

폴리스티렌/폴리이소프렌 블렌드의 상분리 현상

김진환[†] · 이승욱* · 박동원** · 이두성
상관관대학교 고분자공학과, *화학공학과, **삼성종합화학
(1993년 1월 18일 접수)

Phase Separation Behaviors for the Polystyrene/Polyisoprene Blend

Jinhwan Kim[†], Seung Wook Lee*, Dong Won Park**, Doo Sung Lee
Dept. of Polymer Sci. and Eng., Sungkyunkwan Univ., Suwon, 440-746, Korea
**Dept. of Chemical Eng.*
***Samsung General Chemicals*
(Received January 18, 1993)

요약 : 비상용성 이성분계 고분자 블렌드의 상분리 현상을 연구하기 위하여 분자량이 2500인 폴리스티렌(PS)과 2700인 폴리이소프렌(PI)을 택하였다. 상분리 현상은 자체 제작한 광산란 장치를 사용하였다. 먼저, 블렌드의 cloud point를 측정하고 Flory-Huggins의 격자이론에 근거한 상평형도와 상호작용 매개변수를 구하였다. 상평형도의 난일상 영역에서 가열된 시편을 상분리가 일어나는 온도로 급냉시켜 상분리를 유도한 후 시간경과에 따른 상분리 진행과정을 추적하였다. 실험결과를 scaling analysis를 통하여 분석하여 관측된 상분리 과정이 나중 단계에 해당함을 밝혔다. Lifshitz와 Slyozov가 제안한 이론을 이용하여 실험결과를 분석하였다.

Abstract : To investigate the phase separation behaviors of immiscible polymer blend, Polystyrene (PS) of $M_w=2514$ and Polyisoprene(PI) of $M_w=2700$ were chosen as model compounds for a binary blend pair. A time-resolved light scattering apparatus was employed for the investigation. Cloud points were obtained experimentally and the phase diagram was drawn from them using the Flory-Huggins lattice theory and the interaction parameter was also obtained. Sample was heated at one-phase region and then quenched to two-phase region. Progress of separation with time was observed and the results were analyzed by the scaling law. It was found that the separation behaviors observed in this study corresponds to the late stage. It was also found that there were good agreements, even though in a semi-quantitative sense, between the experimental results and a theory predicted by Lifshitz and Slyozov.

서 론

서로 다른 종류의 고분자를 혼합하는 경우 저분자 물의 혼합계와는 달리 엔트로피 항에 의한 기여가 거의 없어 상용성을 기대할 수 없게 되어, 대부분의 고분자 블렌드의 경우 특별한 상호작용이 없는 한 상분리가 일어나게 된다. 따라서, 비상용성 고분자 블렌드의 상용성 증진을 통한 물성 향상을 위해서는 상분리 현상에 관한 연구가 매우 중요하다.¹⁻³

고분자 블렌드의 상분리 현상에 관한 연구는 상업적으로는 상분리 기구(mechanism)에 따라 블렌드의 형태(morphology)가 달라지고 그에 따라 최종 물성이 결정된다는 점에 그 중요성이 있다. 예를 들어, upper critical solution temperature(UCST) 현상을 보이는 블렌드의 경우 열역학적으로 균일한 고분자 혼합물을 상분리가 일어나는 온도 이하로 급냉시킬 때 급냉정도(quench depth)에 따라서 서로 다른 열역학적 상태, 즉 '불안정(unstable)' 혹은 '준안정

(metastable)' 상태에 놓이게 된다. 불안정 상태에서는 각 위치에서의 조성이 일정한 파장을 가지며 요동(fluctuation)하고 이 요동은 전체 시스템에 균일하게 일어나게 되며, 이 경우 상호연결된 구조형태를 갖게 된다. 이와 같은 상분리 과정을 Spinodal Decomposition(SD)이라 부른다. 준안정 상태에서는 Nucleation and Growth(NG)라 불리우는 기구에 의해 상분리가 시작되며, 이 경우 분산상과 연속상으로 나뉘어지는 상들이 상호연결이 되지 않은 불연속적인 형태의 구조를 가진다.

한편, 학문적으로는 금속, 세라믹 및 저분자 유기물의 혼합물의 경우 빠른 분해율로 인하여 상분리가 매우 빠르게 진행되어 실험적 관찰이 힘들고 그로 인하여 이론적 해석들에 대한 실험적 검증이 어려운 반면에, 고분자 혼합물의 경우 높은 분자량으로 인한 느린 분해율과 'mean-field' 성격이 정량적 실험결과를 얻기 쉬운 기존 이론들과 양적 비교를 가능하게 한다는 점에서 그 중요성을 가진다. 상분리 현상을 연구하는 실험적 방법으로는 혼합물을 열역학적으로 균일한 상태가 얻어지는 온도에서 상분리를 일으키는 온도로 순간적인 온도변화(temperature jump)를 시켜 상분리를 유도한 후 시간경과에 따른 상분리 진행과정을 소각X선산란(SAXS), 소각중성자산란(SANS) 및 광산란 등의 산란장치를 사용하여 관찰하는 방법이 많이 사용되고 있다. 한편, 상분리 현상에 관한 이론적 연구는^{4~14} SD에 의하여 진행되는 상분리 현상의 초기단계, 형태결합(mode-coupling)이 일어나기 시작하는 중간단계, 그리고 나중단계로 대별되는 각 단계를 scaling analysis를^{11~14} 이용한 구조변화의 단계별 분석에 초점이 맞추어져 있다.

고분자 블렌드의 상분리 현상에 관한 연구는 이와 같은 상업적, 학문적 중요성 때문에 지난 30여년 동안 많은 관심의 대상이 되어져 왔으며, 특히 학문적으로는 지난 10년동안 많은 진전을 이루었으며 현재도 매우 활발히 진행 중이다. 본 연구에서는, UCST 거동을 보이는 폴리스티렌(PS)과 폴리이소프렌(PI) 블렌드(이하 PS/PI 블렌드)의 상분리 현상을 광산란 장치를 사용하여 실험적으로 관찰하고 그 결과를 이

론적으로 해석하고자 하였다.

실 험

재 료. 본 연구에서는 한 종류의 PS와 분자량이 다른 두 종류의 PI를 사용하였다. 실험에 사용한 PS와 PI는 Scientific Polymer Products 사로부터 구입한 것으로 각각의 특성을 Table 1에 제시하였다. 블렌드 시편을 제작하기 위하여 두 물질의 공용매인 시약용 톨루엔을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

시편 제조. 정해진 양의 PS와 PI를 측량한 후 이에 공용매인 톨루엔을 첨가하여 중량비 20% 용액을 제조한 후 5시간 이상 교반하였다. 이후 블렌드의 조성은 PS와 PI의 중량비로 표시한다. 제조된 용액은 교반 후 cover glass(두께 0.15 mm, 넓이 18×18 mm²)에 일회용 스포이드를 사용하여 2~3방울 정도 떨어뜨린 다음, 상온에서 용매를 증발시킨 후 12시간 동안 0.1 mmHg에서 진공건조하여 잔류 용매를 제거하여 블렌드 시료를 얻었다. 한편, 실험중 시료의 산화(oxidation)를 막기 위해 다른 cover glass에 시료가 닿는 부분을 제외한 바깥부분에 두께가 25μm인 폴리이미드 필름(DuPont사의 Kapton)을 실리콘 접착제를 사용하여 붙인 후, 48시간 동안 방치하여 실리콘이 충분히 경화되도록 하였다. 이렇게 만든 윗부분의 cover glass를 앞에서 만든 시료가 casting되어 있는 cover glass 위에 덮어 시료가 두 cover glass와 폴리이미드 필름에 의해 공기와 접촉하지 못하도록 하였다. 제조된 시편을 냉장고에 48시간 동안 방치하여 접착제가 경화되도록 하였다. 이렇게 제조된 시편을 광산란 실험에 사용하였으며,

Table 1. Molecular Characteristics for Three Homopolymers Employed in This Study

Sample	Polymer	Mw	Mn	Mw/Mn
PS	Polystyrene	2500	2300	1.07
PI ^(a)	Polyisoprene	2700	2500	1.10
PI ^(b)	Polyisoprene	5800	5400	1.08

(a) trans(1,4)/cis(1,4)/vinyl(3,4) = 27/66/7.

(b) trans(1,4)/cis(1,4)/vinyl(3,4) = 25/68/7.

제조된 블렌드의 두께는 40~60 μm 이었다.

실험 방법

광산란 실험. 광산란 장치 : PS/PI 블렌드의 상분리 현상 관찰을 위하여 본 실험실에서 자체 제작한 광산란 장치를 이용하였으며, 실험에 사용한 장치의 모식도를 Fig. 1에 나타내었다. 광산란 장치의 광원으로는 파장이 632.8 nm인 He/Ne laser를 사용하였으며, stepping motor와 연결된 축 위에 고정된 photodiode를 이용하여 구동각도에 따른 산란되는 빛의 세기를 측정하였으며, 자세한 과정을 문헌 15에 제시하였다.

광산란 실험 : 데이터의 처리 과정 광산란 장치를 통하여 측정되는 산란광은 빛이 서로 다른 종류의 매질들을 통과하는 과정에서 실제 분산상에 의한 산란광과는 각도 및 광의 세기에 차이가 있게 된다. 따라서, 광산란 장치로부터 직접 얻어지는 일차적 데이터들을 정량적인 분석에 사용하기 위해서 문헌 15에 보고된 절차에 의하여 보정을 수행하여 $q = 4\pi n \sin(\theta/2)/\lambda$ 로 정의되는 산란벡터(scattering vector) (q)를 얻었으며 탁도보정이 된 실제 산란광의 세기 (I)를 얻기 위하여 탁도보정을 하였다. 자세한 과정을 문헌 15에 제시하였다.

최종 모폴로지 확인. 일정 시간 동안 상분리가 진행된 시료의 상분리된 모양을 광학 현미경으로 관

찰하고, 대표적인 부분의 모폴로지를 촬영하였다.

결과 및 고찰

PS/PI 블렌드의 상평형도. 이성분계 고분자 블렌드의 상평형도는 binodal 곡선에 의하여 상분리가 일어나지 않는 단일상 영역과 상분리가 일어나는 영역이 구분되며 상분리 영역은 spinodal 곡선에 의하여 준안정 영역과 불안정 영역으로 나뉘어진다. Fig. 2는 분자량이 2500인 PS와 분자량이 2700인 PI 블렌드를 광산란 장치를 사용하여 cloud point(CP)를 측정한 결과로 CP는 상평형도의 binodal 곡선에 해당된다. 이렇게 실험적으로 측정된 CP와 이론적으로 제안된 상평형식을 수치적으로 풀어 고분자 상호간의 작용정도를 나타내는 상호작용 매개변수(interaction parameter)를 구하였다. 본 연구에서는 Flory와 Huggins에 의해 제안된 격자이론^{16,17} 사용하였으며, 그에 의하면 고분자 1과 고분자 2로 이루어진 이성분계 고분자 블렌드의 단위부피 당 Gibbs 혼합 자유에너지 변화(ΔG^M)는 다음과 같이 정의된다.

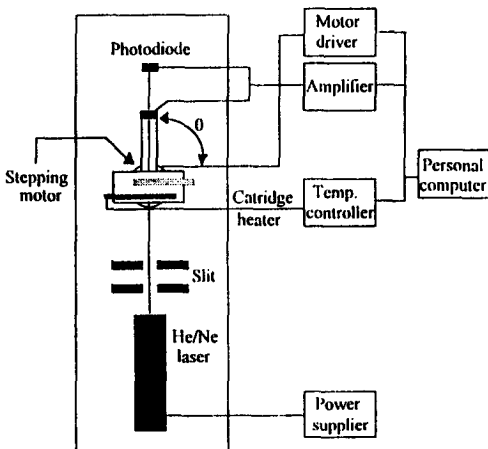


Fig. 1. Schematic diagram for the light scattering apparatus.

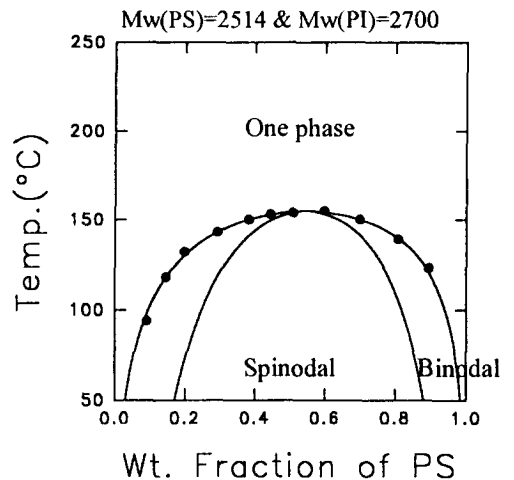


Fig. 2. Phase Diagrams for the PS(Mw=2500)/PI (Mw=2700) blend. Closed circles are data points obtained by the cloud point experiments and lines predicted by the Flory-Huggins theory. Outer curve for binodal and inner curve for spinodal.

$$\Delta G^M = (RT/V_r)[(\phi_1/r_1)\ln\phi_1 + (\phi_2/r_2)\ln\phi_2] + B\phi_1\phi_2 \quad (1a)$$

$$\Delta G^M = (RT/V_r)[(\phi_1/r_1)\ln\phi_1 + (\phi_2/r_2)\ln\phi_2 + \chi\phi_1\phi_2] \quad (1b)$$

여기에서, R은 기체상수, T는 절대온도, V_r은 단위 격자부피(volume per lattice site), ϕ_i는 각 고분자의 부피분율, r_i는 각 고분자의 몰부피와 단위격자부피와의 비로 정의되는 반복단위이며, 고분자의 구성 기본단위인 segment 사이의 상호작용을 나타내 주는 B와 λ는 각각 Flory-Huggins 상호작용 에너지 밀도(interaction energy density)와 상호작용 매개변수로 불리우며 다음과 같은 관계가 성립한다.

$$B = RT\chi/V_r \quad (2)$$

Flory는 λ를 온도만의 함수로 취급하였으나, 그 후 Guggenheim¹⁸과 Koningsveld¹⁹ 등 많은 연구자들에 의해 온도, 조성 및 분자량 등에 의존하는 것으로 밝혀졌다. 따라서, 본 연구에서는 온도만의 함수로 정의되는 χ 대신 다음 식에 표시한 것과 같이 온도와 조성 의존성이 포함된 B를 사용하였다.

$$B(T, \phi, \dots) = (RT/V_r)[(T, \phi, \dots)] \quad (3)$$

(1)과 (3)식으로부터 화학포텐셜(chemical potential; Δμ_i)을 얻고, 분리된 두 상 A와 B사이에서 (Δμ₁)_A = (Δμ₁)_B와 (Δμ₂)_A = (Δμ₂)_B를 만족하는 점들로 정의되는 binodal 곡선을 실험치와 비교하여 비선형 회귀법을 사용하여 수치적으로 풀어 B(T, φ)를 구했고, (1a)와 (4)식을 사용하여 (∂²ΔG^M/∂φ₂²)_{P,T} = 0를 만족하는 점들로 정의되는 spinodal 곡선을 구하여 그 결과를 Fig. 2에 같이 제시하였다. 위와 같은 과정을 통하여 얻어진 B는 다음과 같다.

$$B(T, \phi) \text{ (in cal/cm}^3\text{)} = 1.995 - 0.00315T \text{ (in K)} - 0.108\phi_{PS} + 0.0695\phi_{PS}^2 \quad (4)$$

Fig. 3은 (4)식의 B를 이용하여 분자량이 2500인 PS와 분자량이 5800인 PI 블렌드의 상평형도를 구한

결과를 보여주고 있으며 그림에 원으로 표시된 점들은 실험에 의해 얻어진 CP를 나타낸다. 그림은 분자량이 2700인 PI를 사용하여 측정된 CP로부터 계산된 B를 이용해 얻은 분자량이 5800인 PI가 사용된 블렌드의 이론적 상평형도와 실험에서 측정된 CP가 정확히 일치하고 있음을 보여주고 있으며, 이는 (4)식에 제시된 B의 신뢰도가 높다는 것을 뜻하는 것으로 향후 이를 사용하여 실험적으로 측정이 불가능한 높은 분자량을 가진 PS와 PI 블렌드의 상평형도도 예측 가능함을 알 수 있다.

상분리 현상의 실험적 결과. Fig. 2에 제시한 실험 결과로부터 PS/PI 블렌드는 전형적인 UCST 거동을 보임을 알 수 있었다. 일정 조성의 블렌드를 상평형도의 단일상 영역인 180°C에서 2시간 동안 가열하여 블렌드의 구성분자들이 분자수준에서 충분히 혼합되도록 한 후 상분리가 일어나는 낮은 온도로 급냉시켜 상분리를 유도했다. 등온조건 하에서 시간 경과에 따른 상분리 진행과정을 광산란 장치를 사용하여 관찰하였다. 블렌드의 조성은 80/20과 20/80의 두 조성을 택하였고 상분리 실험 온도는 122와 112°C 두 온도를 택하였다. Fig. 4는 전형적인 광산란 실

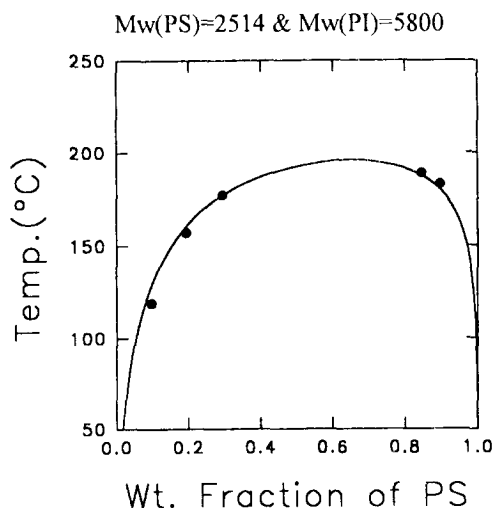


Fig. 3. Phase Diagrams for the PS(Mw=2500)/PI (Mw=5800) blend. Closed circles are data points obtained by the cloud point experiments and line is the binodal curve predicted by the Flory-Huggins theory.

형결과로 시간이 경과함에 따라 산란광의 세기는 증가하고 최대 산란광세기(I_{max})가 검출되는 q 의 값(q_{max})이 감소하는 전형적인 상분리 성장과정을 보여주고 있다.

상분리 시간이 경과함에 따라 변화하는 q_{max} 와 I_{max} 를 시간의 함수로 플롯한 그래프인 Fig. 5로부터 PS/PI 블렌드의 조성과 급냉 정도에 따른 상분리 진행 정도의 차이를 알 수 있다. Fig. 5에서 상자 안에 표시된 숫자들은 상분리가 진행된 온도(°C)를 나타내며 80/20 및 20/80은 블렌드의 조성을 나타낸다.

Fig. 5에서 80/20과 20/80 PS/PI 블렌드 모두 급냉 정도가 클수록, 즉 상분리가 진행되는 온도가 낮을수록 같은 상분리 경과 시간에서 검출되는 q_{max} 의 값이 큼을 알 수 있다. 이 결과로 보아 급냉이 클수록, 즉 실험온도가 낮을수록 상분리가 느리게 진행되며 결과적으로 성장한 분산상의 크기가 작음을 알 수 있다. 이러한 결과는 상분리 시간에 따른 I_{max} 의 변화에서도 동일하게 관찰된다. 즉, 상분리 진행 온도가 낮을수록 같은 상분리 경과시간에 검출되는 I_{max} 의 값도 적음을 보여주고 있다. 따라서 급냉이 클수록, 즉 상분리가 진행되는 온도가 낮을수록 분산상의 성장이 늦어짐을 알 수 있다.

한편, 일정 실험온도에서 조성에 따른 상분리 속

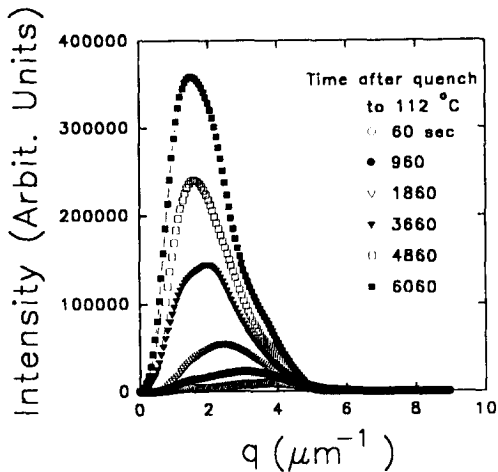


Fig. 4. Evolution of scattering profiles with separation progressed for the PS/PI blend after temperature jump from one-phase to two-phase region.

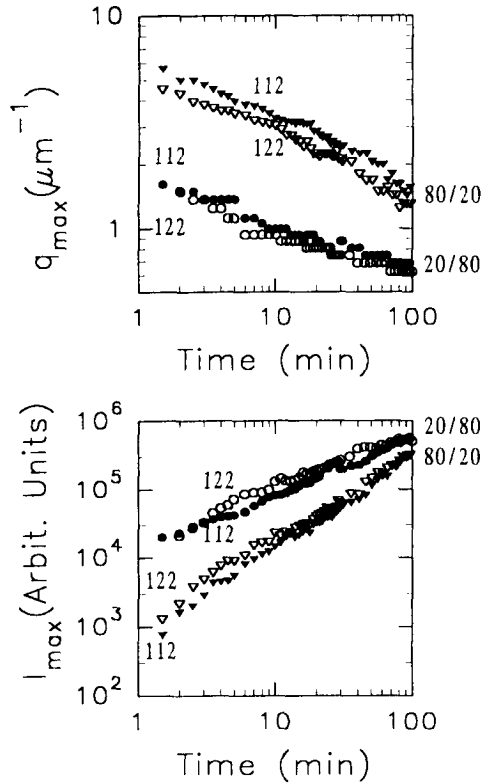


Fig. 5. q_{max} and I_{max} against time for the 80/20 and 20/80 PS/PI blends. Inserts are the experimental temperatures in C.

도를 비교해 보면, 20/80 PS/PI 블렌드가 80/20 PS/PI 블렌드보다 같은 시간에서 검출되는 q_{max} 의 값이 적고 I_{max} 는 큰 값을 보이고 있어 20/80 PS/PI 블렌드가 80/20 블렌드에 비해 분산상의 성장이 빠르게 진행됨을 알 수 있다.

이를 직접적으로 확인하기 위하여 각 실험조건에서 2시간 동안 상분리시킨 시편의 모폴로지를 광학 현미경으로 관찰하였고 그 결과를 Fig. 6에 제시하였다. 그림으로부터 같은 실험온도에서는 20/80 PS/PI 블렌드가 80/20 PS/PI 블렌드보다 분산상의 크기가 큼을, 동일 조성의 경우 급냉 정도가 클수록 분산상의 크기가 작음을, 또한 온도보다는 조성에 의한 영향이 더욱 큼을 볼 수 있다. 이는 Fig. 5에 제시된 광산란 실험결과와 정확히 일치하고 있다.

상분리 기구에 대한 Scaling Analysis, deGennes

⁶에 의하여 제안되어 그 후 Pincus,⁷ Binder⁸ 등에 의하여 발전된 상분리 기구의 이론적 해석은 주로 SD로 진행되는 상분리 과정을 scaling analysis를 통한 상분리 기구의 단계적 분석에 초점이 맞추어져 왔으며 각 단계 모두

$$q_{\max}(t) \sim t^{-a} \text{ and } I_{\max}(t) \sim t^{+b} \quad (5)$$

의 power law^{20~26}를 만족하며, 단계에 따라 a와 b의 비례정도가 달라진다는 것이 주요 내용이다. 대표적으로 Hashimoto^{24~25}는 SD공정 전체를 초기, 중간, 나중의 세 단계로 나누었다. 초기단계는 조성변동 (compositional fluctuation)이 Cahn이 제안한 선형 이론(linearized theory)을^{4~5} 따르는 기간으로, 이때는 일정 산란벡터(q)에서 관찰되는 산란광의 세기(I)가 시간(t)에 따라 지수급수적으로(exponentia-

lly) 증가하며 $q_{\max}(t) \sim t^{-a}$ 의 관계식에서 a=0이 되는, 즉 q_{\max} 가 시간에 따라 변하지 않는 기간이다. 중간 단계에서는 시간에 따라 조성 뿐 아니라 분산상간의 거리(q^{-1})도 동시에 변하게 되어 $b < 3a$ 의 관계가 성립한다. 나중 단계는 조성변동이 이미 평형상태에 도달하여 $b = 3a$ 의 관계를 가진다. Hydrodynamic interaction이 있는 critical mixture의 경우 a=1, b=3이 되며 실험적으로도 a=0.91~0.92, b=2.7~2.8이 보고되었다.²⁶ 한편, hydrodynamic interaction이 없는 off-critical mixture의 경우 a=1/3, b=1이 된다.

위에 요약된 내용에 입각하여 Fig. 5에 제시된 결과를 분석하였다. 실험을 수행한 모든 조건에서 q_{\max} 는 일정하고 I_{\max} 는 지수급수적으로 증가하는 SD의 초기 단계에 해당하는 특징을 발견할 수 없었

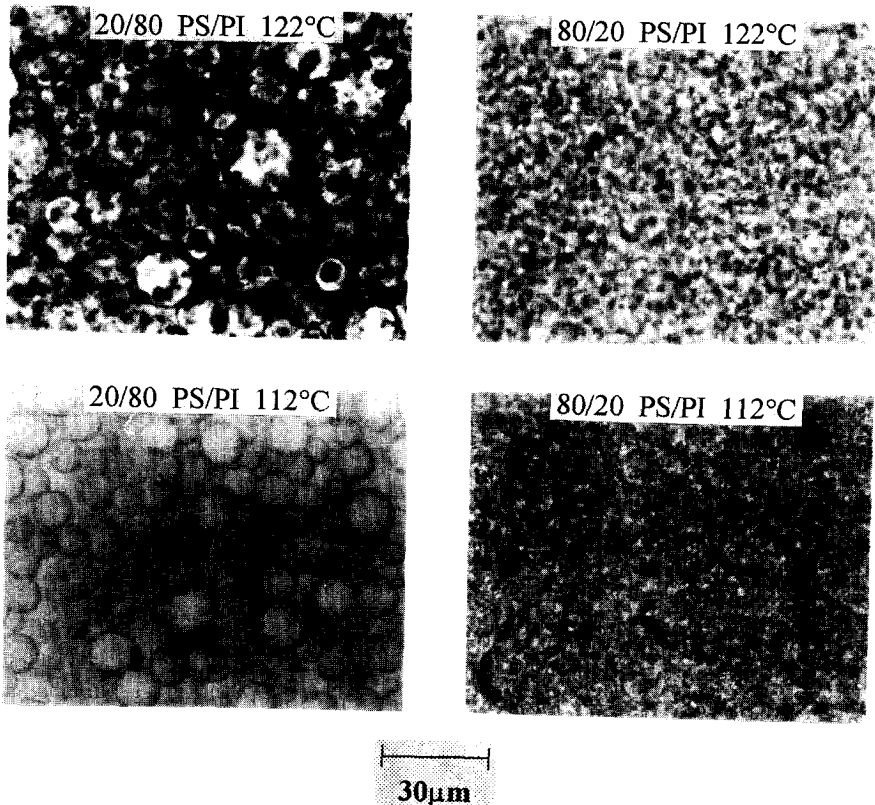


Fig. 6. Optical micrographs for the 80/20 and 20/80 PS/PI blends after 2 hr. of separation progressed when the blend was quenched from 180°C to a designated temperature.

다. 물론, Fig. 2에 제시한 PS/PI 블렌드의 상평형도를 보면 두 조성 모두 상분리를 일으킨 온도가 준안정 영역에 속해 상분리가 초기 단계에는 NG에 의하여 시작됨을 예측케 하나 초기 및 중간 단계가 너무 빠르게 진행되어 Fig. 5에 제시된 실험결과에서는 그를 확인할 수 없었다. 반면에, I_{max} 는 3/4과 1 사이의 기울기를 보이며 증가하였고 I_{max} 가 검출되는 q_{max} 는 $-1/4$ 과 $-1/3$ 사이의 기울기를 보이며 감소하여 $b=3a$ 의 관계가 성립하고 시간이 경과함에 따라 기울기가 1과 $-1/3$ 으로 되는 나중 단계의 특징을 보여주고 있다.

Ostwald ripening process의 이론적 검증. 상분리 나중 단계에 관한 이론적 설명으로는 Lifshitz와 Slyozov²⁷에 의하여 시도된 Ostwald ripening process에 관한 이론적 해석과 Smoluchowski²⁸에 의한 coalescence에 관한 설명이 있다. Coalescence는 묽은 유체 내에서 droplets이 외부의 어떤 작용도 받지 않고 자신의 확산작용에 의하여 성장해 나가는 것으로, 최근에 Siggia¹¹ 이를 SD의 나중 단계를 설명할 새로운 이론으로 발전시켜 coalescence 현상을 hydrodynamic 상호작용에 의한 'droplet coalescence'로 명명하였다. 한편, Park과 Roe²⁹는 PS와 Polybutadiene으로 이루어진 블렌드의 상분리 동역학에 관한 연구에서 coalescence 이론은 점도가 매우 묽은 혼합물의 경우에는 적용 가능하나 점도가 높은 고분자 혼합물의 경우에는 적합치 않은 것으로 보고하였다. 이에 본 연구에서는 Fig. 5에 제시한 나중 단계의 분산상 성장을 Lifshitz와 Slyozov가 제안한 이론에 근거하여 해석하였다.

Lifshitz와 Slyozov는 크기가 작은 droplet이 주위의 큰 droplet을 향해 증발되면서 그 표면에 응축되는 과정을 통해 분산상이 성장하며 분산상의 평균 반경(R)은 다음 식을 따른다고 보고하였다.

$$R^3 = (4/9)Dt \alpha \quad (6)$$

여기에서, D는 매질을 통하여 확산되는 분자의 확산 계수(diffusion coefficient), α 는 계의 열역학적 성질을 나타내는 인자이며, t는 상분리 경과시간을 나

타낸다.

확산계수(D)는 아래와 같은 식으로 정의된다.

$$D = kT/6\pi\eta R_G \quad (7)$$

여기에서, k는 Boltzmann 상수, T는 절대온도, η 는 연속상의 점도(viscosity of medium), R_G 는 확산되는 분자의 회전반경(radius of gyration of the diffusing polymer)이다. 이 식은 확산되는 분자가 구형태를 이루고 있다는 가정에서 출발한 것으로, 현재 고분자 운동형태의 정설로 알려진 reptation model은 고려하지 않고 있다. 그러나 본 실험에 사용한 PS 및 PI처럼 그 분자량이 entanglement 분자량보다 낮은 경우 확산분자를 운동을 구형으로 가정한 (7)식을 사용하여도 큰 무리가 없으리라는 판단에 근거하여 (7)식을 사용하였다. (6)과 (7)식을 살펴보면, UCST 거동을 보이는 고분자 블렌드의 경우 상분리 온도가 높을수록 연속상의 점도가 낮아지므로 확산 속도는 빨라지고 확산되는 분자의 R_G 가 클수록 확산 속도는 느려짐을 예상할 수 있다.

열역학적 성질을 나타내는 인자(α)는 다음 식에 의하여 구할 수 있다.³⁰

$$\alpha = \frac{2\gamma}{(\Delta C)^2(\partial\mu/\partial C)} \quad (8)$$

여기에서, γ 는 계면장력(interfacial tension), ΔC 는 두 상간의 농도차이며, $(\partial\mu/\partial C)$ 는 상평형도의 binodal 점에서 계산되는 화학포텐셜의 농도구배를 나타낸다. (6)과 (8)식을 살펴보면 분산상의 크기는 열역학적 인자(α)가 클수록 커짐을 알 수 있는데, 이 α 값은 (8)식에서 나타나듯이 계면장력에 비례하는 값이다. 따라서, 블렌드를 이루는 쌍(pair) 사이의 계면장력이 크면 일정 시간에서의 분산상의 크기는 커짐을 알 수 있다. 반면에 UCST 거동을 보이는 고분자 블렌드의 경우 일정 조성에서 상분리 온도가 높아지면 ΔC 와 $\partial\mu/\partial C$ 가 감소하여 분산상의 성장속도는 빨라짐을 예상할 수 있다.

위의 예상은 본 연구의 실험결과와 그 경향이 잘 일치하고 있어 본 연구의 대상인 PS/PI 블렌드의 상

분리 나중 단계를 지배하는 주요 인자를 (6)~(8)식을 이용하여 구하고 이를 실험결과와 비교하여 상분리 진행속도를 지배하는 주요 인자가 무엇인지를 고찰하였다.

확산계수 : (7)식에 의하여 정의된 확산계수를 다음과 같은 과정을 통하여 구하였다. 먼저, 각 조성에서의 연속상과 분산상을 이루는 물질이 무엇인지 밝히기 위하여 Fig. 2에 제시된 상평형도를 이용하였고 상분리 후의 모폴로지를 광학현미경을 사용하여 이를 확인하였다. Fig. 2에 제시된 상평형도를 보면 쉽게 알 수 있듯이 20/80 PS/PI 블렌드의 경우 상분리가 진행됨에 따라 PI-rich상이 연속상이고 PS-rich상이 분산상이다. 80/20 PS/PI 블렌드의 경우 PS-rich상이 연속상이고 PI-rich상이 분산상이다. 따라서, 20/80 블렌드의 경우 연속상은 PI, 확산되는 분자는 PS이며 80/20 블렌드는 그 반대가 된다.

본 실험에 사용한 PS($M_n=2,300$)와 PI($M_n=2,500$)의 R_G 값은 다음 식에 의하여 구할 수 있다.

$$R_G = (r^2)^{1/2} / \sqrt{6} \quad (9)$$

여기에서, $(r^2)^{1/2}$ 은 용융상태에서의 실제 고분자의 root-mean-square end-to-end distance로 다음과 같이 정의된다.

$$(r^2)^{1/2} = bx^{1/2} \quad (10)$$

여기에서, b는 Kuhn's statistical segment length로 PS의 경우 0.68 nm이며 PI의 경우 0.59 nm로 보고되었다.³¹ x는 반복단위이다. 계산결과, PS의 경우 $R_G=1.31$ nm이며 PI의 경우 $R_G=1.46$ nm가 된다.

상분리 실험을 진행한 각 온도에서의 연속상의 점도는 Van Krevelen에 의하여 제시된 방법을 이용하여 계산하였다.³² Van Krevelen에 의하면 점도는 온도와 분자량의 함수로 정의되어진다. 먼저 분자량에 의한 영향을 살펴보면, 어떠한 온도 T에서 분자량이 M_w 인 물질의 zero-shear viscosity(η_0)는 M_{cr} (critical molecular mass)과 상관되어 지는데 M_w 가 M_{cr} 보다 크고 작음에 따라 그 관계식이 결정되어 지는데 본 연구에 사용된 물질의 경우 $M_w < M_{cr}$ 이므로 아래

의 식을 사용하였다.

$$\log \eta_0 = \log \eta_{cr} - \log(M_w/M_{cr}) \quad \text{when } M_w < M_{cr} \quad (11)$$

여기에서, $\log \eta_{cr}$ 의 값은 온도의 영향을 고려해서 계산된 분자량이 M_{cr} 이고 온도가 T일 때의 점도($\eta_{cr}(T)$)이다. 따라서, 위의 식을 이용하기 위해서는 먼저 $\log \eta_{cr}(T)$ 의 값을 알아야 한다. 온도에 의한 영향은 고려하고자 하는 온도의 범위에 따라 Arrhenius식과 W.L.F. 식의 두가지 중 한 가지를 적용할 수 있는데 W.L.F. 식은 Tg부근에서 Arrhenius식은 Tg보다 훨씬 높은 온도에서 잘 적용되며 대략적 수치로는 Tg/T가 0.83 이상이면 W.L.F. 식이 0.6 이하이면 Arrhenius식이 적용된다. 따라서, 본 실험을 진행한 온도를 고려할 때 PI의 온도에 의한 영향은 Arrhenius식을 적용하였고 그 식은 다음과 같다.

$$\log \eta_{cr} = \log \eta(1.2T_g) + A(T_g/T - 1) \quad (12)$$

여기에서, $A = 1/2.3(E_{\eta(x)}/RT_g)$ 이고 $T_s \cong 1.2T_g$ 이다. $E_{\eta(x)}$ 은 분자량이 무한대일 때의 활성화 에너지로 group contribution으로부터 계산하였다. PS의 온도에 의한 영향은 W.L.F. 식을 적용하였고 계산에 사용한 식은 아래와 같다.

$$\log \eta_{cr}(T) = \log \eta_{cr}(T_s) - C_1(T - T_s) / (C_2 + (T - T_s)) \quad (13)$$

여기에서, $T_s=413$ K, $C_1=17.44$, $C_2=51.6$ 이다.

이렇게 계산된 점도와 앞서 계산된 R_G 를 (7)식에 대입하여 각 조성별, 온도별 확산계수를 계산하여 그 결과를 Fig. 7에 나타내었으며 다음과 같은 결론을 얻을 수 있다.

첫째, 상분리 온도가 낮아질수록 연속상의 점도가 높아지고 이는 확산분자의 확산속도를 느리게 하며, 그에 따라 상분리 속도도 느려지게 된다.

둘째, 20/80 블렌드의 확산분자인 PS분자의 확산계수가 80/20 블렌드의 확산분자인 PI분자의 확산계수에 비하여 실험온도에 따라 3~7 차수정도 높음을 알 수 있으며 주된 이유는 연속상의 점도차 때문이

다.

열역학적 인자 : (8)식에서 알 수 있는 바와 같이 열역학적 인자(α)는 두 상의 계면장력(γ)을 알아야 구할 수 있는데, 이 계면장력 또한 온도와 분자량에 의존하는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 값을 실험적으로 측정하지 않고 문헌에 보고된 이론식에 근거하여 구하였다.³³

$$\gamma = (kT)(\rho_o\chi)^{1/2} \left[\frac{\beta_A + \beta_B}{2} + \frac{1(\beta_A - \beta_B)^2}{6(\beta_A + \beta_B)} \right] \quad (14)$$

여기에서, k 는 Boltzmann 상수, T 는 절대온도, ρ_o 는 단량체의 평균 몰 비중(molar density), χ 는 Flory-Huggins 상호작용 매개변수이며, β 값은 다음과 같이 정의된다.

$$\beta_i^2 = \rho_{oi} b_i^2 / 6 \quad (15)$$

ρ_{oi} 는 순수 단량체의 몰비중이다. (14)식의 계산에 필요한 PS와 PI 사이의 값은 앞의 실험으로부터 구한 값을 사용했다. ρ_o 를 구하기 위해서 사용한 각 고분자물의 온도에 따른 비부피(v_{sp})는 다음과 같다.^{34,35}

$$v_{sp,PS} = 0.9199 + (0.0005098T(\text{in } ^\circ\text{C})) + (0.0000002354T^2(\text{in } ^\circ\text{C})) + (32.46 + 0.1017T(\text{in } ^\circ\text{C})) / M_{wPS} \quad (16a)$$

$$v_{sp,PI} = 1.0771 + (0.0007220T(\text{in } ^\circ\text{C})) + (0.0000002460T^2(\text{in } ^\circ\text{C})) \quad (16b)$$

위의 값들을 사용해 계산된 각 조성에서의 온도에 따른 계면장력을 Fig. 7에 제시하였다.

(8)식에 의하여 α 값을 얻기 위해서는 각 조성과 온도에서의 ΔC 와 $\partial\mu/\partial C$ 를 알아야 하는데 이는 앞서 구한 상평형식을 이용하면 쉽게 구해진다. 본 연구에서 사용된 조성에서의 ΔC 와 $\partial\mu/\partial C$ 의 계산치를 온도의 함수로 구하고 그 결과를 Fig. 8에 제시하였으며 다음과 같은 결론을 얻을 수 있다.

첫째, 상분리 온도에 따른 계면장력의 변화는 아주 미미하여 상수로 취급가능하다.

둘째, 상분리 온도가 낮아질수록 화학포텐셜의 농도구배와 관련이 있는 $(\Delta C)^2(\partial\mu/\partial C)$ 의 값은 증가하여 상분리 속도를 느리게 한다.

셋째, 위의 두 효과를 같이 고려하면, 상분리 온도가 낮아질수록 계면장력은 거의 변하지 않으나 반면에 $(\Delta C)^2(\partial\mu/\partial C)$ 은 상당히 증가하기 때문에 열역학적 인자는 상분리 온도가 낮아질수록 그 값이 감소하게 된다.

넷째, 상분리 온도가 같은 경우 20/80과 80/20의 조성에 따른 α 는 큰 차이가 없다. 이는 Fig. 2에 제시된 상평형도를 살펴보면 쉽게 이해할 수 있다. 상평형도가 완전히 대칭을 보이고 있지는 않으나 거의 대칭형태에 가까워 상분리 온도가 같은 경우에는 20/80과 80/20의 조성에서 ΔC 와 $\partial\mu/\partial C$ 값이 거의 같아 α 는 큰 차이가 없게 된다.

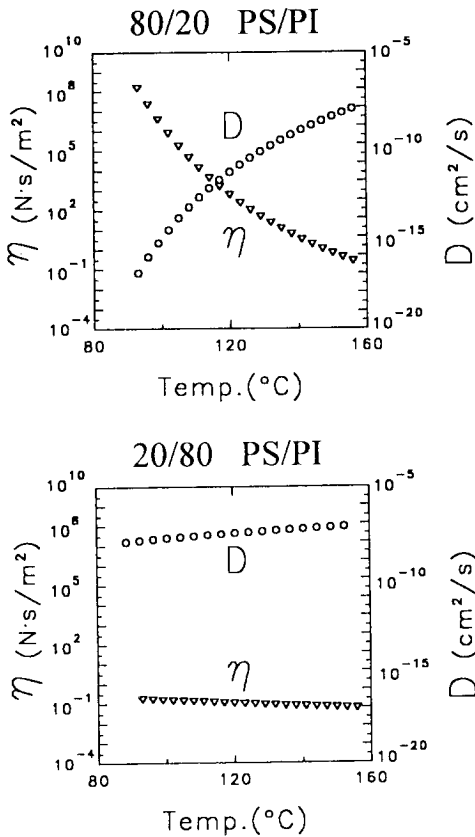


Fig. 7. Diffusion coefficient(D) defined as Eq. (7) for the 80/20 and 20/80 PS/PI blends.

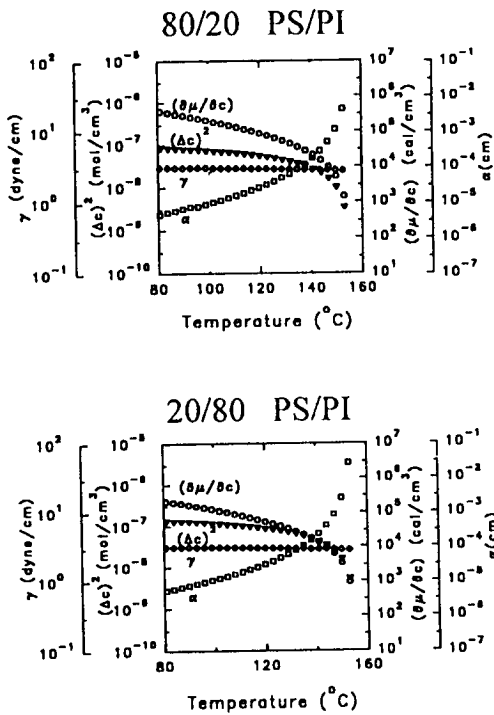


Fig. 8. Thermodynamic driving force(α) defined as Eq. (8) for the 80/20 and 20/80 PS/PI blends.

실험결과와의 비교 : 앞에서 계산된 D 와 α 를 (6)식에 대입하면 일정 조성, 온도 하에서의 상분리 시간에 따른 분산상의 크기를 예측할 수 있다. 이론적인 해석과 실험적 결과를 비교하기 위하여, 상분리 시작 후 두 시간 경과시 예측되는 분산상의 크기를 (6)식을 사용해 계산하고 그 결과를 Fig. 9에 제시하였다. Fig. 9는 Lifshitz와 Slyozov의 이론을 사용시 다음과 같은 예측이 가능함을 보여주고 있다.

첫째, 일정 조성에서 상분리 온도가 낮아질수록 D 와 α 가 동시에 감소하므로 분산상 성장은 느려지지만, 122°C와 112°C의 10°C만큼의 온도차이에 의한 분산상 크기의 차이는 그리 크지 않다.

둘째, 상분리 온도가 같을 경우 조성에 따른 α 는 큰 차이가 없는 반면에 확산계수는 크게 달라 분산상의 크기에 큰 영향을 미치며, 연속상을 이루는 PS의 점도가 높은 80/20 블렌드의 경우 낮은 점도의 PI 연속상의 20/80 블렌드에 비하여 큰 분산상을 가

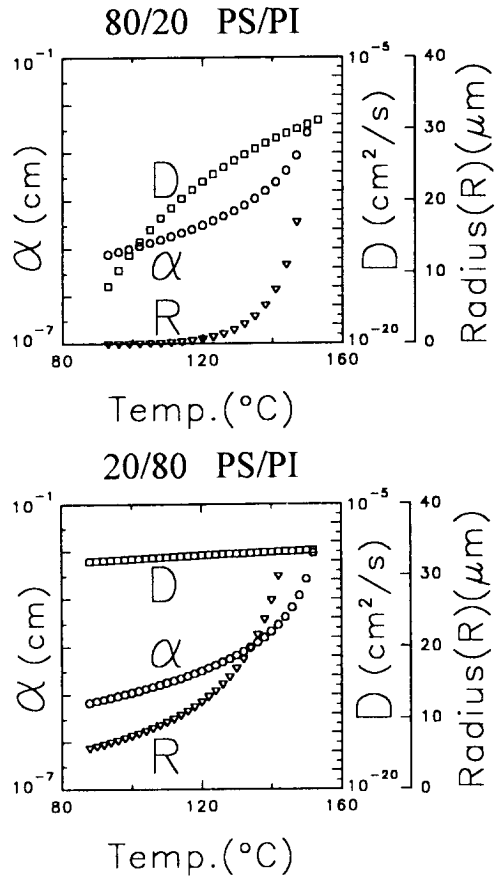


Fig. 9. Average radius of the dispersed droplets predicted by Eqs. (6)~(8) for the 80/20 and 20/80 PS/PI blends.

진다.

위와 같은 예측은 Fig. 5에 제시된 광산란 실험결과 및 Fig. 6에 제시된 모폴로지를 관찰한 실험결과와 경향은 정확히 일치하고 있고 수치적으로도 예측치와 실험치가 상당히 근접함을 보이고 있다. 20/80 PS/PI 블렌드의 상분리 온도 122°C와 112°C의 경우 예측된 분산상의 반경은 각각 13.1과 10.0 μm 이었으며, 이 값은 Fig. 6에 제시된 광학현미경으로 관찰된 분산상의 크기에 근접하고 있다. 이러한 결과는 이론적 검증에 사용된 수많은 가정들을 고려할 때 놀랄만한 것으로, 본 연구에서 관찰된 상분리는 나중 단계에 해당되며 분산상 성장과정을 Ostwald ripening process에 의해 해석한 것이 타당함을 입증

하고 있다. 한편, 80/20 블렌드의 상분리 온도 122°C와 112°C의 경우 예측된 분산상의 반경은 각각 0.86과 0.23 μm 이었으며, 이 또한 광학현미경으로 분산상의 크기를 명확히 관찰할 수 없었던 이유를 설명해주고 있다.

결 론

분자량이 2500인 PS와 2700인 PI로 이루어진 PS/PI 블렌드를 단일상 영역에서 상분리를 일으키는 영역으로 급냉시켜 상분리를 유도한 후 시간경과에 따른 상분리 진행과정을 광산란 장치를 사용하여 추적하여 실험결과를 분석한 결과 다음과 같은 사실을 밝힐 수 있었다.

본 실험에서 관측된 PS/PI 블렌드의 상분리 과정은 나중 단계에 해당하였다. 상분리 시간경과에 따른 I_{max} 는 3/4과 1 사이의 기울기를 보이며 증가하였고 I_{max} 가 검출되는 q_{max} 는 $-1/4$ 과 $-1/3$ 의 기울기를 보이며 감소하였으며 상분리 시간이 경과함에 따라 그 기울기가 1과 $-1/3$ 으로 수렴하였다.

상분리 성장 과정을 Ostwald ripening process를 이론적으로 해석한 Lifshitz와 Slyozov의 이론식을 사용하여 본 연구에 사용한 PS/PI 블렌드의 분산상 크기를 예측하여, 광산란 실험결과 및 모폴로지를 관찰한 광학현미경 실험결과와 비교하였다. 상분리 온도가 높아지면 상분리 속도가 빨라지고 동일한 상분리 온도에서 20/80 블렌드가 80/20 블렌드에 비하여 상분리 속도가 빨라지고 그에 따라 분산상의 크기도 증가한다는 경향은 광산란 실험결과 및 모폴로지 관찰결과와 잘 일치하고 있었다. 또한, 예측된 분산상의 크기가 실험치와 수치적으로 상당히 근접함을 보이고 있었다.

감사의 글 : 본 연구는 한국과학재단 지원 연구비에 의하여 연구되었기에 이를 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. D. R. Paul and S. Newman Eds., "Polymer Blend", Academic Press, New York, Vol. 2, 1978.
2. O. S. Olabisi, M. T. Shaw, and L. M. Robeson, "Polymer-Polymer Miscibility", Academic Press, New York, 1979, Chap. 2.
3. K. Solc, "Polymer Compatibility and Incompatibility", MMI Press, New York, 1982.
4. J. W. Cahn and J. E. Hilliard, *J. Chem. Phys.*, **28**, 258 (1958) ; 31, 688 (1959).
5. H. E. Cook, *Acta Metall.*, **18**, 297 (1970).
6. P. G. deGennes, *J. Chem. Phys.*, **72**, 4756 (1980).
7. P. Pincus, *J. Chem. Phys.*, **75**, 1996 (1981).
8. K. Binder, *J. Chem. Phys.*, **79**, 6387 (1983).
9. G. H. Fredrickson, *J. Chem. Phys.*, **85**, 3556 (1986).
10. J. S. Langer, M. Baron, and H. D. Miller, *Phys. Rev.*, **A11**, 1417 (1975).
11. E. D. Siggia, *Phys. Rev.*, **A20**, 595 (1979).
12. H. Furukawa, *Adv. Phys.*, **34**, 703 (1985).
13. H. Furukawa, *Physica*, **A123**, 497 (1984).
14. H. Furukawa, *Phys. Rev. Lett.*, **43**, 136 (1979).
15. J. Kim, T. H. Kim, T. Kim, J. B. Ahn, and D. S. Lee, *Polymer(Korea)*, **17**, 543 (1993).
16. P. J. Flory, *J. Chem. Phys.*, **9**, 660 (1941).
17. M. L. Huggins, *J. Chem. Phys.*, **9**, 440 (1941).
18. E. A. Guggenheim, *Trans. Faraday. Soc.*, **44**, 1007 (1948).
19. R. Koningsveld, L. A. Kleintjens, and H. M. Schofeleers, *Pure Appl. Chem.*, **39**, 1 (1974).
20. A. Ziya Akcasu, I. Bahar, B. Erman, Y. Feng, and C. C. Han, *J. Chem. Phys.*, **97**, 5782 (1992).
21. T. Izumitani and T. Hashimoto, *J. Chem. Phys.*, **83**, 3694 (1985).
22. T. Hashimoto, M. Itakura, and H. Hasegawa, *J. Chem. Phys.*, **85**, 6118 (1986).
23. T. Hashimoto, M. Itakura, and N. Shimidzu, *J. Chem. Phys.*, **85**, 6773 (1986).
24. T. Hashimoto, M. Takenaka, and H. Jinnai, *J. Appl. Cryst.*, **24**, 457 (1991).
25. M. Takenaka, T. Izumitani, and T. Hashimoto, *J. Chem. Phys.*, **97**, 6855 (1992).
26. F. S. Bates and P. Wiltzius, *J. Chem. Phys.*, **91**, 3258 (1989).
27. I. M. Lifshitz and V. V. Slyozov, *J. Phys. Chem. Solids*, **19**, 35 (1961).

28. M. V. Smoluchowski, *Z. Phys. Chem.*, **92**, 129 (1916).
29. D. W. Park and R. J. Roe, *Macromolecules*, **24**, 53 24 (1991).
30. J. D. Gunton, M. San Miguel, and P. S. Sahni in "Phase Transitions and Critical Phenomena" (C. Domb and J. L. Lebowitz Eds.), Vol. 8, Academic Press, New York, 1983, Chap. 3.
31. T. Hashimoto, N. Nakamura, M. Shibayama, A. Izumi, and H. Kawai, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B17**, 389 (1980).
32. D. W. Van Krevelen, "Properties of Polymers", Elsevier, Amsterdam, 1990, Chap. 15.
33. E. Helfand and A. M. Sapse, *J. Chem. Phys.*, **62**, 1327 (1975).
34. M. J. Richardson and N. G. Sazill, *Polymer*, **18**, 3 (1977).
35. C. D. Han, J. Kim, and S. G. Chu, *Macromolecules*, **22**, 3443 (1989).