

다성분계 고분자 블렌드의 상거동

이 상 원 · 정 한 모* · 이 석 민**

머 리 말

지난 20여년 동안 고분자 블렌드에 대한 많은 연구가 행해져 왔는데, 대체로 두가지 고분자의 혼합, 즉 2성분계 고분자 블렌드의 상용성 및 물성에 관한 연구가 대부분을 차지하고 있다.^{1~6} 고분자의 혼합은 저분자 물질에서와는 달리 혼합에 대한 엔트로피 항의 기여가 거의 없고 엔탈피 항에 의해 좌우되기 때문에 두 종류의 고분자 간에 특별한 인력이 없는 한 상용성을 기대하기가 힘들다. 그렇기 때문에 현재까지 고찰된 수천의 고분자 쌍 가운데서 단지 50여 쌍만이 완전한 상용성을 갖는 것으로 보고되고 있다. 고분자 블렌드가 상업적으로 응용되기 위해서는 열역학적인 완전한 상용성이 요구되는 것은 아니지만, 현저한 상분리는 기계적인 물성에 치명적인 손상을 가져온다는 것 등의 이유 때문에 고분자 블렌드계의 상용성을 증가시키려는 연구가 많이 진행되고 있다.

고분자 블렌드 분야의 최근 동향으로서는 상용화제를 도입시켜 상용성 증가를 도모하거나,^{7~9} 다성분계 고분자 블렌드를 구성하여 상용성을 극대화시키려는 등^{10~14} 상당히 복잡하고 다양한 양상으로 전개되고 있다. 본 총설에서는 최근에

진행되고 있는 고분자 블렌드에 대한 연구 중 다성분계 고분자 블렌드의 상거동에 관한 접근 방법에 주목하여 간략하게 기술하고자 한다.

삼원 블렌드(A/B/C)

Flory-Huggins 이론에 의하면 분자량이 mono-disperse 한 서로 다른 3종의 단일중합체의 혼합시, Gibbs의 혼합자유에너지 (ΔG_M)는 혼합체에 존재하는 각 고분자의 부피분율 (ϕ)의 함수로서 다음과 같은 관계식으로 표현된다.^{15,16}

$$\left(\frac{\Delta G_M}{RT}\right) \left(\frac{V_u}{V}\right) = \{(\phi_A/m_A)\ln\phi_A + (\phi_B/m_B)\ln\phi_B + (\phi_C/m_C)\ln\phi_C + \chi_{AB}\phi_A\phi_B + \chi_{BC}\phi_B\phi_C + \chi_{CA}\phi_C\phi_A\} \quad (1)$$

여기서 V_u 는 단위격자부피 (volume per lattice site), V 는 혼합체의 총부피, m_i 는 각 고분자 사슬의 중합도, χ_{ij} 는 고분자 i 와 j segment간의 Flory interaction parameter로 격자단위에 의존하는 무차원 상수이다. 이 식은 격자이론(lattice theory)에 의하여 χ_{ij} 는 조성(ϕ)에 무관하며 대칭 함수($\chi_{ij}=\chi_{ji}$)라는 조건 하에서 유도된 식이다.

Phase Behaviors of Multicomponent Polymer Blends

송실대학교 화학공학과 · *울산대학교 화학과 · **서울대학교 공업화학과(Sang Won Lee, Dept. of Chemical Engineering, Soong Sil University, Seoul 156-743, Korea, *Han Mo Jeong, Dept. of Chemistry, University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea, **Sukmin Lee, Dept. of Chemical Technology, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea)

고분자의 혼합시에는 엔트로피 항이 혼합에 기여하는 바가 적기 때문에 분자량이 충분히 큰 경우에는 이를 무시하고 엔탈피 항만을 고려하여 간편하게 취급할 수 있다(엔트로피 항을 고려하는 경우도 다소 소개되고 있다¹⁶).

(1) 식에서 엔탈피 항만을 고려하여 표현하면 (2)식이 된다.

$$\Delta H_M = RT \frac{V}{V_u} \{ \chi_{AB} \phi_A \phi_B + \chi_{BC} \phi_B \phi_C + \chi_{CA} \phi_C \phi_A \} \quad (2)$$

여기서 편의상

$$\chi'_{blend} = \{ \chi_{AB} \phi_A \phi_B + \chi_{BC} \phi_B \phi_C + \chi_{CA} \phi_C \phi_A \} \quad (3)$$

라고 하면,¹⁷ χ'_{blend} 는 혼합 고분자의 부피 분율 (ϕ_i)의 함수로 표시되는 삼원 블렌드의 열역학적 interaction parameter로서 상용성의 조건을 $\chi'_{blend} < 0$ 로 간단하게 취급할 수 있다.

최근 삼원 블렌드의 상용성에 관한 연구가 많이 보고되고 있는데,¹⁷⁻²³ Fig. 1에는 이중 한 예로서

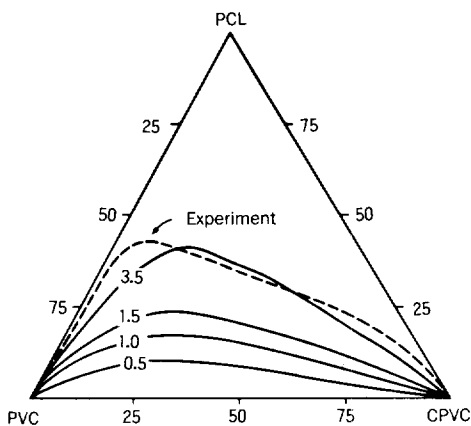


Fig. 1. Ternary PCL/PVC/CPVC blend diagram. Calculations were made with equation (3) and with $\chi_{AB} = -0.3$ and $\chi_{AC} = -1.8$. The number on each curve is the value of χ_{BC} used in the calculation (Ref. 17).

polycaprolactone / poly(vinyl chloride) / chlorinated poly(vinyl chloride) 블렌드에 대한 상분리 diagram을 나타내었다.¹⁷ 여기서는 상용성과 비상용성의 경계를 일정한 온도에서 $\chi'_{blend} = 0$ 로부터 구하여 실험 결과와 비교하고 있으나, 저자의 언급대로 완전한 상평형도를 보여주고 있지는 않다.

단일중합체와 불규칙 공중합체와의 블렌드 [A / B_{1-x}C_x]

한 성분은 단일중합체이고 다른 한 성분은 단일중합체의 반복단위를 포함하지 않는 불규칙 공중합체인 블렌드계에서의 interaction parameter는 (4)식과 같이 표현된다.^{13,14}

$$\chi_{blend} = \chi_{BC}x^2 + (\chi_{AC} - \chi_{AB} - \chi_{BC})x + \chi_{AB} \quad (4)$$

여기서 χ_{ij} 는 삼원 블렌드의 경우에서와 같으며, x는 B와 C로 표시되는 반복단위로 구성된 공중합체 (B_{1-x}C_x)중의 C의 부피분율이다. 앞에서의 χ'_{blend} 가 삼원 interaction parameter인 것과는 달리 χ_{blend} 는 결과적으로 이원 interaction parameter를 나타낸다. 엔트로피 항을 고려하는 경우에 상용성의 조건은 다음 식과 같이 χ 의 함수로 표현된다.

$$f(x) = \chi_{blend} - \chi_{blend}^{crit} < 0 \quad (5)$$

χ_{blend}^{crit} 는 이원 블렌드에서의 혼합 자유에너지를 혼합 부피분율에 대해 3차미분하여 얻어지는 다음 식으로부터 계산될 수 있다.¹

$$\chi_{blend}^{crit} = \frac{1}{2} \{ (1/m_1)^{0.5} + (1/m_2)^{0.5} \} \quad (6)$$

이 경우에는 첨자 1, 2가 각각 A와 B_{1-x}C_x에 해당된다. 여기서도 분자량이 충분히 크면 $\chi_{blend}^{crit} \rightarrow 0$ 이 되어 상용성의 조건은 $\chi_{blend} < 0$ 로 간단해진다.

한편 interaction parameter density B, ($B_{ij} = \frac{RT}{V_u} \chi_{ij}$)를 써서(4)식을 바꿔쓰면(7)식이 된다.^{11,14}

$$B_{blend} = B_{AB} \phi'_B + B_{AC} \phi'_C - B_{BC} \phi'_B \phi'_C \quad (7)$$

여기서 ϕ'_B 와 ϕ'_C 는 공중합체 중 각각 B와 C 반복 단위의 조성 부피분율 (즉 $\phi'_B = 1-x$, $\phi'_C = x$)이다.

(4)식과 (7)식은 서로 다른 열역학적 parameter를 사용하여 표현했을 뿐이지 식이 내포하고 있는 의미는 공히 각 단일 중합체들 간의 interaction parameter와 공중합체의 조성 부피분율로부터 공중합체가 포함된 블렌드의 interaction parameter를 예측할 수 있다는 것이며, (7)식에 $\phi'_C = 1 - \phi'_B$ 를 대입하여 고쳐 쓰면 식의 형태 또한 (4)식과 같아진다. B는 단위부피당의 에너지로 표시되고 온도의 함수로 주어지지 않는다는 편리함 때문에 즐겨 사용하기도 한다.

(7)식 (또는 (4)식)에 의하여 공중합체의 조성 부피분율의 변화에 따라 interaction parameter (B_{blend})의 여러가지 경우를 예측할 수 있으며, 그 중 공중합체에 의해서 상용성이 증가되는 것을 기대할 수 있는 경우에 대한 도식은 Fig. 2와 같다.

Fig. 2는 공중합체를 구성하고 있는 각각의 단일 중합체와의 혼합에서는 상용성이 없으나 ($B_{AB} > 0$, $B_{AC} > 0$) 그 두 성분으로 구성된 공중합체와의 블렌드에서는 공중합체 조성의 일정 범위에서 상용성을 가질 수 있다는 것 ($B_{blend} < 0$)을 보여준

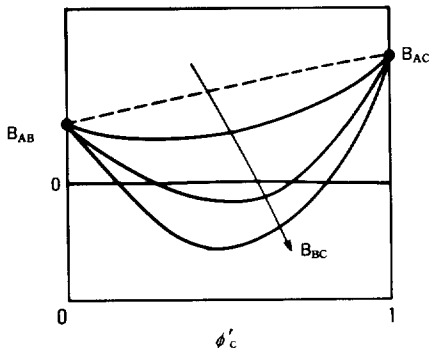


Fig. 2. Schematic of interaction energy density B as predicted by binary interaction model, equation (7). Dashed line is for $B_{BC} = 0$. Arrow indicates trends as B_{BC} becomes a large positive number.

다. 이와같은 miscibility window에 근거한 binary interaction model, 즉 두 고분자 간의 특별한 인력을 기대할 수 없더라도 공중합체를 구성하는 두 종류의 다른 단량체 성분 사이에 반발력이 야기되는 분자 내의 인력 구조에 의하여 혼합시에 발열이 유도되어 상용성이 증가될 수 있다는 모델이 제시되고 있다. 적어도 정성적으로는 많은 실험 결과들이 이 모델을 뒷받침하고 있다.²⁶⁻³³

Fig. 3에는 D. R. Paul 등이 보고한 poly(styrene-co-allyl alcohol) (PSAA)과 polycaprolactone과의 블렌드에서 PSAA 중 allyl alcohol unit의 조성에 따른 B_{blend} 값의 변화를 보여주고 있다.³⁴

[$A_x B_{1-x} / C_y B_{1-y}$] 형태의 공중합체 블렌드

공통의 반복단위를 포함하는 두 공중합체의 블렌드에서 χ_{blend} 는 다음 식과 같이 표현된다.^{13,24}

$$\chi_{blend} = \chi_{AB} x^2 + (\chi_{AC} - \chi_{BC} - \chi_{AB}) xy + \chi_{BC} y^2 \quad (8)$$

각 χ_{ij} 의 값에 따라 상용성을 보이는 형태는 다양하지만, 일반적으로 두 공중합체의 공통 성분 (B 성분)이 많아질수록 상용성이 증가할 것임을

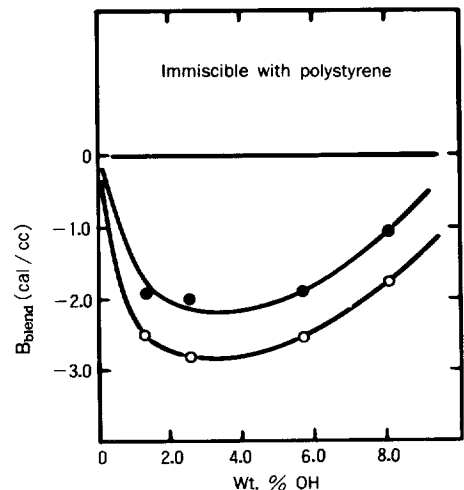


Fig. 3. Blend interaction parameters as a function of SAA hydroxyl content. Two curves show B obtained using two equations of melting point depression. (Ref. 33).

쉽게 예측할 수 있다. 이 경우에도 상용성의 조건은 (5)식과 (6)식이 적용되며, 여기서 첨자 1, 2는 각각 A_xB_{1-x} 와 C_yB_{1-y} 에 해당된다.

일정한 온도에서 공중합체의 조성의 변화에 따라 상용성을 조사하여, 두 축을 각각의 공중합체의 조성비 (x, y)로 한 직교좌표계에 상용성의 영역을 도시한 그림을 miscibility map이라고 한다. Fig. 4에는 poly(vinyl chloride-chlorinated vinyl chloride) 공중합체와 poly(vinyl chloride-vinyl acetate) 공중합체와의 블렌드에 대한 miscibility map을, Fig. 5에는 poly(styrene-co-maleic anhydride)와 poly(styrene-co-acrylonitrile)과의 블렌드에 대한 miscibility map을 나타내었다.^{13,14} Fig. 5에서의 점선은 엔트로피 항을 무시하여 계산한 것이고, 실선은 엔트로피 항을

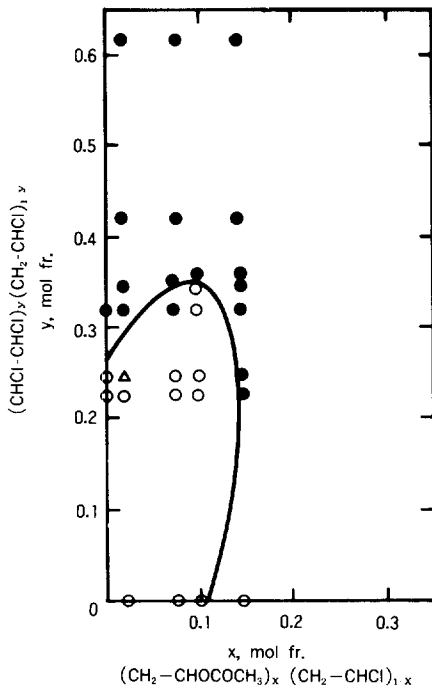


Fig. 4. Miscibility regimes for blends of VC/VAc and CPVC copolymers. (○) miscible; (●) immiscible. The point labelled (△) represents miscibility at 120°C but immiscibility at 135, 150, and 180°C. The best fit solid line was calculated with $\chi_U(\text{VC/VAc})=0.27$, $\chi_U(\text{VC/C1VC})=0.042$ at 150°C and $\chi_{\text{crit}}=0.0031$ (Ref. 13).

고려하여 계산한 것이다. 이외에도 이와 관련된 다수의 연구 결과가 보고된 바 있다.³⁴⁻³⁶

$[A_{1-x}B_x / C_{1-y}D_y]$ 형태의 공중합체 블렌드

서로 다른 반복단위를 갖는 공중합체의 블렌드의 경우 interaction parameter는 다음 식으로 표현된다.

$$\begin{aligned} \chi_{\text{blend}} = & \chi_{AB}x^2 + (\chi_{AC} - \chi_{BC} - \chi_{AD} + \chi_{BD})xy + \\ & \chi_{CD}y^2 + (\chi_{BC} - \chi_{AC} - \chi_{AB})x + \\ & (\chi_{AD} - \chi_{AC} - \chi_{CD})y + \chi_{AC} \end{aligned} \quad (9)$$

$x=0$ 이면 공중합체의 반복단위를 포함하지 않는 고분자와 공중합체를 블렌드한 경우이므로 (4) 식으로 간단해지고, $B=D$ 일 때는 공통의 반복단위를 포함하는 경우이므로 (8)식과 같이 된다.

(9)식은 Flory-Huggins 이론의 접근 방법에 근거하여 유도되는데,^{24,37} 이 경우 6개의 χ_{ij} 로 표현되는 복잡성 때문에 최근의 Karasz등에 의한 보고³

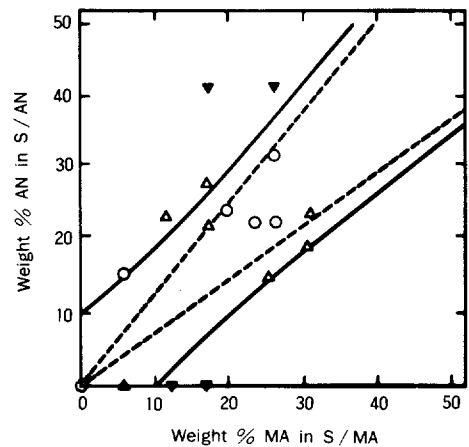


Fig. 5. Miscibility map for the blends of poly(S-co-MA) and poly(S-co-AN). The experimental points were obtained by Hall et al.: (○) miscible, (△) intermediate, (▼) immiscible. The broken lines were calculated with $\chi_{\text{MA-AN}}/\chi_{\text{MA-S}}=1$ in the infinite molecular limit by Paul and Barlow. The solid lines were calculated with $\chi_{\text{crit}}/\chi_{\text{MA-S}}=0.01$ together with the above ratios. (Ref. 13, 14).

외에는 실험 결과가 발표된 바가 별로 없다.³⁸

Fig. 6은 styrene계 공중합체와 poly(phenylene oxide)계 공중합체의 블렌드에서의 miscibility map을 보여준다. 이 그림은 50/50의 무게비로 블렌드한 경우로서 상용성의 조건은 (5)식과 (6)식에 의해 계산되었는데, 실험치와 계산치가 비교적 잘 일치하고 있음을 알 수 있다.

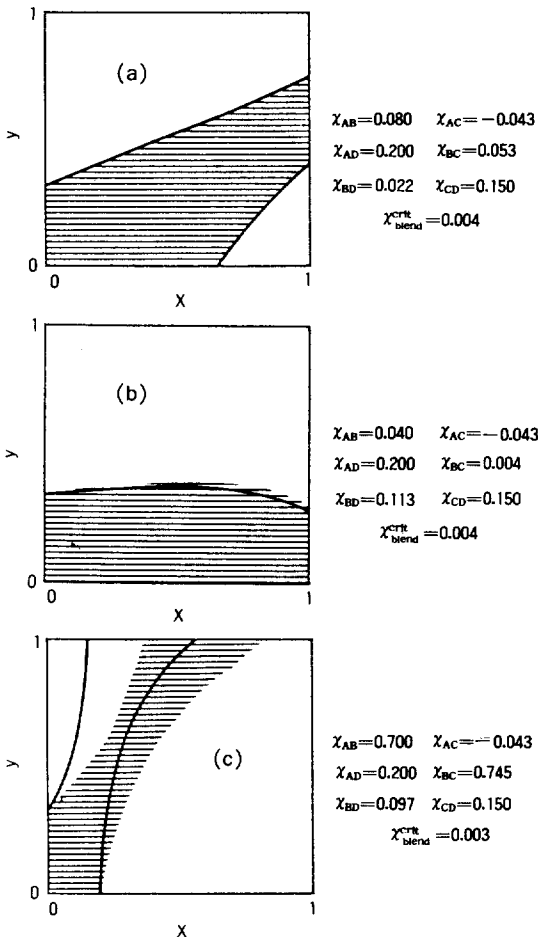


Fig. 6. Experimental miscibility domains (inside of solid lines) and a comparison of calculated (shaded regions) and experimental results (290°C) : a) poly(styrene-co-p-fluorostyrene) / SPPO ; b) poly(styrene-co-o-fluorostyrene) / SPPO ; c) poly(styrene-co-acrylonitrile) / SPPO, (SPPO : sulfonated poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) (Ref. 38).

맺음말

앞에서 다성분계 고분자 블렌드의 상용성 관계에 대하여 개괄적으로 고찰하였다. 서술하는 과정에서 열역학적 parameter를 혼용하여 사용하였는데, 실제 많은 문헌에서 이들을 대등하게 사용하고 있기 때문에 최근의 연구 동향과 그 실험 결과를 일괄적으로 수용하여 서술하였다.

여기서는 주로 Flory-Huggins 이론에 근거하여 서술하였으나, 고분자의 블렌드에 있어서 온도가 상승함에 따라 상분리를 야기하는 LCST (Lower Critical Solution Temperature) 현상을 이해하기 위해서는, 온도가 상승하게 되면 두 고분자의 free volume의 dissimilarity에 의해 상분리가 일어나는 것을 설명하는 Flory-Prigogine의 Equation of State Theory를 이해하여야 한다.

고분자 블렌드의 상거동은 기계적 물성의 해석과 예측에 중요한 자료가 되므로 새로운 블렌드계의 창출과 용도 개발을 위해 많은 연구가 이루어져야 할 분야이며, 현재 학술적인면 뿐만 아니라 공업적 응용의 측면에서도 더욱 복잡하고 다양해지고 있는 고분자 블렌드의 중요성을 비추어 볼 때 앞으로 이 분야에 대한 더욱 왕성한 연구가 계속되리라고 전망된다.

참고문헌

1. O. Olabishi, L. M. Robeson, and M. T. Shaw, "Polymer-Polymer Miscibility", Academic Press, NY, 1979.
2. D. R. Paul and S. Newman, "Polymer Blends", vol. 1 and 2, Academic Press, NY, 1978.
3. J. A. Manson and L. H. Sperling, "Polymer blends and composites", Plenum Press, NY, 1976.
4. 日本高分子學會編, "ポリマーアロイ" 東京化學同人, 1981.

5. D. R. Paul and J. W. Barlow, *J. Macromol. Sci. - Rev. Macromol. Chem.*, **C18**, 109(1980).
6. L. M. Robeson, *Polym. Eng. & Sci.*, **24**, 587(1984).
7. 井上陸, 市原祥次, “高分子新素材 One Point-12 “ポリマーアロイ”, 井立出版, 1988.
8. M. C. Schwarz and D. R. Paul, *J. of Appl. Polym. Sci.*, **35**, 2053(1988).
9. J. W. Barlow and D. R. Paul, *Polym. Eng. & Sci.*, **24**, 525(1984).
10. G. C. Eastmond, M. Jiang and M. Malinconico, *Brit. Polym. J.* **19**, 275(1987).
11. 秋山三郎, 高分子, **36**, 216(1987).
12. J. W. Barlow and D. R. Paul, *Polym. Eng. & Sci.*, **27**, 1482(1987).
13. T. Shiomi, F. E. Karasz, and W. J. Macknight, *Macromolecules*, **19**, 2274(1986).
14. J. W. Barlow and D. R. Paul, *Polymer*, **25**, 487(1984).
15. L. Zeman and D. Patterson, *Macromolecules*, **5**, 513(1972).
16. A. C. Su and J. R. Fried, *Polym. Eng. & Sci.*, **27**, 1657(1987).
17. B. Ameduri and R. E. Prud'homme, *Polymer*, **29**, 1052(1988).
18. A. Sariband and K. Binder, *Collid & Polym. Sci.*, **266**, 389(1988).
19. W. H. Chustiansen, D. R. Paul, and J. W. Barlow, *J. of Appl. Polym. Sci.*, **34**, 537(1987).
20. T. K. Kwei, H. L. Frisch, W. Radigan, and S. Vogel, *Macromolecules*, **10**, 157(1977).
21. K. E. Min, J. S. Chiou, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *Polymer*, **28**, 1721(1988).
22. T. Nishi, H. Tanaka, *Polymer Preprint*, **28**(2), 110(1987).
23. V. S. Shah, J. D. Keitz, D. R. Paul, and J. W. Barlow, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 3863(1986).
24. C. T. Brinke, F. E. Karasz, and W. J. Macknight, *Macromolecules*, **16**, 1827(1983).
25. K. E. Min, and D. R. Paul, *Macromolecules*, **20**, 2828(1987).
26. M. Suess, J. Kressler, and H. W. Kammer, *Polymer*, **28**, 957(1987).
27. A. C. Fernandes, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *Polymer*, **27**, 1788(1986).
28. J. Kressler and H. W. Kammer, and K. Klostermann, *Polymer Bullentin*, **15**, 113(1986).
29. T. Ougizawa and T. Inoue, *Polymer J.*, **18**, 521(1986).
30. J. Runt and P. B. Rim, *Macromolecules*, **15**, 1018(1982).
31. J. D. Keitz, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *J. of Appl. Polym. Sci.*, **29**, 3131(1984).
32. A. C. Fernances, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *J. of Appl. Polym. Sci.*, **32**, 5357(1986).
33. R. S. Barnum, S. H. Goh, D. R. Paul, and J. W. Barlow, *J. of Appl. Polym. Sci.*, **26**, 3917(1981).
34. J. Kressler, H. W. Kammer, G. Schmidt-Naake, and K. Herzog, *Polymer*, **29**, 683(1988).
35. J. M. G. Cowie and D. Rath, *Polymer Communication*, **28**, 300(1987).
36. 鹽見友雄, 高分子加工, **36**, 209(1987).
37. W. H. Stockmayer, L. D. Moore, Jr., M. Foxman, and B. N. Epstein, *J. Polym. Sci.*, **16**, 517(1955).
38. H. S. Kang, W. J. Hacknight and F. E. Karasz, *Polymer Preprint*, **28**(2), 134(1987).