

고분자 복합체에 있어서의 혼합법칙

이 장 우

서 론

최근 첨단신소재 개발계획의 일환으로 단일 고분자(homopolymer)의 물성이나 가공성을 개선시킬 목적으로 두 종류 이상의 물질을 물리적 또는 화학적 방법으로 혼합하여 만든 polyblends, block and graft copolymers, IPN(interpenetrating polymer network)과 같은 고분자 복합재료(polymer composite)에 대한 관심은 그 광범위한 응용성 때문에 국내외적으로 지대하다고 하겠다.¹⁻³

특히, 각 성분의 원하는 비율대로 분자설계하여 얻어지는 복합체의 물성에 대하여 이들 성분의 값들과 한 두개의 조정정수(adjustable parameter)만 알면, 직접 측정하지 않아도 어느정도 예측이 가능한 소위 혼합법칙(mixture rules)에 대한 검토는 학문적으로 뿐 아니라 산업적으로도 매우 중요하다고 하겠다.

본 총설에서는 균일(homogeneous) 및 불균일(heterogeneous) 이성분계(binary system)에 대한 기존 대표적 혼합법칙에 대한 검토, 다성분계에 대한 확장 및 최근의 몇가지 실제적 응용의 소개 등에 관해 간단히 서술하기로 한다.

이성분계에 대한 대표적 혼합법칙에 대한 검토

고분자 복합체에 대한 혼합법칙의 검토를 체계적으로 행하기 위해 복합체를 상용성(compatibility), 분산상(dispersed or inclusion phase)과 연속상(continuous or matrix phase)의 상대적 비율에 따라 (i) 균일계(one-phase binary mixtures), (ii) 한개의 연속상을 가진 불균일계(two-phase mixtures with one continuous phase), (iii) 두개의 연속상을 가진 불균일계(two-phase mixtures with two continuous phase)의 세종류로 분류하여 기술하였다.⁴

한개의 균일상

고분자 복합체에 대한 밀도, 굴절율, 유전정수, 열용량, 탄성정수(transient or dynamics) 점도, 표면장력 등과 같은 대부분의 물성은 용액론의 "one-fluid random mixing approximation" (뒤틀림 참조)에 기초를 둔 아래와 같은 경험식(Simplex식이라고도 함)⁵으로 나타내 진다.

$$P_c = P_1 \phi_1 + P_2 \phi_2 + \beta \phi_1 \phi_2 \quad (1)$$

여기서, P_c 및 P_i ($i=1$ or 2)는 복합체 및 i 성분의 물성, ϕ_i 는 i 성분의 부피(또는 중량) 분율, β 는 성

Mixture Rules in Polymer Composite

부산대학교 고분자공학과(Jang-oo Lee, Department of Polymer Science and Engineering, Pusan National University, Pusan 609-390, Korea)

분간 상호작용, 분산상의 크기나 모양, 분상상태 등과 같은 계의 성질을 반영하는 복잡한 파라미터로서 특히, $\beta=0$ 인 경우는 이상적인 혼합(random mixing)에 해당하는 단순 가성법칙(simple additivity rule)이라 한다.

$$P_c = P_1\phi_1 + P_2\phi_2 \quad (2)$$

또, 식(2)로부터 "positive deviation" ($\beta > 0$)를 나타낼때 특히 강도증가와 같은 물성향상을 가져 올 경우를 "synergistic effect"라 하고, 반대인 경우를 "anti-synergistic effect"라 한다. 그런데 대부분 불균일계에 해당하는 고분자 복합체의 경우는 각 성분의 물성차이가 커서 $\beta < 0$ 의 값을 갖게 된다. 한편, 식(2)와 같이 파라미터가 필요없는 유용한 경험식으로는, 비교적 상용성이 나쁜 복합체의 Tg나 탄성정수 등을 예측하는데 종종 사용되는 단순 역가성법칙(inverse simple additive rule) 식(3)이나, 상전이(phase inversion) 지역에 있는 불상용계의 물성예측 등에 이용되는 대수단순가성법칙(logarithmic simple additive rule) 식(4) 등이 있다.

$$P_c^{-1} = P_1^{-1}\phi_1 + P_2^{-1}\phi_2 \quad (3)$$

$$\log P_c = \phi_1 \log P_1 + \phi_2 \log P_2 \quad (4)$$

식(2)~(4)를 다음과 같이 한 식으로 나타낼 수 있다.

$$P_c^n = P_1^n \phi_1 + P_2^n \phi_2 \quad (5)$$

여기서, $n=1, -1$ 및 0 의 경우는 각각 식 (2), (3), (4)에 해당됨을 알 수 있다.⁴

Fig. 1에 각 식에 상응하는 복합체에 물성의 조성의존성을 나타내었다. 특히, filled polymers와 같은 불균일계, 복합체의 기계적 물성의 예측에 있

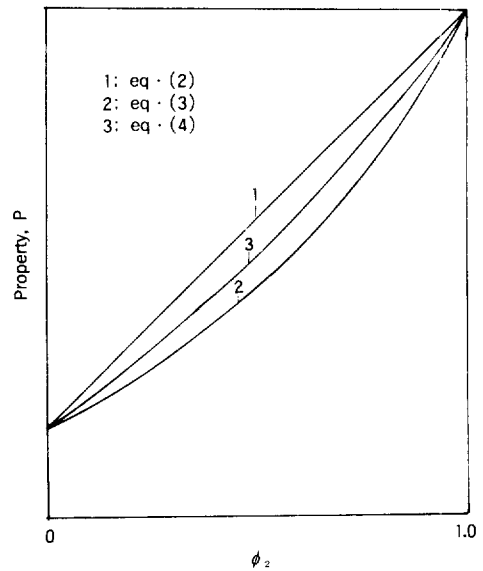


Fig. 1. Composition dependence of composite properties calculated by simple mixture rules.[eq. (2)-(4)]

어서 식 (2)는 상한(upper limit)을 나타내는 병렬(parallel)모델, 식 (3)은, 하한(lower limit)을 나타내는 직렬(series)모델이라 한다.

한개의 연속상을 가진 불균일계

Filled polymers, polyblends, block copolymers와 같은 대부분의 고분자 복합체는 이 경우에 속한다. 이 계에 적절한 혼합법칙으로서는 식 (1)과 같은 Simplex 식이 사용될 수 있겠으나, 특히 점탄성(viscoelasticity) 거동의 예측을 위하여 제안된 기계적 모델로서는 Takayanagi 등의 "mechanical coupling model"⁶ Kerner 등의 "self-consistent model"⁷ 등이 있으나, two-parameter 모델인 Halpin-Tsai 등의 "modified Kerner eq." 식(6)⁸ 현재 널리 사용되고 있다.

$$P_c / P_1 = \frac{1 + AB\phi_2}{1 - B\phi_2} \quad (6)$$

여기서, P는 탄성정수와 같은 기계적 성질을 나타내고, A는 분산(혹은 filler) 상(성분 2)의 기하(크기, 모양, 분산상태 등)나 연속상(성분 1)의 성질

(Poisson's ratio 등)에 의존하는 파라미터로서 비압축성 고무에 구상(spherical) 입자분산의 경우는 $A=1.5$ 를 갖고, 입자모양이 구대칭에서 크게 벗어날수록, A 가 작은값을 갖게 된다. 정수 B 는 다음과 같이 두 성분의 물성비에 의존하고 그 비(P_2/P_1)가 아주 클 경우에는 1로서 간주할 수 있다.

$$B = \frac{P_2/P_1 - 1}{P_2/P_1 + A} \quad (7)$$

또, ψ 는 분산상의 최대 "Packing"분율 (ϕ_m)에 의존하는 항으로서, 다음과 같다.

$$\psi = 1 + \left[\frac{1 - \phi_m}{\phi_m^2} \right] \phi_2 \quad (8)$$

$\psi\phi_2$ 는 성분 2의 packing 상태를 반영하는 유효 또는 상대부피로서, rubbery polymer에 hard filler가 분산되어 있을 경우, ϕ_m 은 0.60~0.65, glassy polymer에 rubbery particle이 분산되어 있을 경우는 0.80~0.83의 값을 가진다. 불상용계의 경우 일반적으로, 양이 많거나 유통성이 큰 상을 연속상, 작은쪽을 분산상이라 하는데 식 (6)의 사용에 있어서 성분 1을 연속상으로 생각함이 편리하다. 또, 식 (6)에서 $A \rightarrow \infty$ 이면 기계적 모델의 상한에 해당하는 병렬식 식 (2), $A \rightarrow 0$ 이면 하한에 해당하는 직렬식 식 (3)이 됨을 알 수 있고, 일반적으로 연속상이 더욱 "hard"한 경우엔 병렬모델이, 연속상이 "soft"한 경우엔 직렬모델이 적합함이 알려져 있다.

Fig. 2에 $\psi=1$ (즉 $\phi_m=1$)로 두고 정수 A 의 몇 종류의 다른값에 대해 식 (6)을 사용하여 복합체의 성분에 대한 상대적 물성의 조성의존성을 나타내었다.

두개의 연속상을 가진 불균일계

Open-celled foams, block copolymers, polyblends, IPN 등과 같은 불상용성계의 경우, 가령 soft한 성분1(연속상)에 대한 hard한 성분2(분산상)의 비율을 점차 증가시켜 갈때 어느지역에 도달하면

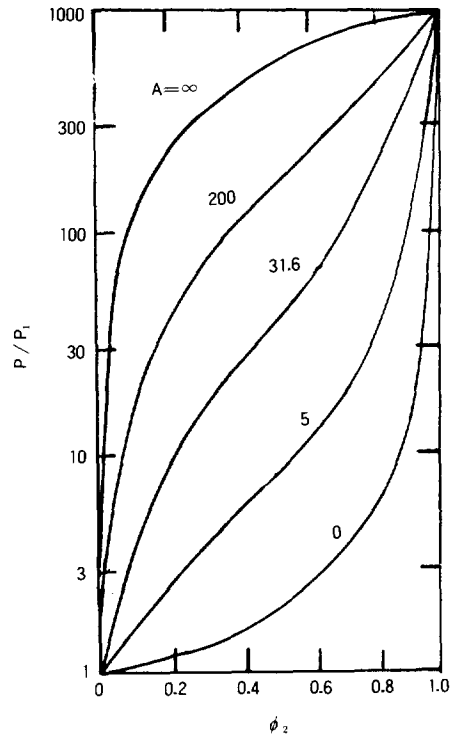


Fig. 2. Semilog plot of eq. (6) (with $\phi=1.0$) for various values of A for an immiscible polyblend.

두 성분의 입자의 크기가 동시에 작아져 두 상이 부분적인 연속상을 형성하여 복합체의 modulus (M_c)의 조성변화가 급격히 증가하게 되는데 이 지역을 상전이지역이라 하고 이 지역 후에는 hard한 성분이 연속상, soft한 성분이 분산상이 되는 "inverted system"을 나타낸다. 이 상전이 지역은 Fig. 3에서 보듯이 $(1 - \phi'_m)$ 와 ϕ_m 의 사이에 있다. (ϕ_m 및 ϕ'_m 는 각각 regular의 사이에 있다) ϕ_m 및 ϕ'_m 는 각각 regular 및 inverted 계에서 양이 적은 분산상의 최대 packing 분율을 나타내고, 보통 ϕ_m 은 0.60~0.65, ϕ'_m 는 0.80~0.83의 값을 가진다. 이 상전이 지역 이내에 있는 복합체의 modulus를 예측하기 위한 경험식으로는 아래와 같은 대수 가성법칙이 있다.⁹

$$\log M_c = \phi_u \log M_u + \phi_L \log M_L \quad (9)$$

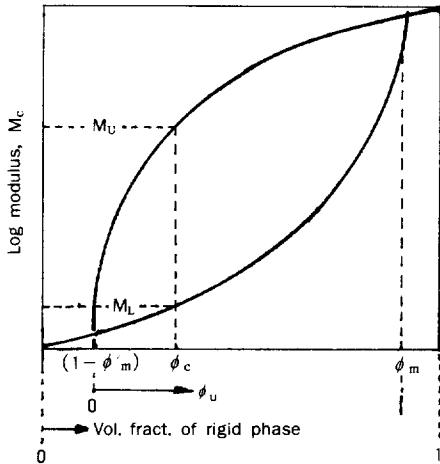


Fig. 3. Modulus and composition variables important in the region of phase inversion. ϕ_c is an arbitrary volume fraction of the more rigid component⁷.

여기서, M_U 및 M_L 은 Fig. 3에서 보는바와 같이 각각 주어진 조성 ϕ_c 에서 복합체의 modulus에 대한 상한(inverted system) 및 하한(regular system)에 해당하는 값이고, ϕ_u 및 $\phi_L (= 1 - \phi_u)$ 는 아래와 같이 주어진다.

$$\phi_u = \frac{\phi_c - (1 - \phi'_m)}{\phi_m - (1 - \phi'_m)}, \quad \phi_L = \frac{\phi_m - \phi_c}{\phi_m - (1 - \phi'_m)} \quad (10)$$

보통 상전이 현상은 이상적인 경우 $\phi_c = 0.5$ 근방에 위치하고 있으나,¹⁰ 혼합의 강도(intensity of mixing)나 용매처리효과등에 의해 값이 달라질 수 있다.

다성분계에서의 확장

전 절에서 언급된 이성분계에 대한 식 (1)과 같은 혼합법칙은 n개의 성분으로 된 다성분(multicomponent)계에 확장될 수 있다. 기체나 용액과 같은 다성분계 혼합물의 second virial계수나 enthalpy 등의 물성(M_c)을 예측하는데 사용되는 "one-fluid random mixing" 가정에 의하면 다음과 같이 나타

낼 수 있다.

$$M_c = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n M_{ij} \phi_i \phi_j \quad (11)$$

식 (11)에서, 성분 i 와 j 는 접촉에 의해 생긴 계면의 물성인 M_{ij} 를 각 성분의 산술평균과의 차이항(k_{ij})을 포함하도록 변형하면 다음과 같다.

$$M_c = \sum_{i=1}^n M_i \phi_i + \sum_{i < j}^n k_{ij} \phi_i \phi_j \quad (12)$$

$$k_{ij} = 2 \left(M_{ij} - \frac{M_i + M_j}{2} \right) \quad (13)$$

윗 식에서 $M_i \equiv M_{ij}$ 이고, 만약 모든 k_{ij} 의 값이 0이면 단순가성법칙 식(2)가 된다. 마찬가지로 방법으로 이성분계에 대한 역가성법칙을 다음과 같이 n성분계로 확장할 수 있다.

$$M_c = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n M_{ij} \phi_i \phi_j = \sum_{i=1}^n M_i^{-1} \phi_i + \sum_{i < j}^n k_{ij}' \phi_i \phi_j \quad (14)$$

$$k_{ij}' = 2 \left(M_{ij}^{-1} - \frac{M_i^{-1} + M_j^{-1}}{2} \right) \quad (15)$$

식 (14)에서 모든 k_{ij}' 값이 0이면 단순 역가성법칙 식(3)이 된다.

그런데 위의 식 (12) 및 (14)는 성분 i 및 j 간 계면접촉수 X_{ij} 가 넣어준 양, 즉 $\phi_i \phi_j$ 에 비례한다는 random mixing의 가정에 기초를 둔 식이나, 실제로 각 성분의 물성, 특히 역장(force field)의 차가 클 경우에는 성립되지 않는다. 이와같은 "non-random mixing"에 관한 Guggenheim의 "quasi-chemical equilibrium" 이론에 의하면, (1-1)+(2-2) = 2(1-2) 표현, 즉 1-1접촉과 2-2접촉이 끊어져 두개의 1-2접촉(혼합)이 형성시 평형공존하는 각 접촉의 수 X_u 는 아래와 같이 화학 평형식으로 나타낼 수 있다.

$$K = \frac{(\frac{1}{2} X_u)^2}{X_{11} X_{22}} = \exp \left(- \frac{2 \Delta w}{kT} \right) \quad (16)$$

$$\Delta w = w_{12} - \frac{1}{2} (w_{11} + w_{22}) \quad (17)$$

여기서, K 는 평형정수, k 는 Boltzmann 상수, T 는 절대온도이고, Δw 는 1개의 1-2접촉 형성시 수반되는 에너지 변화를 나타내는 양으로 각 성분의 역장(w_{ii}) 차이를 반영한다고 볼 수 있다. 위 식에서, Δw 가 0에 가까우면 K 가 커서 1-2계면 접촉의 수 X_{12} 가 많아져 random mixing 성질을 띄게 되고, 만약 Δw 가 커지면 K 및 X_{12} 가 작아져 계면접촉수가 감소되는 non-random mixing 성질을 띄게 된다. 이와같이 계면의 상호작용(즉 random mixing의 정도)을 고려한 이성분계에 대한 일반화된 가성 식(18) 및 역가성 식(20) 혼합법칙을 나타내면 다음과 같다.¹¹

$$M_c = M_1 \phi_1 + M_2 \phi_2 + k_1 \phi_1 \phi_2 \quad (18)$$

$$k_1 = 2(M_{12} - \frac{M_1 + M_2}{2}) \times P \quad (19)$$

$$M_c^{-1} = M_1^{-1} \phi_1 + M_2^{-1} \phi_2 + k_2 \phi_1 \phi_2 \quad (20)$$

$$k_2 = 2(M_{12}^{-1} - \frac{M_1^{-1} + M_2^{-1}}{2}) \times P \quad (21)$$

$$P = K / (2 + K) \quad (22)$$

위의 식에서 non-random mixing 정도를 나타내는 파라미터 P 는, $K \rightarrow \infty$ 일 때는 1(perfect random mixing)이고, $K \rightarrow 0$ 일 경우는 0(perfect non-random mixing)의 값을 갖게 되고, $k_1, k_2 \leq 0$ 의 관계가 성립됨을 알 수 있다. 특히, 파라미터 P , 즉 1-2계면 접촉수는 주어진 계의 경우 강력한 mixing 조건이나 상용화제(compatibilizer)의 사용으로 증가시킬 수 있다. Fig. 4 (a) 및 (b)에 위의 계면의 상호작용을 고려한 일반화된 병렬모델 식(18) 및 직렬모델 식(20)을 사용하여 이성분복합체의 기계적 성질(M_c)의 조성 의존성을 도시하였다. 병렬모

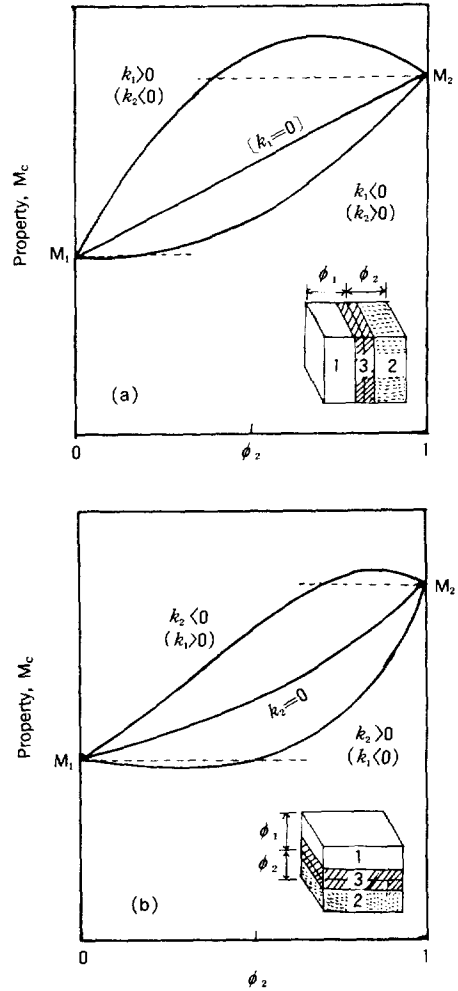


Fig. 4. Composition dependence¹¹ of composite property calculated by (a) generalized parallel model eq. (18) and (b) series model eq. (20) using $A_2=2A_1$ and $K=10$.

델에서 $k_1>0$ (즉, $M_{12} > \frac{M_1 + M_2}{2}$)이면, $k_1=0$ 인 random mixing의 경우보다 더욱 상호작용이 커서 M_c 가 증대되고, $k_1<0$ 이면 그 반대이다. 또 직렬모델에서 $k_2<0$ 이면 $k_2=0$ 인 random-mixing 경우보다 증대된 상호작용으로 인하여 M_c 의 증대를 가져오고, $k_2>0$ 이면 그 반대이다. 언급한 바와 같이, 일반적으로 불상용성계의 경우에 복합체의 물성 M_c 는 단순가성법칙($k_1=0$)(상한)과 단순역가성법

칙($k_2=0$)(하한) 사이에 위치하고 있다. 그러나 위의 일반화된 모델 식(18) 및 (20)이나 전 절의 modified kerner식 식(6) 등과 같은 혼합법칙은 탄성계수와 같은 복합체의 기계적 성질의 조성의 존성은 비교적 잘 나타낼 수 있으나, 복합체의 용융점도(윗절 참조)와 같이 최대, 최소를 동시에 갖는 "sigmoidal"형의 조성의존성을 나타내기 어려움을 지적해 두고자 한다.

몇가지 실제적 응용 예

지금까지 균일계 및 불균일계 고분자 복합체에 유효한 혼합법칙을 단순모델 경험모델 및 계면상 호작용효과를 고려한 일반화 모델 등으로 나누어 설명하였다. 본 절에서는 여러 물성중 대표적인 몇 가지 성질, 즉 기계적(점탄성)성질, 용융점도, Tg 그리고 열적 및 전기적 성질을 예로들어 설명하고자 한다.

기계적 성질

전술한 바와 같이 탄성계수와 같은 복합체의 기계적성질은 modified kerner식으로 대표되는 two-parameter 경험식 등으로 비교적 잘 설명될 수 있다. 이중 최근에 보고된 topic 중 block copolymer 막의 동적 점탄성거동 및 섬유강화고무(FRR)의 탄성계수에 관하여 소개하겠다. Nakajima 등¹²은 solvent-cast법으로 만든 GBG-4 block copolymer 막의 동적점탄성거동의 조성의존성을 다음과 같은 병렬 및 직렬이 혼용된 Takayanagi의 기계적 모델을 사용하여 분석하였다.

$$\frac{1}{E^*} = \frac{\Psi}{\lambda E_B^* + (1-\lambda)E_A^*} + (1-\Psi)E_A^* \quad (23)$$

여기서, E^* 는 해당물질의 "complex dynamic modulus" 이고, λ 및 ψ 는 조성 및 분상상의 모양 등에 의존하는 혼합상태를 반영하는 양으로 곱인 $\lambda\Psi$ 는 inclusion phase(가령 B성분)의 부피분율과 같고, 비 λ/ψ 를 기계적 모델의 직렬대 병렬성격의

상대적 크기를 나타내고(즉, λ/ψ 가 $\phi_B(<1)$ 이면 병렬, λ/ψ 가 $\phi_B^{-1>(>1)$ 이면 직렬모델에 해당), 전 절의 modified kerner식의 정수 A와 다음과 같은 관계에 있다.

$$\lambda = \phi_B / \psi = (1+A\phi_2) / (1+A) \quad (24)$$

만약 분산입자가 구상모양을 하고 있을때 $A=1.5$, 구상에서 벗어날수록 A가 작아져 직렬성격을 갖게 된다. 또 윗식과 아래와 같은 관계로부터 복합체의 동적저장계수(E'), 손실계수(E'') 및 $\tan\delta$ 손실을($\tan\delta$)이 계산될 수 있다.

$$E' = |E^*| \cos\alpha, E'' = |E^*| \sin\alpha, \tan\delta = E'' / E' \quad (25)$$

여기서, $E^* = E' + iE''$ 의 크기, $E^* = (E'^2 + E''^2)^{1/2}$ 이다. Fig. 5에 PBd homopolymer의 분율 $\phi_B =$

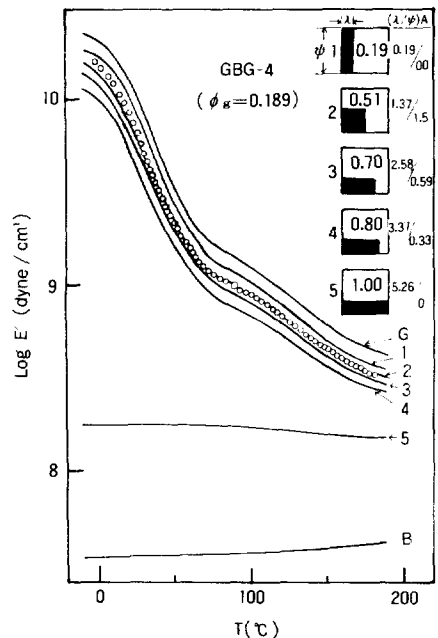


Fig. 5. Temperature dependence of $\log E'$ for GBG-4 block copolymer membrane¹². G:PBLG; B:PBd. Curves G, B, and 9):experimental; curves(1)-(5):calculated.

0.189의 경우 GBG-4 block copolymer막의 logE의 온도 분산성에 대한 실험(0표) 및 계산(식(23)과 (25)이용) 결과를 도시하였다. 곡선 1은, A가 ∞ 에 해당하는 병렬모델의 경우이고, 곡선 2는 A=1.5인 구상입자의 분산경우이고 곡선5는 A=0인 직렬모델의 경우에 해당된다. 저온 영역을 제외하고서는 곡선2가 실험과 잘 일치하고 있으므로 이 조성의 복합막 중에는 연속상(G성분)에 B성분이 구상으로 분산되고 있음을 시사하고 있다.

다음엔 최근 관심을 모으고 있는 탄성을 가진 고무에 강성을 가진 섬유를 배합하여 배향시켜 만든 FRR 중 장섬유강화의 경우엔 복합체의 modulus가 병렬모델로 나타낼 수 있으나, 단섬유의 경우엔 "end effect"때문에 충분한 응력전달면적을 갖지 못하므로 같은 조성에서 장섬유에 강화효과가 작다. 즉, 복합체의 섬유배향방향(longitudinal) modulus E_L 은 다음과 같다.¹³

$$E_L = n_L n_0 E_f \phi_f + E_m \phi_m \quad (26)$$

$$n_L = \frac{(E_f/E_m) - 1}{(E_f/E_m) + 2(L/D)} \quad (27)$$

윗 식에서 첨자 f 및 m은 각각 섬유 및 matrix(고무)상을 나타내고, L 및 D는 섬유길이 및 직경이다. 또 배향계수 n_0 는 1축 배향의 경우 1, random 2차원 배향경우 1/3, random 3차원 배향경우 1/6 값을 갖는다. 식 (26)과 (27)을 검토해 보면, $E_f/E_m \gg 1$ 이고, 완전배향의 길이가 긴($L/D \gg 1$) 섬유강화의 경우 n_0 및 n_L 이 1에 접근하여 단순가성법칙에 따름을 알 수 있다. 그러나 식(26)은 표면처리 등으로 인하여 섬유와 고무의 계면접착력이 좋을 경우(즉 random mixing성 증가)에 해당되고, 그렇지 않을 경우는 더 낮은 값을 갖게 될 것이다.

용융점도

Polyblends나 block copolymer와 같은 불상용성계의 고분자 복합체의 용융점도의 조성의존성에는

아래와 같은 단순역가성법칙 식(28)이나, 지수가성법칙 식(29)가 종종 사용되고 있다.

$$1/\eta_c = w_1/\eta_1 + w_2/\eta_2 \quad (28)$$

$$\log \eta_c = w_1 \log \eta_1 + w_2 \log \eta_2 \quad (29)$$

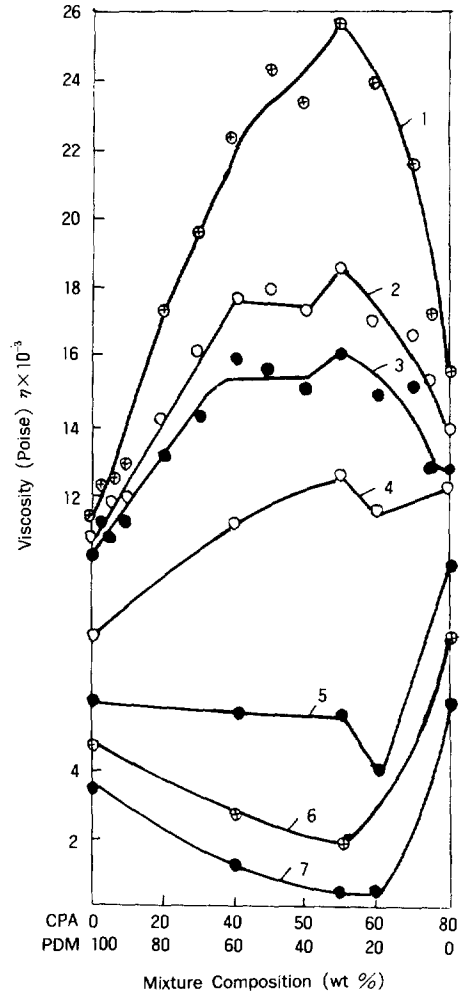


Fig. 6. Composition dependence of the viscosity of blends of CPA(copolyamide) and POM (polyoxymethylene) as a function of shear stress¹⁴: (Curve 1) 1.27; (Curves 2) 3.93; (Curve 3) 5.44; (Curve 4) 6.30; (Curve 5) 12.59; (Curve 6) 19.25; (Curve 7) 31.62(10^{-5} dyn/cm²).

여기서, w_i 및 w_i 는 성분 i 의 용융점도 및 중량분율이다. 그러나 pseudoplastic 거동(전단속도 증가에 따른 용융점도 감소현상)을 나타내는 POLYBLEND의 용융점도의 조성의존성을 나타낸 Fig. 6에서 보는 바와 같이 비교적 높은 전단응력에서는 위의 단순모델과 일치하는 경향을 보이나, 낮은 전단응력에서는 최소 및 최대값을 가지는 sigmoidal 형상을 나타내는데, 이것은 조성에 따른 용융 morphology의 변화에 기인한 것이라고 생각된다.¹⁴

또, Fig. 6과 같은 전단응력(또는 전단속도)에 따른 곡선모양(즉, 혼합법칙)의 변화는 전단응력에 따른 용융상태에서 연속 및 분산상의 계면성질, 분산입자의 크기나 모양등의 변화를 암시하는 것으로서, 특히 전단응력이 클 경우에는 분산입자의 크기가 작아져 1-2접촉수(또는 평형정수K) 증가로 인한 분산상태, 또는 계면상용성 증대효과로 위의 식(28)과 같은 단순모델로 접근해 감을 알 수 있다.

유리전이 온도

열역학적 2차전이에 해당하는 무정형 영역의 특징인 T_g 는, 불상용 준정형(semicrystalline) 고분자 복합체의 경우에는 각각의 성분의 값에 해당하는 2개의 T_g 를 나타내지만, 상용성이 있는 polyblend나 random copolymer의 경우에는 조성에 의존하는 1개의 T_g 를 갖는다. 이 경우, 가장 널리 이용되는 혼합법칙으로서는 아래의 Gordon-Taylor¹⁵이 있다.

$$T_g = \frac{w_1 T_{g1} + K w_2 T_{g2}}{w_1 + K w_2} \quad (30)$$

여기서, w_i 및 T_{gi} 는 각 성분 i 의 중량분율 및 T_g 이고, K 는 각 성분의 물성에 의존하는 계의 상수이다. 위 식은 modified kerner식(식(6))의 $\psi=1$ 에 해당하는 one-parameter 모델로 간주될 수 있다.

열적 및 전기적 성질

Filled polymers와 같은 불상용성계의 경우에 있어서의 복합체의 열팽창계수(α_c)나, 열전도도(k_c)

는, 만약 분산입자의 모양이 구상인 경우는 단순가성법칙으로 나타낼 수 있지만 구상에서 벗어날 경우는 다음과 같이 보다 낮은 값을 주는 대수가성법칙으로 나타냄이 보통이다.¹⁶

$$\log \alpha_c = \phi_m \log \alpha_m + \phi_p \log \alpha_p \quad (31)$$

$$\log k_c = \phi_m \log k_m + \phi_p \log k_p \quad (32)$$

여기서, 첨자 c, m 및 p 는 각각 복합체, matrix상 및 filler(분산)상을 가리킨다. 또, 유전정수와 같은 복합체의 전기적 성질은 다음과 같이 modified Kerner 식 형태로 나타낼 수 있다.¹⁷

$$\epsilon_c / \epsilon_m = \frac{1 + AB \phi_p}{1 - B \Psi \phi_p} \quad (33)$$

$$A = 1 / Ae - 1 \quad (34)$$

$$B = \frac{\epsilon_p / \epsilon_m - 1}{\epsilon_p / \epsilon_m + A} \quad (35)$$

여기서, ϵ 은 각 물질의 유전정수, ψ 는 분산상의 packing 상태를 고려하는 항 식(8)이고, Ae 는 "depolarization factor"이다.

결 론

이상과 같이 균일계 및 불균일계의 고분자 복합재료의 물성의 조성의존성을 예측키 위한 혼합법칙(mixture rules)을 각각의 경우에 대하여 실례를 들면서 설명하였다. 특히, 불상용성계에 대한 최근의 모델로서는 계면이 상호작용 및 분산상태(random mixing의 정도)를 고려한 일반화된 병렬 및 직렬 모델이 가장 적합함을 지적하였다. 그러나, 탄성정수나 T_g 와 같은 비교적 간단한 물성의 경우는 단순모델이나, 혹은 거기에 두개의 조정 파라미터를 추가한 경험모델로서도 적용이 가능하나, 용융점도와 같은 복잡한 물성의 경우는 계면작용이나 가

공조건 등을 고려한 그 계에 독특한 경험혼합법칙에 의존하지 않을 수 없는 모든 계, 모든 물성 및 조성에서 적용가능한 “universal”한 혼합법칙은 사실상 불가능함을 지적해 두고 싶다.

참 고 문 헌

1. L. E. Nielsen, “Mechanical Properties of Polymer” Van Nostrand-Reinhold, Princeton, New Jersey, 1962.
2. J. A. Manson and L. H. Sperling, “Polymer Blends and Composites”, Dekker, New York, 1974.
3. R. A. Dickie, in “Polymer Blends”, (D. R. Paul and S. S. Newman, Eds.), Chap. 8, Academic Press, New York, 1978.
4. B. K. Kim, M. S. Thesis, P. N. U., Pusan (1987).
5. L. A. Utracki, *Polym. Eng. Sci.*, **22**, 1166(1982).
6. M. Takayanagi, S. Uemura, and S. Minami, *J. Polym. Sci., Part C5*, 113(1964).
7. E. H. Kerner, *Proc. Phys. Soc.*, **69B**, 808(1956)
8. J. E. Ashton, J. C. Halpin, and P. H. Petit, “Primer on Composite Materials: Analysis”, Chap. 5, Technomic Publ., Stanford, Connecticut, 1969.
9. L. E. Nielsen, “Mechanical Properties of Polymers and Composites”, Dekker, New York, 1974.
10. J. O. Lee, P. N. U. *Reserch Report*, **28**, 447 (1984).
11. H. Okamoto, *Sen-i Gakkaishi*, **44**, P-81(1988).
12. A. Nakajima, K. Kugo, T. Hayashi, *Polymer J.*, **11**, 995(1979).
13. D. Short and J. Summerscales, in “Fibre Composite Hybrid Materials”, (N. J. Hancox, Eds.), Macmillan Publishing Company, Chap. 3, p69, New York, 1981.
14. G. V. Vinogradov, B. V. Yarlykov, M. V. Tsebrenko, A. V. Yudin, and Y. I. Ablazova, *Polymer*, **16**, 609(1975).
15. M. Gordon and J. S. Taylor, *J. Appl. Chem.*, **2**, 493(1952).
16. R. P. Sheldon, “Composite Polymeric Materials”, Applied Science Publishers, London and New York, 1982.
17. L. E. Nielsen, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **13**, No. 1(1974).