

PS/PMMA 블렌드의 유변학적 성질과 상전이에 관한 연구

한민수, 강성중, 임종필, 정현철, 김우년, 현재천
고려대학교 화학공학과

Studies of Rheological Properties and Phase Inversion of Polystyrene and Poly(methyl methacrylate) Melt Blends

M. Han, S. J. Kang, J.-P. Lim, H. C. Jung, W. N. Kim, and J. C. Hyun
Department of Chemical Engineering, Korea University

서론

고분자 블렌드에서 블렌드를 구성하고 있는 조성들이 형구학적으로 interpenetrating 구조를 이루고 있으면서 cocontinuous 하면 충격강도의 향상을 가져올 수 있기 때문에, 이러한 구조를 가지는 물질은 산업적으로 매우 큰 관심의 대상이 되고 있다. 블렌드에서 cocontinuous 구조를 이루기 위해서는 상전이(phase inversion) 상태를 거쳐야 하고 따라서 상전이 관한 연구는 cocontinuous 구조를 형성하는 블렌드 연구의 가장 기본이라 할 수 있다 [1].

본 연구에서는 PS/PMMA 블렌드의 조성에 따른 dynamic viscosity와 블렌드를 구성하고 있는 PS, PMMA의 신장점도로부터 Utracki [2]등이 제안한 상전이 예측식에 적용하여 상전이 조성을 예측하였으며, SEM을 이용하여 실제 블렌드의 형태학적 구조와 비교하였다. 이론식으로 부터 PS/PMMA (41/59) 조성에서 상전이가 예측되었으며, 이는 dynamic viscosity 결과와 SEM을 이용하여 얻은 결과와 일치하였다. 블렌드의 계면장력을 구하기 위하여 Palierne 모델을 이용하여 구하였으며, 여기서 얻어진 값은 harmonic-mean equation을 통해 예측한 값과 거의 일치함을 확인하였다. 또한 이렇게 구한 블렌드의 계면장력과 고분자-고분자 상호작용 계수와 관계를 Helfand [3], Broseta [4], Freed [5]등이 제안한 관계식에 적용해 봄으로써 이러한 식들의 유용성을 검토하여 보았다.

이론

상전이 거동을 예측하기 위해 Avgeropoulos [6]등이 블렌드 제조시 토크비와 각 성분의 부피분율의 관계에 기초를 둔 경험적인 식을 제안한 이래, Miles [7]등은 낮은 전단 속도를 가하여 고분자 블렌드를 제조하는 경우에 점도와 부피분율로부터, Metelkin [8]등은 Miles등이 제안한 식이 상전이 거동을 나타내는 영역에서는 형태학적 구조가 불안정하다는 개념을 도입하여 상전이 식을 제안하였다. 한편 Utracki는 두 고분자의 점도 비가 1이상인 경우에 다음과 같은 식을 제시하였다.

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

여기서, $[\eta]$ 는 고유 점도를 나타내며, ϕ_i 는 각 성분의 최대 충전 체적을 나타낸다. 최대 충전 체적은 $1 - \phi_c$ 로 표현되며, ϕ_c 는 입계 삼투 체적으로 삼차원적인 구상일 경우에는 0.156이다. 또한 고유 점도는 열가소성 수지와 고무에서는 최적 값이 1.9라고 보고하고 있다. 그러나 실제 블렌드의 형태학적 구조는 블렌드 가

공시 압출기의 die 부근에서의 extensional stress에 많은 영향을 받으며, 따라서 이제까지 상전이 예측식에 사용되었던 전단 점도비 보다는 신장 점도비가 더욱 중요하다고 제안하였다.

블렌드를 구성하고 있는 두 고분자의 신장점도를 예측하기 위해 Cogswell [9] 이론이 사용되어졌다.

$$\eta_{EC} = \frac{9(n+1)^2 (\Delta P_{ent})^2}{32 \eta_A \dot{\gamma}_A^2} \quad (2)$$

여기서 n 은 power law index이며 ΔP_{ent} 는 capillary flow에서 발생하는 입구의 압력강하를 나타낸다.

점탄성 거동을 보이는 용융 고분자 블렌드에서 두 고분자 사이의 계면 장력을 측정하기 위해 Palierne model [10]이 사용되었다.

$$\frac{G^*}{G_m^*} = \frac{1 + 3\Sigma\phi_i H}{1 - 2\Sigma\phi_i H} \quad (3)$$

$$H = \frac{4(\gamma_{12}/R_i)[2G_m + 5G_i] + [G_i - G_m][16G_m + 19G_i]}{40(\gamma_{12}/R_i)[G_m + G_i] + [2G_i + 3G_m][16G_m + 19G_i]}$$

여기서 γ_{12} 는 두 고분자 사이의 계면장력을 나타내고 R 은 분산상의 반경을 나타낸다.

Helfand와 Tagami는 확산에 근거를 둔 self-consistent field 이론을 통하여 블렌드의 계면장력이 고분자-고분자 상호작용 계수의 0.5승에 비례한다고 유도하였으며, 이후 Broseta등과 Freed등은 free energy 개념을 도입하여 이 같은 이론을 더욱 정교한 형태로 발전시켰다.

실험

PS/PMMA 이성분계 블렌드에 대하여 블렌드의 조성을 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0으로 하여 스크류 압출기를 이용하여 용융 블렌딩 하였다. 사용한 스크류 압출기의 스크류는 종횡비 (L/D)가 24:1, 지름이 20 mm, die의 종횡비는 20 이었다.

블렌드의 유변학적 특성을 Rheometrics사의 ARES 및 Goettfert사의 Rheotester 1501을 이용하여 분석하였다. 진동전단 실험에서는 지름 25 mm의 고분자 시료를 190 °C, 8 %의 변형율로 parallel-plate fixture를 이용하여 분석하였으며, 공정조건에서의 전단점도와 압력강하는 capillary rheometer로 구하였다. PS/PMMA 블렌드에 대하여 압출기에서 나온 고분자 블렌드의 extrudate를 액체 질소로 급냉하여 절단한 후 단면을 500 Å으로 백금 코팅후, Hitachi사의 주사 전자 현미경 (FE-SEM)을 이용하여 가속전압을 20 kV 부근으로 하여 단면을 관찰하였다.

결과 및 토의

고분자 블렌드의 형태학적 구조는 블렌드를 제조할 때의 공정조건과 매우 밀접한 관련이 있으며, 상 전이를 예측하기 위해서는 블렌드를 제조할 때의 온도 및 전단율에 대한 정보가 필요하다. Internal mixer 형태와 달리 압출기를 통해 블렌드를 제조할 경우 블렌드 조성에 따라 변화되는 유출량 측정을 통해 걸보기

전단율에 관한 정보 밖에 얻을 수 없다. 따라서 상 전이가 이루지는 조성이라고 예측되는 지점을 전단실험을 통해 예측한 후 공정에 사용된 기준 전단율로 사용하였다. Fig. 1은 조성에 따른 블렌드의 점도변화를 나타내는데 순수한 PS에서 PMMA 무게분율이 증가함에 따라 점도는 단순증가 법칙을 따르다가 PS/PMMA (4/6) 부근에서 급격한 변화를 보인다. 이는 상전이 영역을 암시하는 것으로써, 공정 전단율의 결정은 이 지점을 포함하는 영역 (PS/PMMA (5/5~3/7))에서의 평균값인 $189 \text{ [s}^{-1}\text{]}$ 을 사용하였다.

Fig. 2는 전단율에 따른 PS와 PMMA의 점도를 나타낸 것인데 공정 전단율에서 두 고분자의 점도비는 0.22였다. 또한 신장점도를 예측하기 위해 다양한 capillary die (L/D=10,20,30)에서의 실험을 통해, 입구에서 두 고분자의 압력강하, Bagley end correction (e), 그리고 power law index (n)를 구하였으며, 이를 Cogswell equation에 적용하여 신장점도를 계산하였다. 그 결과 신장 점도비는 0.41이었으며, Table 1은 전단 점도비와 신장 점도비를 이용하여 다양한 상전이 예측식에 적용한 결과를 나타내고 있다. Table 1에서 알 수 있듯이 어떤 점도비를 사용하느냐에 따라 상당히 다른 결과를 보이고 있으며, FE-SEM으로 블렌드의 형태학적 구조를 실제로 확인한 결과 신장 점도비를 사용하여 Utracki 식에 적용한 값이 상 전이를 가장 정확히 예측함을 알 수 있었다.

PS/PMMA 블렌드의 계면장력 (γ_{12})을 측정하기 위해 Palierne model을 사용하였으며, image analysis 기법을 통하여 droplet의 부피 평균 반지름을 구하였다. Fig. 3은 γ_{12} 를 2.0 mN/m 으로 하였을 경우 model 값과 실험값과의 차이를 나타내고 있는데, 실험범위내의 거의 모든 전단율에서 model값과 실험값이 일치하는 것으로 보아 가정한 계면장력 값이 타당한 값이며, 이는 harmonic-mean equation으로 예측한 값과 이전 문헌들에서 나타난 값들과 비슷함을 확인하였다.

또한 블렌드의 고분자-고분자 상호작용계수와 계면장력과의 관계를 알아보기 위해서 Helfand, Broseta, 그리고 Freed등이 제안한 식에 적용해 본 결과 고분자-고분자 상호작용계수의 분자량과 조성의존성에 따라 1.2 - 2.0 mN/m 값을 나타내었다. 이러한 결과로부터 Helfand등이 제안한 상호관계식으로부터 PS/PMMA 블렌드의 계면장력은 고분자-고분자 상호작용계수의 분자량과 조성 의존성에 영향을 받지만, 계면장력의 측정방법에 따른 오차범위를 생각해 볼 때, 위 식들이 계면장력의 예측식으로서 유용함과 더불어 model 식의 차이에 따른 영향이 매우 작음을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 지원을 받아 수행하였으며 이에 감사를 드립니다 (과제번호 1999-1-308-001-3).

참고문헌

1. B. Wong and W. E. Baker, *Polymer*, **38**, 2781 (1997).
2. L. A. Utracki, *J. Rheol.*, **35**, 1615 (1991).
3. E. Helfand and Y. Tagami, *J. Chem. Phys.*, **56**, 3592 (1972).
4. D. Broseta, G. H. Fredrickson, L. Leibler, and E. Helfand, *Macromolecules*, **23**, 132 (1990).
5. H. Tang and K. F. Freed, *J. Chem. Phys.*, **94**(9), 6307 (1991).
6. G. N. Avgeropoulos, F. C. Weissert, P. H. Biddison, and G. G. A. Bohm, *Rubber Chem. Tech.*, **49**, 93 (1976).
7. I. S. Miles and A. Zurek, *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 796 (1988).

8. V. I. Metelkin and V. S. Blekht, *Colloid J. USSR*, **46**, 425 (1984).
9. F. N. Cogswell, *Trans. Soc. Rheol.*, **16**, 383 (1972).
10. J. F. Palierne, *Rhol. Acta*, **29**, 204 (1990).

Table 1. Comparison of theoretical points of phase inversion calculated with several models, with shear and extensional viscosity ratio.

Model	PMMA/PS (shear viscosity ratio = 0.22)	PMMA/PS (extension viscosity ratio = 0.41)
Miles	82/18	71/29
Metelkin	94/6	86/14
Utracki	65/45	59/41

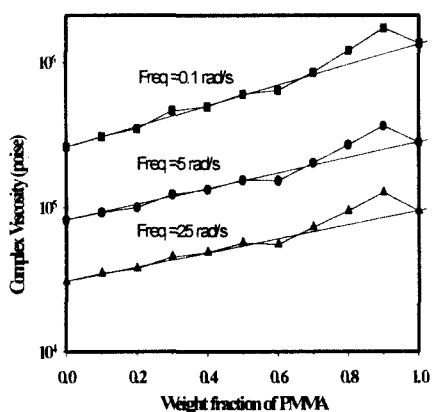


Fig. 1 Dependence of dynamic viscosity on composition several frequencies at 190 °C

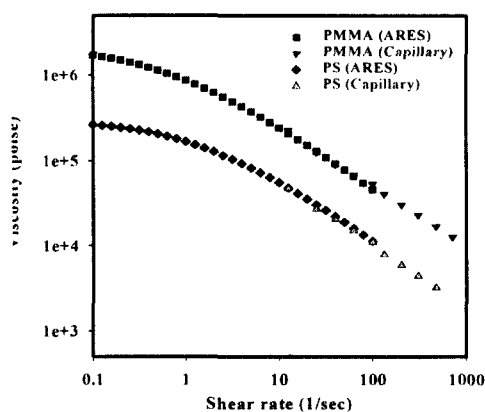


Fig. 2 Viscosity of pure polymers with ARES and capillary rheometer at 190 °C

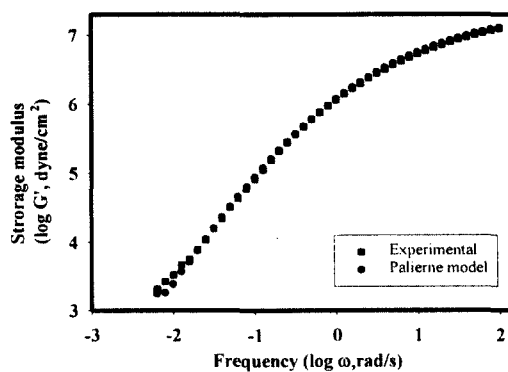


Fig. 3. Comparison of the Palierne model predictions with experiment for PS/PMMA(8/2) blend.