



## 카본블랙의 농도 및 단량체 구성비에 따른 스티렌-부틸메타크릴레이트 공중합체 입자의 유동성

박 문 수<sup>†</sup>·문 지 연

수원대학교 신소재공학과

접수일(2010년 4월 18일), 수정일(2010년 4월 20일), 게재확정일(2010년 5월 4일)

### Effect of Carbon Black Concentration and Monomer Compositional Ratio on the Flow Behavior of Copoly(styrene/butyl methacrylate) Particles

Moonsoo Park<sup>†</sup> and Jiyeon Moon

Department of Polymer Engineering, University of Suwon

San 2-2, Wawu-ri, Bongdam-eup, Hwaseong-city, Kyunggi-do, 445-743 Korea

(Received April 18, 2010, Revised April 20, 2010, Accepted May 4, 2010)

**요약** : 소수성실리카를 안정제로 하는 현탁중합반응법을 이용하여 합성한 스티렌(St)/부틸메타크릴레이트(BMA) 공중합체 (co-PSB) 입자의 전단점도를 모세관 레오미터 (capillary rheometer)를 이용하여 170 °C에서 측정하였다. co-PSB 입자의 전단점도는 중량평균분자량이 74,800 g/mol 이하인 경우 낮은 전단속도에서는 뉴턴거동을 보였다. 중량평균분자량이 136,800 g/mol을 초과하면서 전단점도는 전단속도의 전 영역에 걸쳐 감소하였고 전단속도에 대한 기울기의 절대값은 분자량의 증가와 함께 증가하였다. St/BMA의 구성비가 7/3, 5/5 및 3/7의 co-PSB 입자는 유사한 분자량을 나타내었지만 BMA의 구성비가 증가하면서 유리전이온도와 전단점도는 감소하였다. St/BMA의 구성비가 1/9 인 co-PSB의 경우 유리전이온도는 더욱 감소하였으나 초기 전단점도는 크게 증가하였다. 카본블랙을 함유하는 co-PSB 복합체 입자의 전단점도는 카본블랙의 증가에 따라 증가하였으나, 카본블랙의 농도에 따른 전단점도의 변화는 분자량 및/혹은 구성비의 변화 효과에 비교하여 미약하였다.

**ABSTRACT** : We measured shear viscosity of copoly(styrene(St)/butyl methacrylate(BMA)) (co-PSB) particles, with a capillary rheometer at 170 °C, prepared by suspension polymerization with hydrophobic silica as a stabilizer. co-PSB particles with the weight average molecular weights of lower than 74,800 g/mol displayed a Newtonian behavior at low shear rates. With the weight average molecular weight exceeding 136,800 g/mol, co-PSB particles showed shear thinning against shear rates and the absolute value of the slopes between shear viscosity vs. shear rate increased. When the ratio between St and BMA changed from 7/3 to 5/5 to 3/7, shear viscosity and glass transition decreased despite similar molecular weights. When the ratio was 1/9, it showed a large increase in initial shear viscosity despite reduced glass transition. Shear viscosity exhibited an increase in proportion to carbon black concentration. The effect of carbon black concentration on the shear viscosity of co-PSB composites was less pronounced compared to varying molecular weights and/or compositional ratio.

**Keywords** : Rheology, Particle-reinforced composites, Optical microscopy, DSC

## I. 서 론

충전제는 고분자 및 고무의 기계적, 열적물성 향상을 위하여 널리 사용되고 있다. 이러한 충전제로는 용도 및 목적에 따라 카본블랙, calcium carbonate, mica, talc, glass beads 등을 일반적으로 사용하고 있다. 이들 중 가장 널리 사용하는 카본블랙의 경우 전도성과 열방출효과를 갖는 것으로 알려져 있다.<sup>1-4</sup> 최근에는 고분자 유기클레이의 나노복합체에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다.<sup>5-12</sup> 다양한 고분자들이 매트릭스로 사용되고

있으며 이중 폴리프로필렌의 경우 자동차 산업에서의 적용이 가능한 것으로 판단되어 폭넓은 연구의 대상이 되고 있다.<sup>10-12</sup> 나노복합체에서는 미세 구조의 설계를 통하여 최적의 분산효과를 구현함으로써 낮은 충전농도로도 원하는 물성을 구현할 수 있는 이점을 나타낸다.

충전제를 함유하는 복합체의 경우 충전제의 분산은 복합체의 구조와 물성을 결정하는 요소로 작용한다.<sup>13</sup> 충전제의 농도를 증가하면 점도가 증가하고 이는 가공조건을 변화시키게 되므로 유변학적인 거동을 조사하여 최적 가공조건을 찾는 과정은 필수적인 요소이다. 일반적으로 충전제의 농도를 증가하면 복합체는 전단속도의 전 영역에 걸쳐 비뉴턴 (non-New-

<sup>†</sup> 대표저자 E-mail: amparks@suwon.ac.kr

tonian) 거동을 나타내게 된다. 충전제와 매트릭스의 상호작용은 커플링제 (coupling agents)와 표면처리가 유변학에 미치는 영향으로부터도 알 수 있다.<sup>14,16</sup> Wah 등은 titanium 계통의 커플링제를 이용하여 폴리프로필렌과 무기물 충전제 사이의 상용성을 향상시키고, 충전제 입자의 분산을 균일하게 하여 점도를 감소시킨다고 보고하였다.<sup>14</sup> Silane 계 커플링제의 경우 구조에 따라 차이를 나타내나 전단속도에 따른 전단물어짐 현상이 완화하는 것으로 관찰되었다.<sup>15,16</sup> 충전제의 표면개질은 복합체의 물성을 변화시킬 수 있는 다른 방법이다.<sup>17-19</sup> 플라즈마 방식을 이용하여 Dilsiz 등은 카본섬유와 에폭시수지의 접착력이 증가함을 확인하였다.<sup>19</sup> 한편으로, Kawasaki 등은 매트릭스 고분자의 구조를 조절하여 카본블랙의 분산성을 기본적으로 해결하려고 시도하였다.<sup>20</sup> 이들은 fluorene에 기본적인 고분자를 이용하여 카본블랙을 분산한 후 칼라측정계 (colorimetry)와 현미경으로 분산이 크게 향상되는 사실을 확인하였다.

매트릭스 고분자의 물성과 분자량의 변화 역시 고분자복합체의 유변학적인 물성에 영향을 미친다. 충전제의 영향은 매트릭스의 분자량을 감소시키면 더욱 분명해진다.<sup>21-23</sup> 본 연구팀은 일반적으로 알려진 복합체의 제조방법인 용융 고분자에 충전제 입자를 용융혼합하는 방식에서 벗어나 단량체와 충전제를 미리 혼합한 후 현탁중합법으로 폴리스티렌 (PS) 및 폴리부틸메타크릴레이트 (PBMA) 복합체입자를 제조하였다.<sup>24,25</sup> 이들을 이용하여 전단속도에 따른 전단점도를 관찰한 결과 전단점도는 PS 및 PBMA에서 공통되게 분자량에 따라 크게 변화하는 것으로 관찰되었다.<sup>26</sup> 카본블랙의 농도는 점도에 크게 영향을 미치지 않았으며 이는 PBMA의 경우 더욱 분명하게 관찰되었다. 이러한 관찰을 바탕으로 본 연구에서는 폴리(스티렌/부틸메타크릴레이트) 공중합체 입자와 여기에 카본블랙을 함유하는 복합체 입자를 위에서 언급한 현탁중합법을 이용하여 합성한 후 이들의 분자량과 카본블랙의 농도가 전단점도에 미치는 영향에 대하여 조사하였다.

## II. 실험

### 1. 재 료

단량체로 사용한 스티렌 (St), 부틸메타크릴레이트 (BMA) 및 개시제인 azobisisobutyronitrile (AIBN)은 순정화화학제품이다. 소수성실리카는 Degussa 사의 소수성 계열의 dimethylchlorosilane인 Aerosil R972를 사용하였다. 카본블랙은 Mitsubishi Chemical 사의 MA77 제품으로 입경은 23 nm이며 BET 표면적은 130 m<sup>2</sup>/g이다.

### 2. 중합반응

폴리(스티렌/부틸메타크릴레이트) 공중합체 (co-PSB) 입자는 실험실에서 소수성실리카를 안정제로 하는 현탁중합법을 이용하여 제조하였다.<sup>24,25</sup> 개시제인 AIBN의 농도를 단량체에 대하여 0.25 중량%에서 5.0 중량%까지 증가하며 분자량의 변화를 시도하였다. 카본블랙을 함유하는 입자의 경우 단량체와 카본블랙을 볼밀에 유입한 후 50 rpm에서 24 시간 교반한 후 이 혼합액을 실리카가 분산된 수용액에 투입하고 고속교반기 (homogenizer)를 이용하여 5,000 rpm에서 10분간 예비입자를 형성한 다음 소수성실리카를 안정제로 하는 현탁중합법을 이용하여 75 °C에서 공중합체 복합체 입자를 합성하였다.

### 3. 열분석

유리전이온도는 Perkin-Elmer 사의 Pyris 6 DSC를 이용하였다. 최대의 정확성을 기하기 위하여 Indium standard로 반복하여 보정을 실시하였다. 시료는 상온에서 20 °C/분의 속도로 200 °C까지 온도를 상승시킨 후 100 °C/분의 속도로 20 °C까지 급냉하였다. 5분 후에 10 °C/분으로 승온하며 변곡점이 나타나는 지점을 유리전이온도로 판단하였다.

### 4. 전단점도 측정

고분자 수지 및 복합체 입자의 용융거동을 관찰하기 위하여 Kayeness 사의 모세관 레오미터 Galaxy를 이용하였다. Barrel의 내부직경은 9.550 mm이고, plunger의 직경은 9.515 mm이다. 모든 측정은 170 및 190 °C에서 실시하였으며, 직경 0.03 in (0.762 mm) 및 길이 1 in (25.4 mm)의 다이 (die)를 사용하였다. Barrel의 온도가 측정온도에 도달하면 시료를 적충한 후 충분히 용융될 수 있게 2분 동안 방치한 후 측정을 실시하였다. 전단속도는 13.96 sec<sup>-1</sup>로부터 802.3 sec<sup>-1</sup> 사이까지 변화하였다.

## III. 결과 및 고찰

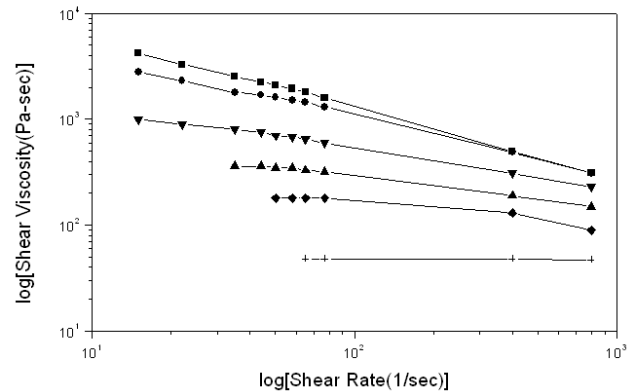
소수성실리카를 안정제로 하고 지용성개시제인 AIBN을 개시제로 하는 현탁중합반응에서 구하여진 폴리스티렌 (PS) 및 폴리부틸메타크릴레이트 (PBMA) 입자의 분자량은 개시제의 농도 및 반응 온도의 증가에 따라 단계적으로 감소하는 경향을 나타내었다.<sup>24,25</sup> 본 연구팀은 이들 반응에서 구하여진 PS 및 PBMA 입자 및 카본블랙을 함유하는 PS 및 PBMA 복합체 입자를 이용하여 13.96 sec<sup>-1</sup>에서 802.3 sec<sup>-1</sup>에 이르는 전단속도의 범위에서 전단점도의 변화를 관찰하고 이들의 유동특성에 대하여 보고하였다.<sup>26</sup> PS 입자의 경우 190 °C에서 전단점도를 측정할 결과 중량평균분자량이 66,500 g/mol인 입자의 경

우 낮은 전단속도에서는 뉴턴 거동을 나타내었으며 제로-전단점도는  $90 \text{ Pa} \cdot \text{sec}$ 로 관찰되었다. PBMA의 경우 낮은 유리전이온도( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ )로 인하여 중량평균분자량이  $156,700 \text{ g/mol}$ 인 PBMA 입자의 전단점도를  $190 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 모세관 레오미터로 측정된 결과 낮은 전단점도로 인하여 재현성이 감소하고 그 결과 측정이 어려웠다. 온도를 낮추면서 전단점도를 측정할 결과 재현성을 보이기 시작하는 측정온도는  $170 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 관찰되었다. 이 온도에서 중량평균분자량이  $156,700 \text{ g/mol}$ 인 입자의 경우 낮은 전단속도에서는 뉴턴 거동을 나타내었으며 제로-전단점도는  $350 \text{ Pa} \cdot \text{sec}$ 로 측정되었다. PS 및 PBMA 단일중합체 입자의 경우 공통되게 전단점도는 분자량의 함수로 관찰되었으며 분자량의 증가에 따라 전단속도에 대한 전단점도의 기울기의 절대값은 꾸준히 증가하며 전단묶어짐 현상이 심화되었다. 사용한 시료 중 가장 높은 중량평균분자량을 갖는 고분자 입자들의 전단속도에 대한 초기 전단점도의 기울기는 PS의 경우 (중량평균분자량  $573,400 \text{ g/mol}$ )  $-0.67$ , 그리고 PBMA의 경우 (중량평균분자량  $688,200 \text{ g/mol}$ )  $-0.79$ 로서 강한 비뉴턴거동을 나타내었다.

본 논문에서는 위에서 언급한 안정제와 동일한 소수성실리카를 안정제로 선택하는 현탁중합법으로 스티렌 및 부틸메타크릴레이트로 이루어지는 공중합체인 copoly(styrene/butyl methacrylate) (co-PSB) 입자를 합성하고 유동성을 조사하였다. 나아가서, 공중합체에 카본블랙을 유입하여 복합체 입자를 합성하고 전단점도의 거동을 관찰하였다. 안정제인 소수성실리카는 반응매체인 물에 대하여  $1.0 \text{ wt}\%$ , 개시제인 AIBN은 단량체에 대하여  $1.0 \text{ wt}\%$ 로 고정하고, St에 대한 BMA의 무게비를 7:3으로 유지하며  $75 \text{ }^\circ\text{C}$ 의 반응온도에서 개시제의 농도를 변화하며 분자량의 변화를 시도하였으며 그 결과  $46,700 \text{ g/mol}$ 에서  $378,800 \text{ g/mol}$ 에 이르는 중량평균분자량을 갖는 co-PSB 공중합체 고분자 입자를 구할 수 있었다 (Table 1). 모세관 레오미터를 이용하여 전단속도를  $13.96 \text{ sec}^{-1}$ 에서  $802.3 \text{ sec}^{-1}$ 까지 증가하며 이들 co-PSB 공중합체 입자들의 전단점도를  $170 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 관찰한 결과는 Figure 1에서 보는 바와 같다. 여기에서 보는 바와 같이 중량평균분자량이  $46,700 \text{ g/mol}$  (PSB73-06)인 경우의 전단점도는 전단속도가  $62.8 \text{ sec}^{-1}$ 에 이르러서야 측정이 가능하였다. 이 경우 전단점도는 전단속도에 무관하게 뉴턴거동을 나타내며 제로-전단점도는  $48 \text{ Pa} \cdot \text{sec}$ 로 관찰되었다. 중량평균분자량이  $58,600 \text{ g/mol}$  및  $74,800 \text{ g/mol}$ 인 co-PSB 입자의 경우 역시 측정온도에서의 낮은 점도로 인하여 전단속도가 각각  $48.9 \text{ sec}^{-1}$  및  $34.9 \text{ sec}^{-1}$ 이 되면서 전단점도의 측정이 가능하였다. 이들의 경우 초기에는 뉴턴거동을 나타내며 제로-전단점도는 각각  $180 \text{ Pa} \cdot \text{sec}$  및  $370 \text{ Pa} \cdot \text{sec}$ 을 나타내었으나, 전단속도가 증가하며 전단점도는 점진적으로 감소하는 전단묶어짐 거동을 나타내고 있다. 분자량이 더욱 증가하면서 전단점도는 전단속도에 따라 거의 직선으로 감소하면서 전단속도에 대한 전단점도의 기울기의 절대값도 증가하는

**Table 1. Number and Weight Average Molecular Weights of Copoly(styrene/butyl methacrylate) Beads with the Ratio of 7 to 3 between Styrene and Butyl Methacrylate by Varying Concentrations of AIBN Initiator Prepared by Suspension Polymerization at  $75 \text{ }^\circ\text{C}$  with  $1.0 \text{ wt}\%$  Hydrophobic Silica as a Stabilizer**

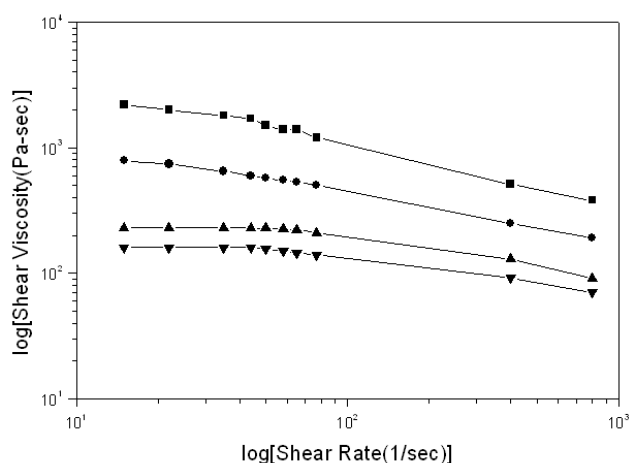
ID	Initiator (wt%)	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)
PSB73-01	0.25	129,000	378,800
PSB73-02	0.50	72,000	240,000
PSB73-03	1.0	44,800	136,800
PSB73-04	2.0	27,800	74,800
PSB73-05	3.0	26,000	58,600
PSB73-06	5.0	17,900	46,700



**Figure 1. Steady shear viscosity against shear rate at  $170 \text{ }^\circ\text{C}$  for copoly(St/BMA) particles with the ratio of 7 to 3 between styrene and butyl methacrylate by Varying Concentrations of AIBN Initiator Prepared by Suspension Polymerization with  $1.0 \text{ wt}\%$  hydrophobic silica as a Stabilizer at  $75 \text{ }^\circ\text{C}$ : ■ PSB73-01, ● PSB73-02, ▼ PSB73-03, ▲ PSB73-04, ◆ PSB73-05, + PSB73-06.**

것으로 관찰되었다. 이는 분자량의 증가로 인하여 사슬 얽힘의 수와 크기가 증가하면서 나타나는 전형적인 비뉴턴거동인 전단 묶어짐 현상이다. 전단속도에 대한 전단점도의 기울기는 PSB73-03, PSB73-02 및 PSB73-01로 진행하면서  $-0.26$ ,  $-0.52$  및  $-0.59$ 로 절대값이 증가함을 알 수 있다 (Figure 1).

일반적으로 측정온도의 증가는 유동성을 향상시키고 그 결과 점도는 감소하게 된다. 스티렌/부틸메타크릴레이트의 비가 5/5인 공중합체 PSB55를 사용하여 온도를 변화하며 관찰한 전단점도의 변화는 Figure 2에서 보는 바와 같다. 여기에서 볼 수 있는 바와 같이 동일한 공중합체이지만 측정온도가  $190 \text{ }^\circ\text{C}$  및  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 인 경우 낮은 전단속도에서는 뉴턴거동을 나타내고 있다. 이 두 온도에서 제로-전단점도는 각각  $220$  및  $160 \text{ Pa} \cdot \text{sec}$ 를 보였다. 측정온도가 증가하면서 점도가 감소하고 전단속도에 대한 사슬 얽힘의 저항력이 감소하므로 인하여 낮은 전단속도에서는 전단속도에 무관하게 균일한 전단점도를 나



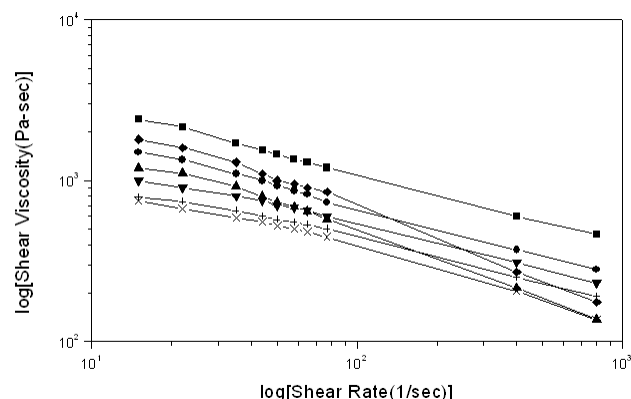
**Figure 2.** Steady shear viscosity against shear rate at different measurement temperatures for copoly(St/BMA) particles (PSB55) with 5/5 monomer ratio between styrene and butyl methacrylate prepared by suspension polymerization with 1.0 wt% hydrophobic silica as a stabilizer and 1.0 wt% AIBN as an initiator at 75 °C: ■ 150 °C, ● 170 °C, ▲ 190 °C, ▼ 200 °C.

**Table 2.** Weight Average Molecular Weights and Glass Transition Temperatures of Copoly(styrene/butyl methacrylate) Beads with Varying Ratios between Styrene and Butyl methacrylate Prepared by Suspension Polymerization at 75 °C with 1.0 wt% Hydrophobic Silica as a Stabilizer and 1.0 wt% AIBN as an Initiator

ID	Ratio		MW (g/mol)	Tg (°C)
	ST	BMA		
PS	10	0	190,300	97.3
PSB91	9	1	161,700	88.7
PSB73-03	7	3	136,800	72.6
PSB55	5	5	144,800	50.1
PSB37	3	7	133,400	39.0
PSB19	1	9	177,100	32.3
PBMA	0	10	331,800	24.7

타내고 있다. 한편으로 측정온도가 감소함에 따라 비뉴턴거동과 동시에 전단속도에 대한 전단점도의 기울기도 증가하고 있음을 알 수 있다. 측정온도의 감소는 고분자사슬의 유동성을 저하시키고 이로 인하여 전단점도는 전단속도에 따라 크게 변화하고 있다.

나아가서, 공중합체를 이루는 단량체의 비를 변화하며 co-PSB 입자를 합성하였다. 안정제와 개시제의 농도를 몰과 단량체에 대하여 각각 1.0 wt%씩 일정하게 유지하고 합성한 공중합체의 분자량 변화는 Table 2에서 보는 바와 같다. 여기에서 보는 바와 같이 공중합체 입자의 중량평균분자량은 단일 중합체 입자 (PS 및 PBMA)에 비하여 모든 경우에 분자량이



**Figure 3.** Steady shear viscosity against shear rate at 170 °C for copoly(St/BMA) particles with varying monomer ratio between styrene and butyl methacrylate prepared by suspension polymerization with 1.0 wt% hydrophobic silica as a stabilizer and 1.0 wt% AIBN as an initiator at 75 °C: ■ PS, ● PSB91, ▼ PSB73-03, × PSB55, ▲ PSB19, ◆ PBMA.

**Table 3** Initial Slopes of Shear Viscosity vs. Shear Rate on a Double Logarithmic Plot for Copoly(styrene/butyl methacrylate) Particles Composed of Varying Ratios of Styrene and Butyl Methacrylate at 170 °C

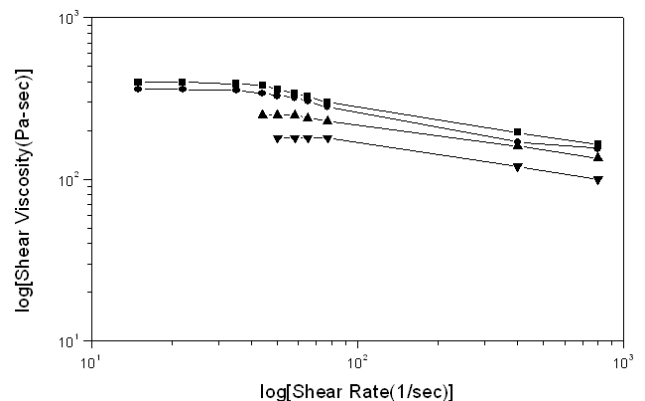
Chemical composition		slope
Styrene	BMA	
10	0	-0.41
9	1	-0.37
7	3	-0.26
5	5	-0.23
3	7	-0.29
1	9	-0.31
0	10	-0.38

감소함을 알 수 있다. 또한 co-PSB 내에서의 St/BMA의 구성비가 7/3, 5/5, 3/7의 비에서는 거의 동일한 중량평균분자량을 나타내고 있다. PBMA 단일 중합체 입자의 경우 분자량은 최대값을 나타내었다. 이들 공중합체를 이용하여 170 °C에서 측정된 유동성의 변화는 Figure 3에서 보는 바와 같다. 여기에서 보는 바와 같이 모든 공중합체는 전단속도가 증가함에 따라 전단점도가 감소하는 전형적인 비뉴턴거동을 나타내고 있다. PS의 경우 전단속도에 대한 초기 전단점도의 기울기는 -0.41을 나타내며 (Table 3) 전단속도의 증가에 따라 전단점도가 감소하고 있다. PBMA의 경우 유리전이온도 (25 °C)보다 145 °C 높은 측정온도로 인하여 중량평균분자량이 거의 1.75배에 달하지만 초기 전단점도는 PS의 초기 전단점도에 비교하여 낮은 값을 나타내고 있다. 그러나, PBMA의 경우 전단속도가 증가하면서 초기 전단점도는 PS와 거의 비슷한 기울기로 감

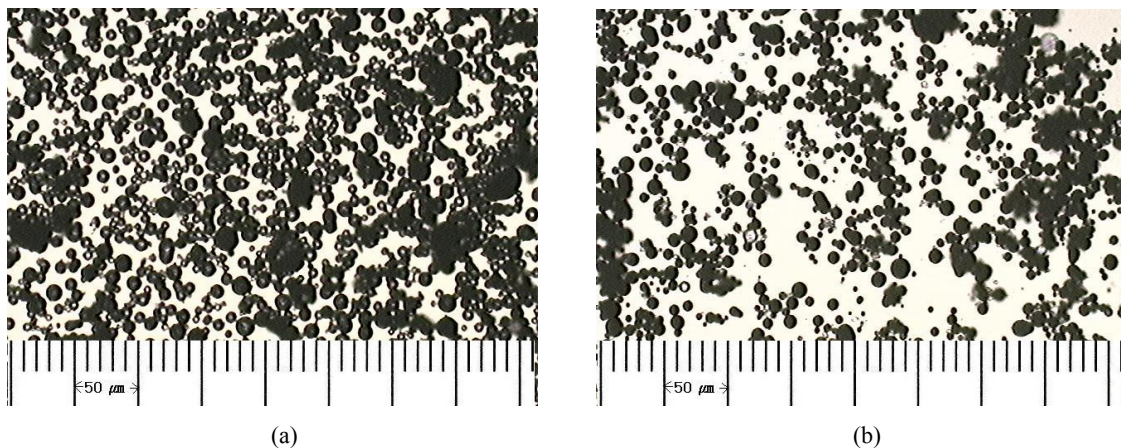
소하나 전단속도가  $76.8 \text{ sec}^{-1}$  를 초과하면서 전단점도는 급격히 감소하고 있다. 이러한 현상은 co-PSB 입자 내의 St/BMA 구성비에서 BMA의 구성비가 높은 경우에 모두 관찰되고 있다 (PSB37 및 PSB19). St/BMA의 경우 유사한 반응성 비<sup>27</sup>로 인하여 랜덤공중합체를 형성하는 경향을 나타낼 것이다. BMA의 구성비가 증가하게 되면 초기에 스티렌이 소모되고 이후에 형성되는 사슬의 대부분은 PBMA로 이루어질 것이다. PBMA의 구성비가 증가하면 유리전이온도는 감소하고 (Table 2) 측정온도와의 차이가 크게 증가하면서 유동성이 증가하게 된다. 그 결과 PSB73, PSB55, PSB37의 경우 분자량은 유사하나 유리전이온도와 측정온도와의 차이가 증가하면서 전단점도도 이에 비례하여 감소하고 있다. 한편으로 PSB19의 경우 St/BMA의 구성비가 1/9로 BMA의 구성비가 더욱 증가하면서 유리전이온도 역시 감소하나 중량평균분자량은 소폭으로 증가하고 있다 (Table 2). 이를 이용하여 전단속도에 따른 전단점도를 측정한 결과 낮은 유리전이온도에도 불구하고 초기 전단점도는 크게 증가하여 PSB91에 접근함을 알 수 있다 (Figure 3). PSB91의 경우 측정온도와 유리전이온도와의 차이가  $81^\circ\text{C}$ 에 불과하나 PSB19의 경우  $138^\circ\text{C}$ 에 이르면서 거의  $60^\circ\text{C}$ 의 차이를 나타내고 있다. 동일한 시료인 PSB55를 이용하여 측정온도를  $150^\circ\text{C}$ 에서  $200^\circ\text{C}$ 까지 증가한 경우 초기 전단점도는 측정한 전단속도 중 가장 낮은 전단속도에서 거의 10배의 차이를 나타내고 있다 (Figure 2). 이러한 결과로부터 공중합체인 co-PSB의 경우 전단점도는 유리전이온도, 측정온도 및 구성비에 따라 차이를 나타냄을 알 수 있다. PSB 19의 경우 전단속도가 증가하여  $76.8 \text{ sec}^{-1}$ 에 이르면서 전단점도는 PBMA의 경우와 동일하게 크게 감소하고 있다. 이는 앞서 논한 바와 같이 PBMA의 농도 증가로 인하여 유리전이온도가 감소하고 이로 인하여 측정온도에서의 유동성이 더욱 증가하면서 발생

한 결과로 사료된다.

카본블랙을 함유하는 St/BMA 공중합체를 매트릭스로 하고 카본블랙을 함유하는 복합체 입자를 합성하였다. St/BMA의 비율은 무게비로 7/3으로 선택하였다. Figure 4에서는 카본블랙을 함유한 예비입자의 광학현미경으로 관찰한 형상을 보여 주고 있다. 여기에서 보는 바와 같이 카본블랙의 농도가 3 wt%인 경우 카본블랙을 함유하지 않는 입자가 널리 분포되어 있음을 알 수 있다. 카본블랙의 농도가 7 wt%에 이르면서 입자 내에 유입되는 카본블랙의 농도가 증가하게 되고 그 결과 대부분의 입자 내에 카본블랙이 유입되어 있다 (Figure 4). 이들 co-PSB 복합체 입자를 이용하여 전단점도를 측정하였다. Figure 5에서 보는 바와 같이 PSB73-05는 낮은 전단속도에서



**Figure 5.** Steady shear viscosity against shear rate at  $170^\circ\text{C}$  for copoly(ST/BMA) particles with the ratio of 7 to 3 between styrene and butyl methacrylate by varying concentrations of carbon black (CB) prepared by suspension polymerization with 1.0 wt% hydrophobic silica as a stabilizer and 3.0 wt% AIBN as an initiator at  $75^\circ\text{C}$ :  $\nabla$  PSB73-05,  $\blacktriangle$  3 wt% CB,  $\bullet$  5 wt% CB,  $\blacksquare$  7 wt% CB.



**Figure 4.** Optical microscopic photographs of copoly(st/BMA) particles with varying amounts of carbon black (CB) by suspension polymerization with 1.0 wt% hydrophobic silica as a stabilizer and 1.0 wt% AIBN as an initiator at  $75^\circ\text{C}$ : (a) co-PSB with 3 wt% CB, (b) co-PSB with 7 wt% CB.

는 뉴턴거동을 보이고 있으나, 카본블랙의 농도가 3, 5 및 7 wt%로 증가하면서 전단점도 역시 증가하고 있다. 카본블랙을 단량체에 대하여 3 wt% 첨가한 경우 충전제로 인한 유동성이 감소하며 초기 전단점도는 증가하였다. 카본블랙의 농도가 5 wt%로 증가하면서 점도는 비슷한 폭으로 증가하였으나, 7 wt%를 첨가한 경우에는 증가폭이 미미하였다. 모든 경우에 낮은 전단속도에서는 전단속도와 무관하게 뉴턴 거동을 나타내었다. 이는 불밀을 사용하여 24 시간 동안 단량체와 카본블랙을 혼합하는 경우 충전제인 카본블랙입자의 분산이 균일하게 이루어지므로서 발생하는 결과로 사료된다. 카본블랙은 radical scavenger<sup>28</sup>로서 입자 내에서 개시제 및 단량체의 활성도를 저하시키게 되고 그 결과 카본블랙을 함유하는 복합체의 경우 분자량이 감소할 것으로 예상된다. 3 wt% 및 5 wt% 카본블랙을 함유하는 co-PSB의 경우 초기점도는 크게 증가하였으나, 7 wt%의 경우 카본블랙의 유입으로 인한 점도 상승효과는 분자량의 감소에 의하여 상쇄된 결과 전단점도의 증가는 소폭에 그친 것으로 추정된다.

#### IV. 결 론

소수성실리카를 안정제로 하는 현탁중합법을 이용하여 반응조건을 변화하며 합성한 스티렌-부틸메타크릴레이트 공중합체 (co-PSB) 입자의 분자량을 측정하고 170 °C에서 전단속도에 따른 전단점도를 관찰하였다. St/BMA 비를 7/3으로 고정하고 개시제의 양에 따라 분자량을 조절한 co-PSB의 경우 전단점도는 중량평균분자량이 증가하며 비뉴턴거동이 심화되는 것으로 확인되었다. 전단속도에 대한 전단점도의 기울기의 절대값은 분자량의 증가에 비례하며 증가하는 현상을 나타내었다. 동일한 시료의 경우 측정온도의 증가에 따라 전단점도는 감소하였고 초기 전단점도의 변화는 뉴턴거동에 접근하였다. St/BMA의 구성분 비를 변화하며 합성한 co-PSB 입자는 모든 경우에 단일중합체에 비하여 낮은 분자량을 나타내었다. 이들 공중합체 입자는 BMA의 농도가 증가함에 따라 분자량에 무관하게 유리전이온도는 감소하였다. 그러나, 초기 전단점도는 BMA의 농도가 증가함에 따라 감소하다 일정농도를 초과하면서 다시 증가하였다. 이들로부터 co-PSB의 경우 전단점도는 분자량에 의한 차이 뿐만 아니라 구성분의 비에 의하여서도 결정되어지는 것으로 판단된다. 카본블랙을 함유하는 co-PSB 복합체 입자는 카본블랙의 양이 증가하며 전단점도가 증가하는 현상을 보였으나, 초기 전단점도는 모든 경우에 뉴턴 거동을 나타내었다. 이러한 현상은 혼합물의 균일한 분산에 기인하는 것으로 사료된다. 카본블랙은 농도가 7 wt%에 이르면서 입자 내에 거의 유입되는 것으로 확인되었다.

#### 참 고 문 헌

1. P. Tsotra and K. Friedrich, "Electrical and mechanical properties of functionally graded epoxy-resin/carbon fiber composites", *Composites Part A*, **34**, 75 (2003).
2. L. Zhou, Y. Sun, G. Yang, and Y. P. Zhou, "Hydrogen and methane sorption in dry and water-loaded multiwall carbon nanotubes", *J. Colloid Interface Sci.*, **289**, 347 (2005).
3. I. S. Kim and P. M. Kumta, "Si-SiC nanocomposite anodes synthesized using high-energy mechanical milling", *J. Power Sources*, **13**, 145 (2004).
4. J. S. Kim, W. Y. Yoon, K. S. Yoo, G. S. Park, C. W. Lee, Y. Murakami, and D. Shindo, "Charge-discharge properties of surface-modified carbon by resin-coating in Li-ion battery", *J. Power Sources*, **14**, 175 (2005).
5. M. Alexandre and P. Dubois, "Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials", *J. Mater. Sci. Eng.*, **28**, 1 (2000).
6. J. M. Cervantes-Uc, J. V. Cauich-Rodriguez, J. Vazquez-Torres, L. F. Garfias-Mesias and D. R. Paul, "Thermal degradation of commercially available organoclays studied by TGA-FTIR", *Thermochimica Acta*, **457**, 92 (2007).
7. D. B. Zax, D. K. Ynag, R. A. Santos, H. Hegemann, E. P. Giannelis, and E. P. Manias, "Dynamical heterogeneity in nanoconfined polystyrene chains", *J. Chem. Phys.*, **112**, 2945 (2000).
8. C. H. Davis, L. J. Mathias, J. W. Gilman, D. A. Schiralof, R. Shields, P. Trulove, T. E. Sutto, and H. C. Delong, "Effects of melt-processing conditions on the quality of poly(ethylene terephthalate)montmorillonite clay nanocomposites", *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **40**, 852 (2002).
9. C. Zhao, H. Qin, F. Gong, M. Feng, S. Zhang, and M. Yang, Mechanical, "Thermal and flammability properties of polyethylene/clay nanocomposites", *Polym. Degradation and Stability*, **87**, 183 (2005).
10. S. Hambir, N. Bulakh, and J. P. Jog, "Polypropylene/clay nanocomposites: Effect of compatibilizer on the thermal, crystallization and dynamic Mechanical Behavior", *Polym. Eng. Sci.*, **42**, 1800 (2002).
11. S. Gu, J. Ren, and Q. Wang, "Rheology of poly(propylene)/clay nanocomposites", *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**, 2427 (2004).
12. T. D. Lam, T. V. Hong, D. T. Quang, and J. S. Kim, "Effect of nanosized and surface-modified precipitated calcium carbonate on properties of CaCO<sub>3</sub>/polypropylene nanocomposites", *Materials Sci. Eng. A*, **501**, 87 (2009).
13. G. N. Jimenez, N. Ogata, H. Kawai, and T. Ogihara, "Structure and thermal/mechanical properties of poly ( $\epsilon$ -caprolactone)-clay blend", *J. Appl. Polym. Sci.*, **64**, 2221 (1997).
14. C. A. Wah, L. Y. Choong, and G. S. Neon, "Effects of titanate coupling agent on rheological behavior, dispersion characteristics and mechanical properties of talc filled propylene", *Euro. Polym. J.*, **36**, 789 (2000).
15. Z. Demjen, B. Pukanszky, and J. Nagy, "Evaluation of interfacial

- interaction in polypropylene/surface treated CaCO<sub>3</sub> composites”, *Composites*, **29A**, 323 (1998).
16. J. D. Lee and S. M. Yang, “Rheo-optical behaviors and stability of a silica particle suspension coated with silane coupling agents”, *J. Colloid Interface Sci.*, **205**, 397 (1998).
  17. G. Genskens, A. Etoc, and P. Di Michele, “Surface modification of polymers VII. Photochemical grafting of acrylamide and N-isopropylacrylamide onto polyethylene initiated by anthraquinone-2-sulfonate adsorbed at the surface of the polymer”, *Eur. Polym. J.*, **36-2**, 265 (2000).
  18. N. V. Bhat and D. J. Upadhyay, “Plasma-induced surface modification and adhesion enhancement of polypropylene surface”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **86-4**, 925 (2002).
  19. N. Dilsiz and G. Akovali, “Plasma surface modification of carbon fibers: a review”, *J. Adhesion and Tech.*, **14-7**, 975 (2000).
  20. S. Kawasaki, M. Yamada, K. Kobori, T. Kakumoto, F. Jin, A. Tarutani, and T. Takada, “Extraordinary High Carbon Filler-Incorporating and Dispersing Ability of 9,9-Diarylfurene-based Polymers as Matrix Resins”, *Polym. J.*, **39-2**, 115 (2007).
  21. J. He, B. Yan, S. Wang, Y. Zeng, and Y. Wang, “The effect of molecular weight of polymer matrix on properties of polymer-dispersed liquid crystals”, *Eur. Polym. J.*, **43**, 2745 (2007).
  22. M. P. Grosvenor and J. N. Staniforth, “The effect of molecular weight on the rheological properties of poly( $\epsilon$ -caprolactone)”, *Inter. J. Pharm.*, **135**, 103 (1996).
  23. A. Lazaridou, C. G. Biliaderis, and V. Kontogiorgos, “Molecular weight effects on solution rheology of pullulan and mechanical properties of its films”, *Carbohydrate Polym.*, **52**, 151 (2003).
  24. M. Park, “Suspension polymerization with hydrophobic silica as a stabilizer II. Preparation of polystyrene composite particles containing carbon black”, *Polym. (Korea)*, **30-6**, 505 (2006).
  25. J. Moon and M. Park, “Suspension polymerization with hydrophobic silica as a stabilizer II. Poly(butyl methacrylate) composite particles containing carbon black”, *Polym. (Korea)*, **33-5**, 477 (2009).
  26. M. Park, “Flow behavior of polystyrene and poly(butyl methacrylate) composite particles filled with varying concentrations of carbon black”, *Elastomer*, **44-3**, 336 (2009).
  27. J. Brandrup and E. Immergut, *Polymer Handbook*, 3rd ed. page II/222(1989).
  28. *Encyclopedia of polym. Sci. & Eng.*, 2nd ed., H. mark, N. Bikales, C. Overberger and G. Menges, **15**, 560 (1989).