

## Polycarbonate/Polyamide 6 블랜드의 상용성에 관한 연구

박 태 옥 · 이 치 규 · 허 정 림\*

국립공업기술원 고분자화학과

\*건국대학교 공업화학과

(1993년 7월 19일 접수, 1993년 8월 20일 채택)

### A Study on the Compatibility of Polycarbonate/Polyamide 6 Blends

Tae-Wook Park, Chi-Giu Lee, and Jung-Rim Haw\*

Polymer Chemistry Div., National Industrial Technology Institute, Kwa Chon 427-010, Korea

\*Dept. of Industrial Chemistry, College of Engineering, Kon Kuk Univ., Seoul 133-701, Korea

(Received July 19, 1993, Accepted August 20, 1993)

**요 약 :** PC/PA6 블랜드를 세 가지 서로 다른 방법으로 블랜드한 후 이들의 상용성에 관하여 조사하였다. DSC에 의한 열적 성질 측정결과, Tg는 전 조성에 있어 각각의 온도부근에서 나타나며, 용점과 결정화온도는 큰 변화가 없었다. SEM관찰 역시 PC, PA6 블랜드는 각각 5%의 아주 낮은 조성에서부터 상분리가 확인되었다. 또한 실험적으로 측정된 Tg 값을 Flory-Huggins식에 도입하여 polymer-polymer interaction parameter( $\chi_{12}$ )값을 계산한 결과, solution casting, solution precipitation, 압출블랜드의 경우 0.0381, 0.0411, 0.0418로 각각 계산되었으며,  $\chi_{12}$ 의 임계값 ( $\chi_{12}$ )<sub>c</sub>가 0.0271로 계산됨에 따라 결국 PC/PA6 블랜드는 전 조성에 걸쳐 상용성이 부족하였다.

**Abstract:** A series of polycarbonate(PC)/polyamide 6(PA6) blends were prepared by three different blending methods to investigate their compatibility. From the DSC results, all of these blends have two Tg's in their own Tg regions, and there was no significant depression of the melting point and the crystallization temperature of PA6. With respect to the microstructure of the blends by SEM, the phase separation occurred at very low blend compositions, PC/PA6=95/5 and 5/95, already. In addition, a method is proposed to determine the Flory-Huggins polymer-polymer interaction parameter( $\chi_{12}$ ) in polymer blend systems by using the experimentally determined Tg's. The values of  $\chi_{12}$  obtained were 0.0381, 0.0411, 0.0418, for solution casting, solution precipitation, and extrusion blending methods, respectively. These values were higher than the critical value of  $\chi_{12}$ , ( $\chi_{12}$ )<sub>c</sub>, 0.0271. Therefore it was concluded that the PC/PA6 blend system have little compatibility.

#### 1. 서 론

두 가지 이상의 고분자 물질을 용융상태 또는 용액

상태에서 혼합하여 생성되는 폴리머 블랜드의 최종 물성 결정에는 블랜드계의 상분리 정도가 하나의 중요한 요인으로 작용하며 이러한 현상은 고분자 물질

간의 상용성에 크게 영향을 받는다[1]. 상용성이란 각각의 성분들이 분자적 수준(molecular level)에서 서로 균일하게 혼합되어 혼합물이 하나의 열역학적 상태를 갖는 것을 말하며 상용성 여부를 결정하는 것은 폴리머 블랜드 연구에서 매우 중요하다.

폴리머 블랜드의 상용성을 조사하는 방법에는 블랜드 필름의 투명도를 확인하는 방법, 열분석기를 이용하는 열적 측정 방법[3-6], X-ray scattering과 light scattering을 이용하는 scattering방법[7,8], NMR과 IR을 이용하는 분광학적 방법[9,10]이 있다. 아울러 전자현미경(scanning electron microscope, SEM)을 이용한 폴리머 블랜드의 불균일성을 직접 조사하는 방법[4,11]이 있으며, 충격강도와 인장강도 등 간접적으로 그 상용성 정도를 결정하는 방법[12,13]도 있다. 이들 방법 중 시차주사열량계(Differential scanning calorimeter, DSC)는 이전부터 homopolymer의 열분석뿐만 아니라 폴리머 블랜드의 상용성 연구에 있어서의 유리전이온도 측정과 용점측정 등에 많이 사용되어져 오고 있다.

폴리머 블랜드를 행하는 목적은 각각의 폴리머가 갖는 좋은 특성들을 이용하여 새로운 폴리머를 만드는 데 있으며, 특히 범용수지와와의 블랜드는 가격경쟁력을 지니고 있어 이에 대한 연구개발이 현재에도 활발히 이루어지고 있다.

1960년대부터 국내에서도 생산되고 있는 Polyamide 6(PA6)는 섬유 이외의 플라스틱 분야에도 그 수요가 급증하여 비교적 값싼 엔지니어링 플라스틱으로서 내유성, 내약품성 및 자기윤활성이 우수한 반면 흡습성이 높은 취약성을 지니고 있다[14]. 이를 보완하기 위해 PA6의 블랜드가 행해졌으며, 특히 고무나 polyolefin 등에 극성기를 도입[15,16]하거나 이러한 폴리머 골격에 PA6 사슬을 그라프트 또는 블록 공중합체의 형태로 도입[17]하였다.

Polycarbonate(PC)는 충격강도, 열적 성질, 전기적 성질 및 치수안정성이 우수한 장점을 지니며 아울러 성형 가공시 유동성이 낮은 단점을 지니고 있는 엔지니어링플라스틱이다[18]. PC와의 블랜드는 PC와 부분상용성을 갖는 ABS[6,19], SAN[6,20], PS[4,21], PMMA[22], PET[23], PBT [24] 등과 행하여졌으며 유리전이온도, 형태학(morphology), 기계적 성질 등에 대한 연구가 보고되었다. 특히 Kim과 Burns[3-6]는 PC와 여러 수지간의 상용성을 DSC를 통하여 측정하여 유리전이온도와  $\Delta C_p$ 를 이용

하여 폭넓게 연구하였으며 아울러 polymer-polymer interaction parameter( $\chi_{12}$ )값을 계산하여 상용성 정도를 정량적으로 검토하였다.

이와 같은 PC와 PA6 각각에 대한 많은 블랜드 연구에도 불구하고 PC/PA6와의 블랜드는 상용화제를 첨가시켜 특허[25,26]로 공업적인 기술사항만 발표될 뿐 이에 대한 학문적인 연구[27,28]는 드물다.

따라서 본 연구는 PC/PA6 2성분계블랜드를 용융 압출, solution casting, solution precipitation 등의 방법으로 블랜드하여 얻어진 블랜드물에 대한 열적 성질을 조사하여 그 상용성 정도를 고찰하였다. 또한 주사전자현미경을 통하여 각 조성에서의 블랜드물에 대한 미세구조를 관찰하였으며, 아울러 측정된 Tg값을 이용한 Flory-Huggins polymer-polymer interaction parameter( $\chi_{12}$ )값을 계산하여 정량적으로 PC/PA6 블랜드의 상용성 정도를 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 재료

본 연구에서 사용한 수지들은 현재 상업적으로 시판되는 압출용 제품을 선택하였다. PC는 General Electric사에서 생산되는 LEXAN-121, PA6은 동양나일론사의 TOPLAMID-1031을 각각 사용하였다. 압출시의 용융온도를 고려하여 Polycarbonate는 저점도인 제품을, Polyamide 6는 고점도의 제품을 사용하였다.

사용한 각 수지의 분자량을 알기 위하여 Gel permeation chromatograph(GPC, 150C, WATERES)를 사용하여 측정하였으며, 그 결과 PC의 Mw는 41,060, PA6의 Mw는 48,640이었다.

### 2.2. 블랜드 제조

블랜드는 solution casting, solution precipitation, 압출의 세 가지 방법으로 하였으며, 블랜드조성은 PC/PA6블랜드 중 PC의 무게분율을 0.0에서 1.0까지 하였다.

Solution casting은 PC/PA6 블랜드 혼합물의 전체 질량이 1.5g이 되도록 정량한 후 혼합용매(phenol/methylene chloride=40/60(wt.%)) 50ml (3.0% (w/v)용액)에 넣어 24시간 동안 용해시켰다. Casting은 유리판 위에  $5 \pm 2.5 \mu\text{m}$  두께로 혼합용액을 도

포한 뒤 진공오븐에서 15일간 건조하여 필름으로 제조하였으며 이때 온도는 25°C의 온도에서 행하였다.

Solution precipitation 블렌딩[29]은 casting에서와 같은 방법으로 혼합용매에 녹여 블렌딩한 PC/PA6혼합물을 비용매인 메틸알코올 속으로 한방울씩 떨어뜨려 침전을 생성케 하였다. 얻어진 침전을 여과지를 사용하여 여과하고 메틸알코올에서 3회 환류시켜 용매를 제거시킨 후 진공오븐 내에서 15일 동안 실온으로 건조시켜 블렌드물을 제조하였다. 이때 용매는 정량한 폴리머 무게의 10배, 비용매는 용매의 10배를 각각 사용하였다.

압출은 우선 pellet 형태의 사용수지들을 열풍오븐 내에서 PA6의 경우는 80°C로, PC의 경우는 120°C에서 24시간 동안 수분제거를 위하여 각각 건조시켰다. 건조시킨 수지들을 각각의 혼합비로 정량하여 length to diameter ratio(L/D)가 25이며 die의 직경이 4mm인 실험용 single screw extruder 내로 투입하여 용융블렌딩하였다. 압출시 온도는 230°C~250°C로 하였으며 screw 회전속도는 25~45rpm으로 하였다. 압출되어 나오는 유출물(extrudate)들을 곧바로 물로 냉각시켜 strand상태로 얻었으며, 그 후 일정 크기로 절단하여 각 조성에 대한 블렌드물을 얻었다.

### 2.3. 열적 성질 측정

각 조성에 대한 PC/PA6블렌드물의 유리전이온도, 용점, 결정화온도 등의 열적 성질을 시차주사열량계(Differential Scanning Calorimeter, DSC, TA-2000, DuPont)를 이용하여 측정하였다. 먼저 시료 셀을 실온에서 250°C의 온도까지 20°C/min의 속도로 승온시킨 후 급히 액체질소를 사용하여 무정형 상태로 만든 후 다시 -20°C에서부터 250°C까지 20°C/min의 승온속도로 재가열하였다. 이 과정에서 유리전이온도, 저온결정화온도(T<sub>cc</sub>), 용점을 각각 측정하였다. 그 후 다시 5°C/min의 속도로 냉각시키면서 강온 결정화온도(T<sub>m</sub>)를 측정하였다. 측정하는 동안 DSC장치 내의 냉각을 위하여 질소가스를 50ml/min의 속도로 주입시켰으며, 온도보정은 Indium(99.9%, T<sub>m</sub>=156.60°C)을 사용하였다.

### 2.4. 주사전자현미경(SEM) 관찰

PC/PA6 블렌드물을 압출시켜 얻은 유출물을 액체질소로 급냉시켜 절단한 후 그 파단면의 미세구조

를 주사전자현미경(SEM, Alpha-25A, Akashi)을 이용하여 관찰하였다.

PC/PA6 블렌드물에서 PC조성이 50% 이하의 시료인 경우는 methylene chloride를 사용하여 etching시킨 후 관찰하였으며 PC조성이 60% 이상의 경우에는 그대로 Ion coater(Eiko, IB-2, Akashi)를 이용하여 금박 코팅한 후 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 외관 관찰

Phenol/methylene chloride 혼합용매를 사용하여 solution casting한 블렌드를 관찰한 결과, PC 100% 조성에서는 투명하였으며 PC조성이 95% 이하에서부터 이미 그 투명도가 점점 감소함을 관찰할 수 있었다. 압출블렌드의 경우 역시 100% PC조성에서는 완전히 투명하였고, PC조성이 95% 이하에서는 투명도가 점점 감소하였다.

### 3.2. PC/PA6 블렌드의 유리전이온도 거동

유리전이온도 거동에 있어 상용성이 좋은 폴리머블렌드계에서는 블렌드물의 T<sub>g</sub>는 각 성분의 T<sub>g</sub>값 사이에서 하나의 값을 보이며, 상용성이 없는 블렌드계에서는 각 성분의 T<sub>g</sub>와 거의 같은 온도에서 두 개의 뚜렷한 T<sub>g</sub>가 나타난다. 또한 부분상용성을 갖는 블렌드계에서는 서로의 T<sub>g</sub>방향으로 다소 이동된 온도에서 두 개의 유리전이 현상이 나타나거나, broad한 전이 현상을 보인다[3-6].

Fig. 1에 DSC로부터 측정된 solution casting블렌딩 방법에 의한 PC/PA6 블렌드물의 DSC thermogram을 나타내었다. Fig. 1에서 유리전이온도(T<sub>g</sub>), 저온결정화온도(T<sub>cc</sub>), 용점(T<sub>m</sub>) 등이 나타나는 것을 확인할 수 있다. 특히 PC조성이 10wt.%와 같이 낮은 조성에서도 두 개의 독립된 각각의 T<sub>g</sub>를 관찰 가능하였으며, 이로부터 PC/PA6블렌드는 상용성이 거의 없거나 미약하다는 것을 예측할 수 있다.

Solution casting, Solution precipitation, 압출블렌딩 방법에 따른 PC/PA6 블렌드에서 PC의 T<sub>g</sub>변화를 Table 1과 Fig. 2에 PC 조성변화에 대하여 각각 나타내었다.

Fig. 2에서 보는 바와 같이, PC/PA6 블렌드에서 PC의 T<sub>g</sub>는 블렌딩 방법에는 관계없이 PC 조성이 감소함에 따라 T<sub>g</sub>값이 감소하는 경향을 보이다가 다시

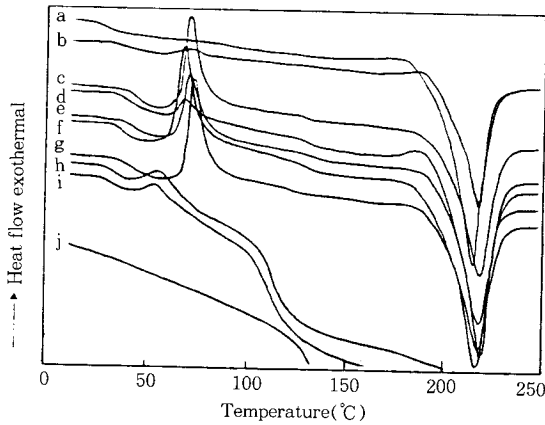


Fig. 1. DSC thermograms of PC/PA6 blends in different composition by solution casting : (a) 0/100; (b) 5/95; (c) 10/90; (d) 20/80; (e) 30/70; (f) 40/60; (g) 60/40; (h) 90/10; (i) 95/5; (j) 100/0.

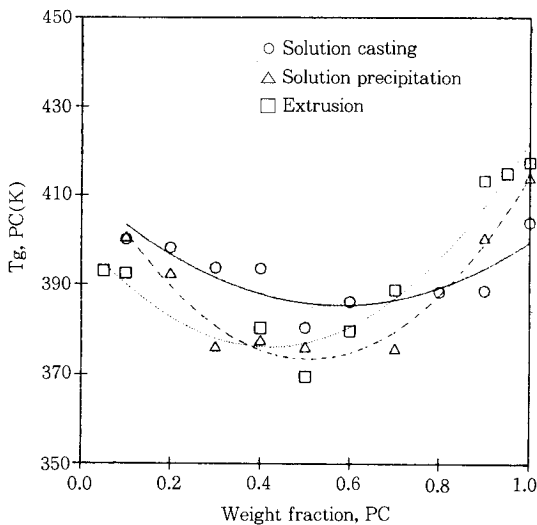


Fig. 2. Effect of composition on the  $T_g(PC)$  of PC/PA6 blends prepared by different blending methods: (○)solution casting; (△)solution precipitation; (□)melt extrusion.

증가하는 것을 관찰할 수 있다.

또한 Fig. 2에서 PC의  $T_g$  변화폭 정도는 solution casting 방법이 압출 및 solution precipitation에 의한 블렌딩 방법과 비교하여 적은 변화를 보였다. 이

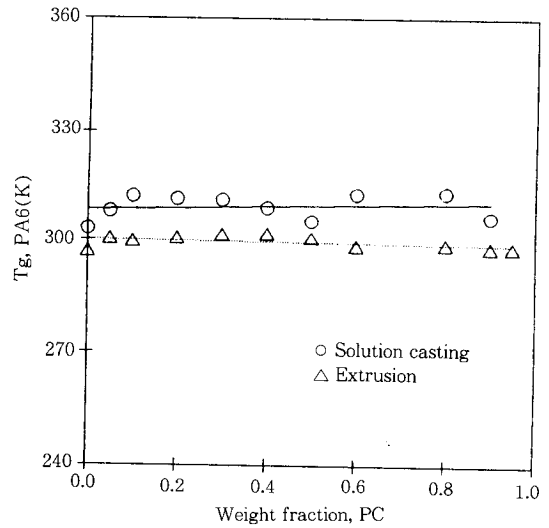


Fig. 3. Effect of composition on the  $T_g(PA6)$  of PC/PA6 blends prepared by different blending methods: (○)solution casting; (□)melt extrusion.

Table 1. Glass Transition Temperature( $T_g$ ) of PC/PA6 Blends Prepared by Various Blending Methods

Blend <sup>a</sup>	Extrusion		Solution Casting		Solution Precipitation	
	$T_g(PC)$	$T_g(PA6)$	$T_g(PC)$	$T_g(PA6)$	$T_g(PC)$	$T_g(PA6)$ <sup>b</sup>
1.00	417.4	—	403.9	—	414.0	—
0.95	415.0	297.9	374.9	315.8	390.1	297.9
0.90	413.3	297.9	388.7	306.4	400.5	297.9
0.80	411.2	298.7	388.5	313.2	406.7	298.7
0.70	388.9	—	—	—	376.0	—
0.60	379.9	298.5	386.3	312.6	388.8	298.5
0.50	369.6	300.6	380.6	305.4	376.3	300.6
0.40	380.5	301.7	393.5	309.0	377.8	301.7
0.30	411.5	301.5	393.7	311.1	376.4	301.5
0.20	406.7	300.7	398.2	311.4	392.5	300.7
0.10	392.5	299.8	400.3	312.2	400.7	299.8
0.05	303.0	300.5	—	308.1	—	300.5
0.00	—	293.9	—	301.4	—	293.9

<sup>a</sup> Blend composition given as overall weight fraction PC in PC-PA6 blend.

<sup>b</sup> Data from Melt Extrusion.

\*  $T_g$  in (K).

러한 현상은 solution casting 블렌드시 사용되었던 용매가 휘발함에 따라 각 고분자쇄가 서로 충분히 혼합할 수 있는 시간과 mobility를 가지지 못하며, 결국

이것이 형성된 필름에서의 상분리를 다른 블렌딩 방법보다 쉽게 유발시키기 때문이라 생각된다.

Fig. 3, Table 1에는 압출과 solution casting 블렌드에서 측정된 PA6의  $T_g$ 값을 각각 나타내었다. 여기서는 PC의  $T_g$ 변화와는 달리 블렌드 전조성에 걸쳐 PA6의  $T_g$ 값이 블렌딩 방법에 관계없이 거의 일정하게 나타나고 있음을 볼 수 있다.

따라서 측정된  $T_g$ 변화거동으로 보면 PC/PA6 블렌드에서 블렌딩 방법에 관계없이 PA6의  $T_g$ 는 거의 일정한 반면, PC의  $T_g$ 는 PC조성이 증가함에 따라 감소하다가 다시 증가하는 모습을 보이고 있다.

3. 3. PC/PA6블렌드의 용점 거동

결정성 폴리머의 블렌드에서 각 성분 폴리머의 조성 및 상용성의 정도는 각 성분 폴리머의 용점에 영향을 미치며 따라서 각 성분 폴리머의  $T_m$ 변화는 블렌드의 상용성 정도를 판단하는 중요한 방법 중 하나가 된다.

Nishi 등[30]은 polyvinylidene fluoride(PVDF)와 polymethyl methacrylate(PMMA)와의 블렌드에서 PMMA의 조성이 증가함에 따라 PVDF의  $T_m$ 강하를 관찰하였으며 이는 비결정질 영역에서의 상용성에 기인한다고 설명하였으며 이 경우 용점강하 정도는 다음 식(1)로 표현된다.

$$\Delta T_m = -T_m^0 \left[ \frac{V_{2u}}{\Delta H_{2u}} \right] B \phi_1^2 \quad (1)$$

여기서  $B = RT\chi_{12}/V_1$ 이고,  $T_m^0$ 는 순수한 결정성 폴리머의 평형 녹는점,  $\Delta H_{2u}$ 는 순수한 결정성 폴리머의 단위부피당 녹음열,  $V_1$ 는 타성분의 몰부피,  $\chi_{12}$ 는 Flory-Huggins interaction parameter,  $\phi_1$ 은 타성분의 부피분율을 각각 나타낸다.

결국 상용성이 좋은 블렌드에서는 각 조성 폴리머의 함량이 감소할수록 결정성 폴리머의  $T_m$ 이 감소하는 반면, 상용성이 없는 블렌드에서는 결정성 폴리머의  $T_m$ 은 조성의 영향과는 무관할 것이다.

압출방법에 따른 PC/PA6 블렌드에서 DSC 측정으로부터 구한 PA6에 대한 thermogram은 Fig. 4에 나타내었으며, PC 조성에 따른 PA6의  $T_m$ 변화를 블렌딩 방법에 따라 Fig. 5에 도시하였다. Fig. 4, 5에서 보면 PA6의  $T_m$ 은 PC 조성 증가에 따라 약간의 감소 추세를 보이거나 거의 일정함을 보여 주고 있다.

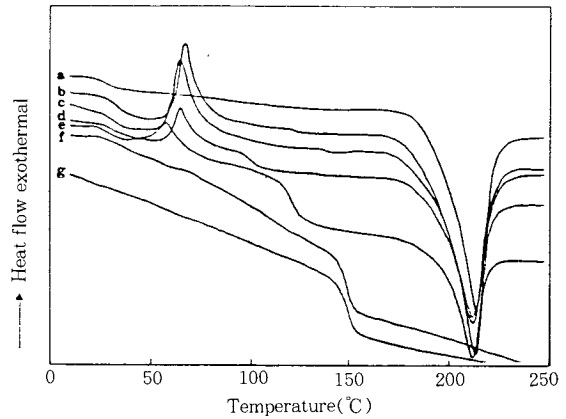


Fig. 4. DSC thermograms of PC/PA6 blends in different composition by melt extrusion : (a) 0/100; (b) 10/90; (c) 30/70; (d) 50/50; (e) 70/30; (f) 90/10; (g) 100/0.

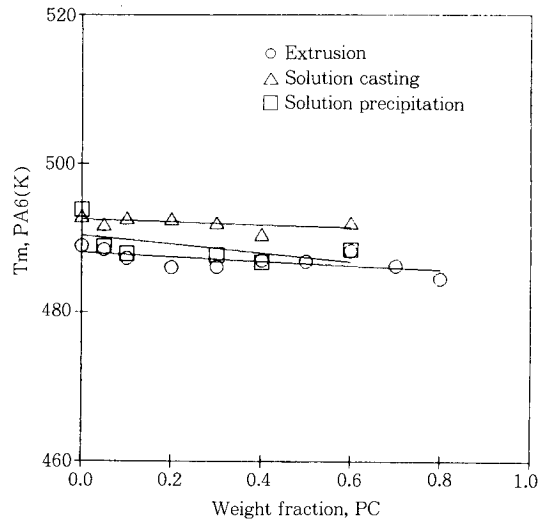


Fig. 5. Effect of composition on the  $T_m$ (PA6) of PC/PA6 blends prepared by different blending methods : (○)melt extrusion; (△)solution castig; (□)solution precipitation.

또한 Fig. 5에서 PC 조성변화에 따른 PA6의  $T_m$  변화는 두 가지 방법 역시 그다지 크지 않게 나타나며 아울러 동일한 경향을 보이고 있다. 따라서 PC/PA6 블렌딩시의  $T_m$ 변화는 블렌딩 방법에는 무관함을 알 수 있다. 반면 Fig. 5에서 PC의 일정조성에서 각 블렌딩 방법에 따른 PA6의  $T_m$ 은 압출블렌딩의

경우가 solution casting 블렌딩의 경우보다 낮게 나타나는 것을 볼 수 있으며 이는 DSC를 측정하기 전에 이미 가해진 압출시의 열이력에 의한 degradation에 기인하는 것으로 생각된다.

결국 Fig. 4, 5에서 나타난 바와 같이 PC/PA6 블렌드에서 PA6 성분에 대한 약간의 용점강하는 형태학적인 요인[27]에 기인되리라 예측되며, 그 감소크기가 작은 것으로 보아 PC/PA6 블렌드는 미미한 상용성을 갖는 블렌드계라고 판단된다.

### 3. 4. 결정화 온도

폴리머 블렌드에서 결정화 온도의 거동도 그 상용성 정도에 큰 영향을 미친다. 부분적 상용성을 가지고 있는 폴리머 블렌드에서도 용융시 결정화 속도의 감소를 나타낸다고 보고[31]된 바 있다.

Fig. 6에서는 solution precipitation에 의한 PC/PA6 블렌드를 250°C에서 2분간 용융시킨 후 5°C/min속도로 강온시키면서 측정한 DSC thermogram을 나타내었으며, PC 조성에 따른 PA6의 강온 결정화온도와의 관계는 Fig. 7에 나타내었다. 또한 용융 압출방법에 의한 강온 결정화 DSC thermogram을 Fig. 8에, PC 조성에 따른 PA6의 강온결정화온도와의 관계는 Fig. 9에 각각 나타내었다.

Fig. 6~9에서 보는 바와 같이 PA6의 강온결정화 온도  $T_{mc}$ 는 PC 조성이 증가함에 따라 감소되는 경향을 보이며 특히 아주 낮은 PC 조성에서 큰 감소를 보이고 있다. 이는 상용성이 적은 PA6와 고무와의 블렌드에서의 경우[32]와 같이 상대적으로 낮은 PA6의 점도에 따른 결정핵 생성의 억제효과[33]에 기인하리라 생각된다. 또한 급냉시켜 비결정 상태로 만든 후 승온시키면서 측정한 solution casting 블렌드물의 저온결정화온도( $T_{cc}$ )에 대한 DSC thermogram은 Fig. 1에 나타나 있으며, PC 조성과  $T_{cc}$ 와의 관계는 Fig. 10에 나타내었다.

Fig. 10에서 보는 바와 같이 저온결정화온도 변화는 PC 조성에 대하여 감소하는 경향을 보이고 있다. 이러한 결과는 저온결정화에서는  $T_g$ 변화가 결정화속도에 큰 영향을 미치므로[34] PA6분자가 PC에로의 분산이동이 용이하기 때문이라 생각된다.

### 4. 6. 주사전자현미경(SEM) 관찰

PC/PA6 블렌드에서 DSC로 측정된 열적 성질로

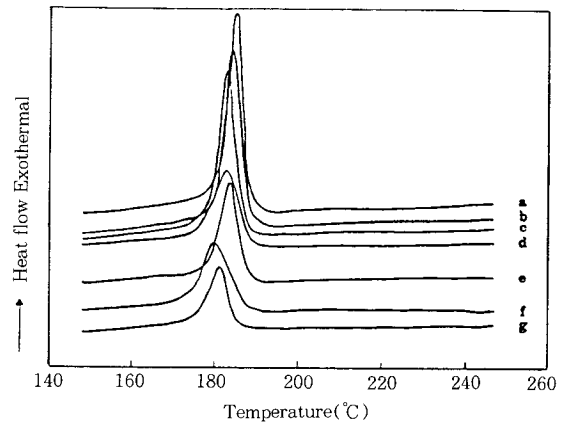


Fig. 6. DSC thermograms of PC/PA6 blends in different composition by solution precipitation : (a) 0/100; (b) 5/95; (c) 10/90; (d) 20/80; (e) 30/70; (f) 40/60; (g) 50/50.

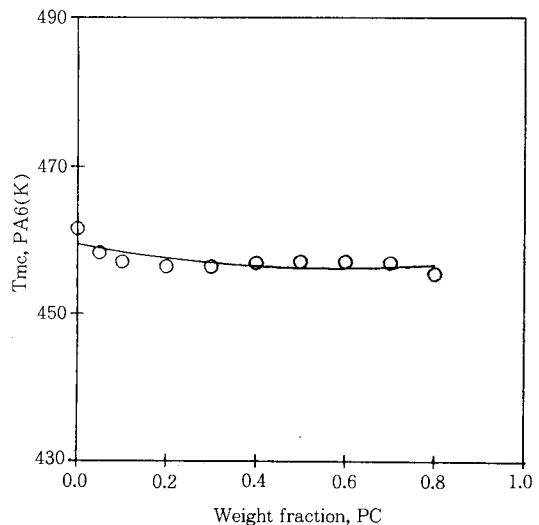


Fig. 7 Effect of composition on the  $T_{mc}$ (PA6) of PC/PA6 blends by solution precipitation.

부터 전 조성에 걸쳐 상분리 현상이 일어나 결국 PC/PA6 블렌드는 결국 불균일상을 이룬다고 고찰한 바 있다. 이러한 불균일상 형성은 생성 폴리머 블렌드의 기계적 성질을 좌우하게 되며 이는 기질(matrix)과 분산상(dispersed phase)의 성질, 분산상의 크기와 분산도 및 계면 접착의 크기 등을 나타내는 형태학적 모습에 의존하게 된다[28].

본 연구에서는 PC/PA6 블렌드의 상용성을 형태

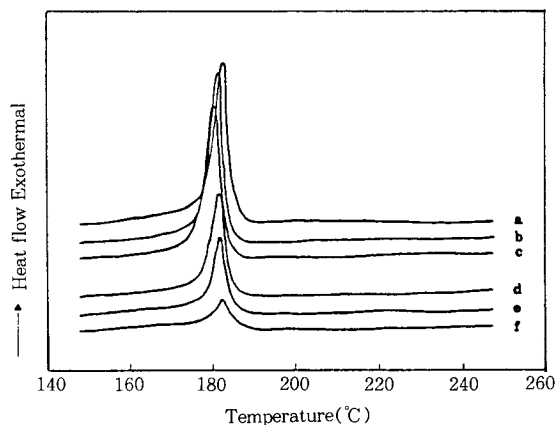


Fig. 8. DSC thermograms of PC/PA6 blends in different composition by melt extrusion : (a) 5/95; (b) 10/90; (c) 20/80; (d) 50/50; (e) 60/40; (f) 70/30.

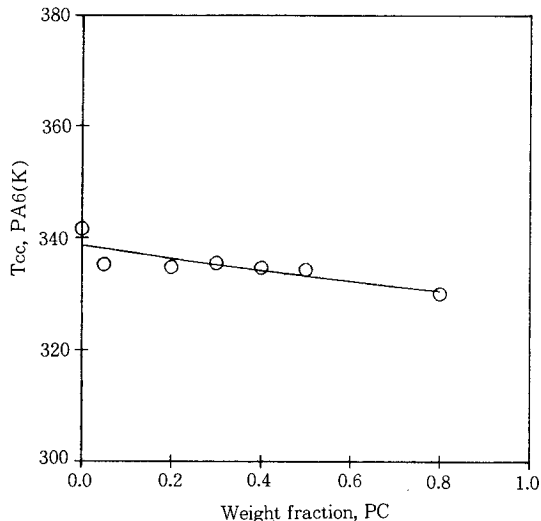


Fig. 10. Effect of composition on the  $T_{cc}$ (PA6) of PC/PA6 blends by solution casting.

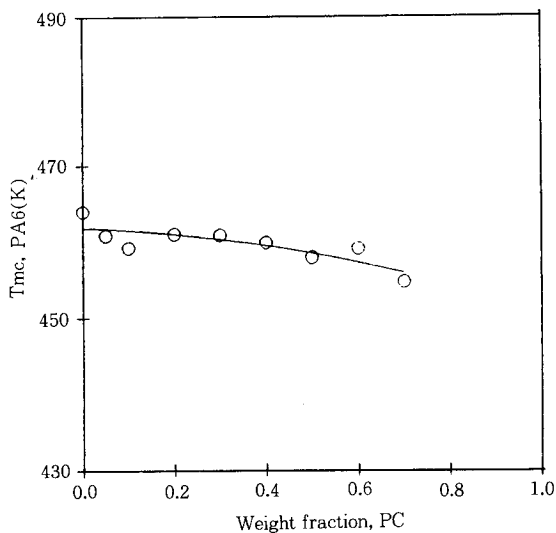


Fig. 9. Effect of composition on the  $T_{mc}$ (PA6) of PC/PA6 blends by melt extrusion.

학적 관찰을 통하여 고찰하기 위해 single screw extruder에서 용융시켜 얻은 각 조성의 용융 블렌드물을 액체 질소에 급냉시켜 그 파단면을 SEM으로 촬영한 결과를 Fig. 11에 PC 조성 증가에 따라 각각 나타내었다.

Fig. 11에서 보는 바와 같이 PC, PA6의 낮은 조성에서부터 두 폴리머가 쉽게 기질과 분산상으로 구

별됨을 확인할 수 있다. 이는 DSC 측정에서 고찰한 바와 같이 전 조성에 걸쳐 완전한 상분리가 일어나 불균일계를 형성하기 때문이며 결국 연구된 온도범위에서 PC/PA6 블렌드는 조성에 관계없이 상용성이 거의 없을 것이라는 결론을 내릴 수 있다.

또한 이 경우, 블렌드에서 분산상의 크기와 분산도를 관찰한 결과 PC조성이 20% 이하인 PA6-rich 블렌드에서와 PC조성이 80% 이상인 PC-rich 블렌드에서 각 분산상의 domain size가 약  $2\mu m$  이하의 크기를 가지며 분산도 역시 양호함을 관찰할 수 있었다.

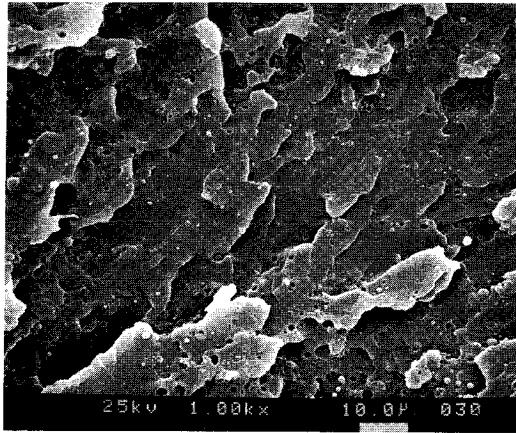
#### 4. Polymer-Polymer Interaction Parameter ( $\chi_{12}$ )

##### 4. 1. Polymer-Polymer Interaction Parameter ( $\chi_{12}$ )

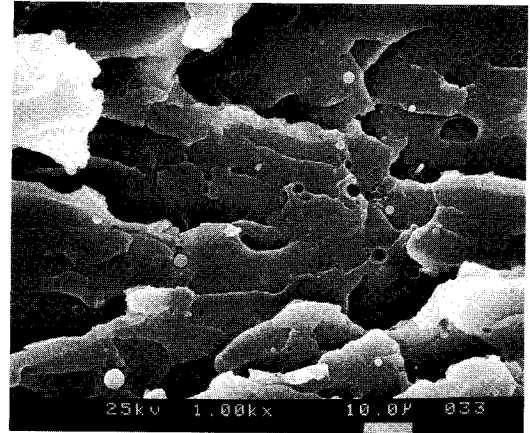
혼합물의 상용성은 혼합에 따른 Gibbs 자유에너지 변화량에 의하여 결정되며 열역학적으로 식(2)와 같이 정의된다[35-39].

$$\frac{\Delta G_m}{RT} = n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + \chi_{12} \phi_1 \phi_2 (m_1 n_1 + m_2 n_2) \quad (2)$$

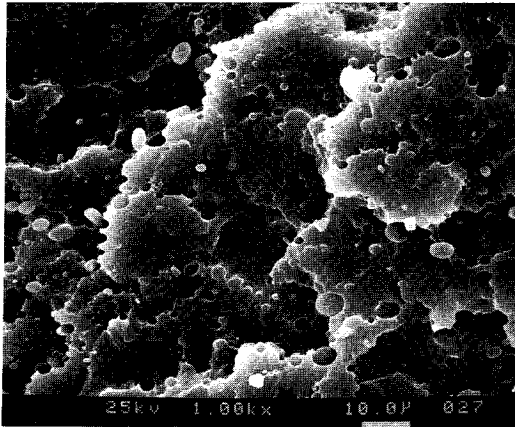
여기서  $n_1, n_2, \phi_1, \phi_2, m_1, m_2$ 는 폴리머 1과 2의 몰수, 부피분율, 중합도를 각각 나타내며,  $\phi_1, \phi_2$ 는 (3)식과 같이 정의 된다.



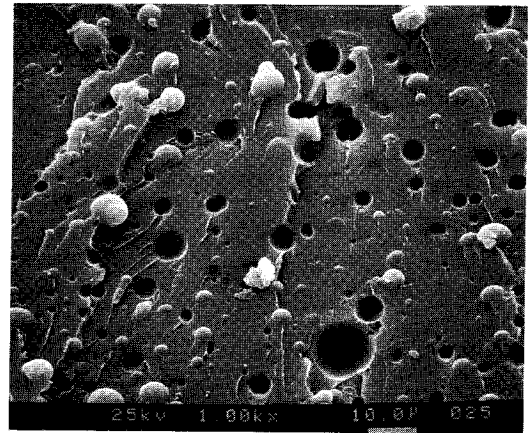
5/95



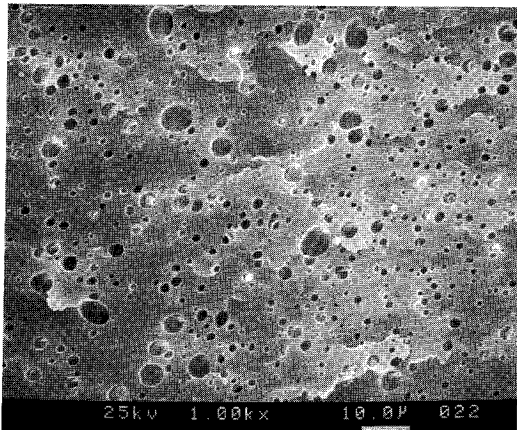
10/90



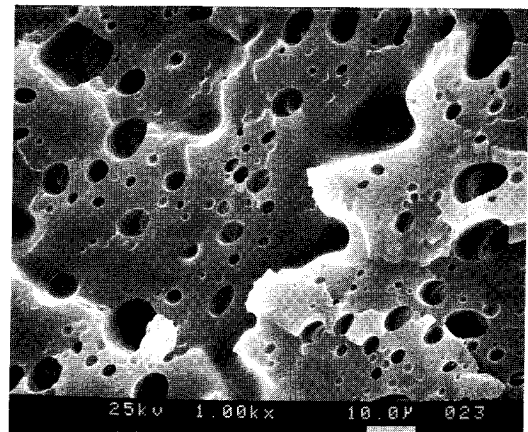
20/80



30/70



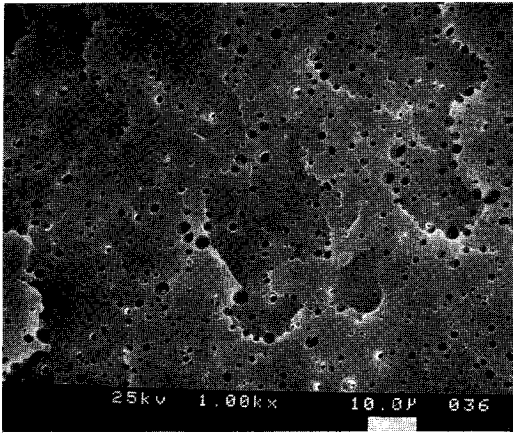
70/30



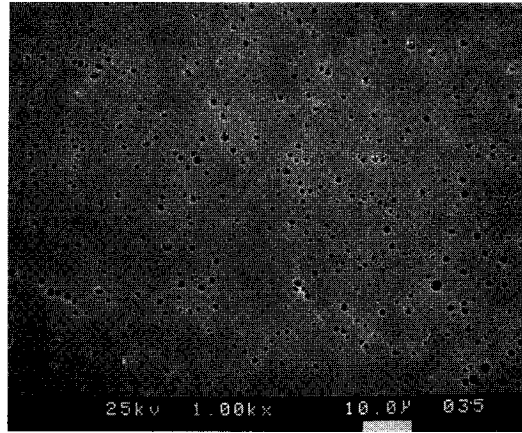
80/20

Fig. 11. Scanning electron micrographs obtained from the cryogenically fractured surfaces of PC/PA6 blend by melt extrusion ( $\times 1,000$ ).





90/10



95/5

Fig. 11. Continued.

$$\phi_1 = \frac{m_1 n_1}{m_1 n_1 + m_2 n_2}, \quad \phi_2 = \frac{m_2 n_2}{m_1 n_1 + m_2 n_2} \quad (3)$$

한편 각 성분 폴리머의 혼합에 대한 chemical potential은 Scott[35]에 의하여 논의된 바와 같이 (2) 식을 폴리머의 각 성분 몰수  $n_i$ 에 대하여 편미분하여 다음 식(4), (5)와 같이 얻을 수 있다.

$$\frac{\Delta \mu_1}{RT} = \ln \phi_1 + \left(1 - \frac{m_1}{m_2}\right) \phi_2 + m_1 \chi_{12} \phi_2^2 \quad (4)$$

$$\frac{\Delta \mu_2}{RT} = \ln \phi_2 + \left(1 - \frac{m_2}{m_1}\right) \phi_1 + m_2 \chi_{12} \phi_1^2 \quad (5)$$

평형 상태에서 각 성분의 chemical potential은 두 상에 있어서 같아야 하므로 식(4), (5)는 식(6),

$$\chi_{12} = \frac{(\phi_1'^2 - \phi_1''^2) [m_2 \ln \frac{\phi_1''}{\phi_1'} + (m_1 - m_2)(\phi_2' - \phi_2'')] + (\phi_2'^2 - \phi_2''^2) [m_1 \ln \frac{\phi_2''}{\phi_2'} + (m_2 - m_1)(\phi_1' - \phi_1'')]}{2m_1 m_2 (\phi_1'^2 - \phi_1''^2)(\phi_2'^2 - \phi_2''^2)} \quad (8)$$

결국 식(8)에서 polymer-polymer interaction parameter  $\chi_{12}$ 는 실험적으로 측정된 각 성분 폴리머의 부피분율을 이용하여 구할 수 있으며, 본 연구 역시 식(8)을 이용하여  $\chi_{12}$ 값을 구하였다.

한편 polymer-polymer interaction parameter  $\chi_{12}$ 의 임계값을 구하기 위하여 식(4), 또는 식(5) 모두 1차와 2차로 미분하면 0이 되는 조건에서 각 성분 폴리머의 부피분율  $\phi_i$ 에 대하여 풀면 다음 식(9)를 구할 수 있다[40].

(7)과같이 나타내어진다.

$$\chi_{12} = \frac{\ln \frac{\phi_1''}{\phi_1'} + \left(1 - \frac{m_1}{m_2}\right) (\phi_2'' - \phi_2')}{m_1 (\phi_2'^2 - \phi_2''^2)} \quad (6)$$

$$\chi_{12} = \frac{\ln \frac{\phi_2''}{\phi_2'} + \left(1 - \frac{m_2}{m_1}\right) (\phi_1'' - \phi_1')}{m_2 (\phi_1'^2 - \phi_1''^2)} \quad (7)$$

식(6), (7)에서  $\chi_{12}$ 값이 서로 동일하게 다루어지나 실제 각각의 식에 해당하는 실험에서는 약간의 오차가 발생할 것이다. 이러한 오차를 줄이기 위하여 식(6), (7)을 대수평균하면 결국 다음 식(8)을 유도할 수 있다.

$$(\chi_{12})_c = \frac{1}{2} (m_1^{-1/2} + m_2^{-1/2})^2 \quad (9)$$

#### 4. 2. 겉보기 무계분율 계산

PC/PA6 블렌드의 DSC 측정에서 나타난 PC와 PA6의 유리전이온도로부터 PC-rich phase와 PA6-rich phase에 녹아있는 PA6와 PC의 겉보기 무계분율을 구할 수 있다. 겉보기 무계분율 계산은 여러 연구자들[41-43]에 의하여 제안되었으며 아래와 같은

경험식들에 의하여 계산 가능하다. 먼저 Wood[42]는 random 공중합체와 plasticized system간의 조성에서 Tg의 의존성을 설명하기 위하여 다음식 (10)과 같은 경험식을 제안하였다.

$$w_1' = \frac{T_{g1,b} - T_{g2}}{T_{g1} - T_{g2}} \quad (10)$$

여기서  $w_1'$ 는 polymer 1-rich phase에서 polymer 1의 겔보기 무계분율을 나타낸다.  $T_{g1,b}$ 는 블랜드에서 polymer 1의 측정된 Tg이며  $T_{g1}$ 과  $T_{g2}$ 는 homopolymer 1과 2의 Tg를 각각 나타낸다.

Fox[41]는 서로 상용성이 있는 폴리머와의 블랜드일 경우 Tg와 무계분율과의 관계는 다음식 (11)과 같다고 제안하였다.

$$w_1' = \frac{T_{g1}(T_{g1,b} - T_{g2})}{T_{g1,b}(T_{g1} - T_{g2})} \quad (11)$$

한편 Gordon-Taylor[44]는 polymer-diluent 블랜드에서 Tg와 무계분율과의 관계를 (12)식과 같이 제안하였다.

$$w_1' = \frac{k(T_{g2} - T_{g1,b})}{(T_{g1,b} - T_{g1}) + k(T_{g2} - T_{g1,b})} \quad (12)$$

여기서  $k$ 는  $k = (\alpha_{12} - \alpha_{r2}) / (\alpha_{11} - \alpha_{r1})$ 로 표현되는 열팽창계수(thermal expansion coefficient)의 비를 나타내며 이 경우  $\alpha_{11}$ 은 액체상태에서의 열팽창계수를,  $\alpha_{r1}$ 은 유리상태에서의 열팽창계수를 각각 나타낸다.

본 연구에서는 PC/PA6 블랜드에서 측정된 PC의 Tg값과 PA6의 Tg값을 식(11)에 적용시켜 PC-rich phase와 PA6-rich phase에 녹아 있는 PC와 PA6의 겔보기 무계분율과 겔보기 부피분율을 계산하였다. 이렇게하여 구한 결과를 Table 3-5에 압출, solution casting, solution precipitation의 블랜드링 방법에 따라 각각 요약하여 나타내었으며, 이때 겔보기 부피분율의 계산은 겔보기 무계분율에 각각의 밀도를 나누어서 구하였다. 또한 4.3절의 polymer-polymer interaction parameter  $\chi_{12}$ 값의 계산에도 Table 3-5의 결과를 이용하였다.

#### 4. 3. Polymer-polymer Interaction Parameter( $\chi_{12}$ ) 계산

4.1 절에서 유도한 (8)식을 이용하여 polymer-

polymer interaction parameter  $\chi_{12}$ 값을 구하였다.

먼저 각 폴리머의 Tg는 DSC로 측정하였으며, 겔보기 무계분율은 Fox가 제안한 (11)식에 의하여 계산하였다. 또한 겔보기 부피분율은 겔보기 무계분율을 각 폴리머의 밀도로 나누어 구하였으며 이들 값들은 Table 2~4에 각각 나타내었다. PC의 중합도는 PC의 수평균 분자량을 PC단량체의 분자량으로 나누어서 구하였으며, PA6의 중합도는 lattice site volume 기준을 PC로 하여 계산[3-6]하였다. 그 결과  $m_{PC} = 56.73$ ,  $m_{PA6} = 100.29$ 로 각각 계산되었다.

결국 이렇게 구한  $\omega$ ,  $\phi$ ,  $m_{PC}$ ,  $m_{PA6}$ 값을 이용하여 서로 다른 블랜드링 방법에 의한 polymer-polymer interaction parameter  $\chi_{12}$ 값을 식 (8)를 통하여 계산하였다.

Table 5~7에 압출, solution casting, solution precipitation 방법에 의한 PC/PA6 블랜드에서의 polymer-polymer interaction parameter  $\chi_{12}$ 값을 각각 나타내었으며, 아울러 겔보기 무계분율 계산 방법을 달리하여  $\chi_{12}$ 값을 구한 후 이를 각각 비교하였다.

그 결과 압출 방법에서 PC/PA6 블랜드의  $\chi_{12}$ 값은 각 조성의 값을 평균하여 구하였으며 약 0.0418의 값을 얻었다. 또한 solution casting과 solution precipitation 방법에 의한  $\chi_{12}$ 값은 0.0381과 0.0411으로 각각 계산되었다. 이는 Kim과 Burns[3-6]가 구한 PC/PS[4], PC/PMMA[6], PC/ABS[6], PC/SAN[6] 블랜드에서의  $\chi_{12}$ 값보다 높은 값을 나타내고 있으며 결국 PC/PA6 블랜드의 상용성은 상대적으로 이들의 경우보다 낮다는 것을 알 수 있다.

또한 무계분율 계산방법을 Wood[42], Fox[41] 및 Gordon-Taylor[44]에 의한 관계식으로 서로 달리 계산된  $\chi_{12}$ 값을 비교한 결과 Table 7-9에서 보는 바와 같이 거의 차이가 나지 않음을 확인할 수 있다.

한편 PC/PA6 블랜드에서 polymer-polymer interaction parameter  $\chi_{12}$ 값의 임계값 ( $\chi_{12}$ )<sub>c</sub>값을 (9)식을 통하여 계산하였으며 그 결과 ( $\chi_{12}$ )<sub>c</sub> = 0.0271의 값을 얻었다.

만약 폴리머 블랜드에서 얻어진  $\chi_{12}$ 값이 ( $\chi_{12}$ )<sub>c</sub>값보다 적으면 각각의 구성 폴리머는 서로 상용성을 가지게 되며 상분리는 일어나지 않을 것이다. 반대로 얻어진  $\chi_{12}$ 값이 ( $\chi_{12}$ )<sub>c</sub>값보다 크면 각 구성 폴리머는 상용성을 잃게 되어 상분리가 일어날 것이다[6].

**Table 2.** Apparent Weight Fraction( $\omega$ ) and Apparent Volume Fraction( $\phi$ ) of PC and PA6 Components in PC-rich and PA6-rich Phases of PC/PA6 Blends Prepared by Melt Extrusion

Blend <sup>a</sup>	Tg(PC)	Tg(PA6)	PC-rich <sup>b</sup>		PA6-rich		PC-rich		PA6-rich	
	(K)		$\omega_1'$	$\omega_2'$	$\omega_1''$	$\omega_2''$	$\phi_1'$	$\phi_2'$	$\phi_1''$	$\phi_2''$
1.00	417.4	—	1.000	0.000	1.000	0.000	1.000	0.000	—	—
0.95	415.0	297.9	0.986	0.014	0.045	0.955	0.986	0.014	0.043	0.957
0.90	413.3	297.9	0.976	0.024	0.045	0.955	0.975	0.025	0.043	0.957
0.80	411.2	298.7	0.964	0.036	0.054	0.946	0.962	0.038	0.048	0.952
0.70	388.9	—	0.826	0.174	—	—	0.818	0.182	—	—
0.60	379.9	298.5	0.765	0.235	0.052	0.948	0.756	0.244	0.050	0.950
0.50	369.6	300.6	0.692	0.308	0.075	0.925	0.681	0.319	0.072	0.928
0.40	380.5	301.7	0.769	0.231	0.087	0.913	0.760	0.240	0.083	0.917
0.30	411.5	301.5	0.965	0.034	0.085	0.915	0.964	0.036	0.081	0.919
0.20	406.7	300.7	0.937	0.063	0.076	0.924	0.934	0.066	0.073	0.927
0.10	392.5	299.8	0.849	0.151	0.067	0.934	0.842	0.158	0.063	0.937
0.05	393.0	300.5	0.852	0.148	0.074	0.926	0.846	0.154	0.071	0.929
0.00	—	293.9	—	1.000	0.000	1.000	—	—	—	—

<sup>a</sup> Blend composition given as overall weight fraction PC in the PC/PA6 blend.

<sup>b</sup> Single and double prime denote PC-rich phase and PA6-rich phase, subscripts 1 and 2 denote PC and PA6 components.

**Table 3.** Apparent Weight Fraction( $\omega$ ) and Apparent Volume Fraction( $\phi$ ) of PC and PA6 Components in PC-rich and PA6-rich Phases of PC/PA6 Blends Prepared by Solution Casting

Blend <sup>a</sup>	Tg(PC)	Tg(PA6)	PC-rich <sup>b</sup>		PA6-rich		PC-rich		PA6-rich	
	(K)		$\omega_1'$	$\omega_2'$	$\omega_1''$	$\omega_2''$	$\phi_1'$	$\phi_2'$	$\phi_1''$	$\phi_2''$
1.00	403.9	—	1.000	0.000	1.000	0.000	1.000	0.000	—	—
0.95	374.9	315.8	0.773	0.227	0.180	0.820	0.763	0.237	0.172	0.828
0.90	388.7	306.4	0.885	0.115	0.064	0.936	0.880	0.120	0.061	0.939
0.80	388.5	313.2	0.883	0.117	0.148	0.852	0.878	0.122	0.132	0.868
0.70	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0.60	386.3	312.6	0.866	0.134	0.141	0.859	0.860	0.140	0.135	0.865
0.50	380.6	305.4	0.820	0.180	0.052	0.948	0.812	0.188	0.049	0.951
0.40	393.5	309.0	0.922	0.078	0.097	0.903	0.919	0.081	0.093	0.907
0.30	393.7	311.1	0.924	0.076	0.123	0.877	0.920	0.080	0.117	0.883
0.20	398.2	311.4	0.958	0.042	0.127	0.873	0.956	0.044	0.121	0.879
0.10	400.3	312.2	0.974	0.026	0.136	0.864	0.972	0.028	0.130	0.870
0.05	—	308.1	—	—	0.086	0.914	—	—	0.082	0.918
0.00	—	301.4	—	1.000	0.000	1.000	—	—	—	—

<sup>a</sup> Blend composition given as overall weight fraction PC in the PC/PA6 blend.

<sup>b</sup> Single and double prime denote PC-rich phase and PA6-rich phase, subscripts 1 and 2 denote PC and PA6 components.

따라서 Table 5-7에서 확인할 수 있듯이 PC/PA6 블렌드에서는 블렌딩 방법에는 관계없이 전 조성에 걸쳐  $\chi_{12}$ 값이 ( $\chi_{12}$ )<sub>c</sub>값보다 높게 나타나는 것을 알 수 있으며, 이로서 PC/PA6 블렌드는 연구된 모든 조성에서 상용성을 갖지 못하며 결국 상분리를 일으킬 것이라는 것을 알 수 있다.

### 5. 결 론

Polycarbonate(PC)와 Polyamide 6(PA6)수지의 2성분계 블렌드에서 상용성 정도를 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 측정된 유리전이온도값으로부터 PC/PA6블렌드

**Table 4.** Apparent Weight Fraction( $\omega$ ) and Apparent Volume Fraction( $\phi$ ) of PC and PA6 Components in PC-rich and PA6-rich Phases of PC/PA6 Blends Prepared by Solution Precipitation

Blend <sup>a</sup>	Tg(PC)	Tg(PA6)	PC-rich <sup>b</sup>		PA6-rich		PC-rich		PA6-rich	
	(K)		$\omega_1'$	$\omega_2'$	$\omega_1''$	$\omega_2''$	$\phi_1'$	$\phi_2'$	$\phi_1''$	$\phi_2''$
1.00	414.0	—	1.000	0.000	1.000	0.000	1.000	0.000	—	—
0.95	390.1	297.9	0.850	0.150	0.046	0.954	0.843	0.157	0.044	0.956
0.90	400.5	297.9	0.918	0.082	0.046	0.954	0.914	0.086	0.044	0.956
0.80	406.7	298.7	0.956	0.043	0.055	0.945	0.954	0.046	0.049	0.951
0.70	376.0	—	0.753	—	—	—	—	—	—	—
0.60	388.8	298.5	0.841	0.158	0.053	0.947	0.834	0.166	0.051	0.949
0.50	376.3	300.6	0.755	0.245	0.077	0.923	0.745	0.255	0.073	0.927
0.40	377.8	301.7	0.766	0.234	0.089	0.911	0.756	0.244	0.085	0.915
0.30	376.4	301.5	0.756	0.244	0.087	0.913	0.746	0.254	0.083	0.917
0.20	392.5	300.7	0.866	0.134	0.078	0.922	0.860	0.140	0.074	0.926
0.10	400.7	299.8	0.919	0.081	0.068	0.932	0.915	0.085	0.065	0.935
0.05	—	300.5	—	—	0.076	0.924	—	—	0.072	0.928
0.00	—	293.9	—	1.000	0.000	1.000	—	—	—	—

<sup>a</sup> Blend composition given as overall weight fraction PC in the PC/PA6 blend.

<sup>b</sup> Single and double prime denote PC-rich phase and PA6-rich phase, subscripts 1 and 2 denote PC and PA6 components.

<sup>c</sup> Data from melt extrusion.

**Table 5.** Polymer-Polymer Interaction Parameter( $x_{12}$ ) from Different Values of Apparent Volume Fraction( $\phi$ ) of PC and PA6 by the Wood, Fox, and Gordon-Taylor Relations of Melt Extruded PC/PA6 Blends

Blend <sup>a</sup>	Wood <sup>b</sup>			Fox			Gordon-Taylor		
	$\phi_1'$	$\phi_2''$	$x_{12}^c$	$\phi_1'$	$\phi_2''$	$x_{12}^c$	$\phi_1'$	$\phi_2''$	$x_{12}^c$
1.00	1.0000	—	—	1.0000	—	—	1.0000	—	—
0.95	0.9796	0.9568	0.0499	0.9855	0.9568	0.0514	0.9855	0.9568	0.0514
0.90	0.9652	0.9568	0.0476	0.9752	0.9568	0.0491	0.9752	0.9568	0.0491
0.80	0.9473	0.9522	0.0453	0.9623	0.9522	0.0466	0.9623	0.9522	0.0466
0.70	0.7600	—	—	0.8181	—	—	0.8181	—	—
0.60	0.6854	0.9504	0.0428	0.7558	0.9504	0.0419	0.7558	0.9504	0.0419
0.50	0.6007	0.9282	0.0413	0.6812	0.9282	0.0397	0.6812	0.9282	0.0397
0.40	0.6904	0.9166	0.0384	0.7600	0.9166	0.0378	0.7600	0.9166	0.0378
0.30	0.9498	0.9187	0.0417	0.9641	0.9187	0.0430	0.9641	0.9187	0.0430
0.20	0.9092	0.9271	0.0404	0.9343	0.9271	0.0414	0.9343	0.9271	0.0414
0.10	0.7900	0.9366	0.0399	0.8423	0.9366	0.0401	0.8423	0.9366	0.0401
0.05	0.7942	0.9292	0.0390	0.8457	0.9292	0.0393	0.8457	0.9292	0.0393
0.00	—	—	—	—	—	—	—	—	—

<sup>a</sup> Blend composition given as overall weight fraction PC in PC/PA6 blend.

<sup>b</sup> Single prime and double prime denote PC-rich phase and PA6-rich phase, respectively, and  $\phi_2 = 1 - \phi_1'$  and  $\phi_1' = 1 - \phi_2''$ . Subscripts 1 and 2 denote PC and PA6 components, respectively.

<sup>c</sup> All  $x_{12}$ s calculated from Eq. 8.

는 아주 적은 조성에서도 두 개의 독립된 Tg를 확인 하였으며 이로부터 PC/PA6 블랜드는 상용성이 거의 없음을 알 수 있었다.

2. PC/PA6 블랜드중 PA6의 용점과 결정화 온도 측정으로부터 블랜드방법에는 관계없이 용점강하는

미세하게 나타났으며, 결정화 온도변화는 PC 조성의 증가에 따라 미미하게 감소하였다.

3. 압출블랜드물의 SEM관찰에서 PC, PA6가 5wt %의 적은 조성에서부터 이미 각각 독립된 분산상과 기질의 미세구조를 관찰할 수 있었으며, 이로써 PC/

**Table 6.** Polymer-Polymer Interaction Parameter( $\chi_{12}$ ) from Different Values of Apparent Volume Fraction( $\phi$ ) of PC and PA6 by the Wood, Fox, and Gordon-Taylor Relations of Solution Casted PC/PA6 Blends

Blend <sup>a</sup>	Wood <sup>b</sup>			Fox			Gordon-Taylor		
	$\phi_1'$	$\phi_2''$	$\chi_{12}^c$	$\phi_1'$	$\phi_2''$	$\chi_{12}^c$	$\phi_1'$	$\phi_2''$	$\chi_{12}^c$
1.00	1.0000	—	—	1.0000	—	—	1.0000	—	—
0.95	0.7066	0.8278	0.0327	0.7634	0.8278	0.0326	0.7634	0.8278	0.0326
0.90	0.8451	0.9387	0.0403	0.8797	0.9387	0.0408	0.8797	0.9387	0.0408
0.80	0.8431	0.8676	0.0349	0.8781	0.8676	0.0355	0.8781	0.8676	0.0355
0.70	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0.60	0.8209	0.8649	0.0345	0.8600	0.8649	0.0350	0.8600	0.8649	0.0350
0.50	0.7635	0.9508	0.0419	0.8123	0.9508	0.0418	0.8123	0.9508	0.0418
0.40	0.8938	0.9075	0.0382	0.9185	0.9075	0.0391	0.9185	0.9075	0.0391
0.30	0.8960	0.8826	0.0367	0.9201	0.8826	0.0376	0.9201	0.8826	0.0376
0.20	0.9416	0.8790	0.0385	0.9558	0.8790	0.0396	0.9558	0.8790	0.0396
0.10	0.9631	0.8696	0.0399	0.9722	0.8696	0.0411	0.9722	0.8696	0.0411
0.05	—	0.9182	—	—	0.9182	—	—	0.9182	—
0.00	—	—	—	—	—	—	—	—	—

<sup>a</sup> Blend composition given as overall weight fraction PC in PC/PA6 blend.

<sup>b</sup> Single prime and double prime denote PC-rich phase and PA6-rich phase, respectively, and  $\phi_2 = 1 - \phi_1$  and  $\phi_1'' = 1 - \phi_2''$ . Subscripts 1 and 2 denote PC and PA6 components, respectively.

<sup>c</sup> All  $\chi_{12}$ s calculated from Eq. 8.

**Table 7.** Polymer-Polymer Interaction Parameter( $\chi_{12}$ ) from Different Values of Apparent Volume Fraction( $\phi$ ) of PC and PA6 by the Wood, Fox, and Gordon-Taylor Relations of Solution Precipitated PC/PA6 Blends

Blend <sup>a</sup>	Wood <sup>b</sup>			Fox			Gordon-Taylor		
	$\phi_1'$	$\phi_2''$	$\chi_{12}^c$	$\phi_1'$	$\phi_2''$	$\chi_{12}^c$	$\phi_1'$	$\phi_2''$	$\chi_{12}^c$
1.00	1.0000	—	—	1.0000	—	—	1.0000	—	—
0.95	0.7927	0.9559	0.0427	0.8434	0.9559	0.0428	0.8434	0.9559	0.0428
0.90	0.8824	0.9559	0.0434	0.9135	0.9559	0.0442	0.9135	0.9559	0.0442
0.80	0.9362	0.9512	0.0444	0.9539	0.9512	0.0456	0.9539	0.9512	0.0456
0.70	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0.60	0.7815	0.9494	0.0416	0.8344	0.9494	0.0417	0.8344	0.9494	0.0417
0.50	0.6749	0.9267	0.0396	0.7452	0.9267	0.0389	0.7452	0.9267	0.0389
0.40	0.6877	0.9150	0.0383	0.7562	0.9150	0.0377	0.7562	0.9150	0.0377
0.30	0.6758	0.9171	0.0386	0.7459	0.9171	0.0379	0.7459	0.9171	0.0379
0.20	0.8133	0.9257	0.0387	0.8599	0.9257	0.0391	0.8599	0.9257	0.0391
0.10	0.8841	0.9353	0.0405	0.9149	0.9353	0.0414	0.9149	0.9353	0.0414
0.05	—	0.9278	—	—	0.9278	—	—	0.9278	—
0.00	—	—	—	—	—	—	—	—	—

<sup>a</sup> Blend composition given as overall weight fraction PC in PC/PA6 blend.

<sup>b</sup> Single prime and double prime denote PC-rich phase and PA6-rich phase, respectively, and  $\phi_2 = 1 - \phi_1$  and  $\phi_1'' = 1 - \phi_2''$ . Subscripts 1 and 2 denote PC and PA6 components, respectively.

<sup>c</sup> All  $\chi_{12}$ s calculated from Eq. 8.

PA6 블렌드는 상용성이 부족함을 확인할 수 있었다.

4. DSC에서 측정된 Tg값을 이용하여  $\chi_{12}$ 값을 계산한 결과 solution casting, solution precipitation, 압

출블렌드 방법에서의  $\chi_{12}$ 값이 0.0381, 0.0411, 0.0418로 각각 계산되었다. 이 값은 PC와 부분상용성을 갖는 다른 폴리머들의  $\chi_{12}$ 값 보다 높아 상대적으로 상

용성이 거의 없다는 것을 알 수 있었다. 또한 블렌딩 방법에는 관계없이 계산된 전 조성에서의  $\chi_{12}$  값이  $\chi_{12}$  의 임계값( $(\chi_{12})_c=0.0271$ )보다 크게 나타남에 따라 본 연구에서 행한 블렌드 범위에서 PC/PA6 블렌드는 상용성이 거의 없으며 결국 상분리가 일어남을 알 수 있었다.

### 참고문헌

- D. R. Paul, "Polymer Blends", Academic, New York, Vol. 1 (1978).
- D. J. Walsh, "Comprehensive Polymer Science", Pergamon, New York, Vol. 2, p. 135 (1989).
- W. N. Kim and C. M. Burns, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 2989 (1986).
- W. N. Kim and C. M. Burns, *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 945 (1987).
- W. N. Kim and C. M. Burns, *Macromolecules*, **20**, 1876 (1987).
- W. N. Kim, Ph. D. thesis, University of Waterloo, Waterloo, Ontario (1987).
- R. L. Schmitt, J. A. Gardella Jr., and L. Salvati Jr., *Macromolecules*, **19**, 648 (1986).
- O. Olabisi, L. M. Robeson, and M. T. Shaw, "Polymer-Polymer Miscibility", Academic, New York, Chapt. 2 (1979).
- J. Devaux, P. Godard, and J. P. Mercier, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **20**, 1881 (1982).
- L. H. Wang, Z. Huang, and T. Hong, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B29**, 155 (1990).
- W. N. Kim and C. M. Burns, *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 1115 (1988).
- Y. J. Shur and B. Ranby, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 1337 (1975).
- A. R. Shultz and A. L. Young, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 1677 (1983).
- H. K. Reimschuessel, *J. Polym. Sci., Macromol. Rev.*, **12**, 65 (1977).
- G. Illing, *Angrew. Macromol. Chem.*, **95**, 83 (1981).
- S. Cimmino, L. D'Orazio, R. Greco, G. Maglio, M. Malinconico, C. Mancarella, E. Martuscelli, R. Palumbo, and G. Ragosta, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 48 (1984).
- S. W. Seo, W. H. Jo and W. S. Ha, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 567 (1984).
- J. M. Margolis, "Engineering Thermoplastics", Marcel Dekker, New York, p. 29 (1985).
- H. Suarez, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 3253 (1984).
- J. D. Keitz, J. W. Barlow and D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 3131 (1984).
- A. Rudin and N. E. Brathwaite, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 1312 (1984).
- D. Stefan and H. L. Williams, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 1451 (1974).
- C. A. Cruz, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *Macromolecules*, **12**, 726 (1979).
- R. W. Avakian and R. B. Allen, *Polym. Eng. Sci.*, **25**, 462 (1985).
- L. M. Maresca and S. J. Shafer, U. S. Patent, 4, 788,249 (1988).
- K. Hashimoto and S. Nishiyama, Eur. Patent, 333002 (1989).
- E. Gattiglia, A. Turturro, and E. Pedemonte, *J. Appl. Polym. Sci.*, **38**, 1807(1989).
- E. Gattiglia, A. Turturro, and E. Pedemonte, *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 1411 (1990).
- T. O. Ahn, S. M. Lee, and H. M. Jeong, *Eur. Polym. J.*, **25**, 95 (1989).
- T. Nishi and T. T. Wang, *Macromolecules*, **8**, 909 (1975).
- T. T. Wang and T. Nishi, *Macromolecules*, **10**, 421 (1977).
- E. Martuscelli, F. Riva, C. Sellitti, and C. Silvestre, *Polymer*, **26**, 270(1985).
- S. Z. D. Cheng, *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Sym.*, **43**, 315 (1989).
- T. O. Ahn and H. M. Jeong, *Polymer(Korea)*, **10**, 245 (1986).
- R. L. Scott, *J. Chem. Phys.*, **17**, 279 (1949).
- H. Tompa, *Trans. Farad. Soc.*, **45**, 1141 (1949).
- P. J. Flory, *J. Chem. Phys.*, **10**, 51 (1942).
- M. L. Huggins, *J. Amer. Chem. Soc.*, **64**, 1712 (1942).
- I. C. Sanchez, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B17**, 565 (1980).

40. R. Koningsveld and L. A. Kleintjens, *Macromolecules*, **18**, 243 (1985).
41. T. G. Fox, *Bull. Am. Phys. Soc.*, **1**, 123 (1956).
42. L. A. Wood, *J. Polym. Sci.*, **28**, 319 (1958).
43. P. R. Couchman, *Macromolecules*, **11**, 1156 (1978).
44. O. Olabisi, L. M. Robeson, and M. T. Shaw, "Polymer-Polymer Miscibility", Academic, New York, Chapt. 5 (1979).