

高分子合成化學과 폴리머알로이(I)

白 南 哲

머 리 말

위스키나 포도주 등에 대하여 “블렌드”라는 말을 흔하게 듣게 된다. 種類가 다른 것들을 혼합하여 맛이나 향을 좋게 한 것을 블렌드라고 말한다. 辭典을 찾아보면 잘 조화된 混合物이라고 되어 있다. 마요네즈나 사라다드레싱은 물과 기름의 混合物이다. 즉 마요네즈는 물과 기름의 混合物이다. 와인이나 위스키는 물과 알코올에 똑같이 혼합되어 녹아 있는 一相系인데 대하여 마요네즈나 드레싱은 水相과 油相에 混在된 二相系이다. 靑銅器 以來의 金屬材料 거의가 多種類의 金屬原子로 되어 있는 合金(alloy, 알로이)이다. 세라믹도 多種類의 無機物을 混合한 것이다. 最近의 超電導材料도 이의 一稱이다. 高分子材料에 對하여도 마찬가지로 種類가 다른 高分子의 組合에 의한 一連의 材料가 있어 더욱 새로운 材料를 爲한 研究開發에 關心이 集中되고 있다.

이것은 高分子材料의 性能機能에 關한 要求가 多樣化하여 그와같은 要求를 單一한 高分子로 滿足시키는 것이 困難하게 되어 색다른 性質을 가진 高分子種의 效果의인 複合에 의해서만 達成할 수 있다는 認識의 結果일 뿐이다. 이 研究

開發 動向에 呼應하여 앞으로 多成分系 高分子材料에 對하여 폴리머알로이라고 불리는데 定着하였다.

1. 高分子合成化學과 폴리머알로이

지금까지 實로 여러가지의 高分子가 合成되었다. 그림 1.1에 이들의 分子骨格의 形에 對하여 分類하였다. 그림中 동그라미(○)는 分子의 반복단위를 나타낸다. 예를들면 (a)의 ○白丸이 $-CH_2-CH_2-$ 이면 白丸의 連鎖는 폴리에틸렌, $-CH_2-CHCl-$ 이면 PVC가 되는 셈이다. 따라서 그림 1.1은 模式的인 것으로 丸의 數가 約 20餘個 그려져 있지만 實際의 高分子는 數百 또는 數千個의 連鎖가 되는 것이 一般的이다. 플라스틱 纖維 고무 등에 쓰여지고 있는 汎用高分子는 그림 1.1에 나타낸 骨格의 어느 하나로 되어 있다.

동그라미印의 化學構造로서 有機化學의으로 생각할 수 있는 것은 膨大한 數가 된다. 이 數에 그림 1.1(a)(g)의 骨格의 種類나 白丸-黑丸의 組合의 數를 곱하면 보다 큰 數가 된다. 지금까지 材料性能의 向上이나 高機能化는 호로이와 같은

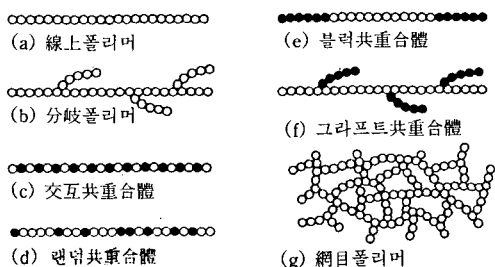


그림 1.1 폴리머의 분자골격폴리머.

반복단위의 選定이나 組合 등 有機合成化學의 아프로치에 의하여 이루어진다. 그러나 約 15年 程度前에 적어도 汎用高分子에 對하여는 그에 대한 接近에 限界가 보이기 시작하였다. 그리하여 그의 先鋒은 보다 섬세한 것에 向하게 되었다. 한편 金屬材料에서의 合金(알로이)와 같은 立場에서 좀더 本格的으로 研究하고자 하는 움직임이 始作되었으며 이것이 폴리머알로이이다. 種類가 다른 高分子은 물과 알코올과 같이 分子次元에서는 서로 溶合하지 않는다. 즉 물과 기름中에 있는 것이 一般의이다. 相圖로 나타내면 그림 1.2(a)와 같이 된다.

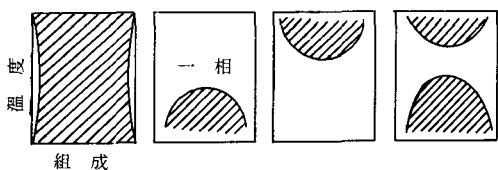


그림 1.2 高分子混合系の 相圖.

低分子化合物끼리의 混合에 대하여는 “like dissolves like” 즉 化學構造가 비슷한 化合物들끼리는 잘 녹인다는 一般則이 알려져 있다. 그러나 高分子系에서는 폴리에틸렌과 폴리프로필렌만큼 構造上에서 닮아 있어도 全然 서로 녹지 않는다. 폴리스티렌(PS)과 重水素에서도 低溫에서는 서로 녹이지 않는다. 이와같이 異種의 高分子이 相互溶解를 잘 이루지 못하는 事情에 대하여는 다음 章에서 說明하기로 한다. 그림 1.2(a)와 같이 相圖上의 거의 全域에 걸쳐서 相互溶解하지 않는 高分子混合系를 非相溶系라고 부른다.

非相溶系를 加熱, 溶融시켜서 混練하면 물/油系와 같은 에멀존이 된다. 混練物을 適當하게 冷却·固化시키면 混練中에 에멀존形態에 가까운 構造를 갖는 二相系 材料가 된다는 이 機械的인 混合物도 그 나뉠대로의 뜻 있는 알로이이다. 成分폴리머의 選定이나 化學反應의 導入을 考慮하면 더한층 多彩로운 材料設計가 可能하게 된다.

非相溶性인 A, B, 異種폴리머를 共有結合으로 結合된 블럭共重合體(그림 1.1(e) 또는 그라프트共重合體(그림 1.1(f)에서는 A鎖와 B鎖가 接觸을 싫어해도 헤어질수가 없고 數百Å의 尺寸로 分離되어 凝集한다. 마이크로 相分離라고 일컬어지는 現象이다. 비누分子의 미셀形成에 잘 닮은 現象이다. 非溶의 A/B폴리머의 機械的 混合에 의하여 1 μ m前後의 粒子가 分散한 二相系가 얻어지는데 對하여 블럭-그라프트形으로 共有結合을 導入하면 그의 相分離尺寸가 약 두자리(2桁), 작아지게 된다. 마이크로 相分離에 對하여는 4章에서 詳述한다.

그림 1.1(g)는 網目폴리머이다. 網目點間의 길이가 짧은 것은 페놀樹脂나 에폭시樹脂의 熱硬化性樹脂 등에 相當한다. 架橋고무는 網目點間이 길고 網目點間 分子量으로 一萬前後의 것에 相當한다. 異種의 高分子網目を 그림 1.3과 같이 서로 엉키게 한 것을 IPN(interpenetrating polymer network)라고 부른다.

IPN을 合成하고 그림 1.3과 같은 構造로 인한

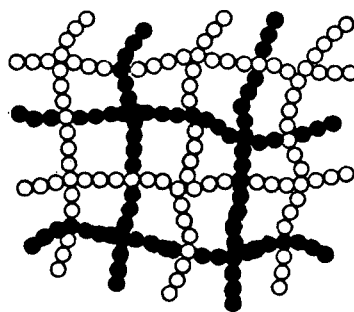


그림 1.3 IPN : 白丸의 網目과 黑丸의 網目이 結合 엉켜있지만 兩者는 共有結合으로 結合되어 있지는 않다.

性能을 가지게끔 努力하고 있다.

그림 1.2의 (b)~(d)와 같이 相圖上의 限定된 領域에서도 溶解되는 高分子쌍도 約 50쌍程度 나타나 있다. 우리가 高分子를 加할 수 있는 것은 유리轉移溫度 T_g 以上에서 熱分解溫度가 T_d 이다. 이 溫度領域에서 그림 (b)~(d)와 같이 一相領域과 二相領域을 갖고 있는 混合系를 半相溶系라고 부른다. 半相溶系의 一相領域으로 兩 폴리머의 均一溶液을 만들어 놓고 다음에 溫度를 變化시켜 그것을 二相領域에서 熱處理하면 非相溶液에서 機械的 混合으로는 얻을 수 없는 特徵的인 相分離構造가 發現한다. 이 相分離構造와 材料物性과의 關係에 對하여는 研氣가 開始된지 오래지 않으나 앞으로 展開되는 것을 보아 다음으로 미룬다. T_g 와 T_d 사이가 모두 一相領域이 되면 이것을 相溶系라고 부른다. 異種의 高分子가 물과 알코올과 같이 여러 造成으로 녹아 있는 셈이다. PPO(폴리페닐렌옥사이드)/PS混合系를 처음으로 하여 相溶系알로이의 몇몇이 實用的으로 利用되고 있다. 以上 폴리머알로이의 범주에 屬하는 것으로서 i) 非相溶系의 機械的 混練物, ii) 블럭, 그라프트共重合體, iii) IPN, iv) 半相溶系의 熱處理物, v) 相溶系의 均一混合物 등이 基本이다. 또한 이들의 應用으로서 vi) 非相溶系인 A/B폴리머 混合系에 A-B블럭-그라프트 폴리머를 添加시킨 三成分系, vii) 非相溶 A/B 混合系로의 化學反應의 導入에 의한 多相系 等도 있다. 또한 이들의 混合 또는 反應을 同伴하는 경우에는 高分子를 溶媒에 溶解시켜 行하는 경우나 라텍스의 形態로 行하는 경우도 있다. 그림 1.1(c)(d)의 交互共重合體나 랜덤共重合體는 보통 알로이로 간주하지 않는다. 이들 (a) 모노머와 (b) 모노머로 된 A·B共重合體를 A폴리머-B폴리머의 性質을 喪失한 第三의 폴리머, 즉 C폴리머로 보이는 習性이 高分子科學者間에 定着하게 된 때문일 것이다. 또한 共重合이라는 重合反應이더라도 넘어도 日常的으로 되어 있기 때문인 것도 그 原因의 하나로 생각될 수 있다. 그러나 알로이의 立場에서 보면 交互랜덤共重合體는 高分子系가 아니면 不可能한 알로이라고도

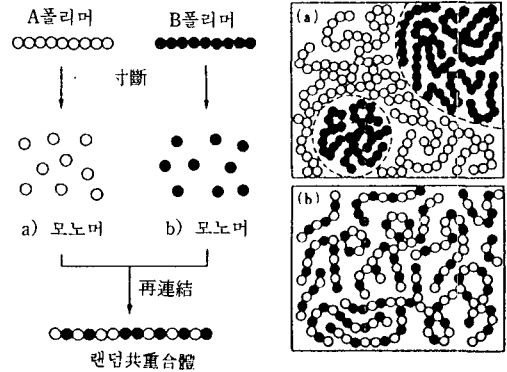


그림 1.4 (a) 非相溶A폴리머와 B폴리머混合系의 二相構造, (b) A·B랜덤共重合體의 凝集狀態, 左右와 같이 랜덤共重合體로 함으로써 벌크로는 (b)와같이 서로 싫어하는 白丸과 黑丸이 接觸하지 않을 수 없는 狀況이 된다.

볼 수 있다.

그 뜻은 共重合이란 그림 1.4와 같이 非相溶인 高分子對 A/B에 있어서 各各을 a 및 b라는 單位까지 끊어 그들을 共有結合으로 한箇의 사슬로 함으로써 다시 結合하여(a, b共重合) 非相溶系를 相溶系로 바꾼다고 하는 役割을 하게 한다. 그것을 아무 일도 없는 것처럼 해치우고 있다. 이것은 어떠한 뜻에서는 말장난에 지나지 않는다.

事實은 그와같이 생각하는 것이 重要하게 되었다. 詳細하게는 第2章에서 記述하겠으나 A·B共重合에 對하여 A폴리머 B폴리머의 性質은 없어지지만 A와 B가 서로 혐오하고 있다는 性格은 남아 있는 셈이 된다.

이 랜덤共重合體의 例에서 보는 바와 같이 高分子系에서의 最大의 特徵은 有機合成化學을 利用할 수 있다는 點이다. 또한 液晶폴리머라던가 폴리이미드 등의 續續 생겨나는 새로운 高分子를 알로이 素材로 할 수 있다는 큰 特徵이다. 合成化學的 發想과 金屬組織學的인 發想이 서로 어울려 融合된 形으로 폴리머알로이와 같은 보다 發展된 것이 期待된다.

2. 相 溶 性

2.1 相 용성과 혼 용성

이 相 용성이란 用語는 매우 넓은 뜻으로 쓰여지고 있다. 異種의 폴리머끼리가 分子 또는 모노머單位 위 次元에서 서로 溶解하는가 알아하는가 는 다음節에서와 같이 熱力學的으로 論議할 수 있다. 實驗的으로 그것을 確認할 수도 있다. 元來 相 용성이란 用語는 相互 溶解성의 省略形으로서의(相 용성(miscibility, natural solubility), 즉 熱力學的 定義에 따라 限定되어 使用되어야 할 것이다.

그러나 實際上으로는 좀더 廣義로 慣用되어 왔다. 現在에도 그러하다. 例를 들면 分子狀의 相互 溶解가 實現되지 않고 相 分離되어 있는 明白한 混合系에 있어서도(이것은 위에서 말한 嚴密한 뜻에서의 相 용성의 觀點에서는 非相 용이라는 뜻이 되지만)이 相 용성이라는 用語가 쓰여진다. 즉 異種高分子의 組合으로하여 손쉽게 바라는 性能, 例를 들면 耐衝擊性, 透明性, 引張強度 등을 얻을 수 있는 尺度일지라도 相 용성의 좋고 그른 것을 論議할 수 있는 경우가 있다. 相 용성의 議論이 이와같은 廣義의 뜻으로 되어 있는 것이 嚴密한 뜻으로 限定되는 경우보다 오히려 많은 것이 現狀일 것이다. 즉 實際問題에 있어서는 相 용성이 基本的으로는 “非相 용系の 相 용성”을 意味하고 있는 경우가 대단히 많을 것으로 생각된다. 用語의 混亂을 피하기 위하여 여기서는 廣義의 相 용성에 對하여 混 용성(compatibility, technical compatibility)라는 用語를 붙이기로 한다.

相 용성이 좋은 混合系는 混 용성이 좋은 경우가 많다. 그 反對가 成立하지 않는 경우가 많다. 이 경우의 混 용성(非相 용系の 相 용성)의 뜻을 거칠은 結論的으로 말하면 “各 成分 폴리머를 어떻게 微視的으로 分散시킬 수 있는가. 또는 그의 分散狀態를 어떻게 손쉽게 實現시킬 수 있는가, 또한 材料로서의 性能, 機能을 어떻게 安定的으로 實現시킬 수 있을까. 이와같은 것들이 손쉬울수록 混 용성이 良好하다고 말할 수가 있을 것

이다. 그러면 이 混 용성을 支配하는 因子는 무엇일까. 그러나 유감스럽게도 이 問題는 그렇게 쉽게 한마디로 答할 수는 없다. 界面問題를 包含해서 多相構造의 制御 등의 構造와 物性的 關連性的의 視點으로부터 各論으로 議論하여야 한다.

다음 3,4章의 內容에서 그 答의 一部를 찾기를 바란다. 以下 本章에서는 그림 1.2에 나타난 相圖와의 關連下에 相互 溶解성에 對한 熱力學的인 思考方法에 對하여 記述하고자 한다.

2.2 相圖와 相 용성

A 폴리머와 B 폴리머의 混合 프리 에너지 ΔG_M , 즉 混合前後의 자유에너지 變化($\Delta G_M = G'' - G'$; 그림 2.1)는

$$\frac{\Delta G_M}{RT} = -\frac{V}{V_T} \left(\frac{\phi_A}{m_A} (\ln \phi_A + \frac{\phi_B}{M_B} \ln x_{AB} \phi_A \phi_B) \right) \quad (2.1)$$

로 記述된다.

여기서 V: 混合系의 容積, V_T : 세그먼트의 容積, ϕ_i : i 폴리머의 容積分率, m_i : V_i 을 單位로 하여본 i 폴리머의 重合度, R: 氣體定數, T: 絶對溫度이다. (2.1)式的 第1項과 第2項은 理想氣體의 混合으로 잘 익숙해져 있는 combinatorial 엔트로피 變化이다. X_{AB} 는 combinatorial 엔트로피 效果 以外的 자유에너지 變化의 모든 것을 含有하고 있어 相互作用 파라미터라고 불리우고 있다. 極성이 작은 폴리머끼리의 混合系를 正則 溶液이라고 보면

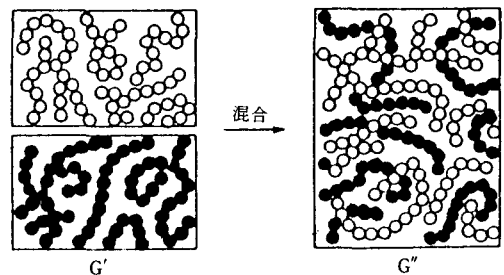


그림 2.1 異種高分子의 混合.

$$X_{AB} = \left(\frac{V_T}{RT} \right) (\delta_A - \delta_B)^2 \quad (2.2)$$

2.2式은 위와같이 된다. χ_{AB} 가 용해도파라미터 δ 의 차이에서 제곱의 형태로 주어진다. A·B폴리머 모두 고분자량(m_A, m_B :大)이면 (2.1)식의 第1項과 第2項은 絶對值가 작은 負值가 된다. 즉 combinatorial엔트로피值는 極히 작다($\cong 0$). 따라서 δ 에 약간의 차이가 있으면 ΔG_M 는 正이 된다. 즉 그림 2.1의 오른쪽 狀態쪽이 높은 에너지 水準에 있어 相互溶解는 일어나지 않게 된다. 거의 모든 異種폴리머對가 備相溶系(그림 1.2(a))이라는 것이 (2.1), (2.2)式으로부터 說明할 수가 있다.

分子량이 數千以下인 올리고머끼리의 混合系에서는 그림 1.2(b)에서와 같이 低溫에서는 녹지 않지만 高溫에서는 溶解한다. UCST(upper critical solution temp.) 現象을 나타낸다. (2.1)식의 m_1 가 작을수록 當然히 期待되는 일이다. 近年폴리머의 混合系에서 그림 1.2(c)와 같이 低溫側에서 溶解하여 高溫에서는 相分離하는 LCST(lower critical solution temp.) 現象이 나타나고 있다. 지금까지 約 30雙의 LCST型 混合系가 보이고 있다. 그의 數는 해가 지날수록 늘어나고 있다. LCST現象은 (2.1)(2.2)식의 正則溶液議論에서는 說明할 수 없다. (2.1)식의 χ_{AB} 의 內容에 對한 再考察이 必要하여 液體의 狀態方程式을 利用한 새로운 理論이 提出되었다. 이 새로운 理論은 매우 複雜함으로 詳細한 것은 省略하지만 그 理論에 의하면 i) 低溫에 一相域이 存在할려면 異分子間 相互作用에 의한 負의 混合엔탈피 χ_{int} 가 必要條件이며 ii) 成分폴리머의 熱膨脹係數나 熱壓力係數의 差에 基因하는 χ_{free} , 즉, 混合에 의한 自由容積의 變化에 의한 엔트로피損이 그림 2.2와 같이 高溫側에서 急激하게 增大하기 때문에 一相狀態가 不安定化하여 LCST가 出現한다.

最近 그림 1.2(d)와 같이 LCST와 UCST를 雙으로 갖는 混合系도 보이고 있다. 모두 分子량이 20萬以上の 高분자량系이다. 이와같은 高분자량폴리머의 二成分系에서 UCST가 存在한다는 것 自體에 대하여는 現在의 理論으로는 說明할 수 없는 現象이다. χ_{free} 項의 χ_{int} 로 나타내고 있는 것과 같이 混合엔탈피를 負로 하는 異分子間 相

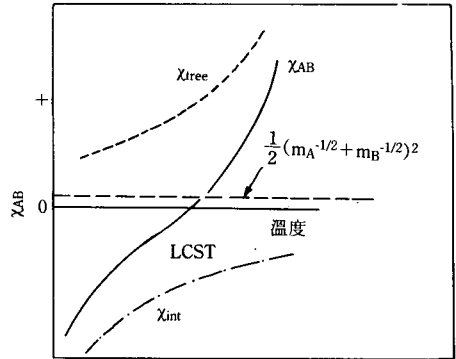
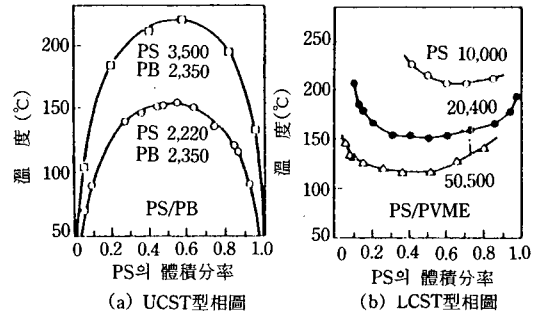
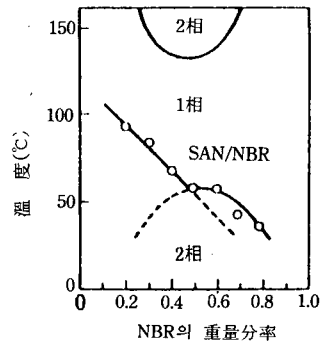


그림 2.2 $\chi_{AB}(=\chi_{free}+\chi_{int})$ 의 溫度依存性과 LCST (一相狀態安定: $|\Delta G_M/\phi^2 > 0$).



(a) UCST型相圖

(b) LCST型相圖



(c) UCST-LCST 共有型相圖

그림 2.3 高분자混合系의 相圖(그림 中の 數字는 分子量).

相互作用이 必要하다. 이 異分子間의 發熱的 相互作用의 正體에 대하여 分光學的으로 明白하게 되어가고 있다. 한편 miscibility window(相溶의 窓)라고 불리는 생각도 提案되고 있다. 모두 相溶系알로이의 設計에 重要한 일이다.

2.3 水素結合的 相互作用

(2.2)式은 van der waal's力에 의한 正의 混合엔탈피를 記述한 것이다. 異種高分子가 相溶하기 위하여는 이 分散力에 의한 斥力的 相互作用보다 더 큰 負의 엔탈피 變化 즉, 發熱的 相互作用을 必要로 한다.

폴리에스테르, 폴리아크릴酸에스테르, 폴리酢酸비닐(PVA_c) 등의 카르보닐기와 폴리塩化비닐(PVC)의 α-水素사이에 水素結合이 形成된다는 것이 赤外線吸收스펙트라에 의하여 確認되고 있다. 마찬가지로 폴리비닐페놀과 페녹시(비스페놀A와 피클로로하이드린의 重縮合物)의 水酸基와 폴리비닐메틸에테르(PVME)나 폴리에틸렌옥사이드의 에테르結合 및 PVA_c나 폴리에스테르의 카르보닐기와 사이의 水素結合도 確認이 되었다. PPO의 메틸기와 PS의 벤젠핵과의 사이의 n-π相互作用이나 PS/PVME系의 相互作用도 NMR에 의하여 明白히 되었다. 또한 그림 2.4와 같이 異分子間的 水素結合, 自己會合, 非會合의 定性定量도 이루어지는 경우도 있다. 이와같이 分光學的 解析의 結果, 定性的이기는 하나 具體的으로 分子構造上에서 發熱的 相互作用의 議論이 되어 시작하였다.

하나의 應用例로서 A폴리머와 B폴리머가 非相溶이라도 a모노머에 酸모노머(예를들면 비닐술폰)을 D모노머에 塩基性모노머(예를들면 비닐피리딘)을 各各 數몰程度 共重合하여 A'와 B'로 修飾함으로써 相溶系로 變化시킬 수가 있다.

2.4 相溶의 窓

前述한 約 80雙의 相溶系中에서 約 50%는 랜덤共重合體(RCP)를 含有하는 混合系 즉, 호모폴리머/RCP RCP-1/RCP-2이다. 또한 이들 混合系의 많은 部分은 前節의 水素結合的인 相互作用이 없는 組合으로 되어있는 것도 있다. 한편 (2.2)式에 의하면 χ의 最小値는 제로이며 負로는 될 수가 없다.

DCP가 關與하는 相溶性을 說明하기 위하여 (2.2)式에 이른 議論을 다시 보게 된 結果 RCP의

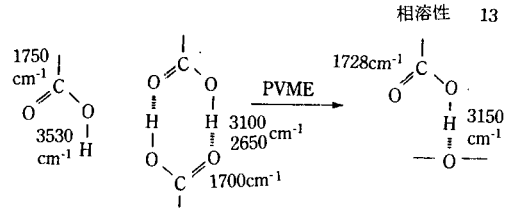


그림 2.4 폴리아크릴酸(acid)에 있어서의 自己會合(dimer) 및 폴리비닐메틸에테르(PVME)와의 混合系에서의 水素結合.

코모노머間的 斥力的 相互作用에 의한 擬引力의 概念이 생겨났다.

A모노머로 된 폴리머를 成分 1로 하고 C모노머와 D모노머로 된 RCP를 成分 2로 하면 x₁₂는,

$$x_{12} = yx_{AC} + (1+y)x_{AD} - y(1-y)x_{CD} \quad (2.3)$$

로 된다. 여기서 y는 RCP의 共重合組成(C의 容積分率)이다. x₁₂와 y의 關係는 그림 2.5에서 나타낸다. 混合系를 構成하고 있는 모노머間的 모든 x_{AC}, x_{AD}, x_{CD}가 正이라도 (2.3)式의 第3項의 x_{CD}의 絶對値가 매우 커지면, x_{AC}와 x_{AD}의 加成性(點線)으로 부터 크게 어긋나서 드디어는 x₁₂가 負로 된다. 다시말하면 A-C, C-D, A-D가 모두 斥力的인 關係에 있어도 特定範圍의 y를 가진 RCP와 호모폴리머는 相溶한다. RCP의 코모노머 C와 D間的 斥力이 效果가 클수록 相溶하는 y의 範圍가 넓어진다. 코모노머間的 斥力相互作用에 의하여 相溶하게 되는 셈이다.

또한 그림 2.2와 같이 x_{free} 効課를 같이 생각하면 그림 2.6의 T-y相圖가 생기게 된다.

이 相圖는 形이 窓을 닮았다고 하여 相溶의 窓이라고 불리워졌다. 이 miscibility window RCP가 關與하는 相溶性의 再考察은 RCP를 알로이素材로 보게되는 契機가 되었다. 즉, RCP란 서로 싫어하는 化學種(斥力雙)을 共有結合으로 結合한 鎖狀分子이며 鎖狀에서는 斥力이 作用하는 두個의 폴리머의 接觸이 無理하게 일어나는 꼴이 된다. 이와같은 無理를 解除하도록 다른 RCP와 호모폴리머와 相溶하게 되는 셈이며 各種의 異種폴리머와 相溶하는 RCP를 合成하기

爲하여는 될수록 서로 싫어하는 程度가 강한 모노머끼리 共重合시켜야 한다는 것이 miscibility window가 提案하는 要點이다.

相溶의 窓이 보이는 混合系의 例로서 스티렌·아크릴로니트릴 RCP(SAN)/스티렌·말레酸 無水物 RCP(SMA), SAN/SMA이미드化合物 폴리카보네이트(PC)/스티렌 메타크릴酸 RCP/테트라메틸PC/스티렌·메타크릴酸에틸RCP(그림 2.7) 등을 들 수가 있다.

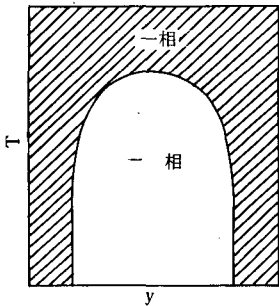


그림 2.6 Miscibility window(T: 溫度, y: 共重合組成).

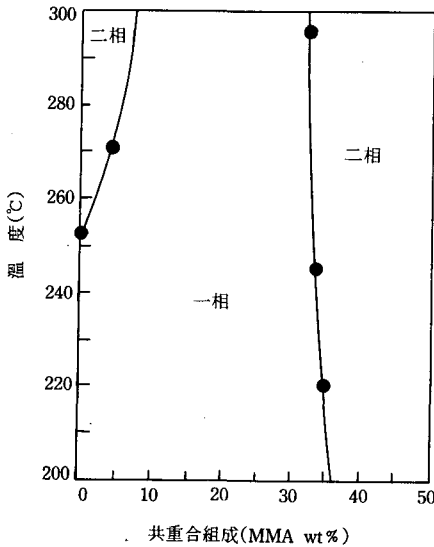


그림 2.7 테트라메틸PC/스티렌·MA共重合體 50/50 miscibility window.

3. 半相溶系의 相分解

3.1 相圖와 相分解(半相溶系의 相分解)

非相溶系를 機械的으로 混練하면 에멀존形態, 즉 海島構造(그림 1.4)가 되는 것이 一般的이다. 이것에 對하여 半相溶系(그림 1.2(b)~(d))를 우선 一相狀態로 하여 이것을 二相領域에서 相分解시키면(脫混合), 海島와는 다른 特徵的인 高次構造가 形成된다.

예를들면 그림 3.1의 LCST型 相圖에서 溫度 T_1 에서의 組成 ϕ 의 均一溶液을 만들어 놓고 T_2 에 急昇溫시키면 系는 빨리 共存組成 ϕ' 와 ϕ'' 의 二相으로 分離되게 相分解를 開始한다. 이때에 濃도에 따라 움직이는 波長이 單色化되어 간다. 즉, 一定한 波長 Λ_m 는 相圖에 있어서의 位置(ϕ, T_2)에 따라 熱力學的으로 規定된다. 3.1式

$$\Lambda_m \approx 2\pi \left[3 \frac{|T_s - T_2|}{T_s} \right]^{-1/2} \quad (3.1)$$

여기서 l 는 高分子-高分子間의 相互作用 距離이며 보통 30nm前後의 값이다. T_s 는 스피노달 溫度이다(그림 3.5 參照).

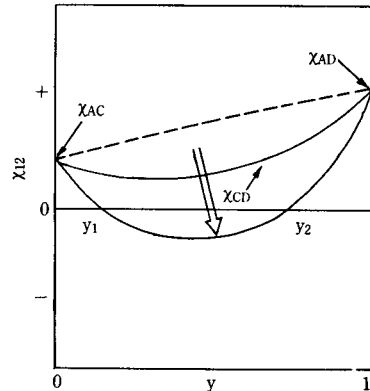


그림 2.5 A모노머로 된 호모폴리머(1)과 C·D모노머로 된 랜덤共重合體(2) 사이의 相互作用파라미터 χ_{12} 의 共重合體 組成 y依存性 CD間의 斥力이 커지면 $(\chi_{CD}^3)\chi_{12}$ 가 負가 되어 $y_1 \sim y_2$ 의 組成의 共重合體는 호모폴리머와 相溶한다.

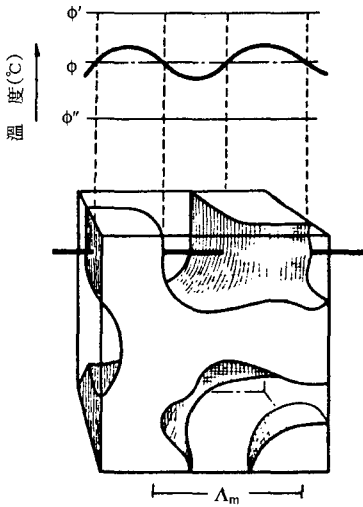
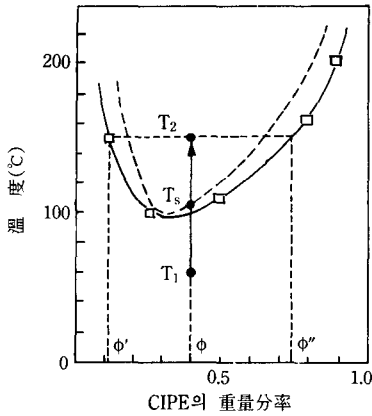


그림 3.2 變調構造와 濃度물결.

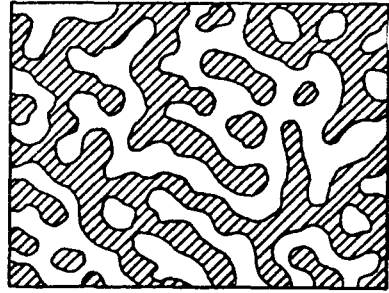


그림 3.3 變調構造의 二次元的인 模式圖.

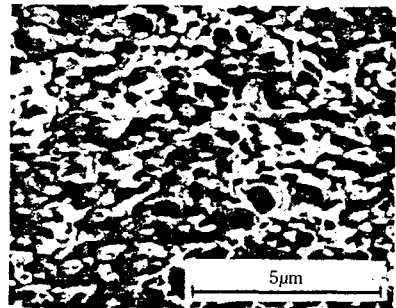
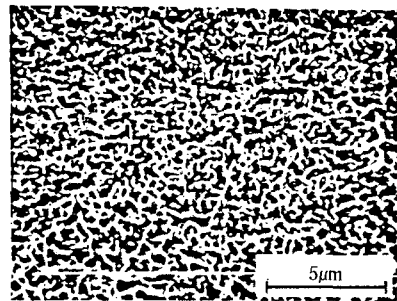


그림 3.4 變調구조(SEM사진).

3.1式에 依하면 相分離시키는 溫度 T_2 와 T_s 의 差 $|T_2 - T_s|$ 인 過冷度가 클수록 Δ_m 는 적이 된다.

그림 3.2의 單位胞가 겹쳐진 構造物을 좀 떨어진 곳에서 보아 그 構造를 二次元的으로 연결시키면 그림 3.3과 같이 된다.

實은 이 그림은 相分解의 初期過에서 形成되는 變調構造의 計算機시뮬레이션을 二次元 表示한 것이다. 이것에 對應한다고 생각되는 實例를 그림 3.4에 나타낸다.

以上이 스피노달 分解의 初期過程의 이야기이다

다. 後期에서는 濃度波의 振幅이 增大함에 따라 變調構造가 自己相似的으로 粗大化한다. 臨界現象에 關한 理論物理의 發展과 함께 스피노달 分解의 速度論의 研究가 主로 物理的 興味와 함께 活潑하게 展開되고 있다.

스피노달 分解는 그림 3.1의 破線상의 領域에서 일어나는 相分解現象이다. 破線은 $\sigma^2 \Delta G / \sigma \phi^2 = 0$ 로 定義되는 스피노달 曲線이다(그림 3.5). 實線과 破線간의 領域에서는 核生成成長의 機構(그림 3.6)에서 相分解가 일어난다. 이것에 依

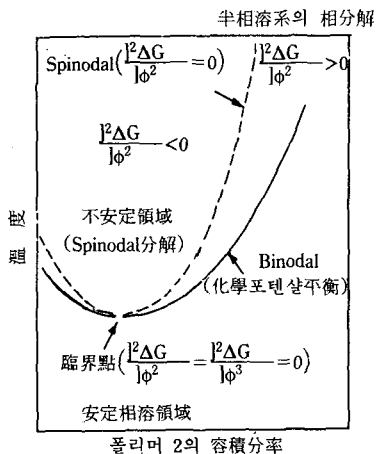


그림 3.5 相圖와 스피노달分解.

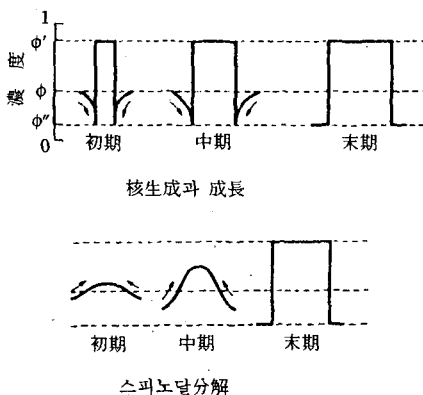


그림 3.6 相分解過程에서의 프로필變化.

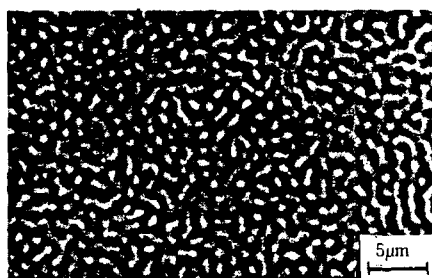
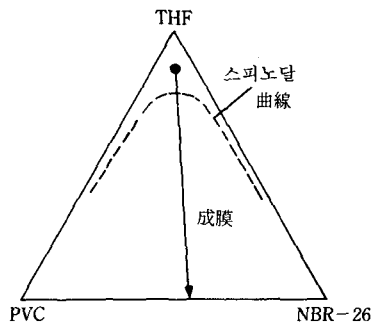


그림 3.7 高分子A/高分子B/溶媒의 三成分系溶液에
서의 成膜(上圖)에 의하여 얻어지는 變
調構造物의 顯微鏡寫眞(下圖).

하면 最初부터 海島構造가 形成된다.

非相溶成인 高分子雙에 對하여도 溶媒를 使用하면 스피노달 分解에 의하여 變調構造를 形成시킬 수가 있다. 그림 3.7에 例를 나타낸다.

非相溶高分子雙에 對하여도 溶媒를 쓰면 스피노달 分解에 따라 變調構造를 形成시킬 수가 있다.

이것은 A폴리머/B폴리머/共通溶媒의 三成分系均一溶液으로부터 溶媒를 蒸發시켜가면 蒸發濃縮에 의하여 系는 二相域으로 突入하여 스피노달 分解樣式으로 A rich溶液과 B rich溶液으로 相分解하여 變調構造가 되어 連結되는 것이라고

생각된다. 이때의 Δ_m 는 溶媒증발속도에 따라 制御된다.

3.2 스피노달 分解의 應用

스피노달 分解現象 그 自體를 機能材料에 應用하고자 하는 提案이 있다. $1\mu\text{m}\phi$ 程度로 조인 가죽을 熱源으로 하여 相溶物을 局所적으로 LCST以上으로 加熱하여 스피노달 分解시키면 照射部만이 靑白한 散亂光을 發하게 된다. 極端으로는 白濁한다. 이와같이 하여 情報를 적으면 여하한 變哲도 없는 透明한 플라스틱의 薄板이 光디스크가 된다. 적어 놓은 情報를 消去하면 T_g 以上에서 LCST以下の 溫度로 加熱하여 再溶解시키면 된다. 基本的으로 다시 지워지는 것이 期待된다. 同一한 일을 表面張力이 크게 떨어진 高分子에 實施하면 感光性 樹脂가 不必要한 用

셋트 印刷시스템이 새로 생겨남을 期待하게 된다. 그림 3.8과 같이 相分解에 따라 물에 對한 接觸角이 적어 즉, 물에 잘 적을 수 있게 된다. 이것은 그림 3.8(b)와 같이 一相狀態에서는 異分子가 水素結合의 作用에 따라 非極性化되어진 것에 對하여 相分解狀態에서는 異分子間 會합이 풀어져서 各各의 成分폴리머의 極성이 이슬로 되어버린다고 생각된다.

또한 相轉移에 同伴되는 透過光의 強度變化를 利用하면 採光量의 自動制御에 의한 室內溫度의 調節이 可能한 窓材料로서의 應用도 생각할 수 있다.

유리狀폴리머와 고무狀폴리머로 된 變調構造物은 플라스틱에 가까운 彈性率을 갖고 있음에도 고무와 마찬가지로 大變形이 可能하며 그림 3.9와 같이 strain 回復에 늦음을 갖는 硬度가 높은 고무 材料 또는 逆性變形에 對하여 自己修復能을 갖는 플라스틱이라고 할 수 있는 力學的 性質을 나타낸다.

耐熱성이 다른 플라스틱으로 된 變調構造物은 海島混合物보다도 뛰어난 耐熱성을 發揮한다(그림 3.8).

이들 모두 變調構造에 있어서의 兩相의 連續

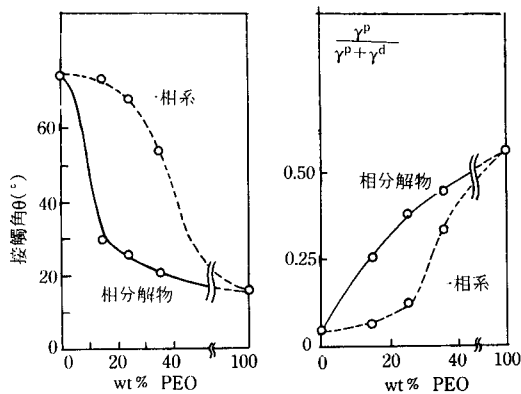


그림 3.8 폴리에테르슬론/폴리에틸렌옥사이드 (PEO) 混合系의 相狀態 및 相分解狀態에서의 (a)에 對한 接觸角 또는 (b) 界面張力の 極性成分(γ^p)의 分率.

性에 由來한 性質이라고 생각된다.

變調構造物을 만들어 놓고 한쪽의 相을 溶媒 抽出하면 均一細孔을 갖는 微細孔膜이 된다(그림 3.4). 또한 變調構造物을 出發物質로 하여 共存 二相의 各各의 膜의 表裏를 貫通함으로써 高機能性的의 發現이라고 생각된다.

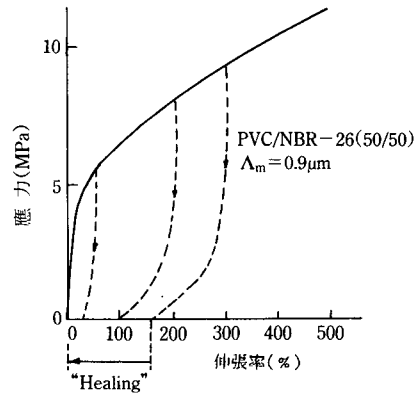


그림 3.9 變調構造物의 應力-歪曲線 및 歪回復特性.

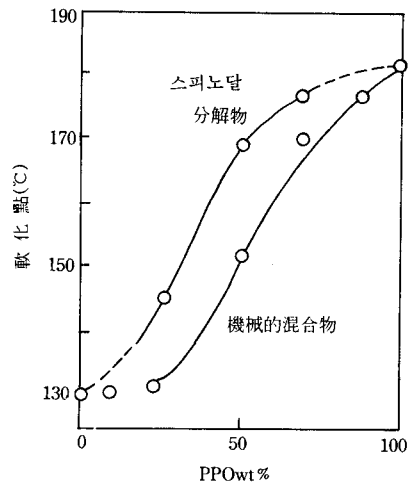


그림 3.10 폴리페닐렌옥사이드(PPO)/스티렌·無水말레酸共重合體(SMA) 混合系의 耐熱性.

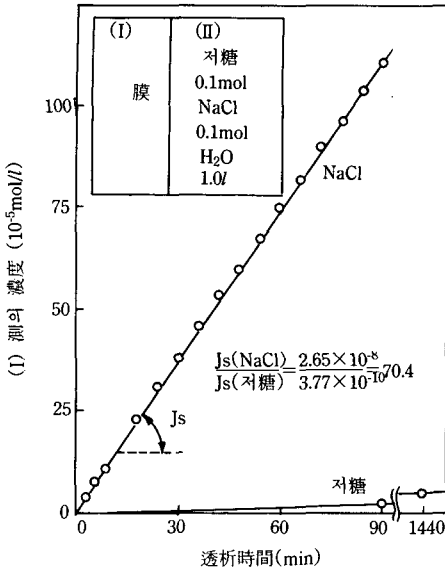


그림 3.11 폴리비닐벤질크로라이드/SAN-27系の變調構造物을出發物質로 한 모자이크荷電膜의選擇透過性.

3.3 反應을 同伴하는 相分解

그림 3.12는 炭素 纖維複合材料의 매트릭스樹脂나 프린트配線基板, IC封止材料 등의 電氣·電子絶緣材料에 쓰여지고 있는 고무補強 에폭시樹脂의 分子현미경 사진이다. 이것은 末端에 카르복시기를 가진 부타디엔·아크릴로니드릴共重合體올리고머(CTBN)의 存在下에서 에폭시樹脂를 硬化시킨 것이다.



그림 3.12 고무補強에폭시樹脂.

硬化過程을 잘 조사하여 보면 010.5 μ m程度的 고무粒子가 分散되어 多相構造의 形成이 스피노달 分解에 깊이 關係되어 있다는 것을 알 수 있게 되었다. 이 系는 그림 3.13과 같이 基本的으로 UCST型의 相圖를 갖고 있다. 未硬化時에는 그림 (a)의 狀況에 있어 硬化에 따라 에폭시의 分子量이 增大하여 UCST는 高溫쪽으로 移動한다.

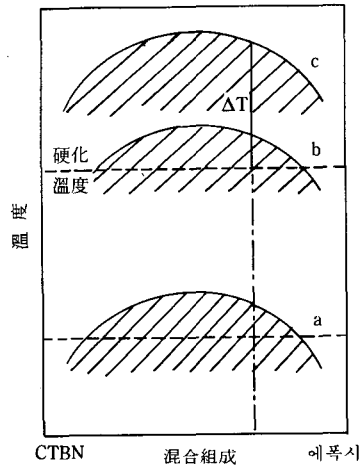


그림 3.13 에폭시/CTBN混合系에 있어서의 chemical quench.

따라서 硬化溫度에서는 最初에는 一相溶液이나 反應함에 따라 그림(b)와 같은 狀況이 되어 相分解가 開始된다. 硬化初期에 變調構造가 나타나지만 그것은 時間과 더불어 粗大化되어 드디어는 粒子分散系로 變해 버린다. 이 相分離가 進行되는 동안에도 硬化에 의하여 分子量은 더욱더 增大된다. 그것에 의하여 UCST는 더욱더 高溫側(그림 C)로 移動하여 보다 큰 過冷却度 ΔT 에 따라 相分離가 續行하게 된다. ΔT 가 커지면 (3.1)式에서 나타나는 것과 같이 짧은 波長의 濃度물결이 要調된다. 事實 한번 커진 粒子가 적어져서 잠시 後에 다시 커진다. 이것을 몇번 反復하고 난 다음 三次元 網狀形成 때문에 構造가 固定된다. 結果적으로 粒子는 10 μ m~100 μ m의 大粒子까지 成長하지 않고 그림 3.12와 같은 1 μ m以下の 粒子로 固定된다. 에폭시의 분

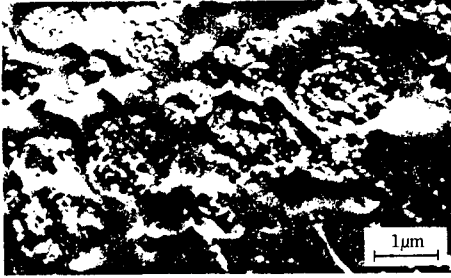


그림 3.14 低收縮性不飽和폴리에스테르의 SEM寫眞.

子量 增大反應에 의한 過冷却度의 增大(chemical quench)가 粒子의 一方의인 肥大化를 阻止한다는 巧妙한 장치가 되어있는 셈이다. 이와같은 일이 低收縮性 不飽和폴리에스테르樹脂(그림 3.14) 또는 4章 E節의 IPN에서도 일어난다고 생각된다.

이미 1章에서 概說한 바와 같이 異種高分子雙의 거의가 非相溶系이며 그의 多相構造의 制御 方法은 機械的 混練, 블럭共重合에 의한 마이크로相 分離, 콤페이티빌라이저(compatibilizer) (IPN) 등 多岐에 미친다. 本章에서는 이들 多相系 材料에 共通의인 界面의 問題에 대하여 그 基本的인 생각하는 方法에 對하여 記述하고 그 다음에 材料物性과의 關連性도 함께 多相構造 制御의 各論에 넘어갈까 한다.

4. 非相溶系の 材料設計

4.1 多相系 알로이의 界面

그림 1.2(a)의 相圖가 보이는 바와 같이 非相溶系에서의 相互溶解度는 매우 적음으로 多相系 알로이의 共存二相은 實的으로 純폴리머相이라고 생각하여도 무방한 경우가 거의 모두이다. 여기서 는 이와같은 相界面의 생각하는 方法에 對하여 概說한다.

그림 4.1에 界面쪽에 있는 分子配位를 模式的으로 나타내었다.

白色사슬은 平面B를 지나빠지지 못한다. 또한 黑色丸은 平面A를 빠져나가지 못한다. 平面A와 平面B 사이의 領域이 界面層이다. 한편 세그먼트

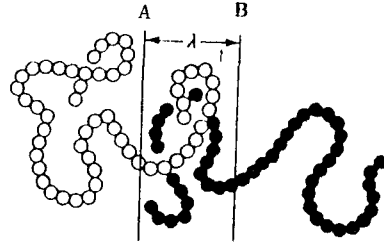


그림 4.1 界面에 있어서의 分子鎖.

濃度의 視点으로 界面을 다시 그려보면 그림 4.2와 같이 된다. 그림과 같이 세그먼트 濃度가 連續的으로 變化하고 있는 領域, 즉 濃度기울기를 갖는 領域이 界面層이다.

그림 4.1과 같이 界面가 가까이에서는 分子鎖가 自由로 配位할 수가 없다. 이와같은 分子鎖의 配位上의 拘束에 同伴되는 엔트로피損을 評價하여 보면 界面層의 두께 X가 얇을수록 엔트로피的으로 不利하다. 즉 配位엔트로피의으로 두꺼운 界面層이 有利하게 된다. 한편 그림 4.2와 같은 濃度기울기를 가지고 있는 系에서의 다른 세그먼트間的 接觸에 基因되는 에너지 變化를 評價하여 보면 서로 싫어하는 異種세그먼트 接觸數가 減少한다고 하는 意味에서는 얇은 界面層이 좋아지고 系內에서의 에너지 變化의 기울기가 완만하여지는 쪽이 安定하다는 뜻에서는 두꺼운 界面層이 선호된다는 것이 나타난다.

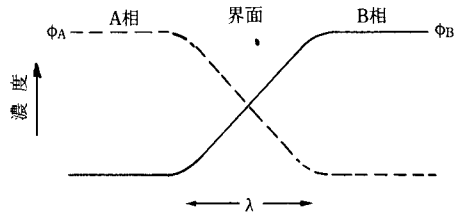


그림 4.2 界面에서의 濃度프로필.

이들 엔트로피項, 에너지項, 에너지기울기項의 平衡에 의하여 界面의 平衡이 論議된다. 그림 4.3에 分子量이 10萬(=M_A=M_B)의 경우의 界面張力과 界面層의 두께 λ를, 溶解度 파라미터의 差의 關數로 나타내었다. 分子量이 無限大의 경

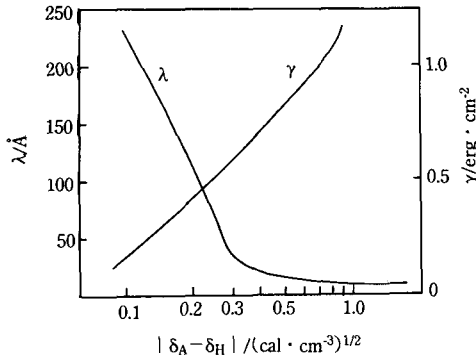


그림 4.3 溶解度파라미터의 차가 界面張力 γ 와 界面層이 두께에 미치는 影響(計算值).

우는 λ 는

$$\lambda = 2b / (6\chi_{AB})^{1/2} \quad (4.1)$$

로 주어진다. 여기서 δ 는 세그먼트 길이이다.

界面張力の 單位는 $\text{dyne} \cdot \text{cm}^{-1}$, 즉 $\text{erg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 이다. 즉 r 는 單位界面積當의 界面自由에너지이며, 界面의 熱力學的인 不安定程度를 나타내는 指指이다. 지금까지에 36種의 폴리머雙에 대하여 界面張力이 實測되어 있다. 代表的인 폴리머雙에 對하여, 界面張力の 溫度依存性을 그림 4.4에

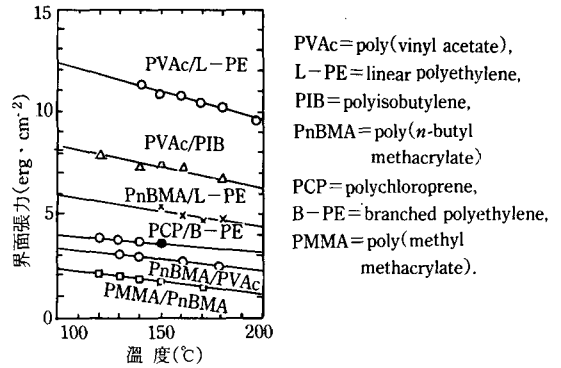


그림 4.4 界面張力이 溫度依存性.

나타낸다.

모두 그의 絶對值는 數 $\text{erg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 程度이며 이들의 값으로 보아 그림 4.3의 計算結果는 일단 타당한 것이라고 생각된다. 界面張力은 나중에 記述하는 것과 같이 多相系分散粒子的 粒徑이나 加工時의 多相形態의 安定性에 關係되는 物理量이다. 물과 기름의 界面張力이 約 $100\text{erg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 程度이지만 이것에 比하면 高分子多相系의 界面은 매우 安定한 것이라고 생각된다.

한편 界面層의 두께는 그림 3.12에서는 數 +

표 1. 種種의 폴리머 雙에서의 “擴散層”의 두께

폴리머	熱處理溫度(°C)	熱處理時間(分)	“擴散層”의 두께(μm)
PE/PP	180	60	100
	180	150	200
PE/atacticPP	120	20	25
PE/iPP	160	20	2.82
PE/PVC	160	20	8.96
PE/PIB	120	20	4.2
PMMA/PVC	210~220	20	0.3
	160~170	20	0.12
PMMA/IR	210~220	20	0.1
PMMA/PS	140	600	0.03
PBMA/PVC	210~220	20	0.1
CR/NBR	100	60	0.18

Å~數百Å으로 算出되어 있다. 實驗的으로 求한 것이라고 알려진 界面層의 두께를 표 4.1에 정리하였다.

이들은 異種폴리머필름을 서로 붙여서 一定時間熱理한 後에 顯微鏡이나 赤外吸收스펙트라에 의하여 調査한 것이다. 事實計算值 $10^2 \sim 10^3$ 倍의 값이다. 이들의 엄청나게 두꺼운 界面層에 관한 實驗值를 否定할만한 明確한 根據는 없다. 그러나 4章 4.3節에서 記述하는 블럭共重合體의 마이크로相分離 構造에 관한 知見-界面層의 두께는 數+Å-을 考慮하면 理論的으로 유도된 얇은 界面쪽이 이치에 맞는 말이며 表 4.1의 두꺼운 界面層은 무엇인가의 誤解에 의한 것이라고 생각할 수 밖에 없다. 예를들면 그림 4.5式과 같이 서로 합쳐서 만든 필름의 熱理中の 對流 등의 熱擾亂에 의하여 元來 平面이 이어야 할 界面이 흔들려서 凹凸이 생긴 結果($\lambda_1 - \lambda_2$)을 顯微鏡으로 잡아서, 지금까지 熱力學的으로 생각한 얇은 界面層과는 直接的으로 關係가 없는 視察結果인 것으로도 採擇된다.

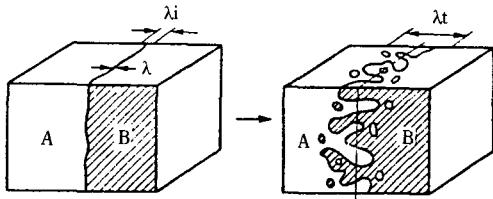


그림 4.5 界面의 波치는 現象.

界面層의 두께는 多相系알로이의 界面의 接着強度에 關係하고 前述한 混和性에 關係되는 重要한 物理量이라고 생각된다. 界面層의 두께와 接着強度의 關係를 明確化하려고 하는 研究는 아직 그 一部에서 시작했을 뿐이다.

4.2 機械的 混合

多量의 물과 少量의 기름을 바카에 넣어서 攪拌하면 작은 기름 알갱이가 水中에 分散된 o/w型에 달존이 된다. 攪拌을 停止하면 油滴을 合體, 서서히 合體, 粗大化를 반복하여 드디어는 油層

으로 水面上에 뜨게 된다. 非相溶인 異種高分子를 溶融, 混練하면 에멀존이 된다는 것은 물/油系와 마찬가지로이다. 그러나 高分子系의 溶融粘度는 매우 큼으로 粗大化는 늦다. 따라서 混練後 適當한 方法으로 冷却, 固化시키면 混練中の 에멀존形態에 가까운 構造를 갖는 二相系材料가 된다. 纖維工業이나 고무工業에서 이 方法이 利用되고 있다.

機械的 混練에 의하여 얻을 수 있는 二相構造에 관한 지식은 그림 4.6에 集約되어 있다. 즉 機械的 混練에 있어서는 多量成分이 連續相(海)으로 되어 少量成分이 分散相(島)이 된다. 等量(50/50)이면 보다 粘度가 적은 成分이 바다가 되기 쉽다. 粘度가 거의 같은 成分을 等量混하면 兩쪽이 모두 連續相이 된 海海混合物로 된다. 海海混合形態는 不安定하며 界面張力때문에 海島形態로 쉽게 移行한다. 類似한 일이 混合紡糸에 對하여 그림 4.7에서 模式的으로 나타내고 있다. 高分子의 溶融粘度 y는 剪斷速度 $\dot{\gamma}$ 依存性이 있다. 따라서 그림 4.7의 경우는 紡糸속도에 따라 섬유의 斷面形態가 變化하는 셈이 된다.

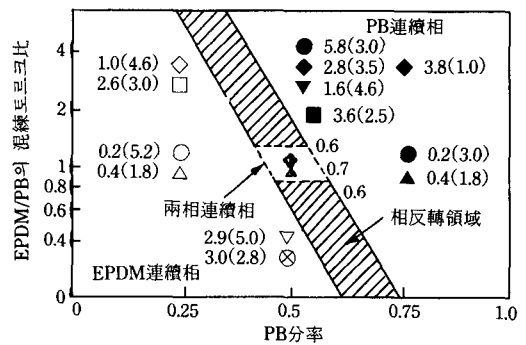


그림 4.6 PB/EPDM系에 있어서의 連續性과 分散粒子的 크기(數字는 平均粒徑(μm), 括弧內的 數字는 粒子的 길이/徑을 나타낸다.

그림 4.6中的 數字는 分散相의 크기를 나타내고 있다. 크기는 混合組成이나 粘度의 差 또는 比에 따라 左右되고 있다. 이것을 正式化한 것으로서 (4.2)式이 있다. (4.2)式은 混練時에 剪

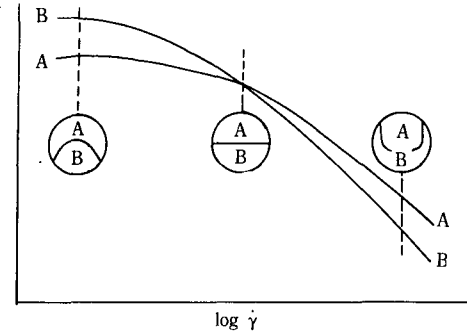


그림 4.7 混合紡系(side-by-side 形式) 成形物の 構造에 미치는 뉴톤粘性의 影響.

斷力에 따라 分散粒子가 細分化되어 가는 過程과 細分化된 粒子끼리가 凝集하는 過程의 平衡을 取扱함으로써 導出된 것이다.

$$R \approx \frac{12P\sigma\phi_d}{\pi\eta\dot{\gamma}} \left(1 + \frac{4P\phi_d E_d}{\pi\eta\dot{\gamma}}\right) \quad (4.2)$$

여기서, R: 粒徑, ϕ_d : 分散相의 容積分率, $\dot{\gamma}$: 剪斷速度, σ : 界面張力(前節의 r), η : 混合系의 보기의 粘度, E_d : 分散相의 巨視的파라에너지, P: 粒子끼리가 충돌하였을 때에 凝集體하는 確率이다. 지금까지 플라스틱 分野에서는 이 單純機械混合에 의한 材料開發은 거의 되어 있지 않았다. 그러나 近年 콤페티빌라이저를 利用한 機械的 混合에 의한 研究가 積極的으로 하게 되었다. 이것에 對하여는 第4章 4.4節에서 다시 記述하기로 하고 本節에서는 콤페티빌리티(相溶劑) 含有하지 않은 混合系에 對하여 以下에서 잠시 부연하여 둔다.

SEBS(스티렌-부타디엔系블록共合體의 水添物)과 PP등의 熱可塑性플라스틱을 機械的 混合하면 變調構造(그림 3.2, 3.3)에 類似한 海海混合形態의 二相系가 생겨난다. 兩폴리머相이 모두 連續性으로 엉켜있는 것으로 “熱可塑性 IPN”라고 하는 것이 될 것이다. SEBS의 相對 폴리머는 PP에 限하지 않고 PP, PET, PC, 나 일론 등을 써도 “IPN”가 된다. 高耐熱性폴리머를 少量(~30wt%)써도 그것이 連續相이 됨으로 그의 耐熱性이 有效하게 反映된 材料로 할 수가

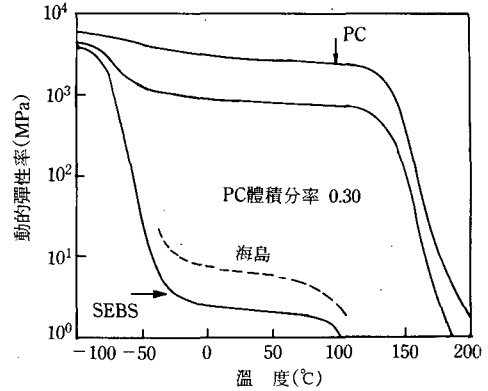


그림 4.8 PC/SEBS=30/70의 動的彈性率의 溫度依存性.

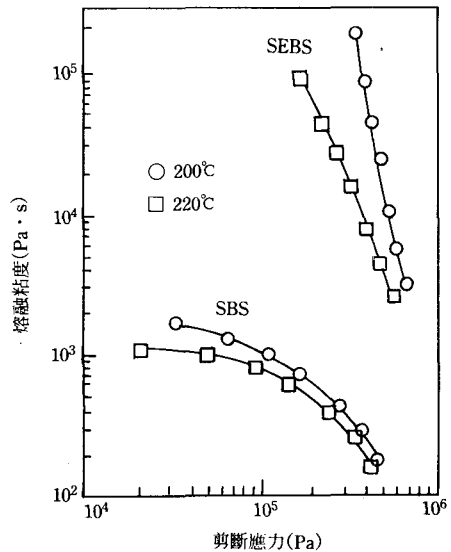


그림 4.9 SEBS와 SBS의 熔融粘度特性.

있다(그림 4.8). 이 溶融混練에 의한 (AN)設計의 열쇠는 SEBS融體의 심한 非뉴톤性(그림 4.9)에 있다고 說明되고 있다. 그의 眞偽에 對해서는 앞으로 檢討할 課題이나 이와같은 레올로지 特性에 着眼한 海海混合形態의 設計는 재미있는 일이며 앞으로 여러가지로 應用될 것으로 생각된다.

單純한 機械的 混合으로는 뛰어난 플라스틱 材料가 생기지 않은 것이 一般的이나 最近非相溶플라스틱끼리를 混練하기만 하여도 그 成分

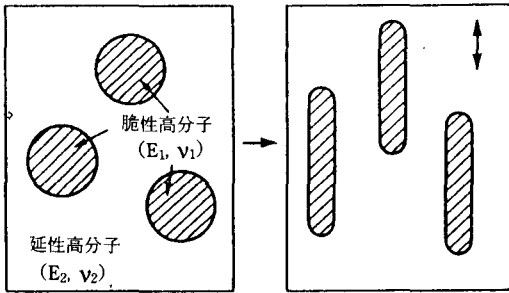


그림 4.10 ROF에 의한 플라스틱의 韌化.

리머의 組合方法에 따라서는 耐衝擊性 플라스틱으로 만들 수 있다는 새로운 생각이 提案되고 있다. 그것은 延性플라스틱과 脆性플라스틱의 組合으로 되는 것이다. 이 二相系를 變形시키면 그림 4.10과 같이 脆性일 것인 粒子가 大塑性變形하여 이것에 의하여 에너지가 吸收되어 強化된다고 생각되고 있다. 이것은 汎用성이 있는 設計概念인 것으로 생각된다.

事實 PC/SAN, PBT/PMMA, PC/PMMA, PC/PS, 나일론/SMA 등 約 10種類의 強化系가 나타난다. 여기서의 脆性플라스틱 粒子는 一種의 補強性 充填劑이며 ROF(reinforcing organic filler)라고 불러야 좋을가. ROF가 될려면 特定の 範圍의 영률과 포아손比를 가진 폴리머의 한 그룹에 限定되어 있어 모두 延性플라스틱/脆性플라스틱 混合系가 強化系가 되는 것은 아니다.

4.3 블럭, 그래프트 共重合體

非相溶인 高分子 A와 B가 結合되어 블럭 共重合體나 그래프트共重合體(그림 1.1(e), (f))에서는 A鎖와 B鎖는 各各 나은 空間에 凝集할

려고 한다. 그러나 共有結合으로 結合으로 連結되어 있기 때문에 各各의 空間은 미세한 尺寸로 限定된다. 예를들면 A-B-A型的 블럭共重合體는 그림 4.11과 같이 A鎖의 球形凝集相이 B連續相中에 規則적으로 分散된 미셀相分離構造를 形成한다.

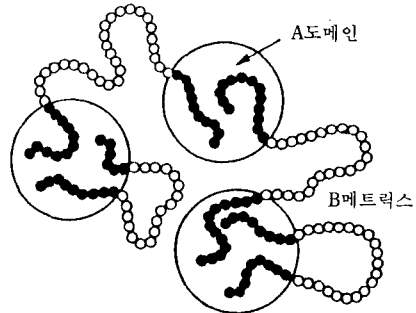
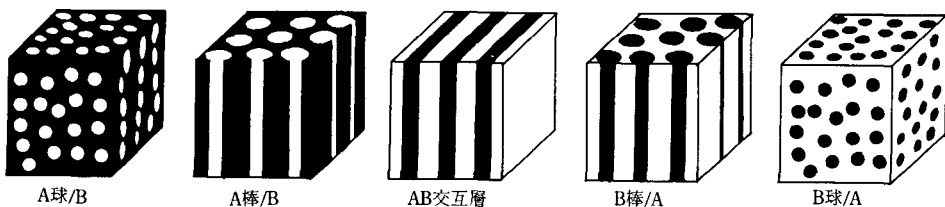


그림 4.11 ABA블럭 共重合體의 미셀相分離(도메인形成).

棒 A/B交互層, B棒, B棒으로의 도메인形狀이 系統的으로 變化한다. 이 分子 組成과 도메인形狀은 'A-B, A-B-A, B-A-B, A-B-A-B 등의 블럭結合樣式의 相違에 따르지 않는다. 또한 그래프트共重合體에 對하여도 마찬가지이다. 그림 4.13에 B棒/A에 對應하는 微相分離構造物의 電子현미경사진을 나타낸다.

도메인形狀과 分子組成과 關係와 같이 누구나가 품을 수 있는 흥미있는 도메인 尺寸와 分子量의 關係이다. 또한 도대체 왜 相分離하는 것일까 라는 基本的인 의문이다. 이들에 대한 흥미 또는 의문에 對하여 거의 滿足한 形態로 分子論的인 說明이 可能하게 되어 있다. A-B블럭共



A成分의 增大(B成分의 減少)

그림 4.12 블럭共重合體의 5種의 基本的인 미셀相分離組織.

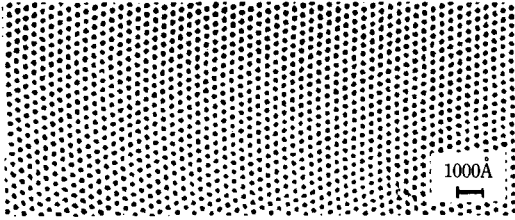


그림 4.13 SB블록共重合體의 電顯寫眞(B棒/S媒體).

重合體에 있어서 AB間的 斥力的相互作用이 強할 경우에는 相分離함으로써 AB間的 接觸에너지가 크게 減少하여(界面層에 있어서만 AB接觸이 殘在) 이것이 다음에 나타내는 엔트로피의 損에 同伴되는 自由에너지 增大에 기제되면 미세相分離가 일어난다. 相分離에 의한 엔트로피損은 i) 블록連結點이 界面層에 拘束됨으로써 分子配置에 關한 自由도의 減少, ii) 各 블록鎖가 도메인이란 미세한 空間에 갇히게 됨으로서 分子形態에 關한 自由도의 減少의 두가지의 寄與로부터 된다. 이와같은 프리에너지項의 저울질에 따라 도메인 構造가 決定되지만 이때에 各 블록鎖는 도메인 空間의 어디서나 세그먼트密度가 一定하여야 한다는 非壓縮性에 由來한 拘束 條件을 滿足시킨 슬취한 열쇠로서 行動할 必要가 있다. 以上の 事를 模式的으로 나타낸 것이 그림 4.14이다.

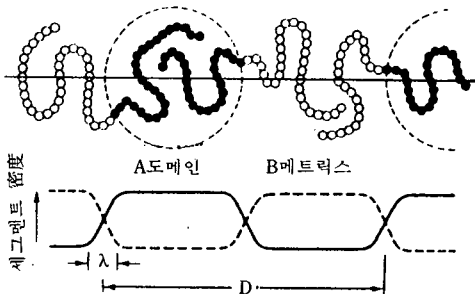


그림 4.14 A-블록共重合體 A 敎도메인(上)과 그 中心線에 따른 A 및 세그먼트의 密度프로필(下).

이와같은 分子論에서 歸結됨으로 單純明解하다.

도메인 치수 D는 넓어짐 鎖端間 距離의 平均 平方根 $\langle R^2 \rangle^{1/2}$ 과 同次元이며 分子量 $M(M_A + M_B)$ 와의 사이에 $D \propto M^{2/3}$ 의 關係가 있다. D와 M의 關係의 具體的인 例를 그림 4.15에 나타냄 AB間的 斥力 χ_{AB} 가 界面層의 두께를 λ 를 決定하면(거의 $\lambda \propto \chi_{AB}^{-1}$. A=폴리스티렌, B=폴리부타디엔의 경우에 λ 는 Å程度의 값이다. λ 는 M에는 거의 依存하지 않는다. 그림 4.11의 A가 PS이며 B가 PBPI인 블록共重合體는 實溫에서 고무彈性을 나타내고 高溫에서는 플라스틱과 마찬가지로 溶融成形成이 可能한 고무-熱可塑性 엘라스토머-로서 實用化 될 수 있다.

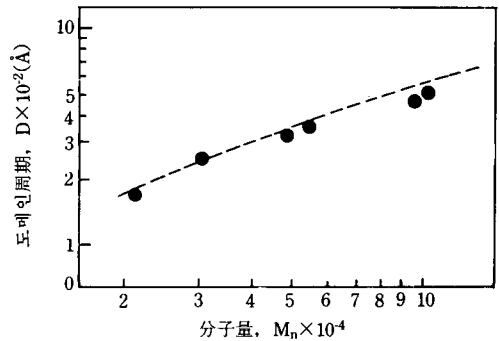


그림 4.15 도메인手法의 分子量($M_A + M_B$) 依存性, 破線의 理論曲線.

PS-PB系의 블록共重合體에서 放射相의 블록結合樣式 $(AB)_n \times$ 의 것은 透明성이 뛰어난 樹脂이며 包裝材料로 使用되고 있다. 폴리비닐알코올(PVA)-폴리아크릴酸鹽 블록共重合體는 自重의 500~700倍의 물을 吸收하는 高吸收性 樹脂(하이드로겔)로서 生理用나프킨, 종이 등의 素材로 供給되고 있다. 이것은 乾燥狀態에서 그림 4.16과 같이 폴리아크릴酸鹽이 球形도메인을 形成하고 있고 물을 빨아들여서 高度의 膨潤하면 海島가 逆轉하여 물에 難溶인 PVA가 섬으로 된다.

이 PVA섬이 補強效果를 나타냄으로 高吸水時에도 彈性이 풍부한 하이드로겔이 되는 셈이다.

PC-CPDMS(폴리디메틸실록산블록共重合體는 酸素富化膜으로 使用할 수 있다. PS-폴리

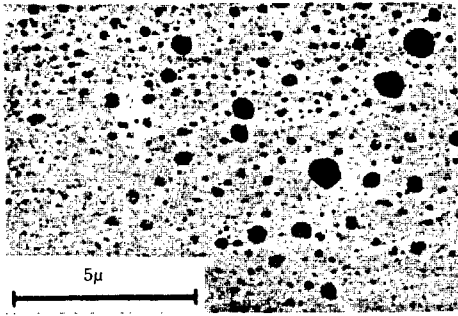


그림 4.16 高吸水性樹脂(PVA아크린酸鹽).

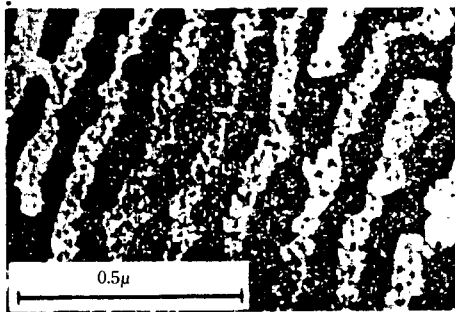


그림 4.17 抗血栓性材料(HEMA-PS).

히드록카실에틸메타클릴레이트나-폴리우레탄-PDMS 등의 블럭共重合體는 抗血栓性이 뛰어나서 人工心臟 등의 醫用材料로서 檢討되고 있다 (그림 4. 17).

以上 미세相分離와 몇몇의 應用例를 블럭共重合體에 對하여 記述하였다. 그라프트共重合體에 對하여는 다음 節에 다시 記述한다. 그 말은 지금까지의 그라프트共重合體는 A폴리머의 存在下의 B폴리머를 重合시키는 方法이 거의 이다. 이 重合生成物은 A-B그라프트共重合體 以外에 B 호모폴리머가 副生하여 또한 A호모폴리머가 未反應인체 殘在하는 三成分系로 되어 있는 것이 一般의이다. 이 三成分系는 基本的으로 다음 節의 主題이다. 純粹한 그라프트共重合體에 關한 研究는 全然없는 것은 아니다. 大概 블럭共重合體와 마찬가지로 생각하여도 틀림은 없으나 보다 詳細하게는 앞으로의 課題이다.

4.4 콤페이티빌리티(compatibility) (混和劑)

물과 기름을 混合시킬 때에 비누를 少量 添加하면 安定된 에말손이 된다. 이와같은 일이 高分子系에서도 일어난다. 非相溶性인 A와 B폴리머를 混合할 때에 A-B블럭 또는 그라프트共重合體가 界面活性劑가 된다. 이 高分子 非相溶系에서의 界面活性劑에 相當하는 것을 콤페이티빌라이저(compatilizer)라고 부르고 있다.

벤젠/물의 不均一系에 메틸알코올을 添加하면 均一溶液夜이 된다. 物理化學의 教科書를 보면 이 경우의 메틸알코올을 compatilizer라고 부르고 있다. 여기서도 用語上의 混亂이 있다. 萬一, 界面活性劑(emulsifier)로 부르는 것은 이상하다. 이것도 正論이다. 그러나 compatibilizer가 慣用되기에 이르렀다. 第一章에서 相溶性(miscibility)와 混和性(compatibility)에 關한 議論을 다시보면 그 理由를 理解할 수 있을 것으로 생각된다. 일부러 漢字로 나타내도 混和劑라고 되는데 本書에서는 가다가나로 나타낸다.

A-B의 블럭·그라프트共重合體는 (i) A相과 B相과의 界面에 局在하여 그림 4. 18, (ii) 界面張力を 低下시켜, (iii) 界面층의 두께를 增大시켜 (iv) 粒子間의 反發力을 낮는 것이 理論的으로 되며 一部實驗에 의하여 確認되었다.

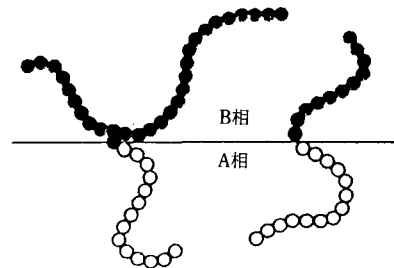


그림 4.18 그라프트블럭共重合體의 界面局在.

多尙系 高分子의 界面張力은 $10\text{erg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 程度라는 것은 4章에서 記述하였다. 블럭共重合體의 添에 따라 界面活性劑가 1/10程度로 되는 것은

實驗적으로도 確認되고 있다. 理論적으로도 曲形的인 非相溶系의 界面層의 두께는 10Å程度이라는 것도 4章 A節에서 記述하였다. 이 두께는 블럭·그라프트共重合體의 局在에 따라 2~3倍로 厚化하는 것이 期待되고 있다. 表面에 共重合體가 局在한(粒子) 사이에는 커다란 反發力이 作用하여 液滴의 接近, 合體를 阻止한다.(그림 4.19)

이것은 液滴表面에 털모양으로 뻗어있는 긴사슬의 配位가 液滴의 接近에 따라 좁혀졌기 때문에 配位엔트로피損에 의하여 생긴다.

低分子系의 에멀손 粒子間의 反發力이 靜電的인 것에 對하여 高分子系의 反發力은 鎖狀分子의 分子運動에 따른다.

콤페이티빌라이저의 理想, 價는 理論에 따라 만들어졌다. 分子量이 一定하면 그라프트共重合體보다도 블럭共重合體쪽이 바람직하다. 멀티블

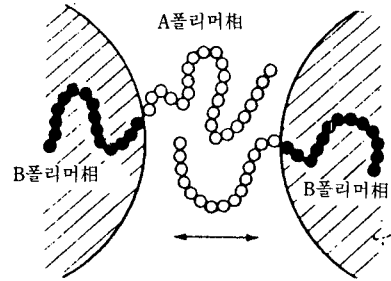


그림 4.19 A鎖(○)에 의한 폴리머粒子間의 엔트로피的反應.

럭共重合體(A-B-A, A-B-A-B-A, ...)보다도 가장 單純한 디블럭共重合體(A-B, -A-B-A-, ...)보다도 가장 單純한 디블럭共重合體(A-B)가 좋다. A블럭과 B블럭의 길이는 같으며, 또한 될수록 긴 쪽이 좋다.