

## 제 3 강의

고분자 블렌드의 상용성 측정

## ▶ 고분자 블렌드의 상용성 측정

고분자의 물리적, 화학적 특성을 이용한 상용성 판단은 블렌드 연구에 매우 중요하다. 특히, 시차 주사 열분석기 (DSC), X-선 산란, 소각 중성자 산란 (SANS), 핵자기 공명 (NMR), 주사 및 투과 전자현미경 (SEM, TEM), 그리고 레오미터 등을 이용한 고도의 분석법들은 많은 블렌드 시스템에 적용되어 상용성 측정에 이용되어지고 있다. 예를 들어, 소각 중성자 산란법을 통해 한 가지의 성분으로만 이루어진 비결정성 고분자에서, 벌크 상태로 존재하는 고분자 사슬은 반드시 불규칙적인 배열을 한다는 것을 알 수 있었으며, 이 결론은 랜덤 통계치 방법을 이용해서 얻은 결과를 뒷받침해 주고 있다.

이번 강의에서는 여러 기기를 사용하여 다양한 고분자 블렌드 시스템의 상용성 및 특징을 검토하고 있다. 따라서 이러한 분석기기의 원리와 특성을 알고 일반적인 응용을 살펴보는 것은, 고분자 블렌드를 이해하는데 있어 매우 중요한 일이라 하겠다.

## 1) 유리 전이 온도 측정

고분자와 고분자의 상용성을 측정하기 위해 가장 일반적으로 사용되는 방법은 블렌드의 유리 전이 온도 (glass transition temperature,  $T_g$ )를 결정하여 이를 블렌드 성분 각각의  $T_g$ 와 비교하여 분석하는 것이다. 상용성이 있는 고분자 블렌드는 각각의 성분들  $T_g$  사이에 하나의  $T_g$ 가 나타남을 관찰할 수 있다. 그러나, 상용성이 없는 고분자 블렌드는 성분 물질들의 특성을 그대로 가지고 있으므로, 성분 물질들의  $T_g$ 에 해당하는 두 개의  $T_g$ 를 관찰할 수 있다. 특히, 부분적으로 상용성을 나타내는 블렌드에 대해서는 두 성분의  $T_g$  사이에 중간을 향하여 이동된 두개의  $T_g$ 가 나타나며, 경우에 따라서 상용성이 없는 경우에도 각 성분의  $T_g$ 와 하나의  $T_g$ 가 나타날 수도 있다. 두 성분 사이의 아주 넓은 범위에 걸쳐 나타난다면 상용성에 한계가 있음을 알 수 있다.

자세한 이론적 배경 및 설명은 제 4강의에 다루어질 예정이다.

## 2) 용융점 강하 측정

고분자-고분자 블렌드에서 한 가지 성분이 결정성이면 용융점 강하를 관찰할 수 있다. 예로, poly( $\epsilon$ -caprolactone)-poly(vinyl chloride), isotactic polystyrene-PPO, 그리고 poly(vinylidene fluoride)-poly(methyl methacrylate) 등이 있다.

자세한 이론적 배경 및 설명은 제 5강의에 다루어질 예정이다.

### 3) 전자 현미경을 이용한 방법

현미경은 두 상의 존재는 물론 고분자 블렌드 시스템에서 상호간의 상용성을 실제로 확인할 수 있는 방법으로서, 상간의 관련 (phase connectivity)까지 결정할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 광학 현미경의 경우, 관찰 가능한 해상력의 한계를 나타내는 해상력 (resolution)이 사용하는 빛의 파장정도에 머무른다. 대개 광학 현미경은 파장이 400~700 nm인 가시광선영역의 빛을 사용하므로 미크론 미만의 분해능을 기대하기가 어렵다. 그런데, 가시광선보다 파장이 훨씬 짧은 전자파를 사용하는 전자 현미경은 분해능이 훨씬 높을 것으로 기대할 수 있다.

전자 현미경의 종류로는 표면 관찰만을 주목적으로 할 때 사용하는 주사 전자 현미경 (SEM)과 내부구조 관찰을 목적으로 할 때 사용하는 투과 전자 현미경(TEM)이 있고, 공히 아주 세밀한 식별능력은 물론 전자빔의 파장이 극히 짧기 때문에 상대적으로 그만큼 전자빔의 세기는 크다. 본 절에서는 전자 현미경의 대표적 장비인 SEM과 TEM에 대해 간단히 살펴보기로 한다.

## - 주사 전자 현미경 (SEM)

SEM은 전자총, 전자렌즈, 검출기 등으로 구성되어 있으며, 전자총은 전자를 발생시키는 기능, 전자렌즈는 화상의 배율을 조절하는 기능, 그리고 검출기는 신호를 포집하는 기능을 수행하며 여기서 포집, 증폭된 화상은 최종적으로 모니터로 전송되거나 카메라에 의해 사진으로 재생된다. 특히, 좋은 화상을 얻기 위해서는 전자총에서 발사된 전자가 검출기에 최종적으로 도달할 때까지 정확히 광학 축을 따라 진행해야 수차 및 화상 왜곡을 최소화 할 수 있는데, 이를 위해서는 현미경 구성 성분 중 특히 전자총, 여러 개의 렌즈, 다수의 전자빔 두께 선택기 등이 정확히 동일한 축 상에 있어야 한다. 또한 표면특성 분석을 위주로 하는 주사 전자 현미경 분석에서는, 시료준비 절차가 상당히 어려운 투과 전자 현미경과는 달리 시료준비 절차가 비교적 간단하다는 장점을 가지고 있다. SEM을 이용해 고분자의 다중상을 관찰하기 위해서는 관찰하려고 두 상간의 명암차이로 인한 식별을 위해 최소한의 굴절율 차이를 보여야 하는데, 그림 1은 액정고분자 Vectra와 폴리페닐렌 설파이드 (PPS) (20/80) 블렌드의 단면에 대한 주사 전자 현미경 사진으로서 뚜렷한 상분리 현상을 관찰할 수 있으며, 액정 고분자가 분산상, 그리고 PPS가 연속상을 나타내고 있다.

사실, SEM은 고분자 블렌드의 상 존재와 상용성 확인뿐만 아니라, 섬유 혹은 직물 표면 분석과 고분자 소재의 파괴 거동 등에 이용될 수 있으며, UV로 중합시킨 액정 디아트릴레이트 필름의 파괴 단면을 주사 전자 현미경으로 조사하여 시료가 판 상구조를 갖고 있음을 확인하는 데도 이용되었다. 이렇듯, 고분자 블렌드 분석에 있어서 SEM의 역할을 매우 중요하며, 해석 방법의 발전에 따라 SEM의 촬영 기법도 점점 발전하고 있다.

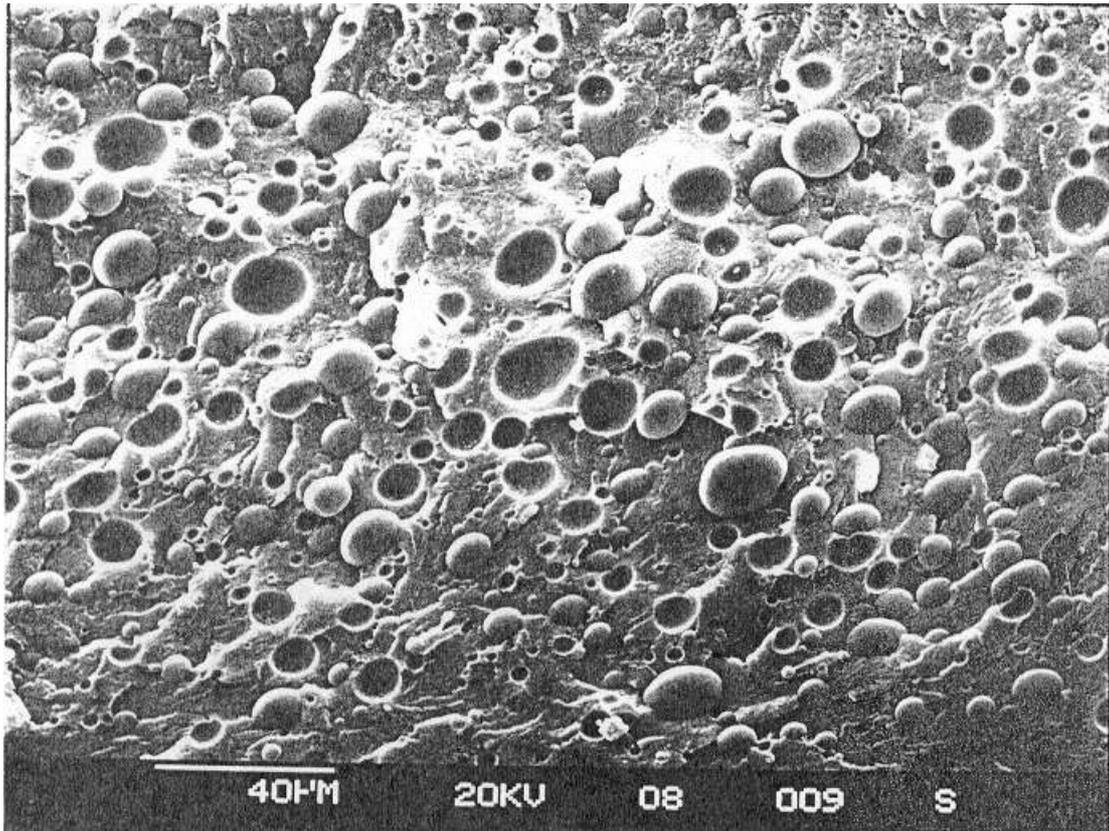


그림 1. 액정고분자 Vectra와 polyphenylene sulfide (20/80) 블렌드 단면의 주사 전자 현미경 사진.

## - 투과 전자 현미경 (TEM)

1957년에 Keller가 TEM을 이용하여 폴리에틸렌의 단 결정에 분자 접힘 구조가 존재함을 최초로 지적한 뒤에 고분자 분야에도 TEM의 이용이 증대되었다. TEM을 사용할 때 얻어지는 것은 화상과 전자선 회절로 크게 나눌 수가 있으며, 상을 관찰하는 경우에는 명시야 상 또는 암시야 상으로 구분할 수가 있다. TEM 시료는 벌크 시료를 절편하거나 유연 (cast)하여  $0.1\mu\text{m}$  이하의 얇은 필름의 형태로 제조하는데 두 가지 이상의 단독 고분자가 섞여 있는 이성분계인 경우 개개의 고분자는 탄소가 주된 원소를 이루고 있으므로, 이들이 미세 상 분리 구조를 나타낼지라도 전자선에 대한 흡수율은 비슷할 것이다. 이러한 시료는 전자선의 흡수율이 비슷하며, 위상의 차이가 크게 나타나지 않아서 그 미세구조를 쉽게 구별할 수가 없다. 따라서 이러한 시료의 경우에 탄소보다 원자번호가 큰 중금속을 이용하여 한 종류의 고분자를 선택적으로 염색 (staining)하여 현미경으로 관찰하는 기술을 이용한다. 중금속과 반응하여 흡착된 부분은 반응하지 않은 부분과 비교하여 전자밀도가 높으므로, TEM의 전자선에 대한 흡수도의 차이가 생기므로 위상이 생기게 된다.

Kato에 의해 고무 라텍스, ABS수지 등을 Osmium tetroxide ( $\text{OsO}_4$ )로 염색한 시료를 제조하여 TEM으로 관찰한 연구 결과가 발표된 이후, TEM은 광학 현미경 사진에 비해 고분자 형태학 관찰에 있어 매우 유용한 기기로 인식되어지고 있다.  $\text{OsO}_4$ 로 염색하여 구조를 확인하는 방법은 주로 이중 결합을 함유하고 있는 고분자 시료에 적용되어왔다. 특히, SBS와 SBR등의 고무시료의 미세구조와 물성의 관계를 설명하는데 긴요하게 사용되었다. 이후  $\text{OsO}_4$ 로 염색되기 힘든 고분자 블렌드의 관찰을 위해  $\text{OsO}_4$ 보다 확산 침투력이 강하고 반응성이 강한  $\text{RuO}_4$ 를 이용한 염색법을 발표되었으며, 이러한 기법은 HIPS/ABS 블렌드 시스템 연구에 이용되었다. 예로서 그림 2에 폴리카보네이트와 폴리에테르이미드 (10/90) 블렌드의 TEM 사진을 나타내었다.  $\text{OsO}_4$ 로 염색하였으며, 분산상으로 나타난 것이 폴리카보네이트이다. 결국, TEM에 있어서 염색기법의 발전을 더욱 정밀한 구조를 관찰 가능하게 하였고, 고분자 결정 구조해석 및 시료에 존재하는 결합, 분자 배형성, 조직 형태 등에 이용되는 연구가 활발히 진행되고 있다.

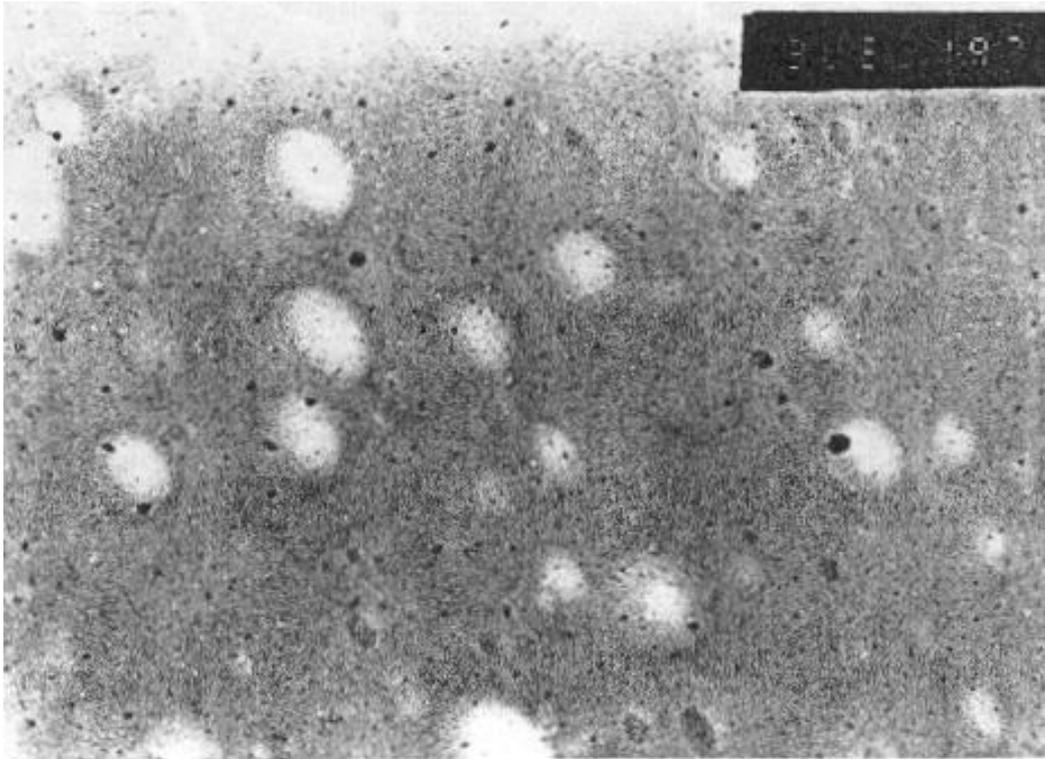


그림 2. 폴리카보네이트와 폴리에테르이미드 (10/90) 블렌드의 투과전자 현미경 사진.

#### 4) 분광을 이용한 방법

앞에서 살펴본 SEM 이나 TEM은 육안으로 확인할 수 있다는 장점을 가지고 있지만 관찰자의 주관이나 보편성의 결여를 보일 수 있으며 정량적인 분석이 어렵다는 약점을 가지고 있다. 이러한 점을 개선하기 위해서 분광기가 사용되며 연구에 있어서 정량적인 해석과 더불어 보다 정밀한 실험자료로 간주되고 있다.

대표적인 분광기로는 적외선 분광기 (IR), 핵자기 공명기 (NMR), 자외선 분광기 (UV), 라만 분광기 (Raman spectroscopy) 등이 있는데, IR과 NMR이 가장 대중적으로 사용되고 있으며 이러한 장비의 검토는 고분자 블렌드 연구에 필수적이라 하겠다. 따라서 본 절에서는 IR과 NMR에 대해서 간단히 살펴보고 블렌드 시스템에 적용예를 살펴보고자 한다.

## - 적외선 분광기 (FT-IR)

분산성 IR (dispersive IR)는 광원, 시료 광원 (sample beam), 단파장원 (monochromater), 광도계 (photometer), 검출기 (detector)로 구성되어 있으며, 슬릿 (slit), 필터 (filter), 시준기 (collimator), 그래프팅 (grafting)의 작동을 통해 시료를 분석하게 되는 반면, FT-IR은 단파장원 대신에 Michelson 간섭계를 사용하는 적외선 분광기이다. 간섭계는 고정, 유동의 두 개 거울은 일정한 속도로 전면에 수직인 방향으로 움직이게 된다. 광 산란 (beam splitter) 장치는 입사광의 50%는 투과시키고 50%는 반사시키는 역할을 하며, 이는 광학적으로 평평한 지지물위에 얇은 박막의 필름이 코팅되어져 있다.

FT-IR 의 분석방법으로 다음과 같은 방법들이 있다.

### ① 흡수를 통한 측정 방법

흡수법은 입사광이 시료를 투과시 적외선의 흡수 영역에 의해 정보를 얻어내는 방법으로 가장 재래적 방법이면서도 기본적인 테크닉으로서 필름 형태를 얻기 위해 용매 주조법이나 압출 성형이 사용되어지고 있으며, 시료 제조과정중 열적, 가공 조건에 의해 물성이 변형되는 수도 있다. 시료가 충분치 못할 경우, KBr 마이크로 디스크 (micro-disk)를 이용할 수도 있다. 이렇게 하여 얻어진 스펙트럼의 흡수강도는 시료의 성분 농도에 의해 비례적 상관관계를 가지게 된다. 그러므로 흡수 분광기는 Beer-Lambert 법칙을 유지하는 범위에서 정량 분석이 가능하게 된다. 표면 분석에 있어서는 디지털 감산방법 (digital subtraction)을 통해 연구가 가능하며, 초박편의 코팅 물질도 충분히 분석할 수 있다.

## ② 감쇠 전반사 분광법 (attenuated total reflectance, ATR)

감쇠 전반사 분광법은 내부 반사분광을 기초로한 분석방법이다. 입사광은 각도 $\theta$ 에서 굴절율  $n_1$ 인 프리즘으로 들어오며, 샘플 표면위를 조금 정도 투과후 반사되어 진다. 여기서 샘플의 굴절율  $n_2$ 는 프리즘 굴절율  $n_1$ 보다 낮다. 입사광을 선택적으로 흡수하는 샘플이 반사표면과 접촉하는 부위에 위치하면, 입사광선의 일부 진동수는 흡수되며 일부는 투과, 반사되게 된다. 이 감소된 광을 탐지하여 스펙트로미터에 의해 파장 흡수로 기록되어지며, 샘플의 흡수 스펙트럼으로 주어지게 된다. 스펙트럼의 강도가 약할 경우 반사수를 증가시킴에 따라 흡수량을 증가시킬 수 있다. 내부 반사판의 크기는 50mm×50mm×2mm 두께이며, 입사광의 각도가 45°의 경우 약 25번의 반사를 하게 된다.

이 방법은 매우 빠른 속도로 반응하는 물질의 분석에 응용될 수 있으며 고분자 가공에 있어서 반응 사출 공정 (RIM)의 반응 속도론 분석에 사용될 수 있다.

이 밖에 미세 반사 분광법 (microspecular reflectance spectroscopy), 확산 반사 분광법 (diffuse reflectance spectroscopy, DRIFT), 방사 분광법 (emission spectroscopy) 등이 있다.

## - 핵자기 공명 분광기 (NMR)

NMR은 유기, 무기 화학, 생물학등의 전반적인 물리 화학 분야에서 없어서는 안될 분석 기법으로 자리잡았으며 실상 NMR은 현재 일반적으로 가장 강력한 범용 분석기기로서 인정되고 있다. 고분자 분야의 측면에서 살펴보자면 NMR의 고분자 분야에의 적용은 핵자기 현상이 발견되고 바로 이루어졌다. 이 때는 주로 wideline 기법이였으며, 1960년대에 들어와서 고분해능 NMR기법을 사용하여 고분자를 분석하게 되었다. 고체 상태 NMR은 고분자의 고체 상태에서의 구조 확인 뿐만 아니라 분자의 운동의 연구 분야에서 아주 중요한 연구 방법으로 확립되었다. 그리고 최근에 펄스 기법 NMR (2차원 및 1차원 editing 기법) 역시 고분자의 분석에 중요하게 사용되기에 이르렀다.

고체 상태 NMR이 주로 불용성시료, 고부ئات의 분자운동, 배향, 불균일성(블렌드)등에 관점이 맞추어져 있는 반면 용액 상태 NMR은 고분자 시료의 미세 구조의 정성 및 정량분석이 그 주된 용도라고 할 수 있다. 고분자 시료는 일반적으로 (i)단일 중합체, 공중합체, 또는 이들의 두 종류 이상과 혼합과 (ii)유기 및 무기 첨가제 등으로 구성되는 다성분계를 이루고 있다. 첨가제는 산화방지제, 가교제, 발색제, 난연제, 충격 보강제, 무기 충전제, 가소제, 윤활제, 가공 조제, 강화섬유, 안정제 등의 다양한 종류를 포함하며, 통상 저분자량 물질로 이루어져 있지만 충격 보강제의 경우, 그리고 간혹 다른 경우에 고분자량 물질이 사용된다. 용액 상태 NMR은 저분자량 첨가제의 관점에서는 일반적인 분리를 통한 저분자량 확인에 적용할 수 있다. 그리고 고분자의 관점에서는 다음을 포함한 분야의 연구에 사용할 수 있다.

- 고분자 구조 확인 및 입체 배열, 상태
- 연속구조, 분지 그리고 가교 확인
- 공중합체 조성 및 블렌드/공중합체 종류의 구별
- 디엔 (diene)류 고분자의 이성질화
- 산화와 분해 연구 및 중합반응 메카니즘
- 고분자 용액
- 말단기

블렌드 시스템 상용성 연구에 있어 NMR이 사용될 수 있는데, NMR의 주요특성인 완화 현상을 이용하여 고분자의 재배향, 화학적 교환 현상, MHz 수준의 빠른 분자운동 (예: 측쇄의 운동)과 kHz 수준의 느린분자운동 (예: 세그먼트 운동), 시료의 균일성 또는 불균일성, 분자간 상호작용 등을 연구할 수 있다. 이러한 완화 현상을 이용해서 적절히 응용될 수 있는 곳이 블렌드 시스템이라 하겠다.

블렌드 시스템의 상용성연구는 주로 화학적 교환 (chemical exchange)에 적용되는 선형태 분석 (lineshape analysis)과 완화시간 ( $T_{1\rho H}$ )를 중심으로 행해지는데 PPO/PS블렌드 시스템이 그 대표적인 예이다. 우선 선형태 분석에서, 블렌드의 각 성분의 선형태와 단일 중합체의 해당 선형태가 다르다는 사실이 발견되었다. 그런데 선형태는 비교적 짧은 범위의 효과에 의해서 변형되므로 일차적으로 PPO 와 PS는 개개의 쇠와 쇠끼리 혼합된다는 결론을 내릴 수 있다. 이 밖에 자외선 분광법 (ultraviolet, UV), 라만 분광법등이 고분자 다중상 분석에 이용되고 있으며 [78], 최근에는 여러개의 분광법을 사용하여 연구에 있어서 더욱 정확도를 높이고 있다.

## 5) 산란을 이용한 방법

산란기법은 광학이 발전됨에 따라 공학에 응용된 기법으로 과학의 발전에 힘입어 좀 더 세밀하고 정밀한 관찰이 요구되는 곳에 도입되었다. 그 중 고분자 다중상 시스템에서는 흐림점 (clouding-point) 방법, 고전적인 광산란 기법, 중성자 산란, X-선 산란등이 많이 이용되고 있으며 이러한 산란 기법등을 응용해서 고분자 블렌드 시스템 해석에 많은 공헌을 하고 있다.

## 6) 역 가스 크로마토 그래피 (IGC)

가스 크로마토그래피 (GC)는 유기 화학에서 혼합물분석 및 정량 분석의 방법으로 많이 이용되고 있다. 최근에는 고분자를 고정상 (stationary phase)으로 이용하여 이른바 역 개스 크로마토그래피방법 (IGC)을 사용하여 고분자 물질의 특성을 조사하는 연구가 많이 행하여지고 있다. 여기에서 역이라는 의미는 이 방법이 주입 기체 시료보다는 고정상의 분석에 목적이 있음을 뜻한다.

IGC의 고분자 응용으로는, 제1차 또는 제2차 전이온도, 결정화도, 고분자내에서 저분자의 확산 계수, 올리고머에서 기능성 말단기의량, 고분자 표면적 및 흡착 등은 곡선, 블록 공중합체에서의 미세 상분리와 도메인의 크기 등을 비롯한 고분자-저분자 또는 고분자-고분자계에서의 열역학적 연구등을 들 수 있다. 한편, 고분자-고분자 상호작용 계수를 결정하는 방법에는 IGC, 증기흡착, 중성자 산란법, 소각 X선 산란법, 열량 분석 그리고 한 종류 이상이 결정성일 때의 용점 강하법 등을 들 수 있다. 무정형 고분자에 적용할 수 있는 방법으로는 IGC와 증기 흡착이 있는데. 그 중에서 IGC가 실험의 신속성과 장치의 활용성 등의 잇점으로 더 많이 쓰이고 있다. 이러한 IGC는 최근 들어 상분리 거동, 상용성 판정등 고분자 블렌드 해석에 있어서 상당히 정확하고 유용한 정보를 제공해 주고 있으며, 그 응용 가능성은 계속 잠재되어 있다.

## 7) 유변학적 성질을 이용한 고분자 블렌드 연구

이성분계 시스템을 유변학적 측정방법에 의해 고분자-고분자의 상용성을 결정하는 방법은 드물거니와 증명하기가 어려움이 있다. 그러나, 두 개의 상으로 이루어진 시스템의 형태는 전단율에 의해 변화될 수 있다. 이러한 점을 이용하여 고분자 블렌드의 상용성 지시계(indicator)로서 용융점도의 사용은 이에 대한 좋은 예가 된다.

Kongarov와 Bartenen은 cis-1,4-polyisoprene-천연고무 시스템에서 조성에 따른 점도 변화는 단조증가 또는 단조감도 한다는 것을 발견했다. 그러나, 천연 고무-니트릴 고무에 대해서는 완전하게 예측할 수 없었다. Giniyatullin등에 의해 poly(tetrahydrofuran)-PVC의 실험결과도 위와 유사하지만 완전하지는 못하였다.

Schmidt는 내충격 (high-impact) PS(HIPS)와 PPO와의 블렌드를 사용하여 위의 사실들과 비슷한 결론을 도출했다. HIPS, PPO와 65/35 HIPS-PPO블렌드에 대한 주파수, 광범위한 온도에서의 정상 점탄성 그리고 동적 점탄성등을 측정함으로써 블렌드는 분절수준으로 조밀하게 혼합되어 졌다고 결론지었다. Hubbel과 Cooper는 두 상으로 이루어진 고분자 혼합물의 검출에 관해 새로운 유변학적 기술을 제안했다. 그 방법은 상용성 시스템에 있는 성분의 세그먼트 배향(orientation)이 같을 것이라는 것과 두 상으로 이루어진 혼합물의 성분에 대한 세그먼트 배향은 확연히 다르다는 가정을 하는 것이다. Hubbel과 Cooper는 고체상에만 적용했지만 이 기술은 점탄성 영역에도 똑같이 적용할 수 있다. 이 가정은 Nitrocellulose-PCL과 PVC-PCL의 상용성 시스템을 가지고 실험한 결과 두 성분에 대한 배향 함수는 샘플에 적용한 변형율 (strain)과 유사한 관계를 나타낸다는 점으로 인해 더욱 더 확고해졌다.