

3성분계 블렌드에서 스프레딩계수 및 가공조건이 모폴로지에 미치는 영향

김서화, 이민희, 이봉근
LG화학 기술연구원 신소재연구소

서론

이성분계 블렌드를 제조하는데 있어서 두 성분간에 상용성을 주기 위해서는 상용화제라고 불리는 제 3의 성분이 필요하다. 일반적으로 각 성분을 모두 가지고 있는 공중합체 같은 비반응성 상용화제나, 어느 한쪽 또는 양쪽 모두와 반응할 수 있는 반응성 상용화제가 사용된다. 그러나, 공중합체나 반응성 상용화제가 아니더라도, 제 3의 고분자가 두 고분자의 계면에 존재할 수 있다면 이 고분자도 일종의 상용화제로 생각할 수 있다. 3성분계 고분자 블렌드의 모폴로지는 Harkins 방정식(1952)을 통해 계산되는 스프레딩계수를 통해 그림 1과 같이 예측할 수 있다고 알려져 있다.

$$\lambda_{31} = \gamma_{12} - \gamma_{23} - \gamma_{13} \quad (1)$$

여기서 γ_{12} , γ_{23} 와 γ_{13} 는 각 성분간의 계면장력이다.

PA6/PE 블렌드 시스템에서는 주로 반응성 상용화제가 사용되어왔는데, 대부분은 carboxylated PE, ethylene methacrylic acid 랜덤공중합체, maleic anhydride 그래프트 PE와 같이 PE에 반응성기가 붙어있는 형태이다. 이러한 PE에서 유도된 상용화제들의 경우, 포함하고 있는 반응성기의 농도가 낮은 편이다. 예를 들어 PE-MAH의 경우 MAH함량은 대부분의 경우 1.0wt% 이하이다.

본 연구에서는 PA6/PS/PE를 포함한 몇 가지 3성분계 고분자 블렌드의 모폴로지를 예측해보고 실험을 통해 확인하였다. 또한, 이러한 실험을 바탕으로 PA6/PE 블렌드에 PS로부터 유도된 새로운 상용화제의 도입가능성을 조사해보았다. 이 블렌드 시스템에서 다양한 상용화제의 효과를 관찰하였으며, 또한 상용화제와 혼합 순서의 조절을 통해 PE의 위치를 조절하는 실험을 하였다.

실험

블렌드 제작은 Haake batch mixer(Rheocord 9000 and Rheomix 600)를 사용하였다. 230°C 100rpm에서 10분간 혼합하였으며, 혼합 비율은 주로 성분-2 / 성분-3 / 성분-1 = 70/25/5로 하였다.

본 실험에서 사용한 고분자는 polyamide-6 (Capron BAC, Allied Signal Inc.), polystyrene (GPPS 20HR, LG Chem. Ltd.), polyethylene (HDPE, Lutene-H ME9180, LG Chem. Ltd.)등이며, 상용화제로는 polystyrene-g-oxazoline (RPS-1005, Nippon Shokubai), styrene-maleic anhydride copolymer (SMA, Dylark 232, 8.0% MAH, Nova Chemicals Inc.) polyethylene-g-maleic anhydride (PE-MAH, Polybond 3009, 1.2% MAH, Uniroyal Chem. Co.)를 사용하였다.

블렌드의 모폴로지 관찰은 주사전자현미경(SEM, JEOL JSA-840A)을 이용하였으며, 현미경 관찰을 위한 시편은 cryo-microtoming(Leica EM-FCS) 기계와, 산소 플라즈마 에칭 시스템(Plasm-Preen II, Plasmatic System Inc.)을 이용하여 준비하였다. 플라즈마 에칭은 30분간 시행했으며, 이 에칭기법은 각 고분자마다 에칭 되는 정도가 다르다는 점을 이용하여 상을 얻는 방법이다.

결과 및 토론

계면장력을 이용한 모폴로지 예측

PA6/PS/PE 블렌드의 모폴로지를 예측하고, 실험을 통해 실제와 비교하여 보았다. 스프레딩계수를 계산하기 위해 각 성분간의 계면 장력 값을 문헌을 통해 조사하였다(표 1). 이렇게 찾은 계면 장력을 식 (1)에 대입하여 계산한 결과 양수의 스프레딩계수를 얻을 수 있었다. 즉, 이론적으로는 그림 1(d)와 같이 PA6 매트릭스 내에서 PS가 PE를 둘러싸는 encapsulation 구조를 가진다. 이와 같이 예측된 모폴로지를 실제 실험 결과와 비교하여 보았다. 그림 2(a)에서 볼 수 있듯이, 이론적으로 예측한 것과 마찬가지로 PA6 매트릭스 내부에서 모든 PE 도메인들이 PS 도메인에 둘러 쌓여있는 것을 확인할 수 있었다. 그림 2(a)를 얻은 시편을 tetrahydrofuran(THF)로 에칭하여 관찰한 결과, 플라즈마 에칭을 이용한 것과 화학적 에칭을 이용한 결과가 동일하였다(이 논문에는 실지 않음). 이러한 PS의 스프레딩 거동을 볼 때 PS또는 PS로부터 유도된 상용화제들을 PA6/PE 블렌드의 상용화제로 사용하는 것이 가능할 것으로 예상된다.

여러가지 상용화제의 효과

PA6/PS/PE 블렌드에서 RPS, SMA, PE-MAH의 효과를 관찰하고 나타난 모폴로지들을 그림 2에 나타내었다. 여기서 RPS와 SMA는 PS유도체들이며 스프레딩개념에 따라 PA6와 PS의 계면에서 상용화제로 작용할 수 있을 것으로 예상된다. 그림 2 (b)와 (c)에 나타난 실험 결과와 같이, RPS와 SMA는 PE를 둘러싸고 있는 PS 도메인의 크기를 크게 줄여놓았다. 여기서 두 가지 거론할 만한 모폴로지 거동을 발견하였다. 첫번째로, PS 도메인의 크기가 매우 작아지더라도 여전히 PE 도메인을 둘러싸고 있음을 볼 수 있다. 즉, PS가 PE를 둘러싸는 스프레딩 거동이 상용화제의 영향을 받지 않았다. 두번째는, PS 도메인 내부에 있는 PE 도메인들의 크기 역시 감소한다는 것이다. 이는 PS 도메인의 크기가 줄어들면서 내부에 있던 PE 도메인들도 같이 나누어져서 작아졌기 때문으로 생각된다. PE-MAH(그림 2 (d))를 사용했을 경우 PS 도메인의 크기에는 변화가 없이 PE 도메인들의 크기만 약간 줄어들었다.

그림 2 (d)에서 흥미로운 거동을 관찰할 수 있었다. 즉, 몇몇 PE 도메인들이 PS 도메인 내부가 아닌 PA6 매트릭스 내에서도 관찰됨을 볼 수 있다. 이는 PE-MAH와 PA6가 화학반응을 통해 공중합체를 형성하고 이 공중합체의 PE 사슬 부분이 PE와 상용성을 가져 몇몇 PE 도메인들이 PA6 매트릭스 내부에 위치하게 되는 것으로 해석된다. 스프레딩 거동의 관점에서 설명하자면, PE-MAH의 첨가로 γ_{12} 값이 변하고 이에 따라 스프레딩 계수의 부호가 변할 수 있다. 단, 식 (1)은 각 성분이 균일한 상을 이루고 있다는 가정을 하고 있는 반면에, 용융혼합 과정에서 소량의 상용화제가 모든 부분에 균일하게 퍼져있기는 힘들다. 따라서, 국부적으로 스프레딩 계수의 부호가 바뀌어서 이러한 현상이 일어날 수 있을 것으로 볼 수 있다.

PA6/PE 블렌드에서 SMA의 효과를 관찰하였다. 그림 2(c)에서 볼 수 있듯이 PS를 포함한 경우에 SMA가 PA6/PS 계면에서 상용화제로 작용하는 것은 당연한 일이다. 하지만 PS가 전혀 들어가지 않은 PA6/PE 블렌드에서도 SMA는 PE 도메인의 크기를 그림 3과 같이 크게 줄였다. 이와 같이 SMA가 PA6/PE 블렌드에서 상용화제로 사용될 수 있는 것은 역시 PA6 매트릭스 내에서 PS가 PE를 둘러싸는 스프레딩 거동으로 설명될 수 있다.

모폴로지 조절 - PE 도메인의 위치 변화

상용화제인 PE-MAH의 함량과, 혼합 순서를 조절하여 PE 도메인의 위치를 변화시켜보고자 하였다. 그림 4에서 볼 수 있듯이, PE 도메인들의 위치는 PS 도메인 내부에서부터(그림 4(a))에서 PA6 매트릭스로(그림 4(d))로 성공적으로 옮길 수 있었다. 아무런 상용화제도 사용하지 않을 때, PE 도메인들은 모두 PS 도메인 내부에 존재한다. 하지만 PE-MAH를 1.0phr 사용하였을 경우 소량의 PE 도메인들이 PA6 매트릭스 쪽으로 이동하는 것을 관찰할 수 있다. 이러한 거동에 대해서는 앞에서 설명하였다. 다음으로 두 단계로 나누어서 혼합하는 방법을 사용하였다. 먼저, 균일한 PE/PE-MAH를 만들어 주기 위해 PA6/PE/PE-MAH를 5분간 혼합하고, 그 뒤에 25 wt%의 PS를 첨가하여 5분간 혼합하였다. 두 단계 혼합 방법을 사용할 경우 그림 4(b), 4(c)에서 볼 수 있듯이 한 단계 혼합 방법을 사용했을 때보다 PE 도메인들이 PA6 매트릭스 쪽으로 많이 이동했음을 관찰할 수 있었다. 마지막으로 PE-MAH의 함량을 3.0phr로 증가시켜 두 단계 혼합 방법으로 혼합하였을 경우 그림 4 (d)와 같이 모든 PE 도메인들이 PA6 매트릭스 쪽으로 이동하였고, PS 도메인 내부에서는 거의 관찰 할 수 없었다. 결과적으로 혼합 방법과, 상용화제의 함량을 조절함으로써 PE 도메인들의 위치를 성공적으로 조절할 수 있었다.

참고문헌

- Elemans, P. H. M., J. M. H. Janssen, and H. E. H. Meijer, 1990, *J. Rheol.*, **34**, 1311
 Harkins, D. W., 1952, "The Physical Chemistry of Surface Films", Reinhold, New York, p23
 Liang, H., R. Xu, B. D. Favis, and H. P. Schreiber, 2000, *J. Polym. Sci., Part B*, **38**, 2096
 Mekhilef, N., P. J. Carreau, B. D. Favis, P. Martin., and A. Ouhlal, 2000, *J. Polym. Sci., Part B*, **38**, 1359
 Xing, P., M. Bousmina, and D. Rodrigue, 2000, *Macromolecules*, **33**, 8020

표 1. 문헌상의 계면장력 값

| 접촉계면 | γ_{ij} (mN/m) | T (°C) | 참고문헌 |
|--------|-----------------------------|--------|--|
| PE/PA6 | 13.5 (γ_{12}) | 230 | Elemans et al. (1990), Liang et al. (2000) |
| PE/PS | 4.1 (γ_{13}) | 230 | Mekhilef et al. (2000) |
| PS/PA6 | 7.1 - 8.4 (γ_{32}) | 230 | Xing et al. (2000) |

표 2. PE 도메인의 위치를 조절하기 위한 실험 조건

| 전체 조성비 (wt%) (PA6/PS/PE/PE-MAH) | 한 단계 혼합 (10 min) | 두 단계 혼합 (5 min + 5 min) | 모폴로지 |
|------------------------------------|---------------------|----------------------------|-------------|
| 70/25/5/0 | O | | Figure 4(a) |
| 70/25/5/1 | O | | Figure 4(b) |
| 70/25/5/1 | | PS added after 5min | Figure 4(c) |
| 70/25/3/3 | | PS added after 5min | Figure 4(d) |

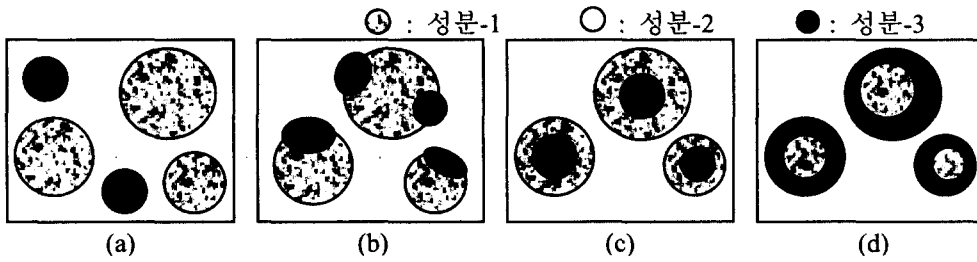


그림 1. 3성분계 블렌드의 도식적 그림 (a) separate dispersion ($\lambda_{31}<0, \lambda_{13}<0$); (b) partial engulfing ($\lambda_{31}<0, \lambda_{31}<0, \lambda_{21}<0$); (c) encapsulation ($\lambda_{13}>0, \lambda_{31}<0$); (d) encapsulation ($\lambda_{13}<0, \lambda_{31}>0$)

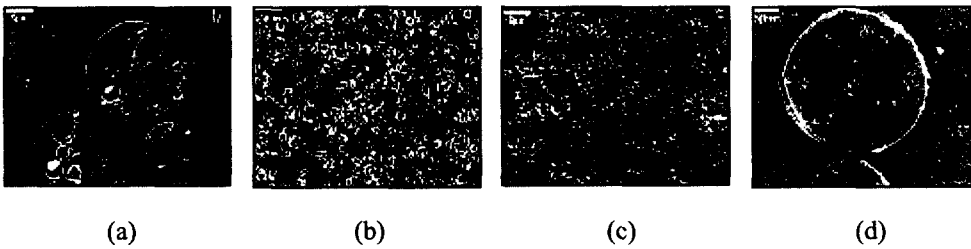


그림 2. PA6/PS/PE(75/25/5) 블렌드에서 다양한 상용화제의 효과 (x3000) (a) RPS, 1.0phr (b) SMA, 1.0phr (c) PE-MAH, 1.0phr

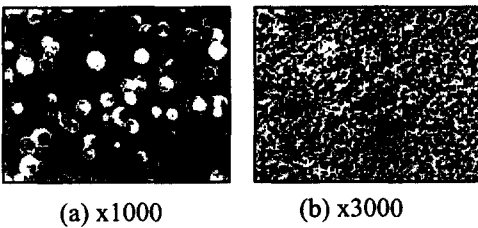


그림 3. PA6/PE (90/10) 블렌드에서 SMA의 효과 (a) SMA 0phr (b) SMA 1.0phr

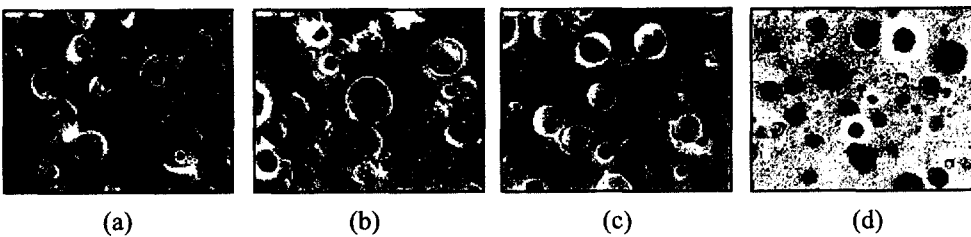


그림 4. PA6/PS/PE (70/25/5) 블렌드 시스템에서 PE domain의 위치 조절(x1000) (a) PE-MAH 0phr, 한 단계 혼합 (b) PE-MAH 1.0phr, 한 단계 혼합 (c) PE-MAH 1.0phr, 두 단계 혼합 (d) PE-MAH 3.0phr, 두 단계 혼합