또한, 초기 탄성변형 구간에 대한 기울기로부터 탄성계수를 계산한 결과 CS-3 시료의 경우 가장 큰 69 MPa의 결과를 나타내었다. 이는 입자의 크기가 가장 작으면서 분자량이 가장 크기 때문에 나타나는 것으로 판단된다. 또한, 비슷한 분자량을 가지는 CS-2의 경우에 나타난 67 MPa의 결과로부터, 정밀한 실험이 더 필요하지만, 입자의 크기보다 분자량이 탄성계수에 더 큰 영향을 주는 것으로 해석할 수 있다. 이것은 고분자의 기계적 물성이 분자량에 크게 의존한다는 일반적인 사실과 일치하는 것으로서 압력가소성 고분자의 경우에도 그대로 적용됨을 의미한다. 물론 CS-1과

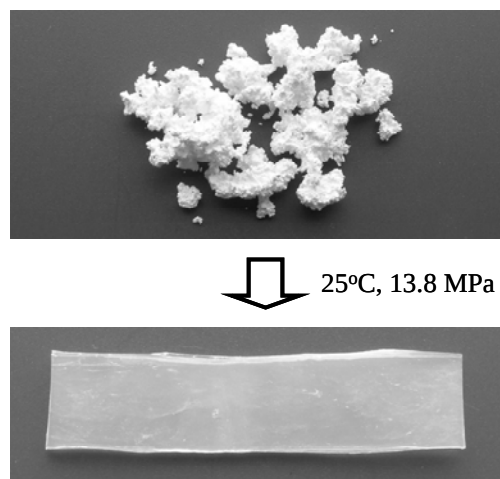


Figure 2. Processed sample of CS-1 at 25 °C under 13.8 MPa for 5 min. Upper picture shows original dry powder.

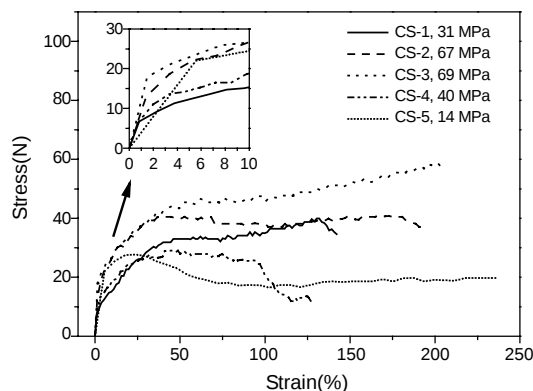


Figure 3. Stress vs strain curves for the PBA/PS core-shell nanoparticles molded at 25 °C under 13.8 MPa for 5 min. Inner box shows the initial elastic response.

CS-4의 비교를 통해 비슷한 분자량의 경우 입자의 크기가 작을수록 탄성계수가 증가한다는 사실을 관찰할 수 있으며 이것은 예전에 보고되었던 결과와도¹⁴ 일치하고 있다. 즉 압력가소성 고분자의 가압 상용성은 두 고분자의 계면에서 일어나는 현상으로, 입자크기가 작아질수록 계면의 면적이 증가하고, 결과적으로 반응할 수 있는 면적 또한 넓어지기 때문으로 판단된다. 한편, 중간정도의 입자크기와 가장 작은 분자량을 가진 CS-5 시료의 경우 가장 낮은 탄성계수가 확인되었으며 다음 실험에서 실리카 나노입자를 블렌딩하는 기질로 사용하였다.

압력가소성 고분자와 실리카의 하이브리드. 수용액상으로 구입된 실리카는 코어-셸 고분자 에멀전과 간단한 혼합에 의해 쉽게 블렌딩될 수 있다. 하지만 실리카 표면이 $\text{Si-O}^-\text{Na}^+$ 이온으로 안정화되어 있기 때문에 계면활성제의 선택에 주의할 필요가 있다. 본 연구에서 사용한 계면활성제에는 양이온성의 TTAB 및 음이온성의 SDS가 있다. 먼저 양이온성의 TTAB로 합성된 고분자 에멀전에 음이온성의 실리카를 블렌딩할 경우 정전기적 인력으로 인해 자체적인 침전이 형성될 수 있다. 특히 양이온-음이온간의 정전기적 인력을 조절하여 높은 수율의 침전을 유도할 수 있다면 이상적인 블렌드가 될 수 있을 것이며 현재 관련 연구들이 진행 중이다. 본 실험에서는 우선적으로 정전기적 인력의 영향을 제거한 상태에서 물리적 블렌딩의 효과를 조사하기 위하여 SDS를 통하여 합성된 음이온성 고분자 입자와 음이온성 실리카 입자를 혼합하였다. 이와 같은 목적으로 SDS를 사용해서 얻어진 CS-5와 실리카 나노입자를 블렌딩하였으며 침전 후 얻어진 몇 가지 시료를 Table 2에 나타내었다. 참고로 Si-0 시료는 바탕이 되는 CS-5를 의미한다. 코어-셸 고분자 에멀전은 메탄올에서 순간적으로 침전을 하지만 실리카 나노입자는 메탄올에 녹는 특성이 있다. 따라서, 본 연구에서는 Na_2CO_3 염이 녹아있는 증류수/메탄올의 용매 혼합물을 제조하였으며 결과적으로 89~92%의 높은 수율을 유지할 수 있었다. 또한, Figure 4에 나타난 것처럼 얻어진 시료의 TGA 측정을 통해 실제로 블렌딩된 실리카량을 계산하였다. 그 결과 500 °C의 고온에도 존재하는 무기물 실리카를 정량적으로 확인할 수 있었으며 그 값을 Table 2에 나타내었다. 즉, 최초 반응에 첨가한 실리카의 양이 5, 10, 30 wt%인 경우 각각, 5.7, 13, 45.6 wt%로 들어가 있음을 확인하였다. Si-3의 경우 발생한 오차는 실리카의 양이 많아지면서 고분자의 침전이 상대적으로 감소한 때문으로 판단되며, 침전제로 사용한 용매 혼합물의 정밀한 조절을 통해 개선할 수 있을 것이다. 또한, 실리카 입자가 함유된 Si-1, Si-2, Si-3 시편의 중량감소가 Si-0보다 낮은 온도에서 진행되는데, 이것은 실리카 입자 내부에 흡수된 물의 증발^{19,20} 및 남아있는 계면활성제의 분해에 의해 나타난 결과라고 할 수 있다. 특히 Si-3 시편의 경우 두 단계의

Table 2. Blending of PBA/PS Baroplastic and Silica Nanoparticles

Samples	Feed weight (g)		Observed SiO_2^b (wt%)	Yield (%)
	Polymer	SiO_2 (wt%) ^a		
Si-0	6.64	0.00 (0)	0.0	97
Si-0	8.3	0.44 (5)	5.7	89
Si-0	8.3	0.93 (10)	13.0	89
Si-0	8.3	3.60 (30)	45.6	92

^aBased on total polymer and silica weight. ^bMeasured by TGA in air.

열분해를 관찰할 수 있는데, 블렌딩된 실리카의 양이 많아질수록 잔류 수분이 많아질 뿐만 아니라 잔류 계면활성제의 양도 크게 증가했기 때문으로 해석된다. 한편, PBA/PS 코어-셸 압력가소성 고분자에 첨가된 실리카 입자의 존재는 FT-IR을 통해서도 정성적으로 확인할 수 있으며 결과를 Figure 5에 나타내었다. 실리카의 함량이 0 wt%인 Si-0 시편으로부터 45.6 wt%인 Si-3시편까지 비교해보면 Si-O-Si기의 신축진동을 나타내는 1110 cm^{-1} 및 약하지만 Si-O-Si기의 굽힘진동을 나타내는 800 cm^{-1} 의 특성 피크가²¹ 점진적으로 증가함을 알 수 있다. 이와 같이 TGA 및 FT-IR의 결과로부터 코어-셸 고분자 에멀전에 대한 실리카 나노입자의 블렌딩이 간단한 혼합 및 선택적인 침전제의 활용을 통하여 실현될 수 있음을 확인하였다. 하지만, 본 실험에서 실시한 실리카 입자와 고분자 에멀전의 블렌딩은 화학적 결합이 아닌 물리적 혼합으로 진행되었다. 따라서, 블렌딩된 실리카의 분산정도에 따라 최종 재료의 물성이 결정될 것이다. Figure 6에 침전 및 건조과정을 통하여 얻어진 Si-0 및 실리카가 13 wt% 첨가되어 있는 Si-2 시편의 SEM사진을 나타내었다. 먼저 (a)를 보면 침전과정의 aggregation에 의해 개개의 분리된 입자는 볼 수 없지만 비슷한 크기의 많은 구형 입자가 서로 결합되어 있는 모습을 볼 수 있다. 한편, 실리카가 블렌딩된 (b)에는 다양한 크기의 입자들이 분포되어 있음을 알 수 있는데, 크기가 작은 실리카 입자들이 고분자 입자와 함께 혼합되어 있기 때문으로 설명

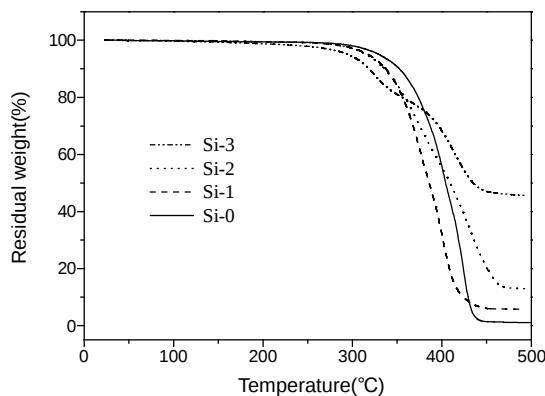


Figure 4. TGA thermograms of polymer nanoparticles blended with silica (Si-1, Si-2, Si-3). In N_2 atmosphere.

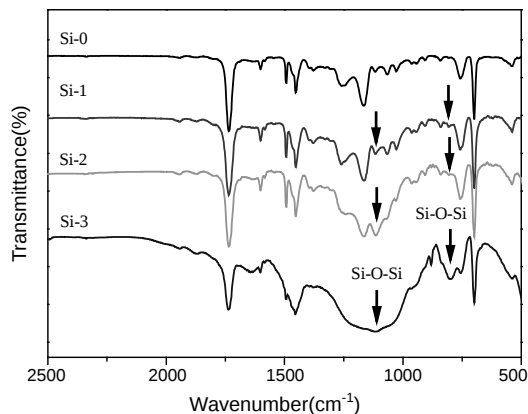


Figure 5. FT-IR spectra of before (Si-0) and after (Si-1, Si-2, Si-3) silica blending.

된다. 하지만, 물리적인 혼합의 과정으로 형성되었기 때문에 균일한 분산은 얻어지지 못했으며 결과적으로 투명도 또한 많이 감소된 것으로 판단된다. 다음으로 PBA/PS의 압력가소성 고분자 기질에 실리카 입자가 블렌딩된 유기-무기 하이브리드 재료를 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 13.8 MPa의 압력으로 5분 동안 압축하였으며 그 결과를 Figure 7에 나타내었다. 먼저 실리카가 존재하지 않는 기질인 Si-0(a) 시료에서는 앞서 보인 결과와 같이 상대적으로 투명한 두께 1 mm의 mold가 얻어졌다. Figure 8에 나타낸 UV/VIS 분석결과 전반적으로 가시광선 영역에서 파장이 길어질수록 투과도가 증가하여 700 nm 주변의 붉은색 계통에서 40% 내외의 값을 보여주고 있다. 하지만, 5.7 wt%의 실리카가 블렌딩되어 있는 Si-1(b) 시료의 경우, 전반적으

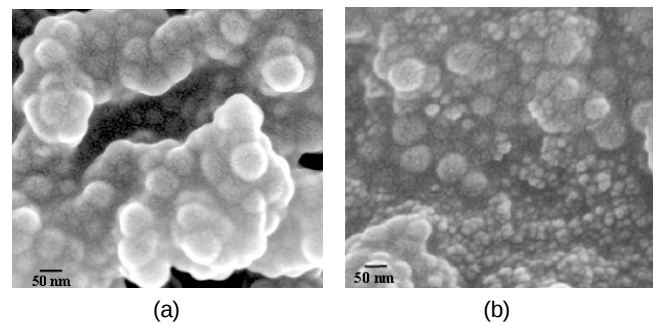


Figure 6. SEM photographs of dried polymer nanoparticles before [(a) Si-0] and after [(b) Si-2] silica blending.

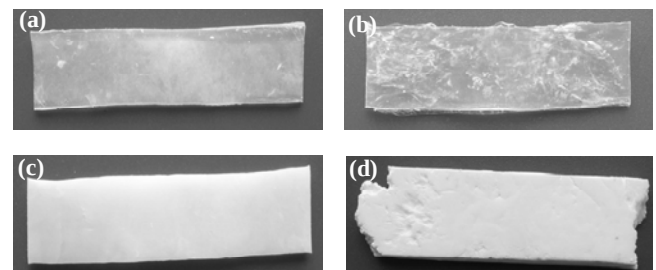


Figure 7. Processed sample (thickness: 1 mm) of core-shell nanoparticles at $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ under 13.8 MPa for 5 min: (a) Si-0, no silica, (b) Si-1, 5.7 wt% silica, (c) Si-2, 13.0 wt% silica, and (d) Si-3, 45.6 wt% silica.

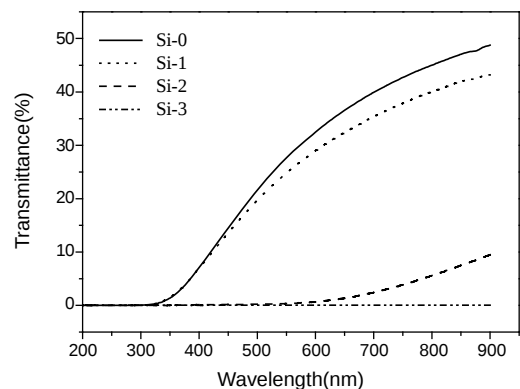


Figure 8. UV/VIS transmittance spectra before (Si-0) and after (Si-1, Si-2, Si-3) silica blending.

로 투명한 mold와 함께 부분적으로 불균일한 부분들이 동시에 존재하고 있음을 확인할 수 있다. 이 결과는 UV/VIS 측정에서도 연관성 있게 확인된다. 즉, Si-1(b) 시료의 경우 실리카가 들어있지 않는 Si-0(a) 시료와 거의 유사한 파장별 투과도 경향을 보여주고 있지만 전반적으로 가시광선의 흡수량이 증가하고 있음을 쉽게 확인할 수 있다. 이 결과로부터 실리카 나노입자와 코어-셸 고분자 나노입자가 혼합용매에 침전될 때, 균일한 분산과 함께 불균일한 분산 또한 형성된다는 것을 예측할 수 있으며 Figure 6의 SEM 결과로부터 확인할 수 있다. 즉, 밀도의 차이가 있는 실리카와 고분자가 혼합될 때, 부분적으로 불균일한 분산을 가질 가능성이 있고, 또한 침전과정에서도 비슷한 원인으로 인해 부분적으로 실리카 입자가 과량으로 존재하는 영역이 발생한 것으로 판단된다. 이를 해결하기 위해서는 연속 교반기를 사용한 침전법 등이 고려되어야 할 것이며 현재 관련 실험들이 진행되고 있다. 한편, 실리카가 13.0 wt% 함유된 Si-2(c)에서는 Figure 8에 나타난 것처럼 전반적인 가시광선 영역의 흡수가 이루어져 전체적으로 불투명한 mold가 얻어졌지만 25 °C, 13.8 MPa의 압력조건에서 충분히 가공되는 압력가소성을 여전히 보여주고 있다. 즉, Figure 6의 SEM 결과에서 살펴보았듯이 실리카 입자가 전반적으로 불균일한 분포를 가지고 있어서 광학적 투명성은 크게 저하되었지만 첨가된 실리카 양이 13 wt%로서 작기 때문에 실험조건에서 가공될 수 있었다고 고찰된다. 하지만, 실리카 함량 45.6 wt%인 Si-3(d) 시료의 경우 단단하지만 압력가소성이 다소 감소하여 가공성이 떨어지는 시편으로 제작되었다. 즉, 물리적으로 단단한 실리카 입자가 45.6 wt% 존재함으로써 외부 압력에 대한 저항체로 작용, 13.8 MPa의 압력이 코어-셸 고분자 조직에 적절하게 전달되지 못했다는 판단을 내릴 수 있다.

다음으로 실온에서 압력만으로 가공된 유기-무기 하이브리드 고분자 시편에 대한 인장강도를 실리카 입자의 중량분율에 따라 조사하였으며 결과를 Figure 9에 나타내었다. 앞에서 설명하였지만 실리카가 블렌딩되지 않은 Si-0의 경우 상대적으로 작은 분자량으로 인해 탄성계수가 13.9 MPa로서 부드러운 특성과 함께 500% 이상의 신장율이 관찰되었다. 하지만, 실리카가 5.7 wt% 첨가됨으로 인해 신장율은 220%로 감소되었고 탄성계수는 29.7 MPa로서 2배 이상 증가하였음을 알 수 있다. 이러한 경향성은 실리카가 증가함에 따라 더욱

명확하게 나타나는데, Si-2에서 13.0 wt%의 실리카에 의해 탄성계수가 6배이상 증가한 89.5 MPa이 관찰되었으며 동시에 신장율은 3%로 급격히 감소하였다. 즉, 실리카의 첨가에 의해 부드러운 고분자 재료가 강하면서 잘 늘어나지 않는 성질로 변화되었음을 확인할 수 있다. 다시 말해, 유기-무기 하이브리드를 통해 유기 고분자의 단점인 탄성계수를 크게 향상시킬 수 있으며 그러한 방법이 간단한 혼합과 압력가공만으로 완성될 수 있음을 보여주고 있다. 한편, 압축성형에서 낮은 가공성을 보여주었던 Si-3 시편의 경우에도 Si-2와 비슷한 90.8 MPa의 탄성계수가 얻어지는 것으로부터, 압축가공은 잘 진행되지 않지만 내부적으로는 단단한 결합력을 어느 정도 유지하고 있는 것으로 판단된다.

결론

본 연구에서는 먼저 PBA/PS 코어-셸 나노입자의 합성에 대한 최적의 계면활성제 중량분율이 약 11 wt%임을 밝혔다. 또한, 인장응력 측정을 통해 압력가소성 고분자 재료의 탄성계수는 코어-셸 나노입자의 크기가 작을수록 그리고 고분자의 분자량이 클수록 증가함을 제시하였다. PBA/PS 코어-셸 압력가소성 고분자계에 대한 실리카 나노입자의 블렌딩은 에멀전 상태에서의 혼합 및 Na_2CO_3 가 녹아있는 증류수/메탄올의 침전용매를 통하여 달성될 수 있었다. 이러한 실리카의 첨가는 FT-IR, TGA, 압축가공, UV-VIS 및 SEM을 통해 확인할 수 있었다. 또한, 실리카 입자와 고분자 에멀전의 밀도차이에 의해 부분적으로 균일하지 못한 실리카의 분산이 확인되었지만 무기 실리카 입자의 블렌딩은 압력가소성 고분자의 탄성계수를 크게 증가시켰다. 특히 13.0 wt%의 실리카 입자 첨가를 통해 압력가소성 고분자 재료의 탄성계수가 13.9 MPa에서 89.5 MPa로 6배이상 증가한 결과를 얻을 수 있었다. 이러한 결과는 고분자 재료를 가열하지 않고 25 °C에서 압력만으로 가공하는 상온 압력가소성 고분자의 응용범위를 더욱 확대할 수 있는 자료로 활용될 수 있을 것이다.

감사의 글: 이 논문은 2007학년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. C. Barthet, A. J. Hickey, D. B. Cairns, and S. P. Armes, *Adv. Mater.*, **11**, 408 (2003).
2. S. X. Zhou, L. M. Wu, J. Sun, and W. D. Shen, *Prog. Org. Coat.*, **45**, 33 (2002).
3. M. J. Percy, C. Barthet, J. C. Lobb, M. A. Khan, S. F. Lascelles, M. Vamvakaki, and S. P. Armes, *Langmuir*, **16**, 6913 (2000).
4. T. Bein and P. Enzel, *J. Phys. Chem.*, **93**, 6270 (1989).
5. N. Sheng, M. C. Boyce, D. M. Parks, G. C. Rutledge, J. I. Abes, and R. E. Cohen, *Polymer*, **45**, 487 (2004).
6. G. D. Smith, D. Bedrov, L. Li, and O. Bytner, *J. Chem. Phys.*, **117**, 9478 (2002).
7. D. Brown, P. Mele, S. Marceau, and N. D. Alberola, *Macro-molecules*, **36**, 1395 (2003).

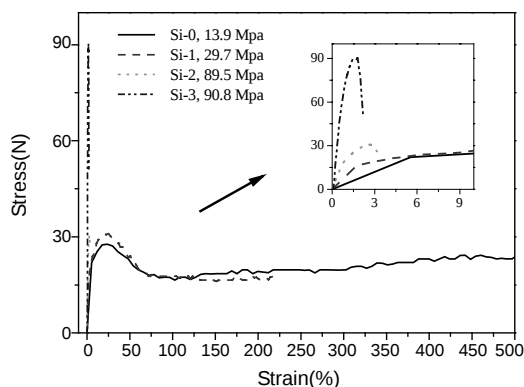


Figure 9. Stress vs strain curves for the core-shell nano-particles molded at 25 °C under 13.8 MPa for 5 min before (Si-0) and after (Si-1, Si-2, Si-3) silica blending. Inner box shows the initial elastic response.

8. H. Sugimoto, K. Daimatsu, E. Nakanishi, Y. Ogasawara, T. Yasumura, and K. Inomata, *Polymer*, **47**, 3754 (2006).
9. B. J. Ash, R. W. Siegel, and L. S. Schadler, *Macromolecules*, **37**, 1358 (2004).
10. E. Reynaud, T. Jouen, C. Gautier, G. Vigier, and J. Varlet, *Polymer*, **42**, 8759 (2001).
11. J. He, H. Li, X. Wang, and Y. Gao, *Eur. Polym. J.*, **42**, 1128 (2006).
12. H. Yang, Q. Zhang, M. Guo, C. Wang, R. N. Du, and Q. Fu, *Polymer*, **47**, 2106 (2006).
13. J. A. Gonzales-Leon, M. H. Acar, S. -W. Ryu, A. V. Ruzette, and A. M. Mayes, *Nature (London)*, **426**, 424 (2003).
14. J. A. Gonzales-Leon, S. -W. Ryu, S. A. Hewlett, S. H. Ibrahim, and A. M. Mayes, *Macromolecules*, **38**, 8036 (2005).
15. M. Pollard, T. P. Russell, A. V. Ruzette, A. M. Mayes, and Y. Gallot, *Macromolecules*, **31**, 6493 (1998).
16. A. V. Ruzette, P. Banerjee, A. M. Mayes, and T. P. Russell, *J. Chem. Phys.*, **114**, 8205 (2001).
17. D. Y. Ryu, D. J. Lee, J. K. Kim, K. A. Lavery, T. P. Russell, Y. S. Han, C. H. Lee, and P. Thiyagarajan, *Phys. Rev. Lett.*, **90**, 235501 (2003).
18. A. V. Ruzette, A. M. Mayes, M. Pollard, T. P. Russell, and B. Hammouda, *Macromolecules*, **36**, 3551 (2003).
19. G. -H. Hsiue, W. -J. Kuo, Y. -P. Huang, and R. -J. Jeng, *Polymer*, **41**, 2813 (2000).
20. H. Wang, P. Xu, S. Meng, W. Zhong, W. Du, and Q. Du, *Polym. Degrad. Stabil.*, **91**, 1455 (2006).
21. A. Burns, H. P. Brack, and W. M. Risen Jr., *J. Non-Cryst. Solids*, **131**, 994 (1991).