

상용성 블렌드의 기계적 성질에 대한 연구

전 병 철

(주) 유공 고분자기술연구소

(1988년 11월 17일 접수)

Mechanical Property of Compatible Polymer Blends

Byoungchul Chun

Yukong Limited, Polymer Technology Research Center 26-4, Yoido-dong,

Yongdungpo-Gu, Seoul, 150-010 Korea

(Received November 17, 1988)

요 약 : 4개의 상용성 블렌드, polystyrene / poly(phenylene oxide), polystyrene / poly(vinyl methyl ether), polystyrene / poly(α -methyl styrene) 및 poly(phenylene oxide) / poly(α -methyl styrene)에 대한 기계적 성질에 대하여 조사하였다. 4개의 상용성 블렌드의 유리전이온도를 측정된 결과 모두 하나의 유리전이온도가 관찰되었다. 이 4개의 상용성 블렌드에 대한 기계적 성질이 인장시험에 의하여 조사되었다. 그 결과 modulus는 모든 상용성 블렌드에서 synergistic effect가 관찰되었고, break (yield) stress는 linear 하거나 약간의 positive deviation이 나타났다. 그러나 strain의 경우 모든 상용성 블렌드에서 negative deviation을 나타냈다. 이러한 기계적 성질은 상용성 블렌드를 이루고 있는 각각의 단일중합체간의 intermolecular interaction에 의하여 영향을 받는 것으로 생각되어지며, 일반적으로 단일중합체에서 볼 수 있는 antiplasticization effect와 비슷한 결과를 나타낸다.

Abstract : Mechanical property of four compatible blends of polystyrene / poly(phenylene oxide), polystyrene / poly(vinyl methyl ether), polystyrene / poly(α -methylstyrene), and poly(phenylene oxide / poly(α -methylstyrene) were investigated using tensile tester. Preliminary thermal and dynamic mechanical analysis showed that all four blends exhibited single compositionally dependent Tg's. Modulus data showed synergistic effect for all blends. Break (yield) stress data exhibited linear to slight positive deviation from the rule of mixtures relationship. Percent strain at break data exhibited clear negative deviation from the rule of mixtures relationship. Percent strain at break data exhibited clear negative deviation from the rule of mixtures relationship. These mechanical property can be explained using the concept of intermolecular interaction in compatible blends. Overall, the mechanical property of four compatible blends was similar to the effect of antiplasticization.

서 론

최근에 들어와서 고분자 블렌드에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 일반적으로 고분자 블렌드는 크게 나누어서 상용성블렌드와 비상용성 블렌드로 나누어지는데, 대부분의 블렌드는 후자에 속한다. 그러나 일부의 블렌드는 섞여졌을때 하나의 상을 이루면서 새로운 고분자 물질처럼 행동한다. 이러한 상용성 블렌드에 대해서 상당히 많은 연구가 진행되어 왔는데, 특히 이러한 블렌드의 열적, 기계적 성질에 대한 많은 논문이 있다. 상용성 블렌드의 대표적인 예로서 1960년대 중반에 General Electric Co.에서 개발한 Noryl[®]이 있다.¹

일반적으로 상용성 블렌드에서는 그것들의 기계적 성질이 각각의 단일중합체의 rule of mixtures에 의해 예상되어지는 기계적 성질보다도 더 높은 기계적 성질을 나타내준다고 알려져 있다. 그러나 아직까지는 이러한 synergistic effect에 대

한 이유는 정확히 규명되어 있지 않다.


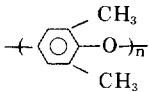

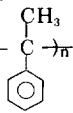
본 연구에서는 4가지의 상용성 블렌드를 이용하여 기계적 성질을 조직적으로 조사하였다. 즉 polystyrene (PS)/poly(phenylene oxide)(PPO) 블렌드를 중심으로하여 PS/poly(vinyl methyl ether) (PVME), PS/poly(α -methylstyrene) (P α MS) 및 PPO/P α MS 블렌드등 4종류의 상용성 블렌드를 사용하였다. 이중에서 PS/PPO 블렌드에 대한 열적, 기계적 성질은 잘 알려져 있으나,²⁻⁴ 나머지 3가지의 상용성 블렌드에 대한 기계적 성질은 아직까지 잘 알려져 있지 않고, 단지 그것들의 상용성에 대한 연구만이 알려져 있다.⁵⁻⁸

실 험

시 약

본 실험에서 사용한 PS는 Dow Chemical Co.의 다분산 PS로서 상품명은 Dow 685이다. PPO

Table 1. Basic Properties of the Four Homopolymers used in Preparing the Blends for this Investigation

Chemical Structure	Mechanical Property (at 25°C).	T _g (°C)	M. W. (g / mole)	Me, Mc (g / mole)
Polystyrene (PS) $\text{-(CH}_2\text{-CH-)}_n$ 	Brittle	100	$\bar{M}_w=250,000$ $\bar{M}_n=150,000$	$\bar{M}_e=19,000$ $\bar{M}_c=38,000$
Polyphenylene oxide (PPO) $\text{-(C}_6\text{H}_2\text{(CH}_3\text{))}_2\text{-O-)}_n$ 	Ductile	210	$\bar{M}_w=49,000$ $\bar{M}_n=17,000$	$\bar{M}_e=4,000$ $\bar{M}_c=8,000$
Polyvinylmethylether (PVME) $\text{-(CH}_2\text{-CH-)}_n$ 	Viscous	-10	$\bar{M}_w=99,100$ $\bar{M}_n=46,000$	$\bar{M}_e=8,500$ $\bar{M}_c=18,000$
Poly α - methyl styrene (P α MS) -(CH-CH-)_n 	Brittle	180	$\bar{M}_w=50,000$ $\bar{M}_n=35,000$	$\bar{M}_e=13,000$ $\bar{M}_c=28,000$

는 General Electric Co. 제품이다. P α MS 와 PVME는 각각 Aldrich Chemical Co.와 Polyscience Inc.로부터 구입하였다. 각 시약들의 기본적 성질들은 Table 1에 표시되어 있다.

배합

본 실험에서 단일중합체들의 배합에는 two-roll mill(Farrel roll mill)이 사용되었다. Front roll은 사용된 단일중합체의 유리전이온도보다 약 50℃ 정도 높게 유지를 시키고, rear roll은 front roll보다 약 30℃ 낮게 유지시켰다. 먼저, 단일중합체를 front roll에 약 3분간 놓아두어서 processing을 쉽게 하였다. 그리고 나서 roll을 움직이기 시작한 후 다른 단일중합체를 넣었다. 이러한 milling process를 5분간 계속하였다. 이 동안에 부드러운 블렌드를 꺼내서 몇번 접은 후 다시 roll에 집어넣었다. 5분이 지난 후 블렌드를 꺼내서 약 2cm × 2cm의 크기로 잘랐다. 그후 이 잘려진 조각을 grinding mill에 넣어서 최종적으로 pellet-sized sample을 얻었다. 이 sample을 compression molding한 후 상온하에서 air-cooling 시켰다. 본 실험에 사용된 블렌드의 조성은 Table 2에 나타내었다.

유리전이온도 측정

블렌드의 유리전이온도 측정을 위하여 differential scanning calorimetry (DSC II, Perkin Elmer)와 dynamic mechanical spectroscopy (Rheovibron DDV-III-C, Toyo Baldwin)를 사용하였다. DSC의 경우 sample의 무게는 약 15mg 정도, heating rate는 20℃ / min이었다. Rheovibron의 경우 sample의 크기는 길이 4-5cm, 나비 0.25cm, 두께 0.05cm이었다. 사용한 frequency는 3.5Hz이었다.

인장시험

Compression molded sample로부터 ASTM

standard D-638에 의거한 dumbbell type specimen을 제조하였다. Tensile tester(Instron 1126 mechanical tester)를 이용하여 기계적 성질을 측정하였다. 모든 기계적 성질은 상온, 약 60%의 습도하에서 측정하였다. 모든 test는 0.02in / min의 constant cross-head speed와 0.5in extensometer를 사용하여 진행하였다. 최소한 한 조성당 5개 이상의 sample을 사용하였고, 그것들의 평균치를 data plot에 사용하였다.

결과 및 고찰

유리전이온도

Fig. 1은 블렌드의 유리전이온도와 조성과의 관계를 나타낸다. 여기에서 보는 바와 같이 모든 블렌드는 조성에 비례하는 하나의 유리전이온도를 갖고 있다. 일반적으로 블렌드에서 조성과 유리전이온도를 연관시키려는 몇개의 equation이 있다. 그중 대표적인 것으로는 Fox equation,⁹ Gordon-Taylor equation¹⁰ 및 Kelly-Bueche equation¹¹ 등이 있다. 이 중에서 본 실험의 결과는 유리전이온도와 조성간의 관계가 거의 linear 함으로, Gordon-Taylor equation의 경우와 거의 부합되었다.

기계적 성질

Fig. 2에서 보이는 바와 같이 PS/PPO 블렌드에서는 mode of failure가 75% PPO 이하에서는 brittle fracture인 반면 75% PPO 이상에서는 ductile yielding이 일어나고 있다. Wellinghoff와 Baer¹²에 의하면 PPO의 PS에 의한 embrittlement은 순수한 PPO의 경우 diffuse shear banding이 일어나지만 PS의 양이 증가함에 따라 mode of deformation은 extensive crazing으로 바뀌는 경향으로 설명될 수 있다고 주장하였다. 실제로 이러한 deformation mode의 변화는 PS/PPO 블렌드를 optical microscope를 이용하여 조사하면 알 수 있다.¹³ 또한 이들은 위와 같은 변화가 PS와 PPO chain간의 specific intermolecular interaction에 의한 것이라고 주장하였다.

Table 2. Compositions of the Blends used in this Investigation (weight percent)

PS/PPO	100/0	75/25	50/50	25/75	0/100
PS/PVME	95/5	90/10	85/15	80/20	75/25 65/35
PS/P α PS	75/25	50/50			
PPO/P α PS	75/25	50/50			

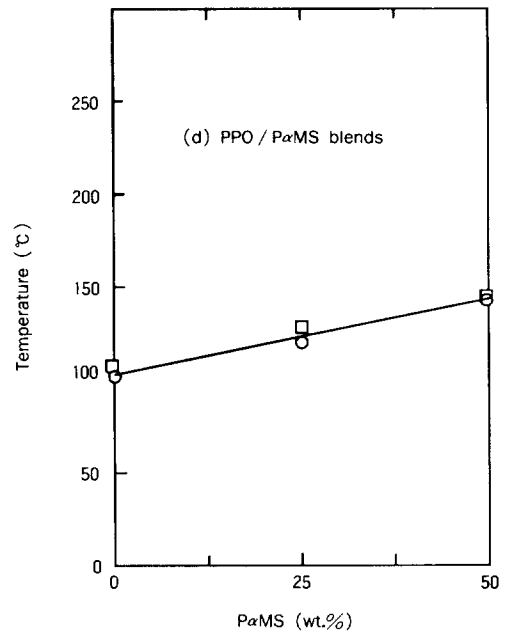
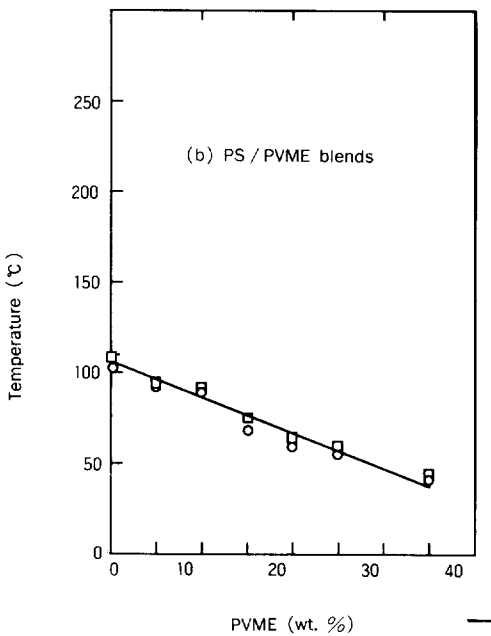
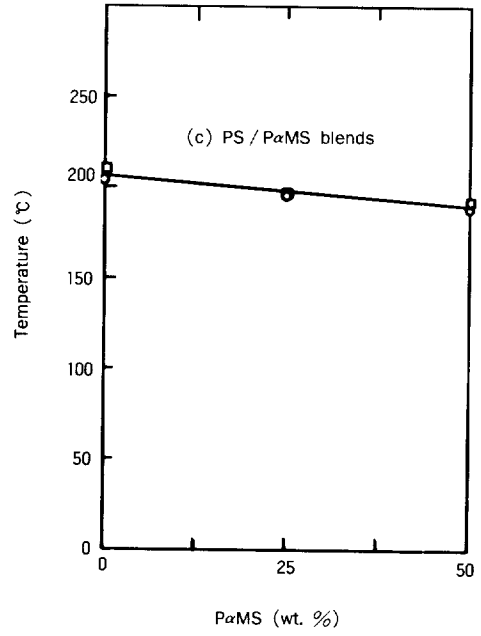
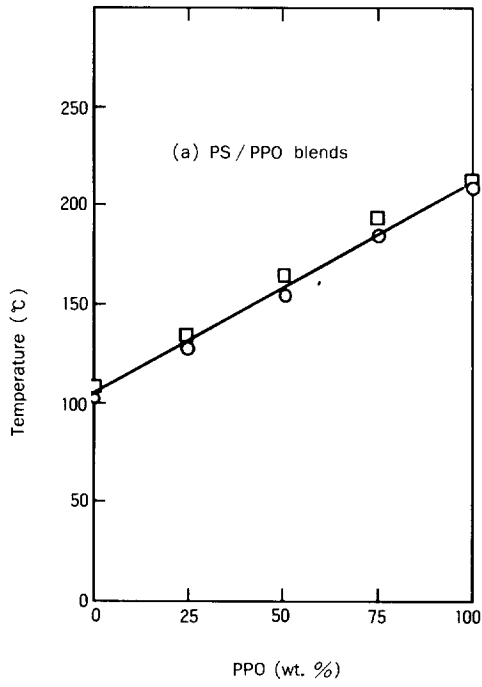


Fig. 1. T_g vs. composition of the blends : □:Dynamic mechanical spectroscopy, ○:Differential scanning calorimetry.

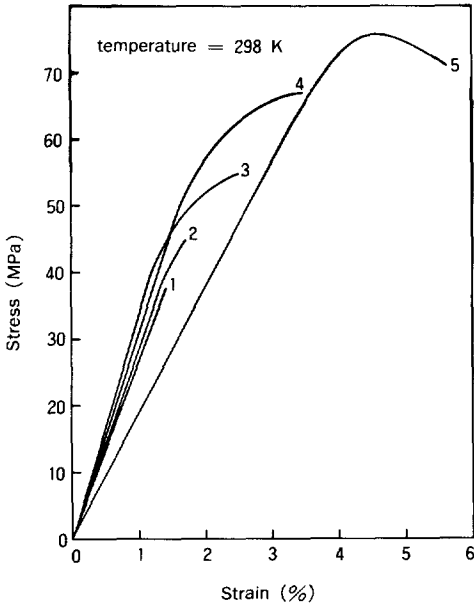


Fig. 2. Representative stress-strain curves of PS/PPO blends : 1:100%PS, 2:75%PS/25%PPO, 3:50%PS/50%PPO, 4:25%PS/75%PPO, 5:100%PPO.

Fig. 3은 PS/PVME 블렌드의 stress-strain curve로서 이 경우에도 약 25% 이상의 PVME가 들어가면 brittle fracture로부터 ductile yielding 으로의 transition이 일어나고 있음을 알수 있다. 그러나 Fig. 4의 PS/P α MS 의 경우에는 조성에 관계없이 항상 brittle fracture를 보여주고 있다. 그 이유는 P α MS의 chemical structure를 살펴보면 알 수 있다. 즉 P α MS은 methyl group이 carbon의 α 위치에 있기 때문에 chain자체가 더욱 bulky해 진다.

그 결과 이 단일중합체는 대단히 brittle한 material이 된다. 이러한 brittle한 material을 마찬가지로 brittle한 PS과 블렌딩시키면 그 결과는 본래의 PS보다도 더욱 brittle하게 된다.

Fig. 5는 ductile한 PPO와 brittle한 P α MS의 블렌드에 있어서의 stress-strain curve이다. 이 경우에도 약 25%이상 P α MS가 PPO에 블렌딩되면 ductile yielding(100% PPO)으로부터

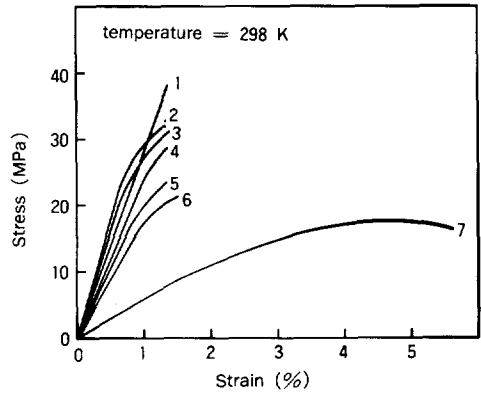


Fig. 3. Representative stress-strain curves of PS/PVME blends : 1:100%PS, 2:95%PS/5%PVME, 3:90%PS/10%PVME, 4:85%PS/15%PVME, 5:80%PS/20%PVME, 6:75%PS/25%PVME, 7:65%PS/35%PVME.

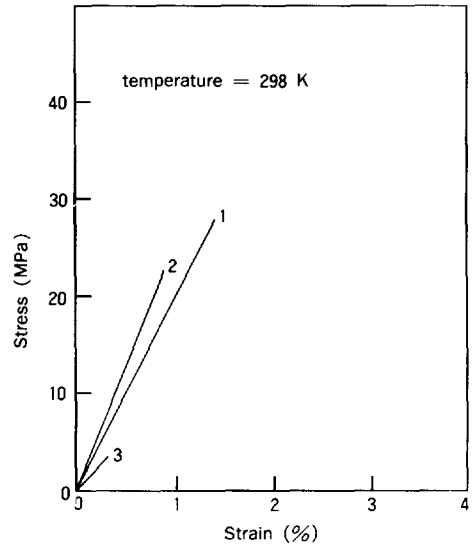


Fig. 4. Representative stress-strain curves of PS/P α MS blends : 1:100%PS, 2:75%PS/25%P α MS, 3:50%PS/50%P α MS.

brittle fracture (75% PPO/25% P α MS)로 가는 transition을 보여준다.

Fig. 6은 모든 블렌드의 break(yield) stress와 조성간의 관계를 보여준다. PS/PPO 블렌드의 경우 break(yield) stress와 조성간의 관계는 거

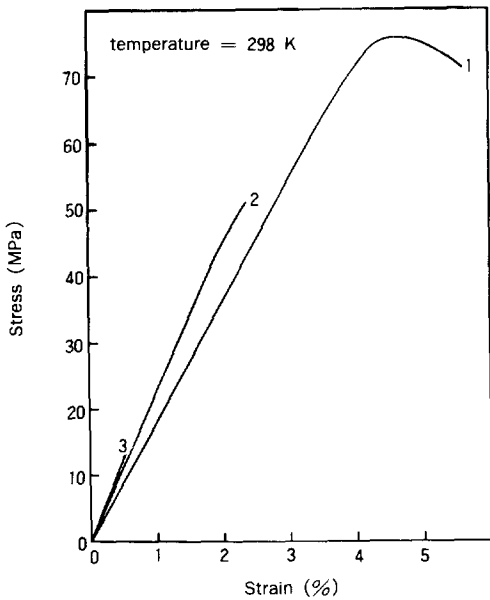


Fig. 5. Representative stress-strain curves of PPO / P α MS blends : 1:100% PPO, 2:75%PPO / 25% P α MS, 3:50% PPO / 50% P α MS.

의 linear 하거나 약간의 synergistic effect (25% PS / 75% PPO)를 나타냈다. 그밖의 3가지의 블렌드도 이와 유사한 경향을 보이고 있다. 그러나 이러한 현상은 비상용성 블렌드에서도 단일중합체가 다른 단일중합체에 잘 분산되어 있으면 비슷한 현상이 일어나기도 하기 때문에 break (yield) stress의 값이 상용성 블렌드의 절대적인 특성이라고 할수는 없다. 이 경우에는 오히려 modulus를 측정하는 것이 블렌드의 inherent property를 조사하는데 더 정확한 parameter가 된다. 이러한 synergistic effect 현상은 Fig. 7에서의 modulus (Fig. 2~5에서 stress-strain curve의 initial slope)와 조성간의 plot를 보면 분명히 알 수 있다. 예를 들어 PS / PPO 블렌드의 경우, 50% PS / 50% PPO 블렌드의 경우 maximum modulus를 보여준다. 이러한 modulus behavior는 상용성 블렌드에서의 intermolecular interaction의 개념을 써서 설명할 수 있다. 즉 상용성 블렌드의 경우에 존재하는 specific interaction (PS / PPO 블렌드의 경

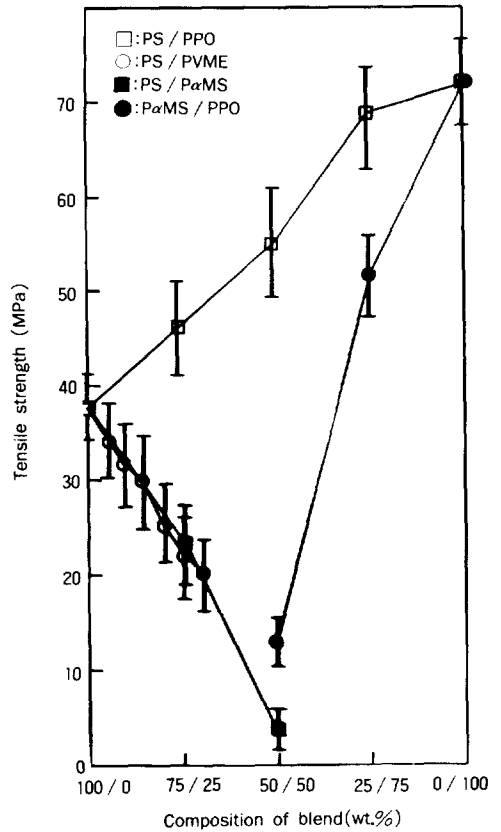


Fig. 6. Stress at break(or yield) vs. composition of the blends. Bar indicates 95% confidence interval.

우에는 π - π electron transfer¹⁴⁾은 chain간의 association을 최대를 하기 위하여 chain segment를 align하려는 경향이 있다. 이러한 과정으로 인하여 chain은 더욱 stiff하여지고, interchain friction이 증가하며 또한 그 결과 molecular mobility의 감소가 일어나는 것이다. 이러한 증가된 interchain friction이 PS / PPO 블렌드에 있어서의 modulus behavior의 주원인이 되는 것이다. 이러한 현상은 고분자 물질이 있어서 plasticizer가 첨가되었을 경우 나타나는 antiplasticization 현상과 비슷하다.^{15~17}

즉 PS와 PPO chain은 서로간의 specific interaction이 있기 때문에^{2,3,12,18} free volume의 감소가 일어나게 되어 그 결과 chain mobility가 감소하게

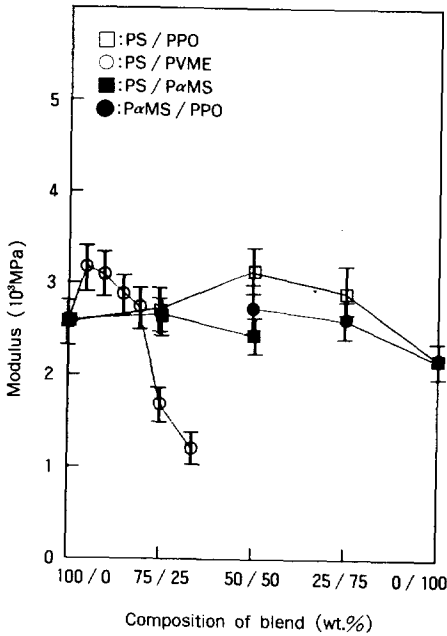


Fig. 7. Modulus vs. composition of the blends. Bar indicates 95% confidence interval.

된다. 그 결과 modulus와 break(yield) stress의 증가를 초래하고 그 반면에 ductility는 감소한다.

PS/PVME 블렌드의 경우에도 PS/PPO 블렌드의 경우와 같이 modulus의 synergistic effect가 나타난다. PS/PVME 블렌드의 경우, 이미 Kwei¹⁹ 등에 의해서 intermolecular interaction이 있다는 것이 판명되었다. 그런데 Fig. 7에서 보이는 바와 같이 약 25% 이상의 PVME가 들어갈 경우 modulus의 급격한 감소를 볼 수 있다. 이러한 급격한 modulus의 감소는 75% PS/25% PVME, 65% PS/35% PVME 블렌드의 유리전이온도를 보면 쉽게 설명될 수 있다. 즉 이 조성의 PS/PVME 블렌드는 상온과 큰 차이가 나지 않는 유리전이온도를 갖는다. 즉 유리전이온도를 중심으로 하여 약 10³의 modulus 감소가 일어나기 때문에 그 결과 급격한 modulus의 감소를 관찰하게 되는 것이다.

그러나 소량의 PVME를 첨가시켰을 경우에는 분명한 modulus의 증가가 나타난다. 이러한 현상

은 위에서 설명한 intermolecular interaction에 의하여 PS와 PVME chain간의 packing이 향상됨으로서 일어나는 것이고, 이러한 현상에 대한 간접적인 증거는 블렌드의 경우 density가 증가하는 것을 보면 알 수 있다.¹⁹

PS/PαMS 블렌드의 경우는 modulus에서 synergistic effect가 나타나지만 그 정도는 PS/PPO 블렌드에 비해 미약하다. 이것은 마찬가지로 intermolecular interaction의 개념을 사용하여 설명할 수 있다. Choe와 Aklonis²⁰ 등의 실험에 의하면 PS/PαMS 간의 interaction은 PS/PPO간의 interaction보다 그 크기가 약하다고 알려져 있다. 그러므로 PS/PαMS 블렌드의 경우 이러한 reduced intermolecular interaction의 개념을 사용하여 modulus behavior를 설명할 수 있다.

PPO/PαMS 블렌드의 경우는 PS/PPO 블렌드와 비교하여 modulus의 synergistic effect가 감소한다. Mikes⁸ 등에 의하면 2개의 블렌드의 경우 PαMS나 PS의 농도가 낮을 경우에는 compatibility의 차이가 거의 없다고 알려져 있다. 그러나 높은 농도하에서는 (PαMS가 약 20%이상 포함될 때) PS/PPO 블렌드에 비해서 PPO/PαMS 블렌드는 miscibility가 낮다고 알려져 있다. 그 이유로서는 PαMS의 경우 α-position에 있는 methyl group이 PPO/PαMS 블렌드에서의 compatibility를 감소시키는 원인이라고 알려져 있다. 이러한 reduced intermolecular interaction이 PPO/PαMS 블렌드에서의 modulus behavior의 원인이라고 생각된다.

Fig. 8에서 보이는 바와 같이 모든 블렌드는 일반적으로 strain의 경우 negative deviation을 나타낸다. 그 이유로는 모든 블렌드의 경우 존재하는 intermolecular interaction에 의해 free volume의 감소가 발생한다. Free volume의 감소는 molecular movement를 방해하고 그 결과 chain의 stiffening 현상이 발생한다. 이러한 chain stiffening은 modulus와 break(yield) stress의 증가를 가져오는 반면

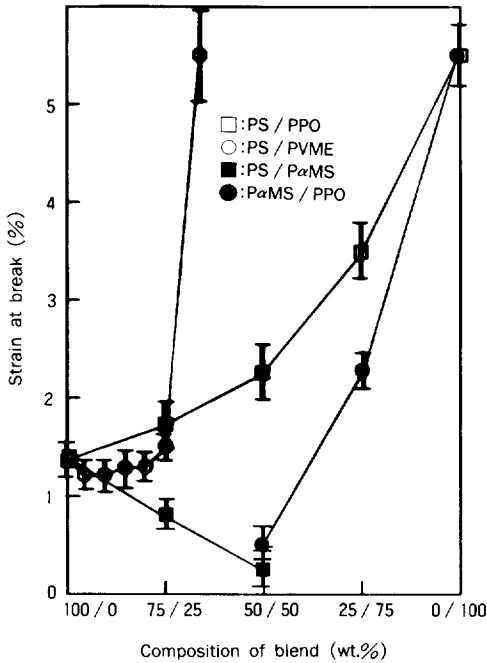


Fig. 8. Percent strain at break vs. composition of the blends. Bar indicates 95% confidence interval.

ductility는 오히려 감소하게 된다. 그 결과 전반적인 strain 감소현상을 가져오게 된다.

결 론

PS / PPO 블렌드를 중심으로 하여 PS / PVME, PS / PαMS 및 PPO / PαMS 블렌드의 기계적 성질에 대하여 조사하였다. DSC와 Rheovibron을 이용하여 유리전이온도를 측정된 결과 상용성 블렌드에서 볼 수 있는 하나의 유리전이온도가 확인되었다.

기계적 성질을 측정된 결과 상용성 블렌드라 하더라도 intermolecular interaction의 강도에 따라서 modulus의 synergistic effect가 차이가 남을 알 수 있었다. Break(yield) stress는 거의 linear한 관계를 나타냈으며, intermolecular interaction 개념을 기계적 성질에 도입하는데는 modulus가 더 정확한 parameter임을 알 수 있었다. 그리고

상용성 블렌드에서의 전반적인 기계적 성질은 antiplasticization effect의 경우와 비슷함을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. Eric P. Cizek, U. S. Pat. 3383435 (1968).
2. A. F. Yee, *Polym. Eng. Sci.*, **17**, 213(1977).
3. R. P. Kambour and S. A. Smith, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **20**, 2069(1982).
4. A. F. Yee and M. A. Maxwell, *J. Macromol. Sci. -Phys.*, **B17(3)**, 543(1980).
5. J. Stoelting, F. E. Karasz, and W. J. MacKnight, *Polym. Eng. Sci.*, **10**, 133(1970).
6. M. Bank, J. Leffingwell, and C. Thies, *ACS Polym. Preprints*, **10**, 622(1969).
7. D. J. Dunn and S. Krause, *J. Polym. Sci., Polym. Letters Ed.*, **12**, 591(1974).
8. F. Mikes, H. Morawetz, and K. S. Dennis, *Macromolecules*, **13**, 969(1980).
9. T. G. Fox, *Bull. Am. Phys. Soc.*, **2**, 123(1956).
10. M. Gordon and J. S. Taylor, *J. Appl. Chem.*, **2**, 493(1952).
11. F. N. Kelly and F. Bueche, *J. Polym. Sci.*, **50**, 549(1961).
12. S. T. Wellinghoff and E. Baer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 2025(1978).
13. B. Chun, PhD. thesis, The University of Michigan, (1988).
14. S. Krause, *J. Macromol. Sci., Macromol. Chem.*, **7**, 251(1972).
15. L. M. Robeson and J. A. Faucher, *Polym. Letters*, **7**, 35(1969).
16. G. Bergman, H. Bertilsson, and Y. Shur, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 2953(1977).
17. W. J. Jackson, Jr. and J. R. Caldwell, *J. Appl. Polym. Sci.*, **11**, 211(1967).
18. A. K. Maconnachie, R. P. Kambour, D. M.

상용성 블렌드의 기계적 성질에 대한 연구

- White, S. Rostami, and D. J. Walsh, *Macromolecules*, **17**, 2645(1984).
19. T. K. Kwei, T. Nishi, and R. F. Roberts, *Macromolecules*, **7**, 667(1974).
20. S. Choe and J. J. Aklonis, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 1284(1987).