

Polymer Bland에서의 상평형에 관한 연구

김 상 민

신성대학 신소재화학과

Study on the Phase Diagram for the Polymer Bland

Sang-Min Kim

Dept. of Advanced Materral Chemistry, Shinsung College

ABSTRACT

We study on the phase diagram of the polymer blend. For this purpose, one PS (polystyrene) and two PI(polyisoprene) were employed whose molecular weights were low enough to make the experimental determinations possible. The weight-average molecular weight(Mw) of PS was 2514, and Mws of two PIs were 2700. Interaction energy density(IED) of the Flory-Huggins lattice theory was defined as a function of temperature and composition, and the consequent equations for the binodal, and critical points were derived. By fitting the experimental binodal points to the derived binodal curve with a nonlinear regression method, the expression for the IED was determined. And the expression for the IED obtained from this study was compared with those reported in the literatures. Also were discussed the importance of accuracy in the expression the IED, and the IED's dependency on the temperature, composition and molecular weights.¹⁾

서 론

고분자 혼합물의 상평형에 관한 연구는 많이 시도되어 왔다. 이에 PS와 PIs에 관한 상평형은 종류가 서로 다른 고분자를 혼합

하는 경우 저분자물의 혼합계와는 달리 엔트로피 항에 의한 기여가 거의 없어, 특별한 상호작용(interaction)이 없는 한 상용성을 기대할 수 없게 되어 대부분의 고분자 블렌드의 경우 대부분 상분리가 일어나게 된다. 따라서, 고분자 블렌드의 상용성 및 물성을 향상시키는 연구에는 상분리 현상에 대한 연구가 필수적으로 선행되어야 한다.

고분자 블렌드의 상분리 현상을 나타내는 데는 상평형도(phase diagram)가 사용된다. 이성분계 고분자 블렌드의 상평형도는 binodal

Corresponding author : Sang-Min Kim, Dept. of Advanced Materral Chemistry, Shinsung College, 49, Duckma-Ri, Jungmi-Myun, Dangjin-Gun, Chungnam, 343-861, Korea

곡선과 spindal 곡선의 영역으로 크게 나누어진다.

Binodal 곡선에 의해서는 두 고분자물이 상분리가 되지 않은 단일상(single phase) 영역과 상분리가 되어 있는 두 가지상(two phase) 영역이 구분되며, spinodal 곡선에 의해서는 unstable 영역과 metastable 영역이 구분된다. 다성분계 고분자 블렌드의 상평형 현상을 설명하는 열역학 이론으로는 격자 이론을 바탕으로 한 Flory-Huggins 이론과 상태 방정식에 기초한 이론으로 크게 나눌 수 있다. 이들 중 상태 방정식에 기초한 이론은 lower critical solution temperature (LCST)와 upper critical solution temperature (UCST)를 모두 예측할 수 있으나, 이 이론을 사용하기 위해서 알아야 할 매개변수들을 실험적으로 측정하는 것이 쉽지 않다는 단점이 있다. 반면에, 격자 이론에 기초한 Flory-Huggins 이론은 LCST 현상을 보이는 고분자 블렌드의 상분리 현상을 설명하기에는 적합치 않으나 상태방정식에 비하여 간단하기 때문에 사용하기에 용이하고 식에 사용되는 매개변수를 실험적으로 측정하기 쉽다는 장점이 있어 UCST 현상을 보이는 고분자 블렌드의 상분리 현상을 설명하는데 널리 사용되고 있다. 본 연구에서는, Flory-Huggins의 격자인론에 기초한 상평형도를 얻기 위하여 필수적으로 알아야 할 interaction parameter를 온도와 농도의 함수로 정의하고, 그에 따른 상평형 방정식을 유도하였다. 단분산 Polystyrene(PS)와 Polyisoprene(PI)를 비상용성 고분자 블렌드의 모델화합물로 선택하여, 광산란장치를 이용하여 cloud point를 실험적으로 측정하고, 그로부터 interaction parameter를 구하고, 이를 유도한 상평형 방정식에 대입하여 상평형도를 얻어, 그 결과를 문헌에 보고된 결과들의 비교 검토하였다. 앞에서 논의한 바와 같이 고분자 블렌드의 상분리 현상을 예측하기 위해서는 interaction parameter의 온도 및 농도 의존성에 대한 정확한 지식이 필수적이다. 이들

을 결정하는 실험적 방법으로는 osmotic pressure, vapor pressure, gas-liquid chromatography, swelling equilibria, intrinsic viscosity와 cloud point 측정 등 여러 방법이 있으나, cloud point 측정을 제외한 실험들은 용액상태의 시료를 사용하기 때문에 얻어진 결과를 용매가 포함되지 않은 순수 블렌드에 적용하기에는 엄격한 의미에서 무리가 있다. 반면에, cloud point 측정은 순수 블렌드만을 사용하여 실험을 수행하는 것이 가능하다는 장점이 있다. 따라서, 본 연구에서는 cloud point 실험을 수행하여 interaction parameter를 결정하였다.¹⁾

본 론

실험을 통해 측정되는 특성 곡선으로부터 상호관계가 온도와 농도 의존성을 정확히 결정하기 위해서는, 상 분리를 관찰하여 많은 수의 데이터를 얻는 것이 필요하다. 이는 상호작용 변수에 포함된 항의 숫자가 늘어날수록 더욱 그러하다. 따라서, 본 연구에서는 PS와 PI 두 종류를 사용하였다.

Table 1. Molecular Characteristics for Three Homopolymers Employed in This Study.

Sample	Polymer	Mw	Mn	Mw/Mn
PS	Polystyrene	2514	2300	1.07
L-PI	Polyisoprene	2700	2455	1.10

실험

실험을 위한 시편을 제조하기 위하여, 작은 병(약 10ml 용량)의 무게를 저울을 사용하여 측량한다. 병에 다른 물질이 묻지 않도록 주의하면서 소량의 PI를 병안에 넣은 후, 같은 저울로 무게를 재어 PI만의 무게

를 알아낸다. 이렇게 측량된 순수 PI만의 무게를 기준으로 하여 제조하고자 하는 조성을 얻는데 필요한 PS의 무게를 계산한 후, 10-4g까지 썰 수 있는 저울을 사용하여 필요한 양만큼의 PS의 대략적 무게를 측량하고, PS를 PI가 들어있는 병에 넣은 후, 다시 Chan balance를 이용하여 무게를 측량하여 정확한 조성을 알아낸다. 보통 한 조성에서 10개 정도의 시편을 제조할 수 있도록 전체 양을 조절했는데, 이 경우 두 homopolymer를 합한 무게가 약 40mg 이상이 된다. 두 고분자 물질이 담긴 병에 공용매인 toluene을 넣고 용액을 자석교반기로 24시간 동안 저어준다. 이때 넣어주는 용매의 양을 조절하여 용액의 농도가 중량비로 약 20%가 되게끔 한다. 교반이 끝난 용액을 눈금이 그려진 모세관을 이용하여 cover glass의 가운데에 두 번에 걸쳐 떨어뜨린 후 상온에서 2시간 동안 방치한 후 진공오븐 하에서 24시간 동안 방치하여 잔존 용매를 제거한다. 이렇게 하여 블렌드 시편을 얻게 되며, 이때 cover glass를 제외한 블렌드 만의 두께는 약 80 μ m가 된다. 한편, 다른 cover glass에 시료가 닿는 가운데 부분을 제외한 바깥 부분에 두께가 25 μ m인 polyimide film(DuPont사의 Kapton film)을 silicon 접착제를 사용하여 붙인 후, 48시간 동안 방치하여 silicon이 충분히 경화되도록 한다. 이렇게 만든 윗 부분의 cover glass를 앞에서 기술한 시료가 casting 되어 있는 cover glass 위에 polyimide film에 공기와 접촉을 하지 못하도록 하여 실험도중에 시료가 산화되는 것을 방지하였다. 이렇게 제조된 시편을 광산란 실험에 사용하였다.^{1) 3)}

실험 장치

PS/PI 블렌드의 실험은 광산란 장치를 이용하여 측정하였으며, 광산란 장치의 광원으로는 파장이 549.8nm인 He/Ne laser를 사용하였다. Photodiode에서 감지되는 산란광은 증폭기를 통과하면서 증폭된 후 컴퓨터

터에 내장된 A/D converter에 의하여 디지털 신호로 바꾼 후 데이터 파일에 저장하였다. 산란광의 세기에 따라 증폭기에 부착된 저항을 적절히 변환시켜 증폭 정도를 달리 할 수 있도록 하였다. 온도조절은 heating block안에 시편을 삽입해 시료의 온도를 조절하였다. Heating block의 열원으로는 cartridge heater를 사용하였고 온도 제어기를 사용하여 온도를 조절하였다. 시료의 산화를 막기 위하여 heating block 안으로 질소를 불어 넣을 수 있게 하였다. Stepping motor, 온도 제어기, photodiode는 개인용 컴퓨터에 연결되어, 모든 동작의 제어 및 데이터 수집이 컴퓨터에 의하여 수행되도록 하였으며, 자체 제작한 프로그램을 이용하여 시료의 온도 진행경로(thermal history), stepping motor의 시간당 구동횟수 및 각도 등을 실험조건에 맞게 설정하였다.

광산란 실험

Cloud point를 측정하기 위한 광산란 실험의 개략적인 진행과정을 그림 1에 나타내었다. 먼저 시료의 온도를 본 실험에 사용된 전 시료들의 cloud point 이상인 180 $^{\circ}$ C에서 2시간 동안 유지시켜 두 고분자 물질이 분자상태로 혼합되도록 하였다. 180 $^{\circ}$ C에서 2시간이 경과한 후, 일정한 속도로 온도를 내리면서 냉각시의 cloud point를 측정하였다. 이때 냉각-승온의 분기점이 되는 최저온도는 냉각시의 cloud point보다 약 10 $^{\circ}$ C 아래로 지정하여 상분리가 불필요하게 많이 진행되지 않도록 하였다. 시간에 따른 측정되는 산란광의 변화과정을 그림 1에 제시하였는데, 그림에 나타난 바와 같이 실험이 시작될 때의 단일상(single phase)상태에서는 산란광이 검출되지 않았으나 cloud point에 이르면 광산란이 시작되어 산란광의 세기가 점차 증가한다. 다시 시료의 온도를 올리면 산란광의 세기는 점차 줄어들며 cloud point 이상에서는 산란광이 검출되지 않았다.

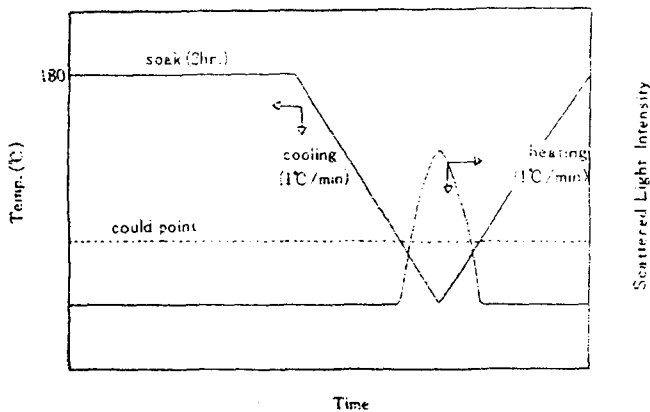


Fig.1. Schematic Diagram for the Cloud Point Experiment.

결과 및 고찰

PS와 PI사이의 Interaction Energy Density의 실험적 측정 및 이를 이용한 PS/PI 블렌드의 상평형도

PS와 분자량이 다른 두 종류의 PI로 이루어진 PS/PI 블렌드의 cloud point 측정 실험 결과, 사용한 PI의 분자량과 블렌드의 조성에 상관없이 모든 경우에 있어 승온시 측정된 cloud point 값이 냉각시 측정된 값보다 2°C 정도 높았으며, 이는 다음과 같은 원인에서 기인하는 것으로 생각된다. 만일 상분리가 동력학적 효과(kinetic effect)를 무시할 수 있을 정도로 빨리 진행된다면 냉각(mixing에서 demixing으로)과 승온(demixing에서 mixing으로)시 동일한 cloud point가 얻어지는 것이 당연하다. 하지만, 고분자물의 경우 확산속도가 느리기 때문에, 상분리 현상의 변화가 실제로 일어나는 시점과 이를 광산란 장치로 감지하는 시점 사이에 어느 정도의 시간차(time lag)가 있게 된다. 따라서, cloud point 전후에 있어서 mixing과 demixing 상태변화를 실험적으로 측정하는데 소요되는 시간차를 고려하면 mixing에서 demixing으로 변하는 승온시 측정된 cloud

point 값이 demixing에서 mixing으로 변하는 냉각시 측정된 값보다 높은 것이 당연하고, 이는 본 연구에 사용한 고분자물의 분자량이 낮지만 저분자물에 비해서는 상대적으로 높아 분자의 느린 확산속도가 상분리에 미치는 동력학적 효과에 기인함을 쉽게 알 수 있다. 이러한 경우 열역학적으로 mixing에서 demixing상태가 구별되는 실제 cloud point와 온도변화에 따른 산란광의 세기변화로 부터 측정되는 실험적 cloud point에는 차이가 있을 수 있다. 하지만, 본 연구에 사용한 물질이 경우 승온시 측정된 cloud point 값이 냉각시 측정된 값보다 2°C 정도 높았으나 이는 실험오차범위와 큰 차이가 없고, 또한 PS/PI 블렌드의 경우 실험결과 UCST의 상분리를 나타내 두 cloud point중 상분리 진행 특성을 고려하여 승온시 측정한 결과를 cloud point로 취하였다. PS와 분자량이 낮은 L-PI로 이루어진 PS / L-PI 블렌드의 cloud point 실험결과(그림에서 ■으로 표시된 점)를 그림 2에 제시하였으며, 그림 2으로부터 PS / L-PI 블렌드는 전형적인 UCST 계임을 알 수 있다.

Interaction energy density를 각 homopolymer의 수 평균 분자량(M_n) 및 중량 평균 분자량(M_w)에 대해 각각 구하였으며, 그 결과는 다음과 같다.

$$B = 2.171 - 0.003423T - 0.1160\Phi_{ps} + 0.07740\Phi_{ps}^2(\text{by } M_n)$$

$$B = 1.993 - 0.003149T - 0.1057\Phi_{ps} + 0.06827\Phi_{ps}^2(\text{by } M_w)$$

여기에서 Φ_{ps} 는 polystyene의 부피분율을 뜻한다. 이렇게 결정된 interaction energy density를 앞의 이론 부분에서 설명한 Flory-Huggins 격자 이론에 적용하여 얻은 상평형도를 그림 2에 같이 나타내었다. PS / L-PI 블렌드의 경우 그림에 표시된 점선 중 바깥의 곡선은 본 연구 결과로부터 얻어

진 interaction energy density를 이용하여 격자이론에 의해 예측된 binodal 곡선으로 실험치와 잘 일치함을 알 수 있다. 안쪽 곡선은 위의 식으로 정의된 spinodal 곡선이다. 여러 연구자들이 PS와 PI 쌍의 interaction energy density 값을 실험을 통하여 측정하였다. 문헌에 보고된 값들을 이용하여 얻은 상평형도를 그림 3에 본 연구에서 얻은 결과와 함께 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 각기 다른 연구자들에게 의하여 측정된 값들에 상당한 차이가 있음을 알 수 있으며, 이는 다른 연구자가 사용한 물질의 microstructure가 문헌에 보고되지 않아 결론을 내릴 수는 없으나 각 연구에 사용된 물질(특히 PI)의 microstructure가 다른 것에 기인할 것으로 추측된다. 따라서 그림 3에 제시된 결과에서 다음과 같은 점에 주의할 필요가 있다. 비 상용성 블렌드와 관련된 실험 및 이론적 연구, 예를 들어 상분리 동력학을 정량적으로 연구하기 위해서는 일차적으로 정확한 interaction energy density 값을 아는 것이 필수적으로 요구된다. PI와 같이 microstructure의 작은 변화가 상평형에 커다란 변화를 일으키는 블렌드의 경우, 연구에 사용하는 물질의 microstructure가 다른 연구자들이 사용한 것과 거의 동일하다는 확신이 없으면 그들이 구한 interaction energy density 결과를 그대로 사용할 수 없음을 알 수 있다.

Interaction Energy Density의 온도, 조성 및 분자량 의존성

이론 부분에 서술한 바와 같이 많은 연구자들에 의하여 interaction energy density는 온도, 조성 및 분자량 등에 의존하는 것으로 밝혀졌다. 이들 중 영향이 가장 큰 것은 온도로, 예를 들면 Roe와 Zin은 본 연구에 사용된 PS/PI 블렌드와 여러면에서 아주 유사한 PS와 polybutadiene(PB)로 이루어진 이성분계 고분자 블렌드의 경우, interaction energy density의 조성 및 분자량 의존도

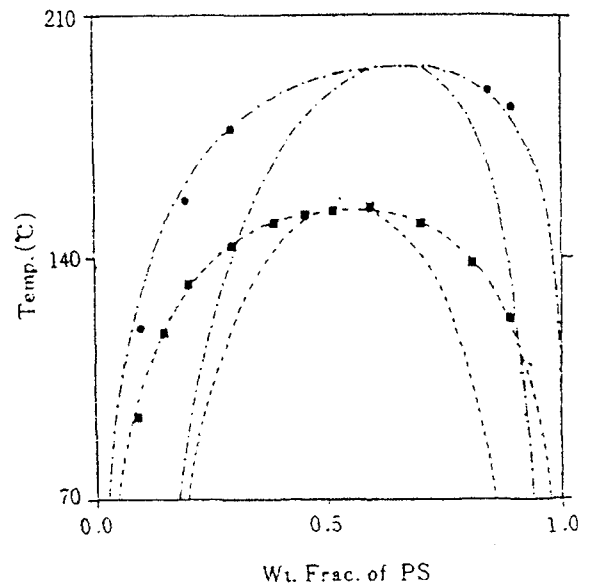


Fig. 2. Phase Daigrams for the PS/PI Blend

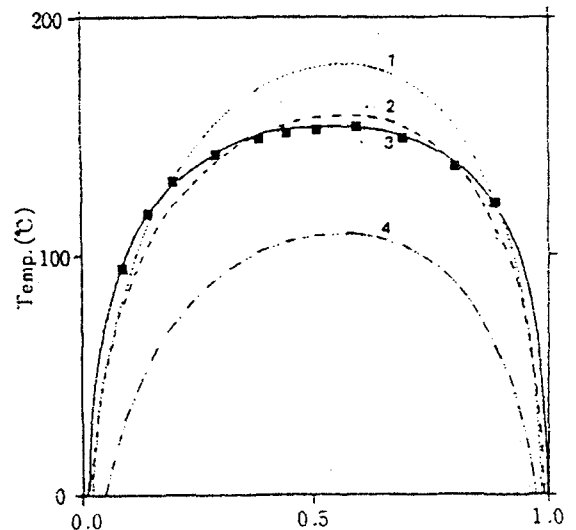


Fig. 3. Phase Diagram for PS(Mw=2514)/PI(Mw=2700) Blend

는 온도 의존도에 비하여 무시할 정도로 적다고 보고하였다. 본 연구에 사용한 물질의 경우도 온도 의존도가 조성 의존도에 비하여 매우 큼을 연구결과를 보면 쉽게 알 수 있다. 하지만, 조성 의존성을 포함시키면 더욱 정확한 interaction energy density의 표현이 되면, 이에 따라 실험치와 근접하는

상평형도를 얻을 수 있어, 본 연구와 현재 본 연구실에서 진행 중인 비상용성 블렌드의 상분리 동력학 연구에서는 조성 의존성을 포함한 interaction energy density를 사용하였다. Interaction energy density에는 분자량 의존도가 포함되어 있지 않다. 정의된 자유에너지의 표현중 엔트로피 항에만 관련이 있고, Chemical potential에서 binodal과 spinodal 곡선 및 criticaal point의 표현에도 마찬가지이다. 이를 검증하기 위해 $M_w=2700$ 인 L-PI보다 분자량이 높은 $M_w=5800$ 인 H-PI와 앞서 사용한 PS와의 혼합물인 PS / L-PI 블렌드의 다섯 조성에서 cloud point를 측정하여, 이를 표시된 PS / L-PI 블렌드로 부터 얻어진 interaction energy density값을 얻어지는 이론치와 비교하였고, 그 결과를 그림 3에 제시하였다. 그림 3에서 실험치와 이론치가 잘 일치함을 알 수 있으며, 다음과 같은 결론을 내릴 수 있다. 본 연구에서 모델화합물로 선택한 저분자 PS와 PI 쌍(pair)으로 이루어진 블렌드의 경우, 분자량에 상관없이 같은 intaction energy density를 가지며, 이를 이용하면 cloud point의 실험적 측정이 불가능한 높은 분자량의 블렌드의 상평형을 예측할 수 있다.

결 론

저분자량의 PS와 PI로 이루어진 블렌드의 경우 실험적으로 측정한 cloud point와 Flory-Huggins 격자이론을 이용하여 유도된 binodal 곡선을 비선형 회귀법에 의하여 fitting시켜 interaction energy density(IED)를 구한 결과, 온도 의존성이 가장 큼을 알았으며 그에 비하여 매우 적지만 조성 의존성이 포함된 식을 사용하면 더욱 실험치와 근사한 값을 얻을 수 있었다. 이렇게 얻어진 interaction energy density에 의하여 예측되는 분자량이 다른 쌍의 상평형도와 실험치를 비교했을 때 잘 일치하는 것으로 보아 분자량 의존성은 무시할 수 있음을 알았다. 또한, 본 연구에서 구한 IED와 문헌에 보고된 값을 비교 검토했을 때 microstructure가 다른 것에 기인하는 IED의 조그마한 차이가 완전히 다른 상평형도를 나타내는 것으로 보아 정확한 IED의 결정이 중요함과, IED가 온도, microstructure 및 조성 등에 민감하게 의존함을 알았다.

문 헌

1. D.R. Paul and S. Newman, Eds, Polymer Blend, Academic Press, New York, 1978, Vol. 1.
2. O. Olabisi, L.M. Robeson, and M.T. Shaw, Eds, Polymer-Polymer Miscibility, Academic Press, New York. 1979
3. K. Solc, Ed, Polymer Compatibility and Incompatibility, MMI Press, New York, 1982.
4. P.J. Flory, J. Chem. Phys, 9,660. 1941
5. M.L. Huggins, J. Chem. Phys, 9, 440 (1941).
6. E.A. Guggenheim, Trans. Faraday. Soc, 44, 1007 (1948)
7. R. Koningsveld, L.A. Kleintjens, and H.M. Schoffeleers, Pure Appl. Chem, 39, 1(1974).
8. N.A. Rounds, "Thermodynamics and Phase Equilibria of Polystyrene-Polybutadiene Binary Mixtures", Doctoral Dissertation, Univ. of Akron, OH (1971)
9. K. Mori, H. Hasegasa, & T. Hashimoto, Polymer J, 17, 799 (1985)
10. C.D. Han, J. Kim, J.K. Kim, and S.G. Chu, Macromolecules, 22, 3443(1989)
11. R.J. Roe and W.C. Zin, Macromolecules, 13, 1221 (1980)