

고분자 블렌드의 열역학 및 기계적 성질

진 왕 철

머 리 글

지난 십여년동안 고분자 블렌드 연구는 매우 활발하게 진행되어 관련된 symposium이 자주 열리고, 많은 논문과 저서가 발간되었다.¹⁻⁹ 또한 1986년도 NSF Polymer Program Fund 중 24%가 고분자 블렌드에 수여된 것을 볼때 아직도 많은 연구가 진행되고 있음을 알 수 있다.¹⁰ 본 총설에서는 십년이 넘게 인기를 구가하고 있는 고분자 블렌드에서 밝혀진 주요 사항은 무엇이며 현재의 관심은 무엇이었는가를 기술하려 한다.

고분자 블렌드의 제조 목적은 grade 다양화에 있다고 볼 수 있으며, 블렌드의 물성이 각 고분자들의 산술평균값보다 나쁘지 않은 상용성있는 블렌드를 만드는 것이다. 상품화되고 있는 블렌드를 보면 블렌드의 잇점을 쉽게 찾을 수 있는데, 충격강도, 가공성, 난연성, 윤활성, 내후성, 내약품성등의 물성 개선과 함께 원가 절감및 grade 다양화의 측면을 볼 수 있다.^{11,12}

고분자는 다른 유기물이나 금속에 비해 분자의 크기가 매우 크기 때문에 혼합 엔트로피가 혼합 에너지에 기여하는 부분이 무시될 만큼 적어, 두 분자 사이에 specific interaction이 없는한 일반적으로 상분리가 일어난다. 그리하여 상분리가 존재하지 않는 블렌드 pair를 찾는 노력이 있었으며, 상분리가 존재하는 조건의 pair에서는 mor-

phology 등을 조절함으로써 원하는 물성의 블렌드를 만드는 것으로 대별되었다.

고분자 블렌드의 상용성에 관한 연구는 고분자 열역학에 기초를 두는데 크게 두가지 이유가 있다. 첫째, 일반적인 방법으로 제조되는 블렌드의 열역학적 상태가 열역학적 평형상태와 약간 다를 수는 있으나 크게 다르지는 않다는 사실이고, 둘째, 제조된 블렌드의 사용온도가 올라감에 따라 고분자의 유동성이 좋아지면 블렌드는 열역학적 평형상태를 향하여 morphology등이 변할수 밖에 없다는 사실이다.

고분자 블렌드의 기계적 성질을 분자 규모에서 이해하려는 노력이 좀더 있어야만 하겠다. 과단면의 morphology는 전자 현미경등의 도움으로 관찰되고, 인장강도나 충격강도의 값이 비교 검토됨으로써 morphology-mechanical property 관계가 정립되고, 결국은 morphology 조절에 따르는 물성 예측을 할수 있어야겠다. 현재로는, 상의 계면과 상의 크기가 물성에 중요한 역할을 하는 것으로 인식되고 있으나, 분자 규모에서 고분자 블렌드의 기계적 성질을 밝혀주는 많은 연구가 있는 후에야 morphology-mechanical property 관계는 체계적으로 정립될 수 있을 것이다.

고분자 블렌드 열역학

고분자 블렌드 열역학의 출발점은 Flory-Huggins

Thermodynamics and Mechanical Behaviors in Polymer Blends

포항 공과대학 재료·금속공학과(Wang-Cheol Zin, Dept. of Materials Sci. & Eng., Pohang Institute of Science & Technology, P. O. Box 125, Pohang 790-600, Korea)

의 혼합 자유 에너지에서 출발한다.^{13,14} 처음 식 (1)의 엔트로피 항은 고분자-용매계를 설명하기 위한 목적으로 유도 되었으나 이후, 고분자-고분자 계에도 적용되었다. 여기에서 사용되는 interaction parameter χ_{12} 는 dimensionless인 상수값으로써 격자의 크기에 의존한다.

$$\Delta G_M / RT = [(1/N_1)\varphi_1 \ln \varphi_1 + (1/N_2)\varphi_2 \ln \varphi_2] + \chi_{12}\varphi_1\varphi_2 \quad (1)$$

여기에서 ΔG_M 은 격자 부피당의 혼합 자유 에너지 (free energy of mixing per lattice or segment volume)이고, N_1 과 N_2 는 고분자 1과 2의 segments 수(혹은 중합도)이며, φ_1 과 φ_2 는 혼합체에 있는 각 고분자의 부피 분율이다.

고분자-용매계에서는 용매하나의 크기를 격자 하나로 잡고 있으나, 고분자-고분자 계에서는 각 고분자의 단량체 크기가 달라 사용하기에 불편하기 때문에 고분자 혼합물에서는 식 (2)와 같이 χ_{12} 대신 polymer-polymer interaction energy density Λ_{12} 를 사용하며 Λ_{12} 의 단위는 에너지/단위부피로 표현된다.¹⁵

$$\Delta G_M = RT[(1/V_1)\varphi_1 \ln \varphi_1 + (1/V_2)\varphi_2 \ln \varphi_2] + \Lambda_{12}\varphi_1\varphi_2 \quad (2)$$

여기에서 ΔG_M 은 단위 부피당 혼합 자유 에너지이고, V_1 과 V_2 는 각 고분자의 몰 부피이다. 만약 V_{ref} 가 격자의 부피이면, ΔG_M 은 $\Delta G_M / V_{ref}$ 와 같으며 χ_{12} 와 Λ_{12} 의 관계는식(3)과 같다.

$$\chi_{12} = \Lambda_{12}V_{ref} / RT \quad (3)$$

고분자-용매 계

Flory-Huggins에서 출발된 고분자 용액의 상 분리 연구는 Tompa에 의하여 대부분 정리되었는데,¹⁶ 취급된 현상은 regular solution 이론으로

설명가능한 UCST(upper critical solution temperature)이었다. 1970년경 Patterson이 주축이 되어 제시한 LCST(lower critical solution temperature) 현상은 Prigogine-Flory의 equation of state theory의 탄생을 보게 되었다.^{17~19} Equation of state 이론은 순수한 성분의 PVT 성질을 알면 혼합물의 상태를 예견할 수 있다는 것으로써, 고분자와 용매의 equation of state 성질이 매우 다르기 때문에 LCST 현상이 생길수 있는 것으로 설명되었다.

단일 중합체-단일 중합체 계

상업적으로 대단히 성공한 PPO/PS 블렌드가 단상(single phase)임에 따라 많은 연구는 이러한 단상 블렌드가 되는 pair를 찾고, 이런 블렌드에서 존재하는 LCST 현상을 발견하고 이를 설명하는 것에 있었다. 이러한 단상의 블렌드 pair를 찾는 것은 다양한 물성의 제품을 쉽게 얻을 수 있는 방법이기 때문에 지금도 계속 노력이 경주되고 있으나 단일 중합체-단일 중합체 계에서는 PS/PVME pair 등 몇개밖에 없고, 공중합체 계에서는 보다 많은 pair가 찾아지고 있다. PS/PVME나 PS/PPO는 상온에서 $\Lambda_{12} < 0$ 으로써 specific interaction이 존재하는 것으로 여겨지며, FTIR 등을 이용하여 interaction을 가지는 기를 연구하고 있다.²⁰ 높은 온도에서 일어나는 LCST 현상을 McMaster 등은 고분자-용매계와 같이 자유 부피의 차이로 설명하고 있으나,²¹ 현재 받아들여지고 있는 설명은, 상온에서 존재하던 specific interaction 이 온도 상승에 따라 없어져 $\Lambda_{12} > 0$ 된다는 것이다.

Specific interaction이 존재하지 않는 단일 중합체 pair는 $\Lambda_{12} > 0$ 이고 UCST가 존재한다. 이러한 단일 중합체 pair의 상평형도는 Λ_{12} 의 값을 알면 작성될 수 있기 때문에 Λ_{12} 의 값을 구하고자 많은 노력이 진행되고 있다. 이중 가장 쉬운 방법으로는 Λ_{12} 를 용해성 파라미터(δ)와 관계지어 간

접적으로 구하는 방법인데, 이와같은 간접 측정 방법이 상분리 온도를 측정하거나 유리전이 온도의 이동정도로 부터 구하여진 보다 직접측정 방법과 충분히 비교 검토되지 못한 상태이다.

랜덤 공중합체가 포함된 블렌드

랜덤 공중합체가 포함된 블렌드는 단일 중합체만의 블렌드에 비하여 다양성을 지니게 되는데, 매우 중요한 것은, 단일 중합체만의 interaction parameter와 공중합체의 조성비만을 알면 공중합체가 포함된 블렌드의 Δ_{12} 가 계산된다는 점이다. 아래 몇 경우에 대한 관계식이 있다.^{15,23,24}

$(AB)_1 / (AB)_2$ mixture :

$$\Delta_{12} = \Delta_{AB}(f_{A1} - f_{A2})^2 \quad (4)$$

A / CD mixture :

$$\Delta_{12} = \Delta_{AC}f_{C2} + \Delta_{AD}f_{D2} - \Delta_{CD}f_{C2}f_{D2} \quad (5)$$

AB / CD mixture :

$$\begin{aligned} \Delta_{12} = & \Delta_{AC}f_{A1}f_{C2} + \Delta_{AD}f_{A1}f_{D2} + \Delta_{AC}f_{B1}f_{C2} \\ & + \Delta_{BD}f_{B1}f_{D2} - \Delta_{AB}f_{A1}f_{B1} - \Delta_{CD}f_{C2}f_{D2} \end{aligned} \quad (6)$$

식 (4)는 조성비가 다른 두 종류의 AB 공중합체의 Δ_{12} 를 구하는 식인데, 단일 중합체 A와 단일 중합체 B의 Δ_{AB} 값보다 훨씬 작은 Δ_{12} 를 얻을 수 있다. f_{A1} 과 f_{A2} 는 공중합체 1과 2에서 A 성분의 부피비이다. 본 관계식은 Δ 가 순수한 엔탈피 효과만일때 Scott에 의해 처음 유도 되었는데,²⁵ 이후 좀더 일반적인 경우에도 유효 식이 성립될 수 있는 논리가 전개되었으며, 또한 실험적으로도 식 (4)가 적용 가능한 것으로 보여졌다.²² 식 (5)와 식 (6)은 3개, 4개의 다른 단량체들이 상호작용을 하는 경우인데, 이식의 유도과정은 식 (4)와 같으며, 이 식에서 보이는 중요한 점은 Δ_{12} 가 음의 값을 가질수도 있다는 것이다. 매우 큰 interaction parameter 값을 가지는 pair로 구성된 공중합체

는 특히 큰 음의 효과를 나타낸다.

랜덤 공중합체와 두개의 단일 중합체로 이루어진 삼성분계는 몇 group에 의하여 주로 이론적으로 취급되었다.^{26~28}

블록 공중합체가 포함된 블렌드

블록 공중합체는 일반적으로 상온에서 micro-domain 을 형성하고 있는데 di 및 triblock 공중합체(예 : kraton)와 multiblock 공중합체(예 : segmented urethane)로 구분될수 있다. 이중 di 및 triblock은 multiblock에 비하여 깨끗한 실험 결과를 얻기가 용이하고 열역학적으로 취급이 간편하여 많은 연구가 진행되었다.²⁹

다량의 AB 블록 공중합체에 소량의 A나 B의 단일 중합체가 첨가된 블렌드는 블록 공중합체의 microdomain에 단일 중합체가 일정량 용해되는데, 단일 중합체의 분자량이 증가하면 용해도는 감소한다. 다량의 단일 중합체 A 혹은 B에 소량의 AB블록 공중합체가 첨가된 블렌드는 micelle 을 형성하는데 이에 관한 이론 및 실험도 많은 진전이 있다.^{30~33}

단일 중합체 A와 단일 중합체 B에 소량의 AB block 공중합체가 상용화제로 작용하느냐하는 연구가 최근에 많이 진행되고 있다.^{34,35} 첫째, 블록 공중합체의 첨가가 단일 중합체 블렌드의 섞임성에 얼마나 어떠한 영향을 줄것이나 하는것과 둘째, 첨가된 블록 공중합체가 상분리된 블렌드의 계면에 존재할 확률이 얼마나 되느냐 하는 점이다. 블록 공중합체가 계면에만 존재한다고 가정하면 첨가량에 따라 morphology가 조절될 수 있으며, 또한 블렌드의 기계적 성질도 조절될 수 있기 때문이다.

이론적 취급이 보다 어려운 블렌드계

지금까지 논의된 블렌드계는 비교적 단순하며 실험의 재현성도 좋을뿐만 아니라 이론적으로도

보다 분명히 밝혀진 게이다. 이론적으로 설명되기에 복잡한 계층에서 상업적으로 관심있는 계를 소개한다.

하나 혹은 두가지의 결정성 고분자가 개입된 블렌드에서는 결정화가 이루어질때 상분리가 같이 연관되어 있기 때문에 취급이 복잡하여 진다. Graft 공중합체가 개입된 블렌드의 경우 graft 공중합체 만의 열역학도 밝혀지지 않은 상태여서 정량적 설명이 어렵다. Zytel, RPS/PO, IPN과 같이³⁶⁻³⁹ 반응성 기를 이용하여 제조된 블렌드는 반응 정도를 측정하고 조절하기가 어렵기 때문에 상업적으로 성공할 가능성에 비하여 이론적으로 잘 규명될 가능성이 낮다.

기계적 성질

블렌드는 단일 중합체와 다른 기계적, 열적, 화학적, 전기적성질등을 나타내는데, 이중 기계적 성질의 변화에 따르는 연구가 많이 발표되었다. 분리된 상의 morphology와 기계적 성질을 관계 시키며, 또한 기계적 물성의 취약지구로 알려진 분리된 상의 계면이 상용화제로 보강될수 있는가 하는 접착 연구와 함께, crazing이나 yielding과 같은 에너지 흡수 기구에 관한 연구가 수행되고 있다.

Nylon과 반응기를 가진 고무의 블렌드 연구로부터 얻어진 결과는 고무의 농도와 고무입자 크기에 따라 notch 충격강도에 있어서 매우 뚜렷한 brittle-tough 전이가 존재한다는 사실이다.^{36,37} 또한 파괴 기구에 있어서는 crazing과 yielding이 동시에 존재하며 각각의 기여도가 측정되었다.⁴⁰ 블렌드의 기계적 성질을 규명하고자 하는 노력이 “ 계속되고는 있으나 아직까지 분자규모에 있어서 이해될 수 있는 미시적 이론이 없기 때문에 morphology-mechanical property 관계등을 올바르게 이해하기 어렵다. 물론, 단일 중합체만의 기계적 성질도 분자 단위에서의 연구는 미진한 상태이기 때문에 본 문제의 해결이 어려울 것이나,

앞으로 많은 연구가 있어야만 하겠다.

참 고 문 헌

1. D. R. Paul and S. Newman, "Polymer Blends", Vol. 1 and 2, Academic Press, NY, 1978.
2. J. A. Manson and L. H. Sperling, "Polymer Blends and Composites", Plenum Press, NY, 1976.
3. D. Klemperner and K. C. Frisch, "Polymer Alloys I", Plenum Press, NY, 1977.
4. D. Klemperner and K. C. Frisch, "Polymer Alloys II", Plenum Press, NY, 1980.
5. D. Klemperner and K. C. Frisch, "Polymer Alloys III", Plenum Press, NY, 1983.
6. C. D. Han, *Adv. Chem. Ser.*, **206**, ACS, 1984.
7. O. Olabisi, L. M. Robeson and M. T. Shaw, "Polymer-Polymer Miscibility", Academic Press, NY, 1979.
8. S. L. Cooper and G. M. Estes, *Adv. Chem. Ser.*, 176(1979).
9. N. A. J. Platzer, *Adv. Chem. Ser.*, 142(1975).
10. N. M. Bikales, *Polym. J.*, **19**, 11(1987).
11. L. A. Utracki, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **22**, 27(1984).
12. Modern Plastics Encyclopedia (1987).
13. P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell Univ. Press, Ithaca and London, (1953).
14. P. G. deGennes, "Scaling Concepts in Polymer Physics", Cornell Univ. Press, Ithaca, NY, 1979.
15. R. J. Roe, *Advances in Polymer Science* 82, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1987.
16. H. Tompa, "Polymer Solutions", Butterworths, (1956).
17. D. Patterson, *Macromol.*, **2**, 672(1969).
18. I. Prigogine, "The Molecular Theory of Sol-

- utions", North Holland Publishing Co., Amsterdam, (1957).
19. P. J. Flory, *Disc. Faraday Soc.*, **49**, 7(1970).
 20. D. Garcia, *J. of Polym. Sci., Phys. Ed.*, **22**, 107(1984).
 21. L. P. McMaster, *Macromol.*, **6**, 760(1973).
 22. R. J. Roe and W. C. Zin, *Macromol.*, **13**, 1221(1980).
 23. D. R. Paul and J. W. Barlow, *Polymer*, **25**, 487(1984).
 24. G. ten Brinke, F. E. Karasz, and W. J. Macknight, *Macromol.*, **16**, 1827(1983).
 25. R. L. Scott, *J. of Polymer Sci.*, **9**, 423(1952).
 26. L. Leibler, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **2**, 393(1981).
 27. R. Koningsveld and L. A. Kleintjens, *Macromol.*, **18**, 243(1985).
 28. D. Rigby, J. L. Lin, and R. J. Roe, *Macromol.*, **18**, 2269(1985).
 29. L. Leibler, *Macromol.*, **13**, 1602(1980).
 30. K. M. Hong and J. Noolandi, *Macromol.*, **16**, 1083(1983).
 31. R. J. Roe and W. C. Zin, *Macromol.*, **17**, 189(1984).
 32. D. Rigby and R. J. Roe, *Macromol.*, **19**, 721(1986).
 33. L. Leibler and P. Pincus, *Macromol.*, **17**, 2922(1984).
 34. M. C. Schwarz, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *J. of Appl. Polym. Sci.*, **35**, 2053(1988).
 35. J. Noolandi and K. M. Hong, *Macromol.*, **17**, 1531(1984).
 36. S. Wu, *Polymer*, **26**, 1855(1985).
 37. R. J. M. Borggreve, R. J. Gaymans, J. Schuijjer, and J. F. Ingen Housz, *Polymer*, **28**, 1489(1987).
 38. W. E. Baker and M. Saleem, *Polymer*, **28**, 2057(1987).
 39. M. Akay, S. N. Rollins, and E. Riordan, *Polymer*, **29**, 37(1988).
 40. S. Wu, *J. of Polym. Sci., Phys. Ed.*, **21**, 699(1983).
 41. M. E. Fowler, H. Keskkula, and D. R. Paul, *Polymer*, **28**, 1703(1987).
 42. H. R. Brown, P. J. Mills, and E. J. Kramer, *J. of Polym. Sci., Phys. Ed.*, **23**, 1857(1985).