

SPEEK-PEI-PC 삼성분계 고분자 블렌드의 물성

권 현 성·전 용 성·정 현 철·김 상 범*·김 우 년†

고려대학교 공과대학 화학공학과, *한국가스공사 연구개발원

(1997년 5월 10일 접수)

Properties of SPEEK-PEI-PC Ternary Polymer Blends

H. S. Kwon, Y. S. Chun, H. C. Jung, S. B. Kim*, and W. N. Kim†

Department of Chemical Engineering, Korea University, Anam-Dong, Seoul 136-701, Korea

*R&D Center, Korea Gas Corporation, Ansan-City 425-150, Korea

(Received May 10, 1997)

요약: Poly(ether ether ketone) (PEEK)을 95% 진한 황산으로 술폰화하여 sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK)을 제조하였으며, 이를 이용하여 폴리에테르 이미드 (PEI)와 블렌드, 그리고 폴리카보네이트 (PC)와 블렌드를 solution casting 방법으로 제조하였다. SPEEK-PEI 블렌드 그리고 SPEEK-PC 블렌드의 열적 성질을 시차 주사 열분석기 (DSC)를 이용하여 T_g 를 측정된 결과 SPEEK-PEI 블렌드는 하나의 유리전이온도 (T_g)가 관찰되어 상용성이 있는 것으로 나타났고 SPEEK-PC 블렌드는 상분리를 나타내는 두개의 T_g 가 관찰되었다. 열분석 결과를 이용하여 SPEEK-PEI 블렌드와 SPEEK-PC 블렌드 각각의 고분자-고분자 상호작용계수 (χ_{12})를 계산하였고, 앞선 연구에서 계산된 PEI-PC 블렌드의 χ_{12} 를 이용하여 삼성분계 블렌드의 상거동을 모사하였다. 이성분계 블렌드인 SPEEK-PEI, SPEEK-PC, 그리고 PEI-PC 블렌드로부터 구한 χ_{12} 값을 이용하여 삼성분계 블렌드의 상거동을 모사한 결과 SPEEK-PEI 블렌드쪽으로 단일상이 나타나는 것으로 계산되었고, 나머지 대부분의 조성에서는 상분리가 일어나는 것으로 계산되었다. DSC를 이용하여 관찰된 SPEEK-PEI-PC 삼성분계 블렌드의 T_g 결과는 χ_{12} 값을 이용하여 모사한 삼성분계 블렌드의 상거동 결과와 일치함을 보였다.

ABSTRACT: Sulfonated PEEK (SPEEK) was obtained by sulfonation of PEEK using 95% sulfuric acid. The blends of SPEEK with poly(ether imide) (PEI) and with polycarbonate (PC) were prepared by solution casting. Glass transition temperatures (T_g s) were measured by differential scanning calorimeter for the SPEEK-PEI blends and SPEEK-PC blends. Single T_g was observed in SPEEK-PEI blends which indicates the miscibility between the SPEEK and PEI phases. Double T_g s were observed in the blends of SPEEK-PC which indicate phase separation between the SPEEK and PC phases. Polymer-polymer interaction parameters (χ_{12}) for the SPEEK-PEI blends and SPEEK-PC blends were calculated using the thermal analysis results. Phase behavior of the SPEEK-PEI-PC ternary blends was studied using the χ_{12} values which were obtained from the binary blends of SPEEK-PEI, SPEEK-PC, and PEI-PC. From this result, single phase was calculated in the region of SPEEK-PEI blends and phase separation was calculated in the most of the other region. T_g results obtained from the DSC measurements of SPEEK-PEI-PC ternary blends were found to be consistent with the phase behavior of the SPEEK-PEI-PC ternary blends.

Keywords: polycarbonate, poly(ether ether ketone), poly(ether imide), sulfonation, ternary blend.

서 론

일반적으로 고분자와 고분자의 블렌드는 고분자의 높은 분자량으로 인하여 혼합 엔트로피가 매우 작기 때문에 혼합 Gibbs 자유에너지는 양의 값을 가지게 되고 이에 따라 상용성이 없는 경우가 대부분이다.^{1,2} 상용성이 있는 것으로 알려진 고분자들 중에는 특수한 상호작용에 의해서 혼합 엔탈피가 음의 값을 가지거나 영이 되는 경우가 대부분이다.^{1,2}

최근에는 고분자 블렌드에서 두 고분자간의 상용성을 높이는 연구들이 진행되고 있는데, 상용화제의 첨가,^{1,3,4} 화학구조의 변경,⁵⁻¹⁴ 조업방법 또는 조업조건의 변경¹⁵ 등의 방법이 가장 많이 시도되고 있다. 상용화제는 두 고분자 사이의 계면에서 두 고분자를 연결시켜 주는 역할을 함으로서 두 고분자의 상용성 뿐만 아니라 기계적 강도까지 향상시켜 주는 것으로 보고되고 있다.^{1,3,4} 고분자의 화학구조를 변경시키므로써 상용성을 높이는 방법의 예로는 술폰화(sulfonation),^{5,9-14} 염화(chlorination),⁸ 니트릴화(nitrilonation) 등을 들 수 있다. Karcha와 Porter는⁵ PEEK를 술폰화하여 poly(ether imide) (PEI)와 poly(amide imide) (PAI)와의 삼성분계 블렌드에 관하여 연구하였다. 그들은 삼성분계 블렌드에서 SPEEK는 PEI와 PAI의 블렌드에서 상용화제 역할을 할 수 있다고 보고하였다.

술폰화는 강력하고 유용한 고분자의 화학구조 변경 방법이다.¹⁴ 술폰화된 고분자는 free acid ($-\text{SO}_3\text{H}$) 형태, 염 ($-\text{SO}_3^--\text{Na}^+$), 또는 에스터 ($-\text{SO}_3\text{R}$) 그리고 여러 다른 형태의 유도체를 가지게 될 수 있다. 폴리스티렌, poly(styrene-co-divinylbenzene), 폴리술폰 등의 많은 고분자들이 술폰화에 이용되었으며, 이들은 수용성 고분자, 이온교환 수지, 역삼투압 그리고 의료용 고분자 등에 널리 이용되고 있다.⁹

삼성분계 고분자 블렌드는 이성분계 고분자 블렌드에 비해 많은 연구가 이루어져 있지 않다. Kwei와 연구자들은¹⁶ poly(vinylidene fluoride)와 poly(methyl methacrylate) (PMMA) 그리고 poly(ethyl methacrylate) (PEMA)의 삼성분계 블렌드를 녹는점 감소와 T_g 를 측정하여 연구하였다. Pomposo와 연구자들은¹⁷ PEMA-PMMA-poly(*p*-vinylphenol)의 삼성분계 블렌드를 FTIR을 이용하여 연구하였다. 그리고 Su와 연구자들은¹⁸ Flory-

Huggins lattice 이론에 기초한 고분자-고분자 상호작용계수(χ_{12})를 이용해 이론적으로 spinodal curve를 모사했다.

본 연구에서는 SPEEK-PEI 블렌드, SPEEK-PC 블렌드 그리고 SPEEK-PEI-PC 삼성분계 블렌드에 대하여 시차 주사 열분석기(DSC)를 이용하여 T_g 와 T_g 에서의 열용량 증가분(ΔC_p)을 관찰하고 이를 이용하여 이성분계 고분자 블렌드의 χ_{12} 를 계산하였으며, 삼성분계 고분자 블렌드의 상거동에 관하여 보고하고자 한다.

실 험

고분자. 본 연구에서 사용된 고분자는 PEEK와 PEI 그리고 PC로서 상업용 제품을 이용하였으며, 그 물성을 Table 1에 나타내었다. PEEK는 과립형태의 결정성 고분자로서 미국 ICI사의 제품이고 PEI는 미국 General Electric사의 Ultem 1000, 그리고 PC는 삼양사의 Trirex 3025A를 사용하였다.

SPEEK의 제조. 고분자 시료 PEEK를 120 °C에서 1일 이상 진공 건조시킨 후 5% (w/v)의 농도로 황산에 녹였다. 술폰화가 진행되는 동안 shaker (130 rpm)로 계속 stirring을 시켜 술폰화가 최대한 균일한 상태에서 이루어지도록 유지시켰다. 일정시간 후 PEEK가 녹아있는 황산용액을 6배 가량의 deionized water에 dropwise 형태로 첨가시켜 SPEEK를 얻었다. 남은 과량의 황산은 충분히 씻어 내었다. 이 여분의 황산을 제거하는 과정에서 pH 미터기를 이용하여 제거 정도를 확인하였다. 최종적으로 얻은 SPEEK는 진공 건조시켜 blend에 사용할 시료를 얻었다.

블렌드의 제조. 고분자 블렌드를 제조하기 위해 solution casting 방법을 이용하였다. 사용된 모든

Table 1. Characteristics of Polymer Samples Used

sample	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_n$	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$\Delta C_p(\text{J/g}^{\circ}\text{C})$	$T_m(^{\circ}\text{C})$	$\rho(\text{g/cm}^3)$
PEEK ^a	39400	14000	146.0	0.308	340	1.26
PEI ^b	30000	12000	218.9	0.241	-	1.27
PC ^c	24100	10000	150.9	0.226	-	1.20

^a Supplied by ICI.

^b Supplied by General Electric.

^c Supplied by Samyang-Kasei.

고분자 시료는 24시간 동안 120 °C 진공오븐에서 건조한 후 사용하였다. *N,N*-Dimethylacetamide (DMAc)를 solvent로 하여 solution casting 하였으며 남은 solvent를 완전히 제거하기 위하여 160 °C에서 3일간 건조시켰다.

시차 주사 열분석기(DSC). 본 실험에서 모든 시료의 열적 성질 및 상용성을 조사하기 위하여 열분석 데이터 처리장치를 갖춘 Perkin-Elmer사의 시차 주사 열분석기, 모델 DSC-7을 이용하였다. 온도 검정은 인듐 ($T_m=156.6$ °C, $\Delta H_f=28.5$ J/g)을 사용하였다. 열분석을 위하여 약 5-15 mg의 블렌드 시료가 사용되었으며 모든 시료는 질소 분위기 하에서 20 °C/min의 승온 속도로 50 °C에서 260 °C까지 승온하여 블렌드 시료의 T_g 를 측정하였다.

결과 및 고찰

PEEK의 술폰화(Sulfonation). Poly(ether ether ketone) (PEEK)의 술폰화를 위하여 본 연구에서는 95% 진한 황산을 이용하여 술폰화하여 SPEEK를 얻었으며 SPEEK의 구조식을 Fig. 1에 나타내었다.¹⁹ 술폰화 시간에 따른 PEEK의 유리전이온도 변화에 관하여 연구하였으며 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2에서 보면, 순수한 PEEK의 유리전이온도가 약 140 °C인 것과 비교하여 SPEEK의 유리전이온도는 50~60 °C 정도 상승한 것으로 나타났다. 이와 같은 결과는 술폰화에 따른 $-SO_3$ group의 영향으로, $-SO_3$ group에 의한 polar/ionic interaction의 형성과 SO_3 group의 bulky함에 의해 chain의 회전운동이 방해받기 때문으로 알려져 있다.^{10,14} 또한 Fig. 2에서 보면 술폰화 시간이 50시간 이상되는 시료의 유리전이온도는 약 198~202 °C 정도로 변화가 적은 것을 볼 수 있다.¹⁴

술폰화 정도(sulfonation level)는 원소분석법으로 측정하였으며 Fig. 3에 술폰화 시간에 따른 술폰화 정도를 나타내었다. 술폰화 시간에 따라 술폰화 정도가 증가하고 있음을 알 수 있으며, 여기서 술폰화 정도는 PEEK의 반복 단위당 sulfur의 몰수로 계산한 것이다. 그러므로 술폰화 정도가 1.0이면 PEEK의 하나의 반복 단위에 $-SO_3$ 하나가 결합된 것이고 0.5

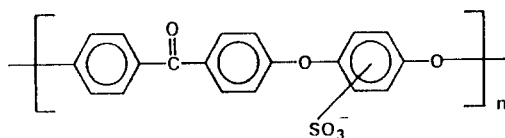


Figure 1. Chemical structure of sulfonated poly(ether ether ketone).

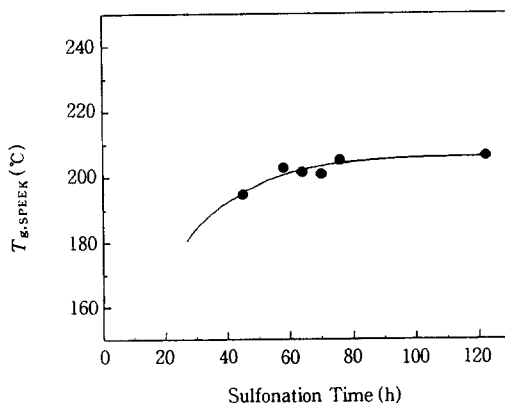


Figure 2. Effect of sulfonation time on the T_g of SPEEK.

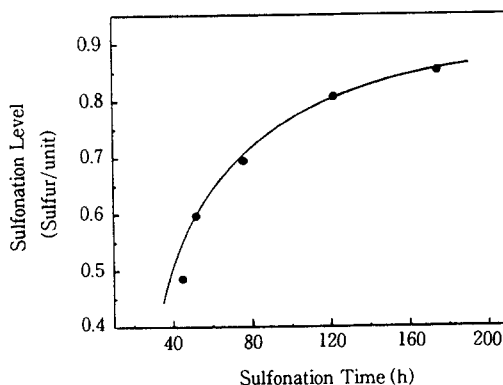


Figure 3. Effect of sulfonation time on the sulfonation level of SPEEK.

라면 반복 단위 2개 중 하나는 sulfonation이 된 것으로 알 수 있다.

순수한 PEEK는 결정성 고분자로서 녹는점(T_m)이 나타나지만 본 연구에서 제조한 술폰화 시간이 45~122시간의 모든 SPEEK 시료에서는 녹는점이 관찰되지 않았다. 이로써 PEEK의 술폰화가 PEEK의 결정화를 현저히 감소시키는 것을 알 수 있다.¹⁴

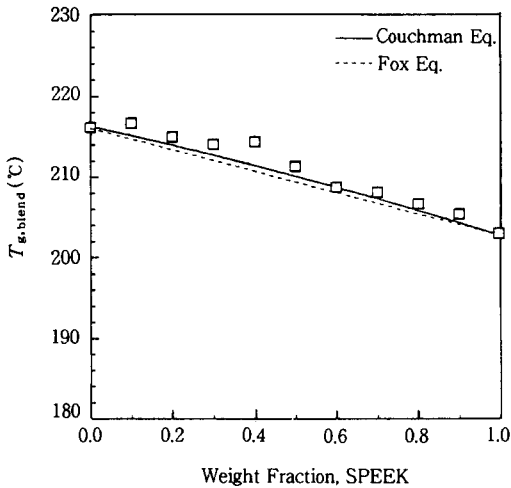


Figure 4. Effect of blend composition on the T_g of the SPEEK-PEI blends.

본 연구에서는 SPEEK-PEI-PC 삼성분계 블렌드 제조를 위해 SPEEK에 대하여 술폰화 시간에 따른 solvent에 대한 용해도를 조사하였으며 그 결과 순수한 PEEK과 술폰화 시간이 52시간 보다 작은 시료는 *N,N*-dimethylacetamide (DMAc)에 녹지 않았으며, 65시간 이후의 시료들은 DMAc에 모두 완전하게 녹았다. 본 연구에서는 이 실험을 바탕으로 술폰화 시간을 65시간으로 한 시료를 대상으로 블렌드 실험을 하였다.

SPEEK-PEI 블렌드의 유리전이온도. SPEEK-PEI 블렌드의 조성에 따른 유리전이온도 (T_g)의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 모든 조성에서 SPEEK-PEI 블렌드의 유리전이온도는 하나의 T_g 로 나타났으므로 두 고분자간의 상용성이 있음을 알 수 있다. Karcha와 연구자들도 SPEEK-PEI 블렌드에서 하나의 T_g 가 나타난다고 보고한 바가 있다.⁵ PEEK-PEI 블렌드의 경우 PEEK가 결정형 고분자이므로 이 결정의 영향으로 PEI와 부분적으로 상용성이 있고, 무정형 상태에서 전조성 범위에서 PEI와 상용성이 있음이 보고되었다.²¹ PEEK를 술폰화하면 무정형 상태의 SPEEK를 얻을 수 있으며 또한 술폰기에 의한 PEI와의 특별한 상호작용으로 상용성이 있는 고분자 블렌드를 제조할 수 있다. PEEK-PEI 블렌드와 비교해 볼때 무정형 상태에서 전 조성범위에서 상용성을 가지는 PEEK-PEI 블렌드의 유리전이온도는²¹ 이론

식인 Fox식¹⁹ 매우 잘 따르는데 반해, SPEEK-PEI 블렌드는 이론식인 Fox식이나 Couchman식으로²⁰ 구한 T_g 보다 높게 나타나는데 이는 두 고분자간에 특별한 상호작용이 있는 것으로 설명할 수 있다. Sulfonation level이 높은 SPEEK를 SPEEK-PEI 블렌드에 사용한다면 이 블렌드의 경우의 상용성은 sulfone group에 의한 것이므로 상용성의 증가를 예측할 수 있다. Sulfonation level의 증가로 인해 블렌드의 T_g 가 Fox식이나 Couchman식 같은 이론식에 의한 블렌드의 T_g 보다도 높게 나타날 것을 예측할 수 있다. Karcha와 연구자들은 FTIR과 UV를 이용해 SPEEK-PEI 블렌드에서 두 고분자 사이에 특별한 상호작용이 있음을 보고하였고,⁵ SPEEK-PEI 블렌드에서 상용성을 가지게 되는 이유를 PEI의 *N*-phenylene ring과 SPEEK의 sulfonated ring 사이에 electron donor-accepter (EDA) complex를 형성하기 때문이라고 보고하였다.⁵

SPEEK-PC 블렌드의 유리전이온도. SPEEK-PC 블렌드의 조성에 따른 유리전이온도 (T_g)의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 SPEEK의 무게 분율이 8/2와 9/1에서 SPEEK의 T_g 가 약 2~4 °C 감소함을 나타내었으며, 나머지 블렌드 조성에서는 순수한 SPEEK의 T_g 와 같게 나타났다. 또한 PC를 많이 포함하고 있는 상에서의 T_g 를 살펴보면, SPEEK 무게 분율이 1/9에서 블렌드내의 PC의 T_g 가 약간 증가한 것을 볼 수 있고 나머지 조성에서는 순수한 PC의 T_g 와 거의 같음을 볼 수 있다.

SPEEK-PC, PEI-PC 블렌드의 고분자-고분자 상호작용계수 (χ_{12}). 본 연구에서는 고분자-고분자 상호작용계수에 관한 다음의 식 (1)을 이용해 고분자-고분자 상호작용계수 (χ_{12})를 계산하였다.²²

$$\chi_{12} = \frac{(\phi_1'^2 - \phi_1''^2)[m_2 \ln(\phi_1''/\phi_1') + (m_1 - m_2)(\phi_1' - \phi_1'')] + (\phi_2'^2 - \phi_2''^2)[m_1 \ln(\phi_2''/\phi_2') + (m_2 - m_1)(\phi_2' - \phi_2'')]}{2m_1m_2(\phi_1'^2 - \phi_1''^2)(\phi_2'^2 - \phi_2''^2)} \quad (1)$$

여기서 ϕ_i 는 성분 *i*의 부피분율로 $\phi_i = m_i n_i / (m_i n_i + m_j n_j)$ (*i, j*=1, 2 *i*≠*j*)이다. χ_{12} 는 Flory-Huggins 상호작용계수이고 아래 첨자 1과 2는 고분자 1과 2를 나타낸다. m_i 는 중합도 (degree of polymerization)로서 고분자의 단위 분자 (submolecule)

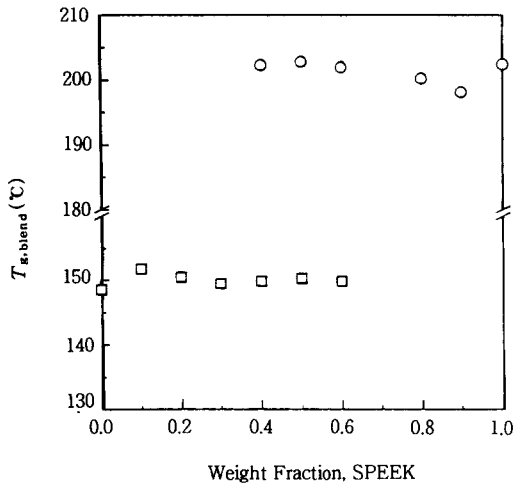


Figure 5. Effect of blend composition on the T_g of the SPEEK and PC of SPEEK-PC blends: (○) T_g of SPEEK, (□) T_g of PC.

의 가상적인 물부피 V_0 에 대한 고분자의 물부피 V_1 , V_2 와 관련된다 ($m_1 = V_1/V_0$, $m_2 = V_2/V_0$). 식 (1)을 이용하여 SPEEK-PC 블렌드와 PEI-PC 블렌드의 고분자-고분자 상호작용계수를 구하였으며 그 값은 SPEEK-PC 블렌드의 경우 0.2041~0.2721이며, PEI-PC 블렌드의 경우 0.2125~0.2455의 값으로 나타났으며 이를 Table 2에 나타내었다.

SPEEK-PEI 블렌드의 고분자-고분자 상호작용계수 (χ_{12}). Lu와 Weiss는^{23,24} 엔탈피 상관식을 이용하여 상용성이 있는 블렌드의 유리전이온도, 블렌드 조성, 그리고 고분자-고분자 상호작용계수와와의 관계식을 다음과 같이 유도하였다.

$$T_{gm} = \frac{w_1 T_{g1} + k w_2 T_{g2}}{w_1 + k w_2} + \frac{A w_1 w_2}{(w_1 + k w_2)(w_2 + b w_2)(w_1 + c w_2)^2} \quad (2)$$

$$A = \frac{\chi_{12} R (T_{g1} - T_{g2}) c}{M_1 \Delta C_{pl}} \quad (3)$$

$$k = \frac{\Delta C_{p2} + w_1 \delta C_p^1}{\Delta C_{pl} - w_2 \delta C_p^2} \quad (4)$$

Table 2. Polymer-Polymer Interaction Parameter (χ_{12}) of SPEEK-PEI, SPEEK-PC, and PEI-PC Blends

blend ^a	χ_{12}		
	SPEEK-PEI ^b	SPEEK-PC ^c	PEI-PC ^d
0.2	-0.5430	0.2554	0.2370
0.3	-0.4867	0.2721	0.2455
0.4	-0.8252	0.2240	0.2410
0.5	-0.3031	-	0.2241
0.6	-0.0107	0.2082	0.2276
0.7	-0.2001	-	0.2347
0.8	-0.2443	0.2041	0.2125
0.9	-0.5018	-	-

^a Blend composition given as overall weight fraction SPEEK in SPEEK-PEI blend, SPEEK in SPEEK-PC blend, and PEI in PEI-PC blend.

^b Data obtained by Eq. (2).

^c Data obtained by Eq. (1).

^d Data obtained from Ref.²⁹

여기서 $c = \rho_1/\rho_2$, $b = M_2/M_1$ 이고 ρ_i 는 고분자 i 의 밀도를 나타내고 M_i 는 고분자 i 의 chain segment의 molar mass를 나타낸다. 또한 δC_p 는 혼합에 의한 specific heat의 변화이며 w 와 g 는 각각 liquid와 glass 상태를 의미한다. 식 (2)~(4)를 이용하여 SPEEK-PEI 블렌드의 고분자-고분자 상호작용계수 (χ_{12})를 결정하였고 Table 2에 나타내었다. 그 값은 -0.0107~-0.8252으로 계산되었으며 χ_{12} 의 값은 음의 값으로 작으면 상용성이 높은 것이다. Fig. 4에서 보면 SPEEK/PEI (4/6) 블렌드의 T_g 는 Couchman 식이나¹⁹ Fox식에서의²⁰ 블렌드의 T_g 보다 약 4 °C 정도 높게 나타나고, SPEEK/PEI (6/4) 블렌드의 T_g 는 Couchman식이나 Fox식의 T_g 와 유사하게 나타남을 알 수 있다. 이 결과로부터 SPEEK/PEI (4/6) 블렌드는 SPEEK와 PEI 사이의 favorable interaction으로 인하여 T_g 값이 높게 관찰되었으며 그 결과로 χ_{12} 값이 SPEEK/PEI (6/4) 블렌드의 χ_{12} 값보다 낮게 나타남을 Table 2에서 볼 수 있다.

SPEEK-PEI-PC 블렌드의 유리전이온도. SPEEK-PEI-PC 삼성분계 고분자 블렌드의 조성에 따른 T_g 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 각각의 시료를 약 10~15 mg 취하여 DSC를 이용하여 승온 속도 20 °C/min으로 50~260 °C 까지 승온하였으며 냉각시는 DSC를 이용하여 program가능한 cooling 속도인 320 °C/min로 50 °C 까지 냉각하고 다시 승온하는 과

정을 거쳐 third run까지 하여 T_g 를 관찰하였다. Fig. 7에서, 2개의 T_g 가 관찰된 조성은 (○)로 나타내었고, 1개의 T_g 가 관찰된 조성은 (○)로 나타내었다. 두개의 T_g 가 나타난다는 것은 두개의 상으로 분리되었다는 것을 의미이고, 한 개의 T_g 로 나타난다는 것은 블렌드가 하나의 상을 이룬다는 것을 의미한다.

SPEEK-PEI-PC 블렌드 상거동 모사. 삼성분계 블렌드의 상거동에 대한 연구는 한 성분이 solvent인 systems에 대해서 Scott와 Tompa가²⁵ lattice theory를 이용하여 보고한 바가 있다. Scott와 Tompa의 연구는 symmetric system ($\chi_{12}=\chi_{13}$)의 경우였다. Patterson과 그 연구자들²⁷ 그리고 Hsu와 연구자들은²⁸ solvent를 포함하지만 symmetric system이 아닌 삼성분계에 대해 연구하였다. Su와 그 연구자들은¹⁸ 삼성분계에서 세 성분 모두가 고분자인 경우에 대한 연구를 하였다. 삼성분계에서는 combinational entropy term이 이성분계의 경우보다 Gibbs 자유에너지에 미치는 영향이 적다. 결론적으로 삼성분계에서는 상호작용계수들의 크기와 동일성에 매우 크게 의존한다.¹⁸

세 성분의 고분자를 모두 단분산 고분자로 가정한다면 Flory-Huggins 이론은 다음 식과 같이 쓰여질 수 있다.

$$\begin{aligned} \tilde{G} = & \frac{\Delta G_m}{kT} \frac{V_u}{V} \\ = & \left(\frac{\phi_1}{m_1} \right) \ln \phi_1 + \left(\frac{\phi_2}{m_2} \right) \ln \phi_2 + \left(\frac{\phi_3}{m_3} \right) \ln \phi_3 \\ & + \chi_{12} \phi_1 \phi_2 + \chi_{23} \phi_2 \phi_3 + \chi_{31} \phi_3 \phi_1 \end{aligned} \quad (5)$$

여기서 V_u 는 lattice site의 volume이고 V 는 mixture의 volume이다. m_i 는 각 성분의 chain length이고 ϕ_i 는 고분자 i 의 volume fraction이다. χ_{ij} 는 고분자 i 와 j segment 사이의 Flory-Huggins interaction parameter이다.

상분리의 기준인 spinodal 조건은 다음과 같다.¹⁸

$$J_{sp} = G_{22}G_{33} - (G_{23})^2 = 0$$

$$\text{여기서 } G_{ij} = \left(\frac{\partial^2 \tilde{G}}{\partial \phi_i \partial \phi_j} \right)_{T,P} \quad (6)$$

윗 식의 spinodal 조건을 식 (5)에 적용해보면 다음과 같이 얻어진다.

$$\begin{aligned} m_1 \phi_1 + m_2 \phi_2 + m_3 \phi_3 - 2[m_1 m_2 (\chi_{12} + \chi_{21}) \phi_1 \phi_2 \\ + m_2 m_3 (\chi_{23} + \chi_{32}) \phi_2 \phi_3 + m_3 m_1 (\chi_{31} + \chi_{13}) \phi_3 \phi_1] \\ + 4 m_1 m_2 m_3 (\chi_{12} \chi_{23} + \chi_{23} \chi_{31} + \chi_{31} \chi_{12}) \phi_1 \phi_2 \phi_3 = 0 \end{aligned} \quad (7)$$

$$\text{여기서 } \chi_i = \frac{(\chi_{ii} + \chi_{ik} - \chi_{jk})}{2}$$

위 식 (7)을 이용하여 삼성분계에서의 spinodal을 나타낼 수 있으며 spinodal을 이용하여 삼성분계에서의 상거동을 계산할 수 있다. 삼성분계 고분자 블렌드에서 모든 조성에서 상용성을 갖는 조건은 세가지 모든 짝의 고분자-고분자 상호작용계수가 영보다 작아야 한다. 즉, $\chi_{ij} < 0$ 이어야 한다.

Table 2에 나타난 고분자-고분자 상호작용계수는 PEI의 반복단위를 lattice site volume으로 선택하여 계산한 값이다. Table 2에 나타난 PEI-PC 블렌드의 고분자-고분자 상호작용계수는 앞선 연구의 자료를²⁹ 인용했다. 여기서 구한 SPEEK, PEI, PC의 m 값은 각각 $m_1=22.24$, $m_2=20.27$, $m_3=17.87$ 으로 계산하였다.

Table 2에 나타난 각각의 χ_{12} 의 평균을 바탕으로 식 (7)을 이용하여 spinodal curve를 Fig. 7에 무게분율로 나타내었다. Table 2의 각각의 고분자-고분자 상호작용계수를 이용하여 SPEEK-PEI-PC의 $\tilde{G}$ 의 3차원 표면을 Fig. 6에 나타내었다. 식 (5)에서 $\tilde{G} = (\Delta G/kT)(V_u/V)$ 이다. 여기서 k 는 볼츠만 상수이고 V_u 는 lattice site의 volume 이므로 상수로 가정하고, V 는 mixture의 volume이므로 일정한 값을 가지고 있으므로 온도를 상수로 가정한다면 $\tilde{G}$ 는 ΔG 의 상수배이므로 $\tilde{G}$ 로써 ΔG 의 3차원 표면을 예측할 수 있다. Fig. 6에서 보면 SPEEK-PEI쪽의 영역과 PC 꼭지점 쪽의 영역이 주위보다 낮음을 볼 수 있는데, 이 영역은 Fig. 7에서 음영 처리된 영역으로 spinodal curve가 아래쪽으로 되면서 하나의 상이 나타나는 것으로 계산된 영역이며, 나머지 영역은 PC의 무게 분율이 약 0.09 이상일 경우와 0.9 이

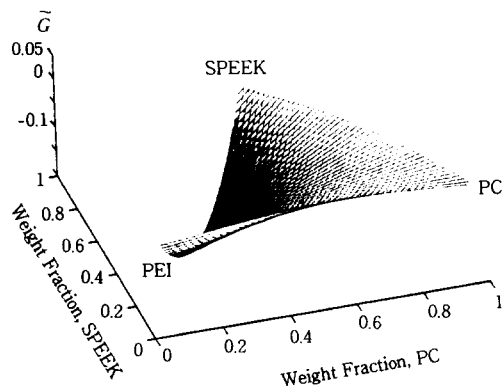


Figure 6. 3-dimensional surface of the $\bar{G}=(\Delta G/kT)$ (V_u/V) of SPEEK-PEI-PC ternary blend.

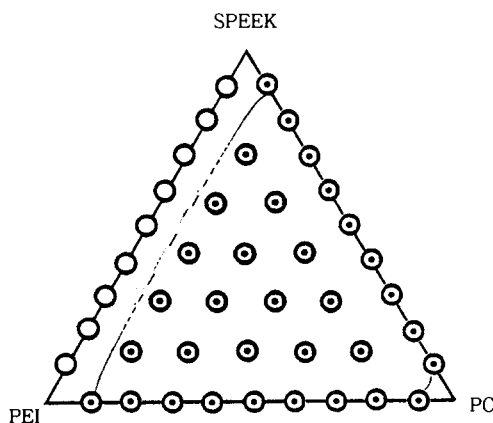


Figure 7. Spinodal curve (—) and T_g results of SPEEK-PEI-PC ternary blends: (○) single T_g , (⊙) double T_g .

하일 경우로 두상으로 분리되는 것으로 나타났다. Fig. 7에 SPEEK-PEI-PC 블렌드의 열분석 결과를 함께 나타내었다. (⊙) 부분은 2개의 T_g 가 관찰된 조성이고 (○) 부분은 1개의 T_g 가 관찰된 조성이다.

결 론

95% 황산을 이용하여 PEEK를 술폰화하여 SPEEK를 제조하였다. 술폰화 시간이 52~122시간 사이에서는 술폰화 시간에 따라 T_g 의 변화가 적은 것으로 나타났으며 이때의 T_g 는 약 200~203 °C로 나타났다. 술폰화 정도는 술폰화 시간에 따라 증가하

였으며 술폰화 시간이 175시간의 경우 약 0.85까지 증가하였다.

블렌딩에 사용한 SPEEK 시료의 술폰화 시간은 65시간이고 이때의 술폰화 정도는 약 0.7로 나타났다. 술폰화 정도가 약 0.7인 SPEEK를 이용하여 SPEEK-PEI, SPEEK-PC 그리고 SPEEK-PEI-PC 블렌드를 제조하였으며, DSC를 이용하여 열분석한 결과 SPEEK-PEI 블렌드는 하나의 T_g 가 관찰되었으며 이로써 SPEEK-PEI 블렌드가 상용성이 있음을 알 수 있었다. 또한 SPEEK-PC 블렌드는 두개의 T_g 가 관찰되어 SPEEK-PC 블렌드가 상용성이 없음을 보여주고 있다. SPEEK-PEI 블렌드 그리고 SPEEK-PC 블렌드의 T_g 결과를 이용하여 고분자-고분자 상호작용계수인 χ_{12} 를 구하였고 그 결과 SPEEK-PEI 블렌드의 χ_{12} 는 -0.3894로 계산되었고, SPEEK-PC 블렌드의 χ_{12} 는 0.2328로 계산되었다.

이성분계 블렌드로서 SPEEK-PEI 블렌드 그리고 SPEEK-PC 블렌드의 χ_{12} 와 앞선 연구에서 계산된 PEI-PC 블렌드의 χ_{12} 를 이용하여 SPEEK-PEI-PC 삼성분계 블렌드의 spinodal curve를 구하였다. 그 결과 SPEEK-PEI쪽의 영역에서 단일상이 나타나는 것으로 계산되었고 PC가 무계분율로 약 0.09 이상 포함될 경우 두개의 상으로 분리되는 것으로 계산되었다. DSC를 이용하여 관찰된 SPEEK-PEI-PC 삼성분계 블렌드의 T_g 결과는 χ_{12} 값을 이용하여 모사한 삼성분계 블렌드의 상거동 결과와 일치함을 보였다.

감사의 글: 본 연구는 1996년도 한국 과학 재단의 지원에 의해 이루어졌음 (과제번호: 961-1102-009-2).

참 고 문 헌

1. D. R. Paul and S. Newman, Eds., "Polymer Blends", vol. 1, p. 4, Academic Press, New York, 1978.
2. O. Olabisi, L. M. Robeson, and M. T. Shaw, "Polymer-Polymer Miscibility", p. 349, Academic Press, 1979.
3. G. T. Caneba and S. Kandivaju, *Advanced in Polymer Technology*, **10**, 237 (1990).
4. J. W. Teh and A. Rudin, *Polym. Eng. Sci.*, **31**, 133 (1991).
5. R. J. Karcha and R. S. Porter, *J. Polym. Sci.: Polym.*

- Phys. Ed.*, **31**, 821 (1993).
6. J. M. G. Cowie and A. A. N. Reilly, *Polymer*, **33**, 4814 (1992).
 7. D. -T. Hseih and D. G. Peiffer, *Polymer*, **33**, 1210 (1992).
 8. E. J. Vorenkamp and G. Challa, *Polymer*, **29**, 86 (1988).
 9. N. Shivuya and R. S. Poter, *Macromolecules*, **27**, 6267 (1994).
 10. B. Christian, D. J. Williams, F. E. Karasz, and W. J. Macknight, *Polymer*, **28**, 1009 (1987).
 11. J. S. LEE and C. S. Marvel, *J. Polym. Sci.*, **22**, 295 (1984).
 12. T. Ogawa and C. S. Marvel, *J. Polym. Sci.*, **23**, 1231 (1985).
 13. I. M. Litter and C. S. Marvel, *J. Polym. Sci.*, **23**, 2205 (1985).
 14. X. Jin, T. M. Bishop, and S. T. Ellis, *British Polymer J.*, **17**, 4 (1985).
 15. J. D. Katsaros, M. F. Malone, and H. H. Winter, *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 1434 (1989).
 16. T. K. Kwei, H. L. Frisch, W. Radigan, and S. Vogel, *Macromolecules*, **10**, 157 (1977).
 17. J. A. Pomposo, M. Cortazr, and E. Calahorra, *Macromolecules*, **27**, 252 (1994).
 18. A. C. Su and J. R. Fried, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 1657 (1987).
 19. T. G. Fox, *Bull. Am. Phys. Soc.*, **1**, 123 (1956).
 20. P. R. Couchman, *Macromolecules*, **11**, 1156 (1978).
 21. H. S. Lee and W. N. Kim, *Polymer*, **38**, 2657 (1997).
 22. W. N. Kim and C. M. Burns, *Macromolecules*, **20**, 1876 (1987).
 23. X. Lu and R. A. Weiss, *Macromolecule*, **25**, 3242 (1992).
 24. X. Lu and R. A. Weiss, *Macromolecules*, **24**, 4381 (1991).
 25. R. L. Scott, *J. Chem. Phys.*, **17**, 279 (1949).
 26. H. Tompa, *Trans. Faraday Soc.*, **45**, 1142 (1949).
 27. D. Patterson, *Polym. Eng. Sci.*, **22**, 64 (1982).
 28. C. C. Hsu and J. M. Prausnitz, *Macromolecules*, **7**, 320 (1974).
 29. Y. S. Chun, H. S. Lee, W. N. Kim, and T. S. Oh, *Polymer(Korea)*, **19**, 913 (1995).