

폴리프로필렌/부분 수소화된 Oligo(styrene-co-indene) 블렌드의 모폴로지 형성에 관한 실시간 광산란 해석

이종관 · 임성욱 · 이동주 · 윤진산 · 진인주 · 최형진 · 이광희[†] · 이창형*

인하대학교 고분자공학과, *식품의약품안전청 의리기평과부

(1999년 3월 24일 접수)

Time-Resolved Light Scattering Studies on the Morphology Development in Polypropylene/Partially Hydrogenated Oligo(styrene-co-indene) Blend

Jong Kwan Lee, Sung Wook Lim, Dong Choo Lee, Jin San Yoon,
In-Joo Jin, Hyoung Jin Choi, Kwang Hee Lee[†], and Chang Hyung Lee*

Department of Polym. Sci. & Eng., Inha Univ., Incheon 402-751, Korea

*Korea Food and Drug Administration, Medical Devices and

Radiation Health Department, Seoul 122-020, Korea

[†]e-mail : polylee@inha.ac.kr

(Received March 24, 1999)

요약: 이소탁틱 폴리프로필렌/부분 수소화된 oligo(styrene-co-indene) (iPP/HSI) 블렌드의 액-액 상분리와 결정화과정을 실시간 광산란과 광학현미경을 이용하여 조사하였다. 높은 결정화온도 (130 °C)에서는 결정구조보다는 선행된 스피노달 분해 구조가 구정 내에서 관찰되었다. 이 온도에서는 HSI가 구정성장면으로 배제되었으며, 그 결과 상용해에 의한 일상화가 결정화 후기단계에서 나타났다. 한편 낮은 결정화온도 (90 °C)에서는 일상영역을 나타내며, 빠른 결정화가 일어났다. 이 때에는 대부분의 HSI가 구정내부에 존재하여 구정의 고차구조가 상대적으로 거칠었다.

ABSTRACT: Liquid-liquid (L-L) phase separation and development of crystalline structure in an isotactic polypropylene (iPP)/partially hydrogenated oligo(styrene-co-indene) (HSI) blend were investigated by time-resolved light scattering and optical microscopy. At a high crystallization temperature (130 °C), the blend showed two structures of spherulite and spinodal decomposition. The spinodal decomposition structure was formed before crystallization. Rejection of HSI molecules from the crystalline region was also occurred during crystallization. The rejected HSI molecules at the growth front of spherulites dissolved the part of L-L phase separated region at the later stage of crystallization. On the other hand, at a low crystallization temperature (90 °C), since fast crystallization took place without rejection of HSI molecules from the blend, coarse spherulites were produced.

Keywords: polypropylene, liquid-liquid phase separation, crystallization, partially hydrogenated oligo(styrene-co-indene).

서론

Krause는¹ 약 20~30쌍의 이성분 고분자 블렌드가 모든 조성에서 완전한 상용성을 나타내며 그밖에

도 많은 수의 이성분 고분자 블렌드가 상온에서 제한적으로 상용성을 나타낸다고 보고하였다. 일단 한 쌍의 이성분 고분자 블렌드가 상용성을 갖고 있다고 판정되면 그 상용성이 온도에 따라 어떻게 변화하는가

를 조사하는 것은 매우 중요하다. 초기에 서로 상용화되어 균일상을 나타내는 블렌드가 온도를 강하시킴에 따라서 상분리가 일어나 불균일상으로 변하는 것을 upper critical solution temperature (UCST) 현상이라고 하며, 이와는 반대로 초기에는 서로 상용화되어 균일상을 유지하지만 온도를 올리면 상분리가 일어나는 것을 lower critical solution temperature (LCST) 현상이라고 한다. 이러한 UCST 혹은 LCST와 같은 상도를 결정하는 것은 고분자 블렌드의 상분리 및 결정화 과정을 연구하는데 있어서 필수적이다.

한편 고분자 블렌드에서는 드문 경우지만 저분자량 체로 구성된 계에서는 UCST와 LCST의 상변이점으로 구성된 루프형 상도를 가지는 경우가 있다 (water/nicotine 혼합물 등).² 최근에는 결정성 고분자와 저분자량 올리고머로 구성된 블렌드계 중에서 루프형 상도를 갖는 예가 몇몇 보고되었다.^{3,4} 이러한 독특한 상도를 갖는 블렌드에서 온도 영역에 따른 모폴로지의 변화를 연구하는 것은 매우 흥미로운 일이라 할 수 있다.

일반적으로 이상 영역 (two phase region)에서 블렌드 모폴로지는 액-액 상분리거동에 의해 결정된다. 그러나 결정성분을 갖는 블렌드에서는 일정 온도 이하에서 진행되는 결정화거동이 블렌드의 최종 모폴로지에 중요한 역할을 한다. 지금까지 대부분의 연구들은 상분리와 결정화과정 중 어느 하나를 중심으로 수행되었으며, 이 두 가지가 동시에 일어나는 경우는 많은 관심을 받지 못한 것이 사실이다.⁴⁻¹³ 두 과정이 동시에 진행하면 액-액 상분리와 결정화가 서로 경합하게 되며 결국 최종 모폴로지는 우세한 과정이나 선행관계 여부에 영향을 받게 될 것이다.

본 연구에서는 Fig. 1과 같이 루프형 상도를 갖는 것으로 보고된¹⁴ isotactic polypropylene (iPP)과 partially hydrogenated oligo(styrene-co-indene) (HSI) 블렌드의 모폴로지 형성과정을 심도 깊게 연구하였다. 특히 서로 다른 온도 영역에서 진행되는 액-액 상분리 및 결정화에 따른 모폴로지 형성과정을 실시간 광산란장치 (TR-LS)와, 광학현미경을 이용하여 조사하였다. 또한 저분자량 올리고머인 HSI가 첨가됨으로써 iPP의 구정형태와 구정성장 과정에 어떤 변화가 생기는지를 고찰하였다.

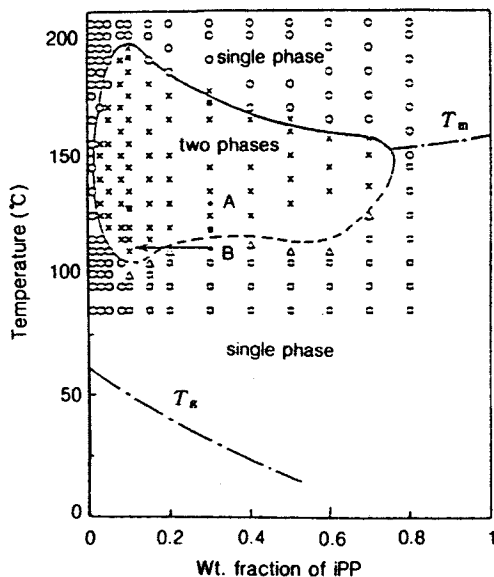


Figure 1. Phase diagram of the iPP/HSI system. (O) clear and no structure development after 24 h anneal, (X) opaque and structure development by liquid-liquid phase separation, (□) spherulite formation, (Δ) ambiguous by cloud point but single phase nature is confirmed by the H_v and V_v time-resolved light scattering studies.¹⁴

실 험

재료. iPP는 Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.의 상업용 등급을 사용하였으며 (J3HG, $M_w=3.5 \times 10^5$, $M_n=5.0 \times 10^4$), HSI는 Arakawa Chemicals, Ltd.에서 공급받아 사용하였다 (ARKON®, $M_w=770$).

iPP와 HSI는 190 °C에서 Mini Max Moulder (CS183 MMX, Custom Scientific Instruments, Inc.)로 용융 혼합하였다. 일상 영역 (one phase region)에서 용융체를 압출시킨 후 펠렛상으로 잘라서 사용하였으며, 조성은 무게비로 40/60 (iPP/HSI)으로 고정하였다. 얇은 두께 (약 20 μm)의 시료는 200 °C에서 두 개의 커버글라스 사이에서 압축하여 제조하였다.

TR-LS 및 광학현미경. 시료를 200 °C에서 3분간 유지시킨 후, 원하는 결정화 온도로 설정된 시료 가열대로 재빨리 옮겨 광산란 실험을 수행하였다. 파장이 632.8 nm인 He-Ne laser를 필름 시료에 수직으

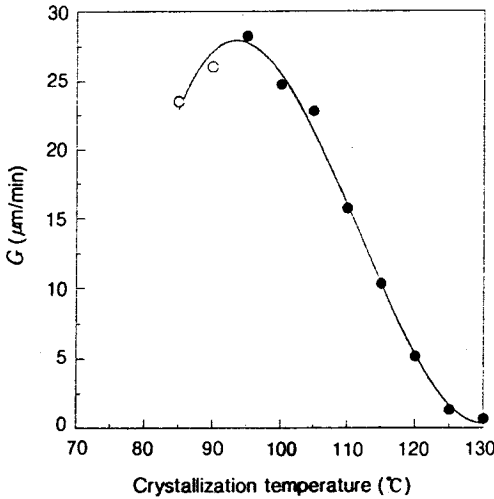


Figure 2. Temperature dependence of the growth rate in a 40/60 iPP/HSI blend. (●) positive birefringence spherulite and (○) negative birefringence spherulite determined by optical microscope.

로 조사시켰으며 산란된 빛은 1025개의 pixel로 구성된 검광기(Princeton Instruments, Inc.)로 측정하였다. 이 때 광학계는 편광기와 검광기가 서로 수직인 H_v 광학계와 서로 평행인 V_v 광학계를 사용하였다.

등은 결정화 과정 중 구조변화는 편광 현미경(OPTIPHOT2-POL, Nikon)을 통해서 관찰하였다.

결과 및 고찰

Fig. 2는 광학현미경을 통해 측정된 구정의 선성장 속도 (G)를 결정화 온도 (T_c)에 따라 플롯한 것이다. 잘 알려진 바와 같이 G 값은 특정온도(약 92 °C)에서 최대값을 가지며 T_c 에 따라 핵생성속도와 사슬확산속도의 상호영향으로 인하여 점차 감소하여 종형태를 보인다. iPP 구정은 반경방향으로 자란 라멜라와 그것의 법선방향으로 자란 크로스헷치(cross-hatch) 라멜라로 구성된다.¹⁵ 이러한 크로스헷치 라멜라분율은 구정 전체의 복굴절에 영향을 미치는데 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.¹⁶

$$\Delta_s = \left(\frac{3t-1}{2}\right)(n_c - n_a) \quad (1)$$

여기서 Δ_s 는 구정의 복굴절, t 는 크로스헷치 라멜라분율, n_a , n_c 는 각각 결정의 a-축과 c-축 방향 굴절률을 나타낸다. 즉, 크로스헷치 라멜라분율이 1/3 보다 크면 양의 구정을, 그보다 작으면 음의 구정을 나타낸다. 이것은 편광현미경에 장착되는 sensitive tint plate를 이용하여 구정색의 변화를 통해 관측할 수 있는데,¹⁶ 이러한 방법을 통해 구해진 구정형태를 양의 구정은 (●)로 음의 구정은 (○)로 각각 표시하였다.

iPP/HSI 블렌드의 상태도는 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 UCST와 LCST가 공존하는 루프형 상태도를 가지고 있기 때문에 이상 영역에서는 스피노달 분해(spinodal decomposition, SD)에 의한 액-액 상분리가 일어나며, 일정한 온도 이하에서는 액-고 상분리, 즉 결정화가 진행된다. 또한 상태도의 저온 영역에서는 결정화만이 나타난다. 본 연구에서는 서로 다른 T_c 에서 형성되는 모폴로지를 추적하고 이를 비교, 분석하였다.

일상 영역(200 °C)에서 이상 영역(130 °C)으로 급냉시키면 계에서는 액-액 상분리와 결정화 두 가지 과정 모두가 진행될 수 있다. 그러나 결정화와 연관된 기핵 장애(nucleation barrier) 때문에 결정화에 앞서 SD에 따른 액-액 상분리가 선행된다. 따라서 초기단계에서는 iPP-rich 상과 HSI-rich 상이 상호 연결된 전형적인 SD 모폴로지를 가지며, 이러한 모폴로지 기반 하에서 후차적으로 결정화가 일어난다. 이러한 사실은 시간에 따른 V_v 산란 profile 변화를 통하여 알 수 있다. 이상 영역에서 SD에 의한 상분리가 일어나면 일반적으로 링형태의 산란패턴이 나타나며, 이와같은 패턴을 1차원적 산란 구배로 표시할 경우에는 Fig. 3과 같이 피크 형태가 얻어진다. 여기서 q 는 $q = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2)$ 로 정의되는 산란벡터이며 λ 와 θ 는 각각 시편내에서의 파장과 산란각을 표시한다. 열처리에 따라 최대산란강도(I_m)는 증가하고 그 산란각(q_m)이 소각쪽으로 이동하는 것을 볼 수 있는데, 이는 상분리가 SD에 의해 진행된다는 것을 의미한다.

결정화가 시작되면 구정은 iPP-rich 상을 따라 성장한다. 액-액 상분리하에서 결정화가 일어날 경우에는, 구정 중심부에서는 결정화보다 선행된 SD에 의한 상호연결구조가 관찰된다. 한편 일부 HSI는 구정

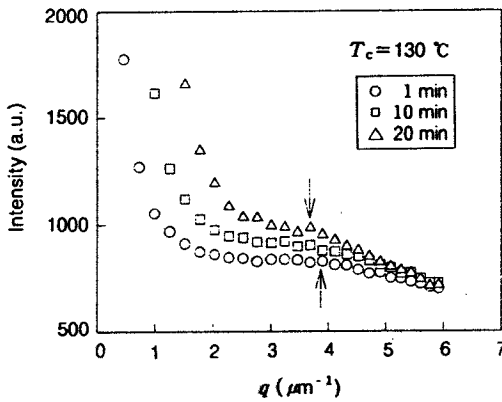


Figure 3. Change in V_v light scattering profiles of a 40/60 iPP/HSI blend during annealing at 130 °C.

성장에 따라 구정 외부로 배제된다. 배제된 HSI는 iPP 사슬이 결정화를 위해 구정성장면으로 확산되어 오는 것을 방해하며, 그 결과 일정 시간이 지나면 구정성장속도가 Fig. 4에서 볼 수 있는 바와 같이 비선형성을 나타낸다.

이러한 모폴로지 형성과정은 광학현미경을 통해 확인할 수 있다. Fig. 5는 130 °C에서의 모폴로지 형성 과정을 순차적으로 나타낸 것이다. 초기에는 SD에 의한 상호연결구조가 나타나며 (Fig. 5(a)), 결정화가 일어나더라도 구정내부에는 SD 모폴로지가 그대로 간직되어 있는 것을 볼 수 있다 (Fig. 5(b)). 구정이 점차 성장하면 구정 외부로 배제된 HSI가 미결정 영역의 조성을 크게 변화시킨다. 변화된 조성이 일상 영역까지 도달한 구정 경계면 부위에서는 SD에 의한 모폴로지가 사라지고 균일상이 나타난다 (Fig. 5(c)). 특히 Fig. 5(d)는 전체적인 모폴로지 형성과정을 잘 담고 있다. 즉 구정 중심부에서는 SD에 의한 상호연결구조가 보이나 구정 경계면 근처에서는 SD구조가 사라지고 균일한 상태가 나타난다. 또한 배제된 HSI가 구정 충돌면 지역에 많이 존재하여 구정과 구정 충돌면간의 굴절률 차를 심화시킴으로써 구정 경계면이 뚜렷하게 구별되는 것을 볼 수 있다.

이상과 같이 130 °C에서의 모폴로지 형성과정은 90 °C의 경우와는 큰 차이를 보인다. 90 °C에서는 결정화가 일상 영역에서 진행된다. 따라서 V_v 산란 패턴은 피크없이 단조감소 형태를 보여 준다. Fig. 6은

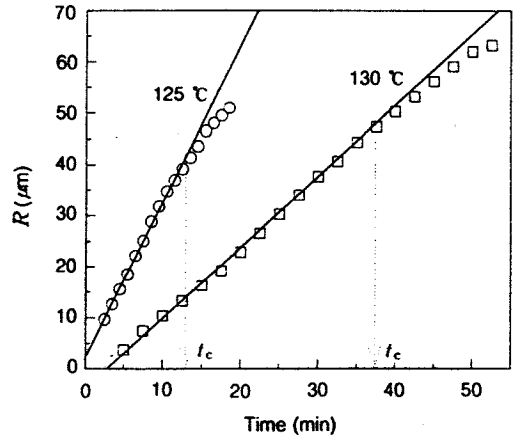


Figure 4. Spherulite radius R versus time plot at 125 °C and 130 °C.

90 °C에서 등온결정화에 따른 H_v 산란 profile 변화이다. 시간에 따라 피크위치가 소각쪽으로 이동하는 것은 구정이 성장하기 때문이며 구정반경, R_s 은 Stein과 Rhodes의 다음 식으로 계산할 수 있다.¹⁷

$$4.1 = 4\pi (R_s/\lambda) \sin(\theta_m/2) \quad (2)$$

여기서 θ_m 는 최대 산란각도를 나타내는 산란각도이다. 위 식을 이용해서 구한 R_s 는 편광현미경으로 관찰된 값과 일치하였다.

결정화 과정을 논하기 위해서 다음으로 정의되는 인베리언트 (invariant, Q)를 사용하는 것이 편리하다.¹⁸

$$Q = \int_0^\infty I(q)q^2 dq \quad (3)$$

여기서 $I(q)$ 는 산란 벡터 q 에서의 산란광 세기이다. H_v 광학계에서의 인베리언트, Q_{Hv} 는 mean-square optical anisotropy ($\langle \delta^2 \rangle$)와 다음과 같은 관계가 있다.

$$Q_{Hv} \propto \langle \delta^2 \rangle = \phi_s \phi_{sc}^2 (a_r - a_t)^2 \quad (4)$$

여기서 ϕ_s 는 구정 부피분율, ϕ_{sc} 는 구정내 결정분율, a_r 과 a_t 는 구정의 원주방향과 법선방향 분극율을 각각 나타낸다. V_v 광학계의 인베리언트, Q_{Vv} 는 $\langle \delta^2 \rangle$ 와 mean-square density fluctuation ($\langle \eta^2 \rangle$)의 영향을 받으며, $\langle \eta^2 \rangle$ 는 다음과 같이 주어진다.

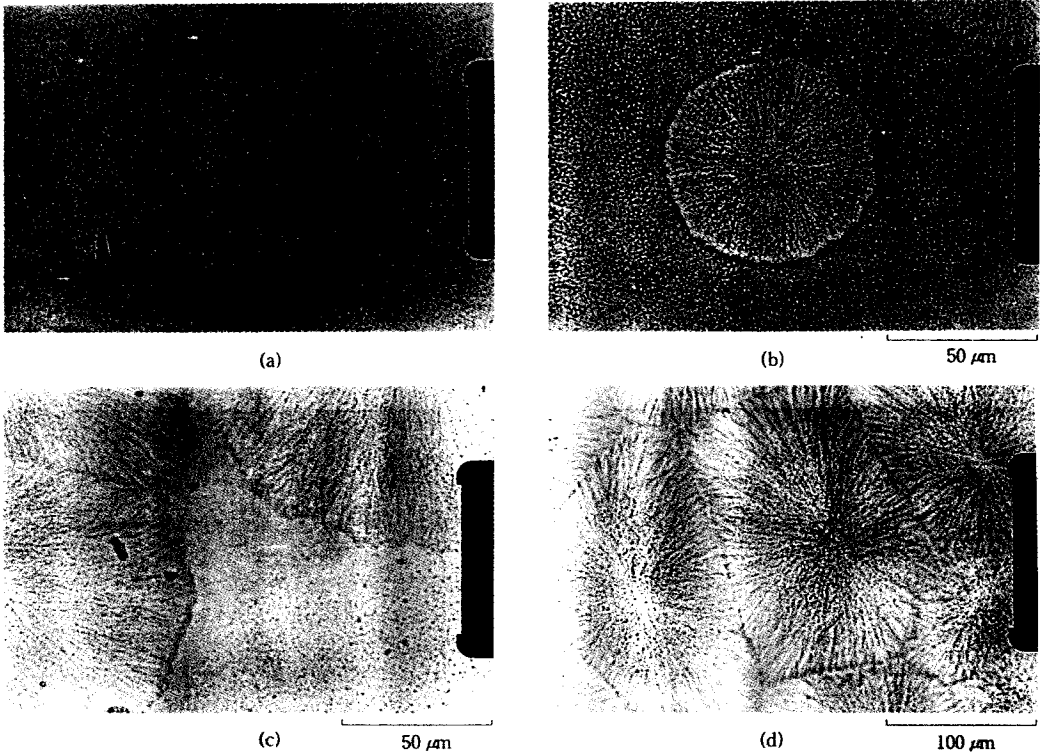


Figure 5. Optical micrographs of a 40/60 iPP/HSI blend at 130 °C: (a) 10 min; (b) 30 min; (c) 50 min; (d) 80 min.

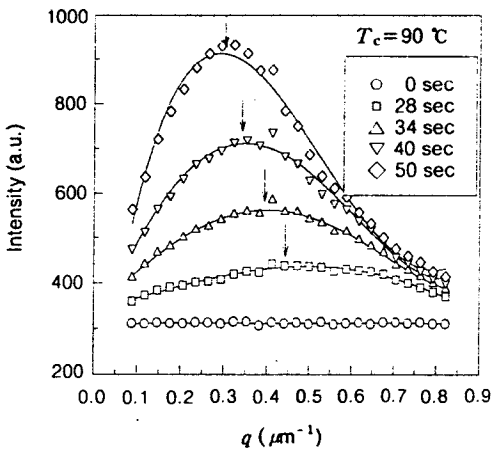


Figure 6. Change in H_v light scattering profiles of a 40/60 iPP/HSI blend during annealing at 90 °C.

$$\langle \eta^2 \rangle = \phi_s (1 - \phi_s) (\alpha_s - \alpha_0)^2 \quad (5)$$

여기서 α_s 는 구정 평균 분극율, α_0 는 용융체

(melt) 분극율이다. 따라서 Q_{Hv} 는 ϕ_s 에 따라 증가하다 일정한 값을 갖게 된다. 반면에 Q_{Vv} 는 구정이 대략 50%의 부피를 차지할 때 최대값을 가진다.

90 °C에서 Q_{Hv} 와 Q_{Vv} 의 시간에 따른 변화는 Fig. 7과 같다. Q_{Hv} 와 Q_{Vv} 가 식 (4)와 (5)에서 예측한 바를 잘 따르고 있음을 알 수 있다. Fig. 8은 130 °C에서 Q_{Hv} 와 Q_{Vv} 의 시간에 따른 변화를 나타낸 것인데, 90 °C에서의 거동과는 상당히 다르다. Q_{Vv} 가 처음부터 빠르게 증가하는 것과 비교하여 Q_{Hv} 는 10분 정도까지 거의 0에 가까운 값을 나타냈다. 이것은 SD에 의한 액-액 상분리가 결정화보다 선행됐음을 의미한다. 10분 이후에는 iPP의 결정화가 진행되고 이로 인해 Q_{Hv} 가 증가하였다. 한가지 특이한 점은 90 °C와 130 °C에서 Q_{Vv} 의 변화거동에 차이가 있다는 것이다. 90 °C에서는 결정화가 시작되기 이전과 결정화가 끝난 이후의 인베리언트 값이 0이었다. 그러나 130 °C에서는 결정화 시작이전에는 Q_{Vv} 가 0이었지만 결정화가 끝난 경우에는 0이 아닌 일정한 값

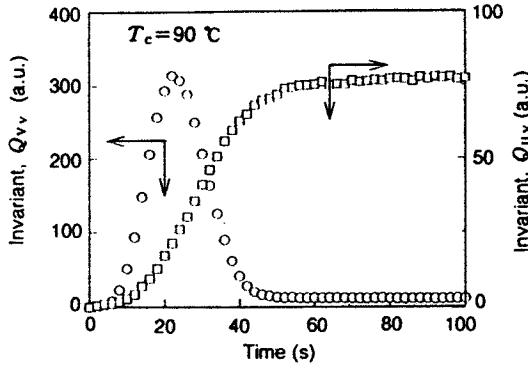


Figure 7. Time variation of the invariants Q_{Vv} , and Q_{Hv} in a 40/60 iPP/HSI blend at 90 °C.

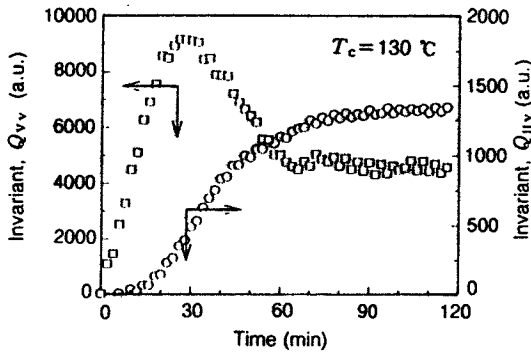


Figure 8. Time variation of the invariants Q_{Vv} , and Q_{Hv} in a 40/60 iPP/HSI blend at 130 °C.

(약 4000)을 보여주었다. 이것은 액-액 상분리에 의한 Q_{Vv} 의 농도요동기여분이 130 °C에서는 결정화가 끝난 이후에도 그대로 남아있기 때문이다. 이러한 사실은 약 10분(구정이 성장하기 시작하는 지점)에서의 Q_{Vv} 값이 60분(구정이 계의 전체 부피를 차지하는 지점) 이후의 값과 비슷하다는 것으로 뒷받침되며, Fig. 5의 모폴로지 사진과도 연관된다.

Fig. 9는 90 °C에서 모폴로지 형성과정을 광학현미경으로 관찰한 것이다. 일상 영역에서 결정화만 진행되므로 액-액 상분리 구조는 관찰되지 않으며, 과냉각 깊이가 커 기핵밀도가 비교적 높다(Fig. 9(a)). 구정이 성장하여 서로 충돌한 최종 모폴로지(Fig. 9(c))를 살펴보면, 130 °C에서의 모폴로지와는 달리 그 충돌 경계면이 거의 보이지 않는다. 이것은 90 °C에서 상대적으로 빠른 결정화 속도로 인해 대부분의 HSI가 구정 성장면으로 배제되지 못하고

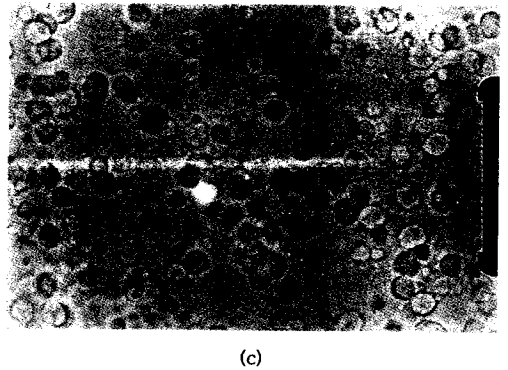
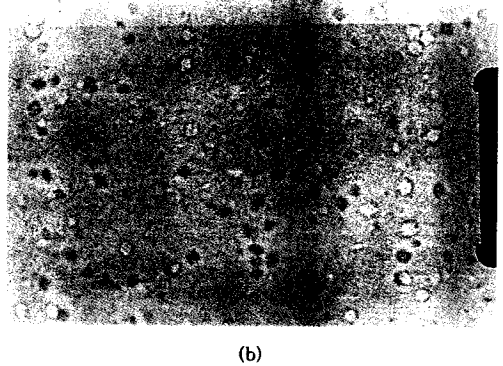
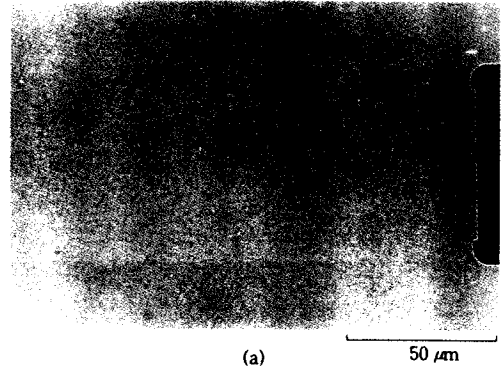


Figure 9. Optical micrographs of a 40/60 iPP/HSI blend at 90 °C: (a) 10 sec; (b) 20 sec; (c) 1 min.

구정 내부에 존재하기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 10은 편광현미경으로 관찰한 구정형태이다. 130 °C에서는 구정 내부의 고차구조가 잘 발달되어 명확한 Maltese Cross를 볼 수 있지만(Fig. 10(a)), 90 °C에서는 상대적으로 구정 내부의 고차구조가 무너져 있는 것을 알 수 있다(Fig. 10(b)). 이것은 90 °C에서 결정화가 진행될 경우에는 빠른 결정화 속

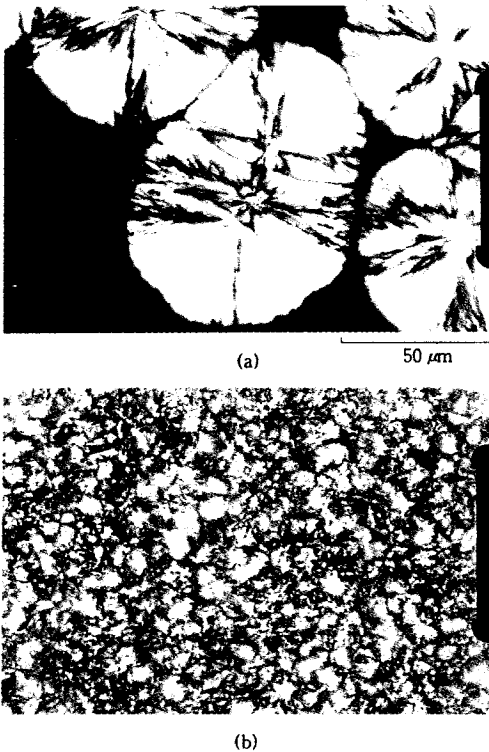


Figure 10. Optical micrographs of spherulites taken between crossed polarizers: (a) 130 °C; (b) 90 °C.

도로 인해 대부분의 HSI가 구정내부에 존재하며 더 나아가서는 라멜라 사이에 존재함으로써 라멜라의 배열을 불규칙적으로 만들기 때문이다. 반면에 130 °C에서는 상대적으로 느린 결정화 속도로 인해 HSI가 구정 경계영역으로 많이 배제되며, 구정 내부에 존재하는 HSI도 라멜라 사이보다는 라멜라 다발, 즉 피브릴 사이에 존재하기 때문으로 생각된다. 이러한 사실은 추후 소각 X-선 산란(SAXS) 실험을 통해 얻어지는 데이터를 이용하여 장주기, 라멜라 두께 등의 변화를 해석하므로써 확인할 계획이다.

결 론

결정성 고분자인 iPP와 저분자량 올리고머인 HSI 블렌드계의 모폴로지 형성과정을 TR-LS와 광학현미경을 이용해 관찰하였다. 90 °C에서는 빠른 결정화 속도로 인해 대부분의 HSI가 구정내부에 존재하였

다. 130 °C에서는 액-액 상분리가 결정화보다 선행되어 SD의 상호연결구조가 형성된 다음 후차적으로 결정화가 일어났다. 또한 130 °C에서는 상대적으로 느린 결정화 속도로 인해 많은 HSI가 구정 경계면에 존재하는 것으로 관찰되었다.

감사의 글: 이 논문은 1996년도 한국학술진흥재단의 대학부설연구소 연구비 지원에 의하여 연구되었습니다.

참 고 문 헌

1. S. Krause, "Polymer Blends", eds. by D. R. Paul and S. Newman, p. 16, Academic Press, New York, 1978.
2. O. Olabisi, L. M. Robeson, and M. T. Shaw, "Polymer-Polymer Miscibility", chapter 2, Academic Press, New York, 1979.
3. S. Cimmino, E. Di Pace, F. E. Karasz, E. Martuscelli, and C. Silvestre, *Polymer*, **34**, 972 (1993).
4. H. Tanaka and T. Nishi, *Phys. Rev. Lett.*, **55**, 1102 (1985).
5. N. Inaba, K. Sato, S. Suzuki, and T. Hashimoto, *Macromolecules*, **19**, 1690 (1986).
6. H. Saito, Y. Fujita, and T. Inoue, *Polymer J.*, **19**, 405 (1987).
7. N. Inaba, T. Yamada, S. Suzuki, and T. Hashimoto, *Macromolecules*, **21**, 407 (1988).
8. H. Tanaka and T. Nishi, *Phys. Rev. A*, **39**, 783 (1989).
9. W. R. Burghardt, *Macromolecules*, **22**, 2482 (1989).
10. Y. Li and B. J. Jungnickel, *Polymer*, **34**, 9 (1993).
11. H. Tomura, H. Saito, and T. Inoue, *Macromolecules*, **25**, 1611 (1992).
12. P. M. Cham, T. H. Lee, and H. Marand, *Macromolecules*, **27**, 4263 (1994).
13. H. L. Chen, *Macromolecules*, **28**, 2845 (1995).
14. C. H. Lee, H. Saito, G. Goizueta, and T. Inoue, *Macromolecules*, **29**, 4274 (1996).
15. F. Houry, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **70A**, 29 (1966).
16. G. H. Meeten, "Optical Properties of Polymers", Elsevier Applied Science Publishers, New York, 1986.
17. R. S. Stein and M. B. Rhodes, *J. Appl. Phys.*, **31**, 1873 (1960).
18. T. Koberstein, T. P. Russell, and R. S. Stein, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **17**, 1719 (1979).