

화학적 구성, 분자량, 카본블랙의 농도 및 온도에 따른 스티렌/부틸메타크릴레이트 단일중합체 및 공중합체 입자의 유동성

박문수[†] · 문지연

수원대학교 신소재공학과

(2010년 7월 9일 접수, 2010년 8월 30일 수정, 2010년 10월 14일 채택)

Effect of Chemical Composition, Molecular Weight, Carbon Black Concentration and Temperature on the Flow Behavior of Styrene/Butyl Methacrylate Homo- and Co-polymer Particles

Moonsoo Park[†] and Jiyeon Moon

Department of Polymer Engineering, University of Suwon,

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

(Received July 9, 2010; Revised August 30 2010; Accepted October 14, 2010)

초록: 소수성 실리카를 안정제로 하는 현탁중합법으로 75 °C에서 합성한 고분자입자들을 모세관 레오미터를 이용하여 전단점도를 측정하였다. 전단점도는 중량평균분자량이 증가하면서 비뉴턴거동을 나타내었다. 스티렌(St)/부틸메타크릴레이트(BMA)의 구성비를 변화하며 합성한 공중합체 입자를 이용하여 170 °C 및 190 °C에서 측정된 전단점도는 분자량, 온도 뿐만 아니라 구성비에 따라서도 변화하였다. St/BMA의 구성비가 7/3, 5/5 및 3/7의 공중합체(co-PSB) 입자의 경우 유사한 분자량을 나타내었지만 BMA의 구성비가 증가하면서 전단점도는 소폭 감소하였다. BMA의 비가 3/7을 초과하며 높은 전단속도에서의 전단점도는 급격히 감소하였다. 이는 BMA 구성비의 증가에 따른 PBMA 사슬의 길이의 증가로 인한 유동성 향상에 기인하는 것으로 판단된다. 카본블랙을 함유하는 co-PSB 복합체 입자의 전단점도는 카본블랙의 증가에 따라 점진적으로 증가하였으나, 카본블랙의 농도 증가에 따른 전단점도의 증가는 분자량의 증가 효과에 비교하여 미약하였다.

Abstract: We measured shear viscosity of polymeric particles, prepared by suspension polymerization with hydrophobic silica as a stabilizer at 75 °C, by a capillary rheometer. Shear viscosity displayed a non-Newtonian behavior with an increase in weight average molecular weight. Measurement of shear viscosity at 170 and 190 °C with copoly(styrene/butyl methacrylate) (co-PSB) particles by varying the ratio between styrene (St) and butyl methacrylate (BMA) showed that shear viscosity was a function of molecular weight, temperature and compositional ratio. When the ratio was 7/3, 5/5 and 3/7, shear viscosity slightly reduced with an increase in BMA concentration despite similar weight average molecular weights. We found that shear viscosity of copolymers with BMA concentrations exceeding 70% displayed a sharp reduction at high shear rates. It is speculated that increased PBMA chain length contributes to enhanced flowability of copolymers. When carbon black was incorporated into co-PSB, shear viscosity progressively increased with increasing carbon black concentration. The increase in shear viscosity, however, was less pronounced compared to the cases of molecular weight increase.

Keywords: shear viscosity, copoly(styrene/butyl methacrylate) particles, compositional ratio, carbon black, polymer composite particles.

서 론

입자 형태의 충전제는 플라스틱 및 고무의 기계적 물성향상에 널리 이용되고 있다. 충전제의 유입은 유동성의 변화를 일으키고 가공 조건을 변화시키므로 인하여 이에 대한 연구가 꾸준히 이루어지고 있다.

충전제로는 카본블랙,¹ calcium carbonate,^{2,3} mica,⁴ talc,⁵ glass fiber,⁶ carbon fiber⁷ 등을 사용하고 있다. 이들 중 가장 널리 사용하는 카본블랙의 경우 전도성과 열방출 효과를 갖는 것으로 알려져 있다.⁸ 최근에는 고분자 유기클레이의 나노복합체에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다.⁹⁻¹² 다양한 고분자들이 매트릭스로 사용되고 있으며 이 중 폴리프로필렌의 경우 자동차 산업에서의 적용이 가능한 것으로 판단되어 폭넓은 연구의 대상이 되고 있다.^{11,12} 나노복합체에서는 미세

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

구조의 설계를 통하여 최적의 분산효과를 구현함으로써 낮은 충전능도로도 원하는 물성을 구현할 수 있는 이점을 나타낸다.

고분자 복합체의 전단점도는 충전제의 분산에 따른 구조의 변화에 크게 의존한다. 충전제의 분산은 입자간의 상호작용, 입자-매트릭스 간의 상호작용, 분산조건 등에 따라 좌우된다. 충전제를 함유하는 복합체의 경우 충전제의 분산은 복합체의 구조와 물성을 결정하는 요소로 작용한다. 충전제의 농도를 증가하면 점도가 증가하고 이는 가공조건을 변화시키게 되므로 유연화적인 거동을 조사하여 최적 가공조건을 찾는 과정은 필수적인 요소이다. 일반적으로 충전제의 농도를 증가하면 복합체는 전단속도의 전 영역에 걸쳐 비뉴턴(non-Newtonian) 거동을 나타내게 된다. 충전제와 매트릭스의 상호작용은 커플링제(coupling agent)와 표면처리가 유연화에 미치는 영향으로부터도 알 수 있다.¹³⁻¹⁵ Wah 등은¹³ titanium 계통의 커플링제를 이용하여 폴리프로필렌과 무기물 충전제 사이의 상용성을 향상시키고, 충전제 입자의 분산을 균일하게 하여 점도를 감소시킨다고 보고하였다. Silane 계 커플링제의 경우 구조에 따라 차이를 나타내나 전단속도에 따른 전단 물어짐 현상이 완화되는 것으로 관찰되었다.^{14,15} 충전제의 표면개질은 복합체의 물성을 변화시킬 수 있는 다른 방법이다.¹⁶⁻¹⁸ 플라즈마 방식을 이용하여 Bhat 등은¹⁶ 폴리프로필렌의 표면접착력이 증가함을 발견하였고, Dilsiz 등은¹⁷ 카본섬유와 에폭시수지와와의 접착력이 증가함을 확인하였다. 한편으로, Kawasaki 등은¹⁸ 매트릭스 고분자의 구조를 조절하여 카본블랙의 분산성을 기본적으로 해결하려고 시도하였다. 이들은 fluorene에 기반한 고분자를 이용하여 카본블랙을 분산한 후 칼라측정계(colorimetry)와 현미경으로 분산이 크게 향상되는 사실을 확인하였다.

매트릭스 고분자의 물성과 분자량의 변화 역시 고분자복합체의 유연화적인 물성에 영향을 미친다. 충전제의 영향은 매트릭스의 분자량을 감소시키면 더욱 분명해진다.¹⁹⁻²² 본 연구에서는 일반적인 복합체의 제조방법인 매트릭스 고분자에 충전제 입자를 용융 혼합하는 방식에서 벗어나 충전제를 액상 단량체 내에서 균일하게 분산시킨 후 이를 수용액 내에서 현탁중합법으로 합성하여 폴리스티렌(PS), 폴리부틸메타크릴레이트(PBMA) 및 이들 두 단량체의 공중합체 입자를 제조하였다.²³⁻²⁵ 이들 단일중합체 및 공중합체 입자, 나아가서 카본블랙을 함유하는 복합체 입자를 이용하여 이들의 분자량, 측정온도, 카본블랙의 농도 및 화학적 구성이 전단점도에 미치는 영향에 대하여 조사하였다.

실 험

재료. 단량체로 사용한 스티렌(St), 부틸메타크릴레이트(BMA) 및 개시제인 azobisisobutyronitrile(AIBN)은 순정화학 제품이다. 소수성 실리카는 Degussa사의 소수성 계열의 dimethyldichlorosilane인 Aerosil R972를 사용하였다. 카본블랙은 Mitsubishi Chemical사의 MA77 제품으로 입경은 23 nm이며 BET 표면적은 130 m²/g이다.²⁶

중합반응. 폴리스티렌, 폴리부틸메타크릴레이트 및 폴리(스티렌/부틸메타크릴레이트) 공중합체 입자는 실험실에서 소수성 실리카를 안정제로 하는 현탁중합법을 이용하여 제조하였다.^{23,25} 개시제인 AIBN의 농도를 단량체에 대하여 0.25 중량%에서 5.0 중량%까지 증

가하며 분자량의 변화를 시도하였다. 카본블랙을 함유하는 입자의 경우 단량체와 카본블랙을 불밀에 유입한 후 50 rpm에서 24시간 교반한 후 이를 수용액에 투입하고 고속교반기(homogenizer)를 이용하여 예비입자를 형성한 다음 소수성 실리카를 안정제로 하는 현탁중합법을 이용하여 75 °C에서 입자를 합성하였다.^{24,25}

열분석. 유리전이온도는 Perkin-Elmer사의 Pyris 6 DSC를 이용하였다. 최대의 정확성을 기하기 위하여 indium standard로 반복하며 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.

전단점도 측정. 고분자 수지 및 복합체 입자의 용융거동을 관찰하기 위하여 Kayeness사의 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), 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 14.0 sec⁻¹로부터 802 sec⁻¹ 사이까지 변화하였다.

결과 및 토론

소수성 실리카를 안정제로 이용하는 현탁중합법으로 합성한 다양한 분자량의 폴리스티렌(PS), 폴리부틸메타크릴레이트(PBMA) 및 스티렌/부틸메타크릴레이트 공중합체(co-PSB) 입자의 전단점도를 모세관 레오미터를 이용하여 14.0 sec⁻¹에서 802 sec⁻¹의 전단속도의 범위에서 측정하였다. Table 1은 개시제의 농도를 변화하며 합성한 이들 고분자 입자들의 중량평균분자량을 보여주고 있다. 고분자 입자의 입경은 단량체의 종류에 따라 약간의 차이는 있으나 일반적으로 5~30 μm로 관찰되었다.²³⁻²⁵ 점도는 중량평균분자량과 밀접한 관계를 나타낸다.²⁷ PS의 전단점도는 PS-06(중량평균분자량 48600 g/mol) 및 PS-05(중량평균분자량 66500 g/mol)를 이용하여 유리전이온도보다 100 °C 높은 200 °C에서 측정을 시도하였다.²⁸ 이 온도에서 PS-06의 경우 낮은 점도로 인하여 측정이 불가능하였으며, PS-05를 이용한 결과 역시 낮은 점도로 인하여 재현성이 크게 저하하는 현상이 관찰되었다. 그 결과 측정온도를 10 °C 낮춘 190 °C에서 측정을 시도하였다. 이

Table 1. Weight Average Molecular Weights of Polystyrene, Poly(butyl methacrylate) and Copoly(styrene/butyl methacrylate) Beads Prepared by Varying Concentrations of AIBN Initiator Prepared by Suspension Polymerization at 75 °C with 1.0 wt% Hydrophobic Silica as a Stabilizer

| Initiator (wt%) | Polystyrene | | Poly(butyl methacrylate) | | Copoly(styrene/butyl methacrylate) | |
|-----------------|-------------|------------------------|--------------------------|------------------------|------------------------------------|------------------------|
| | ID | M _w (g/mol) | ID | M _w (g/mol) | ID | M _w (g/mol) |
| 0.25 | PS-01 | 458300 | PB-01 | 688200 | PSB-01 | 378800 |
| 0.50 | PS-02 | 304100 | PB-02 | 533700 | PSB-02 | 240000 |
| 1.0 | PS-03 | 190300 | PB-03 | 331800 | PSB-03 | 136800 |
| 2.0 | PS-04 | 111400 | PB-04 | 220800 | PSB-04 | 74800 |
| 3.0 | PS-05 | 66500 | PB-05 | 156700 | PSB-05 | 58600 |
| 5.0 | PS-06 | 48600 | PB-06 | 132300 | PSB-06 | 46700 |

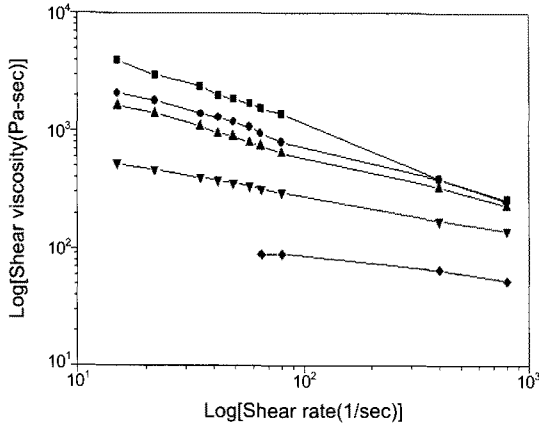


Figure 1. Steady shear viscosity against shear rate at 190 °C for PS particles prepared by suspension polymerization with 1.0 wt% hydrophobic silica as a stabilizer with varying molecular weights: ■ PS-01, ● PS-02, ▲ PS-03, ▼ PS-04, ◆ PS-05.

온도에서도 PS-06의 경우에는 낮은 점도로 측정이 어려웠으나, PS-05의 경우에는 전단속도가 62.8 sec⁻¹에서부터 재현성을 나타내는 전단점도를 측정할 수 있었다. Figure 1은 190 °C에서 PS 입자의 전단 속도에 따른 전단점도의 변화를 보여주고 있다. PS-05의 경우 초기 전단속도에서는 뉴턴거동을 보였으며 제로 전단점도(zero-shear viscosity)는 89 Pa·sec로 관찰되었다. 비극성 고분자인 PS의 경우 사슬 간의 상호작용이 없으므로 입계분자량(38000 g/mol)을²¹ 초과하면 분자량의 증가에 따른 사슬 얽힘의 강도 그리고 전단속도의 증가에 따른 사슬 재배열의 빈도 증가는 전단점도를 결정하는 주요 변수가 될 것이다. Figure 1에서 보는 바와 같이 분자량이 증가하면서 용융점도는 큰 폭으로 상승하였으며, 전단속도에 대한 전단점도의 기울기는 점차적으로 증가하여 중량평균분자량이 304100 g/mol(PS-02) 및 458300 g/mol(PS-01)에 이르면서 각각 -0.52 및 -0.68을 나타내고 있다.

PBMA의 경우 가장 낮은 분자량을 보인 PB-06(중량평균분자량 132300 g/mol)을 이용하여 PS-05에 유사한 초기점도를 구하기 위하여 다양한 온도에서 측정을 시도하였다. 그 결과 유리전이온도(PB-06, 23.7 °C)에 비하여 145 °C 높은 170 °C에서 제로 전단점도는 78 Pa·sec를 나타내었다(Figure 2). PB-06의 경우 62.8 sec⁻¹의 전단속도에 이르면서 측정이 가능하였으며 PS에 비교한 높은 분자량에도 불구하고(Table 1) 전단점도는 전단속도의 전 영역에 걸쳐 뉴턴거동을 나타내었다. 이는 유리전이온도에 비교한 높은 측정온도에 기인하는 현상으로 사료된다. 분자량이 증가하면서 PB-05(중량평균분자량 156700 g/mol)의 경우 낮은 전단속도에서는 뉴턴거동을 보이나(제로 전단점도 370 Pa·sec) 전단속도가 증가하며 전단점도는 감소하고 있다. PBMA 입자의 중량평균분자량이 더욱 증가하여 220800 g/mol을 초과하면서 전단점도는 전단속도의 전 영역에 걸쳐 감소하는 전단 묶어짐 현상을 나타내었다. 중량평균분자량이 533700 g/mol(PB-02) 및 688200 g/mol(PB-01)에 이르면서 전단속도에 대한 전단점도의 기울기는 각각 -0.68 및 -0.80을 나타내고 있다.

스티렌(St)에 대한 부틸메타크릴레이트(BMA)의 무게비를 7 : 3으로 고정하고 개시제의 농도를 변화하여 46700 g/mol에서 378800 g/mol에 이르는 중량평균분자량을 갖는 스티렌/부틸메타크릴레이트 공

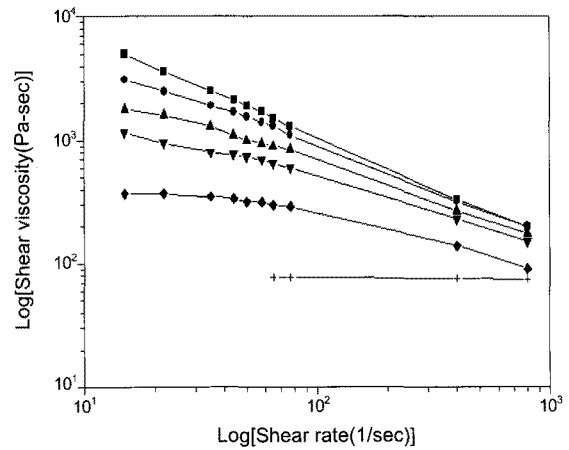


Figure 2. Steady shear viscosity against shear rate at 170 °C for PBMA particles prepared by suspension polymerization with 1.0 wt% hydrophobic silica as a stabilizer with varying molecular weights: ■ PB-01, ● PB-02, ▲ PB-03, ▼ PB-04, ◆ PB-05, +PB-06.

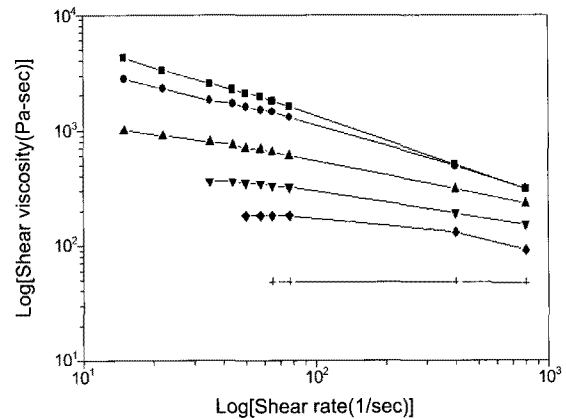


Figure 3. Steady shear viscosity against shear rate at 170 °C for copoly(St/BMA) particles with the ratio of 7 to 3 between styrene and butyl methacrylate by varying concentrations of AIBN initiator prepared by suspension polymerization with 1.0 wt% hydrophobic silica as a stabilizer at 75 °C: ■ PSB-01, ● PSB-02, ▲ PSB-03, ▼ PSB-04, ◆ PSB-05, +PSB-06.

중합체(co-PSB) 고분자 입자를 합성하였다(Table 1). 이들 고분자 입자 중에서 가장 낮은 분자량을 보인 PSB-06(중량평균분자량 46700 g/mol)을 이용하여 PBMA와 동일하게 170 °C를 측정온도로 선택하였다. 이 온도에서 PSB-06의 전단점도는 전단속도가 62.8 sec⁻¹에 이르러서야 측정이 가능하였고, 전단점도는 전단속도에 무관하게 뉴턴 거동을 나타내며 제로-전단점도는 48 Pa·sec로 관찰되었다(Figure 3). 중량평균분자량이 증가하여 58600 g/mol(PSB-05) 및 74800 g/mol(PSB-04)에 이르면서 전단점도는 전단속도가 각각 48.9 sec⁻¹ 및 34.9 sec⁻¹에서부터 측정이 가능하였다. 이들 중 PSB-05의 경우 48.9 sec⁻¹에서 76.8 sec⁻¹의 전단속도에 걸쳐 뉴턴거동을 나타내었으며 제로전단점도는 180 Pa·sec로 측정되었다. PSB-04의 경우 분자량의 증가와 함께 전단속도의 전 영역에 걸쳐 전단속도가 증가하며 점진적으로 전단점도가 감소하는 전단 묶어짐 거동을 나타내고 있다. 분자량이 더욱 증가하면서 전단점도는 전단속도에 따라 거의 직선으로 감

소하고 전단속도에 대한 전단점도의 기울기는 PSB-02 및 PSB-01으로 분자량이 증가함에 따라 -0.54 및 -0.64로 절대값이 증가함을 알 수 있다(Figure 3).

이들 세 종류의 고분자들의 전단속도에 대한 초기 전단점도의 기울기의 절대값은 고분자의 종류 및 측정온도와 유리전이온도의 차이에 무관하게 분자량에 비례하며 증가하고 있다. 이러한 거동은 poly(ϵ -caprolactone)을 이용한 측정에서도 보고되고 있다.²¹ 또한, 분자량에 비교한 전단점도의 증가는 고분자에 따라 측정온도는 다르지만 분자량이 증가함에 따라 일정비로 증가하고 있다. 일반적으로 극성을 나타내는 고분자의 경우 시슬간의 상호작용으로 인하여 유사한 분자량이라도 동일한 측정온도에서 높은 점도를 나타낸다.²² 비극성의 PS와 약한 극성의 PBMA로 이루어진 단일 중합체는 시슬얽힘이 일어나는 임계분자

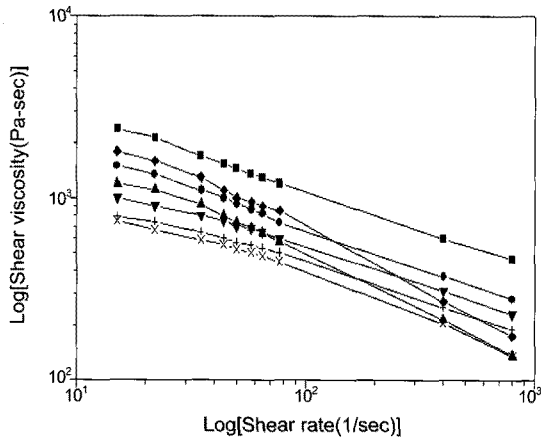


Figure 4. Steady shear viscosity against shear rate at 170 °C for copoly (St/BMA) particles with varying monomer ratio between styrene and butyl methacrylate prepared by suspension polymerization with 1.0 wt% hydrophobic silica as a stabilizer and 1.0 wt% AIBN as an initiator at 75 °C: ■ PS-03, ● PSB-91, ▼ PSB-03, +PSB-55, ×PSB-37, ▲ PSB-19, ◆ PB-03.

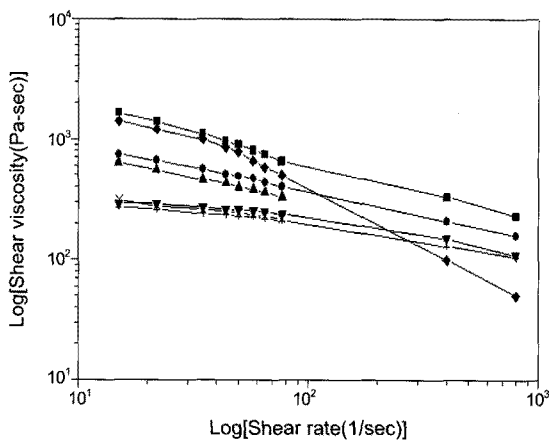


Figure 5. Steady shear viscosity against shear rate at 190 °C for copoly (St/BMA) particles with varying monomer ratio between styrene and butyl methacrylate prepared by suspension polymerization with 1.0 wt% hydrophobic silica as a stabilizer and 1.0 wt% AIBN as an initiator at 75 °C: ■ PS-03, ● PSB-91, ▼ PSB-03, +PSB-55, ×PSB-37, ▲ PSB-19, ◆ PB-03.

량은 유사할 것으로 추정된다. 그러나, 구조가 다른 두 단량체로 이루어진 co-PSB의 경우 두 단량체의 입체장애의 정도 및 전단속도에 대응하는 시슬재배열의 시간 및 유동성의 차이로 인하여 임계분자량을 초과하며 단일중합체에 비교하여 흐름성이 보다 저하하고 그 결과 전단점도의 상승폭이 다를 것으로 추정된다.

Figures 4 및 5는 공중합체를 이루는 St/BMA 단량체의 구성비에 따른 전단점도의 변화를 보여주고 있다. 안정제와 개시제의 농도를 몰과 단량체에 대하여 각각 1.0 wt%씩 일정하게 유지하고 합성한 공중합체의 St/BMA의 단량체 구성비에 따른 분자량 변화는 Table 2에서 보는 바와 같다. 여기에서 보는 바와 같이 PBMA 단일 중합체 입자의 경우 분자량은 최대값을 나타내었다(PB-03). 또한 co-PSB 내에서의 St/BMA의 구성비가 7/3, 5/5, 3/7의 비에서는 거의 동일한 중량평균 분자량을 나타내고 있다(Table 2). 유리전이온도는 공중합체 내에서의 BMA의 농도가 증가하면서 감소하고 있다(Table 2). 이들 공중합체를 이용하여 170 °C에서 측정된 유동성의 변화는 Figure 4에서 보는 바와 같다. 여기에서 보는 바와 같이 모든 공중합체는 전단속도가 증가함에 따라 전단점도가 감소하는 전형적인 비뉴턴거동을 나타내고 있다. PS-03의 경우 전단속도에 대한 초기 전단점도의 기울기는 -0.48을 나타내며 전단속도의 증가에 따라 전단점도가 감소하고 있다. 공중합체 내의 BMA의 농도가 증가하면서 전단점도는 전단속도의 증가에 비례하며 소폭으로 감소하고 있다(PSB-91, PSB-03 및 PSB-55). PSB-03 및 PSB-55의 경우 유사한 분자량임에도 불구하고 초기전단점도에 큰 차이를 보이는 것은 유리전이온도와 측정온도와의 차이가 커지면서 나타나는 현상이다. 한편으로 BMA의 농도가 더욱 증가하여 공중합체 내에서의 비율이 70%에 이르는 PSB-37의 경우 PSB-55에 비교한 초기전단점도는 크게 감소하지 않으나 전단속도가 76.8 sec⁻¹에 이르면서 전단점도는 큰 폭으로 감소하고 있다(Figure 4). 이러한 경향은 BMA의 농도가 90%를 차지하는 PSB-19 및 BMA만으로 이루어지는 PBMA 단일중합체의 경우에서도 동일한 전단속도에서 전단점도가 급격히 저하하는 경향을 나타내고 있다. 뿐만 아니라, PSB-19 및 PB-03의 경우 BMA의 농도 증가로 유리전이온도는 더욱 감소하였으나 초기전단점도는 급격히 상승하였다. 이러한 경향을 확인하기 위하여 측정온도를 190 °C로 변화시키고 전단점도의 변화를 관찰하였다(Figure 5). 여기에서 볼 수 있는 바와 같이 초기전단점도는 170 °C에서 측정된 결과와 그 경향이 거의 유사함을 알 수 있다. 또한 PSB-73, PSB-55 및 PSB-37의 경우 거의 전단속도에 따른 초기전단점도의

Table 2. Weight Average Molecular Weights and Glass Transition Temperatures of Copoly(styrene/butyl methacrylate) Beads Prepared by Varying Ratios between Styrene and Butyl Methacrylate 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 | | M _w (g/mol) | T _g (°C) |
|--------|-------|-----|------------------------|---------------------|
| | ST | BMA | | |
| PS-03 | 10 | 0 | 190300 | 97.3 |
| PSB-91 | 9 | 1 | 161700 | 88.7 |
| PSB-03 | 7 | 3 | 136800 | 72.6 |
| PSB-55 | 5 | 5 | 144800 | 50.1 |
| PSB-37 | 3 | 7 | 133400 | 39.0 |
| PSB-19 | 1 | 9 | 177100 | 32.3 |
| PB-03 | 0 | 10 | 331800 | 24.7 |

크기 및 변화는 유사하나, PSB-37의 경우 76.8 sec^{-1} 이상에서의 전단점도는 측정이 불가능하였다. PSB-19의 경우에도 PSB-91에 비하여 약간 낮은 전단점도를 나타내었으나, 76.8 sec^{-1} 이상에서의 전단점도는 측정이 불가능하였다. PB-03의 경우 역시 $170 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서의 측정과 유사하게 76.8 sec^{-1} 이상에서 전단점도는 급격히 감소하는 경향을 나타내었다. PSB-37 및 PSB-19의 경우 초기에는 St/BMA의 경우 유사한 반응성 비로²⁹ 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 측정온도와의 차이가 크게 증가하면서 유동성이 증가할 것이다. 그 결과 PSB-03, PSB-55, PSB-37의 경우 분자량은 유사하나 BMA의 구성비가 증가하면서 유리전이온도가 감소하고 이로 인하여 유리전이온도와 측정온도와의 차이가 증가하면서 전단점도도 이에 비례하여 감소하고 있다. 한편으로 PSB19의 경우 St/BMA의 구성비가 1/9로 증가하면서 유리전이온도는 감소하나 중량평균분자량은 증가하는 것으로 관찰되었다(Table 2). PSB-91의 경우 측정온도와 유리전이온도($88.7 \text{ }^\circ\text{C}$)와의 차이가 $81 \text{ }^\circ\text{C}$ 에 불과하나 PSB-19(유리전이온도 $32.3 \text{ }^\circ\text{C}$)의 경우 $138 \text{ }^\circ\text{C}$ 에 이르면서 거의 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 의 차이를 나타내고 있다. 이러한 큰 차이에도 불구하고 PSB-19의 초기전단점도가 PSB-73의 전단점도보다 높게 나타난 점은 분자량이 화학적구성에 비교하여 전단점도에 보다 큰 영향을 미치는 결과 발생한 현상으로 추정된다.

카본블랙을 유입하여 PS, PBMA 및 co-PSB 복합체 입자를 합성하였다. 스티렌/부틸메타크릴레이트 공중합체(co-PSB) 고분자 입자

의 경우 St/BMA 비를 7/3으로 고정하고 카본블랙의 농도는 단량체 대비 1, 3, 5 및 7 wt%를 선택하였다. 이들을 광학현미경으로 관찰하여 입자 내의 카본블랙의 유입상태를 관찰하였다(Figure 6). 여기에서 보는 바와 같이 단량체 대비 카본블랙의 농도가 1 wt%인 경우(Figure 6(a)) 대부분의 입자들은 소량의 카본블랙이 입자들의 표면에 위치하므로 인하여 입자의 내부는 빈 공간으로 남아있다. 카본블랙의 농도가 3 wt% (Figure 6 (b)) 및 5 wt%(Figure 6 (c))로 증가하면서 카본블랙은 입자 내부로 충전되고, 카본블랙의 농도가 7 wt%(Figure 6 (d))에 이르면서 거의 대부분의 co-PSB 입자가 카본블랙으로 채워지고 있다. 이러한 현상은 PS 및 PBMA의 경우에도 동일하였다. 이들 고분자복합체 입자를 이용하여 $170 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 전단속도에 따른 전단점도의 변화를 측정하였다. Figure 7은 PS 복합체 입자, Figure 8은 PBMA 복합체 입자 그리고 Figure 9는 co-PSB 고분자 복합체 입자의 전단속도에 따른 전단점도의 변화를 보여주고 있다. 카본블랙을 함유하지 않는 PS 입자의 경우 측정온도가 $170 \text{ }^\circ\text{C}$ 의 측정온도에서는 전단속도의 전영역에 걸쳐 전단 뭉어짐 거동을 나타내고 있다(PS-05). 카본블랙의 농도가 1, 3 및 5 wt%인 경우 전단점도는 거의 유사하게 관찰되었다(Figure 7). 이는 측정온도의 감소로 인하여 고분자 사슬의 이동이 저하하고 이로 인하여 매트릭스 고분자의 점도가 증가하면서 충전제의 농도에 의한 점도변화가 최소화하며 일어난 결과로 사료된다. 또한 카본블랙은 radical scavenger로서의 역할을 나타내므로³⁰ PS 매트릭스의 분자량 감소가 카본블랙의 농도 증가에 의한 효과를 일정부분 상쇄하며 카본블랙의 전단점도에 미치는 영향이 최소화한 것으로 추정된다. 한편으로 카본블랙의 농도가 7

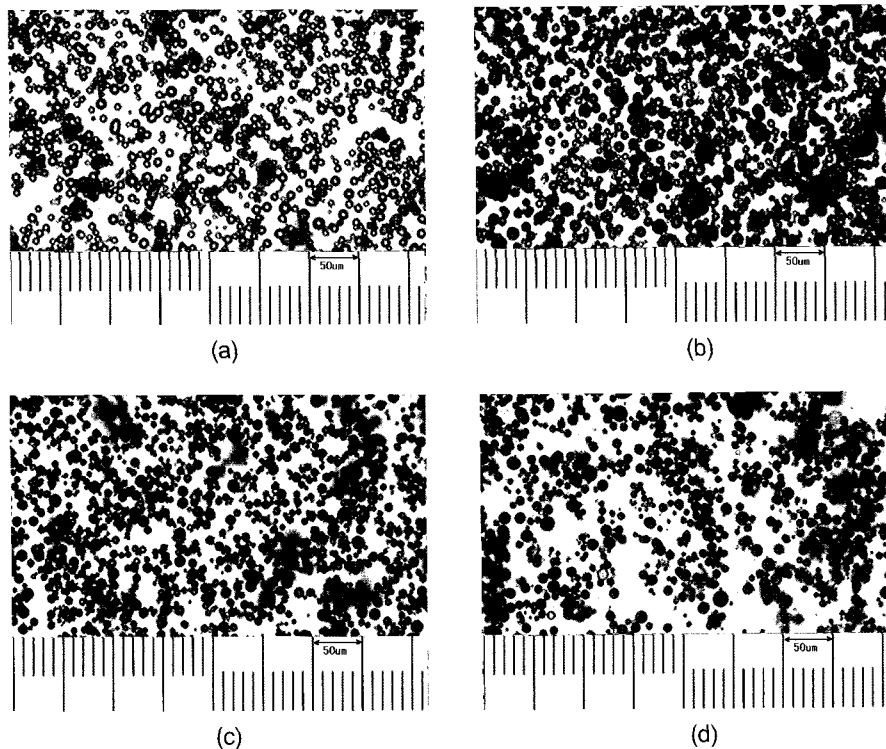


Figure 6. Optical microscopic photographs of copoly (St/BMA) particles with varying amounts of carbon black (CB) by suspension polymerization with 1.0 wt% hydrophobic silica as a stabilizer and 1.0 wt% AIBN as an initiator at $75 \text{ }^\circ\text{C}$: (a) 1 wt% CB; (b) 3 wt% CB; (c) 5 wt% CB; (d) 7 wt% CB.

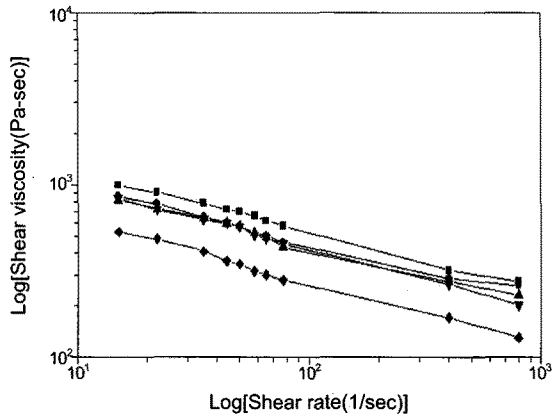


Figure 7. Steady shear viscosity against shear rate at 170 °C for PS composite particles containing varying amounts of carbon black (CB) prepared by suspension polymerization with 1.0 wt% hydrophobic silica as a stabilizer and 3.0 wt% AIBN as an initiator at 75 °C: ◆ PS-O5, ▼ 1 wt% CB, ▲ 3 wt% CB, ● 5 wt% CB, ■ 7 wt% CB.

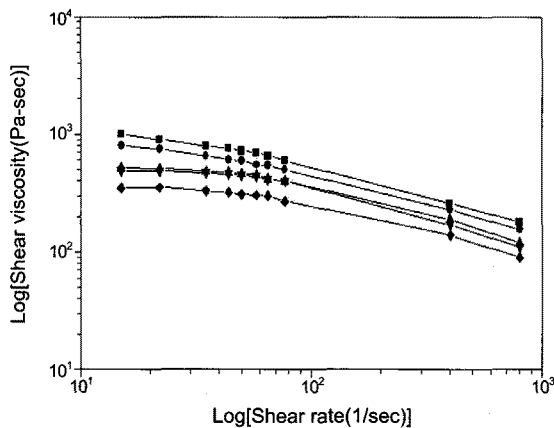


Figure 8. Steady shear viscosity against shear rate at 170 °C for PBMA composite particles containing varying amounts of carbon black (CB) prepared by suspension polymerization with 1.0 wt% hydrophobic silica as a stabilizer and 3.0 wt% AIBN as an initiator at 75 °C: ◆ PB-O5, ▼ 1 wt% CB, ▲ 3 wt% CB, ● 5 wt% CB, ■ 7 wt% CB.

wt%로 증가하면서 점도는 소폭 증가하였다. 이러한 현상은 PBMA 복합체 입자에서도 관찰되고 있다(Figure 8). 여기에서 보는 바와 같이 카본블랙을 1 wt% 및 3 wt% 함유하는 PBMA 복합체 입자의 경우 낮은 전단속도에서는 수지인 PB-O5와 동일하게 뉴턴 거동을 보이나 전단속도가 증가하면서 전단 묽어짐 거동을 나타내고 있다. PBMA 복합체의 경우에도 PS 복합체와 동일하게 카본블랙의 농도가 1 wt% 및 3 wt%인 경우 전단점도는 유사하게 관찰되었고 이는 카본블랙으로 인한 PBMA 매트릭스의 분자량 감소가 카본블랙의 농도 증가효과를 상쇄하여 일어난 결과로 추정된다. 그러나, PBMA의 경우 유리전이온도에 비교한 높은 측정온도로 인하여 매트릭스 수지의 유동성이 증가하면서 카본블랙을 5 wt% 함유하는 복합체의 경우 전단점도는 PS 복합체에 비하여 약간 증가하는 것으로 관찰되었다. 또한, 카본블랙 5 wt% 및 7 wt%를 함유하는 PBMA 복합체 입자의 경우 전단점도는 전

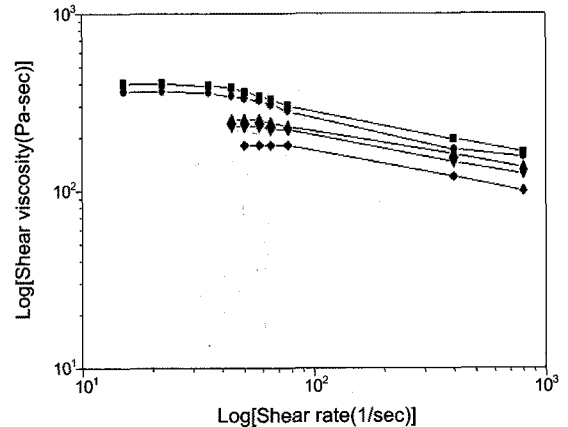


Figure 9. Steady shear viscosity against shear rate at 170 °C for copoly (St/BMA) particles with the ratio of 7 to 3 between styrene and butyl methacrylate by varying concentrations of carbon black (CB) prepared by suspension polymerization with 1.0 wt% hydrophobic silica as a stabilizer and 3.0 wt% AIBN as an initiator at 75 °C: ◆ PSB-O5, ▼ 1 wt% CB, ▲ 3 wt% CB, ● 5 wt% CB, ■ 7 wt% CB.

단속도의 전 영역에 걸쳐 전단 묽어짐 거동을 나타내는 비뉴턴 거동을 보이고 있다(Figure 8). 카본블랙을 함유하는 St/BMA 공중합체(co-PSB) 입자의 경우 Figure 9에서 보는 바와 같이 카본블랙의 농도 증가에 따른 전단점도의 증가는 PBMA 복합체의 경우와 유사하게 관찰되고 있다. 즉, 1 wt% 및 3 wt%의 카본블랙을 함유하는 co-PSB 복합체의 전단점도는 낮은 전단속도의 일정영역에 걸쳐 뉴턴거동을 나타내었으며 체로 전단점도는 240 Pa·sec 및 260 Pa·sec로 관찰되었다. 이 역시 유리전이온도에 비교한 높은 측정온도와 카본블랙으로 인한 co-PSB 매트릭스의 분자량 감소로 인하여 발생한 결과로 추정된다.

결론

소수성 실리카를 안정제로 하고 AIBN을 개시제로 이용하는 현탁중합에 의하여 75 °C에서 합성한 PS, PBMA 및 co-PSB 입자를 이용하여 모세관 점도계로 전단속도에 따른 전단점도의 변화를 관찰하였다. 세 종류의 중합체의 경우 전단 묽어짐 현상이 측정온도와 중량평균 분자량에 따라 차이가 있었으며, 모든 경우에 분자량이 증가하면서 비뉴턴거동이 심화되었다. 유사한 분자량을 나타내는 단일중합체인 PS와 공중합체인 co-PSB의 경우 동일한 전단속도에서는 공중합체의 전단점도가 단일중합체에 비하여 높게 관찰되었다. 이는 공중합체를 구성하는 단량체의 입체구조와 흐름성의 차이에 기인하는 것으로 사료된다.

St/BMA의 구성분 비율을 변화하며 전단점도를 측정된 결과 전단점도는 분자량 뿐만 아니라 화학적 구성분의 비에 따라서도 큰 차이를 나타내었다. BMA의 구성비가 St의 구성비를 초과하면서 공중합체의 경우 170 °C의 측정온도에서 76.8 sec⁻¹ 이상의 높은 전단속도에서는 전단점도가 크게 저하하였다. 이는 BMA의 구성분이 증가하면서 PBMA 사슬의 수가 증가하고 이로 인한 유리전이온도와 측정온도의 차이로 인하여 유동성이 크게 증가하며 일어난 결과이다. 이로부터 전

단점도는 분자량, 유리전이온도와 측정온도의 차이 뿐만 아니라 화학적 구성분에 의하여서도 변화함을 확인하였다.

카본블랙의 유입을 통한 PS 및 PBMA 복합체 입자는 카본블랙의 양이 증가하며 점도가 증가하는 현상을 보였으며 이는 충전제인 카본블랙의 양이 증가하면서 고분자의 흐름이 제약을 받아 발생하는 현상이다. 카본블랙의 농도에 따른 점도변화는 분자량 및 구성분의 변화에 따른 점도 변화에 비교하여 미약한 것으로 관찰되었다. 이는 카본블랙의 유입으로 인한 매트릭스 고분자의 분자량 감소가 충전제의 효과를 상쇄하며 발생한 결과로 사료된다.

참 고 문 헌

1. A. A. Katbab, H. Nazockdast, and S. Bazgir, *J. Appl. Polym. Sci.*, **75**, 1127 (2000).
2. T. Kaully, A. Siegmann, and D. Shacham, *Polym. Comp.*, **28**, 512 (2007).
3. T. Kaully, A. Siegmann, and D. Shacham, *Polym. Comp.*, **28**, 524 (2007).
4. S. Bose and P. A. Mahanwar, *J. Mat. Sci.*, **40**, 6423 (2005).
5. H. Azizi and J. Faghidi, *Polym. Comp.*, **34**, 1743 (2009).
6. S. H. Jang, Y. H. Kim, S. Lim, G. D. Choi, S. H. Kim, and W. N. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **116**, 3005 (2010).
7. J. A. King, J. M. Keith, R. C. Smith, and F. A. Morrison, *Polym. Comp.*, **28**, 168 (2007).
8. J. S. Kim, W. Y. Yoon, K. S. Yoo, G. S. Park, C. W. Lee, Y. Murakami, and D. Shindo, *J. Power Sources*, **14**, 175 (2005).
9. C. Zhao, H. Qin, F. Gong, M. Feng, S. Zhang, and M. Yang, *Polym. Degrad. Stabil.*, **87**, 183 (2005).
10. G. N. Jimenez, N. Ogata, H. Kawai, and T. Ogihara, *J. Appl. Polym. Sci.*, **64**, 2221 (1997).
11. S. Hambir, N. Bulakh, and J. P. Jog, *Polym. Eng. Sci.*, **42**, 1800 (2002).
12. S. Gu, J. Ren, and Q. Wang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**, 2427 (2004).
13. C. A. Wah, L. Y. Choong, and G. S. Neon, *Eur. Polym. J.*, **36**, 789 (2000).
14. Z. Demjen, B. Pukanszky, and J. Nagy, *Composites*, **29A**, 323 (1998).
15. J. D. Lee and S. M. Yang, *J. Colloid Interface Sci.*, **205**, 397 (1998).
16. N. V. Bhat and D. J. Upadhyay, *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**, 925 (2002).
17. N. Dilsiz and G. Akovali, *J. Adhes. Tech.*, **14**, 975 (2000).
18. S. Kawasaki, M. Yamada, K. Kobori, T. Kakumoto, F. Jin, A. Tarutani, and T. Takada, *Polym. J.*, **39-2**, 115 (2007).
19. R. Salovey and M. Park, *Polym. Comp.*, **20**, 534 (1999).
20. J. He, B. Yan, S. Wang, Y. Zeng, and Y. Wang, *Eur. Polym. J.*, **43**, 2745 (2007).
21. M. P. Grosvenor and J. N. Staniforth, *Inter. J. Pharm.*, **135**, 103 (1996).
22. A. Lazaridou, C. G. Biliaderis, and V. Kontogiorgos, *Carbohydr. Polym.*, **52**, 151 (2003).
23. M. Park, *Polymer(Korea)*, **30**, 498 (2006).
24. M. Park, *Polymer(Korea)*, **30**, 505 (2006).
25. J. Moon and M. Park, *Polymer(Korea)*, **33**, 477 (2009).
26. Mitsubishi Chemical, *Mitsubishi Carbon Black Catalogue* (2005).
27. J. D. Ferry, *Viscoelastic properties of polymer*, 3rd ed., John Wiley & Sons, New York, p.244 (1980).
28. M. Park, K. Gandhi, L. Sun, J. J. Aklonis, and R. Salovey, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 1158 (1990).
29. J. Brandrup and E. H. Immergut, *Polymer Handbook*, 3rd ed., p.II/222, John Wiley & Sons, New York (1989).
30. H. Mark, N. Bikales, C. Overburger, and G. Menges, *Encyclopedia of Polym. Sci. & Eng.*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, Vol. 15, p.560 (1989).