

혼련 조건이 Nylon/PPE/Graphene Oxide 복합체의 상구조에 미치는 영향

이정우 · 김형수[†]

단국대학교 공과대학 화학공학과

(2017년 2월 28일 접수, 2017년 4월 4일 수정, 2017년 4월 14일 채택)

Effect of Mixing Protocol on the Phase Structure of Nylon/PPE/Graphene Oxide Composites

Jungwoo Lee and Hyungsu Kim[†]

Department of Chemical Engineering, Dankook University, 152 Jukjeon-ro, Yongin-si, Gyeonggi 16890, Korea

(Received February 28, 2017; Revised April 4, 2017; Accepted April 14, 2017)

초록: Nylon/poly(phenylene ether)(PPE)/graphene oxide(GO) 복합체를 제조할 경우에 일정한 함량(0.5 wt%)의 GO가 성분 고분자(PPE/nylon=10/90)와 혼련되는 순서에 따른 복합체의 미세구조 변화를 조사하였다. PPE, nylon, GO가 동시에 혼련되거나 미리 혼련된 nylon/GO를 PPE와 혼련시킬 경우에는 GO가 주로 nylon 상에 존재하였다. 이와는 대조적으로, PPE/GO를 먼저 혼련시킨 후 nylon과 다시 혼련시킬 경우에는 GO가 nylon과 PPE의 계면에 존재하는 경향을 나타내었으며 GO의 분산상태도 박리 구조에 가까운 우수한 분산성을 나타내었다. 이러한 상구조가 유지되는 복합체의 경우는 전자의 두 경우들과 비교했을 때, 분산상의 평균 입자 크기가 가장 작았으며 열처리후의 전체적인 상구조도 상대적으로 더 안정함을 보였다. 박리된 GO가 nylon과 PPE의 계면에 존재할 경우 점도의 전단율 의존성과 저장탄성률이 가장 크게 나타났으며 nylon의 결정화가 제한적으로 진행되는 것으로 확인되었다.

Abstract: The microstructure of nylon/poly(phenylene ether) (PPE)/graphene oxide (GO) composites was investigated. The major interest was focused on the effect of mixing protocol on the dispersion and localization of GO in the composites. When the three components are blended at the same time or nylon/GO is premixed prior to the blending with PPE, GO particles were mainly placed in nylon phase. By contrast, when the premixed PPE/GO is blended with nylon, the state of GO dispersion was remarkably improved to yield an exfoliated structure. Furthermore, some of the GO were found at the interface of nylon and PPE. In this particular phase structure, the average domain sizes were significantly reduced and maintained stable after the annealing process. It was found that the shear sensitivity and storage moduli of the composite were increased and the crystallization of nylon was limited by the GO platelets located at the interface of nylon and PPE.

Keywords: nylon, PPE, graphene oxide, phase morphology, nanocomposites.

서 론

고분자 블렌드(또는 알로이)는 고분자 재료의 성능 향상과 기능성 부여를 효과적으로 달성할 수 있는 유용한 통로를 제공한다.¹ 잘 알려진 바와 같이 성공적인 고분자 블렌드의 제조를 위하여 블렌드를 이루는 성분 고분자들의 상용성의 조건이 만족되어야 한다. 상용성이 결여되거나 부족한 비상용계 고분자 블렌드의 상용화는 블록 또는 그래프트 형태의 공중합체를 도입하거나 구성 고분자들의 화학적인 개질을 통하

여 반응형 상용화 방법을 통하여 이루어 지는 것이 일반적이지만, 사용 가능한 상용화제가 존재하지 않거나, 적절한 반응성 단량체의 선택과 가공기법 측면에서 그 적용범위가 제한적일 수 있다.² 이러한 전통적인 상용화 방법을 대체할 수 있는 다른 방법으로써 비교적 최근에 다양한 종류의 나노필러를 도입하여 비상용계 고분자 블렌드의 상용성과 물성을 향상시킬 수 있는 기술이 적용되고 있다.³ 나노필러가 고분자 블렌드에 도입될 경우에 주목하게 되는 현상은 나노 스케일의 분산 상태의 달성 여부 뿐만 아니라 고분자들과 나노필러들간의 계면 장력에 근거한 상호작용으로 말미암아 나노필러의 위치가 특정 영역에 선택적으로 존재한다는 점이다. 블렌드를 구성하는 성분 고분자와 나노필러의 종류와 조성에 따라 다양한 상구조의 발현이 가능하지만 비상용성 블렌드의

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: hkim@dku.edu

©2017 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

상용화에 효과를 나타낼 수 있는 상황은 나노필러가 고분자 연속상과 분산상의 계면에 존재해야 하는 것이다. 이러한 상구조는 연속상과 분산상의 계면 장력이 감소되는 효과를 유도할 수 있으며, 아울러 계면의 접도가 증가되어 분산상의 합체(coalescence)를 억제할 수 있다는 관점에서 매우 중요하게 다루어져야 한다.⁴⁷ 즉, 상용화의 효과를 단순히 분산상의 크기 감소만으로 평가하는 것은 적절하지 않으며 다상계에서 결정된 상구조가 얼마나 안정적으로 유지될 수 있는지도 확인되어야 한다. 왜냐하면, 컴파운딩 공정을 통하여 우수한 분산성과 필요한 수준의 분산상의 크기가 달성되더라도 후속 가공 공정에서 부여되는 열과 압력의 이력에 의하여 상구조가 변할 경우에는 재료로서의 충분한 성능 발현이 불가능하기 때문이다.

Nylon/PPE(polyphenylene ether) 블렌드는 nylon의 단점인 수분에 의한 물성변화를 보완할 수 있으며, 고유동성과 함께 높은 내열도와 우수한 내화학성을 나타낼 수 있기 때문에 온라인 도장이 가능한 자동차용 외장재, 소방관용 헬멧 등에 적합한 수지이다. Nylon과 PPE는 전형적인 비상용계 블렌드로서 적절한 상용화 기술의 적용이 필요하며, 전통적으로는 MAH(maleic anhydride)로 개질된 SEBS(styrene ethylene butylene styrene) 또는 MAH로 개질된 PPE를 도입하여 반응 압출을 통하여 제조된다.^{8,9} 한편, Cao 등은 이러한 반응성 개질 방법을 거치지 않고 GO(graphene oxide)를 이용하여 nylon/PPE 블렌드의 상용화가 가능함을 보고하였으며,¹⁰ nylon/PPE/GO 복합체에 대한 분산상의 크기 변화, 열분해 거동, 성분 고분자와 GO의 상호작용 등에 대하여 고찰하였다. 이 방법은 복잡한 공정을 거치지 않고 간단히 상용화를 달성할 수 있고 동시에 GO의 우수한 기계적 강도, 전도성 등이 반영된 고성능 복합 수지를 생산할 수 있다는 측면에서 주목할 만하다. 이전의 연구에서 nylon/PPE 블렌드에 대한 GO의 상용화 효과가 강조되었지만 고분자 상에서 GO의 크기와 분산 위치에 대한 정보가 주어지지 않았다. 컴파운딩 공정을 통하여 생산되는 다상계 수지의 미세구조에 대한 조사와 이해는 생산 조건의 최적화를 위한 필수적인 요소이다. 따라서 본 연구에서는 GO를 이용한 nylon/PPE 블렌드의 상용화에서 혼련 조합에 따른 복합체의 미세 구조와 유변 물성의 변화를 조사하였다.

실 험

재료. 본 연구에 사용된 재료는 상업화된 물질로써 nylon (PA6)은 Zig Sheng 사의 TP4208(상대점도 2.43, 96% 황산)을 사용하였고, PPE는 Bluestar 사의 PPE-BLLV($M_n=19500$, $M_w=33200$)을 사용하였다. GO는 Standard Graphene 사의 GO-V30-10(C/O=50/50)을 사용하였으며 모든 시료는 용융 혼련 전에 진공 건조기를 이용하여 80 °C에서 24시간 건조되었다.

혼련 순서에 따른 복합체 제조. 모든 복합체는 배치 믹서(Rheocomp, MKE)에서 260 °C에서 60 rpm으로 제조하였다. 혼련 온도가 과도하게 높을 경우 GO의 발화 원인이 될 수 있으므로 주의가 필요하다. 믹서에 투입된 고분자의 중량은 50 g이고 nylon/PPE의 비율은 9/1로 유지하였으며, GO의 함량은 0.5 wt%가 되도록 첨가하였다. 혼련 순서의 영향을 파악하고자 우선 nylon, PPE, GO 세 성분을 동시에 투입하여 10분간 혼련하는 조건(이하 nylon/PPE/GO로 표시)을 적용하였으며, PPE/GO를 먼저 제조한 후에 nylon과 혼련하는 조건(이하 nylon+PPE/GO로 표시)과 nylon/GO를 먼저 제조한 후에 PPE와 혼련하는 조건(이하 nylon/GO+PPE)을 추가로 시행하였다. Nylon+PPE/GO의 제조를 위하여 먼저 PPE/GO를 tetrahydrofuran(THF) 용액에서 4시간 교반 후 메탄올을 사용하여 응집시켜 80 °C로 유지되는 진공 건조기에서 24시간 건조하였다.¹⁰ PPE/GO의 제조가 용액 상태에서 이루어진 이유는 용융 혼련에 적용할 경우 GO의 발화로 인한 안전 문제가 발생할 수 있기 때문이다. 이렇게 준비된 PPE/GO는 배치 믹서에 먼저 투입되어 5분간 용융된 nylon에 투입되어 5분간 혼련하였다. 한편, nylon/GO+PPE의 조합을 실행하기 위하여 nylon/GO를 먼저 배치 믹서에서 5분간 혼련 후에 PPE를 투입하여 추가로 5분간 혼련하였다. 각 혼련 조건에 따라서 제조된 복합체들은 분석을 위하여 압축 성형기(260 °C, 90 MPa)에서 두께 1 mm, 지름 25 mm의 디스크 형태로 성형하였다.

분석 및 측정. 복합체에 존재하는 PPE 분산상의 크기 변화를 관찰하기 위하여 시료를 액체 질소 온도에서 파단시켜 금으로 코팅한 후 주사 전자 현미경(SEM, COXEM CX200, 25 kV)으로 파단면을 관찰하였다. 상구조의 안정성을 평가하기 위하여 성형된 시편을 220 °C에서 20분간 열처리 후 형태학의 변화를 관찰하였다. SEM 관찰에 앞서, 명확한 분산상의 구분을 위하여 파단된 시료를 THF에서 8시간 처리하여 PPE를 선택적으로 제거하였다. 복합체 내에서 GO의 분산 정도와 위치는 전계방출 투과전자현미경(FE-TEM, JEOL JEM2100F, 200 kV)을 이용하여 분석하였다. 자세한 미세구조의 관찰을 위하여 액체질소 환경에서 극세 마이크로톰(Reichert-Jung)으로 시편을 절단하였다. 복합체의 GO를 검출하기 위하여 자외선-가시광선 분광광도계(UV-Vis spectrophotometer, Mecasys 2120 UV)를 이용하여 분석하였다. 이때 분석되는 시료는 복합체들을 formic acid에서 1시간 동안 용해시켜 생성된 용액을 사용하였다. 유변물성 측정을 위해 회전형 레오미터(AR-G2, TA Instruments)를 사용하였다. 측정은 260 °C에서 두께 1 mm, 지름 25 mm의 디스크 시편을 적용하여 시행하였다. 저장탄성률(G'), 손실탄성률(G'') 및 복소점도(η^*)를 측정하기 위해 선형 점탄성 구간(변형률 1%)에서 동적 주파수 스위프 실험을 진행하였다. 또한 점도(η)의 전단속도 의존성을 파악하기 위해 정상 속도 스위프를 진행하였다. 복합체 내의 결정성 변화를 관찰하기 위해 XRD 실험을 진

행하였다. 광각 X-선 회절 데이터는 X-ray diffractometer (Ultima IV, Rigaku)를 이용하여 취득하였으며, 가속전압은 40 kV, 300 mA 조건에서 진행하였다.

결과 및 토론

Figure 1에 세 가지 혼련 방법으로 제조된 복합체의 과단면을 SEM으로 관찰한 결과를 제시하였다. 복합체에 존재하는 PPE 분산상을 명확히 구분할 수 있으며, 적용된 혼련 방법에 따라 분산상의 크기가 매우 민감하게 변하는 것을 확인

할 수 있다. Nylon/PPE/GO와 nylon/GO+PPE의 경우에 직경이 10 μm 이상의 큰 입자들이 관찰되지만, nylon+PPE/GO의 경우에는 분산상의 크기가 현저하게 감소되고 1 μm 이하의 미세한 입자들의 수가 증가되어 약 2.5 μm 수평균 지름을 나타내었다. PPE 분산상의 크기가 10 μm 보다 큰 경우는 상용화제가 포함되지 않은 nylon/PPE(9/1) 블렌드에서도 관찰되므로¹⁰ nylon/PPE/GO와 nylon/GO+PPE에서는 GO의 상용화 효과가 미약한 것으로 판단된다. Figure 1에서 비교된 동일한 시료들이 열처리되는 동안에 발생한 분산상의 크기 변화를 Figure 2에 나타내었다. 상용화가 효과적으로 이루어지지 못

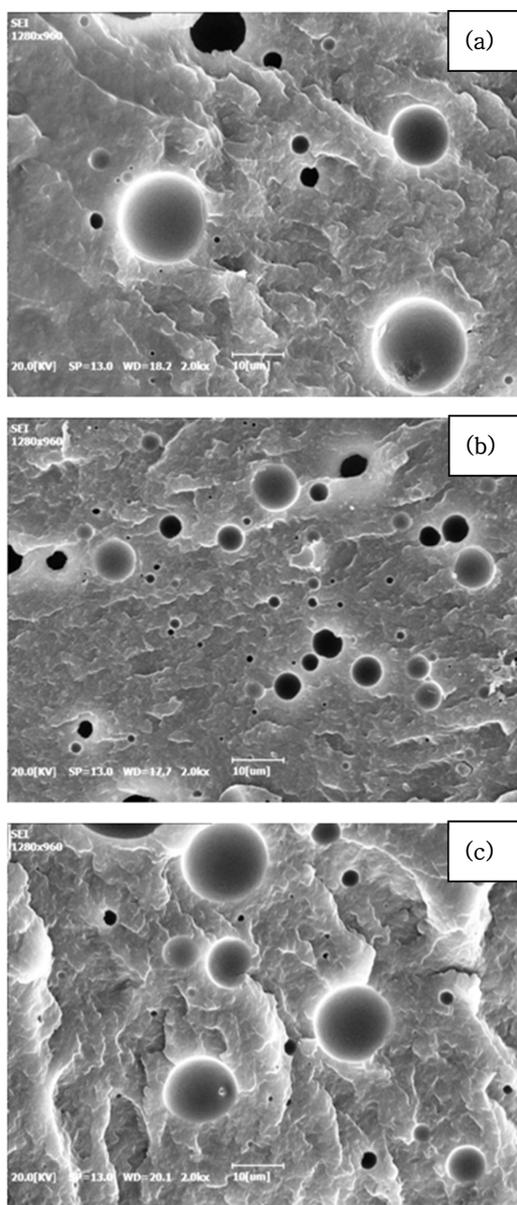


Figure 1. SEM images of nylon/PPE/GO composites: (a) Nylon/PPE/GO; (b) nylon+PPE/GO; (c) nylon/GO+PPE.

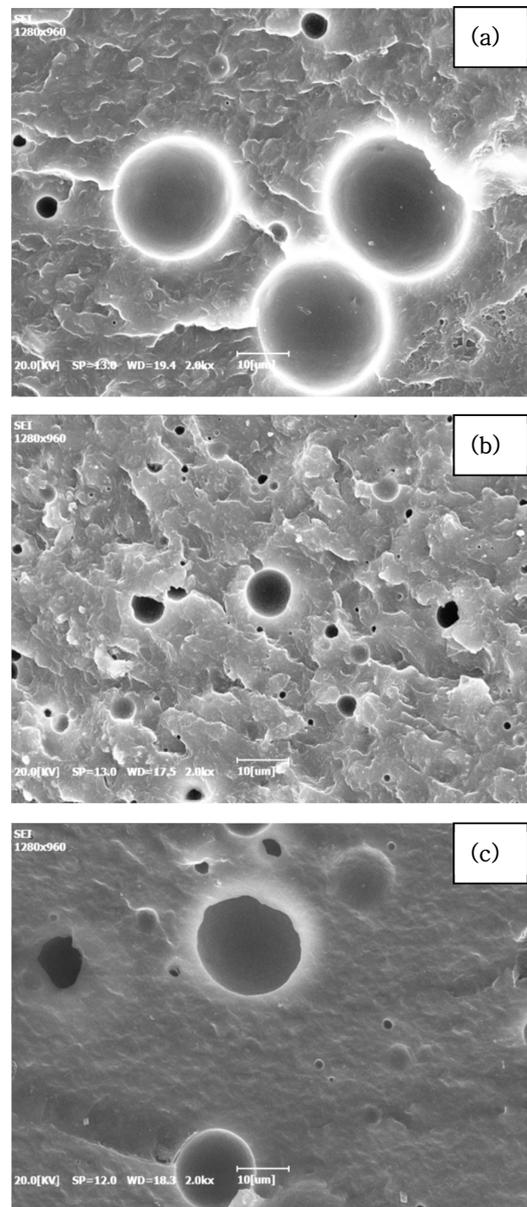


Figure 2. SEM images from annealing test of nylon/PPE/GO composites: (a) Nylon/PPE/GO; (b) nylon+PPE/GO; (c) nylon/GO+PPE.

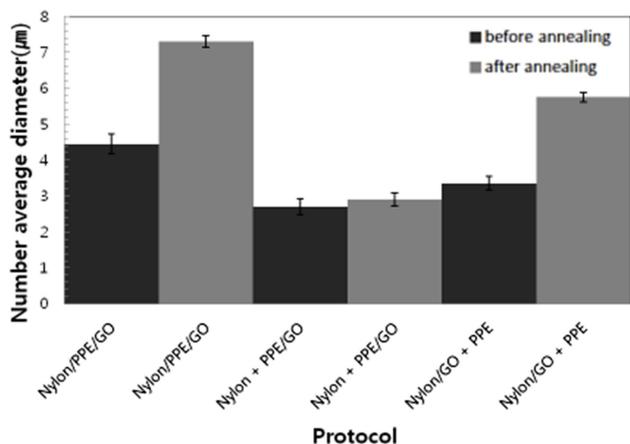
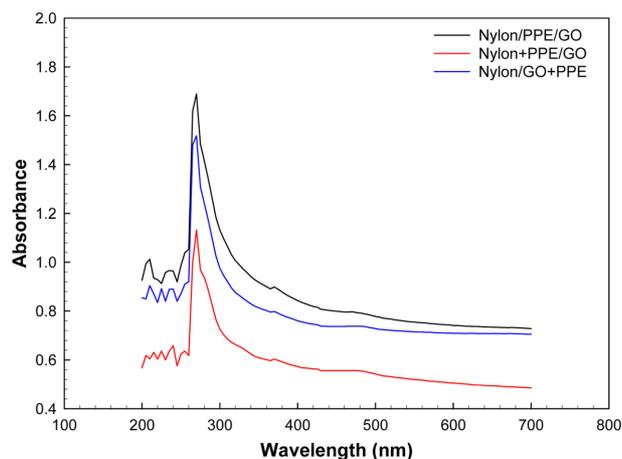
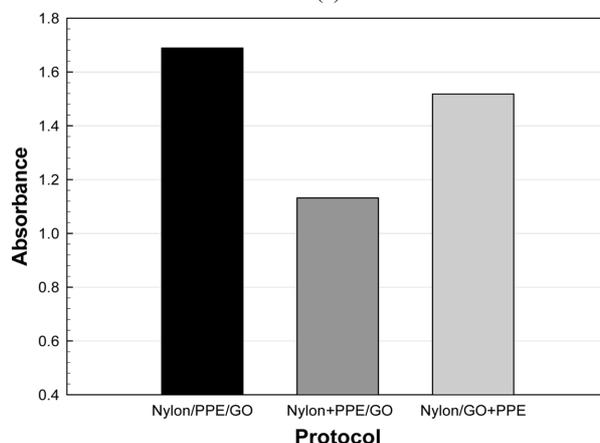


Figure 3. Effect of annealing on the number-average diameter of nylon/PPE/GO composites prepared by different mixing protocols. Bars indicate standard deviation.

한 nylon/PPE/GO와 nylon/GO+PPE에서는 분산상간의 합체가 활발하게 진행되어 분산상의 크기가 급격하게 증가하는 불안정성을 보이는 반면, nylon+PPE/GO은 열처리 후에도 분산상의 크기 변화가 억제되는 안정된 구조를 유지하였다(Figure 3). 세 종류의 혼련 조건 중에서 nylon+PPE/GO의 경우가 분산상의 크기와 열처리에 대한 안정성 측면에서 상용화 달성에 가장 효과적인 이유를 이해하기 위하여 먼저 GO의 분배 상태를 조사하였다. 복합체 내에서 GO의 궁극적인 분배는 각 성분들의 계면장력에 의한 상호작용에 따라 특정한 위치에 선택적으로 이루어질 것으로 예상된다. 그러나 제한된 시간의 혼련이 적용되는 동적인 상황에서는 GO가 nylon 상, PPE 상, 그리고 nylon과 PPE의 계면에 각각 존재할 것으로 생각해 볼 수 있다. 이러한 관점에서 복합체로부터 nylon 성분을 선택적으로 추출한 후에 UV 분석을 시행하여 그 결과를 Figure 4에 나타내었다. UV 분석에서는 270 nm 부근에서 나타나는 graphene의 흡수피크의 강도를 비교하였는데, nylon+PPE/GO의 경우에 흡수피크의 강도가 가장 낮게 나타난 것으로 확인되었다(Figure 4(b)). 서로 다른 혼련 조건에 따라 제조된 복합체에서 동일한 조건을 적용하여 추출된 nylon 용액에서 graphene의 흡수 피크가 다르게 나타난 결과는 GO의 분배와 밀접한 관련이 있으며, nylon+PPE/GO에서 nylon 상에 존재하는 GO의 양이 가장 적기 때문에 흡수 피크가 상대적으로 낮게 나타난 것으로 해석할 수 있다. 이러한 분광학적인 분석과 아울러 시료와 용액이 담긴 유리병에서의 용해 거동을 관찰해본 결과 nylon+PPE/GO의 경우에 GO 입자들이 상층부에서 주로 발견된 반면 다른 두 경우에는 nylon과 함께 용해된 GO 입자들이 침전되는 현상을 확인할 수 있었다(Figure 5). 이는 nylon과 PPE의 비중 차이(1.14 vs. 1.08)가 반영된 현상이며¹¹ GO의 일부가 PPE 상 또는 nylon/PPE의 계면 부근에 존재한다는 의미로 해석해 볼 수 있다.



(a)



(b)

Figure 4. UV analysis of nylon/PPE/GO composites (each sample was treated with formic acid to selectively dissolve away the nylon phase): (a) UV absorption spectra; (b) comparison of absorbance at 270 nm.

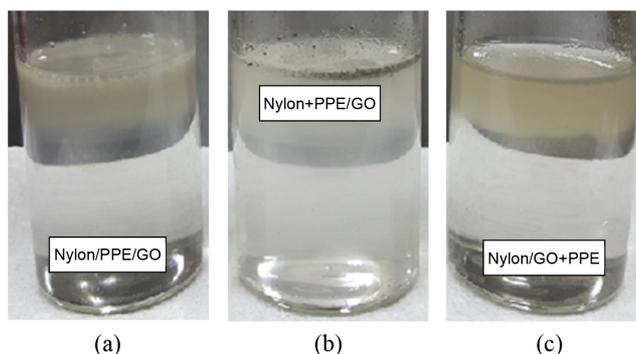


Figure 5. Photographs of nylon/PPE/GO composites dissolved in formic acid: (a) Nylon/PPE/GO; (b) nylon+PPE/GO; (c) nylon/GO+PPE.

다성분계 복합체의 미세구조 형성과정에서 필러의 위치 특이성은 고분자와 고분자, 고분자와 필러간의 젖음 특성에 의

해 좌우된다.¹² 젖음계수(wetting coefficient, 식 (1)의 ω_a)의 절대값이 1보다 크면 필러는 하나의 고분자 상에만 친화도가 있고, 절대값이 1보다 작으면 두 고분자와의 친화도가 비슷하기 때문에 필러는 주로 계면에서 관찰된다. 젖음계수의 평가에 필요한 성분간의 계면장력(γ_{ij})은 Table 1에 나타난 값들을 사용하여 식 (2)에 나타난 Wu의 조화 평균값으로 구하였고^{13,14} 계산된 계면장력과 젖음계수 값을 Table 2에 요약하였다.

$$\omega_a = \frac{\gamma_{\text{particle}} - \gamma_{\text{particle-j}}}{\gamma_{ij}} \quad (1)$$

$$\gamma_{ij} = \gamma_i + \gamma_j - 4(\gamma_i^d \gamma_j^d) / (\gamma_i^d + \gamma_j^d) - 4(\gamma_i^p \gamma_j^p) / (\gamma_i^p + \gamma_j^p) \quad (2)$$

γ : 전체 표면장력

γ^d : 표면장력의 분산성 부분

γ^p : 표면장력의 극성 부분

Table 2에 나타난 바와 같이 젖음계수의 절대값이 1보다 약간 크기 때문에 GO가 연속상인 nylon 상에 주로 존재하거나 부분적으로 nylon-PPE 계면에 존재하는 상황을 예측해 볼 수 있다. 이러한 미세 구조가 혼련 조건에 따라 실제로 어떻게 형성되는지를 TEM 분석을 통하여 확인해본 결과 GO의 분산 정도와 위치는 혼련 조건에 따라 매우 상이하게 나타났다. 젖음계수의 평가에 사용된 계면장력 값들이 가공온도와 다른 온도에서 정해진 값들이고 필러의 표면 거칠기가 반영되지 못하여 다소 오차가 있을 수 있지만 TEM 분석결과 nylon/PPE 블렌드에서 GO 나노필러의 위치가 적절하게 예측된 것으로 확인되었다. TEM 사진에서는 nylon의 반복 단위에 전 기음성도가 큰 원소들(O,N)이 상대적으로 많이 존재하기 때문에 다른 성분에 비하여 밝게 표시된다. Figure 6에 나타난 바와 같이, nylon/PPE/GO와 nylon/GO+PPE에서는 GO 입자들이 대부분 nylon 상에 뭉친 상태로 존재하는 반면에, nylon+PPE/GO의 조합에서는 GO가 거의 박리된 상태로 nylon과

Table 1. Surface Tension of Materials Used in This Study³

Material	γ	γ^d (mN/m)	γ^p (mN/m)
Nylon6	41.7	15.6	26.1
PPE	28.4	22.2	6.2
GO	49.1	19.8	29.3

Table 2. Calculated Interfacial Tension and Wetting Coefficient of Nylon/PPE/GO Composites

Components	Interfacial tension, γ_{ij} (mN/m)	Wetting coefficient, ω_a
$\gamma_{\text{Nylon-PPE}}$	13.4	
$\gamma_{\text{Nylon-GO}}$	0.69	-1.08
$\gamma_{\text{PPE-GO}}$	15.2	

PPE의 계면에서도 발견되었다. Nylon+PPE/GO의 조합에서 GO의 분산 정도가 우수한 이유는 시료의 준비과정에서 THF 용매에서 PPE와 GO가 충분한 시간 동안 혼련되었기 때문이며 이러한 관점에서 GO와의 혼련 시간이 상대적으로 짧은 용융상태에서 제조된 다른 두 경우와 분산 정도를 비교하는 것은 적절하지 않다. 그럼에도 불구하고 한 가지 주목할 만한 사실은 미리 제조된 PPE/GO를 nylon과 혼련시킬 경우에 PPE 상에 존재하던 GO가 nylon 상으로 이동하게 되며 이 과정에서 PPE와 nylon 계면에 위치하여 상용화제로 작용할 수 있다는 점이다. 이러한 미세구조의 특이성으로 인하여 nylon+PPE/GO에서 PPE 분산상의 크기가 현저히 감소되고 열처리에 의한 분산상의 합체가 억제되는 효과를 이해할 수 있게 된다. 물론 nylon/PPE 블렌드에 대한 GO의 젖음계수의 절대값이 1에 근접하기 때문에 GO가 계면에서 발견되는 것이 가능한 결과일 수 있겠으나, nylon/PPE가 아닌 다른 블렌드 시스템에서 필러의 젖음계수의 절대값이 1보다 클 경우에 필러의 분배 위치는 혼련 순서에 따라 제어가 가능할 것이다. 즉 궁극적으로 존재하게 될 성분이 아닌 다른 성분과 먼저 혼련한 후에 다음 단계에서 나머지 성분과의 혼련을 완성하는 방법이 원하는 미세구조를 형성할 수 있는 유용한 통로를 제공할 것이다.

각 복합체의 유변물성을 측정하여 Figure 7에 나타내었다. 복합체의 유변 물성은 Figure 6에서 보여진 형태학 변화와 밀접한 거동을 보여주었다. GO의 분산 상태가 가장 우수한 nylon+PPE/GO 경우에 복소점도의 전단유동화 정도가 가장

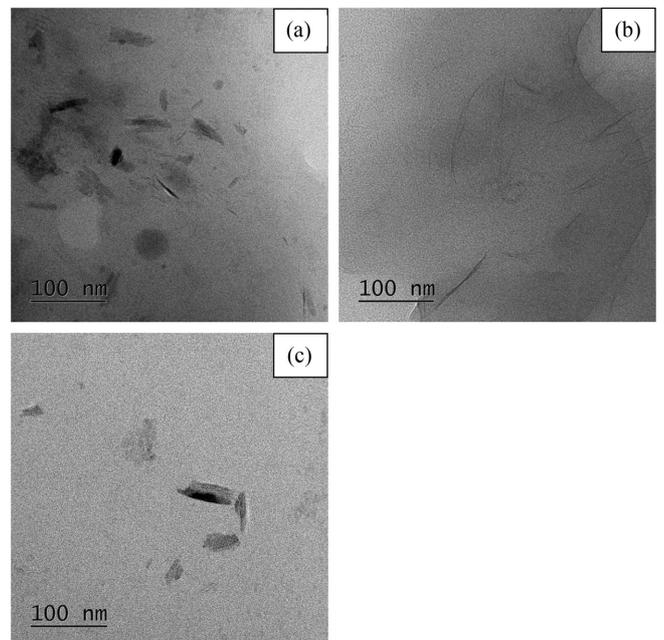


Figure 6. TEM images of nylon/PPE/GO composites: (a) Nylon/PPE/GO; (b) nylon+PPE/GO; (c) nylon+GO/PPE.

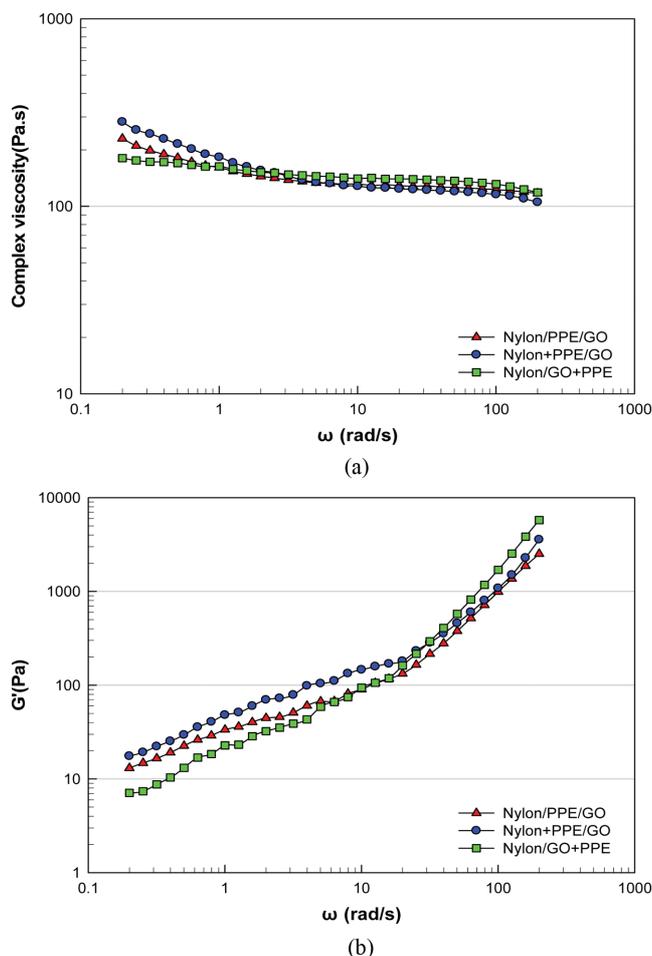


Figure 7. Effect of mixing protocol on the rheological properties of nylon/PPE/GO composites at 260 °C: (a) complex viscosity (η^*); (b) storage modulus (G').

크게 나타났으며, 10 rad/s 이하의 낮은 주파수 영역에서 저장탄성률도 가장 높게 측정되었다. 이러한 결과는 세 종류의 복합체에 모두 동일한 함량의 필러가 포함되어 있지만, 분산과 분배가 효율적으로 달성될 경우 필러의 유효 부피가 증가되어 나타난 효과로 해석된다. 판상의 GO가 박리될 경우 전단 흐름에 의한 배향이 증대됨에 따라 전단을 의존성이 증가될 수 있으며, 계면에 존재하는 GO에 의하여 연속상과 분산상의 응력전달능력이 향상되어 상대적으로 높은 저장 탄성률을 나타낼 수 있다.

복합체에서 nylon의 결정구조 변화를 조사하기 위하여 수행한 XRD 분석 결과를 Figure 8에 나타내었다. Nylon 6의 α 결정은 (200), (002+202)면이 $2\theta=20^\circ$ 와 24° 에서 각각 관찰되는 것으로 알려져 있다.^{15,16} 복합체에 존재하는 nylon 6의 결정 피크도 유사한 20° 에서 α 결정구조를 나타내었는데 혼련 조건의 변화에 따라 복합체의 X선 회절 피크의 위치는 변하지 않았으나 회절 강도는 현저한 차이를 나타내었다.

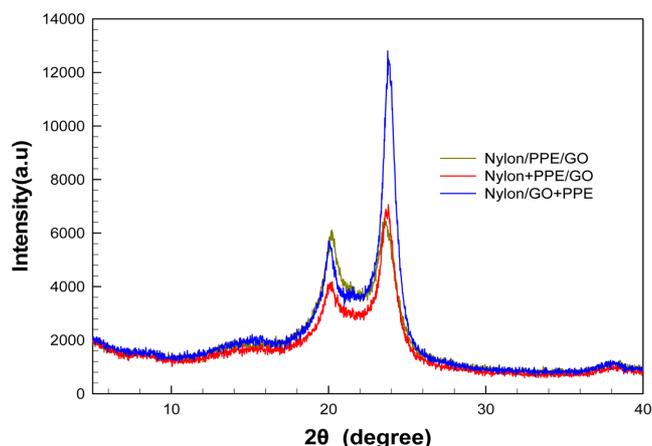


Figure 8. Effect of mixing protocol on the XRD patterns of nylon/PPE/GO composites.

Nylon+PPE/GO 복합체에서는 다른 두 복합체와 비교해 볼 때 (200)면의 회절 강도가 상대적으로 낮게 나타난 것으로 보아 GO의 분산과 분배의 상태에 따라 복합체의 결정구조가 매우 민감하게 변하는 것을 알 수 있다. 박리된 GO가 nylon과 계면에 존재할 경우에 달성되는 견고한 계면의 구조는 nylon의 결정화 거동을 제한할 수 있을 것으로 생각된다. 복합체의 결정 구조 변화와 결정화 거동에 대한 보다 상세한 연구가 필요하지만, 본 연구의 단계에서는 최종 제품의 성능에 영향을 미치는 복합체의 결정성도 혼련 조건과 이에 따른 미세 구조제어에 따라 결정됨을 강조하고자 한다.

결론

본 연구에서는 nylon/poly(phenylene ether)(PPE)/graphene oxide(GO) 복합체에서 일정한 함량(0.5 wt%)의 GO가 성분 고분자(PPE/nylon=10/90)와 혼련되는 순서에 따른 복합체의 상구조, 유변물성 그리고 결정성에 대하여 조사하였다. Nylon/PPE/GO의 복합체에서 구성성분간의 계면장력의 상호작용에 의한 나노필러의 젖음 상수에 의하면 GO가 주로 nylon 상에 위치하는 것으로 예측되었으며 이러한 상황은 PPE, nylon, GO가 동시에 혼련되거나 미리 혼련된 nylon/GO를 PPE와 혼련시킬 경우에서 확인되었다. 이와는 대조적으로, PPE/GO를 먼저 혼련시킨 후에 nylon과 다시 혼련시킬 경우에는 GO가 PPE와 nylon의 계면에도 존재하는 경향을 나타내었으며 GO의 분산상태는 박리 구조에 가까운 우수한 분산성을 나타내었다. 이러한 상 구조가 유지되는 복합체의 경우는 전자의 두 경우들과 비교했을 때, 분산상의 평균 입자 크기가 가장 작았으며 열처리 후의 전체적인 상 구조도 상대적으로 더 안정함을 보였다. 복합체의 저장모듈러스(G')는 GO가 연속상에 존재할 때는 크게 영향을 받지 않지만 nylon과 PPE 계면에 존재할 경우에 증가하는 것으로 확인되었으며, 전단을 의존

성 또한 증가하는 것으로 나타났다. XRD 분석에 의한 결정화 거동의 조사에서도 GO의 분산 상태에 따라서 nylon 상의 결정성이 매우 현저하게 변하는 것을 확인할 수 있었다. 고분자 블렌드에 특정한 나노 필러를 투입할 경우에 혼련 순서에 따라 복합체의 상구조와 물성이 민감하게 달라지므로 복합체의 생산이나 성형 가공에 있어서 목표한 미세구조 달성에 적합한 공정조건이 적용되어야 한다.

참 고 문 헌

1. D. R. Paul and C. B. Bucknall, *Polymer Blends: Formulation and Performance*, John Wiley & Sons, New York, 2000.
2. W. Baker, C. Scott, and G. H. Hu, *Reactive Polymer Blending*, Hanser, Munich, 2001.
3. A. Taguet, P. Cassagnau, and J.-M. Lopez-Cuesta, *Prog. Polym. Sci.*, **39**, 1526 (2014).
4. C. Pagnouille and R. Jerome, *Macromolecules*, **34**, 965 (2001).
5. H. Kim, J. G. Ryu, and J. W. Lee, *Korea-Australia Rheology J.*, **14**, 121 (2002).
6. J. Hong, Y. Kim, K. Ahn, S. Lee, and C. Kim, *Rheol. Acta*, **46**, 469 (2007).
7. J. Hong, H. Namkung, K. H. Ahn, S. J. Lee, and C. Kim, *Polymer*, **47**, 3967 (2006).
8. T. S. Grant and D. V. Howe, US patent 4,740,552 (1988).
9. J. R. Campbell, S. Y. Hobbs, T. J. Shea, and V. H. Watkins, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 1056 (1990).
10. Y. Cao, J. Zhang, J. Feng, and P. Wu, *ACS Nano*, **5**, 5920 (2011).
11. <http://www.matweb.com>.
12. F. Fenouillot, P. Cassagnau, and P. Majesté, *Polymer*, **50**, 1333 (2009).
13. S. Wu, *J. Polym. Sci., Part C: Polym. Symp.*, **34**, 19 (1971).
14. M. M. Gudarzi and F. Sharif, *Soft Matter*, **7**, 3432 (2011).
15. D. R. Holmes, C. W. Bunn, D. J. Smith, *J. Polym. Sci.*, **17**, 159 (1955).
16. H. Li, Y. Wu, H. Sato, L. Kong, C. Zhang, K. Huang, D. Tao, J. Chen, X. Liu, Y. Zhao, Y. Xu, J. Wu, and Y. Ozaki, *Macromolecules*, **42**, 1175 (2009).