

HIPE 중합에 의한 미세기공 발포체의 모폴로지 및 물성: 유화계 조성의 영향

정한균 · 지수진 · 이성재[†]

수원대학교 공과대학 신소재공학과

(2002년 4월 24일 접수, 2002년 9월 18일 채택)

Morphology and Properties of Microcellular Foams by High Internal Phase Emulsion Polymerization: Effect of Emulsion Compositions

Han Gyun Jeoung, Su Jin Ji, and Seong Jae Lee[†]

Department of Polymer Engineering, The University of Suwon, Suwon 445-743, Korea

[†]e-mail : sjlee@mail.suwon.ac.kr

(Received April 24, 2002; accepted September 18, 2002)

요약: 스티렌과 물이 주된 원료로 구성된 혼합물을 high internal phase emulsion (HIPE) 중합을 통하여 균일한 구형의 등방성 구조로 이루어진 저밀도의 열린 구조 미세기공 발포체를 제조하였고, 물, 가교결합제인 divinylbenzene, 사슬이동제인 dodecane의 함량 변화 등의 중합조건이 미세기공 발포체의 기공 크기 및 물성에 미치는 영향을 조사하였다. 제조한 HIPE 발포체의 미세구조 모폴로지를 확인하기 위하여 SEM 사진으로 관찰하였고 기계적 물성을 평가하기 위하여 압축시험으로 압축 탄성률을 측정하였다. 연구 결과 오일 상에 수용액 상을 주입할 때 한 방울씩 연속적으로 주입하는 연속투여 방식의 경우가 한번에 주입하는 일괄투여 방식의 경우보다 균일하고 안정한 발포체를 제조하는데 효과적이었다. 교반속도와 계면활성제는 기공 크기와 계면의 window 크기에 상당한 영향을 끼쳤다. 사슬이동제의 첨가는 기공 크기를 증가시켰지만 window 크기는 오히려 감소시켰다. 발포체의 압축 탄성률은 가교결합제의 함량이 증가할수록, 사슬이동제의 함량이 감소할수록 증가하였다.

ABSTRACT : Regular, spherical and isotropic open-microcellular foams having low density were prepared by the high internal phase emulsion (HIPE) polymerization mainly composed of styrene monomer and water. The effects of polymerization conditions, such as the content of water, divinylbenzene as a crosslinking agent and dodecane as a chain transfer agent, were investigated based on the cell size and foam properties. The microstructural morphology was observed using scanning electron microscopy (SEM) and the compression modulus of the foam was evaluated using compression test. The dropwise feeding of the aqueous phase into the oil phase was more effective than the batch feeding in producing the uniform and stable foam. Agitation speed and surfactant strongly influenced on the cell size and the window size between water droplets. Introduction of chain transfer agent increased the cell size, whereas it decreased the window size. Compression modulus increased with the crosslinking agent, but decreased with the chain transfer agent.

Keywords : high internal phase emulsion, microcellular foam, emulsion polymerization, foam morphology, compression test.

서 론

HIPE (high internal phase emulsion)란 분산상의 부피분율이 단분산의 강직한 구형입자로 가득 채워 얻어지는 최대충전분율인 0.74보다 더 많은 부피분율을 차지하는 에밀션을 일컫는 용어이다.¹ 이러한 HIPE는 기공 (cell)의 크기가 수십 μm 이하인 발포체에 한정하여 정의하고 있는 미세기공 발포체 (micro-cellular foam)의 제조에 이용될 수 있는데 이와 같은 발포 고분자재료는 polyHIPE로 알려져 있다.² 최근에 이 방법을 이용한 미세기공 발포체의 제조기술에 대한 관심이 증가하고 있는데 이는 그 동안 경량성, 완충성, 보온성 등의 성질 때문에 널리 사용되어 왔던 기존의 고분자 발포체에 비해 특수한 용도에 적용할 수 있는 보다 미세하고 등방성을 갖는 발포구조를 지니고 있기 때문이다. 일반적인 발포체의 경우 외부에서 가스를 주입하거나 내부에서 가스를 발생시켜 제조하여 만드는 것으로 기공의 크기가 대략 수백 μm 정도이며 성형방법에 따라 배향을 갖는 비등방적 구조를 지니는 것이 일반적이다. 이에 비해 HIPE의 경우는 상역전을 수반하는 유화중합을 통해서 기공의 크기가 수십 μm 혹은 1 μm 이하의 작은 경우까지도 제조할 수 있다.^{3,4} 그리고 기공과 기공 사이가 연결된 window로 이루어져 있으므로 높은 공극률을 지니고 있으며 연속상의 부피분율이 분산상의 부피분율에 비해 매우 낮으므로 저밀도의 발포체 구조를 가능하게 한다. 이 중합 방법은 임의의 형상으로 성형이 가능하므로 제품의 크기에 영향을 받지 않으며 유기 용매대신 물을 이용하므로 오븐과 같은 건조장치로 간단하게 건조가 가능해 환경적인 측면에서도 유리하다. 이러한 장점은 여러 방면에서 활용할 수 있는데, 고분자 분리막, 촉매담체, 약물진달용 재료, 이온교환수지, 단열재뿐만 아니라 오일에 대한 선별적인 흡수력을 이용하여 선박의 침몰시 유출되는 오일의 흡수재로도 활용할 수 있다. 보다 부가가치가 높은 제품으로는 고에너지 레이저 타겟 (ICF target)용의 활용이다.⁵ ICF (laser inertial confinement fusion) 기술이란 지구상에서 태양에너지를 생산하는 핵융합을 재현하고자 하는 기술중의 하나로, 이를 활용한다면 거의 무한한 에너지 공급원을 확보하는 것도 가능하게 되므로 이 기술을 상용화하기 위하여 선진국에선 막

대한 노력을 기울이고 있다. 상업적으로 쓰이고 있는 발포체의 경우 ICF 설계 요구에 부합되지 않는데 일반적으로 기공의 크기가 보통의 경우 수백 μm 정도이고, 밀도도 상당히 높기 때문이다. 무기 silica aerogel의 경우 물리적인 성질은 부합하나, 높은 원자번호를 갖기 때문에 활용할 수가 없다.⁶ 압력과 온도를 조절하여 용액의 상분리를 이용하는 방법인 TIPS (thermally induced phase separation) 방법에 의해 제조된 발포체는 저밀도의 발포체 제조에는 유리하나 균일한 기공 구조를 얻기 힘들어 두꺼운 제품 및 부피가 큰 제품을 제조하기에는 적합하지 않으며 제조 후 매트릭스 용해를 위해 유기용매 사용, 동결 건조, 초임계 추출 등의 방법을 적용해야 하는 단점이 있다.⁷

HIPE 방법으로 균일한 크기를 갖는 열린 미세기공 발포체 개발에 대한 연구는 1982년 Unilever 사로부터 비롯되었다.¹ 학문으로서 HIPE에 대한 체계적인 접근은 Williams 등에 의해, 기공 구조와 기공 크기에 영향을 미치는 요인에 대한 연구였다.^{3,4,8} 그 후, Sherrington 등은 HIPE 중합으로 제조한 발포체를 연속적인 화학공정에 사용하는 방법과 화학적으로 개질하여 기능성을 부여하는 방법을 연구하였다.⁹⁻¹¹ 이외에도 HIPE 발포체를 분리막으로 사용하기 위하여 친수성기를 부여한 후 분리막의 제조, 설계, 사용 방법 및 효율에 대한 연구,¹² 흡수특성 조사를 통한 오일 흡수재료의 적용,¹³ 수분 흡수특성에 대한 연구¹⁴ 등이 진행되어 왔다. 최근의 연구 경향은 보다 기능성을 부여하는 방향으로 진행되고 있고, 그 중에서도 발포체의 열적 특성을 향상시키거나 난연성을 부여하는 연구가 활발히 진행되고 있다.¹⁵⁻¹⁸ 지금까지의 연구결과를 종합하면 미세기공에 영향을 미치는 요인을 파악하기 위하여 적합한 계면활성제의 선정 및 함량, 교반속도에 따른 영향, 산업적 응용분야로의 가능성, 기능성 부여 방법 등에 대한 연구가 활발했다고 볼 수 있다. 하지만, 유화계의 조성 변화가 미세기공 발포체의 모폴로지 및 물성에 미치는 영향에 대한 연구는 주로 계면활성제에 집중되어 있고, 가교결합체에 대해서는 일부 연구에서 다루어졌는데 주로 발포체의 모폴로지 및 기공의 크기에 미치는 영향에 대한 연구였다.

본 연구에서는 물의 함량 변화가 모폴로지 및 압축

물성에 미치는 영향, 사슬이동체가 발포체의 모폴로지 및 window의 크기와 기계적 물성에 미치는 영향, 사슬이동체와 가교결합체 함량 변화에 따른 물성 등에 초점을 두고 역상 유화중합 방법에 의해 미세기공 발포체를 제조하여 유화제 조성이 미세기공 발포체에 미치는 영향을 고찰하였다.

실 험

재료 및 시약. 모든 실험에 앞서 스티렌 단량체 (SM)는 표준 감압증류 방식으로 정제하였고 divinylbenzene (DVB)은 10% NaOH 수용액으로 정제한 후 중합실험을 수행하였는데 SM은 Showa 화학의 제품을, DVB는 55%의 순도를 갖는 Aldrich 사의 제품을 사용하였다. 계면활성제로는 비이온성 계면활성제인 sorbitan monooleate (SMO, Span 80, HLB=4.3)을 Aldrich 사로부터 구입하였으며, 물은 증류수를, 반응개시제로는 potassium persulfate (KPS)를 사용하였다. 계면활성제로 선택한 SMO의 구조식은 Figure 1에 나타나 있으며 식에서 보듯이 친수성의 head 부분에 친유성의 tail이 연결된 구조를 가지고 있다. 또한 중합도 조절을 위하여 사용한 사슬이동체 dodecane (DD)은 99% 이상의 순도를 갖는 시약급을 사용하였다. 유화 분산계 제조를 위한 교반기는 50~2000 rpm까지 교반속도 설정이 가능하고 토오크의 변화를 측정할 수 있는 IKA사의 기계식 교반기를 사용하였고, 임펠러는 너장의 경사진 블레이드로 이루어진 프로펠러형을 사용하였다.

유화제 제조 및 중합. 유화제를 형성시키기 위해, 오일 상으로서 SM, DVB, SMO, dodecane을 혼합시키고 수용액 상으로서 증류수와 KPS를 혼합시켰다. 이 때 비교의 목적으로 DVB나 dodecane을 오일 상에 첨가하지 않는 경우도 있다. 미세상 유화제 형성

은 주어진 교반속도 하에서 혼합된 오일 상에 수용액 상을 일괄투여 방식 (batch feeding)으로 O/W 상을 W/O 상으로 상역전을 진행시켜 형성시키는 방법 또는 오일 상에 수용액 상을 한 방울씩 연속투여 방식 (dropwise feeding)을 사용하여 혼합과 동시에 W/O 미세상을 형성시키는 방법을 적용하였다. 교반시간은 일괄투여 방식의 경우 상역전이 일어나는 시점까지 교반하였으며, 연속투여 방식의 경우 28분간 수용액 상을 투입한 후 2분간 추가로 교반하여 총 30분간 교반하였다. 실험방법에 따른 유화제의 조성, 원료 투입방법, 교반속도 등의 실험조건을 Table 1에 나타내었다. 모든 실험에서 계면활성제와 반응개시제의 양은 각각 3.43 g과 0.2 g으로 고정시켰다.

상역전이 이루어진 조성물을 밀봉한 후 오븐에서 60 °C로 유지하면서 48시간 중합시켰다. 중합 종료 후 개봉한 중합체를 65 °C의 대류 오븐에서 2일간 1차 건조시킨 후, 같은 온도의 진공 오븐에서 단계적으로 감압시켜 가며 미세하게 잔류되어 있는 수분을 건조시켜 최종적인 미세구조 발포체를 얻었다.

물성측정 및 표면분석. 제조된 발포체의 압축강도와 압축 탄성률을 측정하기 위하여 UTM (universal testing machine: Lloyd LR 50K)을 사용하여 압축

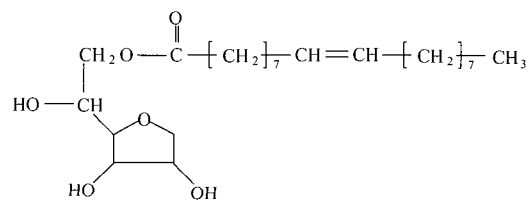


Figure 1. Chemical structure of sorbitan monooleate.

Table 1. Emulsion Compositions and Experimental Conditions

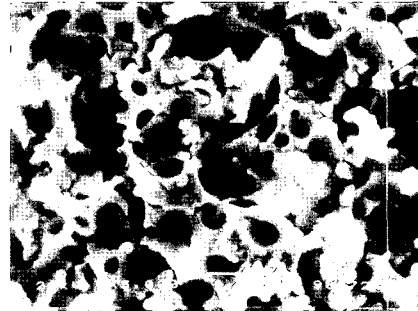
sample code	SM (g)	DVB (g)	DD (g)	W (g)	agitation speed (rpm)	feeding type	mixing time (min)
W-1				37.5			5
W-2				75			11
W-3	3.78	3.78	0	112.5	1720	batch	13
W-4				150			14
W-5				300			20
M-4	7.56	0	0	150	1720	batch	18
D-11	15	0					
D-12	12.5	2.5	0	150	500	dropwise	30
D-13	10	5					
D-14	7.5	7.5					
D-21	15	0					
D-22	12.5	2.5	2	150	500	dropwise	30
D-23	10	5					
D-24	7.5	7.5					
D-31	15	0					
D-32	12.5	2.5	8	150	500	dropwise	30
D-33	10	5					
D-34	7.5	7.5					

시험을 실시하였다. 압축시험용 샘플은 각 변의 길이가 15 mm인 정육면체 형상으로 제작 후 밀도를 계산한 다음 시험하였다. 압축시험은 샘플이 최대 90%의 압축변형이 일어날 때까지 계속하였다. 또한 발포체의 기공 및 window의 크기, 미세구조 모폴로지를 관찰하기 위해서 샘플을 액체질소로 냉각하여 충격파단시킨 다음 파단면의 미세구조를 SEM (scanning electron microscope: Jeol SEM 5200)으로 관찰하였다.

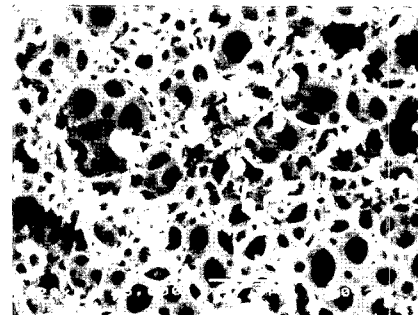
결과 및 고찰

수용액 상의 투입 방법에 의한 영향. 증류수에 KPS를 용해한 수용액 상의 투입 방법을 결정하기 위해서 몇 가지 샘플을 대상으로 일괄투여 방식과 연속투여 방식을 비교하였다. 증류수의 함량에 따른 실험인 W-series와 같이 단량체 (SM+DVB)에 대한 계면활성제(SMO)의 비율이 높은 경우에는 일괄투여 방식에 의해서도 충분히 미세기공을 형성시킬 수 있을 뿐 아니라 미세상 유화계를 형성시키는 시간도 줄일 수 있었다. 따라서 본 연구 중에서 W-series는 일괄투여 방식으로 미세상을 형성시켰다. 하지만 가교결합제와 사슬이동제의 함량에 따른 실험인 D-series의 경우 상대적으로 계면활성제의 비율이 작고 교반속도도 낮아 일괄투여 방식의 경우 실험조건에 따라 기공의 형성이 균일하지 않은 경우도 있었으며, 수용액 상과 오일 상의 조성에 따라서 일정한 시간이 지난 후에도 상이 역전되지 않은 경우도 있었다. 연속투여 방식의 경우 투입하는 순간부터 미세상이 곧바로 형성되기 때문에 일괄투여 방식에서 나타났던 문제점을 줄일 수 있었다. 전체적으로 보면 오일 상에 수용액 상을 연속 방식으로 투여하는 것이 일괄 방식으로 한꺼번에 혼합 후 교반시키는 것보다 미세기공을 형성하는데 용이하고 균일한 제품 제조에 적합한 것으로 판단된다.

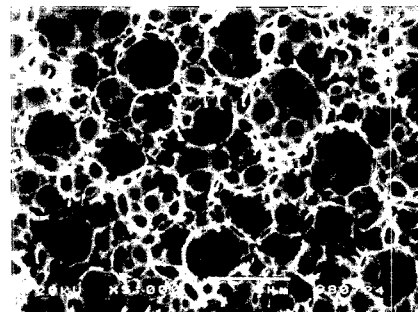
증류수 함량에 의한 영향. 증류수 함량 변화에 따른 미세기공의 모폴로지는 Figure 2에 나타난 바와 같이 소량 사용한 경우 안정한 형태의 기공을 형성하기 어려웠으며 양이 점차 증가할수록 안정한 기공의 형태가 뚜렷이 나타났다. W-series에 대해 압축시험을 수행한 결과인 Figure 3을 보면 예상할 수 있듯이



(a)



(b)



(c)

Figure 2. SEM micrographs of microcellular foams showing the effect of water content (Bars indicate 5 μ m) : (a) W-2, (b) W-4, and (c) W-5.

증류수의 양이 증가할수록 압축 탄성률이 지수함수적으로 급격히 감소하고 있음을 알 수 있다. 이는 발포체의 압축 탄성률의 평가식인 다음 식 (1)의 예측 결과와도 정성적으로 부합하는 결과이다.¹⁹

$$E_r = E_p \left(\frac{\rho_r}{\rho_p} \right)^2 \quad (1)$$

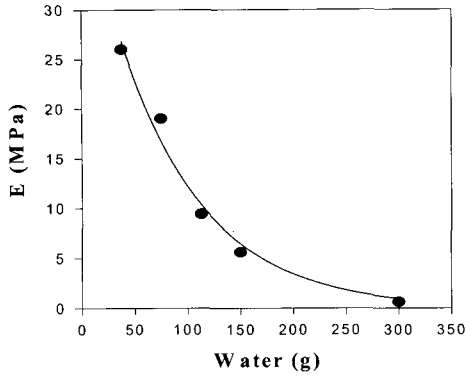


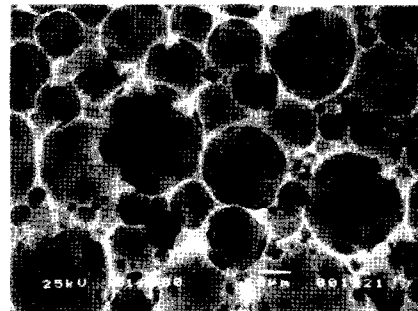
Figure 3. Effect of water content on compression modulus (W-series).

여기서, E_f 와 E_p 는 발포체 및 기지체의 압축 탄성률이고, ρ_f 와 ρ_p 는 각각의 밀도이다. 하지만 기공의 크기는 전 영역에 걸쳐 2~7 μm 로 큰 변화가 없어 증류수 함량에 따른 기공 크기 변화는 그다지 크지 않은 것으로 나타났다. 증류수의 함량이 증가함에 따라, 즉 오일의 함량이 감소함에 따라, 기공의 크기가 작아졌다거나,³ 커졌다는 보고가 있지만,¹³ 본 실험에서는 기공 크기의 뚜렷한 변화가 관찰되지 않았다. 따라서 본 실험에서 적용한 유화제에 한정하여 고찰해보면 증류수의 함량이 적은 경우에는 계면 및 충전된 입자 사이의 공간 (PS 상)의 두께가 두꺼워지는 효과로만 작용하여 기공의 크기는 증류수 함량이 많은 경우와 큰 차이가 없는 열린 기공구조를 형성한 것으로 판단된다.

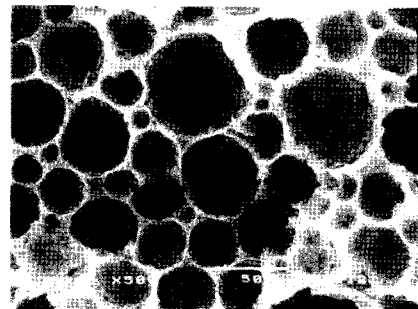
계면활성제에 의한 영향. 계면활성제로 사용한 SMO의 농도는 앞서 발표된 문헌에서 제시한 바에 의거하여⁴ 가능한 한 기공의 안정성 유지에 최적인 비율인 단량체에 대한 20~50% 농도가 유지되도록 함량을 고정시켰다. 이 함량은 W-series의 경우 45%가 되는데 이 농도는 열린 구조가 가장 많이 형성되는 범위에 해당된다. SMO의 함량이 증가함에 따라 기공의 크기도 작아지고 기공과 기공 사이의 window도 많이 생겨남을 관찰할 수 있으나, 양이 지나치게 많을 경우 기공 형성이 어려워지는데 이는 오일 상과 수용액 상의 계면을 활성화시키는 SMO가 오일 상과 수용액 상의 경계 이외에 기공의 내부나 외부에도 과량으로 존재하여 기공을 불안정하게 만들기 때문으로

사료된다. 실제로 W-4의 조성 및 조건에서 SMO의 농도를 5 g으로 증가시켜서 제조한 샘플의 경우 기공 형성이 어려웠으며 압축 물성도 매우 약하였다.

사슬이동제 (DD) 함량에 의한 영향. Figure 4는 dodecane의 유무에 따른 발포체의 미세구조 모폴로지로 dodecane이 첨가됨에 따라 기공의 크기는 2배 가량 증가하였지만 기공과 기공 사이의 window 크기는 오히려 감소하고 있음을 보여준다. 이는 Figure 5에 도시한 W/O 에멀전의 계면에 대한 개략도로도 설명될 수 있다. 먼저, 오일 상이 방향족 단량체로만 이루어진 경우에는 Figure 5(a)와 같은 형상의 기공과 window로 이루어진다고 볼 수 있을 것이다. 반면에, 오일 상에 지방족 사슬 분자가 혼합되어 있는 경우에는 Figure 5(b)와 같이 상대적으로 큰 dodecane 분자가 주로 빈 공간에 위치하게 되고 계면 근처에는 주로 단량체가 이동되어 window는 오히려 작아지는



(a)



(b)

Figure 4. SEM micrographs of microcellular foams showing the effect of dodecane content : (a) D-12 (Bar indicates 10 μm) and (b) D-32 (Bar indicates 50 μm).

것으로 추론된다. 이는 GPC 측정 결과 지방족 분자가 hexane 이상의 alkane인 경우에는 SM 혹은 DVB와 같은 방향족 분자보다 유체동력학적 반지름 (hydrodynamic radius)이 크다는 보고와³ 방향족 분자는 유기물 상에 분산되기보다는 유기물 상과 계면활성제의 경계에 집중된다는 보고에²⁰ 근거한 것이다. 또한 수용액 상의 내부에는 반응개시제가 있기 때문에 반응에 참여하는 단량체는 계면 가까이 존재할 수 있을 것으로 예상된다. Figure 6에는 dodecane 함량의 증가에 따른 압축시험의 결과를 나타내었다. 그림에서 보듯이 dodecane 함량이 증가함에 따라 압축강도 및

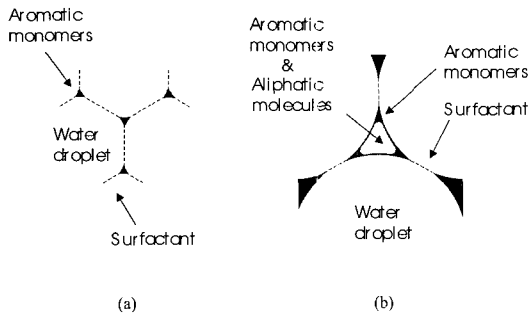


Figure 5. Schematic diagrams of water-in-oil emulsion interface : (a) SM/DVB mixture in oil phase and (b) SM/DVB/dodecane mixture in oil phase.

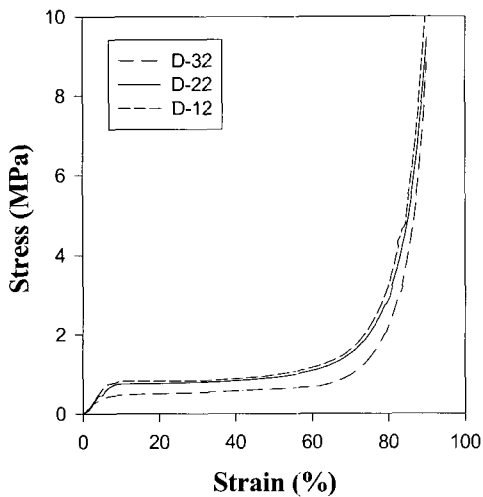
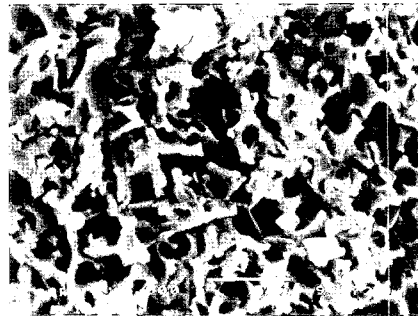


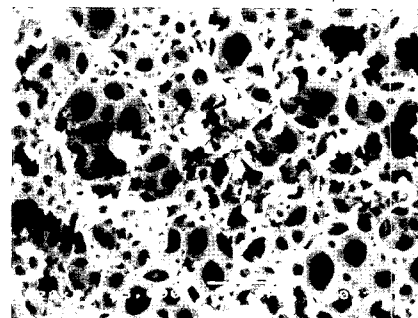
Figure 6. Compression stress-strain curves of microcellular foams showing the effect of dodecane content : D-12, D-22, D-32.

압축 탄성률이 모두 감소하고 있음을 알 수 있다. 이는 재료의 취약한 성질이 유연한 성질로 바뀌는 것으로도 생각할 수 있으나 이를 뒷받침하기 위해서는 탄성 회복률에 대한 평가가 선행되어야 할 것이다.

가교결합제 (DVB) 함량에 의한 영향. 가교결합제의 유무에 의한 미세기공의 모폴로지는 Figure 7에서 볼 수 있듯이 가교결합제 DVB를 첨가하지 않고 제조한 경우인 M-4는 W-4에 비해 기공 형성이 어려웠으며 충격 파단면에서도 부스러진 조각들이 많이 관찰되었다. 압축시험의 결과인 Figure 8(a)에서 볼 수 있듯이 DVB를 첨가하지 않은 M-4는 압축물성을 평가할 수 없을 정도로 약한 성질을 보여 쉽게 파괴되는 반면, DVB가 첨가된 W-4는 상대적으로 안정한 기공을 얻을 수 있었으며 압축강도도 높게 나타났다. 가교결합제가 첨가되지 않은 경우는 압축 거동의 전형적인 세 영역인 선형(linear) 영역, 파쇄(crush) 영역, 고밀도화(densification) 영역의 경계가 뚜렷하지

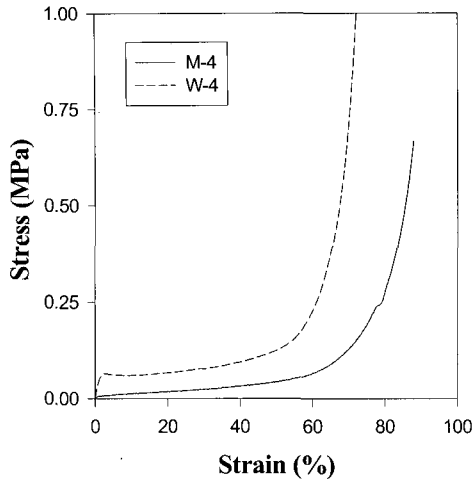


(a)

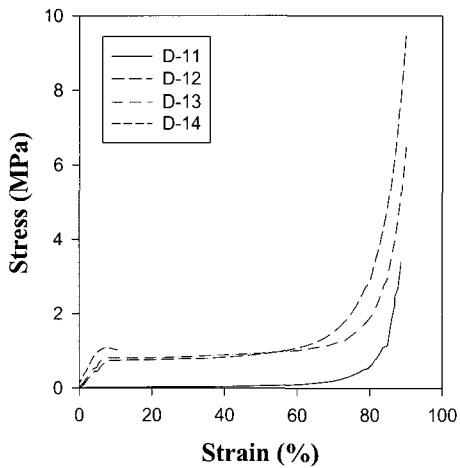


(b)

Figure 7. SEM micrographs of microcellular foams showing the effect of divinylbenzene (Bars indicate 5 μm) : (a) M-4 and (b) W-4.



(a)



(b)

Figure 8. Compression stress-strain curves of micro-cellular foams showing the effect of divinylbenzene content : (a) M-4, W-4 and (b) D-11, D-12, D-13, D-14 (Note that two graphs were plotted on different scales).

않은데, 이는 매우 약한 물성으로 인해 선형적인 거동을 보여주는 응력-변형률 영역이 불분명하고 곧장 파쇄 및 고밀도화 영역으로 진행되기 때문이다. W-4의 경우에는 DVB가 PS와 가교결합을 하여 망상구조를 형성해 주기 때문에 보다 높은 압축강도를 나타내었고 선형 영역도 뚜렷이 나타났지만 약간의 항복점도 함께 나타났는데 이는 DVB 첨가에 의해 취약한

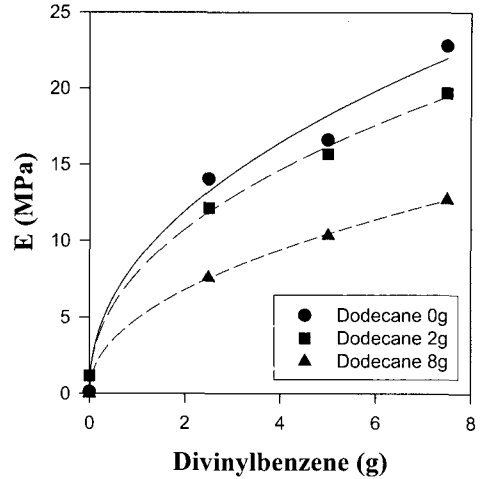


Figure 9. Effect of divinylbenzene content on compression modulus (D-series).

성질도 지나치게 되었음을 말해 준다. D-series 중에서 dodecane을 첨가하지 않고 DVB 함량만 변화시킨 경우에 대한 압축시험의 결과를 Figure 8(b)에 나타내었다. 이 그래프에서도 마찬가지로 DVB 함량이 증가할수록 가교결합이 커져 압축강도 및 압축 탄성률이 증가하고 있지만 DVB 함량이 많은 경우에는 선형 영역의 끝 부근에서 항복점을 나타내고 있다. Figure 9는 DVB 함량에 따른 압축 탄성률을 나타낸 그래프로 dodecane 함량에 따른 변화를 함께 표시하였다. 수행한 실험 범위 내에서는 DVB가 증가함에 따라 압축 탄성률이 증가하고, dodecane이 증가함에 따라 압축 탄성률이 감소하는 경향을 보여 주었다.

결론

HIPE 유화중합을 통한 미세구조 발포체 제조시 오일 상에 수용액 상을 투입하는 방법은 수용액 상 부피분율이 증가할수록, 단량체에 대한 계면활성제 비율이 감소할수록, 교반속도가 낮을수록 일괄투여 방식보다 연속투여 방식이 안정한 미세상 유화제 형성에 용이하였다. 증류수 함량이 증가함에 따라 보다 열린 기공구조 형상의 미세구조 발포체를 제조할 수 있었지만 기공의 크기에는 큰 변화가 없었으며 계면막의 두께가 얇아져 압축 탄성률이 감소하였다. 계면활성제인 SMO 농도가 증가함에 따라 기공의 크기는

작아졌고 기공 사이의 window가 많이 생겼지만 일정량 이상을 사용했을 경우 기공 구조가 불안해져 기공을 유지하기 어려웠다. 사슬이동체인 dodecane 함량의 증가는 기공의 크기를 증가시켰지만 단량체와 dodecane 분자의 상대적인 유체동력학적 크기 차이에 의해 기공 사이의 window 크기는 오히려 감소하였다. 가교결합체인 DVB의 첨가는 가교결합을 유도해 발포체의 안정한 구조 유지 및 강도에 필수 요소이지만 일정 이상의 함량이 되면 압축시험시 항복점을 나타내는 특성을 보이며 취약한 성질을 나타내는 구조가 되었다.

감사의 글 : 본 연구는 한국과학재단(KOSEF)에서 지정한 우수연구센터(ERC)인 유변공정연구센터(Applied Rheology Center)의 연구지원에 의해 이루어졌습니다.

참 고 문 헌

1. N. R. Cameron and D. C. Sherrington, *Adv. Polym. Sci.*, **126**, 163 (1996).
2. D. Barby and Z. Haq, European Patent 0,060,138 to Unilever (1982).
3. J. M. Williams, *Langmuir*, **4**, 44 (1988).
4. J. M. Williams and D. A. Wroblewski, *Langmuir*, **4**, 656 (1988).
5. A. T. Young, D. K. Moreno, and R. G. Marsters, *J. Vacuum Sci. Technol.*, **20**, 1094 (1982).
6. R. J. Stokes and D. F. Evans, "Fundamentals of Interfacial Engineering", Wiley, New York, 1997.
7. J. H. Aubert and R. L. Clough, *Polymer*, **26**, 2047 (1985).
8. J. M. Williams, A. J. Gray, and M. H. Wilkerson, *Langmuir*, **6**, 437 (1990).
9. H. F. M. Schoo, G. Challa, B. Rowatt, and D. C. Sherrington, *React. Polym.*, **16**, 125 (1991).
10. N. R. Cameron, D. C. Sherrington, I. Ando, and H. Kurosu, *J. Mat. Chem.*, **6**, 719 (1996).
11. M. Ottens, G. Leene, A. A. Beenackers, N. R. Cameron, and D. C. Sherrington, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 259 (2000).
12. Z. Bhumgara, *Filtration & Separation*, **March**, 245 (1995).
13. J. P. Wu and S. N. Kim, *Polymer(Korea)*, **22**, 642 (1998).
14. A. Y. Sergienko, H. Tai, M. Narkis, and M. S. Silverstein, *J. Appl. Polym. Sci.*, **84**, 2018 (2002).
15. M. A. Hoisington, J. R. Duke, and P. G. Apen, *Polymer*, **38**, 3347 (1997).
16. J. R. Duke, M. A. Hoisington, D. A. Langlois, and B. C. Benicewicz, *Polymer*, **39**, 4369 (1998).
17. A. Mercier, H. Deleuze, and O. Mondain-Monval, *React. Funct. Polym.*, **46**, 67 (2000).
18. H. Tai, A. Sergienko, and M. S. Silverstein, *Polymer*, **42**, 4473 (2001).
19. L. E. Nielsen and R. F. Landel, "Mechanical Properties of Polymers and Composites", Marcel Dekker, New York, 1994.
20. A. Boyde, "Scanning Electron Microscopy", ed. by O. C. Wells, McGraw-Hill, New York, 1974.