

Poly(ether ether ketone)과 Polyetherimide 블렌드의
열적거동과 상호작용계수에 관한 연구

이 헌상, 김 연희, 김 우년, 현 재천
고려대학교 화학공학과

Thermal Behavior and Determination of the Interaction Parameter of
Poly(ether ether ketone) and Polyetherimide Blends

H.S. LEE, Y. Kim, W.N. Kim, J.C. Hyun
Dept. of Chemical Engineering, Korea University
Anam-Dong, Seoul 136-701, Korea

서론

Poly(ether ether ketone) (PEEK)는 기계적 성질이 우수하고 열안정성 및 화학적 안정성이 뛰어난 엔지니어링 플라스틱으로서 정교한 사출성형이 가능하기 때문에 복합재료(composites)의 매트릭스 물질로 유용하다[1, 2]. Poly(ether imide) (PEI) 역시 기계적 성질이 우수하고 고온에 강한 엔지니어링 플라스틱으로서 PEEK와는 무정형상태에서 전조성 범위에서 상용성이 있다고 보고되고 있다[3]. 최근에 많은 연구자들이 PEEK/PEI 블렌드의 morphology와 PEEK/PEI 블렌드에서 PEEK의 결정화 과정에 대하여 연구하고 있다. Hudson[4]등은 PEEK/PEI 블렌드의 morphology에 관한 연구에서 PEEK 결정의 unit-cell은 결정화 온도 또는 조성에 관계가 없으나 spherulites은 PEI의 무게분율이 증가할수록 열린형태를 갖는다고 보고하였다.

상용성이 있는 고분자 블렌드의 두 고분자간 상호작용계수(interaction parameter)를 구하는 방법은 melting point depression, vapor sorption, inverse-phase gas chromatography 등으로 널리 알려져 있으며 최근에는 Kim과 Burns[5]이 부분적으로 상용성이 있는 고분자 블렌드에 대하여 유리전이온도를 이용하여 두 고분자간 상호작용계수를 결정하는 방법을 제안하였다.

본 연구에서는 PEEK/PEI 블렌드에서 PEEK의 결정화와 관련된 열적 거동(thermal behavior)를 연구하고 Lu와 Weiss[6]의 식과 유리전이구간을 고려한 수정된 식을 이용하여 두 고분자간의 상호작용계수에 관하여 연구하였다.

실험

Poly(ether ether ketone)은 일본 ICI 회사의 제품을 사용하였고 poly(ether imide)는 미국 General Electric사의 Ultem을 사용하였다. 블렌드를 하기전에 모든 시료는 진공오븐을 이용하여 120 °C 에서 24 시간 동안 건조하였다. 블렌드는 직경 20 mm의 실험실용 스크류 압출기를 사용하였으며 스크류의 종횡비(L/D)는 24:1 이고 다이(die)의 직경은 2 mm 이다. 배럴영역의 온도는 360 °C 그리고 다이 영역의 온도는 270 °C 로 조업하였다. 무정형 상태의 블렌드는 시차주사열분석기내에서 용융시킨후 액체질소에 급냉하여 제조하였다. 제조된 블렌드의 열분석은 Perkin-Elmer 사의 시차 주사 열분석기 (DSC)를 이용하였으며 승온속도는 20 K/min 으로 하였으며 냉각속도는 (5, 10, 15, 20, 320 K/min)으로 실험하였다.

결과 및 고찰

PEEK와 PEI는 무정형상태에서 전 조성 범위에서 상용성이 있다고 알려져 있다. Fig. 1은 자연냉각으로 얻은 semi-crystalline 블렌드의 유리전이온도를 조성에 따라 나타낸 그림이다. PEEK/PEI 블렌드는 전 조성범위에서 하나의 유리전이온도를 나타냄을 볼 수 있다. 그러나 Fox Eq. 을 사용하여 이론적으로 계산한 유리전이온도 보다는 높은 값을 나타내고 있다. Fox Eq. 은 다음과 같다.

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} \quad (1)$$

Fig. 1에서 실험으로 측정된 유리전이 온도가 Fox Eq. 으로 계산한 값보다 높은 것은 블렌드에 포함되어있는 PEEK의 결정(crystalline)에 기인한다고 볼 수 있다. 시차주사열분석기(DSC)를 이용하여 측정된 semi-crystalline 블렌드에 포함된 PEEK의 결정화도는 0.35 정도이지만, 급냉하여 제조한 무정형 블렌드에 포함된 PEEK의 결정화도는 0.05 이하로서 무시할 수 있다. 무정형 블렌드의 유리전이온도를 측정된 결과 실험오차범위에서 Fox Eq. 을 잘 따름을 알 수 있었다. 상용성이 있는 고분자 블렌드에서 조성에 따른 블렌드의 유리전이온도는 일반적으로 직선관계, 최대편차, 최소편차로서 세가지 경향을 나타낸다. 직선관계보다 높은 유리전이온도가 나타나는 최대편차의 경우는 두 고분자 사이의 상호작용이 매우 크다는 것을 의미한다. 최소편차가 나타나는 경우는 상대적으로 약한 상호작용이 있다는 것을 의미한다. PEEK/PEI 블렌드는 최소편차를 나타냄으로 두 고분자 사이에 어떤 상호작용이 있음을 예상할 수 있다.

PEI는 PEEK의 결정화 과정을 방해함으로써 블렌드에서 PEI의 조성이 증가할수록 PEEK의 결정화도와 결정화 온도는 감소하는 것으로 나타났다. 블렌드에서 PEEK가 결정화할 때 PEI는 제외되기 때문에 상 분리 현상이 일어난다. Crevecoeur와 Groeninckx[7]는 PEEK/PEI 블렌드의 유리전이온도는 PEEK가 결정화 함에 따라 증가한다고 보고하였다.

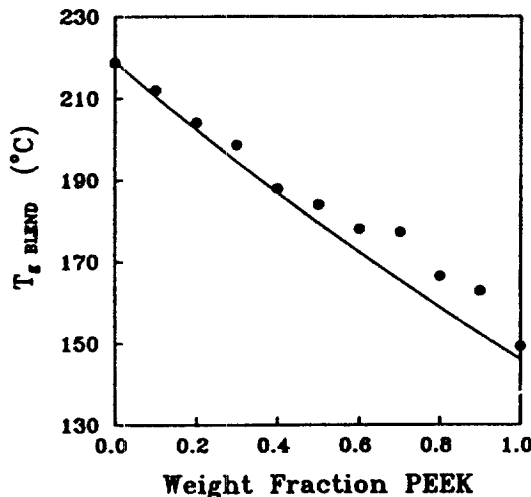


Figure 1. Effect of blend composition on the T_g of semi-crystalline PEEK/PEI blends obtained by natural cooling. The curve represents the mathematical model of Fox.

그러나 본 연구에서는 semi-crystalline 블렌드에서 두 개의 유리전이온도를 발견하였으며 이를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 높은 유리전이온도는 PEI를 많이 포함하고 있는 상(PEI-rich phase)의 유리전이온도이다. Fig. 2에서 보면 PEI를 많이 포함하고 있는 상의 유리전이온도는 PEEK의 무게분율이 증가함에 따라 증가한다. 또한 PEEK/PEI 블렌드에서 냉각속도를 느리게 할 수록 PEEK의 결정화도는 증가하고 PEI를 많이 포함하고 있는 상의 유리전이온도는 증가하는 것으로 나타났다.

유리전이온도는 엄밀하게는 Ehrenfest transition of second order 가 아니기 때문에 유리전이구간(glass transition region)이 나타난다. 유리전이온도를 DSC thermogram에서 중간점 방법(mid-point method)로 결정하고 유리전이구간에서의 열 용량이 온도에 선형적으로 증가한다고 하면 유리전이구간에서의 열 용량은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$C_p^T = C_p^g + (T - T_1) \frac{\Delta C_p}{\Delta T} \quad \text{또는}$$

$$C_p^T = C_p^l - (T_2 - T) \frac{\Delta C_p}{\Delta T} \quad (2)$$

식 (2)에서 유리상태와 액체상태에서의 열용량의 온도의존성은 무시하였다. Lu와 Weiss[6]가 사용한 thermodynamic cycle을 이용하고 유리전이구간에서 열용량의 온도의존성을 고려하여 식 (2)를 적용하여 유도하면 유리전이온도와 두 고분자간 상호작용계수의 관계를 얻을 수 있으며 식 (3)과 같이 나타낼 수 있다.

$$T_{g^*} = \frac{w_1 T_{g1} + kw_2 T_{g2}}{w_1 + w_2} + \frac{Aw_1 w_2}{(w_1 + kw_2)(w_2 + bw_2)(w_1 + cw_2)} - \frac{w_2 \Delta T_2 \Delta C_{p2} - w_1 \Delta T_1 \Delta C_{p1}}{8(w_1 + kw_2)(\Delta C_{p1} - w_2 \delta C_p^g)} \quad (3)$$

여기서 $A = \chi R(T_{g1} - T_{g2})c/M_1 \Delta C_{p1}$, $k = \Delta C_{p2}/\Delta C_{p1}$, $c = \rho_1/\rho_2$, $b = M_2/M_1$ 이다. 유리전이구간이 없다면 식 (3)에서 $\Delta T_1 = \Delta T_2 = 0$ 이며 식 (3)은 Lu와 Weiss의 식 (4)와 같아진다.

$$T_{g^*} = \frac{w_1 T_{g1} + kw_2 T_{g2}}{w_1 + w_2} + \frac{Aw_1 w_2}{(w_1 + kw_2)(w_2 + bw_2)(w_1 + cw_2)} \quad (4)$$

식 (3)은 Lu와 Weiss의 식에 비해 melting point depression 또는 inverse-phase gas chromatography 방법으로 구한 두 고분자간 상호작용계수와 더 가까운 값을 나타내는 것으로 나타났으며 예를 Fig. 3에 나타내었다.

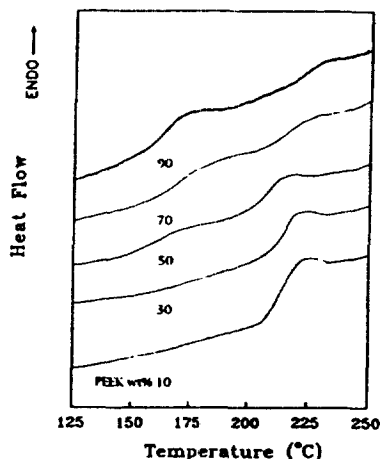


Figure 2. Thermogram showing the two Tg's behavior in semi-crystalline PEEK/PEI blends obtained by slow cooling (5K/min).

Fig. 3은 poly amide-6와 magnese-neutralized lightly sulfonated polystyrene과의 블렌드의 상호작용계수를 조성에 따라 나타낸 그림으로서 점선은 식 (4)를 이용하여 유리전이온도로 부터 계산한 값이고 실선은 식(3)을 이용하여 유리전이온도로 부터 계산한 값이다. 그림에서 보면 식 (3)이 melting point depression 방법으로 구한 값과 더 가깝게 나타난다. Fig. 3의 실험 데이터는 참고문헌 [8]에서 인용하였다. 식(3)과 Lu 와 Weiss의 식을 이용하여 구한 PEEK/PEI 블렌드의 두 고분자간 상호작용계수를 Fig. 4에 나타내었다. 두 고분자간 상호작용계수는 상당히 큰 음수 값으로 나타나는데 이는 두 고분자가 완전히 상용성이 있다는 것을 의미한다. 두 고분자간 상호작용계수가 상당히 큰 음수 값인 이유는 두 고분자의 구조에 있는 aromatic ring들의 phenyl group coupling 때문인 것으로 사료된다.

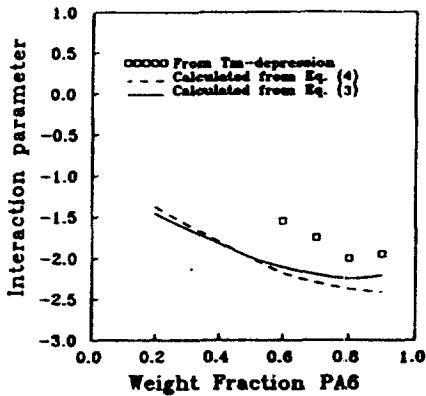


Figure 3. χ -values for PA6/Mn-SPS blends calculated from the Tg data eq(4) (dashed line), eq(3) (solid line) and \square from melting point depression data. Experimental Data taken from ref. 24.

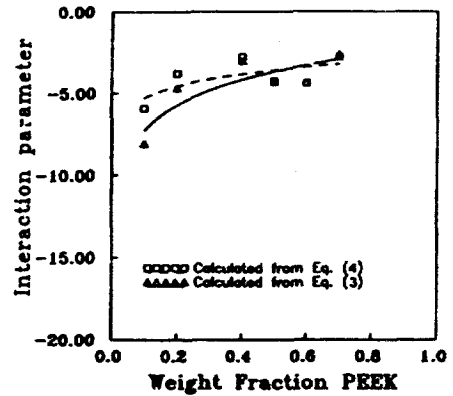


Figure 4. χ -values for PEEK/PEI blends calculated from the Tg data \square from eq. (4), Δ from eq. (3).

감사의 글

본 논문은 한국과학재단 과제번호 93-0300-02-01-3 의 연구비에 의해서 수행된 연구결과임.

참고문헌

1. Velisaris, C.N. and Seferis. J.C.: *Polym. Eng. Sci.*, 26, 1574(1986).
2. Attwood, T.E., Dawson, P.C., Freeman, J.L., Hay, L.R., Rose, J.B. and Staniland, P.A.: *Polymer*, 22, 1402(1984).
3. Hariss, J.E. and Roberson, L.M.: *Polym. Sci., Polym. Phys.*, 25, 311(1987).
4. Hudson, S.D., Davis, D.D. and Lovinger, A.J.: *Macromolecules*, 25, 1759(1992).
5. Kim, W.N. and Burns, C.M.: *Macromolecules*, 31, 901(1987).
6. Xinya Lu, Weiss, R.A.: *Macromolecules*, 25, 3242(1992).
7. Crevecoeur, G. and Groeninckx, G.: *Macromolecules*, 24, 190(1991).