

블록공중합물이 첨가된 폴리스티렌/폴리이소프렌 블렌드의 상분리 현상

김진환[†] · 이승욱* · 안정범* · 박동원** · 이두성

성균관대학교 고분자공학과, * 화학공학과, ** 삼성종합화학

(1993년 1월 18일 접수)

Phase Separation Behaviors for the Polystyrene/Polyisoprene Blend with Added Block Copolymer

Jinhwan Kim[†], Seung Wook Lee*, Jung Bum Ahn*, Dong Won Park**, and 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 : 상용성이 없는 이성분계 고분자 블렌드를 이루는 쌍의 모델화합물로 폴리스티렌(PS)과 폴리이소프렌(PI)을 택하고, 이에 PS와 PI의 이블록공중합체(diblock copolymer)인 Poly(styrene-b-isoprene)(SI)를 상용화제의 모델 화합물로 택하여, 블록공중합물이 비상용성 고분자 블렌드의 상분리 현상에 미치는 영향을 알아보았다. 이를 위하여 자체 제작한 광산란 장치를 사용하여 상분리 과정을 관찰하였다. 상용화 효과가 있는 SI의 경우 첨가된 SI의 양이 증가할수록 분산상의 성장속도가 느려졌으며, 이는 계면장력의 감소에 기인하는 것으로 밝혀졌다. 한편, 첨가되는 SI의 분자량이 낮아 미세상 전이온도(Microphase Separation Temperature; MST)가 상분리 진행온도보다 낮은 경우에는 SI가 블렌드에 분자상태로 혼합되어 있어 계면장력의 감소를 가져오지 못해 상용화 효과를 보여주지 않았다.

Abstract : To investigate the effect of block copolymer addition, as a compatibilizer, on the phase separation behaviors of the immiscible polymer blend, Polystyrene(PS) and Polyisoprene(PI) were chosen as model compounds for a binary blend pair, and Poly(styrene-b-isoprene)(SI) as a compatibilizer. Using a time-resolved light scattering apparatus, the phase separation kinetics were investigated for the blends with or without block copolymers. The block copolymer, which shows the compatibilization effect, reduced the interfacial tension between the continuous medium and separated domains, thus making the size of domains be decreased and the separation rate be retarded. To examine the dependancy of the molecular structure of block copolymer on the compatibilization, various types of SI's differing in total molecular weight were employed. For a series of low molecular weight SI's whose microphase separation temperatures are lower than the experimental temperature, there was no compatibilization effect. It was also found that there were good agreements, even though in a semi-qualitative sense, between the experimental results and theoretical prediction proposed by Lifshitz and Slyozov.

서 론

현재 상업적으로 양산되고 있는 고분자들을 두가지 이상 혼합하여 각각 사용할 때보다 더욱 우수한 성능을 지닌 새로운 고분자 재료, 즉 고분자 블렌드 혹은 알로이의 개발에 관한 연구가 최근 매우 활발히 진행되고 있다. 그러나 대부분의 고분자 블렌드의 경우 높은 분자량으로 인하여 상용성이 없어 상분리가 일어나게 된다. 이 때 분리된 상사이의 계면에서의 비상용성으로 인하여 두 상 사이에 높은 계면장력, 나쁜 접착력, 그리고 분산(dispersion)의 비균일성이 발생하며, 이로 인하여 블렌드의 최종 물성이 저하되는 문제점이 발생한다. 따라서 이러한 문제점의 해결이 새로운 고분자 블렌드 개발에 있어 핵심적으로 요구되는 기술이다.¹

이를 해결하기 위하여 이성분계 비상용성 블렌드의 경우 제 삼의 물질, 즉 각 상의 주성분 고분자와 화학구조가 동일한 블록공중합물이나 그래프트(공)중합물을 소량첨가하여, 계면에서의 상용성을 증가시켜 우수한 신소재를 얻는 방법이 가장 널리 쓰이고 있으며, 그에 대한 연구가 국내, 외에서 활발히 진행되고 있다. 이러한 목적에 사용되는 물질은 상용화제(compatibilizer)라 불리운다. 상용화제는 비상용성인 두 상의 계면에 위치하게 되고, 이로 인하여 비상용성인 두 상 사이의 계면에너지를 감소시켜 그로 인하여 거시적 상분리 현상 억제, 균일한 분산(fine dispersion) 및 계면접착력 향상 등의 효과를 가져오게 된다.^{2~4} 이와 같은 상용화제의 중요성때문에 상용화제가 블렌드의 물성에 미치는 영향에 관하여 많은 연구가 진행되고 있다. 그러나 상용화제가 첨가된 블렌드계의 경우 고려해야 할 변수가 많아 상용화제의 역할에 대한 이론적인 규명이나 정량적인 연구에 많은 어려움이 있다.

상용화제로 블록공중합물을 사용할 때 이블록공중합물(diblock copolymer)이 가장 효과적인 것으로 알려져 있으나, 블록의 길이 및 비율과 같은 분자구조에 따른 상용화 효과에 대한 정량적 연구는 매우 부족한 상태이다.⁵ 한편, 비상용성 고분자 블렌드에

상용화제를 첨가할 경우 첨가된 상용화제의 농도가 증가하면 상용성도 증가하나 어떤 일정한 농도에 달하면 상용성 증가효과는 포화되며 그 이상의 농도에 서는 첨가된 상용화제가 상분리를 일으켜 상용성 증대를 기대할 수 없게 된다. 따라서 특정 고분자 블렌드에 유용하게 작용하는 상용화제의 종류가 밝혀져도 그 상용화제의 농도에 따른 상용화 효과를 알아내고 예측할 수 있어야 최대 물성치를 보이는 상용화제의 양을 결정할 수 있다. 현재까지 이에 관한 체계적인 연구도 매우 부족한 상태이다. 그동안 이에 관하여 여러 가지 실험적 연구 방법이 시도되었는데, 그 중 한 가지는 광산란 실험을 통하여 상용화제가 첨가된 블렌드의 상분리 속도를 관찰하여 상용화 효과와 상분리 현상 억제 사이의 상관관계를 정량적으로 연구하는 방법이다.^{5~6} 한편, 블록공중합물의 농도와 분자량에 따른 상분리 현상등에 관한 이론적 연구들이 최근 활발히 진행되고 있다.^{7~10} 특히 Leibler는⁷ 호모고분자와 블록공중합물의 농도와 분자량에 따른 계면장력의 감소정도를 수치화하였으며, 그 결과를 이용하면 블렌드에 첨가된 상용화제의 역할을 예측할 수 있다.

본 논문은 상용화제가 비상용성 고분자 블렌드의 상용성에 미치는 영향에 관한 연구를 그 목적으로 하였으며, 이를 위하여 폴리스티렌(Polystyrene; 이하 PS), 폴리이소프렌(Polyisoprene; 이하 PI)을 비상용성 고분자 블렌드의 모델 시스템으로 선정하고 이에 폴리스티렌-폴리이소프렌 이블록공중합체(Poly(styrene-*b*-isoprene) diblock copolymer; 이하 SI)을 상용화제로 택하여 광산란 장치를 사용하여 상분리 현상을 관측하고 그 결과를 이론적으로 해석하여 폴리스티렌/폴리이소프렌 블렌드(이하 PS/PI 블렌드)에 SI블록공중합물이 상용화제로 첨가되었을 때의 분자구조에 따른 상용화 효과에 관하여 연구하였다.

실 험

재 료. 본 연구에서는 단일 중합체로 중량평균

분자량(Mw)이 2500인 PS와 2700인 PI를 사용하였다. 실험에 사용한 PS와 PI는 Scientific Polymer Products 사로부터 구입한 것으로 분산도(Mw/Mn)는 각각 1.07과 1.10인 단분산 시료이다. PS와 PI로 이루어진 비상용성 블렌드에 블록공중합물을 첨가하였을 때의 상용화 효과를 연구하기 위하여, 네 가지의 SI를 사용하였으며 각각의 특성을 Table 1에 나타내었다. 시료의 이름에서 SI는 블록공중합물을 뜻하며 'SI' 다음의 숫자는 PS 블록의 분자량을 뜻한다. 표에서 알 수 있듯이 총 분자량이 크게 다른 두 종류를, 분자량이 낮은 종류 세 가지는 총 분자량은 거의 같으나 PS 블록과 PI 블록의 상대적 비율을 각각 다른 것을 사용하였다. 낮은 분자량 세 가지는 미국 Akron 대학의 한 창대 교수님에게서 제공받았으며 높은 분자량의 SI-101S는 포항공대의 장 태현 교수님으로부터 제공받았다. 블렌드 시편을 제작하기 위하여 두 물질의 공용매인 시약용 톨루엔을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

시편 제조. 정해진 양의 시료를 측정한 후 이에 공용매인 톨루엔을 첨가하여 중량비 20% 용액을 제조한 후 5시간 이상 교반하였다. 이후 블렌드의 조성은 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 silicone 접착제를

사용하여 붙인 후, 48시간 동안 방치하여 silicone이 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 시편은 냉장고에서 48시간 동안 방치하여 접착제가 경화되도록 하였다. 이렇게 제조된 시편을 광산란 실험에 사용하였으며, 제조된 블렌드의 두께는 40~60μm이었다.

실험 방법. 블렌드의 상분리 현상 관찰을 위하여 본 실험실에서 자체 제작한 광산란 장치를 이용하였으며, 실험에 사용한 장치 및 데이터 처리 과정은 앞의 논문과¹⁴ 동일하다.

결과 및 고찰

PS/PI/SI 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. 1에 분자량이 2500인 PS와 분자량이 2700인 PI 블렌드의 실험적으로 측정된 cloud point(CP)와 이를 Flory-Huggins의 격자이론과 비교하여 이론적으로 구한¹⁴ 상평형도를 제시하였으며, PS/PI 블렌드에 소량의 SI를 첨가하여 PS/PI/SI 블렌드의 CP를 측정된 결과 SI가 첨가되지 않은 PS/PI 블렌드의 CP와 큰 차이가 없었다. 소량의 블록공중합물 첨가는 상평형도를 변화시키지 않는다는 사실은 다른 연구자에¹³ 의해서도 보고된 바 있다.¹² 따라서 Fig. 1에 제시된 상평형도가 PS/PI/SI 블렌드의 상평형을 나타내는 것으로 간주한다.

상분리 현상의 실험적 결과. Fig. 1에 제시한 실험결과로부터 PS/PI/SI 블렌드는 전형적인 UCST 거동을 보임을 알 수 있었다. 일정 조성의 블렌드를 택하여 상평형도의 단일상 영역인 180°C에서 2시간 동안 방치하여 블렌드의 구성분자들이 분자수준에서 충분히 혼합되도록 한 후 상분리가 일어나는 낮은

Table 1. Molecular Characteristics for Block Copolymers Employed in This Study

Sample code	Total mol. wt. (×10 ⁻³)	Block mol. wt. (×10 ⁻³)	φ _{PS}	M _w /M _n	MST (Liebler) (°C)	MST (Helfand) (°C)
SI6s	17	6S-11I	0.31	1.10	185	95
SI9s	16	9S-7I	0.50	1.07	232	128
SI11s	17	11S-6I	0.63	1.06	218	115
SI101s	123	101S-22I	0.82	1.06	>500	>400

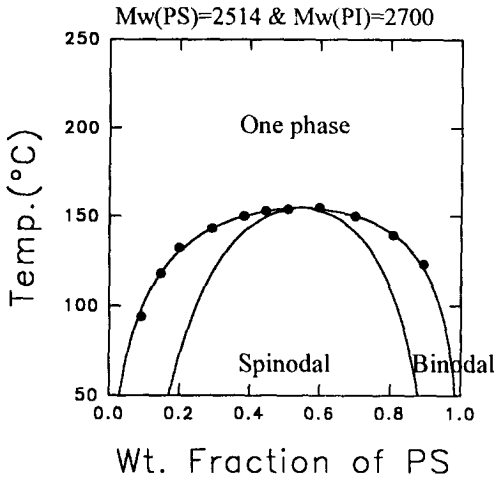


Fig. 1. Phase Diagrams for the PS(Mw=2500)/PI (Mw=2700) blend. Closed circles are data points obtained by the cloud point experiments and lines predicted by the Flory-Huggins theory. Outer curve for binodal and inner curve for spinodal.

온도로 급냉시켜 상분리를 유도했다. 등온조건 하에서 시간경과에 따른 상분리 진행과정을 광산란 장치를 사용하여 관찰하였다. 블렌드의 조성은 80/20을 택하였고 상분리 실험 온도는 122와 112°C 두 온도를 택하였다.

Fig. 2는 낮은 분자량의 SI가 1 wt% 첨가된 블렌드의 실험결과로 시간이 경과함에 따라 최대 산란광세기(I_{max})가 검출되는 q 의 값(q_{max})은 감소하고 I_{max} 는 증가하는 전형적인 상분리 성장과정을 보여주고 있다. 하지만, 같은 상분리 경과시간에서 블록공중합물의 첨가가 I_{max} 의 감소나 q_{max} 의 증가를 가져오지 않는 것으로 보아 상용화 효과가 없는 것으로 판단된다. Fig. 3은 SI의 농도가 2 wt%로 증가되고 실험온도가 10°C 낮아졌으나 여전히 상용화 효과는 없음을 보여주고 있다. Park과 Roe는⁶ PS와 Polybutadiene(PB)로 이루어진 블렌드의 경우 저분자량의 블록공중합물을 첨가하여도 상용화 효과를 발견할 수 없음을 보고하였고 이는 블록공중합물의 미세상 전이온도(Microphase Separation Temperature; MST)가 상분리 진행온도보다 낮은 경우에는 블렌드에 분자상태로 혼합되어 있을 뿐 계면에 존재

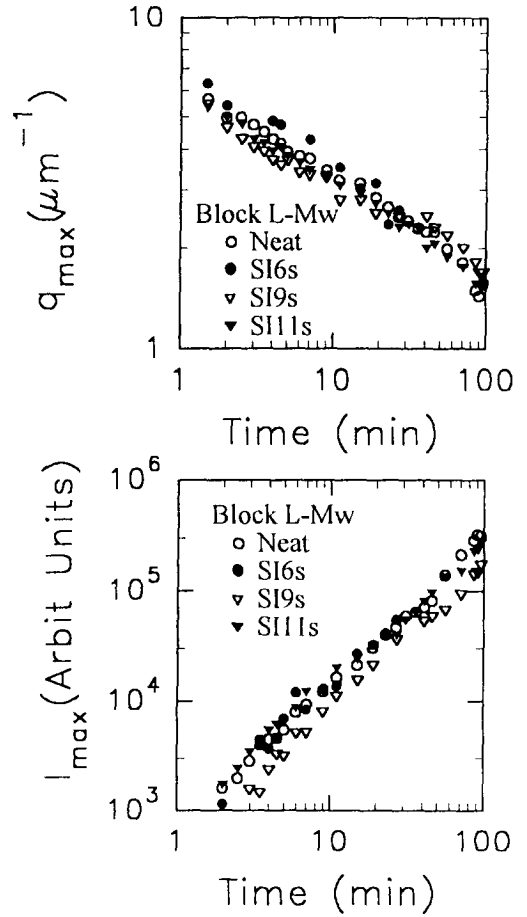


Fig. 2. q_{max} and I_{max} against time for various 80/20/1 PS/PI/SI blends after quench from 180°C to 122°C.

하지 않아 계면장력의 감소를 가져오지 못하기 때문이라고 해석하였다. 본 연구에 사용한 SI의 MST를 문헌 13에 제시된 절차를 사용하여 계산한 결과를 Table 1에 제시하였다. Han 등¹³에 의하면 Helfand의 이론에 의하여 예측된 MST와 실험적으로 측정된 실제치는 10°C 정도의 차이를 보이는 것으로 보고되었다. 따라서 SI9s를 제외하는 Helfand의 이론에 의하여 예측된 MST가 실험온도보다 낮아 위와 같은 해석이 타당했음을 입증하고 있다. SI9s의 경우 계산치는 128°C이나 Helfand의 이론에 의한 예측은 실제치와 약 10°C의 차이가 있는 것으로 알려져 있어, 이와 앞에서 토의된 내용을 고려할 때 블록공중합물

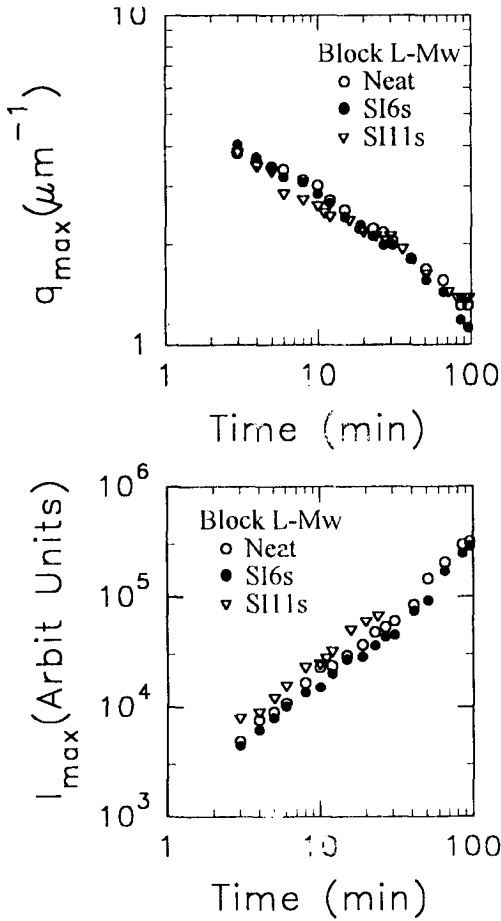


Fig. 3. q_{max} and I_{max} against time for various 80/20/2 PS/PI/SI blends after quench from 180°C to 112°C.

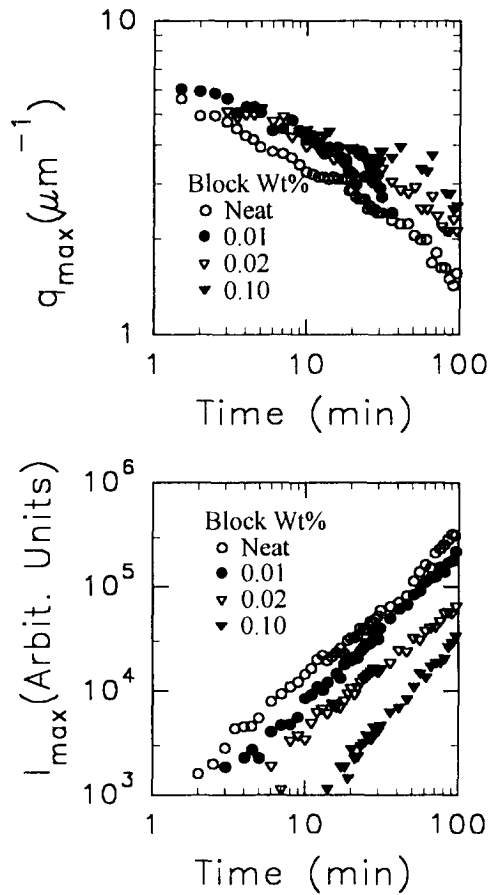


Fig. 4. q_{max} and I_{max} against time for the 80/20/x PS/PI/SI101s blends after quench from 180°C to 112°C. (x denotes the concentration of SI101s)

의 MST가 상분리 진행온도보다 낮은 경우에는 상용화 효과를 가져오지 않는다는 결론을 내릴 수 있다.

Fig. 4는 분자량이 높은 SI101s를 각각 0.01, 0.02과 0.10 wt% 만큼 첨가한 PS/PI/SI블렌드의 실험결과로 시간이 경과함에 따라 최대 산란광세기 (I_{max})가 검출되는 q 의 값(q_{max})은 감소하고 I_{max} 는 증가하는 전형적인 상분리 성장과정을 보여주고 있다. 하지만, Fig. 2와 3에 제시된 낮은 분자량의 블록공중합물 첨가시와는 판이하게 같은 상분리 경과 시간에서 블록공중합물의 농도가 증가함에 따라 I_{max} 의 감소와 q_{max} 의 증가가 심화되는 현상을 보이

고 있다. 이는 SI-101s의 MST가 상분리 진행온도보다 높아 블렌드에 분자량으로 혼합되지 않고 계면에 위치하게 되어 계면장력의 감소를 가져와 상용화 효과를 보이는 것으로 해석된다.

상분리 기구에 대한 이론적 해석. 본 연구에 사용한 단일 중합체와 분자량이 동일한 PS와 PI를 사용하여 같은 온도에서 블록공중합물이 첨가되지 않은 PS/PI 블렌드의 상분리 현상을 연구한 결과 상분리 초기 및 중간 단계는 관측되지 않았고 나중 단계만이 관측됨을 보고하였다.¹⁴ 또한, 시간에 따른 I_{max} 의 증가가 1의 기울기를 가지고 시간에 따른 q_{max} 의 감소는 -1/3의 기울기를 보이고 나중단계의

상분리 성장이 Ostwald ripening process에 의해 진행됨을 보고하였다. Fig. 5는 상용화 효과를 보이는 SI101s가 첨가된 블렌드와 첨가되지 않은 블렌드를 비교했을 때 상분리 시간을 지연시킬 뿐 기울기에는 변화가 없어 상분리가 동일한 기구에 의하여 진행됨을 보여주고 있다. 따라서 이 경우 문헌 14에 보고한 바와 같이 Lifshitz와 Slyozov¹⁵가 제안한 다음의 이론을 적용할 수 있다. Lifshitz와 Slyozov는 시간에 따른 분산상의 평균 반경(R)은 다음 식을 따른다고 보고하였다.

$$R^3 = (4/9)Dt \alpha \quad (1)$$

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

확산계수(D)는 아래와 같은 식으로 정의된다.

$$D = kT/6\pi\eta R_G \quad (2)$$

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 PI와 같이 분자량이 entanglement 분자량보다 낮은 경우 분자의 확산을 단분자나 저분자물의 확산으로 가정하고 사용하여도 큰 무리가 없으리라는 판단에 근거하여 (2)식을 사용하였다. 첨가한 SI의 양이 소량일 경우 상분리 진행은 전적으로 분산상을 이루는 단일 중합체들의 연속상을 통과하는 확산에 의한 분산상의 성장을 뜻하며, 첨가된 소량의 블록공중합체는 단일 중합체의 확산속도(D)에는 전혀 영향을 미치지 않는다. 따라서, PS/PI/SI 블렌드의 D는 PS/PI 블렌드의 D와 동일한 것으로 간주할 수 있다.

한편, 열역학적 성질을 나타내는 인자(α)는 다음

식에 의하여 구해진다.¹⁶

$$\alpha = \frac{2\gamma}{(\Delta C)^2(\partial\mu/\partial C)} \quad (3)$$

여기에서, γ 는 계면장력(interfacial tension), ΔC 는 두 상간의 농도차이며, $(\partial\mu/\partial C)$ 는 상평형도의 binodal 점에서 계산되는 화학퍼텐셜의 농도구배를 나타낸다.

(1)과 (3)식을 살펴보면 α 값이 작을수록 분산상의 크기가 줄어들음을 알 수 있는데, α 를 결정짓는 요소에는 상평형도에서 계산되는 ΔC 와 $\partial\mu/\partial C$, 그리고 계면장력 등이 있다. 본 연구처럼 첨가된 SI의 양이 소량이어서 첨가되지 않은 블렌드와 비교하여 상평형도에 차이가 없을 경우 $(\Delta C)^2(\partial\mu/\partial C)$ 는 SI의 첨가 여부에 상관없이 같은 값을 가지게 된다. 그러므로 (1)~(3)식의 인자들 중에서 Fig. 4에 제시된 SI 농도증가에 따른 상분리 진행역제 현상과 관련이 있는 것은 계면장력 뿐이다. 따라서 SI 농도증가에 따른 상분리 역제는 계면장력의 감소에 기인한 것임이 명백하다.

결 론

분자량이 2500인 PS와 2700인 PI로 이루어진 PS/PI 블렌드에 PS와 PI의 이블록 공중합체 SI를 첨가한 PS/PI/SI 블렌드를 단일상 영역에서 상분리를 일으키는 영역으로 급냉시켜 상분리를 유도한 후 시간 경과에 따른 상분리 진행과정을 광산란 장치를 사용하여 추적하여 상용화 효과에 관하여 연구한 결과 다음과 같은 사실을 밝힐 수 있었다.

1. 첨가되는 SI의 분자량이 낮아 MST가 상분리 진행온도보다 낮은 경우에는 SI가 계면에 위치하지 못하여 상용화 효과를 전혀 얻을 수 없었다.
2. 상용화 효과를 나타내는 높은 분자량의 SI가 첨가된 경우 SI의 농도가 증가할수록 계면에 위치하는 SI의 양이 늘어나 그에 따라 계면장력이 감소하여 분산상의 성장속도가 느려졌다.

감사의 글 : 본 연구는 한국과학재단 지원 연구비에 의하여 연구되었기에 이를 감사드립니다. 블록공중합체를 제공해 주신 Akron대학의 한 창대 교수님과 포항공대의 장 태현 교수님께 진심으로 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. D. R. Paul and S. Newman, "Polymer Blend", Academic Press, New York, 1978, Vol. 2.
2. M. Xanthos, *Poly. Eng. Sci.*, **28**, 1392 (1988).
3. N. G. Gaylod, *Chem. Tech.*, **7**, 435 (1989).
4. G. E. Molau, "Block Polymers", Plenum, New York, 1970, p.79.
5. R. J. Roe and C. M. Kuo, *Macromolecules*, **23**, 4635 (1990).
6. D. W. Park and R. J. Roe, *Macromolecules*, **24**, 53 24 (1991).
7. L. Leibler, *Macromol. Chem., Macromol. Symp.*, **16**, 1 (1988).
8. L. Leibler, *Macromolecules*, **15**, 1283 (1982).
9. D. Rigby and R. J. Roe, *Macromolecules*, **17**, 1778 (1984).
10. J. Noolandi and K. M. Hong, *Macromolecules*, **15**, 482 (1982) ; **17**, 1531 (1984).
11. J. Kim, T. H. Kim, T. Kim, J. B. Ahn, and D. S. Lee, *Polymer(Korea)*, **17**, 543 (1993).
12. R. J. Roe and W. C. Zin, *Macromolecules*, **13**, 1221 (1980).
13. C. D. Han, J. Kim, and J. K. Kim, *Macromolecules*, **22**, 383 (1989).
14. J. Kim, S. W. Lee, D. W. Park, and D. S. Lee, *Polymer(Korea)*, in press.
15. I. M. Lifshitz and V. V. Slyozov, *J. Phys. Chem.Solids*, **19**, 35 (1961).
16. J. D. Gunton, M. San Miguel and P. S. Sahni in "Phase Trasitions and Critical Phenomena" (C. Domb and J. L. Lebowitz Eds), Vol. 8, Academic Press, New York, 1983, Chap. 3.