

Polybutadiene/EPDM/용매로되는 3성분계의 열역학

이 기 호[†] · 고 진 환* · 이 동 주

인하대학교 공과대학 고분자공학과, *(주)금호타이어 기술 연구소

(1994년 7월 25일 접수)

Thermodynamics of the Polybutadiene/EPDM/Solvent Ternary System

Ki Ho Lee[†], Jin Whan Ko^{*}, and Dong Choo Lee

Dept. of Polymer Science and Engineering, Inha University, Inchon 402-751, Korea

* Research Center of Kumho Co., Ltd., Kwang-Ju 506-040, Korea

(Received July 25, 1994)

요 약 : EPDM과 polybutadiene(PBD) 두 고분자 혼합물에 대한 상용성을 정량적으로 평가하기 위하여 고분자/고분자/용매로 되는 3성분계의 상분리 거동을 관찰하였다. 용매로는 EPDM에 빈용매로, PBD에는 양용매로 작용하는 벤젠을 사용하였고, 고분자 혼합물의 조성, 농도 및 온도 등이 3성분계 회박 용액의 cloud point curve(CPC)와 상그림(phase diagram)에 어떤 영향을 미치는가에 대하여 검토하였다. Cloud point curve에 의하면 각 고분자 시료에 대한 용매의 친화력 차이, 그리고 반발상호작용에 의한 고분자 시료간의 비상용성 때문에 온도 15°C를 전후하여 CPC에 큰 변화가 있었다. 5°C~25°C 영역에서 고분자 혼합물 시료의 조성비와 농도에 따라 비상용성이 나타났으며, 분리된 각 상의 고분자 혼합물 농도로부터 각 상의 조성이 상분리온도에 크게 의존되어 있음을 확인하였다. EPDM과 PBD의 상호작용 파라미터는 0.630~1.078의 범위 내에 존재하는 것으로 확인되었으며, 따라서 이 두 고분자 물질은 상용성이 없는 것으로 결론 지었다.

Abstract : The polymer-polymer interaction parameters χ_{23}^t of the polybutadiene(PBD) and EPDM system are investigated by observing the phase behaviour of the ternary system for PBD/EPDM/solvent. The solvent used in this study is benzene as a good solvent for PBD and a poor solvent for EPDM. Ternary solutions of different mixing ratios of the two component polymers and concentrations are separated into two phases by changing temperature. The cloud point curves(CPC) show that the difference of solvent affinities toward each polymer and the repulsive interaction between two polymers affect considerably the shape of CPC near 15°C. In the temperature range of 5°C~25°C, incompatible behaviours being arisen from both the difference of mixing ratios and concentration, are clearly observed. Also the phase separation temperature influences greatly the composition of each separated phase. The calculated χ_{23}^t values from Flory-Huggins theory are in the range of 0.630~1.078, which suggest strongly the PBD-EPDM system is incompatible.

Keywords : EPDM, PBD, ternary system, cloud point curve, interaction parameter.

서 론

최근 고분자 혼합물의 비상용성과 상분리 현상에 관한 많은 연구가 진행되고 있다. 일반적으로 용매를 포함하는 두 고분자 혼합물이나 용매없이 고체 상태에서 두 고분자 혼합물의 상분리 현상은 서로 상용성이 없기 때문인 것으로 알려져 있으며, 이러한 상분리 현상은 공업적으로나 실험실적으로 매우 중요하다. 예를 들면 고분자의 가공, 형태학, 고분자 블렌드의 기계적 성질, 페인트, 필름 제조 등에 중요한 영향을 미치며, 실험실적으로는 고분자의 분별 등에 중요한 역할을 한다.^{1~5}

일반적으로 화학 구조가 상이한 두 종류의 고분자와 순수한 용매를 포함하는 3성분계 용액에 대한 상평형 거동은 두가지 열역학적 요인, 즉 두 고분자간의 반발 상호작용으로 인한 비상용성과 각 고분자에 대한 용매와의 친화력 차이에 의해 크게 좌우된다.^{6~9} 또한 상평형의 정량적 표현인 상호작용 파라미터는 고분자 용액의 농도, 고분자 혼합물의 조성, 온도, 그리고 분자량의 함수로 상용성 평가의 중요한 기준이 된다.

Flory-Huggins 이론¹⁰에 의하면 일정한 온도와 압력에서 3성분계 용액에 대한 열역학적 평형상태에서는 다음식이 성립된다.

$$\Delta\mu_i(\phi') = \Delta\mu_i(\phi'') \quad (i=1, 2, 3) \quad (1)$$

여기서, $[\phi']$ 와 $[\phi'']$ 는 각각 희박 상과 농후 상에서의 고분자 혼합물의 농도를 가리킨다.

식 (1)로부터 구할수 있는 χ 는 일반적으로 온도, 농도, 고분자 혼합물의 조성 및 분자량의 함수로 Einaga등¹¹은 다음과 같은 식을 유도한 바 있다.

$$\chi = (1-\xi_3)^2 \chi_{12}^b(\phi_2) + \xi_3^2 \chi_{13}^b(\phi_3) + 2(1-\xi_3)\xi_3 \chi_{23}^l(\phi_2, \phi_3) \quad (2)$$

여기서 χ_{12}^b 와 χ_{13}^b 는 각각 2성분계에서 용매(1)와 고분자간의 상호작용 파라미터이며, χ_{23}^l 는 3성분계에서 고분자(2)와 고분자(3)간의 상호작용 파라

미터이다.

고무산업에서는 SBR/BR, NR/SBR, NR/SBR/BR의 블렌드계에 대해 많은 연구를 수행하였으나, 최근에는 내오존성과 내후성이 뛰어난 EPDM과 다른 고무와의 블렌드계에 대해서도 연구가 진행되고 있다. EPDM 고무의 가장 중요한 특성은 산소 또는 오존에 대한 저항성이 대단히 우수한 반면 가황되지 않은 상태에서는 점착성이 매우 낮기 때문에 타이어와 같은 우수한 점착성을 요구하는 경우 성형시 매우 어려운 문제점을 나타낸다.¹² 한편 천연고무나 합성 폴리이소프렌 및 폴리부타디엔 등과 같은 디엔 함량이 높은 탄화수소 고무는 점착성이 우수하여 EPDM과 블렌드하여 사용되고 있다.

그러므로 본 연구는 PBD와 EPDM의 상용성 정도를 정량화하기 위하여 EPDM에 대해서는 빈 용매, PBD에 대해서는 양용매로 작용하는 벤젠을 용매로 사용하여 PBD, EPDM 및 벤젠 3성분계에 대한 희박 용액의 상거동을 관찰하였다. Cloud point curve(CPC)와 상그림(phase diagram)의 고분자 혼합물 조성, 농도 및 온도 의존성을 검토하였고 PBD와 벤젠, EPDM과 벤젠으로 되는 2성분계의 상호작용 파라미터들을 삼투압 측정으로 얻었다. PBD, EPDM과 벤젠으로 이루어진 3성분계에서의 고분자간의 상호작용 파라미터 χ_{23}^l 는 상분리 실험으로 얻어진 데이터를 이용하여 식 (1)과 (2)로부터 정량화하였으며 그 결과를 여기에 보고하는 바이다.

실험 방법

실험 재료.

용매: 벤젠과 톨루엔은 CaCl_2 로 건조시킨 후 분별 증류하여 사용하였으며 기타 용매들은 특급 시약을 정제하지 않고 사용하였다.

시료: EPDM으로는 5-ethylidene-2-norbornene(ENB) 함량이 2.3%이며 에틸렌과 프로필렌의 비가 57대 43인 주식회사 금호 제품을, PBD는

cis함유량이 98% 이상인 금호 BR01을 사용하였다.

측정.

용해도 시험: PBD, EPDM 및 용매로 이루어진 3성분계를 결정하기 위하여 각 고분자와 용매로 이루어진 2성분계와 두 고분자 혼합물과 용매로 이루어진 3성분계에 대하여 용해도 시험을 하였다. 이 결과를 이용하여 두 고분자에 대한 공통용매 및 각 고분자에 대해 용해도가 다른 용매를 선정하였다.

Gel Permeation Chromatography(GPC): 각 고분자의 분자량 및 분자량 분포 지수를 알기 위해 GPC로 측정하였으며, 사용된 기기는 Waters사 model 201로 U6K injector, M6000A solvent delivery system, R401 differential RI detector, 그리고 M730 Data Module이 장착된 기기를 사용하였다. 컬럼은 linear 10 μ m의 pore size를 갖는 것 3개를 연결 사용하였다. 용매로는 클로로포름을 사용하였고 attenuation은 16, 유속은 1.0ml/min, 측정 온도는 30 $^{\circ}$ C였다.

본성 점도: 희박 용액의 본성 점도는 온도가 30.0 $\pm$ 0.05 $^{\circ}$ C로 유지되는 항온조에서 순수 용매의 유출 시간이 톨루엔으로 111.49초인 Ubbelohde suspended level 형 점도계를 사용하였으며 본성점도는 일반적으로 알려진 Huggins 식¹³ 및 Kraemer 식¹⁴을 이용하였다.

Membrane Osmometry: 삼투압 측정장치로는 Wescan model 230이었으며 반투막은 Wescan membrane 007 형이었고 측정온도는 30.7 $^{\circ}$ C였다. PBD와 벤젠, EPDM과 벤젠으로 되는 각 2성분계에 대하여 농도별 용액을 조제, 삼투압을 측정하여 각 중합체의 수평균 분자량, 제2 비리얼 계수 및 상호작용 파라미터 χ_1 을 결정하였다.

Cloud Point 측정: 고분자 시료들의 조성(ξ ($i = 2, 3$))을 변화시키면서 고분자 혼합물을 만든 후 공통 용매인 톨루엔에 용해시켜 균일상을 얻었다. Pore size가 0.45 μ m인 poly(tetrafluoroethylene) 여과기로 여과하여 정제한 각 용액을 감압하(700

Table 1. Solubility Behaviour of the Polymer+Solvent Binary Systems with Temperatures

Solvent	δ (cal/cm ³) ^{1/2}	PBD					EPDM						
		°C					°C						
		0	5	10	20	30	50	0	5	10	20	30	50
Hexane	7.3				SW	Cl	Cl	S			Cl	Cl	Cl
Heptane	7.4	S			S	S	S	S			S	Cl	Cl
Cyclohexane	8.2			S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
Toluene	8.9			S	S	S	S	F	Cl	Cl	S	S	S
THF	9.1	S	S	S	S	S	S	I	Cl	Cl	SW	SW	SW
Benzene	9.2	F	Cl	Cl	S	S	S	F	Cl	Cl	SW	SW	S
Chloroform	9.3	I	Cl	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
MEK	9.3					I	I						
Cyclohexanone	9.9					I	I						

S : Soluble, I : Insoluble, Cl : Cloudy, SW : Swelling, F : Freeze

(700mmHg, 실온)에서 일주일간 건조했다. 그리고 고분자 혼합물을 내경 3mm인 유리관에 각각 넣은 후 벤젠으로 원하는 농도를 조제하여 열봉하였다. Cloud point는 자체 제작한 turbidimeter를 이용하여 측정하였고,¹⁵ 고분자 용액과 항온조의 수온이 평형에 도달하도록 냉각 속도를 0.01 $^{\circ}$ C/min으로 조절하여 측정하였고, 온도 변화에 따른 고분자 용액에 탁도(turbidity)가 생기는 온도를 cloud point로 정하였다.

상분리 실험: 혼합비를 알고 있는 고분자 혼합물을 원하는 농도가 되도록 벤젠으로 용액을 조제한 후 $\pm$ 0.05 $^{\circ}$ C로 조절되는 항온조에서 용액을 교반시키면서 원하는 상분리 온도를 유지하였다. 6시간 경과 후 교반을 멈추고 용액이 완전히 상분리될 때까지 방치하였다. 분리된 상의 높이 변화가 없으면 상평형에 이른 것으로 간주하고 각 상을 5ml 주사기로 채취한 후, 용액 무게를 측정하였다. 다시 이것을 감압하에서 증발, 건조시키고 잔존하는 고분자 혼합물 무게를 측정하였다.

결과 및 고찰

중합체 시료들의 물성 및 분자특성. 중합체 시료들의 용해 거동을 파악하기 위하여 우선 용매 종류

Table 2. Solubility Behaviour of the PBD(2), EPDM(3) and Solvent(1) Ternary Systems with Temperature

Solvent	EPDM+PBD(ξ_3) ^{a)}		
	20°C	30°C	50°C
Hexane	S	Cl(1.0) ^{b)}	Cl
		Cl(0.5)	Cl
Heptane	S	S(1.0)	S
		S(0.5)	S
Cyclohexane	Cl	Cl(1.0)	S
		S(0.5)	S
Benzene	Cl	S(1.0)	S
THF	S	SW+S(0.5)	SW+S

S : Soluble, I : Insoluble, Cl : Cloudy, SW : Swelling,

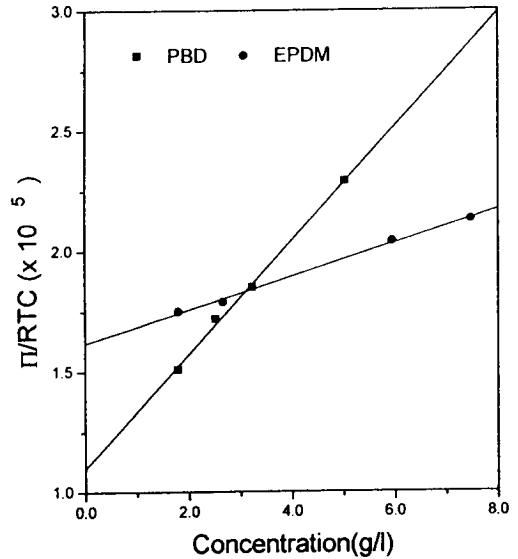
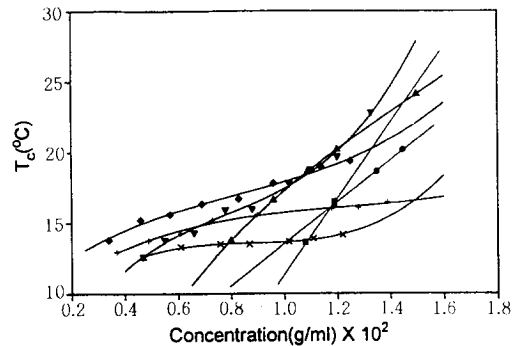
^{a)} $\xi_3 = V_3 / (V_2 + V_3) = 0.5$ ^{b)} $\phi = (\phi_2 + \phi_3) / (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3)$ **Table 3.** Molecular Characteristics of PBD and EPDM

Polymer	$[\eta]$ ^{a)}	$\bar{M}_n^{cs}$	$A_2 \times 10^4$	$\chi_1^{c)}$	$\bar{M}_w^{GPC}$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
EPDM	1.5800	58300	6.92	0.4551	245000	5.21
PBD	2.5127	89800	23.1	0.3322	602000	4.30

^{a)} Intrinsic viscosity[dl/g] in toluene at 30°C^{b)} Second virial coefficient[cm³ · mol · g⁻²] in benzene at 30.7°C.^{c)} Interaction parameter in benzene at 30.7°C.

에 따른 각 중합체-용매 2성분계에 대한 용해도를 온도별로 조사하여 Table 1에 나타내었다. 두 중합체 시료 모두가 용해도 지수값이 낮은 영역(7.3 ~ 9.3(cal/cm³)^{1/2})에서 용해되는 거동을 보였으며 이것은 두 중합체 시료 모두가 낮은 극성 화합물임을 고려할 때 당연한 결과라 하겠다. 그러나 EPDM인 경우 THF나 벤젠에서 PBD와 용해거동이 서로 상이한 것을 볼 수 있다. 이런 현상은 Table 3의 χ_1 값에서도 나타난 바와 같이 EPDM의 평균 cluster size¹⁶⁾가 PBD보다 크기 때문인 것으로 사료되었다. Table 1의 결과를 이용하여 3성분계에서의 용해 거동을 관찰한 결과가 Table 2이다. 중합체 시료의 비를 일정하게 하고 3성분계에서의 체적분율을 변화시켰을 때 Table에서 보는 바와 같이 상분리 거동을 관찰하는 데 가장 적절한 계가 벤젠을 사용하는 계임을 확인할 수 있었다.

Table 3에는 두 중합체 시료의 분자 특성을 중

**Fig. 1.** Plots of Π/RTC versus C of EPDM and PBD in benzene at 30.7°C.**Fig. 2.** Cloud point curves of benzene(1) solutions of EPDM(3) and PBD(2) mixtures with different EPDM weight fractions(ξ_3) in polymer mixtures; ■, 0.0295; ●, 0.0892; ▲, 0.3081; ▼, 0.4997; ◆, 0.6917; +, 0.8374; ×, 0.9023, respectively.

합하였다. $\bar{M}_n$ 과 A_2 는 Fig. 1에 나타낸 직선의 절편과 기울기로부터 각각 구하였고 χ_1 값은 A_2 로부터 다음 식을 이용¹⁷⁾하여 산출하였다.

$$A_2 = \left(\frac{1}{2} - \chi_1\right) \frac{\bar{v}_2^2}{V_1^0} \quad (3)$$

Table 4. Phase Separation Data for PBD+EPDM Mixtures in Benzene at 5.30, 10.45, and 14.50°C

Sample Id.	Initial Solution		Phase Separation Temperature and Composition					
	ϕ^a	ξ_3^b	5.30°C		10.45°C		14.50°C	
			ϕ'	ϕ''	ϕ'	ϕ''	ϕ'	ϕ''
1	0.0206	0.5020	0.0154	0.2000	0.0132	0.0965	0.0111	0.0094
2	0.0150	0.5087	0.0145	0.2975	0.0096	0.2017	0.0103	0.0517
3	0.0142	0.8568	0.0027	0.0208	0.0045	0.0362	0.0034	0.0038
4	0.0139	0.7755	0.0049	0.2396	0.0060	-	0.0070	0.0026
5	0.0135	0.5295	0.0084	0.2217	0.0087	0.0572	0.0069	0.0028
6	0.0127	0.3279	0.0122	0.2029	0.0107	0.1691	0.0082	0.0011
7	0.0122	0.4764	0.0327	0.2215	0.0087	0.0895	0.0023	-
8	0.0104	0.4867	0.0931	0.1140	0.0090	0.0105	0.0073	0.0015

a) Concentration(weight fraction) of polymer mixtures in solutions.

b) Weight fraction of PBD in polymer mixtures.

여기서는 벤젠의 몰부피(V^*)로 $89.28\text{cm}^3/\text{mol}$ 의 값을 사용하였고, $\bar{v}_2$ 는 용질 고분자의 비체적(specific volume)으로 EPDM은 $1.1736\text{cm}^3/\text{g}(25^\circ\text{C})$, 그리고 PBD는 $1.1086\text{cm}^3/\text{g}(25^\circ\text{C})$ 의 값들을 사용하였다. Table 3의 χ_1 값으로부터 벤젠이 EPDM에 대하여는 빈용매 그리고 PBD에 대하여는 양용매로 작용함을 확인할 수 있었다.

GPC에 의한 각 중합체 시료들의 분자량분포는 Table 3에서 보는 바와 같이 비교적 넓은 경향임을 알 수 있다. 실제로 정확한 상그림이나 CPC를 얻기 위하여는 단분산성 시료가 요구됨을 고려할 때 본 실험에서 얻은 결과들은 이들 시료들이 지니는 분자량 분포만한 오차가 포함됨을 인정하지 않을 수 없다. 그러나 공업적인 측면에서는 이들 오차가 별로 크게 영향을 미치지 않을 것으로 사료되어 시료들의 분별을 시도하지 않았다.

Cloud Point Curves. Fig. 2는 EPDM, PBD 및 벤젠 3성분계에 대한 CPC를 나타낸 그림이다. 이 그림에 의하면 EPDM과 빈용매인 벤젠으로 이루어진 2성분계에 PBD가 소량 첨가될 경우(ξ_3 가 클 경우) 2성분계의 CPC와는 다르게 변화됨을 알 수 있었다. 즉, 15°C 를 임계온도로 하여 CPC가 다음과 같이 두 영역으로 나누어짐을 볼 수 있다. 임계온도 이상에서는 주어진 ξ_3 에 대하여 농도가 증가함에 따라 CPC가 단조 증가하였고, 이는 EPDM과 PBD의 농도가 증가함에 따라 고분자간

의 반발상호작용이 증대되어 비상용성이 증가하기 때문인 것으로 해석되었다. 그러나 임계농도 이하에서는 두 종류의 특이한 거동을 나타내었다. 즉 벤젠이 양용매로 작용하는 PBD가 3성분계의 주성분일 경우 EPDM과 벤젠의 2성분계 영역으로 침범하는 것을 볼 수 있고 반면에 벤젠이 빈용매로 작용하는 EPDM이 3성분계의 주요 성분일 경우 CPC가 EPDM과 벤젠으로 이루어진 2성분계 CPC의 회박 용액쪽에서 만나는 현상을 나타내었다. 이는 회박용액에서의 ξ_3 의 값, 즉 3성분계의 주요 성분이 무엇인가에 따라 상거동이 다르게 나타남을 뜻하며 고분자들과 용매와의 친화력 차이 때문에 일어나는 현상으로 사료되었다.

이런 실험 결과로부터 CPC가 고분자 혼합물의 농도, 고분자 혼합물의 조성 및 용매와의 친화력에 의존됨을 알 수 있었고 polystyrene/cis-polyisoprene/cyclohexane 계,^{18,19} polystyrene/polyisobutylene/cyclohexane 계, polystyrene/polyisobutylene/벤젠 계,²⁰ polystyrene/poly(n-butyl methacrylate)/cyclohexane 계¹⁵ 및 poly(α -methylstyrene)/cis-polyisoprene/cyclohexane 계²¹ 등의 3성분계들에서도 이와 유사한 결과가 보고된 바 있다.

Phase Diagrams. Table 4에는 상분리 온도, 농도 및 초기 고분자 혼합물들의 혼합비에 따라 상분리된 회박용액과 농후용액에서의 고분자 혼합물

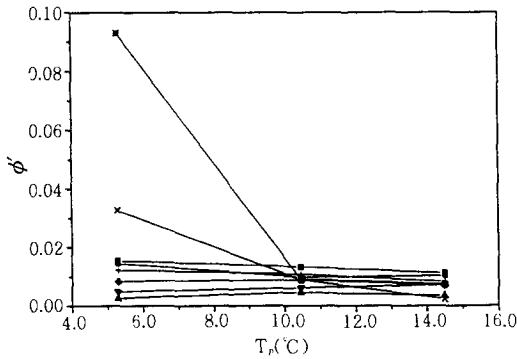


Fig. 3. Weight fraction of EPDM and PBD mixtures in the dilute phases separated at different phase separation temperatures with different initial ϕ and ξ_3 values; —■— 0.0206, 0.5020: —●— 0.0150, 0.5087: —▲— 0.0142, 0.8568: —▼— 0.0139, 0.7755: —◆— 0.0135, 0.5295: —+— 0.0127, 0.3279: —×— 0.0122, 0.4764: —*— 0.0104, 0.4867, respectively.

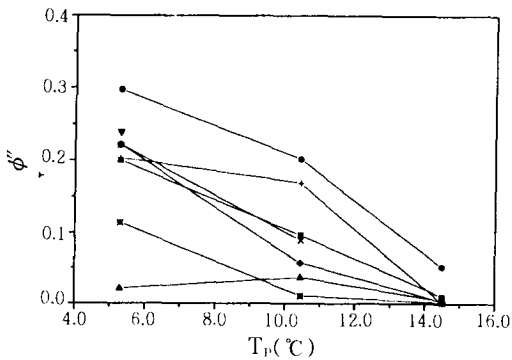


Fig. 4. Weight fraction of EPDM and PBD mixtures in the concentrated phases separated at different phase separation temperatures with different initial ϕ and ξ_3 values; —■— 0.0206, 0.5020: —●— 0.0150, 0.5087: —▲— 0.0142, 0.8568: —▼— 0.0139, 0.7755: —◆— 0.0135, 0.5295: —+— 0.0127, 0.3279: —×— 0.0122, 0.4764: —*— 0.0104, 0.4867, respectively.

의 농도를 나타내었으며 그 결과를 Fig. 3과 Fig. 4에 나타내었다. EPDM과 PBD 두 고분자의 분자량 분포 때문에 상분리된 후의 각 상에서의 조성을 알 수 없었기 때문에 상그림은 얻을 수 없었으

Table 5. The Interaction Parameter of the PBD(3) + EPDM(2) + Benzene(1) Ternary System

Sample Id.	Initial Solution		Interaction Parameter, χ_{23}^i		
	ϕ	ξ_3	5.30°C	10.45°C	14.50°C
1	0.0206	0.5020	0.7664	0.6802	0.6330
2	0.0150	0.5087	0.8668	0.7692	0.6508
3	0.0142	0.8568	1.0445	1.0624	1.0449
4	0.0139	0.7755	1.0778	-	0.8276
5	0.0135	0.5295	0.7944	0.6599	0.6513
6	0.0127	0.3279	0.7712	0.7369	0.6453
7	0.0122	0.4764	0.7838	0.6692	-
8	0.0104	0.4867	0.7209	0.6300	0.6461

나 희박상에서의 농도 변화는 상분리 온도에 따라 완만하게 감소하였고 농후상에서의 농도 변화는 상분리 온도에 따라 급격히 감소함을 알 수 있었다. 이것은 희박상에서의 상분리는 온도에 무관하게 항상 일정한 용해도를 가지며, 농후용액에서는 상분리 온도가 증가함에 따라 두 고분자 혼합물의 상용성이 증가하는 것으로 해석되었다. 이런 사실로부터 서로 상용성이 없는 두 고분자 혼합물의 상용성은 상분리 온도에 크게 의존되어 있음을 알 수 있었다.

상호작용 파라미터, χ_{23}^i . 열역학적으로 평형인 상태에서는 식(1)이 성립되고 상분리 실험 데이터를 이용하면 3성분계 용액에서의 χ 를 구할 수 있다. 본 연구에서는 식(2)와 삼투압 측정에서 얻은 2성분계의 χ_{12}^b 와 χ_{13}^b 를 이용하여 3성분계의 χ_{23}^i 를 얻었고 Table 5에는 고분자 혼합물의 조성비 및 농도에 따른 χ_{23}^i 값들을 나타내었다. χ_{23}^i 의 범위는 Table에서 보는 바와 같이 0.630에서 1.078의 범위에 분포되어 있다. 전체적으로 주어진 온도 및 조성에서 상분리 온도가 증가할수록 χ_{23}^i 의 값은 감소하였는데, 이는 상분리 온도가 증가함에 따라 상용성이 증가했음을 의미하며 상분리 온도에 크게 의존함을 알 수 있다. 그러나 고분자 용액의 농도와 χ_{23}^i 와의 관계에는 뚜렷한 경향이 나타나지 않았으나 ξ_3 값이 클 경우, 즉 EPDM이 3성분계의 주성분일 경우 χ_{23}^i 의 값이 큰 값을 나타내었으며 ξ_3 값이 0.6이하일 경우에는 전체적으로 작은 값을 나타내

었다. 이것으로부터 상호작용 파라미터 χ_{23}^1 는 두 고분자 혼합물의 조성 및 상분리 온도에는 크게 의존하지만 농도에는 큰 영향을 받지 않는 것으로 결론지었다. 이와같은 결과는 Tong 등¹⁸⁻²²의 결과와도 잘 일치한다.

결 론

EPDM/PBD/벤젠으로 되는 3성분계의 상분리 거동에 관한 실험으로부터 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. Cloud point curve를 관찰한 결과 15°C를 전후하여 고분자간의 반발상호작용으로 인한 비상용성과 고분자들과 용매간의 친화력의 차이에 따라 cloud point curve에 큰 차이가 있음을 확인하였고,

2. 온도 5°C에서 25°C 영역에서 고분자 혼합물의 조성비와 농도에 따라 비상용성이 나타났으며 각상의 고분자 혼합물의 농도로부터 각상의 조성비 상분리 온도에 크게 의존함을 알 수 있었다.

3. PBD와 EPDM의 상호작용 파라미터는 0.630에서 1.078의 범위를 나타내었으며 PBD와 EPDM은 서로 상용성이 없음이 입증되었다.

감사의 글: 본 연구는 인하대학교 연구처의 1993년도 연구비 지원에 의하여 수행되었음.

참 고 문 헌

1. V. Narasimhan, R. Y. Huang, and C. M. Burns, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **21**, 1993 (1983).
2. D. R. Lloyd, V. Narasimhan, and C. M. Burns, *J. Liq. Chrom.*, **3**, 1111 (1980).

3. J. Kumaki, *Macromolecules*, **19**, 763 (1986).
4. R. L. Scott, *J. Chem. Phys.*, **17**, 279 (1949).
5. A. R. Schultz and P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 4760 (1952).
6. Z. Tong, Y. Einaga, H. Miyashita, and H. Fujita, *Macromolecules*, **20**, 1883 (1987).
7. C. C. Hsu and J. M. Prausnitz, *Macromolecules*, **7**, 320 (1974).
8. L. Zeman and D. Patterson, *Macromolecules*, **5**, 513 (1972).
9. D. Patterson, *Macromolecules*, **2**, 672 (1969).
10. P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Chap. XIII, Cornell Univ. press, 1971.
11. Y. Einaga and Z. Tong, *Macromolecules*, **20**, 2027 (1987).
12. J. M. Buist, "Rubber Technology and Manufacture", 2nd Ed., Chap. 4, Butterworth Sci., 1981.
13. M. L. Huggins, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 2716 (1942).
14. E. O. Kraemer, *Ind. Eng. Chem.*, **30**, 1200 (1938).
15. B. H. Zimm and J. L. Lundberg, *J. Phys. Chem.*, **60**, 425 (1956).
16. N. C. Billingham, "Molar Mass Measurements in Polymer Science", John Wiley & Sons, 1977.
17. Z. Tong, Y. Einaga, H. Miyashita, and H. Fujita, *Macromolecules*, **17**, 527 (1984).
18. Z. Tong, Y. Einaga, and H. Fujita, *Polym. J.*, **19**, 965 (1987).
19. Z. Tong, Y. Einaga, T. Kitagawa, and H. Fujita, *Macromolecules*, **22**, 450 (1989).
20. K. H. Lee and D. C. Lee, *Korea Polym. J.*, **2**, 16 (1994).
21. J. S. Hong and D. C. Lee, *Polymer(Korea)*, **18**, 470 (1992).
22. Z. Tong, Y. Einaga, H. Miyashita, and H. Fujita, *Macromolecules*, **20**, 1888 (1987).