

## 용융 혼합된 PS/SMMA 블렌드의 Coarsening

이무성, 안정범\*, Toshiyaki Ougizawa\*, Takashi Inoue\*

전남대학교 섬유공학과 · 신소재기술연구소, \*일본 동경공업대학 유기재료공학과

### Coarsening of Melt-mixed PS/SMMA Blends

Moo Sung Lee<sup>1</sup>, Jung Bum An<sup>2</sup>, Toshiyaki Ougizawa<sup>2</sup>, Takashi Inoue<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Textile Engineering, Chonnam Nat'l Univ., Kwangju, Korea

<sup>2</sup>Department of Organic and Polymeric Materials, TIT, Tokyo, Japan

#### 1. 서 론

최근 3차원적으로 서로 연결된 구조 (interconnected)를 갖는 다성분 고분자계에 대한 연구가 큰 관심을 끌고 있다. 이들 구조는 1) 단일상으로부터 상분리된 고분자 블렌드 (modulated 구조), 2) 블록공중합체 (bicontinuous 구조), 3) 비상용 고분자 블렌드 (co-continuous 구조)등에서 주로 관찰된다. 얻어지는 최종 구조의 크기에서 차이가 있을 뿐 형태 유사성이 존재한다고 알려져 있다 (특히 1과 2의 경우) [1].

고분자 블렌드의 상분리 현상을 이용하는 경우 modulated 구조는 전형적인 spinodal decomposition mechanism에 따라 발현되는데 상분리 정도에 따라 early, intermediate, late stage로 그 단계 및 구조를 나눌 수 있다 [2]. 이를 확인하는 방법으로 2D 소각광산란 (SALS) 장치를 이용하는 것이 가장 보편적이며 scaling law에 따라 그 과정을 해석할 수 있다. Modulated 구조는 spinodal ring pattern의 존재여부로 확인 할 수 있고 보통 수  $\mu\text{m}$ 의 interdomain spacing ( $\Delta m$ )을 갖기 때문에 400배 정도의 광학 현미경으로도 확인 가능하다.

비상용 고분자 블렌드의 경우 조성 고분자의 혼합비와 용융점도비 등을 적절히 조절하면 co-continuous 구조를 지닌 블렌드를 제조할 수 있다 [3]. 용융 혼합동안에 진행되는 고분자 블렌드의 morphology development 과정을 고려하면 최종 구조가 상분리 현상으로부터 유도된 구조와 많이 다를 것이라 예상된다. 그러나 용융혼합된 고분자 블렌드에서도 modulated 구조 및 spinodal ring pattern이 관찰되고 있는데 이들 구조는 shear-induced mixing에 의한 것으로 해석되고 있다. 즉, 용융혼합 동안에 가해지는 전단력에 의한 상분리 온도가 변화하여 혼합되는 동안에 일시적인 단일상이 얻어지고 냉각에 의해 이 구조가 고정되기 때문으로 해석하고 있다 [4]. 상분리 현상을 이용하는 경우와 달리 아직까지도 co-continuous 구조를 지닌 블렌드의 coarsening 거동은 정량적인 관점에서 잘 알려져 있지 않다.

본 연구에서는 SALS, OM, 및 TEM등의 장치를 이용하여 용융혼합된 폴리스타이

렌 (PS)/스타이렌 메틸메타크릴레이트 랜덤 공중합체 (SMMA) 블렌드물의 coarsening 현상을 관찰하였다. 이 블렌드계에서 전형적인 spinodal ring pattern이 관찰되는데 이 구조가 annealing 동안에 어떻게 성장하는지를 살펴보았다.

## 2. 실험

PS는 일본 Asahi 화학의 Styron 685이고 혼합조건에서의 용융점도는  $4420 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 이다. SMMA (M.W. =  $270 \text{ K g/mol}$ )는 Polysciences, Inc에서 구입하였고 스타이렌 함량이 70 wt%인 랜덤공중합체이며 혼합조건하에서의 용융 점도는  $5333 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 이다. 블렌드 시료는 소형 mini-molder를 사용하여  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ , 10분, 150 rpm의 rotor 속도 조건 (최대 shear rate =  $13 \text{ s}^{-1}$ )하에서 제조하였다. 혼합비는 무게비로 50/50 과 80/20 (PS/SMMA)이다. 제조된 시료는 완벽히 투명하지 않으며 약간의 turbidity를 보인다. 비교를 위해서 naphthalene 용매를 이용하여 동결건조된 50/50 블렌드를 제조하였다. 블렌드의 coarsening은 SALS, OM, 및 TEM등을 사용하여 전형적인 분석 방법에 따라 관찰하였다. 이때 annealing 온도는 용융혼합 온도와 동일한  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Figure 1은 50/50 PS/SMMA 블렌드의 산란 강도가  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서의 annealing 시간에 따라 어떻게 달라지는가를 보여준다. 0초의 annealing 시간에서도 시료의 turbidity 때문에 매우 약한 산란강도를 관찰할 수 있으나 특정각에서의 피크는 관찰되지 않는다. 300 초가 지나야만  $20^\circ$  정도의 산란각에서 약한 피크가 관찰되며 annealing 시간이 증가함에 따라 이 피크는 점차 낮은 산란각으로 이동하고 또한 산란 강도의 세기는 증가한다. 이는 상용성 블렌드의 spinodal decomposition에 의한 상분리과정에서 전형적으로 관찰되는 상성장 거동과 동일하다. 위의 결과만을 고려하면  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 용융혼합된 50/50 PS/SMMA 블렌드는 단일상을 형성한다고 생각할 수 있다. 그러나 동일한 온도에서 열처리 하는 동안에 상분리가 일어나는 것으로 보아 용융혼합에 의해 얻어진 PS/SMMA 블렌드의 상용성은 용융혼합동안에 가해진 전단력에 의한 것으로 볼 수 있다.

Figure 2는 2D SALS를 이용하여 얻어진 50/50 PS/SMMA 블렌드의 산란사진의 형태가 annealing 시간에 따라 어떻게 달라지는가를 보여준다. 이때 annealing 온도는  $210 \text{ }^\circ\text{C}$ 이다. 10 분이 지난 후에야 ring pattern을 관찰할 수 있으며 모양이 비대칭이다. 또한 비대칭성은 40분이 지난 후에도 유지되고 있음을 보여준다. Spinodal ring pattern의 비대칭성은 상분리과정중에 생긴 modulated 구조가 변형이 생겼을 때 관찰되므로 [4] 분석에 사용된 시료가 용융혼합 또는 시료 채취 동안에 외력이 가해져 변형되었다고 생각 할 수 있다.

Figure 3은 용융혼합된 50/50 PS/SMMA 블렌드의 전자현미경 사진들이다. 제조된 시료의 turbidity로부터 예상된 것처럼 as-blend된 상태에서도 PS 매트릭스에 SMMA가 분산상을 이루고 있음을 볼 수 있다. 불규칙한 모양을 지닌 가느다란 형태

외에도 작은 크기의 원 또는 타원의 SMMA 분산상이 혼재되어 있으며, 또한 대각선 방향으로 배향되어 있음을 볼 수 있다. As-blend된 상태에서 turbidity에 의한 산란 외에는 어떠한 산란 피크도 관찰되지 않는다는 점을 고려할 때 (Figure 1) Figure 3A에서부터 전형적인 spinodal decomposition에 따라 상분리가 진행되는점이 매우 특이하다. 200 °C에서 30분 동안 annealing 한 후의 TEM 사진을 살펴보면 (Figure 3B) SMMA 분산상이 보다 둥근형태로 변화하였고 그 크기도 매우 증가하였음을 볼 수 있다. 또한 배향도 유지되고 있다. 200 °C에서 30분 annealing 하였을 때 약 7°의 산란각에서 최대 피크를 보이며 또한 전형적인 spinodal ring pattern을 보이는 것과 비교할 때 매우 다른 모폴로지이다.

위에서 관찰된 실험 결과들은 다음 두 가지 방법으로 설명 가능하다. 먼저 전에 설명한 바대로 용융혼합 동안의 shear-induced mixing 현상을 들 수 있다. 그러나 고분자 블렌드의 경우 전단 효과가 상분리 온도에 미치는 영향이 최대 30 °C 이상 되지 않는다는 점을 고려하면 그 가능성은 높지 않다. 그리고 TEM으로 관찰한 모폴로지도 spinodal decomposition의 초기과정에서 관찰되는 것과는 다르다 [5]. 둘째, 전형적인 비상용 고분자 블렌드의 morphology development 과정을 따라 초기 morphology가 얻어졌으며 co-continuous 구조의 성장과정을 따라 coarsening된다고 생각할 수 있다. 하지만 이 경우 초기 모폴로지에서 왜 산란 패턴이 전혀 관찰되고 일정한 annealing 시간이 지나야만 링 패턴이 관찰되지 않는지 확실하지 않다. 또한 이와 같은 견해를 뒷받침 할 만한 실험결과도 보고된 바 없다.

#### 4. 참고문헌

- 1) H. Jinnai, et al., *Macromolecules*, **30**, 130 (1997).
- 2) T. Hashimoto, in *Materials Science and Technology*, Vol. 12: Structure and Properties of Polymers, E. L. Thomas, Ed., Weinheim, VCH Publishers, 1993.
- 3) L. A. Utracki, *J. Rheol.*, **35**, 1615 (1991).
- 4) I. Nakatani and M. D. Dadmun, eds., *Flow-Induced Structure in Polymers*, ACS Symposium series No. 597, 1995.
- 5) A. E. Ribbe and T. Hashimoto, *Macromolecules*, **30**, 3999 (1997).

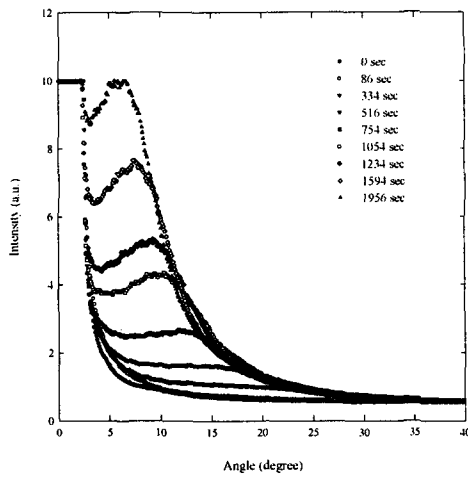


Figure 1. Changes in scattering profiles of 50/50 PS/SMMA blend during meal annealing at 200 °C.

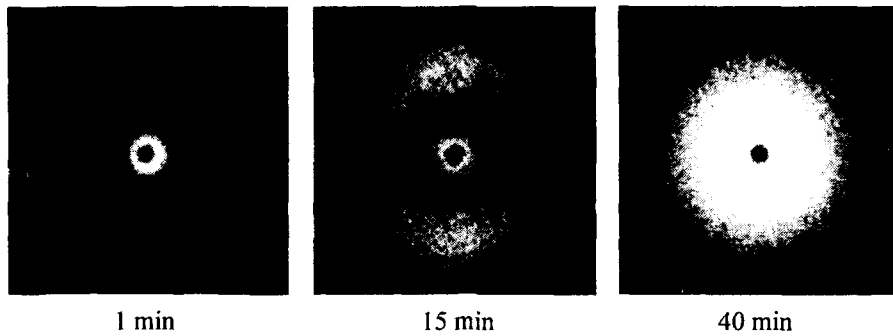


Figure 2. Changes in scattering patterns of 50/50 PS/SMMA blends during annealing at 210 °C.

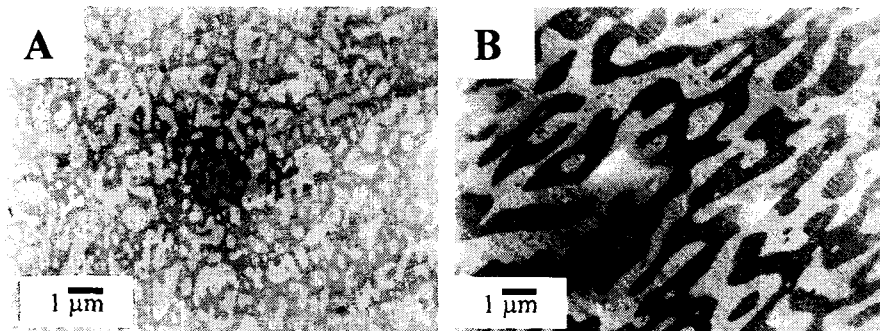


Figure 3. TEM micrographs of 50/50 PS/SMMA blends: (A) before; (B) after annealing.