

고분자 혼합물 용융체의 점탄성과 상용성의 상호관계

한 창 대

Polytechnic Univ. 화학공학과
(1989년 3월 15일 접수, 1989년 7월 4일 채택)

Relationships between the Viscoelastic Behavior and Compatibility in Mixtures of Molten Polymers

C.D. Han

Department of Chemical Engineering, Polytechnic University, Brooklyn, New York 11201, U.S.A.

(Received 15 March 1989; accepted 4 July 1989)

요 약

두 개의 고분자물질을 용융상태에서 섞었을 때, 열역학적 요인에 따라 상분리가 좌우된다. 이러한 혼합물질의 혼합비율에 따른 점탄성의 변화를 이론과 실험결과에 의하여 고찰하였다.

Abstract—The rheological behavior of compatible polymer blends in the molten state is different from that of incompatible polymer blends. Experimental data are first presented and then explained by phenomenological arguments for incompatible polymer blends, and by molecular/thermodynamic arguments for compatible polymer blends.

1. 서 론

최근 물성이 서로 다른 고분자물질을 혼합하여 새로운 제품을 만들고자 하는 추세가 늘고 있다. 서로 상용성(compatibility)이 없는 고분자 블렌드(polymer blends)에서는 우리가 원하는 물성을 얻을 수 없으므로 이것의 상용성을 용융(molten state)된 상태에서 가공하기 전에 이론적으로 예측하는 것이 바람직하다. 이러한 상용성을 예측할 수 있는 이론 및 실험적 방법이 알려져 있다[1, 2].

고분자물질은 용융된 상태에서 점성(viscosity)과 탄성(elasticity)을 가지고 있는데, 이 두 물성은 가공장치의 설계 및 최적조건의 설정에 중요한 역할을 하고 있다[3]. 따라서, 혼합물질을 가공하기 전에 그 혼합물의 점성과 탄성을 각 성분의 점성과 탄성으로부터 예측하는 것이 바람직하다.

고분자 혼합물질의 용융체가 상분리(phase separation)를 일으키는 경우는 이의 점탄성이 분산상(dispersed phase)의 형태와 크기 및 분산된 상태(즉 두 물질이 분산상과 연속상을 형성하느냐, 혹은 co-continuous phase를 형성하느냐)에 따라서 달라진다[3, 4].

이러한 고분자물질의 점탄성은 각 성분의 상용성과 밀접한 관계를 가지고 있으나 지금까지 이러한 관계를 규명하는 이론이 거의 없으므로 이것을 필자의 경험과 연구결과에 의해 고찰하고자 한다.

2. 실험방법

혼합상태에서 상분리를 일으키는 고분자물질로서 polystyrene(PS)과 poly(methyl methacrylate)(PMMA)를 선택하였고 상분리를 일으키지 않는 고분

자물질로서는 PMMA와 poly(vinylidene fluoride) (PVDF) 및 PMMA와 poly(styrene-co-acrylonitrile) (PSAN)을 택하였으며 각 블렌드에서 두 가지 물질을 무게 비율에 따라 twin-screw compounding machine을 사용하여 혼합하였다.

PS/PMMA 블렌드는 상분리를 나타내는 것이 널리 알려져 있고 PMMA/PVDF 블렌드의 경우 350°C 이하에서는 상분리가 일어나지 않는다[6-10]. 또한 PMMA/PSAN 블렌드는 비교적 낮은 온도(150-250°C)에서 lower critical solution temperature (LCST)를 가지며 이 온도는 고분자물질의 분자량과 acrylonitrile(AN)의 함량에 따라서 달라진다.

본 실험에서 사용한 PMMA/PSAN 블렌드의 경우 광산란 장치를 사용하여 turbidity가 일어나는 온도로부터 LCST를 측정하였다. 이때 LCST는 225°C이었으며 따라서 유변학적 물성은 225°C 이하에서 측정되었다.

위에 기술한 세 가지 블렌드의 유변학적 물성을 cone-and-plate 레오미터 (Model 16 Weissenberg Rheogoniometer)로 측정하였다. 즉, 전단속도($\dot{\gamma}$)에 따른 정상 전단 흐름 물성[전단응력(σ_{12}) 및 제1수직 응력차(N_1)]와 주파수(ω)에 따른 진동 전단 흐름 물성[storage modulus(G')와 loss modulus(G'')]의 온도에 따른 변화를 측정하였다. 이러한 유변학적 데이터의 해석방법은 널리 알려져 있다[3, 5].

3. 실험결과 및 고찰

PS/PMMA 블렌드의 경우 전단속도($\dot{\gamma}$)에 따른 전단점도(η)의 변화를 Fig. 1에 나타내었다. PS와 PMMA homopolymers는 shear thinning 거동을 나타내며 그들의 블렌드는 혼합비율에 따라 복잡한 현상을 나타내었다. 한편 이 블렌드의 혼합비율에 따른 zero-shear viscosity(η_0)의 변화를 Fig. 2에 표시하였는데 복잡한 형태를 나타냈다. 한편 탄성을 대표하는 물성[3]인 N_1 의 σ_{12} 에 의한 변화를 Fig. 3에 표시하였는데 어떤 블렌드는 혼합비율에 따라서 N_1 값이 PS와 PMMA의 N_1 값보다 큰 경우를 나타냈으며, 이러한 현상은 상분리를 일으키는 고분자블렌드에서 흔히 볼 수 있다[3, 4]. 블렌드의 유변학적 물성을 규명하는 데는 전단응력(σ_{12})을 사용하는 것이 전단속도($\dot{\gamma}$)를 사용하는 것보다 많은 이점을 갖고 있다[3, 4, 7]. PMMA/PVDF 블렌드의 경우 $\dot{\gamma}$ 에 따른 η 의 변화

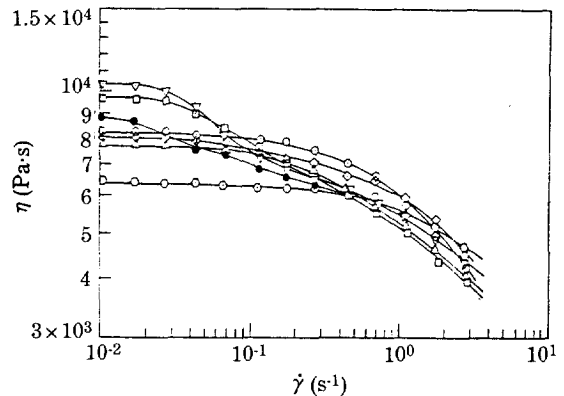


Fig. 1. Log η versus log $\dot{\gamma}$ plots for the PS/PMMA blend system at 220°C:
(○) PS; (□) PMMA; (△) PS/PMMA = 90/10;
(□) PS/PMMA = 70/30; (●) PS/PMMA = 50/50;
(▽) PS/PMMA = 30/70; (◇) PS/PMMA = 10/90.
Blend composition shown is weight percent.

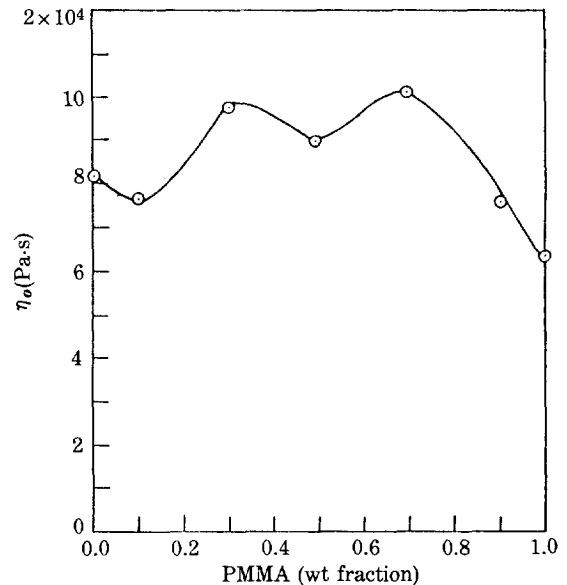


Fig. 2. η_0 versus blend composition plot for the PS/PMMA blend system at 220°C.

및 주파수(ω)에 따른 동적점도(η')의 변화를 Fig. 4에, 또한 혼합비율에 따른 블렌드의 η_0 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 여기서 특이한 것은, 블렌드에서의 η_0 값들이 PMMA 및 PVDF homopolymer 각각의 η_0 를 이은 직선(즉 logarithmic additive relationship)보다 낮은 값을 나타내고 있다는 것이다.

PMMA/PVDF 블렌드의 경우 Fig. 6에는 σ_{12} 에 따른 N_1 의 변화를 표시하였는데, 블렌드의 N_1 값들이 두

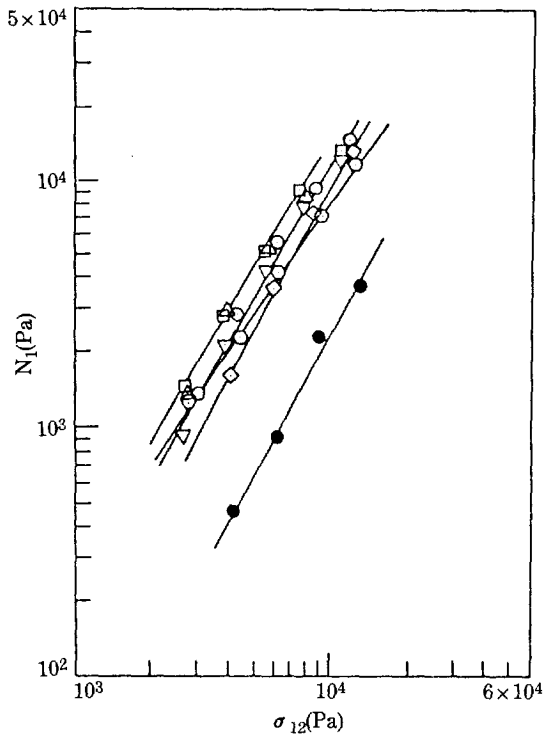


Fig. 3. Log N_1 versus log σ_{12} plots for the PS/PMMA blend system at 220°C:

(○) PS; (●) PMMA; (△) PS/PMMA=90/10;
(□) PS/PMMA=70/30; (◇) PS/PMMA=50/50;
(◇) PS/PMMA=30/70; (○) PS/PMMA=10/90.

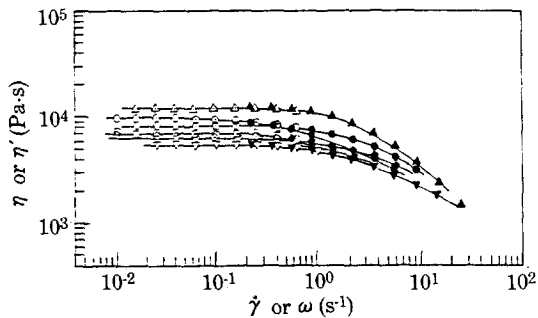


Fig. 4. Log η versus log $\dot{\gamma}$ plots (open symbols) and log η' versus log ω plots (closed symbols) for the PMMA/PVDF blend system at 190°C:

(△, ▲) PMMA; (○, ●) PVDF; (◇, ●) PMMA/PVDF=80/20;
(◇, ●) PMMA/PVDF=60/40; (◇, ▼) PMMA/PVDF=40/60; (□, ■) PMMA/PVDF=20/80.

성분 각각의 N_1 값들 사이에 놓여 있는 데 이러한 현상은 상분리가 일어난 PS/PMMA 블렌드(Fig.3을 참조)와는 아주 판이하다.

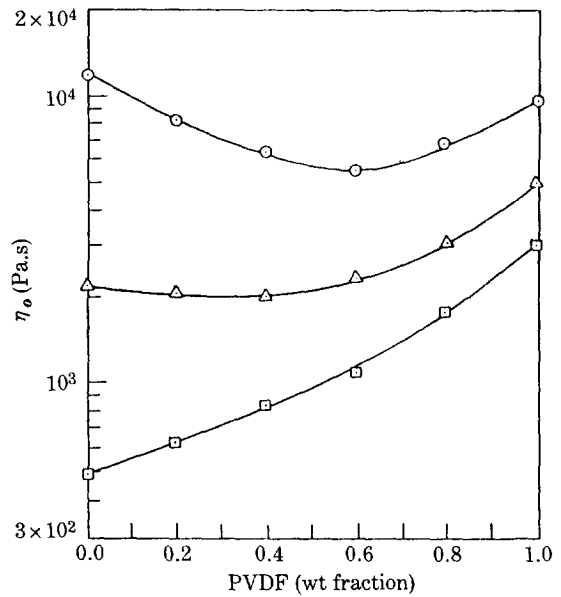


Fig. 5. Log η_0 versus blend composition plots for the PMMA/PVDF blend system at three temperatures (°C):

(○) 190; (△) 210; (□) 230.

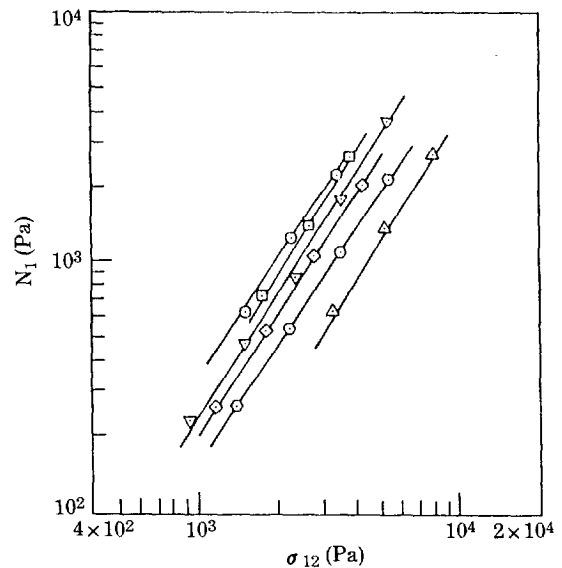


Fig. 6. Log N_1 versus log σ_{12} plots for the PMMA/PVDF blend system at 190°C:

(△) PMMA; (○) PVDF; (◇) PMMA/PVDF=80/20;
(◇) PMMA/PVDF=60/40; (◇) PMMA/PVDF=40/60; (□) PMMA/PVDF=20/80.

PMMA/PSAN 블렌드의 경우 $\dot{\gamma}$ 에 따른 η 의 변화 및 ω 에 따른 η' 의 변화를 Fig.7에, 혼합비율에 따

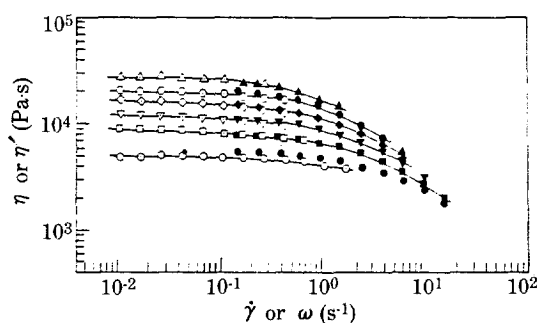


Fig. 7. Log η versus log $\dot{\gamma}$ plots (open symbols) and log η' versus log ω plots (closed symbols) for the PMMA/PSAN blend system at 210°C:

(\triangle , \blacktriangle) PMMA; (\odot , \bullet) PSAN; (\odot , \bullet) PMMA/PSAN = 80/20; (\diamond , \blacklozenge) PMMA/PSAN = 60/40; (∇ , \blacktriangledown) PMMA/PSAN = 40/60; (\square , \blacksquare) PMMA/PSAN = 20/80.

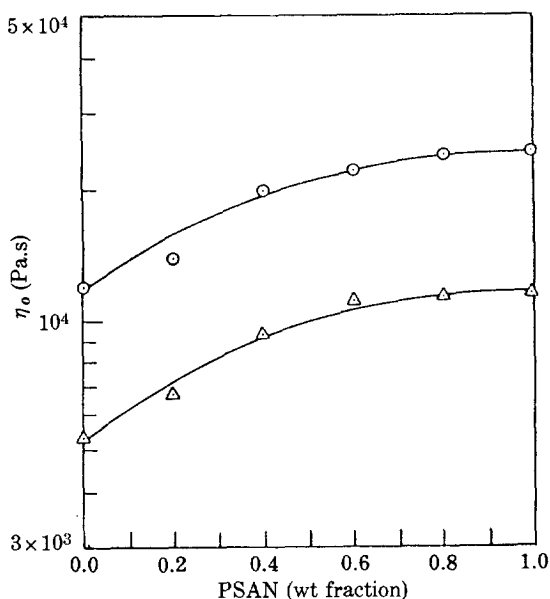


Fig. 8. Log η_0 versus blend composition plots for the PMMA/PSAN blend system at two temperatures (°C):

(\odot) 190; (\triangle) 200.

큰 블렌드의 η_0 의 변화를 Fig. 8에 표시하였다. 블렌드의 η_0 값들이 PMMA 및 PVDF 각각의 η_0 를 이은 직선보다 높은 값을 나타내었는데 이 현상은 PMMA/PVDF 블렌드의 경우와 정 반대의 경향을 보여주고 있다. PMMA/PSAN 블렌드의 경우 σ_{12} 에 따른 N_1 값의 변화를 Fig. 9에 나타내었다. 블렌드의 N_1 값들이 두 성분 각각의 N_1 값 사이 및 PSAN의 N_1 값과 거의

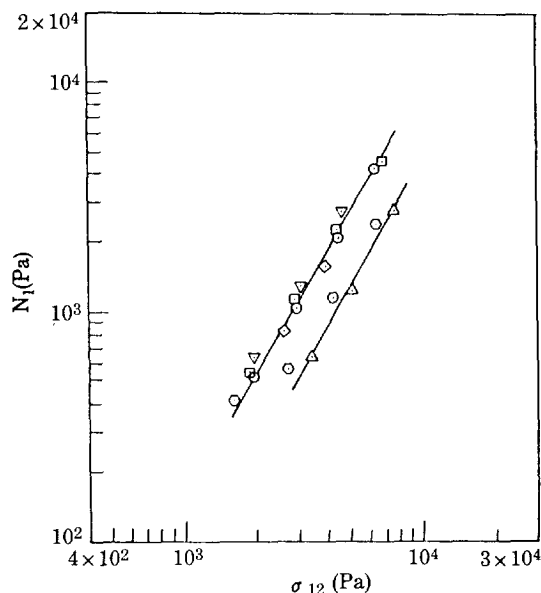


Fig. 9. Log N_1 versus log σ_{12} plots for PMMA/PSAN blend system at 200°C:

(\triangle) PMMA; (\odot) PSAN; (\odot) PMMA/PSAN = 80/20; (\diamond) PMMA/PSAN = 60/40; (∇) PMMA/PSAN = 40/60; (\square) PMMA/PSAN = 20/80.

비슷한 것을 나타내었는데, 이것은 PMMA/PVDF 블렌드의 경우와 비슷하다고 볼 수 있지만 PS/PMMA 블렌드의 경우와는 아주 다르다고 볼 수 있다.

위에서 살펴 본 바와 같이 상분리가 일어난 PS/PMMA 블렌드의 경우 혼합비율에 따른 점탄성의 거동이 상분리가 일어나지 않는 PMMA/PVDF 및 PMMA/PSAN 블렌드의 거동과 전혀 다른 것을 설명하고자 한다.

상분리가 일어난 PS/PMMA 블렌드의 경우 분산상태(즉 분산상의 domain 크기 및 모양)에 따라서 유변학적 물성이 달라지며 이러한 분산상태는 혼합비율, 온도 및 두 물질의 분자량에 따라 복합적으로 달라지는 데, 이러한 현상을 설명하는 이론은 아직까지 정립되어 있지 않다. 그러나, 현상학적 관점(phenomenological point of view)에 의하여 다음과 같이 설명할 수 있다. 어떠한 혼합비율에서 η_0 가 높아지는 현상(Fig. 2 참조)은 분산된 입자들이 서로 뭉쳐서 큰 덩어리를 만들거나 혹은 분산상태가 분산상을 갖지 않고 co-continuous phase를 가질 경우에 볼 수 있다. 이러한 경우, 흐름에 대한 저항이 커짐으로써 용융점도가 올라간다고 볼 수 있다. 그러므로, 고분자 혼합물이 상분리를 일으키는 경우 분산된 상태를 전자현미경을 사용하여 관찰하

는 것이 중요하다[3, 4].

한편, PS/PMMA 블렌드의 경우 Fig. 3에서 볼 수 있는 것처럼 특정 혼합 비율에서는 블렌드의 용융탄성이 PS 및 PMMA 각각의 용융탄성보다 높은 것을 보여준다. 이것은 상분리가 일어난 상의 domain이 흐르는 동안에 변형하면 이에 에너지를 보존하기 때문에 벌크상태의 탄성이 높아진다[3, 4]. 그러나 domain의 크기가 너무 작을 경우, 주어진 흐름조건에 대하여 변형이 일어나지 않기 때문에 벌크상태에서는 탄성이 커질 수가 없다. 또한, 상분리가 일어났을 경우 두 상 사이의 표면장력이 벌크상태에서의 용융탄성을 높이는 요인이 될 수 있다[4].

이제 상분리가 일어나지 않는 고분자블렌드의 유변학적 물성을 고찰해 보기로 하자. 열역학적 기준에 의하면 상분리 현상은 혼합시 Gibbs 자유에너지(ΔG_M)의 값에 의해 좌우된다[1].

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T \Delta S_M \quad (1)$$

여기서, ΔH_M 은 혼합 엔탈피, T는 절대온도, 그리고 ΔS_M 은 혼합 엔트로피이다. 고분자물질(특히 상용성이 좋은 고분자 혼합물)의 경우 $T \Delta S_M$ 의 값이 ΔH_M 의 값보다 훨씬 작으므로 (1)식을 아래와 같이 표시할 수 있다.

$$\Delta G_M \approx \chi RT \phi_1 (1 - \phi_1) \quad (2)$$

여기서 χ 는 Flory-Huggins interaction parameter이고, R은 기체상수, 그리고 ϕ_1 은 성분 1의 부피비율이다. 상분리가 일어나지 않는 필요조건은 ΔG_M 의 값이 음(negative)이어야 함으로, χ 값이 음의 값을 가져야 하며, 음의 값이 커지면 상용성이 더욱 좋다고 볼 수 있다.

PMMA/PVDF 블렌드에서는 χ 값이 -0.3 정도이고[8, 18], PMMA/PSAN의 경우 χ 값이 -0.01 정도임으로[19], PMMA/PVDF 블렌드의 상용성이 PMMA/PSAN의 경우보다 좋다고 볼 수 있다. Han과 Kim[20]의 이론에 의하면 χ 값이 상분리가 일어나지 않는 고분자블렌드의 점탄성에 큰 영향을 준다. 예를 들면, χ 값이 음으로 큰 경우 블렌드의 η_0 가 혼합 비율에 따라 logarithmic additive relationship보다 낮은 방향으로, χ 값이 영(zero)으로 가까워지면 logarithmic additive relationship보다 높은 방향으로 나타내는 데, 이러한 이론적 예측은 위에 본 PMMA/PVDF 블렌드(Fig. 5)와 PMMA/PSAN 블렌드(Fig. 8)의 혼합비율에 따른 η_0 변화를 잘 설명하고 있다. Han과 Kim[20]의 이론은 분자이론에 근거를 둔

것으로 혼합하는 두 물질의 열역학적 및 분자적 파라미터만 알면 혼합된 상태의 유변학적 물성을 예측할 수 있다.

한편, 분자량 분포도가 고분자블렌드의 유변학적 물성(특히 탄성)에 큰 영향을 미치는 데, PMMA/PSAN 블렌드의 경우, N_1 값이 PSAN의 N_1 값보다 커질 수도 있다(Fig. 9 참조). 이 경우에는 PMMA와 PSAN의 분자량 분포도가 아주 작아야 한다[20, 21]. 그러나 PS/PMMA 블렌드처럼 상분리가 일어나는 혼합물의 경우에 일어나는 현상(Fig. 3 참조)과는 물리적 근원이 다르다는 것을 강조하고자 한다.

4. 결 론

이 논문에서는 두 가지 고분자물질을 용융된 상태에서 혼합하는 경우, 혼합비율에 따라 유변학적 물성의 변화가 상분리 현상에 의해서 큰 영향을 받는 것을 실험결과에 의해 나타내었고, 이에 대한 정성적인 설명을 하였다.

고분자블렌드의 유변학적 물성을 예측할 수 있는 이론적 정립이 필요시 되는 바, 상분리가 일어나는 경우는 유체역학에 의하여 분산상의 domain 크기 및 형태에 따라 달라지며, 또한 domain의 변형 정도에 따라 벌크상태의 유변학적 물성이 어떻게 변화하는가를 고찰해야 하며, 상분리가 일어나지 않는 블렌드의 경우는 분자이론에 근거를 두어 열역학적 관점(즉 상용성을 규명하는 방법)과 나아가서는 free volume의 개념을 포함시키는 이론이 필요하게 되는 데, Han과 Kim[20]이 이러한 방향으로 이론을 전개하고 있다.

REFERENCES

1. Olabisi, O., Rebeson, L.M., and Shaw, M.T.: "Polymer-Polymer Miscibility", Academic Press, New York (1979).
2. Paul, D.R. and Newman, S., eds.: "Polymer Blends", Academic Press, New York (1978).
3. Han, C.D.: "Rheology in Polymer Processing", Chap. 7, Academic Press, New York (1976).
4. Han, C.D.: "Multiphase Flow in Polymer Processing", Chap. 4, Academic Press, New York (1981).
5. Ferry, J.D.: "Viscoelastic Properties of Polymers", 3rd ed., John Wiley, New York (1980).
6. Noland, J.S., Hsu, H.H.C., Saxon, R., and Schmitt, J.M.: in "Multicomponent Polymer System" (Platzer, N.A.J., ed.), Adv. Chem. Ser. No. 99, Am.

- Chem. Soc., Washington, D.C. (1971).
7. Paul, D.R. and Altamirano, J.O.: In "Copolymers, Polyblends and Composites" (Platzer, N.A., ed.), Adv. Chem. Ser. No. 142, Am. Chem. Soc., Washington, D.C. (1975).
 8. Nishi, T. and Wang, T.T.: *Macromolecules*, **8**, 909 (1975).
 9. Kwei, T.K., Frisch, H.L., Radigan, W., and Vogel, S.: *Macromolecules*, **10**, 157 (1977).
 10. Wang, T.T. and Nishi, T.: *Macromolecules*, **10**, 142 (1977).
 11. Stein, D.J., Jung, R.H., Illers, K.H., and Hendus, H.: *Angew. Makromol. Chem.*, **36**, 89 (1974).
 12. McMaster, L.P.: in "Copolymer, Polyblends and Composites" (Platzer, N.A., ed.), Adv. Chem. Ser. No. 142, Am. Chem. Soc., Washington, D.C. (1975).
 13. Kruse, W.A., Kirste, R.G., Haas, J., Schmitt, B.J., and Stein, D.J.: *Makromol. Chem.*, **177**, 1145 (1976).
 14. Bernstein, R.E., Cruz, C.A., Paul, D.R., and Barlow, J.W.: *Macromolecules*, **10**, 681 (1977).
 15. Naito, K., Johnson, E.E., Allara, K.L., and Kwei, T.K.: *Macromolecules*, **11**, 1260 (1978).
 16. McBrierty, V.J., Douglass, D.C., and Kwei, T.K.: *Macromolecules*, **11**, 1265 (1978).
 17. Chuang, H.K. and Han, C.D.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 2205 (1984).
 18. Wendorff, J.H.: *J. Polym. Sci., Part C: Polym. Lett.*, **18**, 439 (1980).
 19. Schmitt, B.J., Kirste, R.G., and Jelenic, J.: *Makromol. Chem.*, **181**, 1655 (1980).
 20. Han, C.D. and Kim, J.K.: *Macromolecules*, in press.
 21. Han, C.D.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **35**, 167 (1988).