

제 15 강의

삼성분계 고분자 블렌드

제 15장 삼성분계 고분자 블렌드

고분자 블렌드를 통한 다성분계 고분자의 이용 범위가 급속히 확대됨에 따라, 최근 삼성분계 고분자 블렌드가 큰 관심을 끌게 되었다. 지금까지 고분자 블렌드는 이성분계를 중심으로 발전되어 왔다. 그러나 두 개의 비상용성 고분자의 단순한 혼합을 통해 좋은 물성을 얻는다는 것은 아주 드문 경우이고 대부분의 이성분 블렌드는 일반적으로 분산상의 크기가 크고, 계면 사이의 접착력이 약하기 때문에 기계적 물성들이 나쁠 수 밖에 없다. 이러한 문제를 해결하기 위한 여러 가지 접근이 시도되고 있는데 계면활성제나 상용화제 등을 이용한 것이 대표적이라 할 수 있다.

삼성분계 고분자는 기존의 이성분계 고분자와 비교해 볼 때 ‘차세대 기술’로서 의미를 가지고 있는데 이는 한 성분이 추가됨으로써 증가하는 자유도 (degree of freedom)에 의해 분명한 장점을 가질 수 있다. 열역학적 관점에서 볼 때, 삼성분계 고분자 블렌드는 자유도가 4까지 가능하게 되는데 이 때 시장변수인 온도, 압력, 두 성분의 조성을 변화시킴으로써 다상계의 상거동을 살펴는데 있어 많은 기회를 제공하게 된다. 이미 앞에서 삼성분계 고분자 블렌드의 열역학적 이론을 살펴보았으므로 여기서는 실제적인 연구들과 다양한 삼성분계 블렌드의 예들을 중심으로 살펴보기로 하겠다.

지금까지 진행되어온 삼성분계 고분자 블렌드에 대한 연구들은 다음의 두가지 경우에 주된 초점이 집중되어왔으며 세쌍의 개별적인 이성분끼리의 상용성을 기준으로 다음과 같이 비교할 수 있다. 첫째는 블렌드에서 두 쌍이 상용성을 나타내고 나머지 한 쌍이 부분 상용성을 나타낸 경우 (그림 15.1-a)이며, 둘째는 세 쌍의 이성분 블렌드가 모두 상용성을 나타내는 경우 (그림 15.1-b)이다 [5].

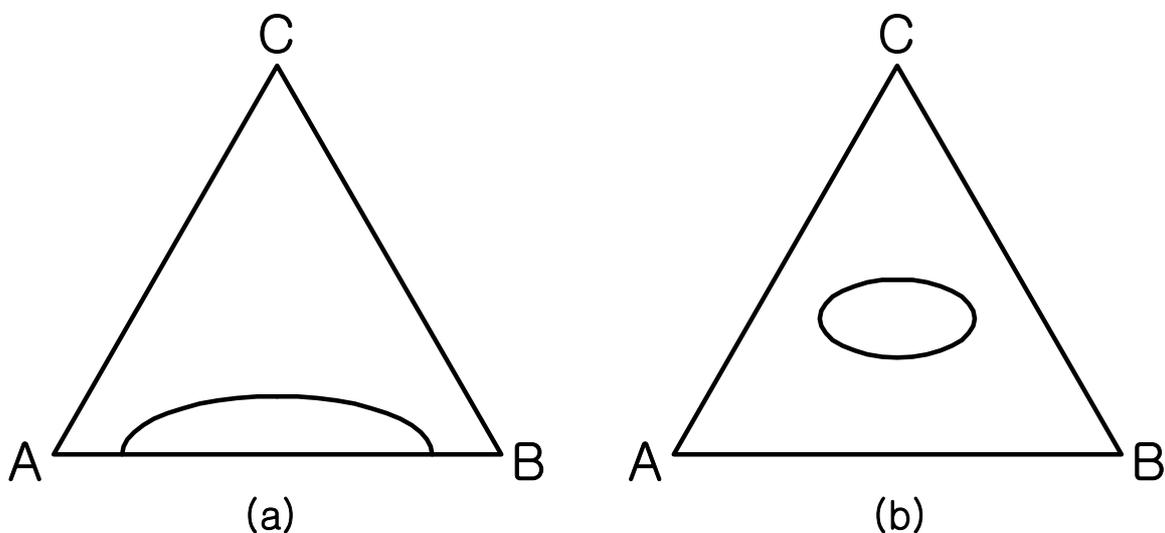


그림 15.1 삼성분계 고분자의 대표적인 상도 (O. Olabish, and L. M. Robeson, and M. Shaw, "Polymer-Polymer Miscibility", chap 3, Academic Press, 1979). (a) 두 쌍의 상용성 이성분 블렌드와 한 쌍의 부분상용성 이성분 블렌드를 포함한 경우; (b) 세 쌍의 이성분 블렌드가 상용성을 보이는 경우; 이 경우 삼성분 블렌드시 비상용성 부분이 존재할 수도 있음.

위의 첫 번째 경우는 2장에서도 설명했듯이 삼성분계 고분자 블렌드에 있어서 가장 많은 연구가 행해지고 있고, 실제에 있어서 활발히 적용되는 경우이다. 그림 15.1-a서 볼 수 있듯이 상용성이 없는 A, B 이성분 블렌드에 제 삼의 성분 C를 첨가하면 C의 양이 많아짐에 따라 상용성이 생기는 것을 알 수 있다. 두 번째 경우는 A-B, B-C, 그리고 C-A 이성분 블렌드는 모두 상용성이 있지만, A-B-C 삼성분계 블렌드는 일부 조성에서 상용성이 없을 수도 있다는 것을 보여준다 (그림 15.1-b). 위의 각 경우와 함께 삼성분계에 대한 형태학적 고찰을 통해 상의 형태를 어떻게 제어하고, 예측할 수 있는지에 대해 자세히 알아보도록 하자.

15.1 두 쌍의 이성분계가 상용성이 있는 경우

이성분계 고분자 블렌드의 경우 서로 다른 두 고분자는 양의 혼합열을 가지고 혼합엔트로피는 무시할 수 있을 정도로 작기 때문에 혼합 자유에너지 값으로 예측할 수 있는 열역학적 상용성 고분자계는 거의 없다. 비상용성계의 두 고분자와 특정 반응을 할 수 있는 제 3의 성분을 도입하여 비상용성계를 상용성계로 전환할 수 있는데, 이러한 상용화제를 이용한 삼성분계 고분자에 대한 연구는 매우 활성화되어 있다. 이렇게 제 3의 성분을 첨가함으로써 상용성을 증가시키는 것을 그림 15.2에 도식적으로 나타내었다. 그림 15.2에서 알 수 있듯이 상용성이 거의 없는 A, B 이성분 고분자 블렌드에 상용화제의 역할을 하는 고분자 C를 첨가함으로써 두 상간의 접촉면적이 증가하는 것을 볼 수 있다.

상용화제를 도입하여 고분자 계면 성질을 변환시킴으로써 고분자 블렌드의 상용성을 증가시키는데 이는 실제 공정에서도 폭넓게 사용되고 있다. 이론적으로 볼 때, 상용성이 없는 A, B 두 고분자와 각각 상용성을 가지기 위해서 상용화제는 화학적으로 서로 다른 성질을 가진 두 개의 부분으로 나누어져 있어야 한다. 이것은 상용화제가 블록공중합체나 그래프트 공중합체 등의 공중합체 형태를 가져야 하고 공중합체의 각 부분은 화학적으로 다른 구조여야 한다는 것을 의미한다. 이들이 비상용성 고분자 블렌드의 계면사이에 존재함으로써 분산상의 고른 분포를 촉진시키고, 두 고분자 사이의 결합을 강화시키는 역할을 한다.

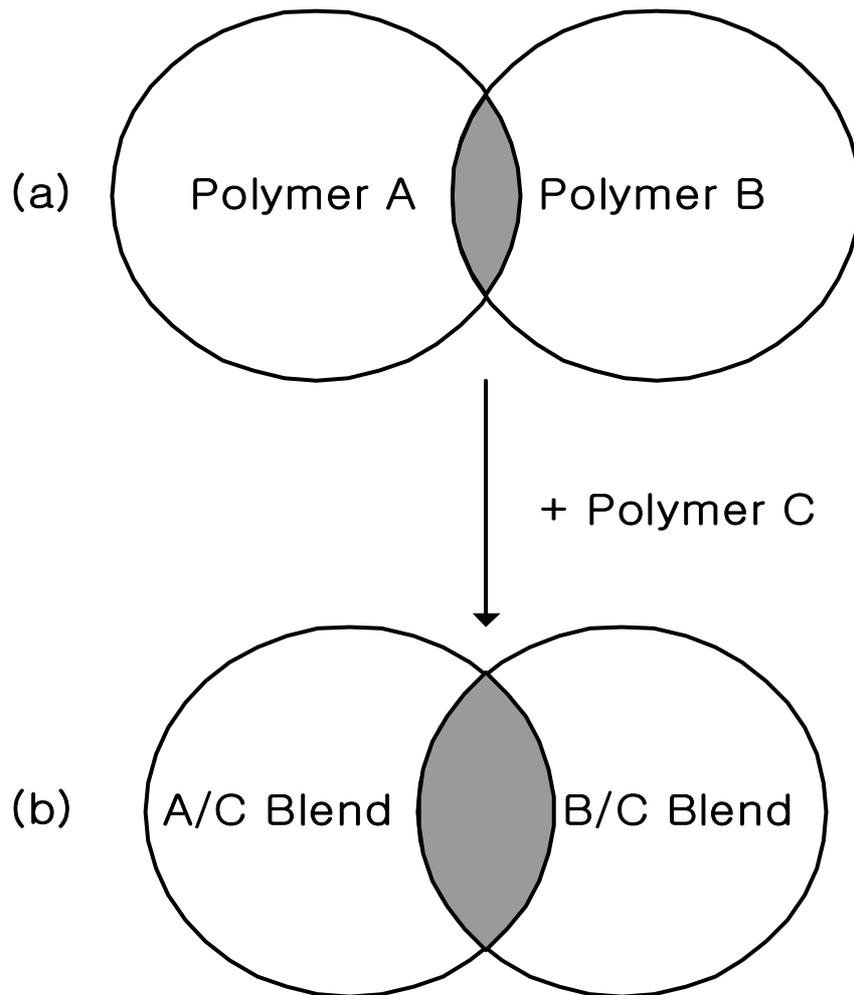


그림 15.2 고분자 블렌드에서 상용화제의 역할.

(a) 계면에서의 접촉면이 거의 없는 비상용성 A/B 블렌드; (b) 계면에서의 접촉면이 늘어난 A/C와 B/C 블렌드의 혼합 (phase) - 두 상 (phase)이 공존함.

이렇게 상용화제의 작용에 의해 그림 15.1-(a)에서 볼 수 있듯이 제 삼의 성분 C의 농도가 어느 점 이상을 지나게 되면 다른 두 성분의 농도에 관계없이 단일상의 상용성계가 나타나게 됨을 알 수 있다. 그러나 예외적으로 단일고분자가 상용화제로 작용하여 비상용성계의 각 성분과 상용성을 보이는 경우가 있는데, 이 경우는 일반적으로 두 성분이 어느 정도의 부분 상용성을 가지는 경우라고 생각되어지고 있다.

Kim (W. N. Kim, C. E. Park, and C. M. Burns, *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 1003 (1993))등은 poly(amide-6)/polycarbonate/polycaprolactone (PCL) 삼성분계 블렌드의 물성을 연구하였는데 DSC를 이용한 열분석과 SEM을 이용한 현미경 분석을 통해 PCL이 상용화제로 작용하였음을 보고하였다. PCL에 존재하는 카르보닐 산소(carbonyl oxygen)는 다른 고분자의 수소와 작용하여 수소결합을 하는데 이용될 수 있다.

수소 결합은 상용성 고분자 블렌드를 만드는데 매우 유용한 작용이라고 알려져 있다. 그 외에도 Christiansen 등은 polycarbonate/phenoxy/PCL 삼성분계 블렌드를, Shah 등은 polycarbonate/poly(styrene-co-acrylonitrile)/PCL 삼성분계 블렌드를 연구하여 PCL이 상용화제의 역할을 함을 보고하였다.

이중 블록 공중합체는 가장 효과적인 상용화제로 알려져 있지만 실제로 이중블록을 가지도록 합성하기는 쉽지 않으며, 합성 가능한 고분자의 수는 극히 제한적인 것으로 알려져 있다. 그래서 실제로는 그라프트 공중합체가 가장 많이 이용된다. 공중합체의 각 분절이 높은 분자량을 가질수록 효과적인 상용화제가 될 수 있으며 이는 분자량이 커짐에 따라 비상용성인 두 고분자의 접촉면적을 줄이는 것으로 해석

이 가능하다. 특히 블렌드 성분물질들과 같은 반복단위(repeating unit)를 가진 블록 또는 접목 공중합체 (graft copolymer)는 상용화제의 역할이 매우 우수하기 때문에 많은 연구가 행해지고 있다. 또한 in situ 반응을 이용하여 상용성을 높이는 경우도 있다.

그러나, 이러한 기술을 사용함으로써 블록 또는 접목 공중합체의 가격은 일반적으로 비쌀 수 밖에 없고 가공 중에 점도가 증가한다는 단점을 가지고 있다. 이러한 이유로 불규칙 공중합체를 이용한 비상용성 고분자 블렌드의 상용화에 대한 연구가 진행되고 있는데, 이를 뒷받침하는 많은 실험적, 이론적 결과들이 계속 발표되고 있다.

일반적으로 고분자 블렌드는 용융 혼합을 이용하여 생산하기 때문에 불규칙 공중합체를 실제 공정에 적용하기 위해서는 용융상태에서 불규칙 공중합체의 상용화 작용에 대해 더 많은 자료가 필요하다.

또한, 상용화제의 효율성은 블렌드 제조 방법에 따라 의존하는데, 예를 들어, 미리 합성된 이종블록 공중합체를 이용한 용융상태에서의 상용화에 있어서 상용화제의 최적 분자량이 존재하게 되는데, 이는 용액 블렌드에 의해 제조된 블렌드와는 다른 점이다. 용액 블렌드에 있어서는 분산상의 크기를 줄이기 위해서 상용화제의 분자량이 클수록 유리하다고 발표되었다.

Lee등은 용융 상태에서 불규칙 공중합체의 상용화를 조사하였다. PS와 PMMA의 블렌드에 스티렌과 메틸 메타아크릴레이트의 공중합체를 상용화제로 사용하였는데 용융 혼합시 연속상과 분산상 사이에 불규칙 공중합체가 존재하는지, 용융 열처리가 있거나 없는 조건하에서

불규칙 공중합체의 캡슐화 층(encapsulating layer)이 블렌드 형태를 안정화시킬 수 있는지 등을 조사함으로써 불규칙 공중합체가 상업적으로 유용한 상용화제라는 것을 설명하였다.

표 15.1에 삼성분계 고분자 블렌드에서 상용화제와 각각의 고분자를 나타내었다 [1].

표 15.1 고분자 상용화제가 쓰이는 삼성분계 블렌드

고분자 1	고분자 2	상용화제
Polyisoprene	Polybutadiene	Poly(cis-1,4-isoprene-b-1,4 butadiene); di-block
Low density polyethylene	Polystyrene	Poly(styrene-b-ethylene); di-block
Low density polyethylene	Polystyrene 또는 polyvinylchloride 또는 polypropylene	(1) Ethylene-propylene-diene copolymer (EPDM) (2) Natural rubber (NR) (3) Butyl rubber (BR) (4) Acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer (ABS) (5) Styrene-butadiene-styrene copolymer (SBS) (6) Chlorinated polyethylene (CPE) (7) Acrylonitrile-chlorinated polyethylene-styrene (ACS) (8) High impact polystyrene (HIPS) (9) Polyurethane (PU)
Poly-1,2-butadiene	Poly-1,4-butadiene	Poly(1,2 butadiene-b-1,4 butadiene), di-block polymers
Polycarbonate	Polydimethylsiloxane	Poly(carbonate-s-dimethyl siloxane) sequenced multiblocks

15.2 세 쌍의 이성분계 블렌드가 상용성이 있는 경우

세 쌍의 이성분계 고분자 블렌드가 모두 상용성을 가질 때, 완벽한 단일상의 삼성분계 블렌드가 가능한데 예로써, PMMA-poly(epi chlorohydrin)-poly(ethylene oxide) (PMMA-PECH-PEO) 삼성분계 고분자를 들 수 있다. 그러나, 이성분계 A-B, A-C 블렌드의 상호작용계수(χ_{ij}) 값이 차이가 나게 되면, 상용성이 있는 부분과 없는 부분이 폐쇄 루프(closed loop)의 형태(그림 15.1-b)로 상도에 나타나게 된다($\Delta\chi$ 효과)⁵.

Robard와 Patterson 그리고 그 외 연구자들의 연구로부터 ' $\Delta\chi$ 효과'가 삼성분계 고분자 용액에 대해 이론적으로 입증되었다. 이러한 경우의 예로는 PMMA-PEO-SAA 블렌드를 들 수 있는데, 여기서 SAA는 스티렌과 acrylic acid의 불규칙 공중합체인데 여기서 acrylic acid의 조성을 변화시키면서 실험해 보면, 비상용성을 나타내는 폐쇄루프를 관찰할 수 있다.

Brannock과 Paul은 세 쌍의 이성분계 블렌드가 상용성을 나타내는 많은 삼성분계 블렌드에 대한 특성을 조사하였다. 그들은 styrene/acrylonitrile(SAN)과 styrene/maleic anhydride(SMA), 그리고 PMMA, PEMA, 또는 methylmethacrylate/acrylonitrile 공중합체 중 하나를 포함하는 삼성분계 블렌드에 대해 열분석이나 광학적 방법을 이용해 실험적인 결과를 발표하였다. 그밖에도 Rabeony등과 Hong등에 $\Delta\chi$ 효과에 의해 폐쇄 루프 형태의 상도가 얻어짐이 관찰되었다.

하나의 성분이 용매이고 나머지 두 개의 성분이 고분자 물질인 삼성분계 혼합물의 상분리 거동이 Scott과 Tompa에 의해 Flory-Huggins 격자이론을 바탕으로 연구되었는데, 이를 기초로 하여 고분자만을 포함한 계에 대한 이론이 전개되었다. 대표적인 것이 Su와 Fried의 연구이다.

삼성분계 고분자 블렌드와 마찬가지로 하나의 용매를 포함하는 고분자 용액에 대해서도 상도상에 폐쇄회로가 나타날 수 있음을 예측할 수 있는데 Robard와 Patterson이 이를 입증한바 있다. 대표적인 비상용성 폐쇄회로는 PS-poly(vinyl methyl ether)-chloroform 용액에서 관찰이 가능하다.

15.3 삼성분계에서의 형태학과 상분리 거동

지금까지는 상용성이 없는 계를 상용성 계로 전환시키고, 상용성이 있는 계의 부분적 비상용성을 관찰하였다. 지금부터는 주로 비상용성 삼성분계 고분자 블렌드의 형태학적 구조와 상분리 거동, 그리고 이들의 중요성에 대해서 알아보도록 하겠다.

앞에서도 계속 언급되었듯이 대부분의 고분자 블렌드는 비상용성을 나타내고 있고 그러한 블렌드의 특성들은 다상계의 형태학적인 의존성이 매우 크다. 그리하여 최근 두 개이상의 상을 가지고 있는 계에 대해 관심이 집중되고 있다. 이러한 관심은 신소재 개발이라는 측면뿐만 아니라 다성분이 혼합된 폐플라스틱을 값비싼 분리공정 없이 유용한 제품으로 재생할 수 있다는 가능성 때문에 기인한 것이다. 이성분 비상용성 블렌드에 있어서 분산상의 크기와 분산도는 분해와 유착의 경쟁반응의 결과로써 나타난다는 것이 실험적으로 발표되고 있으며 일반적인 사실로 받아들여지고 있다. 계면장력, 혼합시의 전단율, 블렌드 성분들간의 점도비는 분산도를 결정하는 가장 중요한 인자이다. 두 개의 상이 하나의 연속상에 분산되어 있는 비상용성 삼성분계 고분자 블렌드에 있어서 분산상의 입자 크기뿐만 아니라 두 분산상의 생성 과정이 결과적으로 블렌드 형태에 큰 영향을 끼친다. 이렇게 두 개 이상의 상을 가진 다성분 고분자 블렌드에 있어서 가장 큰 관심 중의 하나는 상 형태를 이해하고 조절하는 것이다.

Hobbs 등은 세 개의 상이 공존하는 블렌드의 상 형태에 대한 연구를 처음으로 보고하였다. 그들은 몇몇 블렌드 계에 있어서 하나의 분산상이 다른 분산상을 둘러싼 형태의 구조를 띠고 있고 (encapsulating-type morphology), 다른 경우에 있어서는 두 분산상이 완전히 분리된 형태로 존재한다는 것을 보고하였다. 그리고 다른 이러한 두가지 형태 외에도 그림 15.3에서 볼 수 있듯이 한 분산상에 다른 분산상의 일부분이 붙어 있는 형태(stack-type morphology)도 예측할 수 있다.

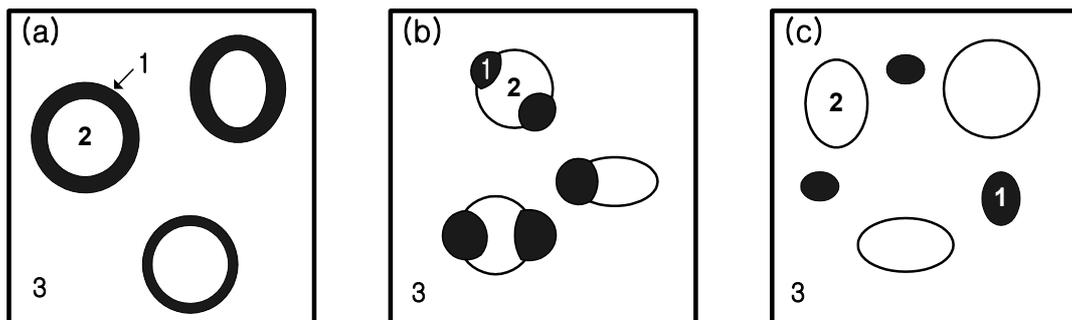


그림 15.3 삼성분계 비상용성 계의 가능한 상구조.

(a) 분산상을 둘러싼 형태; (b) 분산상의 일부분이 붙어있는 형태; (c) 완전 상분리 형태.

다상계 고분자 블렌드 시스템의 기계적 성질은 상의 형태에 크게 의존한다는 것이 보고되었다. 그래서 상용화 기술을 이용하여 다상계의 상 구조 (phase structure)를 예측하고 조절하기 위해 이들을 결정하는 인자들을 이해하는 것은 매우 중요하다.

반응성이 없는 삼성분계 고분자 블렌드의 상형태를 결정하는데 있어서 각 성분의 계면장력 크기를 비교하는 것은 기본적으로 선행되어야 할 연구이다. Hobbs등은 서로 다른 삼성분 고분자 계의 상 형태에 대한 그들의 관찰을 해석하기 위해 Harkin의 spreading coefficient concept를 사용하였다. A성분은 연속상이고, B와 C 성분은 분산상인 삼성분계에 있어서 C 상에 위에 존재하는 B상의 분산계수, λ_{BC} 는 다음과 같다.

$$\lambda_{BC} = \gamma_{AC} - \gamma_{AB} - \gamma_{BC} \quad (15-1)$$

여기서 γ_{ij} 는 i와 j상간의 계면장력이다. 만약 λ_{BC} 가 양의 값을 가지면 B상은 C상을 둘러싸는 형태를 띠는 것이다.

마찬가지로 B상위에 존재하는 C상의 spreading coefficient λ_{CB} 는 다음과 같다

$$\lambda_{CB} = \gamma_{AB} - \gamma_{AC} - \gamma_{BC} \quad (15-2)$$

양의 λ_{CB} 값은 C상이 B상을 둘러싸는 형태를 나타낸다. 그리고, λ_{BC} , λ_{CB} 이 모두 음의 값을 가지면 B상과 C상은 서로 분리된 형태로 존재하게 된다.

Hobbs 등에 의한 관찰의 대부분은 이러한 기준하에 해석된 것이다. Hobbs 등의 관찰한 다상계의 형태들은 Harkin의 분산 계수를 이용하여 정확하게 예측할 수 있었지만, 이것은 다상 고분자 블렌드의 상거동을 예측하는 적절한 기준으로는 볼 수 없다. 왜냐하면 다상계의 평형 상 구조는 계면장력만으로 결정될 수 없으며 계면장력과 계면 면적에 의해 표현되는 계면 자유 에너지를 통해 더욱 정확하게 결정될 수 있다.

Guo 등은 이러한 변형된 개념을 사용하여 PE, PP, PS, 그리고 PMMA 등을 이용한 삼성분계 고분자 블렌드의 형태학적 관찰을 수행하였다. 넓은 조성 범위에 대해 실험하여 실질적인 형태와 이론적인 형태를 비교하였으며 블록 공중합체를 계면 활성제로 이용하여 상 구조를 성공적으로 변형시켰다.

용융 블렌드 중에 성분물질 사이에 화학반응을 도입하여 블렌드 형태를 변화시키는 방법이 있는데 이는 화학반응을 통해 계면사이의 접착력을 증가시키고, 입자크기를 줄임으로써 기계적 물성 향상을 기대할 수 있다. 이 공정의 효과는 충격강도나 in situ 상용화법을 통해 물성 향상 정도를 확인할 수 있다.