

SBS Triblock Copolymer/Polybutadiene/Methyl Isobutyl Ketone 3성분계에서의 상거동 연구

황진만* · 이기호 · 이동주†

인하대학교 고분자공학과, *금호석유화학주식회사, 금호화학연구소

(1996년 8월 21일 접수)

The Study of Phase Behavior in SBS Triblock Copolymer/Polybutadiene/Methyl Isobutyl Ketone Ternary System

Jin Man Hwang*, Ki Ho Lee, and Dong Choo Lee†

Department of Polym. Sci. and Eng., Inha Univ., Yonghyun-dong, Incheon, Korea

*Kumho Petrochemical Lab., Korea Kumho Petrochemical Co., Ltd., Yuseong, Taejeon 305-600, Korea

(Received August 21, 1996)

요약: SBS triblock 공중합체와 polybutadiene (PBD) 및 methyl isobutyl ketone (MIK)으로 이루어지는 3성분계의 상분리 거동을 관찰하였다. Turbidimetry로 cloud point curve를 얻었고, 분리된 각 회박상과 농후상에서의 성분 고분자들의 조성을 $^1\text{H-NMR}$ 로 분석하여 binodal curve를 얻었다. Cloud point 실험에서 성분 고분자 혼합물의 농도가 0~4 wt%, 그리고 PBD에 대한 SBS의 조성이 0.7에서 1 무계분율이 되는 5~9 wt% 고분자 혼합 용액에서는 turbidity가 관찰되지 않았다. 저농도의 고분자 혼합물 용액에서 PBD에 대한 SBS의 조성이 증가할수록 cloud point 온도 (T_p)는 낮아지는 경향이었고, 농도가 증가할수록 7.5~16 °C 범위로 상승하였다. 3성분계의 phase diagram에서 상분리 온도가 증가할수록 안정 영역이 확장되었고, conjugate phase를 연결한 tie line의 기울기들이 상분리 온도와는 관계없이 PBD와 MIK가 이루는 축 방향으로 급격하게 기우는 경향을 나타내어 성분 고분자들의 MIK에 대한 친화력이 서로 다른 것임을 확인하였다. 3성분계의 Flory-Huggins 상호작용 parameter (χ)를 온도, 농도, 고분자 혼합물의 조성 및 분자량의 함수로 유도한 Einaga식을 이용하여 SBS와 PBD간의 상호작용 parameter χ_{23}^f 를 산출, 그 값이 0.8~1.3의 범위에 있음을 밝혔다. 이를 근거로 SBS와 PBD는 상용성이 없는 것으로 추정하였다.

ABSTRACT: The phase separation behavior of a ternary system consisted with SBS, PBD, and MIK was studied. The cloud point (T_p) was determined by turbidimetry and binodal curves were drawn by the data obtained from the $^1\text{H-NMR}$ analysis for those components of the phases obtained from the phase separation experiments. The cloud point test yielded that there was no turbidity generated in the polymer concentration range 0 to 4 wt% of the solution of polymer mixture. No turbidity was observed in the polymer concentration range 5 to 9 wt% as well where the weight fraction of SBS to PBD varies from 0.7 to 1.0. The ternary system shows a lowering trend of T_p as the amounts of SBS added increased in the lower limit of concentration range of polymer mixture, but at higher concentration range the T_p s are found to be elevated to the temperature range of 7.5~16 °C. The phase diagram obtained by the phase separation experiment reveals that the stable region is expanded as the temperature is elevated. The steep slope of the tie line inclined to the PBD/MIK axes implies that the two polymers used have different affinities to the solvent. The polymer-polymer interaction

parameter χ'_{23} found by Einaga equation lies in the range of 0.8 to 1.3, which indicates SBS and PBD are incompatible.

Keywords: SBS, PBD, phase separation, polymer-polymer interaction parameter.

서론

SBS triblock 공중합체는 공업적으로 열가소성 고무, 접착제, 점착제 또는 상용화제 등으로 폭넓게 이용되고 있으며 수소화 반응 등에 의하여, 생산되는 SEBS (styrene/ethylene/butadiene/styrene)는 충격 증감제로서 다른 고분자와 블렌드하여 전선 피복 등에 사용되고 있다.¹ 이와 같이 SBS계 고분자는 그의 작은 유연성, 마찰 특성 등이 우수하여 단독 또는 블렌드화하여 산업용 재료로 응용될 가능성이 큰 중합체이다.

그 동안 block 공중합체들에 관한 연구는 주로 형태학적 규명,³⁻⁵ 또는 부분적으로 용액 중에서의 입체적 분자 형태 규명에⁶⁻⁸ 국한되어 왔다. 최근에 이르러 몇몇 연구자들이 diblock 공중합체 (A-B)와 homopolymer (A 혹은 B) 및 용매로 되는 3성분계, 또는 diblock 공중합체와 각 block에 대하여 선택적 용해성을 나타내는 용매로 이루어진 2성분계에서의 상분리 거동을 관찰하고 micellization 현상이 일어난다는 결과를 발표한 바 있다.⁹⁻¹¹ 그러나 아직 triblock 공중합체 (A-B-A)와 homopolymer (B) 및 용매로 되는 3성분계에 대한 상거동 또는 고분자간 상호작용 parameter (χ'_{23})를 결정한 연구는 찾아보기 어렵다.

일반적으로 종류가 서로 다른 고분자 혼합물의 비상용성과 상분리 현상에 대한 열역학적 연구는 Flory-Huggins의 이론을 근거로 많이 수행되어 몇 가지 이론 및 실험식들이 발표된 바 있고^{2,12,23} 특히 용매를 포함하는 두 종류의 고분자 혼합물이나, 용매 없이 고체 상태에서의 두 고분자 혼합물에 대한 상분리 현상은 서로 상용성이 없기 때문이며, 그 정도를 χ'_{23} 값으로 표현하고 있다.¹²⁻¹⁸ 고분자 가공, 고분자 블렌드물의 역학적 성질, paint 및 film의 제조, 그리고 고분자의 분별, 블렌드물의 형태 및 구조 규명 등 상분리 현상이 지니는 공업적 또는 학문적 의의는

큰 것으로 생각할 수 있다.

최근, Narasimhan 등은² polystyrene (PS), polybutadiene (PBD) 및 용매로 되는 3성분계에서, 용매가 toluene인 경우 χ'_{23} 값은 0.010~0.030이었고, THF일 때는 0.008~0.029이었음을 발표한 바 있다. 이들 결과에 의하면 PS와 PBD는 서로 상용성이 없는 것으로 간주할 수 있고, 따라서 본 연구에서는 PS block이 PBD block에 비하여 짧은 SBS triblock 공중합체가 methyl isobutyl ketone (MIK) 용액 중에서 혼합되었을 때 그들의 상용성 여부를 열역학적 접근 방법으로 추적하므로써 triblock 공중합체의 블렌딩 거동에 대한 열역학적 해석의 타당성 및 SBS 블렌드물의 공업적 이용 가능성의 기초 자료를 마련하려 하였다.

물은 농도 영역에서의 3성분계 용액에 대한 상분리 거동을 관찰하고, 얻어진 cloud point curve 및 binodal curve의 성분 고분자 혼합물의 조성, 농도, 그리고 상분리 온도 의존성 등을 검토하였으며 그 결과를 많은 실험으로 정확성이 인정되고 있는 Einaga 식을^{12,15} 이용하여 3성분계의 χ'_{23} 를 산출하고 토론하였다.

실험

용매 및 고분자 시료. MIK는 특급 시약을 calcium hydride로 12시간 건조하여 분별 증류 (bp. 117 °C)하였고, toluene, THF 및 methanol은 특급 시약들을 단순 증류하여 사용하였다. SBS triblock 공중합체 시료는 Shell사 제품인 Cariflex TR-1101을 재침전법으로 정제한 후, 분별하여 각 분별 구분에 대하여 특성결정을 시도하였으며, PBD는 음이온 중합으로 합성한 금호연구소 제품 ($\bar{M}_w=140000$ g/mol)을 정제, 분별하여 사용하였다.

고분자 시료의 특성결정. PBD homopolymer 및 SBS의 PBD block의 cis-trans configuration의 상

대적 비는 Bio Rad Digilab의 FT-IR로 결정하였고, SBS의 PS block 함량 결정 및 분리된 농후상과 희박상의 고분자 조성분석을 위하여는 Bruker AM-300 (250 MHz)의 ^1H -NMR을 사용하였다. 고분자 시료의 분별은 SBS, PBD 모두 30 ± 0.1 °C에서 toluene/methanol 계를 사용하여 연속식 재침전법으로 시도하였으며, 3성분계 용매 선정을 위하여 온도 16.7~50 °C 범위에서 SBS, 그리고 SBS/PBD 조성비를 변화시키며 8종의 용매류에 대한 용해도 거동을 관찰하였다. SBS 및 PBD 분별시료들에 대한 평균 분자량 및 분자량 분포도를 파악하기 위하여 GPC 분석을 시도하였고 사용한 기기는 Waters사 model 201로 R401의 RI 검출기와 M720의 UV 검출기, M730의 data module이 장착되어 있었다. 10^3 Å의 linear column 3개와 500 Å의 column 1개를 직렬로 연결시키고 용매 THF를 1.0 mL/min, 온도 30 °C에서 chromatogram을 얻었다. 고분자 시료들의 분성점도는 toluene을 용매로, 30 ± 0.01 °C에서 suspended level형의 Ubbelohde 점도계를 이용하여 상대점도를 구하고, Huggins 및 Kraemer plot의 공통 절편으로부터 얻었다. SBS/MIK 및 PBD/MIK 2성분계의 상호작용 parameter를 구하기 위하여 membrane osmometry를 시도하였다. 사용한 기기는 Wescan model 230, membrane은 Wescan membrane type 008이었고 측정온도는 30 °C, 그리고 농도 범위는 2~8 g/L이었다. MIK 용액에서의 부분 비체적은 pycnometer로 결정하였다.

Cloud Point의 측정. 고분자 용액의 cloud point는 자체 제작한 turbidimeter로¹⁴ 측정하였다. 가시광선 영역의 광원과 광의 직진성을 높이기 위하여 석영체의 collimating rod를 장착하였다. Detector는 photodiode를 사용하였고, 온도는 cathetometer를 이용하여 표준 온도계로 측정하였다. 고분자 용액을 50 °C 근처로 가온하여 투명한 균일상이 되게 한 후 0.01 °C/min의 속도로 냉각시키면서 turbidity를 측정, 3회 반복한 결과를 평균하였다.

상분리 실험 및 조성분석. Cloud point를 관찰한 후, 각 성분 고분자의 조성을 알고 있는 고분자 혼합체를 농도별로 용액을 조제, 0.01 °C/min의 속도로 원하는 상분리 온도까지 냉각시켜 ± 0.05 °C를 유지하며 상분리 시켰다. 분리된 상의 계면 높이에 변화

Table 1. Solubility Behavior of the Polymer/Polymer/Solvent Ternary System with Temperatures

	16.7 °C		30 °C		40 °C		50 °C	
	SBS	SBS/ PBD	SBS	SBS/ PBD	SBS	SBS/ PBD	SBS	SBS/ PBD
	2:8 8:2		2:8 8:2		2:8 8:2		2:8 8:2	
carbon tetrachloride	N	S	N	N	S	N	T	S
cyclohexane	N	S	N	N	S	N	S	S
n-hexane	N	N	N	N	N	N	N	N
1,4-dioxane	N	N	N	N	N	N	N	S
MIK	N	N	N	S	T	S	S	S
2-butanone	N	N	N	N	N	N	T	T
cyclohexanone	S	S	N	S	S	N	S	S
ethyl acetate	N	N	N	N	N	N	N	T

SBS/PBD weight fraction.

N: Insoluble, S: Soluble, T: Turbidity.

가 없으면 상이 평형에 도달한 것으로 간주하여 각 분리된 상에서 일정량을 정확히 취하여 용매 증발 전·후의 무게를 평량, 고분자 혼합물 농도를 결정하였으며, 증발 후의 고분자 시료에 대한 ^1H -NMR 분석으로 고분자 혼합물의 조성을 결정하였다.

결과 및 고찰

고분자 시료들의 특성결정. 3성분계의 용매 선정을 위하여 SBS 및 SBS/PBD 혼합물의 용해 거동을 8 종류의 용매를 선정, 온도를 변화시키며 관찰한 결과 Table 1에서 볼 수 있듯이 낮은 온도 영역에서는 사용한 모든 용매류에 잘 용해되지 않는 경향을 나타내었고 온도가 상승함에 따라 극성이면서 쌍극자 모멘트가 적은 용매류에 용해되는 경향을 나타내었다. 본 연구에서는 실험이 용이한 30 °C 근처에서, SBS 및 PBD 함량이 적은 SBS 혼합물일 때 용해 가능하고, SBS/PBD 혼합물에서 PBD의 함량이 증가할수록 turbidity가 발현되는 MIK를 3성분계의 용매로 선택하였다. 이것은 SBS에 대한 MIK의 친화력을 PBD보다 크게 함으로써 SBS와 PBD의 조성에 따른 상분리 현상을 실험이 용이한 온도 영역에서 쉽게 관찰할 수 있게 하기 위함 때문이었다.

Table 2와 3에는 SBS와 PBD 각각의 분별물들에 대한 GPC 분자량, 분자량 분포도 지수, 그리고 3성분계의 성분 고분자로 선정된 SBS와 PBD의 분성점

Table 2. Molecular Characteristics of Fractionated SBS

	$\overline{M}_n$ (g/mol)	$\overline{M}_w$ (g/mol)	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	$[\eta]^b$ (dL/g)
F-1	139000	190000	1.41	0.86
F2-2	71000	155000	2.17	
F2-3	130000	157000	1.20	
	125000 ^a		1.25	
F2-4	135000	160000	1.19	
F3	78000	160000	2.04	
F4	116000	140000	1.20	
F5	90000	110000	1.24	

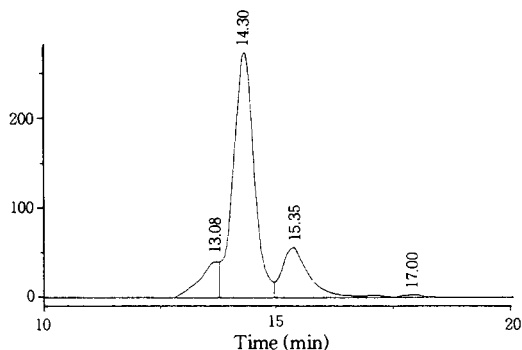
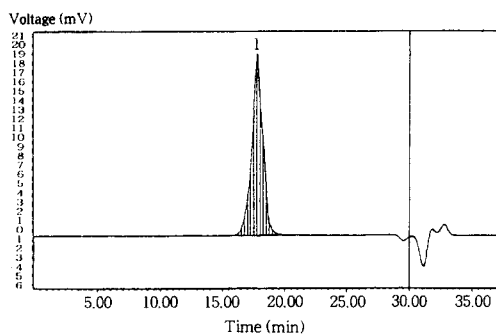
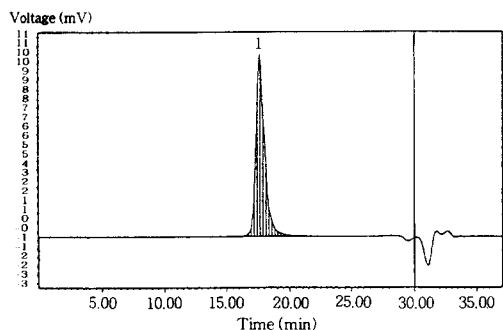
^a Data from membrane osmometry.^b $[\eta]$ is measured in toluene at 30 ± 0.01 °C.**Table 3. Molecular Characteristics of Fractionated PBD**

	$\overline{M}_n$ (g/mol)	$\overline{M}_w$ (g/mol)	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	$[\eta]^c$ (dL/g)
R-0 ^a	71000	140000	1.97	1.00
R-1	137000	159000	1.16	
	135000 ^b		1.18	
R-2	120000	140000	1.18	
R-3	110000	136000	1.25	
R-4	118000	140000	1.18	

^a Mother polymer.^b Data from membrane osmometry.^c $[\eta]$ is measured in toluene at 30 ± 0.01 °C.

도를 나타내었다. SBS 및 PBD 모두 이온중합에 의하여 합성된 중합체들이므로 분별물들의 분자량은 그들의 각 mother polymer와 큰 차이가 없었으나 SBS인 경우 분별물들의 분자량 순위에 변화가 있는 것으로 미루어 tailing effect가 있었던 것으로 사료되었다. 그러나 Fig. 1 및 Fig. 2에 나타난 SBS의 GPC chromatogram들에 의하면 분별 이전의 SBS chromatogram (Fig. 1)의 고분자량 영역과 저분자량 영역의 peak가 분별 후의 chromatogram (Fig. 2)에서는 찾아볼 수 없어 분별에 의한 단분산성 시료들이 얻어졌음을 확인하였다. Fig. 3은 PBD의 R-1 분별물에 대한 GPC chromatogram으로 단분산성 시료로 간주할 수 있었다.

3성분계의 상분리 거동을 관찰하기 위한 시료는 성분 시료들의 분자량 차이 및 분자량 분포의 영향을 배제한다는 의미에서 분자량이 서로 유사한 SBS의

**Figure 1.** GPC chromatogram of SBS mother polymer.**Figure 2.** GPC chromatogram of SBS fraction (F2-3).**Figure 3.** GPC chromatogram of PBD fraction(R1).

F2-3 ($\overline{M}_w=157000$, $\overline{M}_w/\overline{M}_n=1.20$) 분별시료와 PBD의 R-1 분별시료 ($\overline{M}_w=159000$, $\overline{M}_w/\overline{M}_n=1.16$)를 선정하였다. 이들 선택된 시료들의 본성점도 값들은 $[\eta]_{SBS}^{toluene}=0.86$ dL/g 및 $[\eta]_{PBD}^{toluene}=1.00$ dL/g (Fig. 4)이었으며 분자량이 유사하면서도 $[\eta]$ 값에 적은 차이가 있는 이유는 toluene 중에서의 block copolymer와 homopolymer의 입체적 분자형태에 차

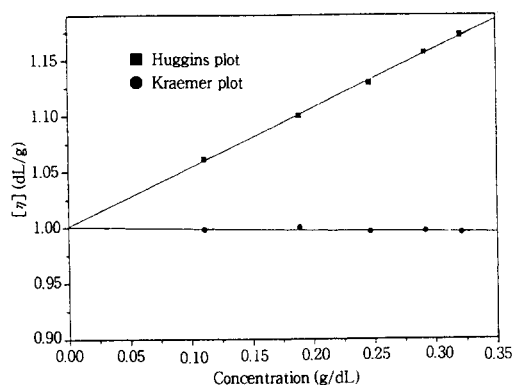


Figure 4. Intrinsic viscosity of PBD fraction(R1) in toluene at 30 °C.

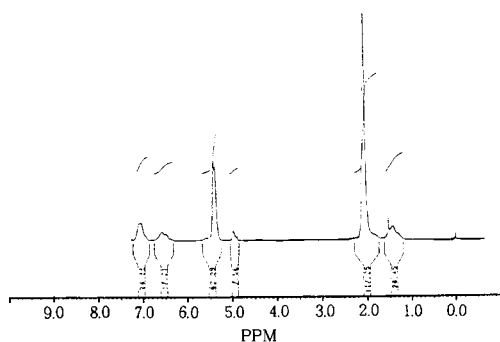


Figure 5. ^1H -NMR spectrum of SBS fraction(F2-3).

이가 있기 때문인 것으로 사료되었다.

SBS block 공중합체 중의 styrene block 함량을 결정하기 위하여 ^1H -NMR 분석을 시도하였고, 그 대표적인 예 (분별시료 F2-3)를 Fig. 5에 나타내었다. 5.5 ppm에서의 흡수는 PBD block의 allyl 수소, 6.5와 7.0 ppm에서의 흡수는 PS block의 방향족 수소로 해석되었으나 7.0 ppm에서의 흡수는 용매에 의한 영향도 포함되어 있는 것으로 추정되어 PS block 함량은 α -방향족 수소에 의한 6.5 ppm peak와 allyl 수소의 5.5 ppm peak의 적분 값들로부터 산출하여 시료 F2-3의 PS 함량이 32.7 wt%임을 밝혔고, 나머지 분별시료들에 대한 PS 함량은 Table 4에 종합하였다. 이 결과에 의하면 F2-3 분별시료는 약 2040개의 butadiene 반복단위로 된 PBD block과 그의 양쪽 말단에 각 230개 정도의 styrene 반복단위들이 연결되어 있는 것으로 추정되었으며 따라서

Table 4. Polystyrene Contents of Fractionated SBS Samples

	polystyrene content (weight %)
mother SBS	34.06
F2-2	30.79
F2-3	32.71
F2-4	33.41
F3	35.14
F4	33.58
F5	36.11

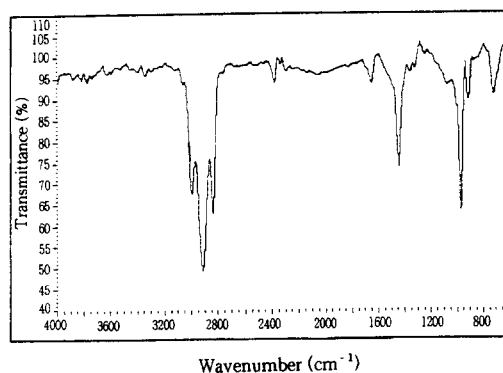


Figure 6. IR spectrum of PBD mother polymer.

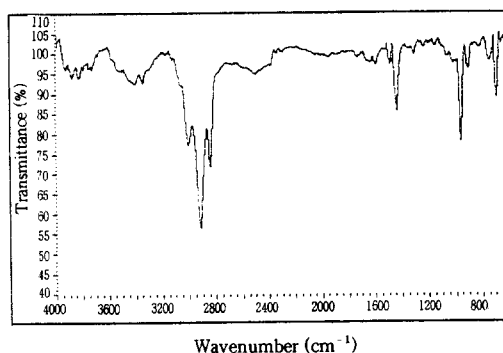


Figure 7. IR spectrum of SBS mother polymer.

PS block이 PBD에 비하여 크게 짧은 것임을 확인할 수 있었다.

Fig. 6과 7에는 본 실험에서 사용한 PBD와 SBS의 PBD block의 configuration을 확인하기 위하여 얻은 IR spectrum을 나타내었다. 두 spectrum 모두에서 960 cm^{-1} (trans-configuration) 부근에서의 흡수가 730 cm^{-1} (cis-configuration)에서의 흡수보다 강하게 나타나는 것으로 미루어 두 시료 모두에서

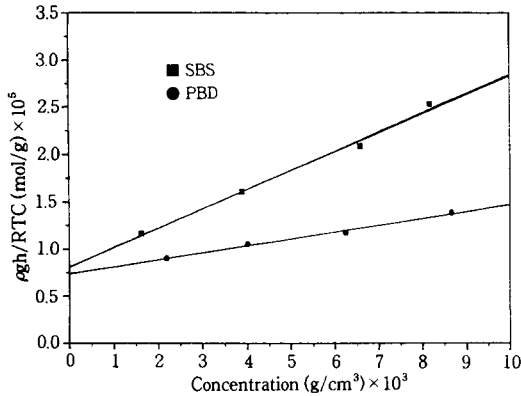


Figure 8. Osmotic pressures of PBD(R1) and SBS (F2-3) in MIK at 30 °C.

PBD는 trans-configuration의 함량이 높은 것임을 정성적으로 확인할 수 있었다.

SBS/MIK 및 PBD/MIK 각 2성분계들의 상호작용 parameter χ_{1i}^b ($i=2, 3$)를 결정하기 위하여 membrane osmometry를 시도하였으며 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 SBS, PBD 모두 훌륭한 직선의 경향을 나타내었으며, 이들 직선의 기울기 (virial 계수)로부터 χ_{1i}^b 를 각각 산출하였다. SBS/MIK계의 χ_{12}^b 는 0.282이었고, PBD/MIK계의 χ_{13}^b 는 0.426으로 MIK가 PBD보다는 SBS와 더 친화력이 크다는 것을 확인할 수 있었다.

3성분계의 상분리 거동. Fig. 9에는 조성비가 상이한 중합체 혼합물의 무게분율에 따른 cloud point (T_p)의 변화를 나타내었다. 그림에서, 중합체 혼합물의 농도영역이 묶은 범위로 제한된 것은 0.05 이하 영역에서는 중합체의 조성 및 농도에 관계없이 turbidity가 관찰되지 않았고, 0.09 이상에서는 비교적 낮은 상분리 온도의 영향으로 용액의 점성도가 증가, 정확한 turbidity 결정이 곤란한 때문이었다.

Fig. 9에서 보면 혼합체 농도에 따른 T_p 변화는 경향을 정확하게 파악하기는 어려우나 PBD에 극히 소량의 SBS가 첨가된 3성분계의 T_p 변화는 PBD의 경향과 유사하여 농도가 증가할수록 T_p 가 상승하는 거동을 나타내고 있어 SBS의 조성이 극히 적을 때는 3성분계의 상분리 거동에 SBS의 PS block이 크게 영향을 미치지 못하는 것으로 해석되었다. 그러나 SBS의 조성이 증가할수록 3성분계의 T_p 는 PBD에 비하여 전체적으로 낮게 나타나는 경향이며, 특히 낮

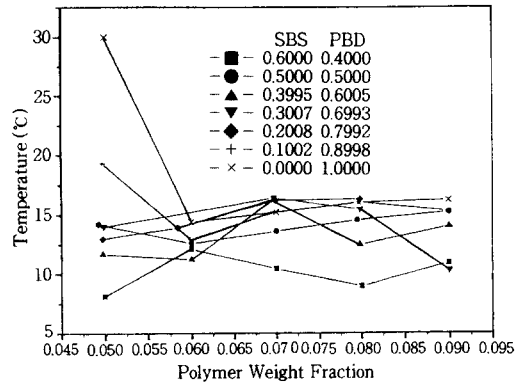


Figure 9. Cloud point curves of SBS/PBD/MIK ternary system with varying composition ratios of SBS (F2-3) and PBD (R1).

은 농도영역에서 이런 현상은 뚜렷하였다. 이것은 혼합물의 농도가 묶은 경우 MIK와 친화력이 큰 PS block과 PBD homopolymer의 접촉 기회가 증가, MIK에 대한 용해도가 감소하여 비교적 높은 T_p 를 나타내는 것으로 해석되었다. 주어진 고분자 혼합물의 조성비 범위에서 중합체 농도에 따른 T_p 의 변화 범위는 10~18 °C 영역이었으며, SBS의 조성비가 PBD에 비하여 극히 큰 경우에는 고분자의 농도 변화에 따른 turbidity를 관찰할 수 없었다. 이런 현상은 성분 고분자들과 MIK와의 친화력 차이에 기인된 것으로 해석되었다. 이상의 cloud point curve를 근거로 상분리 실험에 요구되는 상분리 온도 및 농도를 각각 7.5, 9.5, 11.7 °C로, 그리고 고분자 혼합물의 농도를 6 wt%로 설정하였다.

Fig. 10~12는 SBS와 PBD의 조성비가 1 : 9인 고분자 혼합물의 용액 (6 wt%)을 7.5, 9.5, 11.7 °C에서 상분리시킨 후 각각의 농후상과 희박상에 대하여 얻은 ¹H-NMR 결과들이다. 5.5 ppm (allyl proton)과 6.5 ppm (aromatic proton)에서의 peak들의 적분 값들로부터 각 분리상의 조성들을 결정하였고, 그 값들을 Table 5에 나타내었다. 농후상에서는 상분리 온도와는 관계없이 모두 aromatic proton이 검출되지 않았고, 이런 현상은 고분자의 조성비 또는 혼합물의 농도를 변화시켜도 동일하게 나타났다. 이것은 성분 고분자들의 MIK에 대한 용해도 차이에도 원인이 있겠으나 성분 고분자들간의 친화력이 없기 때문에도 원인이 있는 것으로 해석되었다.

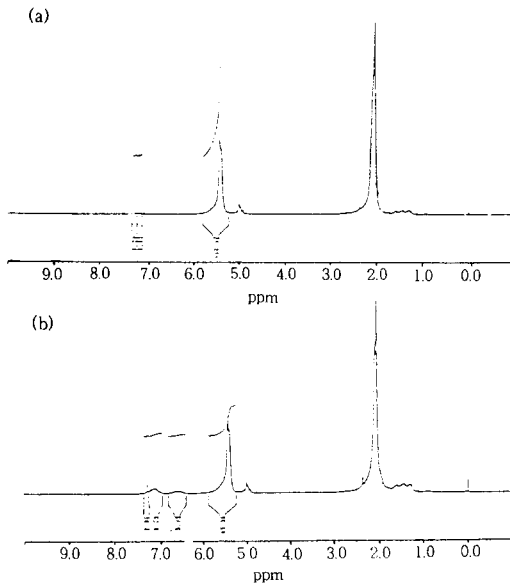


Figure 10. Example of ^1H -NMR spectrum of phase separated at 7.5 °C. (a) Concentrate phase and (b) dilute phase.

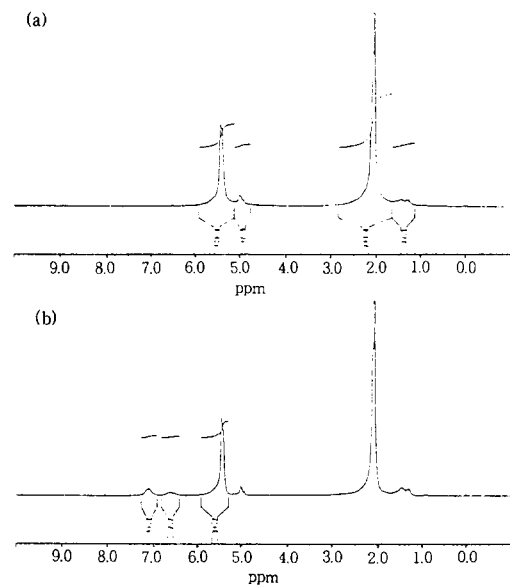


Figure 11. Example of ^1H -NMR spectrum of phase separated at 9.5 °C. (a) Concentrate phase and (b) dilute phase.

Fig. 13~15에는 각 상분리 온도에서 실험한 상분리 결과를 종합한 phase diagram들을 나타내었

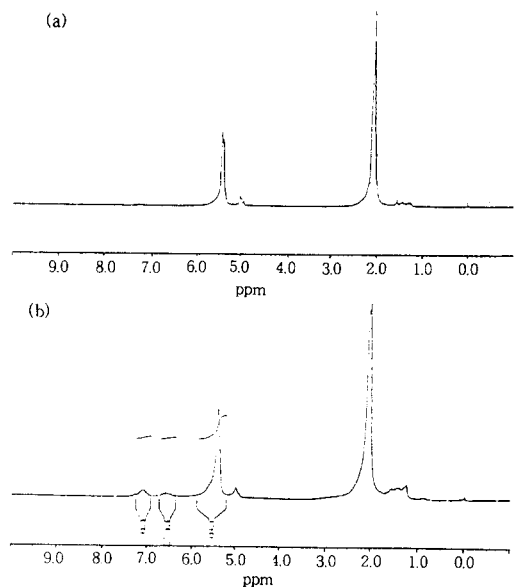


Figure 12. Example of ^1H -NMR spectrum of phase separated at 11.7 °C. (a) Concentrate phase and (b) dilute phase.

다. ϕ_2 및 ϕ_3 는 각각 SBS와 PBD의 부피분율을 나타내었다. 삼각형 정상 부위의 점들은 평형 상태에서의 희박상 조성이고, ϕ_2 변 위의 점들은 농후상에서의 조성들이다.

세 개의 phase diagram에서 공통적으로 나타나는 현상은 conjugate phase를 연결하는 tie line들의 기울기가 PBD와 MIK가 이루는 축 방향으로 급격하게 기울어져 있고 그들의 기울기가 상분리 온도에는 크게 영향받지 않는다는 사실이다. 또 이것은 MIK에 대한 SBS 및 PBD의 친화력이 다르고, SBS/MIK 2성분계의 상호작용 parameter 값이 더 적게 산출되었던 실험 결과를 확인하는 것이라 할 수 있겠다. 세 그림에서 상분리 온도가 증가할수록 안정 영역이 확장됨을 볼 수 있고 온도가 증가할수록 상용성이 향상되는 UCST형의 3성분계임을 확인하게도 하였다. 한편 전체적인 phase diagram의 모양을 검토하면 모두 PBD축 쪽으로 기울어져 있는 것을 볼 수 있는데, 이것은 SBS의 PS block 중합도와 PBD homopolymer의 중합도에 차이가 있기 때문에 얻어진 결과가 아닌가라고 해석되었다.¹⁴

Fig. 15에서 긴 점선은 SBS와 PBD의 조성이 7 : 3인 영역을 나타낸 선으로 이 선의 왼쪽 부위에서

Table 5. Phase Composition and Interaction Parameter

Temp. °C	initial solution		volume fractions in conjugate phases				interaction parameter		
	ϕ	ζ_2	ϕ'	ζ_2	ϕ''	ζ_2	χ_{12}^b	χ_{12}^b	χ_{23}^{1a}
7.5	0.0567	0.4924	0.0209	0.2297	0.2624	0	0.2822	0.4263	0.8693
	0.0563	0.4143	0.0201	0.6076	0.2068	0			0.8064
	0.0575	0.3091	0.0273	0.6513	0.3128	0			0.9597
	0.0560	0.2150	0.0376	0.5480	0.2705	0			1.0144
	0.0583	0.1096	0.0424	0.6605	0.2282	0			1.3135
9.5	0.0582	0.5157	0.0168	0.2311	0.2501	0			0.8642
	0.0570	0.3973	0.0241	0.4350	0.2281	0			0.8284
	0.0540	0.1978	0.0336	0.5628	0.1851	0.0065			0.9204
	0.0586	0.1680	0.0432	0.5877	0.2418	0.0049			1.0777
11.7	0.0536	0.4959	0.0173	0.3037	0.2175	0			0.8262
	0.0576	0.3786	0.0231	0.6593	0.2324	0			0.8352
	0.0564	0.3131	0.0264	0.5278	0.2226	0			0.8482
	0.0575	0.2032	0.0328	0.5333	0.2251	0			0.9667
	0.0567	0.1399	0.0386	0.5697	0.2045	0			1.1035

^a Dilute phase. ^b Concentrate phase. ^a Einaga's equation. ϕ Volume fraction of the polymer mixture in initial solution. ϕ' Volume fraction of the polymer mixture in dilute phase. ϕ'' Volume fraction of the polymer mixture in concentrate phase. ζ_2 Volume fraction of SBS in polymer mixture. χ_{12}^b Interaction parameter between SBS and MIK in binary system. χ_{13}^b Interaction parameter between PBD and MIK in binary system. χ_{23}^b Interaction parameter between SBS and PBD in ternary system.

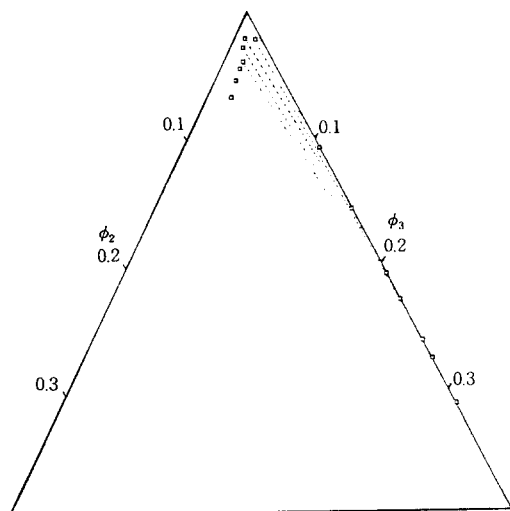


Figure 13. Phase diagram for the ternary system SBS/PBD/MIK at 7.5 °C. (□): Equilibrium phase composition,; tie line.

는 상분리 현상이 시료 혼합물의 조성, 농도 및 온도에 의존하지 않고 오른쪽은 이들의 영향을 받는 영역을 나타내는 것으로, 이러한 결과는 T_p 를 결정하는 실험 결과와 잘 일치하는 것이라 할 수 있으나, 이런

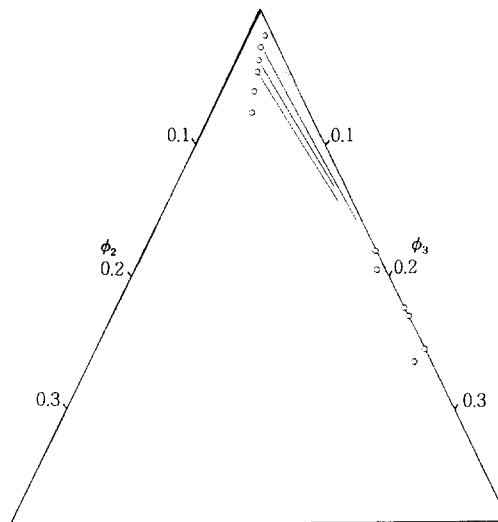


Figure 14. Phase diagram for the ternary system SBS/PBD/MIK at 9.5 °C. (○): Equilibrium phase composition, —; tie line.

거동은 일반적으로 성분 고분자들간의 분자량의 차이가 클 때 나타나는 현상으로^{11,14} 알려져 있다. 본 연구에서는 전술한 바와 같이 분자량이 거의 동일한 성분 고분자들을 사용하였는데도 이와 같은 결과가 얻

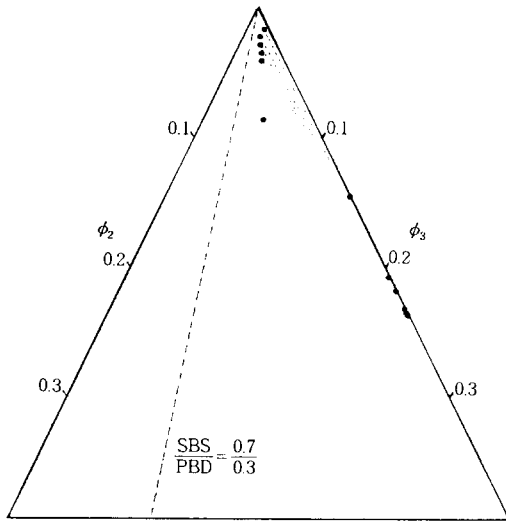


Figure 15. Phase diagram for the ternary system SBS/PBD/MIK at 11.7 °C. (●): Equilibrium phase composition,; tie line.

어진 근본 원인은 SBS의 PS block 분자량과 PBD homopolymer의 분자량이 크게 다르기 때문인 것으로 해석되었다.

고분자간 상호작용 Parameter χ'_{23} 의 결정. 상분리 실험으로 얻어진 각 상의 고분자 혼합물 농도와 이들의 조성비를 $^1\text{H-NMR}$ 로 확인한 후 다음 식을 이용하여 3성분계의 조성을 우선 결정하였다.

$$W_M = W_2 + W_3$$

$$W_2 = \frac{\zeta_2 W_M v_3}{v_2 - \zeta_2 (v_2 - v_3)}$$

$$\phi_2 = \frac{v_2 W_2}{(W - W_M)v_1 + W_2 v_2 + (W_M - W_2)v_3}$$

$$\phi_3 = \frac{v_3 W_3}{(W - W_M)v_1 + W_2 v_2 + (W_M - W_2)v_3}$$

$$\phi_1 = 1 - (\phi_2 + \phi_3)$$

$$\phi = \phi_2 + \phi_3$$

$$\zeta_2 = \frac{\phi_2}{\phi}$$

여기에 W_M 은 고분자 혼합물의 무게, W_i 는 성분 i 의 무게, ζ_i 는 고분자 혼합물에서 성분 i 의 부피분율, ϕ_i 는 용액에서 성분 i 의 부피분율 및 v_i 는 성분 i 의 비체적이다. 열역학적으로 평형을 이루고 있는 상들 간에는 다음의 식이 성립한다.

$$\Delta\mu(T, \phi', f(P_n)') = \Delta\mu(T, \phi'', f(P_n)'')$$

$$(i = 1, 2, 3)$$

여기서 P_n' 및 P_n'' 는 각각 농후상과 희박상에서의 고분자 혼합물의 수평균 연쇄 길이이다. 그러므로 위에서 산출한 조성분석의 결과들을 이용하면 3성분계 전체의 χ 값을 온도, 농도, 고분자 혼합물의 조성 및 분자량의 함수로 얻게 되고 다음의 Einaga 식을^{12,15} 이용하면 χ'_{23} 를 계산할 수 있게 된다.

$$\begin{aligned} \chi &= (1 - \zeta_3)^2 \chi'_{12}(\phi_2) + \zeta_3^2 \phi'_{13}(\phi_3) \\ &+ 2(1 - \zeta_3)\zeta_3 \chi'_{23}(\phi_2, \phi_3) \end{aligned}$$

여기서 $\chi'_{1i}(\phi_i)$ ($i=2, 3$)는 2성분계 용액에서의 용매 (1)와 성분 고분자 i 와의 상호작용 parameter 이고 $\chi'_{23}(\phi_2, \phi_3)$ 는 3성분계 용액에서의 고분자간의 상호작용 parameter이다. 이런 방법으로 계산된 χ'_{23} 의 값을 상분리 온도 및 conjugate phase의 조성별로 Table 5에 종합하였으며 그 값들이 0.81~1.31의 범위에 걸쳐 있고 상분리 온도가 낮을수록 그 값에 큰 차이는 없으나 다소 적어지는 경향을 나타내고 있다. Fig. 16에는 PBD 농도에 따른 χ'_{23} 의 변화를 나타내었다. PBD의 농도가 증가할수록 χ'_{23} 의 값들이 현격하게 증가하는 경향을 보이고 있다. 이러한 경향은 모든 상분리 온도에서 유사하게 나타났으나 온도가 낮은 경우 χ'_{23} 의 절대값이 크게 증가하는 결과를 나타내었다. 본 연구에서 성분 고분자들의 평균 분자량 또는 그들의 분자량 분포가 유사하였음을 고려할 때 이들 3성분계가 나타내는 상분리 거동은 상분리 온도와 PBD의 농도에 크게 의존하고 있음을 알 수 있다. PBD의 농도가 증가할수록 용매의 영향으로 PBD homopolymer는 응축된 분자형태 (contracted conformation)를 취하여 PBD domain을 형성하고

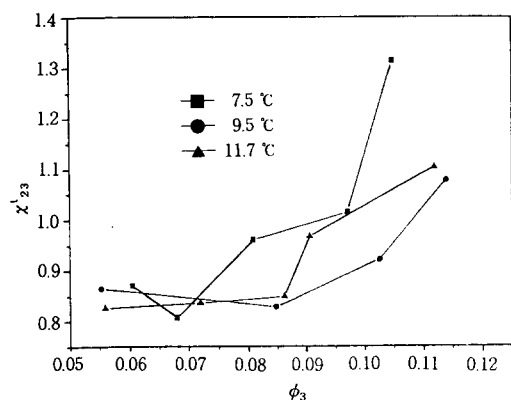


Figure 16. Variation of interaction parameter χ'_{23} with volume fraction of PBD.

이 PBD domain과 SBS의 PBD block과의 접촉을 양 말단의 PS block들이 방해하기 때문인 것으로 해석되었다.

비록 Einaga방법이 block 공중합체가 관여하는 3성분계를 대상으로 성립된 식은 아니지만 본 연구의 결과가 SBS와 PBD의 친화력을 정성적으로 평가하는 데는 충분한 자료가 될 것으로 믿는다.

결론

SBS/PBD/MIK로 되는 3성분계의 상분리 거동을 turbidimetry 및 $^1\text{H-NMR}$ 분석수단으로 추적하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) SBS와 PBD의 상호작용 parameter χ'_{23} 는 0.81~1.31이었음을 확인하였고 상분리 온도가 낮을수록, 그리고 PBD의 농도가 증가할수록 χ'_{23} 값은 증가하는 경향을 나타내었으며,

2) 본 3성분계의 상분리 거동은 상분리 온도와 성분 고분자 혼합물 중의 PBD 조성 증가에 크게 의존되어 있음을 확인하였다.

3) SBS와 PBD가 상용성이 없는 것으로 나타난 이유는 성분 고분자들의 MIK에 대한 친화력 차이와

이로 인한 SBS block과 PBD homopolymer간의 접촉이 PS block에 의하여 방해받기 때문인 것으로 해석하였다.

참고문헌

1. R. W. Dyson, "Engineering Polymers", Blackie and Son Ltd., 1990.
2. V. Narasimhan, R. Huang, and C. Burns, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **21**, 1993 (1983).
3. D. Kinning, K. Winey, and E. Thomas, *Macromolecules*, **21**, 3502 (1988).
4. R. Stadler and W. Grondki, *Colloid & Polym. Sci.*, **261**, 215 (1983).
5. P. Cheng, C. Berney, and R. Cohen, *Macromolecules*, **21**, 3442 (1988).
6. M. Shima, E. Ogawa, S. Ban, and M. Sato, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **15**, 1999 (1977).
7. T. Tanaka, T. Kotaka, K. Ban, and M. Hattori, *Macromolecules*, **10**, 960 (1977).
8. Z. Küçükyavuz, *Makromol. Chem.*, **191**, 2305 (1990).
9. J. R. Quintana, M. Villacampa, and I. A. Katime, *Macromolecules*, **26**, 606 (1993).
10. L. Leibler, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **2**, 393 (1981).
11. J. Quintana, M. Villacampa, M. Munoz, A. Andrio, and I. A. Katime, *Macromolecules*, **25**, 3125 (1992).
12. Z. Tong, Y. Einaga, H. Miyashita, and H. Fujita, *Macromolecules*, **20**, 1883 (1987).
13. K. Šolc and Y. Tang, *Macromolecules*, **21**, 829 (1988).
14. K. H. Lee and D. C. Lee, *Korea Polym. J.*, **2**, 16 (1994).
15. Y. Einaga, Z. Tong, and H. Fujita, *Macromolecules*, **20**, 2027 (1987).
16. J. Kumaki, *Macromolecules*, **19**, 763 (1986).
17. C. C. Hsu and J. M. Prausnitz, *Macromolecules*, **7**, 320 (1974).
18. L. Zeman and D. Patterson, *Macromolecules*, **5**, 513 (1972).