

# 제 12 강의

*Polystyrene*를 포함한  
고분자 블렌드

## 제 12장 Polystyrene (PS)을 포함한 고분자 블렌드

자유 라디칼 중합방법에 의해 상산되는 폴리스티렌 (PS)은 부분적으로 규칙배열 (syndiotactic) 과 혼합배열 (atactic)을 구성하고 있으며, 이러한 형태학적 특성 때문에 무정형의 성질을 띤다. 1955년 Natta가 aluminium alkyl-titanium halide 촉매를 이용하여 동일배열 (isotactic) 폴리스티렌 (i-PS)을 합성한 것과 동시에 Ziegler에 의해서도 개발되었다. 상온에서 중합되었을 때 혼합배열 폴리스티렌 (a-PS)이 생산되어지는 반면  $-30^{\circ}\text{C}$ 에서 중합되었을 때는 좁은 분자량 분포를 가진 i-PS가 중합되어진다. i-PS의 용융 온도는  $230^{\circ}\text{C}$ 부근이며  $T_g$ 는  $97^{\circ}\text{C}$ 부근에서 나타난다. i-PS는 비교적 높은 용융 온도와 높은 분자량을 지니므로 가공시에는 여러 가지 방법들이 동원된다. 하지만 i-PS는 비결정 (amorphous) 물질보다 깨지기 쉬우며 이런 성질 때문에 상업화에 많은 지장을 받게 되었다. 따라서 그 대안으로 합성고무와 폴리올레핀 계통의 고분자와의 블렌드가 도입되었으며, 한층 다양한 PS 블렌드 시스템이 연구되었다.

본 장에서는 i-PS를 중심으로 이미 상업화 되어있는 블렌드 시스템에서부터 학문적으로 검토해 볼 가치가 있는 블렌드 시스템까지 다양하게 검토해 봄으로써 PS에 대한 이해와 견해를 넓히고자 한다.

## 12.1 PS와 Polybutadiene (PBD)과의 블렌드

폴리부타디엔 (PBD)은 부타디엔을 sodium 촉매 하에서 중합에 의해 20세기초에 개발된 고분자로서, Ziegler-Natta 촉매의 개발과 더불어 입체 규칙성을 가질 수 있는 단계까지 발전하였으며, 많은 중합 방법이 개발됨에 따라 탄성체로서 많은 성질의 개선을 가져올 수 있었다. Ziegler-Natta 시스템으로 중합된 PBD는 90~98% 정도가 cis-1,4 구조를 가지고 있으며 lithium alkyl 촉매를 사용하여 얻어진 제품은 cis 함량이 44% 이하를 얻는다. cis-1,4-polybutadiene 구조는 천연 고무의 구조와 매우 비슷하며 두 물질 모두 불포화 탄화수소를 가지고 있다.

PBD 혼합물은 상온에서 천연고무 혼합물보다 높은 탄력 (resilience)을 가지고 있다. 이 말은 PBD 고무가 하한 열생성을 가지고 있다는 것을 의미하며 타이어와 같은 상업적 응용에 있어서 중요한 성질이 된다. 반면 PB 고무는 빈약한 인열 저항 (poor tear resistance)에, 약한 균열, 약한 인장강도를 가지고 있다. 그러나 가격이 싸고 다른 고분자와 블렌드 되어 충격강도를 높이는데 효과적이므로 천연 고무를 대용하여 사용되고 있다.

PS와 PBD는 이미 비상용성 고분자로 잘 알려져 있다. 그러나, 비상용성 고분자라도 그 유용성은 있으며, 고충격 PS (HIPS)는 대표적인 비상용성 고분자로서 상용성을 가지지 않는 고무 입자가 경질의 PS 매트릭스에 부분적으로 그래프트된 형태를 가진다. 부분 상용성 블렌드 시스템에서는 상분리가 일어나지만 특정 조성에서 한 물질이 다른 물질에 침투되는 현상을 관찰할 수 있다. 이런 경우 두 물질의 계면은 상호 확산이 일어나고, 그 결과로 훌륭한 기계적 물성을 지니게 된다.

Kim과 Burn (W. N. Kim and C. M. Burns, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 2989 (1986))는 PS/PBD 시스템에서 PBD 연속상에 PS가 녹아 들어가는 것보다 PS 연속상에 PBD가 녹아 들어가는 것이 더 용이하다고 제안하였다. PS/PBD 블렌드 시스템의 상용성 연구는 열적 분석, 삼성분 용액법, 광산란기법, NMR, 전자 현미경, 그리고 레오미터등을 이용하여 연구되었으며 시스템을 이해하는데 많은 도움이 되었다.

Argon과 Cohen등은 PS/PBD 블렌드의 용해도와 확산계수를 FRES (forward recoil spectroscopy)를 이용하여 구하였다. 라만 분광기와 더불어 FRES는 블렌드 계면에서 상호확산이 일어날 경우 조성 분포를 직접 구할 수 있는데 500nm 정도 침투하여 수소화된 연속상내에 존재하는 중수소화된 성분들의 확산 분포를 감지한다. 이들은 조성 분포와 세그먼트 확산계수 ( $\lambda$ )를 구함으로써 PBD 분자가 PS 연속상의 성질 변화를 감지하는 탐침 역할을 한다고 보고하였다. 그러나, 결국 이러한 연구의 기본은 상호작용 계수를 구하는 것이다.

Lee (H. S. Lee, W. N. Kim, and C. M. Burns, *J. Appl. Polym. Sci.*, **64**, 1301 (1997))등은 이미 제안한 바 있는 특정 조성에서의 부분상용성을 확인하기 위해 열적 분석에 의해 블렌드의  $T_g$ 를 실험적으로 구함으로서 상호작용 계수  $\chi_{12}$ 를 구하였으며 고분자-고분자 상호작용 계수와 더불어 조성에 대한  $\chi_{12}$ 를 점검하기 위해 다음과 같은 식들을 제안하였다.

$$\begin{aligned} \ln(\phi_1'/\phi_1'') + (1 - m_1/m_2)(\phi_2' - \phi_2'') + m_1g_0(\phi_2'^2 - \phi_2''^2) \\ + m_1g_1[(1 - 2\phi_1')\phi_2'^2 - (1 - 2\phi_1'')\phi_2''^2] = 0 \end{aligned} \quad (12-1)$$

$$\begin{aligned} \ln(\phi_2'/\phi_2'') + (1 - m_2/m_1)(\phi_1' - \phi_1'') + m_2g_0(\phi_1'^2 - \phi_1''^2) \\ + 2m_2g_1(\phi_1'^2\phi_2' - \phi_1''^2\phi_2'') = 0 \end{aligned} \quad (12-2)$$

여기서 PS 연속상에 녹아 있는  $\phi_1'$ 은 PS의 겉보기 부피분율,  $\phi_1''$ 은 PB 연속상에 녹아있는 PS의 겉보기 부피분율이며,  $m_1$ 과  $m_2$ 는 PS, PB의 평균 중합도이다. (12-1)식과 (12-2)식을 통해  $g_0$ ,  $g_1$ 을 구할 수 있으며, 조성에 따른 고분자-고분자 상호작용계수  $g_{12}$ 가 구해질 수 있다.

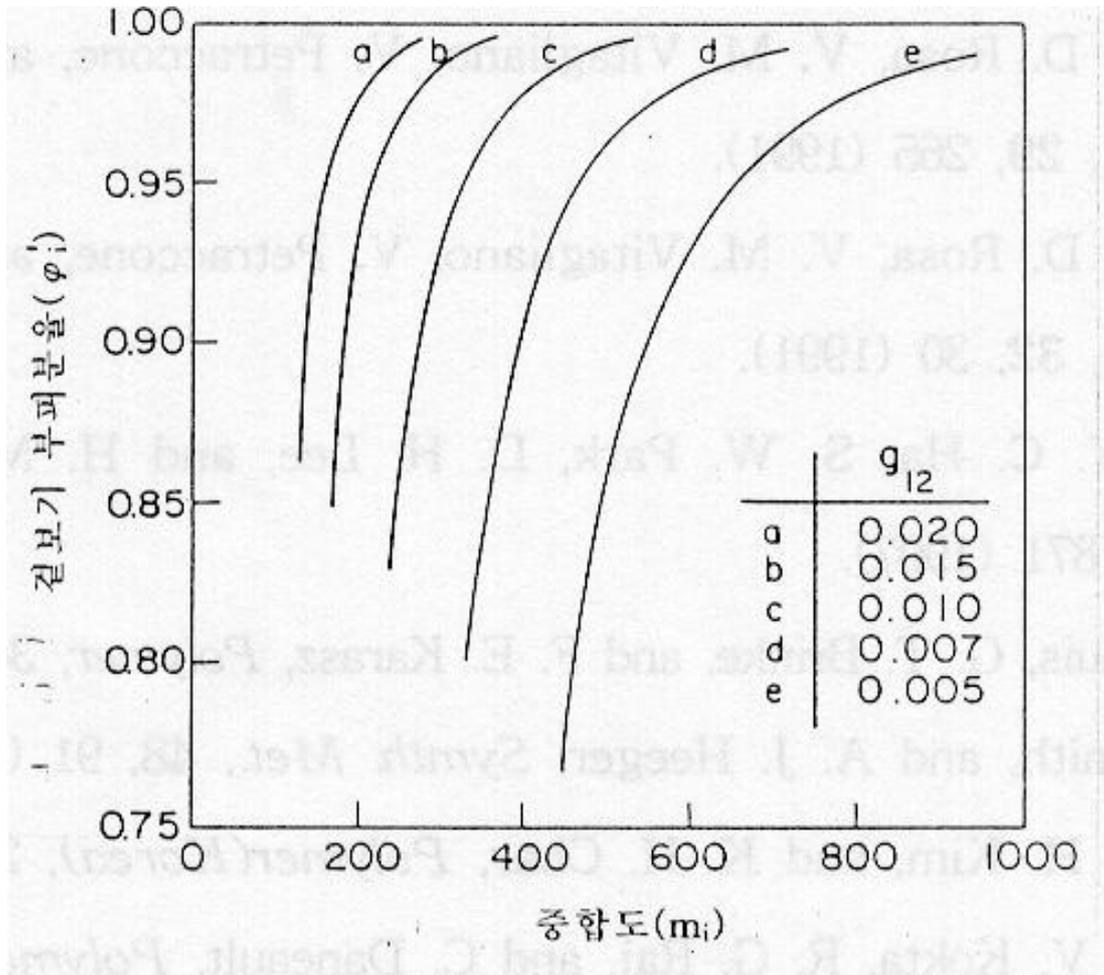


그림 12.1 중합도( $m_i$ )와 겉보기 부피분율( $\phi_i$ )에 따른 고분자-고분자 상호작용 계수( $g_{12}$ )의 모델 계산.

그림 12.1은 조성 1과 조성 2의 중합도가 같고, 조성 1 연속상에 조성 1의 겔보기 부피분율과 조성 2 연속상에 조성 2의 겔보기 부피분율이 같을 때  $g_{12}$ 를 구한 값인데  $g_{12}$ 의 값이 특정 중합도에서  $\phi_1'$ 의 감소에 따라 감소하는 것을 확인할 수 있고,  $\phi_1'$ 의 특정 조성에서  $m_i$ 의 증가에 따라 감소하는 것을 볼 수 있다. 이러한 현상은 고분자-고분자 상호작용 계수가 각 상에 녹아 있는 겔보기 부피분율 ( $\phi_i$ )뿐만 아니라 중합도 ( $m_i$ )에도 의존하는 값을 나타낸다. 이러한 조성에 의존하는 고분자-고분자 상호작용 계수는 실제 부분 상용성 블렌드 시스템 연구에 매우 중요한 정보를 제공하며 블렌드 시스템을 이해하는 새로운 수단으로 받아들여지고 있다.

## 12.2 PS와 Poly(vinyl methyl ether) (PVME)와의 블렌드

Poly(vinyl methyl ether) (PVME)는 poly-(methylvinyl ether)라고도 불리며 상업적으로 Gantrez M, Lutonal, 또는 Lutonal M 등으로 불린다.  $\text{BF}_3$ 와 같은 Friedel-Craft 촉매하에서 methyl vinyl ether ( $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)$ ) 벌크 또는 용액 양이온 중합으로 제조되어지고,  $T_g$ 는  $-34^\circ\text{C}$ 이며 용융 온도는  $144^\circ\text{C}$  정도이다. PVME는 주로 검 (gum)들과 용액상태에서 상용성을 갖기 때문에 고무 가소제와 접착제 (tackifier)로서 사용되며 섬유가죽, 접착제, 제지 산업에 많이 이용되는 고분자이다.

본 절에서는 PS와 PPO 블렌드의 특징과 상분리 현상과 유변학적 물성 관계에 대해 집중적으로 알아보고 기계적 성질에 대해서도 살펴보기로 한다.

PS/PVME 블렌드 시스템은 Kwei등에 의해서 분자 상호간의 상호작용이 있다고 판명된 이래, 많은 연구가 되어왔다. DSC 실험은 PS/PVME 블렌드가 각 조성의  $T_g$ 사이에 하나의 전이를 보이며, 이러한 결과는 Kwei의 결과를 뒷받침하고 있다. 최근 들어  $^{13}\text{C}$  NMR을 통하여 다소간의 두 고분자간에 독립적 운동을 확인하였으며, 이는 곧 PS/PVME 블렌드가 미시적으로 불균일함을 암시한다.

한편 PS/PVME가 앞절에서 밝혀진 바와 같이 부분상용성임을 알았다. 따라서 PS/PVME 블렌드 시스템과 이미 상용성 시스템으로 알려진 다른 시스템과 기계적 성질을 비교해 보는 것도 의미있는 일이라 하겠다. 상용성 관찰에서 가장 기본적인 실험은  $T_g$ 를 구하는 것으로서, 물성 연구의 기초가 될 수 있다.

일반적으로 블렌드에서 조성과 유리 전이 온도를 연관시키려는 몇 개의 식이 있다. 그 중 대표적인 것으로는 Fox식, Gordon-Taylor식 및 Kelly-Bueche식등이 있다. 이 중에서 유리 전이 온도와 조성간의 관계가 거의 직선형으로 Gordon-Taylor 식의 경우와 거의 부합된다. 또한 PS/PVME 블렌드의 응력-변형 곡선으로서 이 경우에도 약 25% 이상의 PVME가 들어가면 취화 파괴 (brittle fracture)로부터 연성항복 (ductile yielding)으로의 전이가 일어나고 있음을 알 수 있으며, 파괴 항복 응력과 조성간의 실험을 통해 다른 상용성 고분자 시스템 (PS/PPO, PS/PaMS, PaMS/PPO)과 더불어 PS/PVME 블렌드의 경우, 거의 선형이거나 약간의 상승효과를 나타냈다. 그러나, 이러한 현상은 비상용성 블렌드에서도 단일중합체가 다른 단일중합체상에 잘 분산되어 있으면 비슷한 현상이 일어나기도 하기 때문에 파괴응력의 값이 상용성 블렌드의 절대적인 특징이라고 할 수는 없다. 이 경우에는 오히려 탄성율을 측정하는 것이 블렌드의 고유성질을 조사하는데 더 정확한 계수가 된다. 이러한 상승효과 현상은 탄성율과 조성간의 관계를 보면 분명히 알 수 있다.

### 12.3 PS와 PMMA 블렌드의 상용성 및 유변학적 물성

최근 국내 석유 화학 산업의 급성장에 발 맞추어 폴리에틸렌 (PE) 또는, 폴리프로필렌 (PP)과 같은 범용수지가 과량 생산되고 있으며, 이러한 올레핀 수지를 좀 더 부가가치가 있는 곳에 사용하기 위해서는 올레핀 수지의 단점을 보완하는 폴리스티렌 (PS)과 같은 다른 수지와 블렌드 하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 한 예로 PS에 PE 또는 PP 수지를 섞으면 가격이 저렴한 블렌드 제조와, 동시에 PS는 올레핀 수지의 치수 안정성을 보완해 주게 된다.

마찬가지 노력의 일환으로 PS/PVME 블렌드 시스템의 연구도 활발하며 이러한 블렌드 시스템의 응용가능성 또한 보고되고 있다. 그러나 PS/PMMA 또는 PS/PP 블렌드 모두 비 상용성으로 산업계에 응용되기 위해서는 계면의 접착력을 향상시키는 방법이 요구되고 있다. 그래서 본 절에서는 두 블렌드 시스템의 상거동과 상용성 방법등에 중점을 두고 그외 유변학적 거동을 통한 블렌드 시스템의 특성, 형태학적 관계등에 대해 논하기로 한다.

PS/PMMA 블렌드 시스템은 비상용성이며 이를 개선하기 위해 많은 노력이 기울여 졌다. Kim과 Burns는 다양한 분자량을 가진 PMMA와 PS 블렌드를 제조한 후, DSC와 SEM을 이용하여 상용성을 측정하였는데, PMMA의 분자량이 증가함에 따라 상호작용 계수가 커짐을 관찰하였으며 이러한 결과를 통해 PMMA의 분자량이 작은 블렌드 시스템일수록 부분 상용성이 있음을 보고하였다.

이와 더불어, 근본적으로 상용성을 높이기 위한 방법들이 다양하고 시도되고 있는데, 제3의 물질을 계면에 투용하는 상용화 방법이 주로 이용되고 있으며 현재까지 개발된 상용화 방법으로는, 미리 합성된 블록 중합체를 상용화제로 사용하여 블렌드에 소량 투입하는 물리적 상용화와 서로 반응성이 좋은 반응기 쌍을 각각 다른 고분자에 도입하여 가공 공정중에 도입된 반응기들의 화학반응으로 인해 계면에서 공중합체를 형성시키는 반응상용화가 있다. 또한 상용화 효과로는 상용화제가 계면에 위치함으로써 두 상간의 계면장력을 감소시켜 미세구조를 가진 분산상의 분포를 연속상내에 고르게 하고 동시에 계면의 접착력을 향상시키는 것으로 알려져 있다. 특히, 반응 상용화의 경우에는 가공 공정중에 공중합체를 형성함으로써 물리적 상용화에 비해 시간적 및 경제적 장점을 가지고 있으며, 모든 비상용성 고분자 및 블록 공중합체의 선택이 어려운 결정성 고분자의 경우에도 이용할 수 있는 장점이 있다.

다양하고 우수한 물성을 가진 고분자 얼로이의 성공적인 개발을 위해서는 상용화제의 개발과 아울러 상용화에 대한 미시적인 분자수준에서의 체계적이고도 정량적인 메카니즘의 파악과 그에 대한 정보구축이 필수적이다. 그러나 상용화의 메카니즘에 있어서, 계면장력 감소와 계면접착력 향상에 대한 상용화 효과를 동시에 정량적으로 파악하기는 어려우며 현재의 연구동향은 상용화에 의한 계면장력 감소효과와 계면접착력 향상효과를 각각 독립적으로 연구하고 있는 실정이다. 계면접착력 향상에 관한 연구는 지난 몇 년 동안에 물리적 상용화에 한해서 연구가 진행되었고 이에 대한 정량적 메카니즘의 규명에 대한 상당한 진전이 있었다. 그러나 물리적 상용화에 비해 뛰어난 장점을 가지고

있는 반응 상용화에 의한 계면접착력의 향상에 대해서는 아직 정량적인 메카니즘의 규명이 이루어지지 않은 상태이다.

최근 Lee와 Char는 물리적 상용화에 의한 계면 접착력 연구에서 정립된 방법을 도입하여 비결정성 나일론과 PS 계면에 스티렌 maleic anhydride (MA) 불규칙 공중합체를 상용화제로 투입하여 계면 접착력이 현저히 증가함을 관찰하였고, 이를 통해 반응 상용화에 의한 계면 접착 메카니즘의 정성적 모델을 제시하였으며, 반응 상용화에 의한 계면 접착 메카니즘을 정량적으로 해석하기 위해서는 계면에서의 상용화제의 미시구조 및 거동을 정확히 파악하는 것이 중요하다는 점을 확인하였다. 따라서 반응 상용화에 의한 계면 접착력 향상의 연구에서, 보다 정량적인 해석을 하기 위해서는 사용된 상용화제의 분자량 및 미시구조가 계면 접착력에 미치는 영향등을 파악해야 하고 계면에서의 반응기 양과 계면 접착력과의 정량적인 관계를 알아야만 한다.

계면 접착력은 계면에서의 반응기들의 반응양, 즉 반응기들이 서로 만나서 반응할 확률과 밀접한 관계가 있는데 이는 계면에서의 반응기를 가진 고분자 사슬들의 확산 거동에 영향을 받는다. 열처리가 시작하기 전에는 MMA-GMA가 PMMA와, 그리고 cPS가 PS와 각각 경계를 갖는 층을 형성하고 있으며 열처리를 하게 되면 MMA-GMA 층은 PMMA로 cPS층은 PS로의 확산과정을 통해 점차 순수한 상용화제 계면의 두께가 줄어들게 되어 결국은 PS/PMMA의 계면만이 존재하게 된다. 그런데 반응기의 양이 충분하지 않고 확산이 빨라지면 계면에 존재하는 반응기들의 절대량이 줄어들게 되어 그 양이 어느 값 이하가 되면 더 이상의 반응은 어렵게 된다. 여기서 반응기층이 존재

하는 시간 (체류시간)을 고려할 수 있는데 이 시간이 길수록 계면에서 반응할 확률이 높을 것이다. 또한 계면에 투입한 MMA-GMA 공중합체의 양에 따라 접착력 또한 증가하는 것을 볼 수가 있었으며, 접착력 값들은 서로 다르지만 각각의 공중합체들에 있어서 각각의 공중합체들에 있어서 GMA함유량이나 분자량에 관계없이 일치함을 볼 수 있었다. 이와 같은 실험을 토대로 이들은 말단이 카르복실로 치환된 PS와 MMA-GMA 불규칙 공중합체를 반응 상용화제로 사용하여 PS/PMMA의 계면 접착력이 현저히 향상됨을 관찰하였으며, 계면에 투입하는 반응 상용화제의 양을 늘릴 수록, 그리고 접착온도를 늘릴 수록 접착력이 증가하였고 불규칙 공중합체내의 GMA 공단량체 비율이 증가할 수록, 그리고 공중합체의 분자량이 클 수록 접착력이 증가함을 보고하였다.

또한, Bousmina와 Muller는 PS/PMMA 블렌드 시스템과 PMMA/PBA (poly(butyl-acrylate-co-styrene)) 블렌드의 유변학적 물성을 비교함으로써 PS/PMMA 블렌드의 점탄성 성질들을 연구하였다. 이들이 블렌드의 유변학적 거동을 예측하는데는 Palierne 모델을 이용하였는데, 진동 흐름에서  $G'(\omega)$ 와  $G''(\omega)$ 는 다음과 같이 표현된다.

$$G^*(\omega) = G_M^*(\omega) \frac{1 + 3\sum \phi_i H_i(\omega)}{1 - 2\sum \phi_i H_i(\omega)} \quad (12-3)$$

여기서

$$H_i(\omega) = \frac{4(\alpha/R_i)[2G_m^*(\omega) + 5G_i^*(\omega)] + [G_i^*(\omega) - G_m^*(\omega)]}{40(\alpha/R_i)[G_m^*(\omega) + G_i^*(\omega)] + [2G_i^*(\omega) + 3G_m^*(\omega)][16G_m^*(\omega) + 19G_i^*(\omega)]}$$

여기서 복합탄성율은  $G^*(\omega)=G'(\omega)+iG''(\omega)$ 로 정의되며,  $\phi$ 는 부피분율,  $\omega$ 는 주파수,  $a$ 는 계면장력,  $R_i$ 는 입자의 반경을 나타내며 아래첨자  $m$ 과  $i$ 는 연속상과 분산상을 의미한다. 실험을 통하여 이들은 PS/PMMA (1/9)과 (3/7) 블렌드의 유변학적 성질을 구하였으며, 높은 주파수 영역에서 블렌드의 저장탄성율이 순수한 PMMA보다 낮으며, 반면에 낮은 주파수영역에서는 반대의 현상을 보이는데 이러한 2차 plateau 이완 메카니즘은 100초 단위의 특징을 가지고 있다고 보고하였다. 또한 이 정도의 시간은 상(phase)의 최종 이완 시간보다 큰 단위이다. 이러한 사실은 Palierne의 에멀전 모델과 거의 정량적인 일치를 보이는데 이것은 PS/PMMA 블렌드의 장시간 이완 (long-time relaxation) 메카니즘은 분산상으로 작용하는 PMMA의 변형과 이완에 기인함을 의미한다.

#### 12.4 PS와 Polypropylene (PP) 블렌드의 상용성과 상전이 거동

고분자 블렌드 제조중에서 가장 많이 사용되는 조합인 결정성과 비결정성의 이성분계 고분자 블렌드로서 PS/PP 블렌드를 들 수 있다. PP는 준결정성 고분자로서 가볍고, 흡습성이 적으며 내약품성과 성형 가공성이 우수하여 다양한 분야의 용도에 널리 적용되고 있다. 반면에 PS는 비결정성 고분자로서 투명성과 강성이 우수하다. 그러나 이 시스템은 대부분 고분자 블렌드와 같이 상용성이 없는 것으로 알려져 있다. 따라서 본 절에서는 상용화제 첨가에 따른 형태학적 변화와 상전이 거동에 대해 알아보기로 한다.

PS/PP 블렌드 연구에서 관찰되는 또 다른 특징으로서 특별한 상전이 거동을 들 수 있는데 연속상-분산상 형태의 구조를 나타내는 고분자 블렌드는 한 성분의 조성이 증가함에 따라 연속상을 이루는 고분자의 성분이 바뀌는데 이와 같은 현상을 상전이라고 한다. 상전이가 일어나는 조성에서는 일반적으로 두 고분자가 이중 연속상 (cocontinuous) 구조를 나타내며 이와 같은 형태는 두 조성 고분자의 특성을 효과적으로 이용할 수 있게 해주며 상호 침투 망상 고분자에서 주로 관찰된다.

앞에서 살펴보았듯이 고분자 블렌드의 특성은 형태적 구조에 따라 크게 달라진다. 즉, 연속상-분산상의 형태를 가질 경우, 블렌드의 특성은 연속상의 특성에 크게 의존하며 분산상은 보완하는 역할을 하게 된다. 따라서, 임의의 두 고분자를 혼합하여 우수한 물성을 얻기 위하여는 고분자 블렌드의 형태를 예측하여 이를 조절하는 기술이 매우 중요하다. 즉, 사용하는 두 고분자의 혼합조건에서의 토크 및 점도를 미리 측정하여 상전이가 일어나는 조성을 예측함으로써 원하는 형태를

갖는 고분자 블렌드를 제조할 수 있다.

최근에는 위와 같은 목적으로 상전이에 관한 연구가 Avgeropoulos, Miles, Metelkin, 그리고 Utracki등에 의하여 활발히 진행되고 있다. Mehhilef등은 PS/PE, PMMA/PE, PS/PMMA와 PC/PS 등 네 가지 블렌드에 관하여 상전이가 시작되는 조성을 위의 연구자들이 제시한 실험식들을 이용하여 계산하고, 실험을 통하여 이를 검증하였다. Sperling등은 castor oil polyester-urethane/PS 상호침투 망상 고분자와 기계적인 혼합 방법으로 제조한 PS/PBD 블렌드에 대하여 상전이가 일어나는 조성을 구하고, 이 결과를 이용하여 점도와 체적 분율을 이용한 실험식을 제시하였다.

Favis등은 HDPE/PS 블렌드에 SEBS를 상용화제로 사용하여 상전이 현상에 상용화제가 미치는 영향에 관한 연구를 수행하였다. Sundararaj는 가공조건이 반응형과 비반응형 고분자 블렌드의 상전이 거동에 미치는 영향을 관찰하였다.

최근 Gupta와 Purwar는 PS/PP 블렌드의 조성에 따른 상전이 거동과 형태학적 구조에 대하여 연구하였는데 분산상의 평균입자 크기는 분산상의 농도가 같은 경우에 분산상의 종류에 따라 다른 양상을 나타내었다. PS가 연속상인 PP/PS (5/95) 블렌드에서 분산상인 PP의 평균입자크기는  $0.8\mu\text{m}$ 로서 PP가 연속상인 PP/PS (95/5) 블렌드의 분산상인 PS의 평균 입자크기  $1.4\mu\text{m}$ 보다 작게 나타났다. 다른 분산상 농도에서도 PP가 연속상일 경우가 PS가 연속상일 경우보다 분산상의 크기가 더 크게 관찰되었다. 이와 같은 현상은 두 블렌드의 PS의 점도가 PP

보다 높기 때문에 나타나는 것으로 보고하였다.

또한, 상전이 거동을 예측하기 위해 혼합시 토크비와 각 성분의 체적분율의 관계에 기초를 둔 Avgeropoulos식과 Metelkin식 등이 사용되었다.

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{\phi_1}{\phi_2} \quad (12-4)$$

여기서,  $T_i$ 는 고분자  $i$ 의 토크,  $\phi_i$ 는 상전이가 일어날 때의 고분자  $i$ 의 체적 분율을 나타낸다.

Miles 등은 낮은 전단 속도를 가하여 고분자 블렌드를 제조하는 경우에 점도와 체적 분율로부터 다음과 같은 식을 유도하였다.

$$\frac{\eta(\dot{\gamma})_1}{\eta(\dot{\gamma})_2} = \frac{\phi_1}{\phi_2}$$

(12-5)

여기서  $\eta$ 는 혼합할 때 가해진 전단 속도에서의 고분자  $i$ 의 점도를 나타내며,  $\phi_i$ 는 고분자  $i$ 의 체적 분율을 나타낸다.

Metelkin 등은 (12-5)식이 상전이 거동을 나타내는 영역에서는 형태학적 구조가 불안정하다는 개념을 도입하여 다음과 같은 식을 유도하였다.

$$\Phi_2 = \frac{1}{1 + \lambda F(\lambda)}$$

(12-6)

여기서,  $F(\lambda) = 1.25 \log \lambda + 1.81 (\log \lambda)^2$ 이며,  $\lambda$ 는 두 고분자의 혼합 조건에서의 점도 비를 나타낸다.

Utracki는 두 고분자의 점도 비가 1이상인 경우에 다음과 같은 식을 제시하였다.

$$\lambda = \left( \frac{\Phi_m - \Phi_{2i}}{\Phi_m - \Phi_{1i}} \right)^{[\eta] \Phi_m}$$

(12-7)

여기서,  $[\eta]$ 는 본성 점도를 나타내며,  $\Phi_i$ 는 각 성분의 최대 충전 체적을 나타낸다. 최대 충전 체적은  $1 - \Phi_c$ 로 표현되며,  $\Phi_c$ 는 임계 삼투 체적으로 삼차원적인 구상일 경우에는 0.156이다. 또한 본성 점도는 열가소성 수지와 고무에서는 최적 값이 1.9라고 보고하고 있다.

PS/PP 블렌드의 상전이가 일어나는 PS의 조성은 용융 점도 및 토크를 측정된 결과를 이용하여 Avgeropoulos, Miles, Metelkin, 그리고 Utracki 등에 의해 제시된 (12-5)식~(12-7)식으로부터 계산하였다. 그 결과 대부분의 이론적으로 예측한 값은 57~77% 위치했으며, 이것은 실제 실험에서 구한

70%와 약간의 차이를 보였다. 이러한 차이는 식마다 가지고 있는 특성과 관계되며 이 시스템의 경우 Miles 식이 가장 타당함을 보고하였다.

이상에서 검토한 바와 같이 비 상용성 블렌드 시스템에 대한 학문적 관심과 더불어 기존의 실험 방법들에 대한 보완적인 연구들이 활발히 진행되고 있으며 이에 상응한 이론들의 보강이 절실히 요구된다. 따라서 새로운 블렌드 시스템을 찾는 것도 중요하지만 기존의 시스템의 문제점을 생각해 보는 것도 의미있는 작업이 될 수 있음을 PS/PP 블렌드 시스템을 통해 우리는 알 수 있다.

