

Heterocoagulation으로 제조된 PBA/PS/Si 블렌드의 압력가소성

이광희 · 류상욱[†]

충북대학교 공과대학 공업화학과

(2012년 5월 8일 접수, 2012년 6월 13일 수정, 2012년 6월 29일 채택)

Baroplastic Process of PBA/PS/Si Blend Prepared by Heterocoagulation

Kwang-Hee Lee and Sang-Woog Ryu[†]

Department of Engineering Chemistry, College of Engineering, Chungbuk National University,
Cheongju, Chungbuk 361-763, Korea

(Received May 8, 2012; Revised June 13, 2012; Accepted June 29, 2012)

초록: 양이온성 및 음이온성 계면활성제로 합성된 poly(butyl acrylate)(PBA), polystyrene(PS) 에멀전을 다양한 농도로 혼합하여 높은 수율의 압력가소성 고분자 블렌드로 제조하였다. 이들 입자간의 heterocoagulation은 각 에멀전의 농도에 크게 의존하였지만, 일정한 비율의 음이온과 양이온 사이에서만 진행되었고, 사용된 고분자의 양에 상관없이, 거의 균일한 조성의 블렌드가 얻어졌다. 비슷한 방법을 이용하여 음이온성 PBA와 양이온성 PS 나노입자에 음이온성 실리카 나노입자를 정전기적으로 첨가함으로써 정량적인 PBA/PS/Si 블렌드를 제조하였다. PBA/PS/Si 블렌드는 25 °C, 13.8 MPa, 10분의 조건에서 압축성형으로 가공되었으며, 2 혹은 5 wt%의 실리카가 첨가된 시편의 경우, 반투명의 필름형상으로 성형되어 3.0 MPa의 인장강도와 25 MPa의 탄성계수를 얻을 수 있었다.

Abstract: Baroplastic poly(butyl acrylate) (PBA)/polystyrene (PS) blends were prepared by mixing PBA and PS emulsions synthesized by cationic and anionic surfactant, respectively. Interestingly, the heterocoagulation of nanoparticles have found to be affected strongly by emulsion concentration but the blends have been prepared with almost same compositions regardless of the amount of reactants. Utilizing this method, PBA/PS/Si hybrid nano-blends were prepared successfully via electrostatic attraction forces between PBA, PS and silica nanoparticles. The hybrid nano-blend having 2 or 5 wt% of silica was then processed to a semi-transparent film at 25 °C under 13.8 MPa for 10 min, which showed 3.0 MPa of tensile strength and 25 MPa of elastic modulus. Therefore, the heterocoagulation technique can be used for preparing baroplastics with uniform compositions of polymer and silica nanoparticles.

Keywords: emulsion, blend, heterocoagulation, baroplastic, silica nanoparticle.

서 론

고분자 블렌딩은 두 가지 이상의 고분자를 물리적으로 혼합하는 기술로서 하나의 성분에서 얻기 어려운 기계적, 화학적 및 열적 특성을 확보할 수 있는 장점을 제공한다.^{1,2} 현재까지 서로 섞이지 않는 고분자간의 균일한 혼합을 위해 많은 방법들이 보고되고 있으며, 주로 고온에서 사출기를 이용하는 기계적 혼합,³⁻⁵ 에멀전 단계의 입자를 이용하는 라텍스 혼합^{6,7} 및 코어-셀 형성으로⁸ 나눌 수 있다. 이외에 여러 고분자를 유기용매에 녹이고, 용매를 증발시키는 방법,^{9,10} 초임계 유체를 용매로 이용하는 compressed antisolvent 기술^{11,12} 등이 소개되어 있다. 비록, 고분자 블렌딩은 블록공중합체와 같

이 조절된 나노-상분리를 형성하는데 한계가 있지만, 비교적 간단하게 많은 계면을 도입할 수 있다는 측면에서 큰 역할이 기대된다. 특히, 최근 많이 연구되고 있는 압력가소성 고분자(baroplastic polymer)¹³⁻¹⁶ 또한 고분자의 계면과 밀접히 연관되어 있어, 고분자 블렌드의 역할이 기대되는 분야이다. 인가된 압력에 의해 고분자 계면에서 상변화가 유도될 수 있는 압력가소성은 문헌에¹⁷ 정리되어 있는 것과 같이 polystyrene-*b*-poly(alkyl methacrylate)(PS-*b*-PAMA) 계열¹⁸⁻²¹ 및, polystyrene-*b*-poly(butyl acrylate)(PS-*b*-PBA)의²² 블록공중합체와 poly(butyl acrylate)/polystyrene(PBA/PS), poly(ethylhexyl acrylate)/polystyrene(PEHA/PS)²³ 코어/셀에 집중적으로 연구되어 있다. 이것은 음이온 중합에 의해 합성된 블록공중합체와 두 단계 에멀전 중합으로 제조된 코어/셀 나노입자에 비교적 많은 계면이 존재하기 때문이다. 이 가운데, 코어/셀을 이용한 압력가소성 고분자의 제조는 라디칼 중합법을 이용해서 간단하게

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

달성할 수 있기 때문에 산업현장에 대한 응용력을 높이는 장점이 있다. 비슷한 관점으로 본 연구실에서는 PS와 PBA 에멀전을 각각 합성하고, 라텍스 혼합을 실시함으로써, 성공적으로 압력가소성 고분자가 제조될 수 있음을 보고하였다.²⁴ 구체적으로 같은 양이온성 계면활성제를 이용하여 합성된 평균 50 nm의 PS, PBA 에멀전 입자를 다양한 비율로 혼합하여 NaCl 수용액에 침전시킴으로써 정량적 수율의 고분자 블렌드를 제조하였다. 또한 건조된 분말을 25 °C에서 13.8 MPa의 압력으로 10분간 압축하여 반투명한 필름형 시편으로 가공할 수 있었다.

본 연구에서는 표면전하가 음이온 및 양이온으로 각각 다르게 치환되어 있는 에멀전을 합성하고, 혼합함으로써 이들 입자간의 heterocoagulation을²⁵⁻²⁷ 유도하여 침전시킴으로써 고분자 블렌드를 제조하였다. 또한 비슷한 방법으로 음이온성 실리카를 블렌딩하여 무기입자가 정전기적으로 도입된 하이브리드를 제조하였다. 다음으로 heterocoagulation으로 제조된 고분자 블렌드를 25 °C, 13.8 MPa, 10분의 조건으로 가공하여 압축성형성을 평가하였다.

실 험

재료. 고분자 합성의 단량체로 상용된 styrene(St), *n*-butyl acrylate(BA)는 aluminum oxide 컬럼을 통하여 정제하였다. 양이온성 및 음이온성 계면활성제는 각각 tetradecyltrimethylammonium bromide(TTAB)와 sodium dodecyl sulfate(SDS)로서 정제없이 사용하였다. 고분자 합성의 개시제는 2,2'-azobis(2-methylpropionamide) dihydrochloride이며, 증류수에 녹여 사용하였다. 표면전하가 음이온인 실리카 나노입자는 Aldrich사의 LUDOX HS-40(평균 입자크기: 20 nm, 표면적: ~220 m²/g, 25 °C 밀도: 1.3 g/cm³)을 정제없이 이용하였다. 그리고 특별히 언급하지 않은 시약은 모두 Aldrich사의 순도 98% 이상을 사용하였다.

고분자 합성 및 블렌딩. 에멀전 중합은 보고된 방법에²⁴ 의해 실시되었으며, 단량체 대비 10 wt%의 TTAB, SDS 계면활성제를 이용하여 각각 양이온 및 음이온으로 표면이 치환된 라텍스를 제조하였다. 다음으로 합성된 에멀전을 이용하여 heterocoagulation을 유도하였으며, 대표적인 방법은 다음과 같다. 먼저, SDS로 합성된 음이온성 PBA 에멀전 7.3 g(PBA 기준)을 500 mL의 3차 증류수에 희석하였다. 또한 TTAB로 제조된 양이온성 PS 에멀전도 같은 방법으로 희석하였다. 두 에멀전의 heterocoagulation은 PS 에멀전에 PBA 에멀전을 천천히 적하함으로써 진행되었다. 고분자 블렌드에 대한 실리카의 도입은 정전기적 인력을 이용하여 다음과 같이 진행하였다. 먼저, 표면이 음이온으로 치환되어 있는 실리카 0.25 g을 음이온성 PBA 에멀전 2.25 g(PBA 기준)과 혼합하고, 3차 증류수 174 mL로 희석하였다. 여기에 같은 농도로

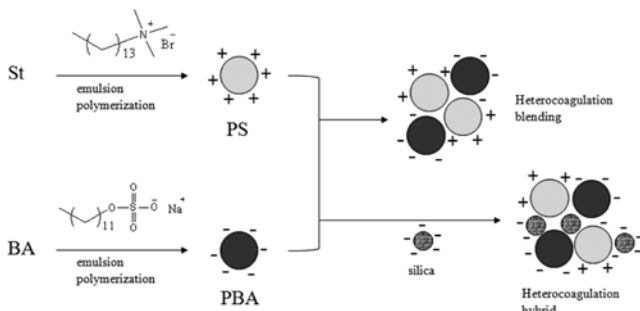
희석된 양이온성 PS 에멀전 2.5 g(PS 기준)을 천천히 적하하였다. 1시간의 추가적인 교반시간이 경과한 뒤, 침전된 고분자는 증류수를 사용하여 3회 세정되었으며, 진공 오븐에서 P₂O₅ 존재하에 3일동안 건조하였다.

분석. 합성된 고분자 에멀전은 3차 증류수에 희석되었으며 25 °C에서 입도분석기(particle size analyzer, PSA, Malvern Instrument, Nano-ZS)를 이용하여 입자크기가 측정되었다. 고분자 블렌드의 조성비는 수소핵자기공명장치(¹H nuclear magnetic resonance, ¹H NMR, Bruker DPX, 500 MHz)를 통하여 계산되었으며 용매는 CDCl₃를 사용하였다. 분자량은 젤투과크로마토그래피(gel permeation chromatography, GPC, JASCO HPLC 2000 series)를 통해 측정되었으며, PS를 표준 시료로 사용하였다. 열중량분석기(thermogravimetric analyzer, TGA, Perkin-Elmer)는 블렌딩된 실리카의 양을 측정하기 위해 사용되었으며 가열속도는 10 °C/min이며, N₂ 분위기로 진행되었다. 블렌드의 내부구조는 전계방출 주사전자현미경(field emission scanning electron microscope, FE-SEM, Carl Zeiss, LEO 1530)분석을 통하여 확인하였다. 압력가소성은 mounting press(13.8 MPa)에 건조된 분말을 넣고 압축성형한 결과를 통하여 평가하였으며, 가공된 시편의 기계적 물성은 만능시험기(universal testing machine, UTM, Instron Instrument 3344R)를 사용하여 평가하였다. 건조된 시료 및 압축성형된 시편의 열전이특성은 시차주사열량계(differential scanning calorimetry, DSC, TA Instruments, Q10)를 통해 측정되었다. 이때, 가열속도는 20 °C/min이며, 온도구간은 -80~130 °C이다.

결과 및 토론

고분자 합성 및 정전기적 결합. 에멀전 중합에 의한 고분자 라텍스의 합성은 질소분위기의 일반적인 반응기를 통해 대량으로 진행될 수 있으며 계면활성제 첨가량 조절에 의해 다양한 크기의 입자가 제조될 수 있다.²⁸ 에멀전 중합에 사용될 수 있는 계면활성제는 크게 음이온성, 양이온성 및 비이온성으로 나눌 수 있으며, 각각 에멀전이 잘 형성되도록 하는 역할과 함께, 합성된 고분자 라텍스의 표면전하를 결정하는 기능을 담당한다. 본 연구에서는 Scheme 1에 나타낸 것과 같이, St와 BA를 각각 양이온성(TTAB) 및 음이온성(SDS) 계면활성제로 합성하여 다른 표면전하를 가지도록 제조하였으며, 이들간의 정전기적 결합인 heterocoagulation을 유도하였다. 또한 음이온성 실리카를 계에 도입함으로써 유기-무기 하이브리드 고분자 블렌드를 제조하였다.

먼저 합성된 각 에멀전을 Table 1에 나타내었다. 앞선 실험 결과를 바탕으로 계면활성제의 양을 고분자 질량의 10 wt%로 사용하였으며²⁸ 평균 입자크기가 53~72 nm로 조절된 라텍스를 얻을 수 있었다. 또한 입자의 크기 및 분자량의 변화는



Scheme 1. Preparation procedures for heterocoagulation between PS, PBA and silica nanoparticles.

Table 1. Sizes and Molecular Weights of Polymer Nanoparticles

Polymer	Surfactant	Average particle size(nm) ^a	M_n (kg/mol) ^b
PS1	SDS	72	355
PS2	TTAB	53	257
PBA1	TTAB	55	433
PBA2	SDS	65	250

^aMeasured by particle size analyzer. ^bDetermined by GPC relative to polystyrene.

음이온성 및 양이온성 계면활성제의 사용여부에 크게 관계하지 않음을 알 수 있다. 다음으로 SDS로 합성한 PS1과 TTAB로 합성한 PBA1를 다양한 농도로 희석하고 혼합하여 heterocoagulation을 유도하였다. Figure 1에 나타낸 것과 같이, 정전기적 결합으로 침전된 고분자의 수율은 사용된 농도에 크게 의존하였고, 약 14.4 mg/mL의 농도에서 정량적인 값을 얻을 수 있었다. 이것보다 고농도로 입자를 혼합할 경우에 메틸전의 특징으로 인해 고분자 입자의 안정화가 오래 유지되고, 반면 저농도로 혼합할 경우 입자간의 부딪히는 횟수가 감소하여 수율이 감소하였다고 해석될 수 있다. 한편, Figure 2에는 14.4 mg/mL의 농도에서 관찰한 혼합시간과 입자크기의 관계를 나타내었다. 시간이 오래 경과하면 많은 침전물이 발생하기 때문에, 정확한 입자크기를 측정할 수 없지만, 혼합 초기에 입자들간 heterocoagulation이 빠른 속도로 진행됨을 알 수 있다. 이러한 경향을 바탕으로 본 실험에서는 고수율의 블렌드를 얻기 위해 메틸전 농도를 14.4 mg/mL로, 혼합시간을 1시간으로 유지하였다.

다음으로 메틸전의 농도를 14.4 mg/mL로 유지한 상태에서, 서로 다른 양의 메틸전을 혼합하여 침전수율을 측정하였다. 구체적으로 PBA/PS 메틸전을 60/40~20:80 wt%로 변화시킨 상태에서 heterocoagulation을 유도하였으며 결과를 Table 2에 나타내었다. 흥미롭게도, 사용한 각 메틸전의 상대적인 무게비율에 따라 침전수율이 크게 차이남을 알 수 있는데, PBA/PS 메틸전을 50:50으로 사용한 실험(B2)에서는 91%의

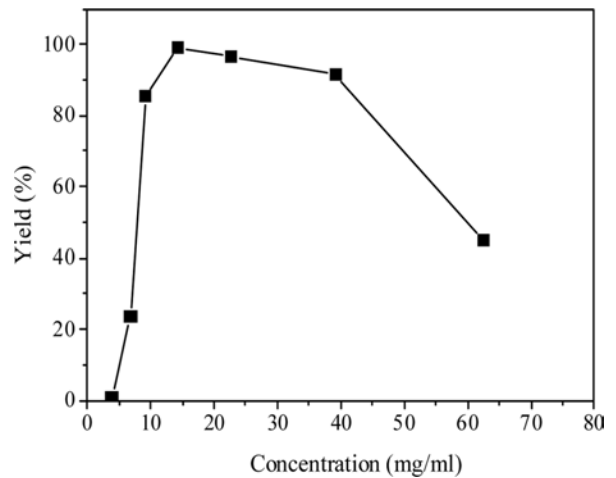


Figure 1. Precipitation yield from blending between PS1 and PBA1 as a function of concentration after stirring for 1 h in H₂O.

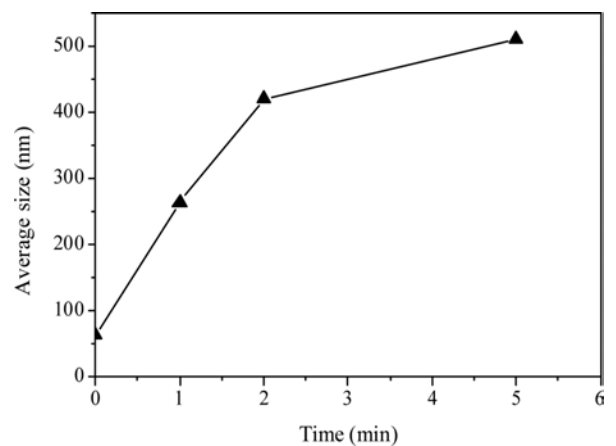


Figure 2. Particle size changes during heterocoagulation between PS1 and PBA1 at a controlled concentration of 14.4 mg/mL.

높은 값이 나왔지만 20:80 wt%, 즉 PS를 4배 과량으로 사용한 경우 가장 낮은 29%가 얻어졌다. 이것은 양이온성 PBA가 부족하여, 과량의 음이온성 PS입자들이 침전되지 못하고 남아있기 때문으로 고찰될 수 있다. 특히 이러한 결과는 침전된 고분자 블렌드의 조성을 통하여 한번 더 확인할 수 있다. 즉, ¹H NMR 결과를 보면 침전수율에 상관없이, PBA/PS의 무게비율이 ~55/45의 비율로 거의 일정하게 존재함을 알 수 있다. 결과적으로 91% 수율의 B2와 29% 수율의 B5가 비슷한 조성비를 보이는데, 이것은 heterocoagulation이 이온간의 정전기적 인력으로 발생하는데 원인을 찾을 수 있다. 또한 조금 더 실험이 필요하겠지만, 전반적으로 PBA가 PS보다 조금씩 더 존재하는 것은, 양이온-음이온간 결합과정에서 입자크기가 작은 PBA가 입체적으로 많이 참여할 수 있기 때문으로 해석할 수 있다.

Table 2. Composition of Polymer Blend Prepared by Heterocoagulation

Blend system	Feed(g)			Composition, PBA/PS(wt%)		Yield(%)
	PBA1	PS1	DI water ^a	Calculated	Observed ^b	
B1	10.9	7.3	1264	60/40	57/43	76
B2	7.3	7.3	1013	50/50	59/41	91
B3	4.9	7.3	847	40/60	54/46	62
B4	3.1	7.3	722	30/70	53/47	44
B5	1.8	7.3	632	20/80	54/46	29

^aConcentration was adjusted to 14.4 mg/mL. ^bCalculated from ¹H NMR.

Table 3. Composition for Hybridization of PBA/PS Blend with Silica

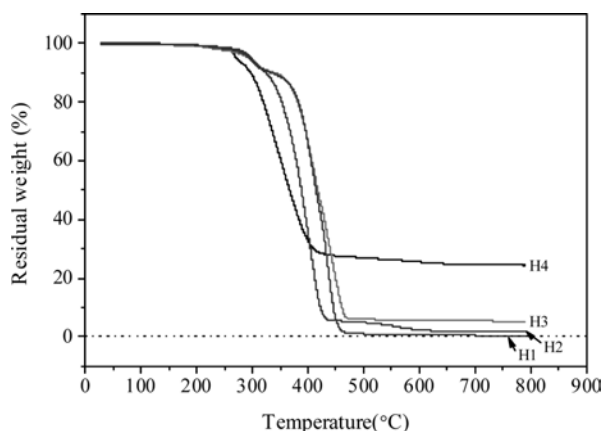
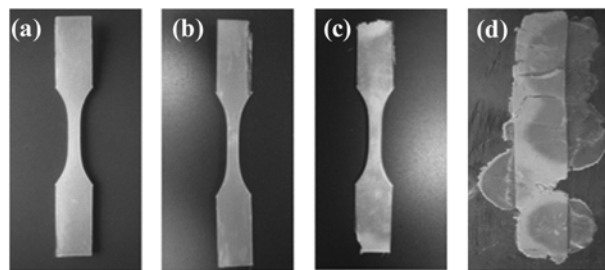
Blend system	Feed(g)			Composition, PBA/PS/Si(wt%)		Yield(%)
	PBA2	PS2	Silica	Calculated	Observed ^a	
H1	2.50	2.50	0.00	50/50/0	43/57/0	95
H2	2.40	2.50	0.10	48/50/2	49/49/2	93
H3	2.25	2.50	0.25	45/50/5	42/53/5	96
H4	1.50	2.50	1.00	30/50/20	19/57/24	98

^aCalculated from ¹H NMR and TGA.

실리카 하이브리드 및 압력가소성. 입자간의 정전기적 결합인 heterocoagulation은 사용된 입자의 양에 상관없이 거의 균일한 음이온과 양이온의 비율로 결합되고, 이러한 원리는 음이온성 실리카입자를 계내에 정량적으로 도입하는데 활용될 수 있다. Table 3은 heterocoagulation을 이용한 실리카 입자의 도입 결과를 나타내고 있다. 실험은 구체적으로 음이온성 PBA를 음이온성 실리카와 혼합하고, 동량의 양이온성 PS를 이용하여 정전기적 결합을 유도함으로써 진행하였다. 이때의 에멀전 농도는 앞선 실험과 같이 14.4 mg/mL로 유지하였으며, H1은 실리카가 첨가되지 않은 고분자 블렌드를 나타낸다. 참고로 블렌드 내 실리카의 혼합량은 TGA를 통해 측

정되었으며 Figure 3에 나타내었다. 비록 음이온의 종류가 다르지만 양이온입자와 같은 무게로 혼합되었기 때문에 예상대로 모두 높은 수율을 나타내고 있으며, 블렌드의 조성 역시 계산값과 유사하게 관찰되었다. 따라서 heterocoagulation은 유기 고분자 블렌드 내에 무기 실리카 입자를 성공적으로 도입할 수 있음을 보여주고 있다.

서론에 언급하였듯이 PBA와 PS는 서로 가압상용성을 가지는 압력가소성 고분자계로서 이들의 특징은 블록공중합체,²² 코어-셸 나노입자²³ 및 라텍스 블렌딩에²⁴ 의해 성공적으로 증명될 수 있었다. 이를 바탕으로 본 실험에서는 heterocoagulation을 이용하여 유기-무기 입자간 블렌딩을 실시하였고, 압축가공을 통하여 압력가소성을 평가하였다. Figure 4에는 25 °C, 13.8 MPa, 10분의 조건으로 압축성형된 블렌드 및 기계적 특성평가를 위해 dogbone-shape으로 재단된 시편의 사

**Figure 3.** TGA traces of PBA2/PS2/Si hybrid materials in N₂ atmosphere.**Figure 4.** Pictures of polymer blends processed at 25 °C under 13.8 MPa for 10 min and cut as dogbone-shaped specimens from H1(a); H2(b); H3(c); H4(d).

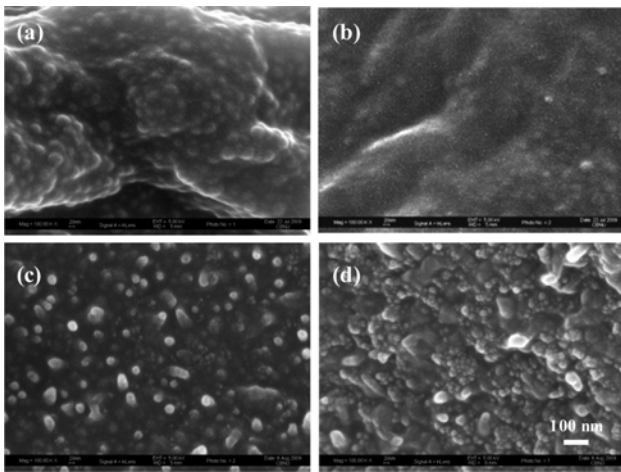


Figure 5. SEM images of dried PBA/PS(a, H1) and processed hybrid materials from H2(b); H3(c); H4(d).

진을 나타내었다. 특징적으로 실리카가 첨가되지 않는 H1과 2 wt%가 첨가된 H2의 경우 깨끗한 성형이 이루어졌으나, 5 wt%로 함량이 증가된 H3에서 가공이 충분하지 못한 불투명한 부분들이 발생하였다. 특히, 실리카를 24 wt% 함유한 H4는 거의 가공이 불가능하였다. 이것은 단단한 실리카 입자가 정전기적 결합으로 PBA, PS 블렌드의 계면에 많이 존재함으로써 압력가소성을 방해하기 때문으로 판단된다.

Figure 5에는 건조된 H1과 압축가공된 H2, H3, H4의 SEM 사진을 나타내었다. 건조된 H1의 경우, 낮은 유리전이온도(T_g)에 의해 상온에서 녹아있는 PBA 기질에 단단한 PS 입자들이 고르게 분포되어 있음을 확인할 수 있다. 실리카를 2 wt% 함유하고 있는 H2의 경우, 가공 후 많은 PS 입자들이 사라져 압축가공에 참여한 것으로 관찰된다. H3에서도 PBA와 PS를 구별하기 어렵지만, 실리카 입자들의 존재를 확인할 수 있다. 하지만, 실리카가 24 wt%인 H4에서는 가공 후 많은 실리카들이 분산되지 못하고 뭉쳐져 있는데 낮은 압축가공성의 원인으로 판단된다. 따라서 압력가소성 재료에 heterocoagulation으로 실리카를 도입할 경우, 무게비율은 5 wt% 이내가 적당할 것이다.

상온과 같은 낮은 온도에서 실시하는 압축성형은 PBA와 PS상간의 압력가소성을 간단하게 확인할 수 있는 방법이다. 또한 문헌에서 보고되어 있는 것처럼, 압력가소성을 가지는 고분자쌍은 인가된 압력하에서 두 고분자와 별개의 혼합 T_g 를 나타내는 특징이 있다.²³ Figure 6은 25 °C, 13.8 MPa, 10 분의 조건으로 압축성형된 H3의 DSC를 보여주고 있다. 예상대로 -44와 108 °C에서 PBA와 PS의 T_g 를 관찰할 수 있고, 약 51 °C에서 이들의 혼합 T_g 도 함께 관찰된다. 따라서 heterocoagulation으로 제조된 PBA/PS/Si 블렌드에서도 압력가소성이 발현됨을 다시 한번 확인할 수 있다. 한편, 80 °C에서 관찰되는 피크는 TTAB와 SDS가 정전기적으로 결합하면

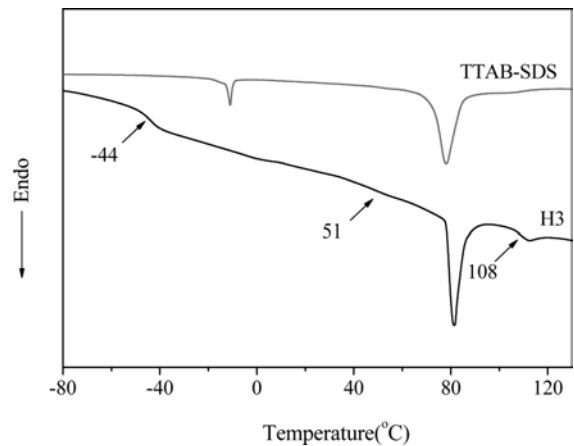


Figure 6. DSC thermograms of H3 molded at 25 °C under 13.8 MPa for 10 min and TTAB-SDS complex.

Table 4. Mechanical Properties of Polymer Blends

Blend system ^a	Young's modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Strain to break (%)
H1	13.4	2.2	34.6
H2	13.6	3.1	63.7
H3	25.0	3.0	50.6

^aProcessed at 25 °C under 13.8 MPa for 10 min.

서 형성된 착체의 용융과 관련된 것으로 판단된다. 이를 확인하기 위하여 TTAB와 SDS를 수용액상으로 혼합하였으며, 건조 후 얻어진 분말의 DSC를 측정하여 Figure 6에 함께 나타내었다. 이러한 결과는 heterocoagulation으로 제조된 압력가소성 고분자에 계면활성제가 상당량 존재함을 의미하고 있다. 따라서 이를 제거할 수 있는 별도의 연구가 필요해 보인다. 다음으로 실리카 입자 도입 전후의 압력가소성 시편에 대한 기계적 물성을 측정하여 Table 4에 정리하였다. 예상대로 실리카가 도입되면서 탄성계수 및 인장강도가 향상되었다. 즉, 실리카가 2, 5 wt% 첨가되면서 인장강도가 2.2 MPa에서 3.1 및 3.0 MPa로 1.4배 정도 향상되었고 탄성계수도 13.4 MPa에서 각각 13.6과 25.0 MPa로 소폭 증가하였다. 만약 실리카를 추가적으로 도입할 수 있다면 더욱 우수한 기계적 물성을 기대할 수 있을 것이다. 하지만, 많은 실리카의 도입은 부드러운 기질인 PBA의 양을 감소시킬 수 있으며, 이로 인해 압력가소성 발현에 어려움이 예상된다. 따라서 PBA의 양을 고정시키고 실리카와 음이온성 PS를 혼합하는 연구가 필요할 것이다. 한편, 압력가소성 고분자 블렌드의 기계적 물성은 입자의 크기, 분자량 및 PS의 무게비율 등에 크게 의존하기 때문에 앞서 발표된 라텍스 혼합형 고분자 블렌드와²⁴ 직접 비교하기 어렵지만, heterocoagulation으로 제조된 압력가소성 고분자 블렌드에서도 우수한 탄성계수가 얻어지는 것으로 판단된다. 하지만, 앞에서도 언급했지만 heterocoagulation 반응

의 경우, 계면활성제가 두 고분자의 계면에 남아있을 가능성이 있기 때문에 이에 대한 개선이 필요해 보인다.

결 론

본 연구에서는 음이온성 계면활성제와 양이온성 계면활성제를 이용하여 음이온성 및 양이온성 PBA(혹은 PS) 고분자 라텍스를 합성하였다. 또한 이들 입자 사이의 정전기적 결합인 heterocoagulation을 진행하여 에멀전 농도 14.4 mg/mL에서 최대 수율을 얻을 수 있었다. 흥미롭게도 침전된 고분자 블렌드의 최종 조성은 사용된 에멀전의 양에 상관없이 일정한 비율로 이루어져 있음이 밝혀졌다. 입자간의 결합이기 때문에 라텍스 크기가 중요한 요소로 작용할 수 있지만, 이러한 결과는 동일무게의 음이온과 양이온 사이에 결합이 일어나기 때문으로 해석된다. 또한 heterocoagulation을 이용하여 음이온성 실리카 나노입자를 압력가소성 계내에 정량적으로 도입할 수 있었다. 비록 24 wt%의 실리카를 포함하는 하이브리드 블렌드의 경우, 부드러운 PBA 기질의 부족으로 압축성 형이 불가능하였지만, 실리카 함량 2 혹은 5 wt%에서는 25 °C, 13.8 MPa, 10분의 조건에서 반투명의 필름으로 제조되었다. 특히 실리카가 첨가된 압력가소성 고분자의 경우, 탄성계수와 인장강도의 향상을 관찰할 수 있었다.

감사의 글: 이 논문은 2010년도 충북대학교 학술연구지원 사업의 연구비지원에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

1. J. A. Mason and L. H. Sperling, *Polymer Blends and Composites*, Plenum Press, New York, 1976.
2. M. Chanda and S. K. Roy, *Industrial Polymers, Specialty Polymers, and Their Applications*, CRC Press, New York, 2009.
3. M. H. Walters and D. N. Keyte, *Trans. Inst. Rubber Ind.*, **38**, 40 (1962).
4. J. E. Curry, in *Polymer Blends and Alloys*, M. J. Folkes and P. S. Hope, Editors, Blackie Academic & Professional, Glasgow, Chapter 2, p 7 (1993).
5. M. Bains, S. T. Balke, D. Reck, and J. Horn, *Polym. Eng. Sci.*, **34**, 1260 (1994).
6. D. C. Blackley and R. C. Charnock, *J. Inst. Rubber Ind.*, **7**, 60 (1973).
7. A. Guyot, K. Landfester, F. J. Schork, and C. Wang, *Prog. Polym. Sci.*, **32**, 1439 (2007).
8. H. Keskkula and D. R. Paul, in *Rubber Toughened Engineering Plastics*, A. A. Collier, Editor, Chapman & Hall, London, Chapter 5, p 136 (1994).
9. Y. S. Chun, Y. J. Kyung, H. C. Jung, and W. N. Kim, *Polymer*, **41**, 8729 (2000).
10. F. Khan, K. Czechura, and P. R. Sundararajan, *Eur. Polym. J.*, **42**, 2899 (2006).
11. S. Mawson, S. Kanakia, and K. P. Johnston, *Polymer*, **38**, 2957 (1997).
12. I. H. Lin, P. F. Liang, and C. S. Tan, *J. Supercrit. Fluids*, **51**, 384 (2010).
13. D. A. Hajduk, P. Urayama, S. M. Gruner, S. Erramilli, R. A. Register, K. Brister, and L. J. Fetters, *Macromolecules*, **28**, 7148 (1995).
14. A. V. Ruzette, P. Banerjee, A. M. Mayes, and T. P. Russell, *J. Chem. Phys.*, **114**, 8205 (2001).
15. M. Pollard, T. P. Russell, A. V. Ruzette, A. M. Mayes, and Y. Gallot, *Macromolecules*, **31**, 6493 (1998).
16. J. Cho and Z. G. Wang, *Macromolecules*, **39**, 4576 (2006).
17. S. W. Ryu, M. J. Kim, and K. H. Lee, *Polymer Science and Technology*, **19**, 278 (2008).
18. 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).
19. D. H. Lee, H. J. Kim, and J. K. Kim, *Macromol. Symp.*, **240**, 123 (2006).
20. H. Ahn, D. Y. Ryu, Y. Kim, K. W. Kwon, J. Lee, and J. Cho, *Macromolecules*, **42**, 7897 (2009).
21. J. Cho, K. Shin, K. S. Cho, Y. S. Seo, S. K. Satija, D. Y. Ryu, and J. K. Kim, *Macromolecules*, **41**, 955 (2008).
22. J. A. Gonzales-Leon, M. H. Acar, S. W. Ryu, A. V. Ruzette, and A. M. Mayes, *Nature(London)*, **426**, 424 (2003).
23. J. A. Gonzales-Leon, S. W. Ryu, S. A. Hewlett, S. H. Ibrahim, and A. M. Mayes, *Macromolecules*, **38**, 8036 (2005).
24. K. H. Lee and S. W. Ryu, *Macromol. Res.*, **20**, 1294 (2012).
25. M. Okubo, N. Miyachi, and Y. Liu, *Colloid Polym. Sci.*, **269**, 125 (1991).
26. M. Okubo, N. Miyachi, and Y. Liu, *Colloid Polym. Sci.*, **272**, 270 (1994).
27. M. Okubo and Y. Liu, *Colloid Surf. A*, **153**, 609 (1999).
28. M. J. Kim, Y. Choi, and S. W. Ryu, *Polymer(Korea)*, **32**, 573 (2008).