

폴리프로필렌/폴리스티렌 블렌드의 상전이 거동

이성구 · 이재홍 · 최길영[†] · 이종문*

한국화학연구소 화학소재연구단 1팀, *전북대학교 고분자공학과
(1997년 10월 15일 접수)

Phase Inversion Behavior of Polypropylene/Polystyrene Blends

Sung-Goo Lee, Jae Heung Lee, Kil-Yeong Choi[†], and John Moon Rhee*

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, Taejeon 305-600, Korea

*Department of Polymer Science and Technology, Chonbuk National University, Chonju 560-756, Korea

[†]e-mail : kychoi@pado.kRICT.re.kr

(Received October 15, 1997)

요약: 폴리프로필렌 (PP)과 폴리스티렌 (PS) 블렌드의 상전이가 일어나는 조성을 조사하고, 여러 가지 이론식으로부터 계산된 결과와 비교하였다. PP와 PS의 조성비는 95/5에서 5/95 wt% 사이로 조절하였으며, Haake사의 internal mixer로 용융 혼합하여 PP/PS 블렌드를 제조하고 모폴로지를 시차주사현미경으로 관찰하였다. PP, PS 및 블렌드에 대한 평형상태의 용융 토크는 internal mixer로 측정하였으며 조성에 대하여 평균값보다 작은 값을 나타내었다. PP/PS 블렌드의 모폴로지 및 점탄성 거동을 관찰한 결과 PS의 조성이 70 wt%에서 상전이가 관찰되었다. 이와 같이 PS의 조성이 큰 영역에서 상전이가 일어나는 것은 PS의 용융 점도가 PP보다 크기 때문이다. PP와 PS의 용융 점도는 rheometrics dynamic spectrometer (RDS)와 모세관 점도계를 사용하여 측정하였으며, 토크는 internal mixer를 사용하여 각각 측정하였다. 상전이가 일어나는 조성을 측정된 용융 점도와 용융 토크 값으로부터 상전이에 대하여 보고된 이론식을 사용하여 계산한 결과는 PS의 조성이 53.5~77.0 wt%에서 상전이가 일어나는 것으로 예측되며 이는 모폴로지 실험 결과와 잘 일치하였다. PP/PS 블렌드의 상전이 현상을 예측할 수 있는 여러 가지 이론식을 비교한 결과 Miles가 제시한 식이 가장 적합하였다.

ABSTRACT: The composition at which the phase inversion occurs in the PP/PS blends was investigated, and compared with the results calculated from several semi-empirical equations. The composition of the blends was varied in the range of 95/5 through 5/95 wt% using a Haake internal mixer. The morphology of the PP/PS blends was examined by scanning electron microscopy. The PP/PS blends revealed that the phase inversion took place at the PS composition of 70 wt%, which might be a result from higher melt viscosity of PS than that of PP. The viscosities and torques of PP and PS were measured by RDS and a capillary rheometer, and a Haake internal mixer, respectively. The composition of the phase inversion was calculated from the semi-empirical equations, of which the result is 53.5~77.0 wt% of PS. Among the several equations, the Miles' model is considered to best predict a phase inversion point for the PP/PS blends.

Keywords: PP/PS blends, phase inversion, co-continuous morphology.

서 론

고분자 블렌드는 열역학적으로 혼화성 (miscible) 과 비혼화성 (immiscible)으로 크게 두 가지로 나뉘어 지고 있다. 그러나, 재료라는 측면으로부터 볼 때, 혼화성이 좋은 블렌드보다는 오히려 비혼화성 고분자 블렌드에 대한 관심이 높아지고 있는 실정이다. 실제로 혼화성이 좋은 고분자 블렌드의 기계적 물성은 대부분이 두 고분자의 조성에 비례하기 때문에 성분 고분자보다 우수한 물성을 기대하는 것이 매우 어렵다. 한편, 비혼화성 고분자 블렌드에서는 모폴로지가 물성에 매우 큰 영향을 미치므로, 계면을 강화시켜 모폴로지를 조절하면 두 가지 고분자에서는 전혀 얻을 수 없는 새로운 물성의 발현이 가능하다. 이와 같이 재료로서의 우수한 물성을 얻기 위하여 비혼화성 고분자 블렌드를 상용화시키는 연구가 활발히 진행되고 있으며, 그 방법으로는 다음과 같은 것이 있다.¹ 그라프트 또는 블록 공중합체와 같은 상용화제를 사용하는 방법, 고분자 블렌드 제조 시에 두 고분자 사이의 반응을 일으키는 방법, 상호침투 망상 고분자 (interpenetrating polymer networks)를 제조하는 방법, 두 고분자를 가교시키는 방법 등 매우 다양한 방법이 사용되고 있다. 위의 여러 가지 상용화 방법들 중에서 상용화제를 사용하여 모폴로지를 조절하는 것이 가장 널리 사용되고 있다. 고분자 블렌드의 물성은 모폴로지 변화에 큰 영향을 받으며 모폴로지는 두 가지 고분자의 조성, 혼합 조건, 점탄성, 계면 장력 및 화학적, 물리적 성질 등 여러 가지 인자에 의하여 결정된다.² 일반적으로 한 성분이 아주 적게 사용된 경우에는 연속상-분산상 형태의 모폴로지를 나타내는데, 이때 분산상의 형태는 구상, 타원형, 섬유상 또는 라멜라 상태가 관찰되고 있다.

한편, 연속상-분산상 형태의 모폴로지를 나타내는 고분자 블렌드는 한 성분의 조성이 증가함에 따라 연속상을 이루는 고분자의 성분이 바뀌는데 이와 같은 현상을 상전이라고 한다.³ 상전이가 일어나는 조성에서는 일반적으로 두 고분자가 co-continuous 모폴로지를 나타내며 이와 같은 모폴로지는 두 조성 고분자의 특성을 효과적으로 이용할 수 있게 해주며 상호침투 망상 고분자에서 주로 관찰된다.

고분자 블렌드의 특성은 모폴로지에 따라 크게 달라진다. 즉, 연속상-분산상의 모폴로지를 가질 경우, 블렌드의 특성은 연속상의 특성에 크게 의존하며 분산상은 보완하는 역할을 하게 된다. 따라서, 임의의 두 고분자를 혼합하여 우수한 물성을 얻기 위하여는 고분자 블렌드의 모폴로지를 예측하여 이를 조절하는 기술이 매우 중요하다. 즉, 사용하는 두 고분자의 혼합 조건에서의 토크 및 점도를 미리 측정하여 상전이가 일어나는 조성을 예측함으로써 원하는 모폴로지를 갖는 고분자 블렌드를 제조할 수 있다. 최근에 상기와 같은 목적으로 상전이에 관한 연구가 Avgeropoulos,⁴ Miles,⁵ Metelkin,⁶ Utracki⁷ 등에 의하여 활발히 진행되고 있다.

Mekhilef 등은 PS/PE, PMMA/PE, PS/PMMA와 polycarbonate/PS 등 네가지 블렌드에 관하여 상전이가 시작되는 조성을 상기의 연구자들이 제시한 실험식들을 이용하여 계산하고, 실험을 통하여 이를 검증하였다.⁸ PS/PE 블렌드의 상전이 거동에 열처리 시간과 상용화제가 미치는 영향은 다른 연구자들에 의해 수행되었다.⁹⁻¹¹ Sperling 등은 castor oil polyester-urethane/PS 상호침투 망상 고분자와 기계적인 혼합 방법으로 제조한 PS/polybutadiene 블렌드에 대하여 상전이가 일어나는 조성을 구하고, 이 결과를 이용하여 점도와 체적 분율을 이용한 실험식을 제시하였다.¹² Favis 등은 HDPE/PS 블렌드에 SEBS를 상용화제로 사용하여 상전이 현상에 상용화제가 미치는 영향에 관한 연구를 수행하였다.¹³ Sundararaj는 가공 조건이 반응형과 비반응형 고분자 블렌드의 상전이 거동에 미치는 영향을 관찰하였다.¹⁴

폴리프로필렌 (PP)은 준결정성 고분자로서 가볍고, 흡습성이 적으며 내약품성과 성형 가공성이 우수하여 다양한 분야의 용도에 널리 적용되고 있다. 반면에 폴리스티렌 (PS)은 비결정성 고분자로서 투명성과 강성이 우수하다.

PP의 강도 향상과 PS의 내약품성 개량을 목적으로 PP/PS 블렌드에 대한 연구가 활발하며 PP/PS 블렌드는 대표적인 비혼화성 블렌드로 알려져 있다. 연구 분야로는 상용화제에 의한 모폴로지의 제어가^{15,16} 대부분이며, 두 고분자의 조성에 따른 상전이에 관한 연구는 많지 않다.

본 연구에서는 PP/PS 블렌드의 조성에 따른 상전

이 거동을 조사하기 위하여 전 조성에 걸쳐 용융 상태로 블렌드를 제조하여 모폴로지를 측정하였다. 혼합 조건에서의 토크 및 점도를 각각 측정하여 상전이 현상에 대하여 보고된 여러 가지 이론식을 이용하여 상전이가 일어나는 조성을 계산하여 SEM 실험 결과와 비교, 검토하였다.

실 험

시료 및 블렌드 제조. 본 연구에 사용한 시료의 종류 및 특성을 Table 1에 나타내었다. 시료이외에 모폴로지를 명확히 관찰하기 위하여 PS 에칭제로서 methylethyl ketone (MEK)을 별도의 정제없이 사용하였다. 조성에 따른 상전이 거동을 관찰하기 위하여, PP와 PS의 조성을 95/5부터 5/95 wt% 사이로 조절한 시료를 온도 210 °C, 회전수 60 rpm으로 조절된 Haake사의 internal mixer를 사용하여 5분간 용융 블렌딩하였다. 혼합 과정 중에 용융 상태의 블렌드의 토크를 동일한 조건으로 측정하기 위하여 실험에 사용된 시료의 양은 Haake사의 사용 지침서에 따라 internal mixer의 전체 체적 69 cm³의 70%에 해당하는 양을 사용하였다. 제조된 블렌드는 상온으로 냉각시킨 후 210 °C로 온도가 조절된 열 프레스를 사용하여 두께 2 mm의 sheet를 제조하여 각종 물성을 측정하는 시료로 사용하였다. PP/PS 블렌드 시료의 코드는 다음과 같다.

$$P95/S5=PP95 \text{ wt \%}/PS5 \text{ wt \%}$$

모폴로지 관찰. 조성에 따른 상전이 거동을 관찰하기 위하여 조성이 다른 블렌드 시료를 JEOL사의 JSM-840A 시차주사현미경 (SEM)을 이용하여 관찰하였다. 시료는 액체 질소 상태 하에서 절단한 후, 그 단면을 250 Å 두께로 금을 코팅하여 파단면의 모폴로지를 얻었다. 또한, 분산상의 상태를 보다 명확히 구분하기 위하여 MEK를 사용하여 PS를 상온에서 1시간 동안 추출하였다. 추출된 시료는 완전한 건조를 위하여 감압 건조 오븐에서 60 °C로 24시간 동안 건조한 후 금을 코팅하여 모폴로지를 얻었다.

유변학적 특성. PP와 PS 및 블렌드의 토크는 internal mixer로 측정하였으며, 측정 방법은 다음과

Table 1. Physical Properties of the Pure Polymers

polymer	$\bar{M}_n$ (g/mole)	$\bar{M}_w$ (g/mole)	MWD ^a	T_g^b (°C)	density ^c (g/cm ³)
PP	55400 ^d	288610 ^d	5.20	6	0.749
PS	127800 ^e	220200 ^e	1.72	108	0.956

^a Determined by $\bar{M}_w/\bar{M}_n$, ^b Temperature at $\tan \delta$ maximum in dynamic mechanical spectroscopy (RDS) experiment, ^c Calculated from Reference 17 at 210 °C, ^d Measured by gel permeation chromatography with PP calibration, ^e Measured by gel permeation chromatography with PS calibration.

같다. 온도가 조절된 internal mixer의 rotor blade를 서서히 회전시키면서 시료를 넣은 후, 혼합 시간에 따른 토크와 온도의 변화를 측정하였다. 혼합 초기의 토크는 시료가 완전히 용융될 때까지 급격히 상승하며, 3분 정도가 경과하면 시료가 완전히 용융되어 평형에 도달하는데, 이 때의 토크를 측정하였다.

PP와 PS 및 블렌드의 동적점탄성은 Rheometrics사의 rheometrics dynamic spectrometer (RDS-II)를 사용하여 복합 점도 (complex viscosity, η^*), 저장 탄성률 (G'), 손실 탄성률 (G'') 및 손실 탄젠트 ($\tan \delta$)를 측정하였다. 복합 점도는 평형판 점도계를 사용하여 측정하였다. 측정 조건은 질소기류 하에서, 변형율 10%, 온도 210 °C에서 주파수를 0.1~1000 rad/sec 범위에서 변화시키면서 측정하였다. 고체 시료의 온도에 따른 G' , G'' 및 $\tan \delta$ 는 40(L)×12(W)×2(T) mm인 시편을 사용하여 질소기류 하에서 주파수 1 Hz, 변형율 10%, 온도를 -150~200 °C 범위에서 변화시키면서 측정하였다. $\tan \delta$ 와 온도를 플롯하여 $\tan \delta$ 가 최대값을 나타내는 온도를 유리 전이온도 (T_g)로 정하였다.

블렌드의 용융 점도 (η)는 Toyoseiki사의 capillary rheometer (Capirograph 1B)를 사용하여 온도 210 °C에서 전단 속도 (shear rate)를 6.08~6080 sec⁻¹ 범위에서 변화시키면서 측정하였다. 이때, 사용한 capillary의 L/D 는 10이었다.

결과 및 고찰

PP/PS 블렌드의 토크. Utracki는 고분자 블렌드의 흐름 거동을 분류하기 위하여 log-additivity 법칙을 다음과 같은 식으로 제시하였다.¹⁸

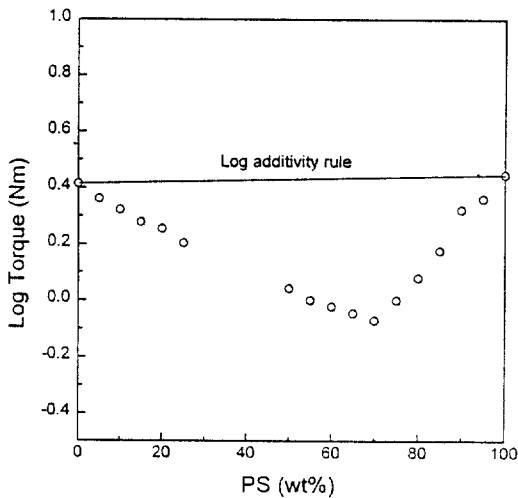


Figure 1. Comparison of experimental equilibrium torques with the calculated values by Eq. 1 for the PP/PS blends.

$$\log F = \sum W_i \log F_i \quad (1)$$

식 (1)에서 F 와 F_i 는 블렌드와 각 조성의 전단 점도와 같은 용융 상태에서의 유변학적 함수이고, W_i 는 블렌드를 이루고 있는 성분의 조성을 나타내며 보통 무게 분율 및 체적 분율을 사용한다. 식 (1)은 고분자 블렌드를 positive deviation blend (PDB)와 negative deviation blend (NDB)로 구분하는 것이 가능하다. PP/PS 블렌드의 혼합 시의 토크를 측정 한 값과 식 (1)로부터 계산한 값을 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 PP/PS 블렌드는 모든 조성에서 전형적인 비상용계 블렌드에서 나타나는 NDB 거동을 나타내었다. 이와 같은 결과는 PP/PS 블렌드는 상용성이 작고 매우 좁은 계면을 갖는다는 것을 의미하며, Han 등의 연구 결과와 잘 일치하고 있다.¹⁹ Internal mixer내에서의 PP와 PS의 토크는 각각 2.7과 2.8 Nm로 유사한 값을 나타내었다. 한편, PP/PS 블렌드의 토크는 PS의 조성이 70 wt%까지 증가함에 따라 감소하였으며, 75 wt% 이상에서는 다시 증가하였다. 최대의 NDB 값은 PS가 70 wt%인 블렌드에서 얻어졌으며, 이 조성에서 계면의 미끄러짐 현상이 가장 심하다는 것을 보여준다.

PP/PS 블렌드의 모폴로지. 일반적으로 두 고분자

를 혼합하면 두 고분자 사이의 계면장력과 점도 차이로 인하여, 조성이 많은 쪽이 연속상을 형성하고, 적은 쪽이 입자 상태의 분산상이 된다. 용융 블렌드의 경우에는 전단 응력이 작용한 방향으로 변형이 일어나서 분산상의 모양이 입자 상태에서 타원형으로 변형을 하며, 더욱 가늘고 긴 섬유상을 형성하기도 한다. 이와 같이 여러 가지 인자에 의하여 결정되는 PP/PS 블렌드의 모폴로지를 살펴보기 위하여 열프레스로부터 얻은 시트상의 시료를 액체 질소에서 파단을 내어 파단면의 모폴로지를 SEM으로 관찰하였다. PP/PS 블렌드는 조성에 따라 PP가 연속상이고 PS가 분산상인 모폴로지, co-continuity를 나타내는 모폴로지와 PS가 연속상이고 PP가 분산상인 모폴로지가 나타났다. Figs. 2~4에 PS의 조성에 따른 PP/PS 블렌드의 모폴로지를 나타내었다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 PS의 조성이 5~50 wt%인 블렌드는 PP가 연속상이고 PS가 분산상을 이루는 전형적인 연속상-분산상 모폴로지를 나타내었다. 분산상의 형태는 PS의 조성이 증가함에 따라 구상에서 원기둥 형태 (P50/S50)를 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 분산상을 이루고 있는 PS의 평균 입자 크기는 PS의 함량이 증가함에 따라 1.4 μm 에서 6.7 μm 까지 증가하였다.

Fig. 3에는 PS의 조성이 55~75 wt%인 블렌드의 모폴로지를 나타내었다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 이 범위의 조성에서는 원기둥 모양에서 라멜라로 변하는 co-continuous 모폴로지를 나타내는 경향이 커지고 있음을 알 수 있다. 즉, PS의 조성이 55 wt%에서부터 상전이가 시작됨을 알 수 있었고, 연속상의 크기는 PS의 조성이 70 wt%에서 가장 크게 나타났으며, 이 조성을 경계로 점차 작아졌다. 즉, PS의 조성이 70 wt%에서 상전이가 최대로 일어난다는 것을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 블렌드 제조 시에 측정 한 토크값이 PS의 조성이 70 wt%에서 가장 작게 나타나는 것과 잘 일치하는 결과이다. 또한, 연속상-분산상의 모폴로지와는 다른 subinclusion 형태의 모폴로지가 나타났는데, 이런 현상을 Nishimura 등은 블렌드 제조 시에 배합 비의 불균일화로 인해 국부적으로 강한 전단 응력을 받은 부분의 온도가 상승하여 일부 계면에서 확산이 일어나는 것과 상전이에 의하여 microdomain 구조가 형성되어 이중 구조가 나타나는 것에 기인한다고 설명하였다.²⁰

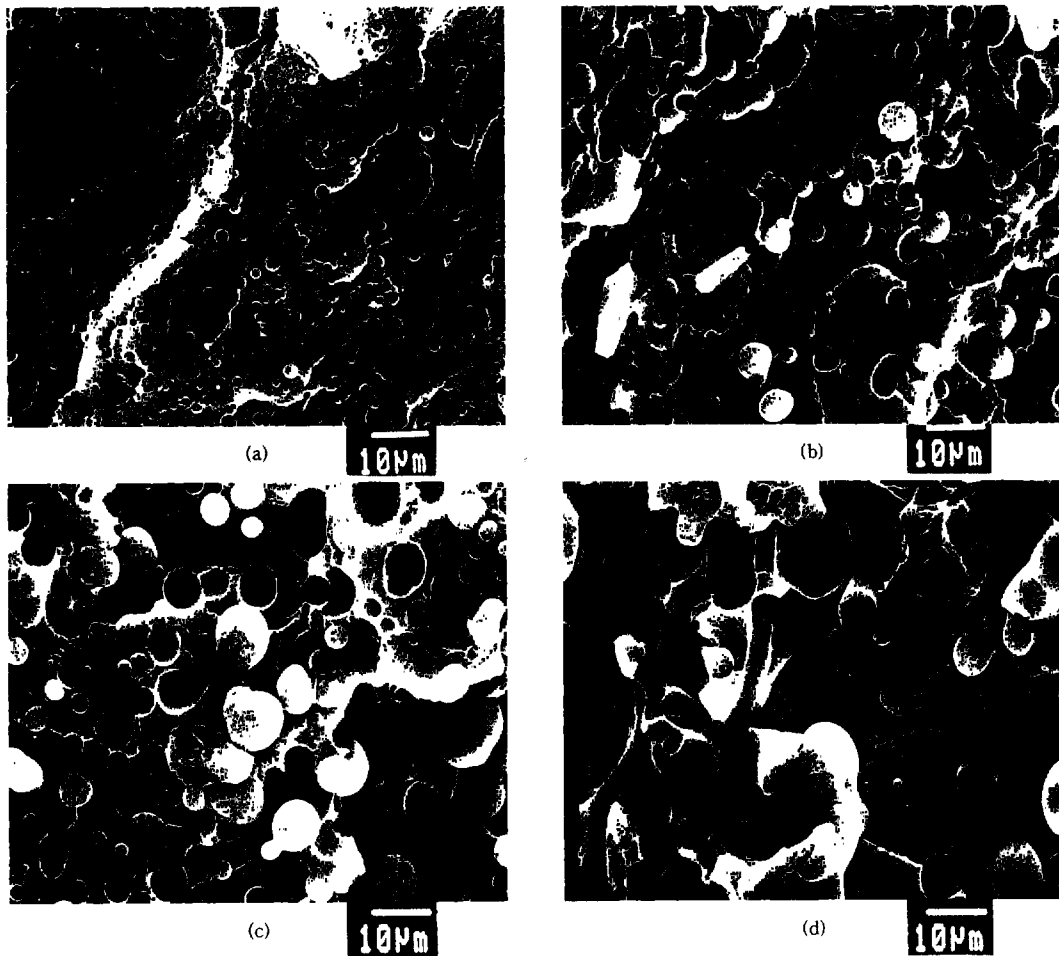


Figure 2. SEM micrographs for the PP/PS blends : (a) P90/S10 ; (b) P80/S20 ; (c) P75/S25 ; (d) P50/S50.

Fig. 4에는 PS의 조성이 80~95 wt%인 블렌드의 모폴로지를 나타내었다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 PS가 연속상이고 PP가 구상의 분산상을 이루는 전형적인 연속상-분산상 모폴로지를 나타내었다. 분산상을 이루고 있는 PP의 평균 입자 크기는 PS의 함량이 증가함에 따라 2.1 μm 에서 0.8 μm 까지 감소하였다.

고분자 블렌드에서 분산상의 크기는 블렌드 제조에 사용된 성분의 계속적인 breakup과 coalescence의 균형에 의하여 결정되며, 혼합 초기에 모폴로지가 형성된다.²¹⁻²³ 조성과 분산상의 크기의 관계를 규명하기 위한 최초의 연구는 Taylor에 의하여 이루어졌다.^{24,25} Taylor는 Newtonian 유체에 대하여 계면장력과 각 성분의 점도 및 블렌드 제조 시에 가해지는 전단 응

력을 고려하여 분산상의 입자 크기를 예측할 수 있는 식을 유도하였다. 그러나 점탄성을 갖는 재료에 대하여는 분산상의 직경이 Taylor의 식으로부터 예측된 값보다 보통 크게 나타나며, 이와 같은 현상은 각 조성의 탄성에 의한 영향을 전혀 고려하지 않았기 때문이다. 또한, 상전이가 일어나는 조성에 근접할수록 coalescence가 일어나므로 Taylor의 식으로부터 분산상의 크기를 예측하는 것은 불가능하다. Tokita는 고분자 블렌드에서 분산상의 크기를 예측할 수 있는 다음과 같은 식을 유도하였다.²⁶

$$d = \left(\frac{24 P_1 \nu}{\pi \sigma_{12}} \right) \left(\phi + \frac{4 P_1 E}{\pi \sigma_{12}} \phi^2 \right) \quad (2)$$

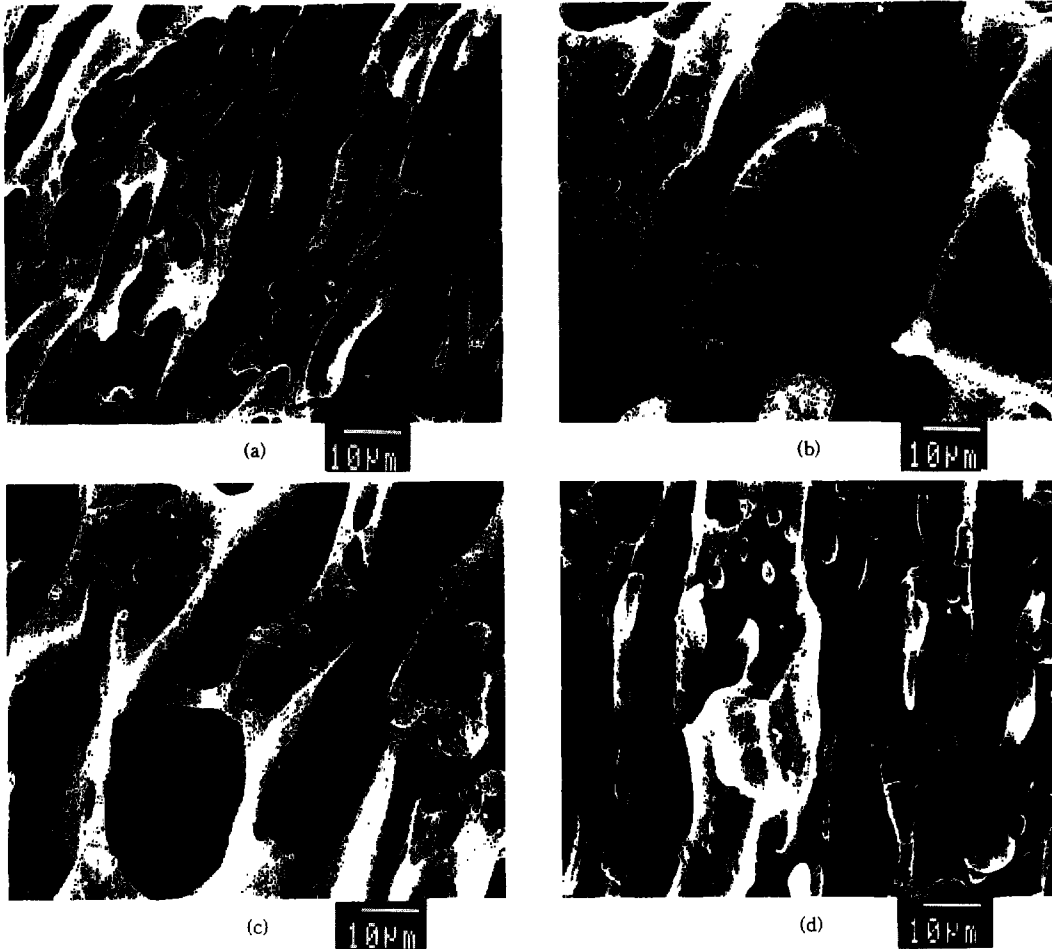


Figure 3. SEM micrographs of the etched surface for the PP/PS blends : (a) P45/S55 ; (b) P35/S65 ; (c) P30/S70 ; (d) P25/S75.

식 (2)에서 σ_{12} 는 전단 응력, γ 는 계면장력, E 는 bulk breaking energy, P_i 는 분산상 사이의 충돌이 coalescence를 일으킬 수 있는 확률을 각각 나타낸다. 이 식은 전단 응력이 크고, 계면장력이 작으며, 분산상의 체적 분율이 작아짐에 따라 분산상의 크기가 작아짐을 예측할 수 있다. 본 연구에서 제조한 PP/PS 블렌드의 분산상의 크기도 무게 분율이 증가함에 따라 식 (2)에서 예측한 결과와 같이 증가하였다. 즉, PS가 분산상인 경우에는 PS의 함량이 증가함에 따라 분산상의 크기가 $1.4 \mu\text{m}$ 에서 $6.7 \mu\text{m}$ 로 증가하였고, PP가 분산상인 경우에는 PP의 함량이 증가함에 따라 $0.8 \mu\text{m}$ 에서 $2.1 \mu\text{m}$ 로 증가하였다.

이상의 모폴로지 실험 결과를 바탕으로 PP/PS 블렌드의 조성에 따른 분산상의 평균 입자 크기에 대한 관계를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 분산상의 평균 입자 크기는 분산상의 농도가 같은 경우에 분산상의 종류에 따라 다른 양상을 나타내었다. PS가 연속상인 P5/S95 블렌드에서 분산상인 PP의 평균 입자 크기는 $0.8 \mu\text{m}$ 로서 PP가 연속상인 P95/S5 블렌드의 분산상인 PS의 평균 입자 크기 $1.4 \mu\text{m}$ 보다 작게 나타났다. 다른 분산상 농도에서도 PP가 연속상일 경우가 PS가 연속상일 경우보다 분산상의 크기가 더 크게 관찰되었다. 이와 같은 현상은 두 블렌드의 PS의 점도가 PP보다 높기 때문에 나타나

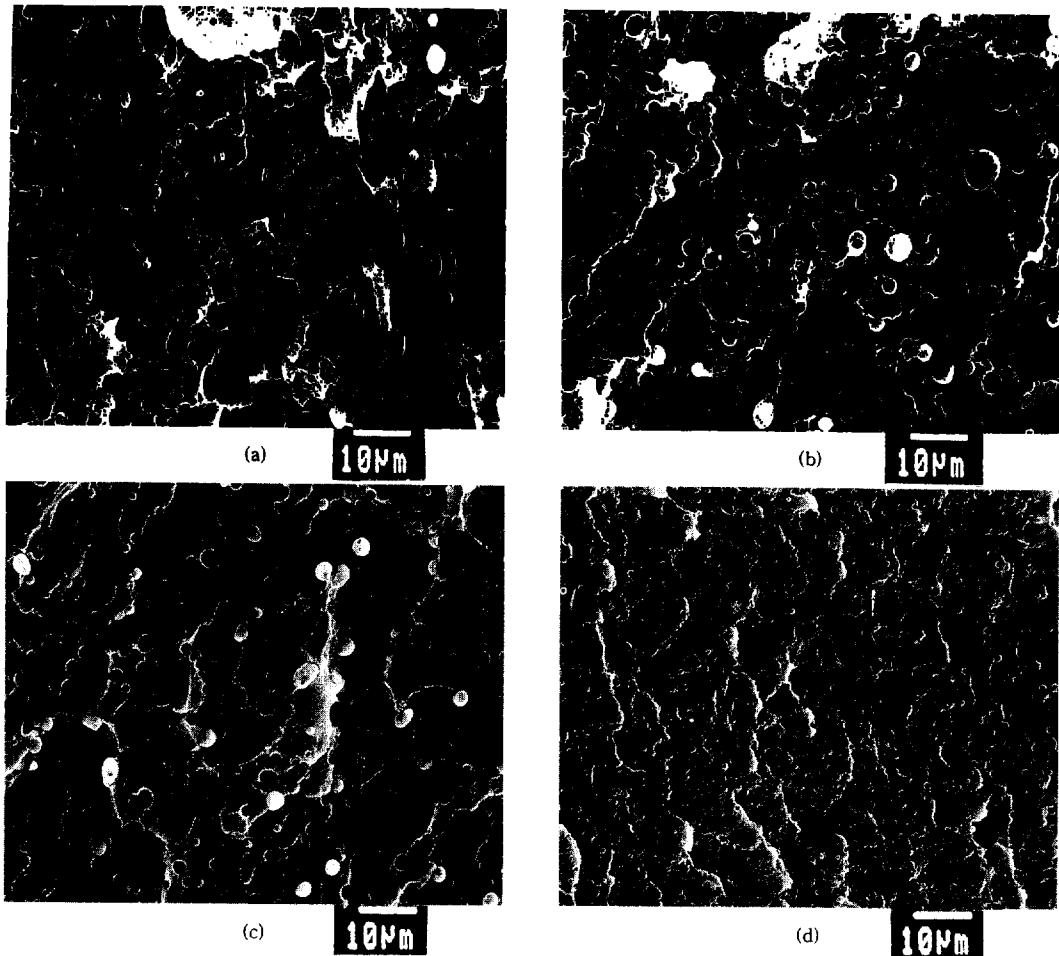


Figure 4. SEM micrographs for the PP/PS blends : (a) P20/S80 ; (b) P15/S85 ; (c) P10/S90 ; (d) P5/S95.

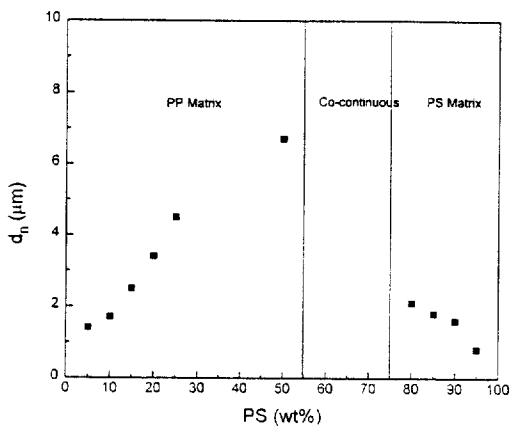


Figure 5. Plots of the domain sizes vs. PS content for the PP/PS blends.

는 것으로 Heikens 등은 PE/PS 블렌드에 대하여 동일한 결과를 보고한 바 있다.¹⁰

점탄성 성질. PP/PS 블렌드의 점탄성을 측정된 결과를 Figs. 6~7에 나타내었다. Figs. 6에서 보는 바와 같이 G' 은 연속상의 종류에 따라 각각 다르게 나타났다. 즉, 연속상이 PP인 경우에는 곡선이 PP와 유사하게 나타났으며, co-continuity 모폴로지를 나타내는 조성에서는 PP와 PS의 중간 곡선을 나타내었고, 연속상이 PS인 경우에는 PS와 유사한 곡선을 나타내었다. 위의 결과로부터 PP/PS 블렌드의 저장 탄성률은 연속상의 종류에 크게 영향을 받는다는 것을 알 수 있다. Fig. 7에는 손실 탄젠트 ($\tan \delta$)를 측정한 결과를 나타내었다. Fig. 7에서 보는 바와

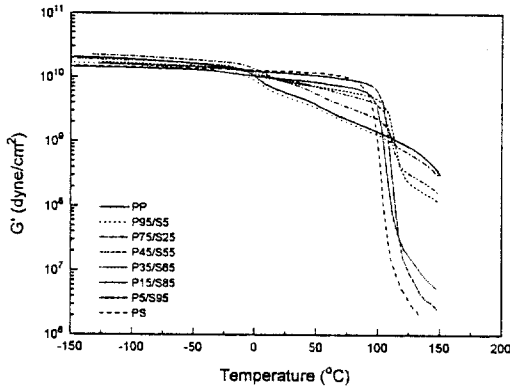


Figure 6. Plots of the storage modulus (G') vs. temperature for PP, PS and PP/PS blends.

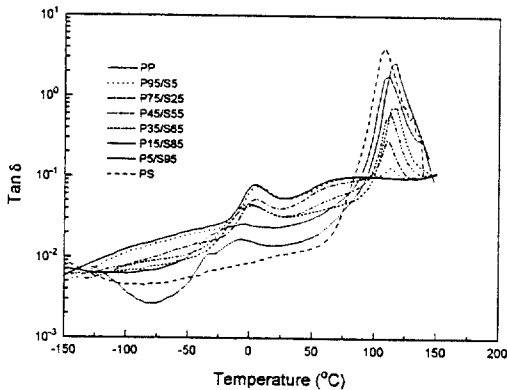


Figure 7. Plots of the $\tan \delta$ vs. temperature for PP, PS and PP/PS blends.

같이 PP/PS 블렌드에서의 PP와 PS의 유리전이온도는 블렌드의 조성이 다름에도 불구하고 순수한 PP와 PS의 유리전이온도와 차이가 없었다. 즉, 위의 결과로부터 PP와 PS가 상용성이 매우 작다는 것을 다시 확인할 수 있었다.

유변학적 성질. 모폴로지 실험 결과로부터 PP/PS 블렌드의 상전이는 매우 넓은 조성에 걸쳐서 일어남을 알았다. 본 연구에서는 PP와 PS의 유변학적 성질을 여러 가지 방법으로 측정하여 상전이가 시작되는 조성을 계산하고 실험 결과와 비교하였다. Internal mixer 내부에서의 전단 속도는 위치에 따라 변하며, 다음 식으로부터 회전속도 및 위치에 따라 혼합물에 가해진 전단 속도를 계산할 수 있다.^{27,28}

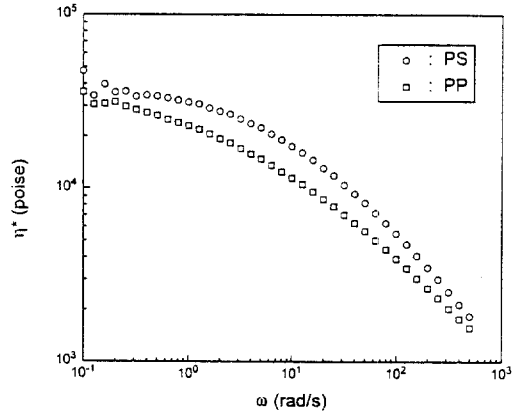


Figure 8. Dependence of the absolute value of complex viscosity on the frequency for PP and PS at 210 °C.

$$\dot{\gamma} = 2\pi RN/(60h) \quad (3)$$

식 (3)에서, R 은 위치에 따른 rotor blade의 직경, N 은 rotor blade의 회전수, 60은 rpm을 rps (revolution per second)로 환산하는 인자이며, h 는 mixer의 벽과 rotor blade사이의 간격을 나타낸다. 회전수를 60 rpm으로 고정하여 블렌드를 제조할 때, 최대 전단 속도 ($\dot{\gamma}_{\max}$)는 81.64 sec^{-1} ($R=18.2 \text{ mm}$, $h=1.4 \text{ mm}$)이며, 최소 전단 속도 ($\dot{\gamma}_{\min}$)는 8.03 sec^{-1} ($R=11.0 \text{ mm}$, $h=8.6 \text{ mm}$)였다. 본 연구에서는 internal mixer 내의 겔보기 전단 속도를 최대 전단 속도와 최소 전단 속도의 중간 값인 44.84 sec^{-1} 를 사용하였다. 블렌드의 용융 점도를 구하기 위해 internal mixer내의 전단 속도 44.84 sec^{-1} 는 Cox-Merz의 법칙에 따라 RDS 실험에서 $\omega=44.84 \text{ rad/sec}$ 에 해당되는 것으로 간주하였다.²⁹

Fig. 8에는 용융 상태의 복합 점도 측정 결과를 나타내었다. Fig. 8에서 보는 바와 같이 측정한 전체 frequency 영역에서 PS가 PP보다 높은 값을 나타내고 있으며 또한 PP, PS 모두 shear thinning 현상을 보이고 있다. 상전이가 일어나는 점을 계산하기 위하여 internal mixer로부터 구한 전단 속도인 $\omega=44.84 \text{ rad/sec}$ 에서 PP와 PS의 복합 점도를 그래프로부터 각각 산출하였다.

동일한 전단 응력하에서 측정 방법에 따른 PP와 PS의 점도 차이를 비교하기 위하여 capillary rheometer를 사용하여 측정한 용융 점도를 Fig. 9에 나

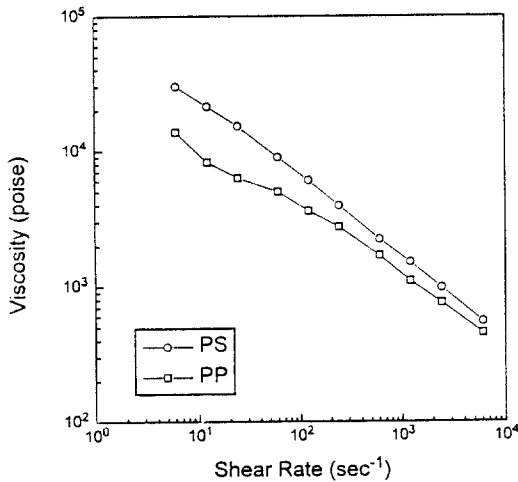


Figure 9. Plots of the viscosity vs. shear rate for PP and PS at 210 °C.

타내었다. Fig. 9에서 보는 바와 같이 용융 점도도 RDS에서 구한 복합 점도와 마찬가지로 PP, PS 모두 shear thinning 현상을 보였다. 측정된 전단 속도 범위에서 PS가 PP 보다 높은 값을 나타내었으며, 상전이 거동을 관찰하기 위하여 전단 속도가 44.84 sec^{-1} 에서의 PP와 PS의 용융 점도를 그래프로부터 구하였다. 이렇게 구한 PS와 PP의 복합 점도 및 용융 점도의 비는 Table 2에 나타낸 바와 같이 각각 1.47과 2.03이었다.

상전이 거동. Avgeropoulos 등은 고분자 블렌드의 상전이가 일어나는 조성을 예측하기 위하여 혼합 시의 토크 비와 각 성분의 체적 분율의 관계로부터 다음과 같은 식을 얻었다.⁴

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{\phi_1}{\phi_2} \quad (4)$$

식 (4)에서 T_i 는 고분자 i 의 토크, ϕ_i 는 상전이가 일어날 때의 고분자 i 의 체적 분율을 나타낸다. Miles 등은 낮은 전단 속도를 가하여 고분자 블렌드를 제조하는 경우에 점도와 체적 분율로부터 다음과 같은 식을 유도하였다.⁵

$$\frac{\eta(\dot{\gamma})_1}{\eta(\dot{\gamma})_2} = \frac{\phi_1}{\phi_2} \quad (5)$$

Table 2. Torque and Viscosity Values of PP and PS

polymer	torque (Nm)	complex viscosity ^a (poise)	shear viscosity ^b (poise)
PP	2.7	5942	5417
PS	2.8	8712	10993
PS/PP	1.04	1.47	2.03

^a Measured by RDS at 44.8 rad/sec , ^b Measured by a capillary rheometer at 44.8 sec^{-1} .

식 (5)에서 η 는 혼합 할 때 가해진 전단 속도에서의 고분자 i 의 점도를 나타내며, ϕ_i 는 고분자 i 의 체적분율을 나타낸다. Metelkin 등은 식 (5)가 상전이 거동을 나타내는 영역에서는 모폴로지가 불안정하다는 개념을 도입하여 다음과 같은 식을 유도하였다.⁶

$$\phi_2 = \frac{1}{1 + \lambda F(\lambda)} \quad (6)$$

식 (6)에서, $F(\lambda) = 1.25 \log \lambda + 1.81 (\log \lambda)^2$ 이며, λ 는 두 고분자의 혼합 조건에서의 점도 비를 나타낸다. Utracki는 두 고분자의 점도 비가 1 이상인 경우에 다음과 같은 식을 제시하였다.⁷

$$\lambda = \left(\frac{(\phi_m - \phi_{2i})}{(\phi_m - \phi_{1i})} \right)^{[\eta] \phi_m} \quad (7)$$

식 (7)에서, $[\eta]$ 는 본성 점도를 나타내며, ϕ_i 는 각 성분의 최대 충전 체적을 나타낸다. 최대 충전 체적은 $1 - \phi_c$ 로 표현되며, ϕ_c 는 임계 삼투 체적으로 삼차원적인 구상일 경우에는 0.156이다. 또한 본성 점도는 열가소성 수지와 고무에서는 최적 값이 1.9라고 Utracki가 보고하고 있다.⁷

PP/PS 블렌드의 상전이가 일어나는 PS의 조성은 용융 점도 및 토크를 측정한 결과를 이용하여 Avgeropoulos, Miles, Metelkin, Utracki 등에 의해 제시된 식 (4)~식 (7)로부터 계산하였으며, 그 결과를 Table 3에 나타내었다. Table 3에 나타낸 바와 같이 PP/PS 블렌드의 상전이가 일어나는 PS의 조성은 계산에 사용된 식의 종류와 유변학적 인자에 따라 각각 다르게 나타났다. 토크 비를 사용하여 Avgeropoulos의 실험식으로부터 계산한 PS의 조성은 57 wt%로 모폴로지 실험 결과 상전이가 최대로 일어나는 조성인 70 wt% 보다는 낮게 평가되었다.

Table 3. Comparison of Calculated Phase Inversion Compositions with Experimental Results

	Eq.(4)	Eq.(5)	Eq.(6)	Eq.(7)	experimental
PS	57.0	65.2 ^a	77.0 ^a	60.1 ^a	70
(wt%)		72.1 ^b	53.5 ^b	63.2 ^b	

^a Calculated using complex viscosity from RDS data, ^b Calculated using shear melt viscosity from capillary rheometer data.

토크 비를 점도 비로 대체한 Miles와 Utracki에 의해 제시된 식으로부터 계산한 값을 살펴보면, 용융 점도를 사용한 값이 복합 점도를 사용한 값보다 크게 나타났다. 한편, Metelkin에 의해 제시된 식은 앞의 두 가지 식과는 반대로 복합 점도를 사용하여 계산한 값이 용융 점도를 사용한 값보다 크게 나타났으며, 두 가지 점도 비의 차이가 적음에도 불구하고 계산된 PP/PS 블렌드의 상전이가 일어나는 PS의 조성의 차이는 매우 크게 나타났다. 즉, 점도 비에 매우 민감한 식임을 알 수 있으며 상전이를 예측하는 계산식으로는 부적합하다고 판단된다. 모폴로지 실험 결과로부터 얻어진 최대의 상전이가 일어나는 PS의 조성인 70 wt%와 비교해 볼 때, Miles가 제시한 식이 PP/PS 블렌드의 상전이가 일어나는 PS의 조성을 예측하는데 가장 적합하다는 것을 알 수 있었다.

일반적인 고분자 블렌드의 상전이는 두 고분자의 분율이 서로 비슷한 경우에 일어난다고 알려져 있다. 그러나 본 연구에서 제조한 PP/PS 블렌드의 경우에는 PS의 조성이 70 wt% 부근에서 상전이가 관찰되었다. 이와 같이 상전이가 PS의 조성이 높은 영역에서 일어나는 것은 실험에 사용한 PP와 PS가 서로 상용성이 전혀 없고, 계면장력이 5.1 Nm/m로 큰 값을 갖으며,³⁰ 혼합에 비교적 낮은 전단 속도가 가해졌기 때문으로 생각된다.

결 론

이상의 PP/PS 블렌드의 상전이에 관한 연구 결과로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

폴리프로필렌 (PP)과 폴리스티렌 (PS) 블렌드의 상전이가 일어나는 조성을 조사하기 위하여 PP와 PS의 조성비는 95/5부터 5/95 wt% 사이로 조절하였으며, 평형상태의 용융 토크를 internal mixer로 측정 한 결과 모든 조성에 대하여 평균값보다 작은 값을 나

타내는 NDB 거동을 나타내었고, 최대의 NDB 거동은 PS의 조성이 70 wt%인 블렌드에서 얻어졌다.

PP/PS 블렌드의 모폴로지를 관찰한 결과 PS의 조성에 따라 세 가지 형태의 모폴로지를 얻었으며, 분산상의 크기는 Tokita가 제시한 식과 잘 일치하였다. 상전이는 PS의 조성이 70 wt% 부근에서 관찰되었으며, 이 조성에서는 subinclusion 형태의 모폴로지가 나타났다. 동일한 농도의 블렌드에서는 PS와 PP의 점도 차이로 인하여 분산상의 평균 입자 크기는 점도가 높은 PS가 연속상인 경우가 PP가 연속상인 경우보다 작게 나타났다.

PP와 PS의 용융 점도 및 토크를 측정하여 상전이에 대하여 보고된 이론식을 사용하여 PP/PS 블렌드의 상전이가 일어나는 PS의 조성을 계산하여 모폴로지 실험 결과와 비교한 결과, Miles가 제시한 식이 PP/PS 블렌드의 상전이가 일어나는 PS의 조성을 예측하는데 가장 적합하다는 것을 알 수 있었다.

감사의 글: 이 논문은 전북대학교 자동차 신기술 연구소와 한국화학연구소의 연구비 지원 (KRICT BS. K 97-9502)에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. L. A. Utracki, "Polymer Alloys and Blends", p. 124, Hanser Publishers, New York, 1989.
2. B. D. Favis, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 285 (1990).
3. L. A. Utracki, "Polymer Alloys and Blends", p. 27, Hanser Publishers, New York, 1989.
4. G. N. Avgeropoulos, F. C. Weissert, P. H. Biddison, and G. G. A. Bohm, *Rubber Chem. Tech.*, **49**, 93 (1976).
5. I. S. Miles and A. Zurek, *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 796 (1988).
6. V. I. Metelkin and V. S. Blekht, *Colloid J. USSR*, **46**, 425 (1984).
7. L. A. Utracki, *J. Rheology*, **35**, 1615 (1991).
8. N. Mekhilef and H. Verhoogt, *Polymer*, **37**, 4069 (1996).
9. N. Mekhilef, B. D. Favis, and P. J. Carreau, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **35**, 293 (1997).
10. D. Heikens and W. Barentsen, *Polymer*, **18**, 69 (1977).
11. Y. Agari, A. Ueda, and S. Nagai, *J. Appl. Polym. Sci.*,

- 45, 1957 (1992).
12. G. M. Jordhamo, J. A. Manson, and L. H. Sperling, *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 517 (1986).
13. D. Bourry and B. D. Favis, *ANTEC'95*, 2001 (1995).
14. U. Sundararaj, *Macromol. Symp.*, **112**, 85 (1996).
15. A. K. Gupta and S. N. Purwar, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 1777 (1985).
16. T. Appleby, F. Cser, G. Moad, E. Rizzardo, and C. Stavropoulos, *Polymer Bulletin*, **32**, 479 (1994).
17. R. A. Orwoll, "Physical Properties of Polymers Handbook", ed. by J. E. Mark, chap. 7, AIP Press, New York, 1996.
18. L. A. Utracki, *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 1401 (1988).
19. C. D. Han and T. C. Yu, *Polym. Eng. Sci.*, **12**, 81 (1972).
20. T. Nishimura and H. Sakai, *J. Adhesion Soc. Japan*, **22**, 400 (1986).
21. U. Sundararaj, C. W. Macosko, R. J. Rolando, and H. T. Chan, *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 1814 (1992).
22. U. Sundararaj and C. W. Macosko, *Macromolecules*, **28**, 2647 (1995).
23. C. E. Scott and C. W. Macosko, *Polymer*, **36**, 461 (1995).
24. G. I. Taylor, *Proc. Royal Soc. Lond.*, **A138**, 41 (1932).
25. G. I. Taylor, *Proc. Royal Soc. Lond.*, **A146**, 501 (1934).
26. N. Tokita, *Rubber Chem. Tech.*, **50**, 292 (1977).
27. J. Sunder, "Mixing and Compounding of Polymers: Theory and Practice", eds. by I. Manas-Zloczower and Z. Tadmor, chap. 8, Hanser Publishers, New York, 1994.
28. J. K. Kim and H. Lee, *Polymer*, **37**, 305 (1996).
29. W. P. Cox and E. H. Merz, *J. Polym. Sci.*, **28**, 619 (1958).
30. S. Wu, "Polymer Interface and Adhesion", chap. 3, Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, 1982.