

고분자 혼합물에 있어서의 상평형과 전이

Phase Equilibria and Transition in Polymer Blends

진 왕 철 *

1. 서 론

polymer blend의 발달과정은 금속 재료에서 alloy의 발달과정과 유사한 점이 많다. 처음에는 하나의 성분을 가진 재료에 만족하였지만 물성을 높이고 싶어서든, 가격을 낮추고 싶어서든, 여러가지 성분을 가진 mixture 쪽으로 변천하고 있다. 그러면서 mixture에서 필연적으로 수반되는 morphology를 control하려고 노력하고 있다. morphology를 control하려는 노력은 morphology에 따라 재료의 물성이 달라지기 때문이다. 금속재료의 경우, 관심있는 alloy의 phase diagram이 많이 정립되어 있다. 금속은 crystal 형태로 대부분 존재하며 crystal의 form이 온도에 따라 transform되기 때문에, phase diagram은 복잡하다. 고분자의 경우, 고분자의 molecular weight(Mw) 및 molecular weight distribution에 따라 관심있는 pair의 phase diagram은 변한다.

고분자 재료 발달의 큰 기점의 하나는 copolymerization에 있다고 하겠다. 몇가지 다른 성분의 monomer가 한 고분자 안에 화학적으로 결합되어 있는 상태이다. polymer blend가 physical한 결합방식인데 반해 copolymer는 chemical한 결합방법에 의한 것으로, blend와 함께 고분자 재료의 다양성을 한층 높여 놓았다. 화학 쪽에서는 copolymer의 종류를 다양화하여 재

료개발에 힘쓰고 있는 반면, 물리 쪽에서는 homopolymer blend 및 copolymer-homopolymer blend에 의한 방법으로 재료 물성의 다양화에 힘쓰고 있다.

본 총설에서는 homopolymer blend, copolymer, copolymer-homopolymer system에 있어서 존재하는 phase separation 및 phase transition 현상에 중점을 두어 기술하려 한다.

2. Polymer blend

polymer blend에 관한 이론적인 시작점은 polymer-solvent system이라고 하겠다. 합성된 고분자의 molecular weight 등 molecular parameter를 알기 위하여 고분자를 solvent에 녹여 light scattering, viscosity 측정등의 방법으로 고분자의 크기를 알아내었다. 이 당시 발견된 사실은 같은 sample의 고분자도 사용되는 solvent에 따라 solution에서 polymer 한 분자가 차지하는 volume이 다르다는 사실이었다. good solvent에서는 고분자가 차지하는 volume이 컸고, solvent의 power가 떨어지면서 고분자가 차지하는 volume은 줄었으며 poor solvent에서는 고분자가 석출되는 현상을 보였다. 이런 현상은 고분자와 solvent의 interaction parameter 값(χ)과 entropy of mixing으로 해석되었다¹. mixing entropy 변화의 free energy

* 한국화학연구소 고분자 2 연구실(Wang Cheol Zin, Korea Research Institute of Chemical Technology, Changdong, Chung-ku, Daejeon, Chung Nam, Korea)

변화에 대한 기여는 온도가 올라감에 따라 증가하므로, 낮은 온도에서 two phase를 가지는 pair도 온도가 올라가면 homogeneous한 one phase를 가지게 된다. 온도가 올라가면 χ 의 값이 ($\chi \propto \frac{1}{T}$) 줄어 든다는 관점에서 설명될 수도 있다. 위의 설명방법 뒤에 숨겨진 가정은, solvent와 polymer를 섞을 때 total volume에 변화가 없는 경우 이었으며, upper critical solution temperature(UCST)는 쉽게 설명되었다(Fig. 1).

1960년대에 발견되기 시작한 현상은 Lower Critical Solution Temperature (LCST)²로써 상온에서 one phase를 가지던 pair들이 온도상승에 따라 phase separation 현상을 보였고, 이 현상은 대부분의 polymer-solvent system에서 나타났다(Fig. 1). 이 현상을 규명하는데 Patterson의 기여는 지대하였으며, Flory의 Equation-of-state theory³는 mixing 때 수반되는 volume 변화를 고려하였으며, 이 volume 변화가 mixing에 favorable한 방향으로 가느냐 혹은 mixing에 unfavorable하게 가느냐를 포함하고 있다. polymer-solvent system이 높은 온도에

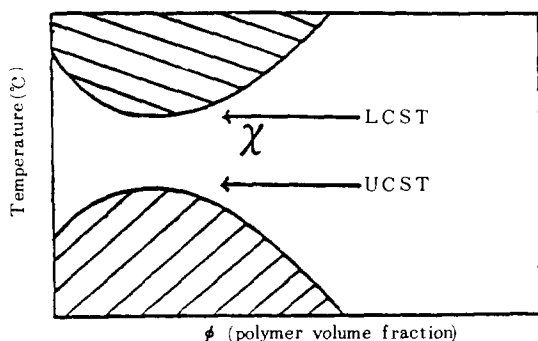


Fig. 1. Phase diagram of a polymer solution showing the phase separation occurring at high temperatures above the lower critical solution temperature(LCST) and low temperatures below the upper critical solution temperature(UCST).

서 phase separation현상을 보이는 것은 polymer와 solvent의 열팽창계수(α)의 차이로 이해되었고(free volume의 차이), 섞기 전 pure한 물질의 free volume 차이가 클 경우 phase separation은 기대되었다.

polymer-polymer system이 polymer-solvent system과 다른점은 solvent자리에 polymer가 있으므로 해서 phase separation을 조사할 수 있는 실험조건이 아주 까다로워 졌다는 점이다. viscosity가 아주 증가되었기 때문에, blend는 비평형 상태를 유지하는 경우가 많게 되었다. 이런 이유로 polymer-polymer의 mixing을 쉽게 하기 위하여 사용한 solvent casting방법은 solvent effect를 보여주고 있다. polymer blend의 열역학적 연구가 어려운 이유는 polymer의 entropy of mixing이 아주 적어 실험이 불가능한 지역에서 UCST 현상이 대부분 일어나기 때문이다.

고분자 재료개발의 관점에서 polymer blend⁴의 연구방향을 세가지로 구분할 수 있겠다. 첫 번째 방향은 miscible한 polymer pair를 찾는 것이다. polymer의 mixing entropy는 무시할 만큼 적기 때문에 polymer blend가 miscible하려면 blend의 components사이에 specific interaction이(예: hydrogen bonding) 존재하여야 한다. 이런 경우 χ 값은 대부분 negative이기 때문에 blend는 miscible하고, optically clear하다.

이런 pair의 blend는 상온에서 one phase를 가지는데 온도를 올리면 polymer-solvent system과 같은 LCST현상을 보인다. 이 경우에 대한 설명을 polymer-solvent system에서와 같이 free volume 차이에서 오는 것으로 설명하려 시도하는 group⁵이 있는데, 중론은, pair간의 specific interaction이 상온에서는 존재하고 온도가 높아지면서 specific interaction의 기여도가 적어져, χ 값이 positive가 되며 phase separation이 일어난다고 보고 있다. 재료개발의 관점에서는, 이런 pair들이 많으면 좋겠는데 이런

pair의 가지수가 한정되어 있다.

두 번째 연구 방향은 polymer blend가 one phase를 가지지 않고 phase separation이 있는 상황에서 particle size의 control 및 interface의 접촉력등을 높이는 것이다. 이런 경우 compatibility라는 용어를 많이 사용하는데, blend의 물성이 요구하는 방향으로 접근하면 compatible하다고 하며, 나쁜 쪽으로 접근하면 incompatible하다고 한다. engineering 관점에서 보면, blend가 꼭 homogeneous해야 할 이유는 없다. 좀 더 중요한 것은 particle의 size, size distribution 및 단위 체적당 particle의 수, flow property 등 일때가 많다. 이 분야에서 연구되는 큰 과제 중의 하나는 interface의 wet정도를 높이는 일이다. 즉, incompatibility의 중요한 원천인 interface가 narrow한 것을 막는 것이다. interfacial thickness를 측정하는 방법으로 small-angle X-ray scattering(SAXS) technique이 유일하게 이용된다. interface를 broad하게 하는 방법의 하나는 copolymer를 polymer blend에 섞어주고, 첨가된 copolymer가 interface를 wet시키게 하는 방법이다. 첨가된 copolymer가 block이나 graft copolymer인 경우, particle size도 control 될 수 있는 장점이 있다. 왜냐하면, 첨가된 copolymer가 interface에 주로 있어야 하는데 particle의 size가 크면 total interfacial area는 적기 때문에 copolymer는 불편을 느끼게 되고(entropy의 심한 loss), particle size를 적게 하는 방향으로, particle size를 균일하게 하는 방향으로 blend의 morphology를 유도하기 때문이다.

inter-penetration network(IPN) 방법은 몇 가지의 장점을 가지며, blend의 compatibility증가에 유용하게 이용되고 있다. IPN은 graft copolymer와 비슷한 성격을 가지고 있으면서도 또한 interface를 broad하게 할 수 있기 때문이다.

세 번째 연구 방향은 copolymer를 이용하여 blend의 miscibility를 증가시키는 것이다. co-

polymer는 compatibility를 증진하는데 사용될 수 있다고 하였는데, 또한 copolymer는 blend의 miscibility를 높이는데 이용될 수 있다. 즉, phase separation 온도를 낮추는데 사용될 수 있다. Fig. 2는⁶ polystyrene과 polybutadiene pair의 phase diagram으로 PS의 Mw는 2K, 3K, 5K이며 PBD의 Mw는 2K이다. 여기에서 blend의 mixing은 mechanical mixing방법에 의하였으며, cloud point 측정은 light scattering방법에 의해 turbidity를 측정 함으로써 이루어졌다. phase diagram으로부터 PS-PBD pair의 interaction parameter(χ)를 구하는데 사용되어진 Gibbs free energy 식은 아래와 같다.

$$\Delta G_m = RT[(1/V_1) \phi_1^2 \chi_{11} + (1/V_2) \phi_2^2 \chi_{22} + \chi_{12} \phi_1 \phi_2] \quad (1)$$

ΔG_m : Gibbs free energy change for unit volume of the mixture

V_1, V_2 : Molar volumes of component 1 and 2

ϕ_1, ϕ_2 : Volume fraction of the components

χ : Polymer-polymer interaction parameter (unit: cal/cm²)

$\chi = \chi_{12} V_r / RT$ where V_r is a volume of reference

χ 는 온도에 따라 변하는 값이지만, χ 와 T의 곱 χT 는 각 pair의 chemical nature에 의존하는 값으로써 Zeroth approximation에 있어서는 온도와 농도에 의존하지 않는 상수 값이다.

PS-PBD pair의 경우 phase diagram을 가장 잘 fit시킬 수 있는 χ 값은 $\chi = 0.99 - 0.0023 T(^{\circ}C)$ 로써, 온도가 증가하면 χ 값은 감소하였다. 이 현상은 LCST의 경우와 정반대 현상이다. 이 감소는 온도가 증가함에 따르는 분자간의 거리증가와 관련지어지며, 분자간의 거리가 멀어지면 옆에 있는 분자의 영향력이 적어지는 것으로 설명할 수 있다.

여기에서 구한 χ 값을 쉽게 구하려는 노력이 여러 연구 group에서 계속되고 있으며, solubility

parameter(δ) 값으로 부터 Δ 를 ($\Delta \propto (\delta_1 - \delta_2)^2$) 구하는 것이 정확성은 결여되지만 제일 손쉬운 방법으로 간주된다.

Phase separation 현상을 detect 할 수 있는 온도 영역은 degradation 온도와 glass transition(T_g) 온도 사이이다.

Fig. 2에서 보면 사용된 PS와 PBD는 polymer라고 부르기보다는 oligomer라고 불러야 할 정도로 Mw는 적다. 각 polymer의 Mw를 2배로 증가 시킨다면 UCST는 500°C 이상에서나 나타날 것이므로 측정이 불가능하다. Polymer의 Mw를 증가시키면서 측정 가능한 지역에서 phase diagram을 얻기 위해서는 copolymer를 이용하면 가능하여진다.

$$\Delta_{12} = \Delta_{AB} (f_{A1} - f_{A2})^2 \dots \dots \dots (2)$$

Δ_{12} : Copolymers 1과 2의 interaction parameter

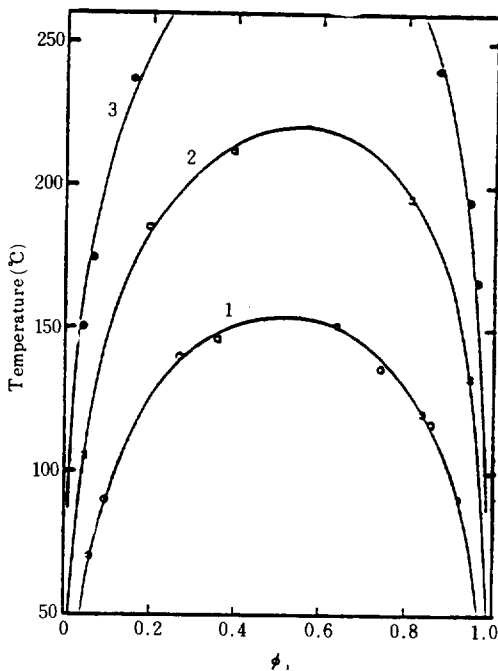


Fig. 2. Cloud points plotted against volume fraction of PS for the Pair 1 (PS 2K-PBD 2K), 2 (PS 3K-PBD 2K), and 3 (PS 5K-PBD 2K).

Δ_{AB} : homopolymers A와 B의 interaction parameter

f_{A1}, f_{A2} : copolymer 1과 2에 있어서 comonomer A의 volume fraction

Fig. 3은 ⁶ PS-BD copolymer-PS homopolymer의 phase diagram으로 각각의 Mw는 28K, 5K이다. A-B copolymer의 A composition이 0.5이고 다른 한쪽은 A나 B인 homopolymer를 사용하는 경우, interaction parameter 값은 0.25로 감소하기 때문에, A homopolymer와 B homopolymer의 blend때보다 각각의 Mw를 4배로 증가하여도 같은 온도 범위에서 UCST를 얻을 수 있다. copolymer를 사용하면 실험 가능한 범위에서 실험을 할 수 있으며, 이렇게 해서 얻어진 Δ_{12} 로 부터 Δ_{AB} 는 계산될 수 있다. miscibility의 관점에서 보면 copolymer는 blend의 miscibility를 증가시키는데 사용될 수 있다.

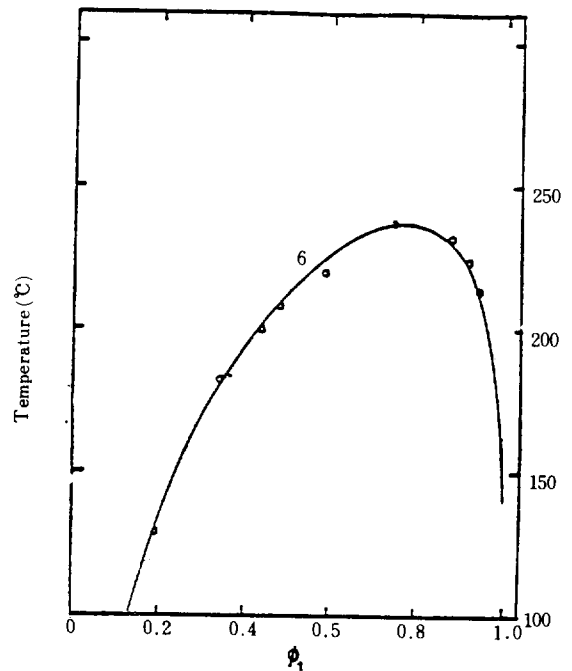


Fig. 3. Cloud point plotted against volume fraction of PS for the copolymer (SB random copolymer, Mw=26K, S composition is 50%) - PS (Mw=5K) pair.

3. Blockcopolymer

blockcopolymer는 copolymer의 한 종류로서 A와 B의 block이 chemical하게 bonding 되어 있기 때문에 macroscopic phase separation은 (일반적 의미의 phase separation) 없지만 microdomain ($\sim 100\text{\AA}$ 의 크기)을 형성한다. 합성에 cost가 높아 아직은 multiblock이 아닌 triblock copolymer의 이용도는 높지 않다. 이용도가 적음에도 많은 관심을 끌고 있는 이유는, 첫째 blockcopolymer가 가지는 microdomain의 형성이 학문적인 매력을 주며, 둘째로는 commercial하게 많이 이용되는 multiblockcopolymer나 graft copolymer의 이해를 돕기 위해서라고 볼 수 있다. blockcopolymer에서 가장 활발히 연구되고 있는 system은 styrene-butadiene triblockcopolymer이다. styrene과 butadiene의 composition에 따르는 domain size, interdomain distance 및 microdomain 형성 온도는 몇 group⁷에서 활발히 연구되고 있다. S-BD block-copolymer의 생산자인 Shell company에서는 microdomain 형성온도와 blockcopolymer의 processing을 관계지어, block copolymer의 molecular design에 관하여 연구하고 있다.

microdomain의 size가 $\sim 100\text{\AA}$ 정도 밖에 될 수 없음을 설명하겠다. (polymer blend에 있어서 phase separation된 particle size는 μ order이다). polymer blend의 phase separation은 surface free energy를 줄이기 위하여 두 층 분리가 가장 이상적이며 μ order의 크기만 되어도 surface free energy는 무척이나 줄어드는 상태이다. blockcopolymer의 경우 A-B blockcopolymer의 joint는 microdomain의 interface에 놓여야 하며, joint를 interface에 둔 후 domain의 size가 $\sim 100\text{\AA}$ 보다 훨씬 큰 경우를 가정하면, 심한 entropy의 감소와 함께 domain center를 빈 공간없이 채울 방법이 없어진다. 특히 domain의 density가 uniform하여야 하기 때문에 (density가 uniform하지 않으면 energetic하

게 unfavorable한 상태임), blockcopolymer는 microdomain을 가질 수 밖에 없다. blockcopolymer가 언제나 microdomain을 가지지는 않는다. 온도가 높아지면 blockcopolymer의 joint가 domain의 interface에 놓여야 된다는 등의 심한 entropy loss를 감당하느니, domain을 형성치 않음으로 해서 enthalpy가 증가되는 쪽을 택하게 된다. 이런 microscopic phase separation현상은 blockcopolymer의 composition, Mw, 각 components의 nature등에 의해 결정된다. 상온에서 존재하는 microdomain이 높은 온도에서는 존재하지 않는데, 과연 어떠한 과정을 거쳐서 domain이 없어지게 되는가 하는 문제는, 현재 연구 쟁점중의 하나이다.

4. Blockcopolymer-homopolymer system

blockcopolymer-homopolymers system에서 일어날 수 있는 몇가지 경우를 고찰하여 보자. 첫째, A와 B의 homopolymer blend에 소량의 A-B blockcopolymer가 첨가되는 경우이다. A와 B의 homopolymer blend가 two phase를 가지는 경우, A-B blockcopolymer는 two phase의 interface에 놓이며, interface를 wet시킬 것이다. polymer blend의 경우, 열역학적인 이유로 interface는 일반적으로 narrow한데, 첨가된 blockcopolymer는 chemical bond로 interphase를 엮는 역할을 하게된다. 만약 blockcopolymer 대신 randomcopolymer를 첨가하면, random copolymer는 interface에 있기 보다는 particle이나 matrix에 선호적으로 존재할 것이며, 선호도는 첨가된 random copolymer의 composition에 의해 주로 좌우될 것이다. homopolymer blend에 첨가된 copolymer가 blend의 phase separation온도를 변화시킬 수 있는데 변화정도 및 변화의 방향은 첨가된 copolymer에 의해 결정될 것이다.

homopolymer blend에 첨가된 blockcopolymer의 양이 interphase에 놓이고도 남을 양이 첨가된 경우에는, interfacial area를 넓히기 위하

여 particle size가 감소할 경우, 잔여 blockcopolymer가 어느 한쪽 phase에 존재할 경우 및 blockcopolymer가 단독으로 존재하여 ternary phase가 형성될 경우 등이 있겠다. homopolymer에 존재하는 blockcopolymer는 domain을 형성할 경우와 형성하지 않고 solubilized되어 있을 경우가 모두 가능하다.

A-B blockcopolymer의 양이 대부분이고 소량의 A와 B homopolymer가 첨가되는 경우에는, 첨가된 A와 B homopolymer는 A-B blockcopolymer의 domain이나 matrix에 각각 선택적으로 solubilized될 것이다. 첨가된 homopolymer의 양이 blockcopolymer의 solubility limit을 넘어섰을 경우, 첨가된 homopolymer는 homopolymer island를 형성하게 될 것이며, homopolymer island에 존재하는 blockcopolymer의 양이 어느정도 일것이며 어떤 형태로 존재하게 될 것인지는 연구되어야 할 분야중의 하나이다.

Fig. 4⁸는 blockcopolymer-homopolymer system의 phase diagram이다. blockcopolymer

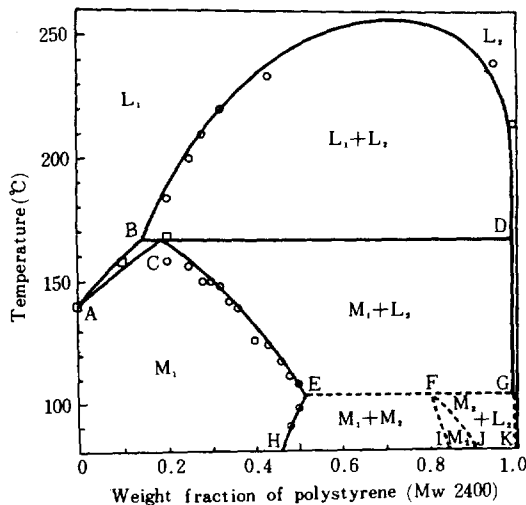


Fig. 4. Phase diagram of polystyrene(Mw=2.4K) and styrene-butadiene blockcopolymer(Mw=28K, styrene composition 27%).

의 microdomain formation 때문에 일반적인 polymer blend의 phase diagram보다 훨씬 다양한 phases가 존재하여 금속 alloy의 phase diagram과 유사함을 볼 수 있다. homopolymer의 Mw이 바뀔에 따라, homopolymer의 종류가 바뀔에 따라 얻어진 phase diagram은, copolymer를 이용한 고분자 재료개발의 다양화에 밝은 가능성을 시사하였으며, phase transition 현상들은 열역학적인 관점에서 앞으로 설명되어져야 할 것이다.

참 고 문 헌

1. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell Univ. Press, (1953).
2. D. Patterson, *Macromolecules*, **2**, 672 (1969).
3. (a) P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 1833 (1965).
(b) B. E. Eichinger and P. J. Flory, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 2035 (1968).
(c) P. J. Flory, *Disc. Faraday Soc.*, **49**, 7 (1970).
4. (a) S. L. Cooper and G. M. Estes, Eds., "Multiphase Polymers", *Adv. Chem. Ser.*, **176**, (1979).
(b) D. Klempner and K. C. Frisch, Eds., "Polymer Alloys: Blends, Blocks, Grafts and Interpenetrating Networks", Plenum Press, New York, 1977.
(c) N. A. J. Platzer, Ed., "Copolymers, Polyblends and composites", *Adv. Chem. Ser.*, **142**, (1975).
(d) L. H. Sperling, Ed., "Recent Advances in Polymer Blends, Grafts and Blocks", Plenum Press, New York, (1973).
(e) J. J. Burke and V. Weiss, Eds., "Block and Graft copolymers", Syracuse University Press, Syracuse, (1973).

- (f) D. C. Allport and W. H. Janes, Eds., "Block Copolymers", Wiley, New York, 1973.
- (g) N. A. J. Platzer, Ed., "Multicomponent Polymer Systems", *Adv. Chem. Ser.*, **99**, (1971).
- (h) P. F. Bruins, Ed., "Polyblends and Composites", *Appl. Polym. Symp.*, **15**, (1970).
- (i) J. A. Manson and L. H. Sperling, "Polymer Blends and Composites", Plenum Press, New York, 1976.
- (j) A. Noshay and J. E. McGrath, "Block Copolymers: Overview and Critical Survey", Academic Press, New York, 1976.
- (k) D. R. Paul and S. Newman, Eds., "Polymer Blends", Vols. I and II, Academic Press, New York, 1978.
- (l) O. Olabisi, L. M. Robeson and M. T. Shaw, "Polymer-Polymer Miscibility", Academic Press, (1979).
- (m) C. D. Han, "Polymer Blends and Composites in Multiphase Systems", (1984).
- (n) K. Solc, "Polymer Compatibility and Incompatibility", MMI, (1982).
- 5. L. P. McMaster, *Macromol.*, **6**, 760 (1973).
- 6. R. J. Roe and W. C. Zin, *Macromol.*, **13**, 1221 (1980).
- 7. (a) D. J. Meier, in "Block and Graft Copolymers", J. J. Burke and Weiss, Eds., Syracuse Univ. Press, (1973).
- (b) D. F. Leary and M. C. Williams, *J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed.*, **11**, 345 (1973).
- (c) E. Helfand and Z. R. Wasserman, *Macromol.*, **9**, 879 (1976) : **11**, 960 (1978).
- (d) R. J. Roe, *Macromol.*, **14**, 1091 (1981).
- (e) M. Shibayama, T. Hashimoto and H. Kawai, *Macromol.*, **16**, 16 (1983).
- 8. R. J. Roe and W. C. Zin, *Macromol.*, **17**, 189 (1984).