

고분자 개질 및 반응 상용화

전 현 경 · 김 진 곤

1. 서 론

기계적, 화학적으로 뛰어난 물성을 갖는 새로운 고분자를 합성하는 것은 많은 연구투자비를 필요로 하게 된다. 이에 따라 기존 고분자를 개질하거나, 혹은 상용화 방법을 이용하여 두 가지 이상의 고분자 물질을 혼합하여 보다 나은 물성을 가지는 고분자 알로이가 개발되어 사용되고 있다. 본 논문에서는 고분자 개질 및 반응 상용화에 관해 진행된 연구 및 향후 전망을 간략하게 기술하고자 한다.

2. 본 론

2.1 고분자 블렌드, 알로이 및 복합체의 정의

고분자 블렌드는 두 가지 이상의 고분자를 물리적으로나 화학적으로, 혹은 기타의 방법으로 혼합한 제품으로 상용성(miscible)계와 비상용성(immiscible)계로 나누어지며 이것의 구분은 열역학적인 측면이 기준이 된다. 즉 혼합할 때의 자유에너지 변화가 영이나 음수가 되어 두 고분자 사슬이 분자 차원에서 잘 섞이는 것을 상용성이 있다고 말하며, 이 경우에 속하지 않는 것을 비상용성이라고 한다.

상용성계에서 화학구조는 동일하지만 분자량이 서로 다른 물질(예를 들면 저분자량의 폴리스티렌과 고분자량의 폴리스티렌의 혼합물)인 경우를 단일계(homologous) 블렌드라고 하며, 화학구조는 다르지만 두 고분자 사이에 수소결합같은 인력으로 인하여 상용성을 나타내는 경우도 있는데, 이것의 예로는 poly(methyl methacrylate)/poly(vinylidene fluoride) (PMMA/PVDF) 혹은 Noryl®(high impact polystyrene/poly(2,6-dimethyl, 1,4 phenylene oxide) HIPS/PPO) 등이 있다.

고분자의 경우 자유에너지의 변화에 기여하는 엔트로피의 증가는 아주 적기 때문에 엔탈피의 변화가 영 혹은 음수가 되어야 하므로 전체 고분자 블렌드에서 상용성계는 극히 소수로 보면 무난하다. 따라서, 대다수 고분자 블렌드는 비상용성계로서 이 경우 계면 접착력이 거의 없기 때문에 블렌드의 기계적 강도 등 물리적 성질이 떨어져 상업적으로는 사용되지 못하고 있다.¹

앞에서 정의한 상용성과 혼용하여 사용되는 용어로는 "compatibility"(우리말로는 이것도 상용성으로 불리어짐)가 있는데, 이것은 분자 차원이나 열역학적인 기준으로는 분명히 비상용성(immiscible)이지만 상업적으로는



전현경

1988~ 포항공과대학교 화학공학과
1992 (B.S.)
1993~ 포항공과대학교 화학공학과
1995 (M.S.)
1995~ 포항공과대학교 화학공학과
현재 박사과정



김진곤

1980 서울대학교 화학공학과(B.S.)
1982 KAIST 화학공학과(M.S.)
1985 (주)새한 기술연구소
1990 Polytechnic Univ.(Ph.D)
1990~ Polytechnic Univ.
1991 (Post-Doc.)
1993 LG화학 고분자연구소
1994~ 포항공과대학교 화학공학과
현재 부교수

Polymer Modification and Reactive Compatibilization

포항공과대학교 화학공학과, 고분자 연구소(Hyun Kyoung Jeon and Jin Kon Kim, Department of Chemical Engineering, Polymer Research Institute, Pohang University of Science and Technology, Pohang 790-784, Kyungbuk, Korea)

만족할만한 기계적인 물성을 나타낼 때 이 용어를 사용한다. 이 경우 형태학(morphology)적으로는 미세한 분상상의 구조를 가진다.² "Compatibility"는 통상 기계적인 물성면에서 보면 상용성의 블렌드와 유사함으로 통상 "mechanically compatible"이라고 부르며, 일본에서는 상용성 대신에 "혼화"라고 불리어지기도 한다. 또한 "相溶性"을 뜻하는 miscibility에 비교하여 compatibility를 "相容性"이라고 부르기도 한다.³

고분자 알로이는 금속에서의 합금에 해당하는 말로서 앞에서 정의된 비상용성 고분자계에 적당한 상용화제를 도입함으로써 계면의 접착력을 향상시켜 높은 전단력이 요구되는 사출성형 후에도 미세 구조가 유지되고 또한 기계적 물성이 뛰어난 제품을 지칭하며 고분자 블렌드에서의 compatible 블렌드에 해당한다고 보면 무방하다.²

고분자 알로이에 제일 필요한 기술은 상용화 방법인데, 크게 물리적인 방법과 화학적인 상용화 방법이 있다. 전자는 두 가지 고분자 물질과 서로 상용성이 있는 블록 및 그래프트 공중합체를 첨가하는 방법이며, 화학적인 상용화 방법은 두 가지 고분자 모두(혹은 한쪽)가 반응할 수 있는 반응기를 첨가하여 압출기 내에서 고온 및 높은 전단력 하에서 반응시켜 블록 및 그래프트 공중합체를 계면에 생성시키는 방법이다. 이렇게 계면에 형성된 그래프트 공중합체는 두 고분자의 상용성 및 계면 접착력을 향상시키며 이것을 일명 반응 상용화(reactive compatibilization)라고도 한다. 위의 두 가지 방법의 장단점을 간략히 열거하면 표 1과 같다.⁴

지금까지 상업적으로 시판되는 고분자 알로이는 거의 모두 반응 상용화 방법이 이용된 제품이다. 특히, 알로이의 한 성분이 축합 반응에 의해 제조되는 경우 사슬 끝에 항상 반응기가 존재하여 이것과 반응할 수 있는 관능기를 알로이의 다른 한 성분에 첨가하면 두 반응기의 반응에 의해 in-situ로 그래프트 공중합체가 생성되고 이것이 상용화제로 작용하여 계면 접착력을 향상시켜 보다 나은 물성을 가지게 된다.⁵ 그러나, 두 고분자 모두 부가 반응에

의해 제조된 경우는 반응 상용화 방법을 이용하기 위해서는 두 고분자 모두에 관능기를 도입해야 하므로 가격적으로도 불리하여 이 경우는 물리적인 상용화 방법이 이용된다. 예로서 PPO와 폴리올레핀 알로이의 경우 두 고분자 모두 관능기가 존재하지 않기 때문에 SEBS[polystyrene-*b*-poly(ethylene-co-butylene)-*b*-polystyrene] 등의 블록 공중합체를 상용화제로 사용하고 있다.⁶ 그러나, 물리적인 상용화 방법은 사용되는 블록 혹은 그래프트 공중합체가 고분자 물질로서 높은 점도 때문에 압출가공 공정같은 비교적 짧은 체류시간(2-10 min)동안에 계면에 존재하는 것보다 고분자 연속상(혹은 분상상)에 마이셀 형태로 존재할 가능성이 높기 때문에 계면 접착력이 저하되는 약점이 있다.⁷⁻⁹ 또한 고분자 계면에 블록 공중합체를 많이 존재시키기 위해서는 상대적으로 많은 양의 블록 공중합체가 사용되어 가격적으로도 불리하며 이 경우 연속상에 많은 마이셀이 존재함으로 강성이 저하되는 약점이 있기 때문에 상업적으로 시판되는 제품은 현재까지 거의 존재하고 있지 않다. 상업적으로 시판할 수 있는 알로이를 물리적인 상용화 방법을 사용하여 제조할 경우 블록 및 그래프트 각 성분의 분자량, 분자량 분포 및 형태를 잘 선정해야 된다.¹⁰ 또한 블록공중합체 각각의 두께(혹은 부피)비율에 따라서도 계면 접착력 및 마이셀의 양은 크게 좌우된다.

물리적 상용화 방법과 반응 상용화 방법을 이용했을 경우 계면두께를 살펴보면 그림 1과 같다.¹¹ 즉 A/B 블렌드 경우 계면 두께(λ_0)는 아주 작는데 비해 A-B블록 공중합체에서는 약 $5\lambda_0$, 블록공중합체가 상용화제로 작용하는 경우는 약 $2\lambda_0$ 이고 화학적인 상용화 방법은 $\lambda \gg \lambda_0$

표 1. 상용화 방법의 종류 및 장단점

	물리적인 방법			화학적인 방법		
	A	(A-B) (C-D)	B	A	(A-X:Y-B) (C-X:Y-D)	B
도식화	A-B, C-D는 블록 및 그래프트 공중합체			X 및 Y는 서로 반응할 수 있는 관능기		
	A, C 및 B, D는 서로 상용성이 있는 물질					
장점	· 공정제어 및 품질관리 용이 · 반응기 도입이 필요하지 않음			· 계면 접착력 우수		
단점	· 계면 접착력이 상대적으로 저하됨 · 상용화제 선정이 힘들			· 공정제어 및 품질관리 어려움 · 반응시 부반응에 의한 물성 저하 · 반응기를 가지지 않는 고분자인 경우 반응기 도입이 힘들		

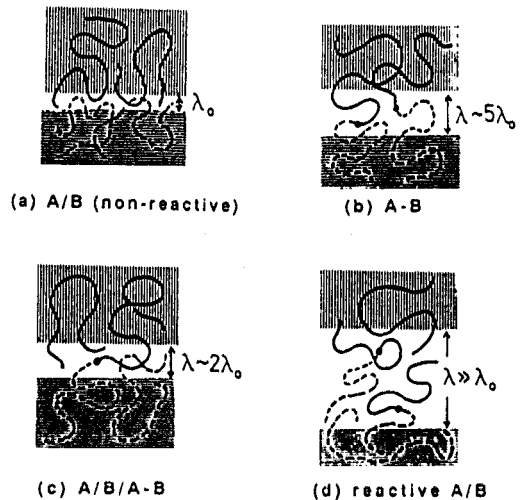


그림 1. 고분자-고분자 계면의 개념도: (a) 비상용성 블렌드, (b) 블록 공중합체, (c) 비상용성 고분자와 블록 공중합체의 블렌드, (d) 반응 상용성계.

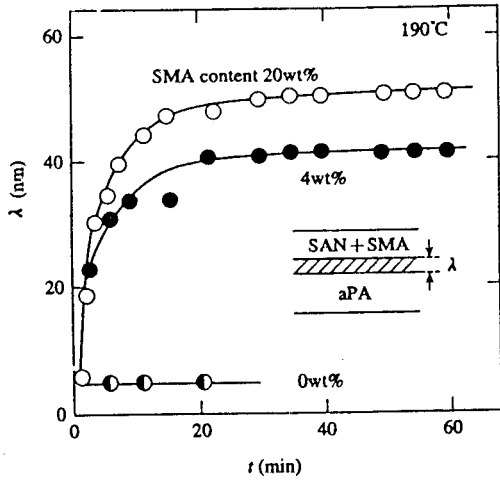


그림 2. 비정질 나일론과 SAN 블렌드에서 SMA 양에 따른 계면 두께(λ)의 변화.

로 고분자 사슬의 회전 선회 반경(radius of gyration) 정도 또는 그 이상이 되어 충분한 계면 접촉력을 가지게 된다. 이러한 화학 상용화제에 의해 화학반응이 없는 것에 비해 계면이 증가되는 것을 Inone 등이 Ellipsometer를 사용하여 측정하였다. 예로서, SAN과 비정질 나일론의 계면 두께를 SMA [styrene-co-maleic anhydride]의 양에 따라서 변하는 것을 그림 2에 나타냈다.¹¹ 즉 SMA가 없는 경우는 λ 가 아주 작은 값을 나타낸 반면 나일론의 아민 혹은 아미드기와 반응할 수 있는 MAH (maleic anhydride)가 있는 SMA를 4% 첨가할 경우 계면 두께가 약 40 nm(radius of gyration보다 큼)가 되어 계면 접촉력이 급격히 상승되는 것을 볼 수 있다. 물론 SAN과 SMA는 AN과 MAH의 부피함량이 비슷할 때 상용성을 나타낸다.

마지막으로 고분자 복합체는 두 가지 고분자를 혼합하기보다 탈크 혹은 유리섬유 등의 충전제를 첨가하여 인장강도 등을 증가시키는 제품을 지칭하는 것인데 최근에는 형태학적으로도 미세구조를 가지는 분자학적 복합체(molecular composite)가 각광을 받고 있다. 특히 유연한 사슬로 된 고분자와 강직한 사슬로 된 고분자가 미세구조를 갖게 되면 뛰어난 기계적 물성을 가지게 된다. 최근에는 "nano-composite", 즉 1~100 nm 규모에서 분산상을 나타내어 우수한 물성을 가지는 복합체가 각광을 받고 있다.¹²

2.2 고분자 개질

중합된 고분자를 개질하는 방법은 중합에 의한 특정 물성을 부여하는 방법보다 다양하고 공정면에서도 유리한 점이 많아 널리 사용되고 있다. 이러한 개질법에는 controlled degradation, 그라프트 반응 및 관능기의 도입, 커플링(coupling) 및 가교 반응 등이 있다.

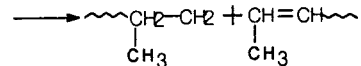
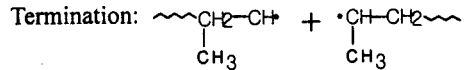
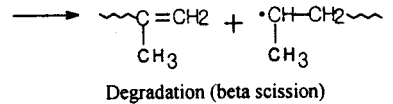
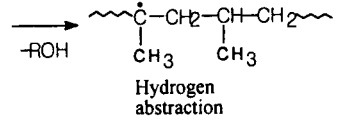
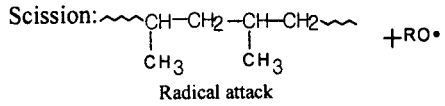


그림 3. 폴리올레핀의 controlled degradation 반응 기구.

2.2.1 Controlled Degradation

일반적으로 controlled degradation 방법을 통한 고분자의 개질은 가공을 용이하게 하기 위해 사용된다. 즉 중합된 고분자의 분자량이 크고 분자량 분포가 커서 점도와 탄성이 매우 높은 경우 가공을 용이하게 하기 위하여 이를 다시 용융시켜 적절히 분해시키는 물질을 함께 넣어줌으로써 고분자 사슬의 분해를 유도하여 분자량을 감소시키고 분자량 분포를 좁게 한다. 이 방법은 주로 폴리프로필렌(PP)의 분자량을 감소시키기 위해 사용되고 있으며¹³ 그 외에도 폴리에스테르¹⁴ 및 나일론¹⁵ 등의 가수분해와 분해할 때 유용한 저분자량 물질을 발생시키는 생체 고분자에도¹⁶ 적용된다.

PP의 경우 peroxide를 사용하여 분해시키며 그 분해 기구(degradation mechanism)는 자유 라디칼 중합 반응과 유사하다. 즉 peroxide의 개시 반응, 사슬 절단(chain scission), 전이(transfer), 및 종결 반응으로 이루어진다. 이러한 반응 기구를 도식적으로 그림 3에 나타내었다. 최종의 분자량과 분자량 분포에 영향을 미치는 가장 큰 변수는 개시제의 농도와 효율로서 그림 4에서와 같이 peroxide의 농도와 반감기가 PP의 분자량 감소에 결정적인 역할을 함을 알 수 있다.¹⁷ 이렇게 분자량이 감소된 PP는 점도가 감소되어 가공이 용이하고 따라서 가공 온도를 내릴 수 있고 매우 얇은 섬유를 빠른 속도로 용융방사하는 것이 가능하며 얇은 필름의 고속 압출에 유리하다.

2.2.2 그라프트 반응 및 관능기의 도입

반응 압출 공정을 통해 이루어지는 그라프트 반응은 고

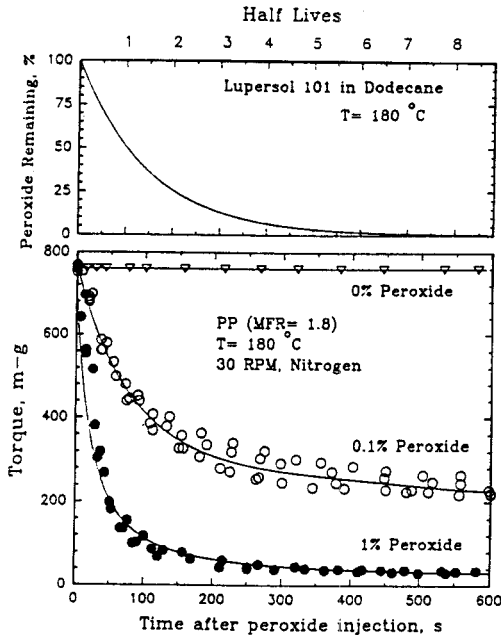


그림 4. 혼합기 안에서 PP를 controlled degradation시킬 때 peroxide 첨가 후의 시간에 따른 torque의 변화.

분자 개질에 있어 널리 활용되고 있으며 대부분의 관능기의 도입이 이 반응으로 이루어지고 있다. 그라프트 반응은 압출기에서 용융 고분자와 고분자 주쇄에 그라프트를 형성할 수 있는 단량체 또는 단량체의 혼합물의 반응을 말한다. 고분자 주쇄에 그라프트를 형성하기 위해서는 라디칼을 형성시키는 개시제가 필요한데 자유전자 개시제에 의한 라디칼 생성이 가장 많이 사용되고 있으며 이외에도 공기나 ionizing radiation 등도 이용되고 있다. 이러한 그라프트 반응에 있어서 주의해야 할 것은 단량체의 단일 중합체 형성이다. 단일 중합체를 형성하기가 쉬운 단량체의 경우에는 그라프트 길이가 길어져 고분자의 물성 자체를 변화시키게 되므로 바람직하지 않다. 또한 그라프트되지 않고 단일 중합체로 남아 있는 경우에는 고분자의 활용시 문제가 될 수 있다. 단일 중합체 형성을 최소화하기 위해서는 격렬한 혼합을 통해 용융 고분자 내에 단량체의 분산을 가능한 균일하게 하는 것이 중요하다.

대표적인 그라프트 반응으로는 폴리올레핀에 vinyl silane,¹⁸ AA(acrylic acid)와¹⁹ MAH(maleic anhydride)의^{20,21} 그라프트 등이 있다.

AA 또는 MAH와 폴리올레핀과의 그라프트 반응을 그림 5에 나타냈다. 주의할 점은 AA를 PP에 그라프트시킬 때 AA 단일 중합체(poly(acrylic acid); PAA)가 생성되는 것이다. 왜냐하면 PP와 PAA는 용해도 상수(solubility parameter)의 차이가 매우 크기 때문에 PP-g-AA 안에 존재하는 PAA는 분산상으로 존재하게 되며 따라서 PP-g-AA의 물성에 영향을 미칠 수 있기

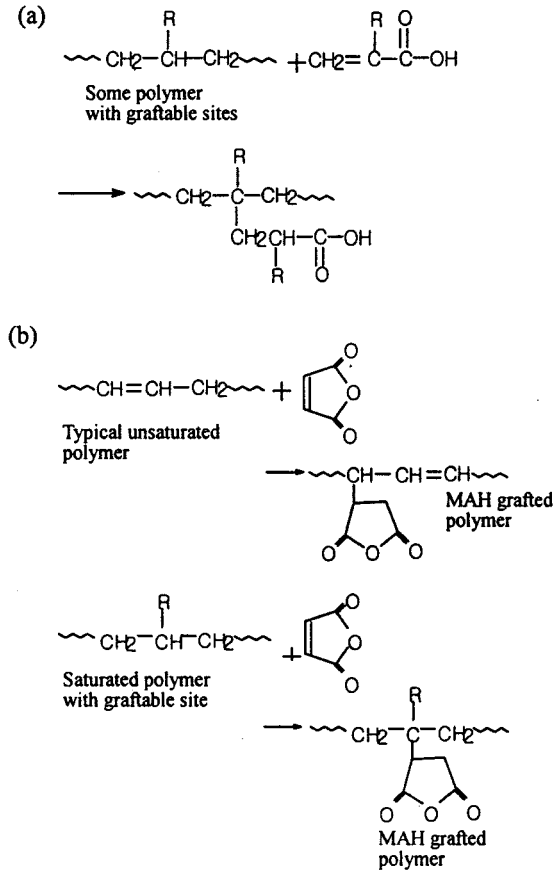


그림 5. 폴리올레핀에 (a) AA(acrylic acid)와 (b) MAH(maleic anhydride)의 그라프트 반응.

때문이다.²² 그림 6은 PP-g-AA에 존재하는 AA의 함량이 5.5~7.5 wt%인 것을 PAA의 용매인 메탄올 처리 전과 후의 형태학을 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 것이다.²³ 메탄올을 처리하지 않은 경우 PAA가 분산상으로 존재하는 것을 알 수 있으며 처리한 후에는 이러한 분산상이 보이지 않으며 추출한 PAA는 약 2 wt%에 달하였다.²³ 이러한 PP-g-AA 안에 존재하는 PAA는 AA와 반응할 수 있는 관능기를 가진 다른 고분자와 블렌드할 때 블렌드의 물성에 큰 영향을 미칠 수 있다. 따라서 AA를 그라프트 할 때 단일 중합체 생성을 최소화하는 공정의 개발이 필요하다고 본다.

한편 MAH를 그라프트시킬 때는 AA를 그라프트할 때와 달리 단일 중합체 생성을 억제할 수 있다. 왜냐하면 MAH를 중합할 때의 천장 온도가 150 °C이고 대부분의 그라프트 반응이 150 °C 이상에서 이루어지므로 이 경우는 단지 한 두 개의 MAH만이 고분자 주쇄에 그라프트되고 MAH 단일 중합체는 생성되지 않는다고 보고되고 있다.^{24,25}

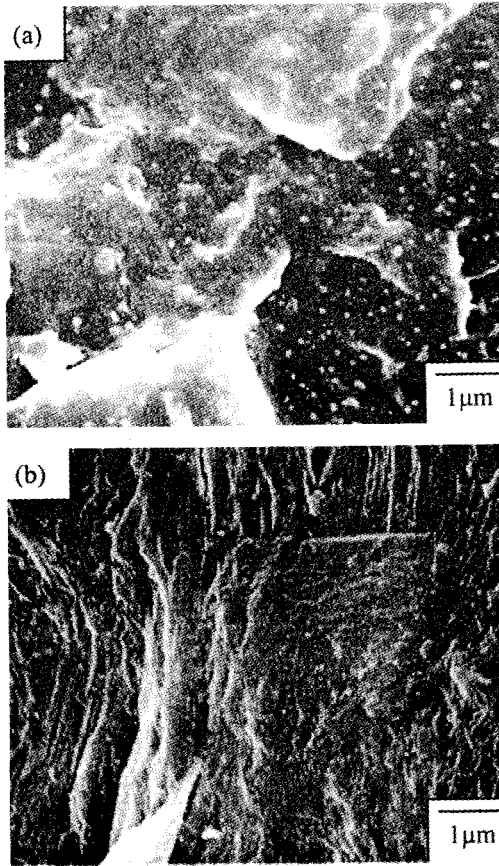


그림 6. (a) PAA를 포함한 PP-g-AA; (b) PAA를 추출해낸 PP-g-AA의 SEM 사진.

2.2.3 커플링과 가교 반응

커플링 반응은 고분자의 분자량을 증가시키거나 용융 점도를 증가시키기 위하여 고분자에 축합제 (condensing agent)나 다관능기 커플링제 또는 가교제를 사용하여 고분자의 사슬을 연장시키거나 가지를 도입하거나 가교 시키는 것을 말한다. 이러한 커플링 반응을 하기 위해서는 고분자는 축합제나 다관능기 커플링제 또는 가교제와 반응이 가능한 말단기나 측쇄를 가지고 있어야 한다. 축합제는 고분자 사슬 양 말단의 관능기가 서로 다른 고분자의 사슬을 연장시키는데 사용되는 물질로 양 말단기 중 하나와 반응한 후 다른 사슬의 다른 말단기와 다시 반응하면서 축합제는 빠지고 사슬이 연장되어 연장된 사슬 안에는 축합제가 존재하지 않게 된다. 그러나, 다관능기 커플링제는 두 개 이상의 고분자 사슬과 반응하며 연장된 사슬이나 가지형 고분자 내에 존재하게 된다. 이들 축합제와 다관능기 커플링제에 의해 사슬 연장을 하는 고분자로는 폴리이미드와 폴리에스테르가 있다. 가교제는 고분자 사슬 안에 반응기를 가진 물질과 반응하며 두 개 이상의 사슬과 반응하여 형성된다. 사슬 내에 이온 관능기를 가진

경우에는 이온 결합에 의해 가교가 형성되기도 한다.

2.3 반응 상용화 (Reactive Compatibilization)

2.3.1 반응 상용화 불렌드

반응 상용화 방법으로 대표적인 예는 아민기 (amine group)와 AH기 (anhydride group)의 반응을 이용하는 것이다. 통상 나일론처럼 아민기 등이 있는 경우 널리 사용되는데 이 경우 다른 성분에 AH기를 첨가하게 된다.²⁶⁻²⁹ 대표적인 제품으로는 DuPont사의 Super tough 나일론 [나일론/EPDM and/or PP], Sellar RB [나일론/HDPE], Monsanto사의 Triax[®] [나일론/ABS], GE사의 Noryl GTX[®] [나일론/PPO/충격보강제] 등이 있다. 통상 폴리올레핀에 AH기를 첨가한 것은 압출기 내에서 쉽게 다루어진다. 유의할 점은 AH기를 첨가할 경우 peroxide를 사용하기 때문에 PP의 경우는 최종제품의 분자량이 훨씬 저하되는 반면 PE의 경우는 그라프트 반응에 의해 분자량이 증가되기 때문에³⁰ 적당한 점도를 유지하기 위해서는 base 물질인 PP나 PE의 MI 조절이 잘 이루어져야 한다. 물론 나일론/ABS의 경우 ABS에 AH기를 압출기 내에서 첨가하는 것이 힘들기 때문에 통상 SAN 제조시 AH기를 가지는 화합물을 증합시에 첨가할 수도 있고, SAN과 부분 상용성이 있는 SMA를 사용할 수도 있다. 이 경우는 SAN 내의 AN의 부피비율이 SMA 내의 MA의 부피비율과 거의 같으면 상용성이 뛰어나다.³¹

또 다른 예는 카복실기 (carboxylic acid group)와 에폭시기 (epoxy group)의 반응을 이용하는 것으로 이것은 폴리에스테르 제품의 알로이에 많이 사용되고 있다.³²⁻³⁴ 실제 예로서 PBT(또는 PET)/ABS, PBT/PPO/충격보강제 알로이가 있는데 나일론계 알로이보다 적은 양이 사용되고 있다. 이것은 에폭시기를 가지는 제품이 AH기를 가지는 제품보다 가격이 비싸고 또한 에폭시기를 가진 제품은 통상 액체 상태이기 때문에 liquid injector가 부착되지 않는 압출기에서는 압출 시에 에폭시 관능기를 도입하는 것이 힘들기 때문이다. 따라서 통상 에폭시 관능기는 증합단계에서 첨가하는데 PBT/ABS 알로이의 경우 에폭시 관능기를 가진 단량체를 SAN증합(혹은 ABS증합)시에 첨가하여 이것을 상용화제로 사용하고 있다.

마지막으로 oxazoline기를 가진 것을 상용화제로 사용하는데^{35,36} 상업적으로는 많이 사용되지 않고 있다. 이것은 oxazoline기를 함유하는 고분자 물질이 고가이기 때문이다. Oxazoline기는 통상 아민기나 카복실기와 반응할 수 있다고 알려져 있으나 oxazoline과 아민과의 반응은 MAH와 아민과의 반응에 비해 아주 느리다고 알려져 있다.³⁵ 이상의 3가지 형태의 반응 기구를 그림 7에 표시하였다.⁵

2.3.2 형태학과 계면 성질

상용화제를 사용하여 불렌드의 상용성을 향상시킨다는

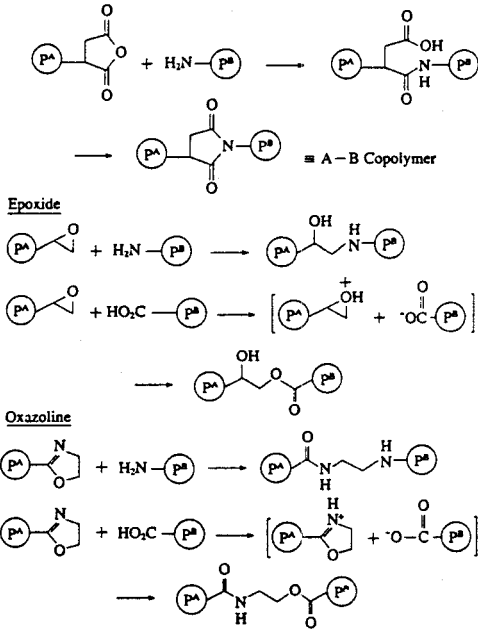


그림 7. 반응 상용화제로 사용되는 대표적인 반응성분 pair들.

것은 계면 장력의 감소로 인한 형태학의 변화와 계면 접착력의 증대를 의미한다고 할 수 있다. 물리적 상용화의 경우에는 블록이나 그래프트 공중합체의 분자량과 구조 형태가 계면 성질의 변화에 결정적인 역할을 한다. 그러나 반응 상용화의 경우에는 이외에도 반응기의 양과 반응기의 종류, 혼련 온도에서의 반응 kinetics, 계면에 in-situ로 형성된 공중합체의 분자량과 양, 반응 상용화제 내의 반응기의 분포와 반응 상용화제의 구조 및 실제로 계면에서 어떤 형태로 존재하는가 하는 것이 중요하게 된다.

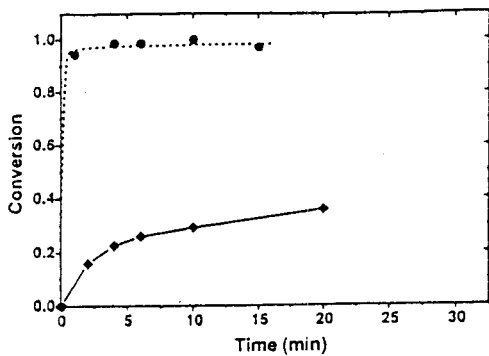
일반적으로 소량의 반응 상용화제가 사용되더라도 분산상의 크기가 급격히 감소하고 일정량 이상으로 증가시키면 분산상의 크기는 더 이상 감소하지 않는다. 이는 반응에 의해 형성된 in-situ 공중합체의 계면 농도가 어느 정도 이상이 되면 형태학의 변화에 영향을 미치지 않는다는 것을 나타낸다. 실제로 계면에서 형성된 in-situ 공중합체의 양을 측정된 연구 결과들에 의하면 in-situ 공중합체의 계면 농도는 ~ 0.1 chains/nm² 이하이다. 이것은 블록 공중합체가 계면에 포화 상태로 있을 때를 가정하고 계산한 계면 농도인 0.3 chains/nm² 보다 낮고 확산에 의한 블록 공중합체의 계면 밀집 현상을 연구한 결과인 0.15 chains/nm² 보다 낮다.^{34,37-39} 따라서 계면이 포화상태에 이르지 않더라도 coalescence를 억제할 수 있을 정도의 농도만 존재하면 형태학이 안정된다는 것을 알 수 있다. 그러나 대부분의 반응성 상용화제에 의해 형성되는 공중합체는 그래프트 공중합체이므로 평형 상태에서의 그래프트 공중합체의 계면 농도를 고려한 연구가 필요하다. 이

러한 결과로부터 많은 양의 상용화제를 사용할 경우 넣어진 상용화제가 모두 계면에 존재하는 것은 아니라는 것을 알 수 있고 일부는 매트릭스나 분산상 내에 마이셀 형태나 미반응 상태로 존재할 수 있다는 것을 의미한다. Jeon과 Kim의 결과에 의하면 75/25 wt/wt PBT/PS 블렌드에 PS-GMA[poly(styrene-ran-glycidyl methacrylate)]를 반응 상용화제로 사용하여 용융 블렌드하였을 때 PBT 연속상 내에 in-situ로 형성된 PBT-g-PS로 이루어진 20~50 nm의 마이셀이 존재한다는 것이 보고되었다.³⁷ 한편 미반응한 반응 상용화제가 남아 있는 경우 용융 상태에서 오랜 시간을 두었을 때 계면으로 이동하여 계면 농도가 포화 상태에까지 이를 것인가 하는 연구도 흥미로운 것이다.

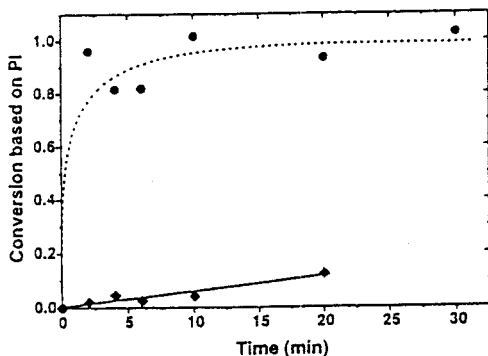
반응 상용화 블렌드에 반응기의 종류가 미치는 영향을 연구한 것은 매우 드물며 최근에 Macosko 등에 의하면 말단에 cyclic anhydride를 가지는 폴리이소프렌과 방향족 아민 말단을 가진 PS의 반응 속도와 지방족 아민 말단을 가지는 PS의 반응 속도를 비교하였을 때 180 °C에서 지방족 아민기가 방향족 아민기에 비해 10배 정도 빠르며(그림 8) 따라서 블렌드의 형태학에 매우 큰 영향을 미친다.⁴⁰ 즉 방향족 아민의 경우 분산상의 크기가 마이셀 크기로부터 2 μm에 이르는 구형인데 반해 지방족 아민의 경우에는 블록 공중합체처럼 라멜라 미세상의 구조를 나타내었다. 이는 반응속도가 빠르면 짧은 시간 안에 in-situ 블록 공중합체로의 전환율이 100%에 이르게 되어 블록 공중합체와 같은 형태학을 나타내기 때문이다. 이와 같이 반응기의 화학 구조에 따른 반응성의 차이가 반응 상용화 블렌드의 형태학에 큰 영향을 미칠 수 있으며 반응 상용화제를 선택하는데 반드시 고려되어야 함을 의미한다.

반응 상용화 블렌드에 있어서 반응 kinetics의 중요성에 의해 최근에 고분자 계면에서 반응이 일어나는 경우에 대한 반응 kinetics의 이론적인 연구가 진행되고 있지만,⁴¹⁻⁴⁴ 아직까지도 이러한 이론을 뒷받침하는 실험적인 연구는 이루어지고 있지 않다.

최근에 Kim 등은 반응 상용화제의 구조 형태에 따른 상용화 효과에 관하여 연구하였다.²² AA와 ethylene의 랜덤 공중합체인 PE-r-AA와 AA가 PP에 그래프트된 PP-g-AA를 PS-GMA 상용화제로 하여 PS와 블렌드 하였을 때 PP-g-AA는 상용화 효과, 즉 분산상의 크기 변화가 거의 보이지 않았다(그림 9).²³ 30/70 PE-r-AA/PS 블렌드의 경우 7 wt%(PS상 기준)의 PS-GMA를 첨가하였을 때 분산상 크기가 80% 정도로 감소하였는데 반하여 같은 조성의 PP-g-AA/PS 블렌드의 경우에는 분산상 크기 감소가 없었다. 이것은 PP-g-AA에 존재하는 2 wt% 정도의 PAA 단일 중합체에 의한 것과 분자 구조 자체의 차이, 즉 랜덤 공중합체와 그래프트



(a)



(b)

그림 8. 180 °C에서 지방족 아민(●)과 방향족 아민(◆)의 cyclic anhydride와의 반응에 의한 블록 공중합체의 시간에 따른 전환율: (a) 반응기의 농도를 1:1 당량비로 하여 PS의 균일제에서의 반응 전환율, (b) 70/30 wt/wt PS/polyisoprene(PI)의 블렌드에서의 PI상을 base로 한 반응 전환율.

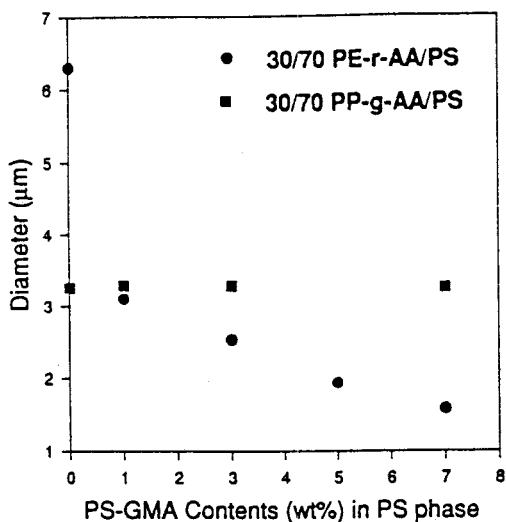


그림 9. 다른 두 블렌드 계에서의 PS-GMA의 양에 따른 분산상의 수 평균 직경: 30/70 PE-r-AA/PS (●)와 30/70 PP-g-AA/PS (■).

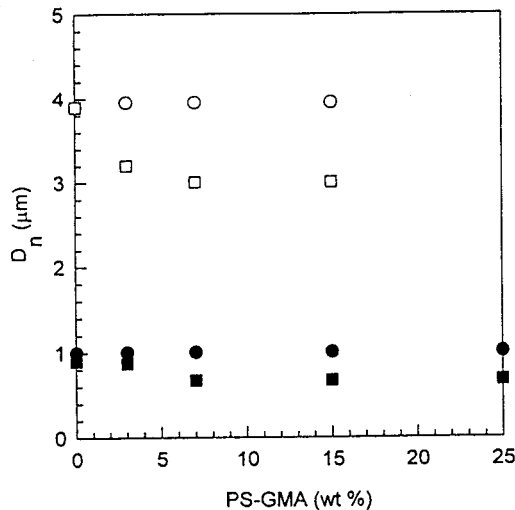


그림 10. PAA의 유무에 따른 PP-g-AA/PS 블렌드에 있어서 PS-GMA의 양에 따른 분산상의 수평균 직경: (●) 10/90 PP-g-AA(O)/PS 블렌드: (■) 10/90 PP-g-AA(T)/PS 블렌드: (○) 30/70 PP-g-AA(O)/PS 블렌드: (□) 30/70 PP-g-AA(T)/PS 블렌드.

공중합체의 차이에 기인한 것이었다. 즉, PP-g-AA 안에 존재하는 PAA 단일 중합체가 PS-GMA와 반응함으로써 PS-GMA가 PP-g-AA와 반응하는 것을 방해하기 때문이다. 그러나, PAA를 추출한 후의 결과에 의하면(그림 10)²³ 분산상 크기의 감소는 약 30% 정도로 PE-r-AA에 의한 분산상 크기 감소보다 작으며 이것의 원인이 바로 공중합체의 분자 구조의 차이라는 것을 알 수 있었다. 최근 Kramer 등은 PS/poly(vinyl pyridine) 블렌드의 계면 강화에 공중합체의 구조가 미치는 영향을 연구하였는데,^{45,46} poly(styrene-co-4-hydroxy styrene) 공중합체 (PSHS)의 구조를 랜덤과 그라프트로 설계하여 계면 접착력을 측정한 결과 랜덤 공중합체가 관능기(OH)의 양이 적음에도 불구하고 그라프트 공중합체보다 더 높은 계면 접착력을 나타내었다. 따라서 위의 결과로부터 반응기의 양이 비슷한 경우 랜덤 공중합체가 그라프트 공중합체보다 계면 활성도면에서 더 효과적임을 알 수 있다.

한편 계면에서 in-situ로 그라프트 공중합체가 형성될 경우 고분자 사슬당 몇 개의 반응기에서 반응이 일어날 것인가 하는 것은 계면에 그라프트 공중합체가 어떻게 존재할 것인가를 결정한다. Macosko 등은 말단에 카르복실기를 가지는 PS-COOH와 사슬당 에폭시기가 35개 있는 PMMA-r-GMA를 블렌드하여 형성된 PMMA-g-PS의 분자량을 GPC로 측정된 결과 한 사슬당 하나의 반응기에서만 반응이 일어났음을 발표하였다.³⁹ 또한 Kramer 등이 에폭시와 HIPS의 계면을 사슬당 6개의 카르복실기가 있는 dPS-r-COOH로 강화시켜 측정된 접

착 에너지로부터 역시 사슬당 1개의 반응기에서 반응이 일어난 것으로 추정하였다.⁴⁷ 이러한 연구 결과들로부터 단정적으로 반응 상용화제 사슬당 1개의 반응기에서만 반응이 일어난다고 단정하기는 어려우나 한 사슬에 많은 그라프트 사슬이 형성되기에는 엔트로피 면에서 불리할 것이므로 형성되는 그라프트의 숫자는 작을 것으로 생각된다.

반응 상용화 블렌드에서 분산상의 크기가 작아지는 것은 계면에서의 반응에 의해서 그라프트 공중합체가 형성되어 계면 장력이 감소하기 때문이라고 알려져 있다. 따라서 반응 상용화제가 있을 때의 계면 장력을 측정하려는 시도가 계속되고 있으나 실험적인 어려움으로 인해 아직까지 연구 결과가 거의 없는 실정이다. 일반적으로 상업적으로 시판되는 정도의 분자량을 가지는 고분자 사이의 계면 장력은 breaking thread 방법과^{48,49} imbedded fiber retraction 방법으로⁵⁰ 측정하고 있다. 왜냐하면 이 두 방법은 sessile drop이나⁵¹ pendant drop처럼⁵² 계의 평형을 고려하지 않아도 되므로 장시간에 걸친 실험으로 인한 고분자의 열분해를 최소화할 수 있기 때문이다. 그러나 breaking thread 방법은 상용화제가 있는 경우에는 thread의 변형이 불균일하게 일어나므로 믿을만한 계면 장력을 얻을 수 없다. 또한 계면에서 반응이 일어나는 경우에는 thread의 변형이 더 이상 진행하지 않고 멈춰 버리는 현상이 관찰되었는데 이는 반응에 의한 계면 장력의 감소 효과와 계면의 점탄성의 변화에 기인한 것으로 판단되며 따라서 진정한 계면 장력이 어떤 값을 갖는지를 파악하기가 어려운 점이 있다. 따라서 최근에는 반응 상용화 블렌드의 계면 장력을 측정하는 다른 방법들이 제시되고 있다. Levitte 등은 다층 필름에 extensional rheometer를 사용하여 poly(styrene-co-maleic anhydride)(PSMA)의 MAH와 비정질 폴리아미드의 아민기가 반응할 때 형성되는 그라프트 공중합체는 계면 장력의 변화에 영향을 미치지 못한다고 발표한 바 있다.⁵³ 이들의 결과에 의하면 다른 계면 장력 측정 방법으로 구한 반응 상용화 블렌드의 계면 장력 감소는 결국 그라프트 공중합체 형성에 의한 계면의 점탄성 변화에 의한 것으로 설명될 수 있는 것이다. 그러나 이에 대한 연구가 더 행해져야 한다고 본다. 예를 들어 계면의 점탄성에 크게 영향을 미치지 않을 정도의 반응 상용화제의 양을 사용하여 계면 장력의 변화를 관찰하는 것이 필요하다. 최근에 Zhang과 Kim은 Neuman triangle 방법을 이용하여 고분자 사이의 계면 장력을 측정하는 것을 시도하였고 반응 상용화 블렌드에 적용 가능함을 밝혔다.⁵⁴ 반응 상용화 블렌드의 계면 장력을 측정하기 위해서는 계면에서 일어나는 반응의 kinetics를 함께 고려하여 계면에 형성된 그라프트 공중합체의 계면 농도와 계면 장력과의 관계를 정량화하는 것이 필요하다고 본다.

3. 결론 및 향후 전망

새로운 고분자 물질의 개발을 위해서는 고분자의 합성보다 기존의 고분자를 개질하고 이를 이용한 블렌드의 개발이 경제적으로 유리하다. 고분자의 개질은 개질된 것으로도 사용되지만 이보다 반응 압출 공정을 사용하여 고분자 블렌드 혹은 알로이의 개발에 필요한 전단계로서의 개발이 많이 이루어지고 있다. 1970년 후반부터 진행된 이 분야의 연구는 1980년대 후반부터 엔지니어링 플라스틱의 고기능화를 위한 기존의 엔지니어링 플라스틱을 알로이한 제품이 개발되고 시판되고 있지만 아직까지도 많은 양이 판매되고 있지 않다.

고분자 알로이를 처음 개발할 때는 지금까지 사용되는 고분자 짝에 적절한 상용화제를 첨가하면 성능이 우수하고 가격적으로 유리한 제품을 다양하게 얻을 수 있다는 판단 하에서 많은 연구와 투자가 이루어졌지만 최근에는 이러한 상용화제의 개발이 점차 힘들어지고 연구개발비도 많이 든다는 것이 인식되어 이 분야의 기술개발을 어렵게 하고 있다. 더욱이 고분자 산업의 외적 요인, 예를 들면 환경 문제가 대두됨에 따라 재사용이 가능한 제품이 각광을 받고 있어 알로이보다는 단일 제품을 선호하기 때문에 알로이 제품의 고성장은 힘들다고 판단한다. 그러나, 고성능 제품을 새로이 합성하는 것보다 훨씬 경제적으로 유리하기 때문에 특수제품에서는 알로이 사용이 요구된다고 본다. 특히, 최근의 동향은 먼저 기술을 개발하여 시장에 적용시키는 technology-driven market 형식보다는 시장에서 요구되는 물질을 빠른 시간 내에 개발하는 market-driven technology 형식이 유리하다고 보며 한국의 수지 제조업체에서는 이러한 방법을 추구하는 것이 바람직하다고 본다. 예를 들면, 자동차 내장재로 사용되는 PC/ABS의 경우 무광택과 브롬이 함유되지 않지만 난연성을 동시에 가지는 제품이 요구되는데 이러한 목적을 달성시키는 데는 어떠한 기술이 필요한지 먼저 파악한 후 연구를 진행하는 것이 바람직하다.

향후 알로이 개발을 용이하기 위해서는 보다 근본적인 상용화 기구가 파악되어야 할 것으로 보이며 따라서 많은 기초연구가 동시에 병행되어야 할 것이다. 또한, 새로운 고분자계의 선택, 새로운 공정 개발 등이 동시에 이루어져야 할 것으로 판단된다. 기초 연구 분야로서는 계면에서 in-situ 공중합체가 생성될 때의 반응 kinetics를 구하는 방법, 반응 상용화제의 구조 형태, 계면에 형성된 공중합체의 양을 정량적으로 측정하는 방법, 공중합체의 양과 최종 형태학과의 관계 및 계면 장력의 측정 등이며 이러한 근본적인 이해 없이는 원하는 제품을 설계하고 개발하는 것이 더욱 어려워지고 있다고 본다.

감사의 글: 본 총설은 기능성 고분자 신소재 연구센터

(CAFPoly)에 의해 지원받았음을 알려드립니다.

참 고 문 헌

1. L. A. Utracki, "Polymer Alloys and Blends", Hanser, New York, 1989.
2. D. R. Paul and S. Newman, "Polymer Blends", Academic Press, N. Y., 1978.
3. T. Takasima, *Plastic Age (Japan)*, **39(10)**, 146 (1993).
4. J. K. Kim, *Lucky Polymer Technology*, **27**, 64 (1994).
5. S. B. Brown "Reactive extrusion: Principles and Practice", ed. by M. Xanthos, Chapter 4, Hanser, New York, 1992.
6. I. W. Wang, J. R. Campbell, and T. J. Shea, EP 0326 895 (General Electric) (1989).
7. J. Noolandi and K. M. Hong, *Macromolecules*, **15**, 382 (1982).
8. M. D. Whitmore and J. Noolandi, *Macromolecules*, **18**, 657 (1985).
9. K. R. Shull, *Macromolecules*, **26**, 2346 (1993).
10. J. Noolandi, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **12**, 517 (1991).
11. S. Yukioka and T. Inoue, *Polymer*, **35**, 1182 (1994).
12. K. Chujo, *Plastics (Japan)*, **44(10)**, 101 (1993).
13. M. Dorn, *Adv. Polym. Technol.*, **5**, 87 (1985).
14. R. F. Dyer and A. K. Meyer, U. S. Patent 3,808,302 (Eastman Kodak) (1974).
15. G. W. Follows, C. G. Hart, and J. Massey, U. S. Patent 4,591,468(Imperial Chemical Industries) (1986).
16. C. V. Fulger, H. D. Stahl, E. J. Turek, and R. Bayha, U. S. Patent 4,508,745 (General Foods) (1985).
17. D. W. Yu, M. Xanthos, and C. G. Gogos, *Soc. Plast. Eng. ANTEC Tech. Pap.*, **48**, 1917 (1990).
18. S. Cartasegna, *Rubber Chem. Technol.*, **49**, 722 (1986).
19. D. G. Steinkamp and T. J. Grail, U. S. Patent 3,862,265 (Exxon Research and Engineering) (1975).
20. N. G. Gaylord, U. S. Patent 4,506,056(Gaylord Research Institute) (1985).
21. N. G. Gaylord and R. Mehta, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **26**, 1189 (1988).
22. S. Kim, J. K. Kim, and C. E. Park, *Polymer*, **38**, 1809 (1997).
23. J. K. Kim, D. K. Yi, H. K. Jeon, and C. E. Park, *Polymer*, in press (1998).
24. N. G. Gaylord, R. Mehta, R. Mohan, and V. Kumar, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 1941 (1992).
25. W. Heinen, C. H. Rosenmoller, C. B. Werzel, H. T. M. de Groot, J. Lugtenburg, and M. van Duin, *Macromolecules*, **29**, 1151 (1995).
26. F. Ide and A. Hasegawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 963 (1974).
27. C. D. Han and K. Chuang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 2431 (1985).
28. K. Ueno and T. Maruyama, U. S. Patent 4,315,086 (Sumitomo Chem. Co.) (1982).
29. J. R. Campbell, S. Y. Hobbs, T. J. Shea, and V. H. Watkins, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 1056 (1990).
30. D. W. Yu, M. Xanthos, and C. G. Gogos, *Adv. in Polym. Tech.*, **11**, 295 (1992).
31. T. Shiomi, F. E. Karasz, and W. J. McKnight, *Macromolecules*, **16**, 1827 (1983).
32. C. Scott and C. W. Macosko, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **32**, 205 (1994).
33. C. T. Maa and F. C. Chang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 913 (1993).
34. P. Guegan, C. W. Macosko, T. Ishizone, A. Hirao, and S. Nakahama, *Macromolecules*, **27**, 4993 (1994).
35. W. E. Baker and M. Saleem, *Polymer*, **28**, 2057 (1987).
36. W. E. Baker and M. Saleem, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 1634 (1987).
37. H. K. Jeon and J. K. Kim, Submitted to *Macromolecules*.
38. N. C. Beck Tan, S. -K. Tai, and R. M. Briber, *Polymer*, **37**, 3509 (1996).
39. K. H. Dai, E. J. Kramer, and K. R. Shull, *Macromolecules*, **25**, 220 (1992).
40. C. A. Orr, A. Adedeji, A. Hirao, F. S. Bates, and C. W. Macosko, *Macromolecules*, **30**, 1243 (1997).
41. G. H. Fredrickson, *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 3440 (1996).
42. G. H. Fredrickson and L. Leibler, *Macromolecules*, **29**, 2674 (1996).
43. B. O'Shaughnessy and U. Sawhney, *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 3444 (1996).
44. B. O'Shaughnessy and U. Sawhney, *Macromolecules*, **29**, 7230 (1996).
45. Z. Xu, E. J. Kramer, B. D. Edgecombe, and J. M. J. Frechet, *Macromolecules*, **30**, 7958 (1997).
46. B. D. Edgecombe, J. A. Stein, J. M. J. Frechet, Z. Xu, and E. J. Kramer, *Macromolecules*, **31**, 1292 (1998).
47. Y. Sha, C. Y. Hui, E. J. Kramer, S. F. Hahn, and C. A. Berglund, *Macromolecules*, **29**, 4728 (1996).
48. P. H. M. Elemans, J. M. H. Janssen, and H. E. H. Meijer, *J. Rheol.*, **34**, 1311 (1990).
49. J. C. Lepers, B. D. Favis, and R. J. Tabar, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **35**, 2271 (1997).
50. P. C. Ellingson, D. A. Strand, A. Cohen, R. L. Sammler, and C. J. Carriere, *Macromolecules*, **27**, 1643 (1994).
51. U. Jorzik and B. A. Wolf, *Macromolecules*, **30**, 4713 (1997).
52. H. Wu, J. T. Korberstein, T. P. Lingelser, and Y. Gallot, *Macromolecules*, **28**, 5209 (1997).
53. L. Levitt, C. W. Macosko, T. Schweizer, and J. Meissner, *J. Rheol.*, **41**, 671 (1997).
54. X. Zhang and J. K. Kim, accepted to *Macromol. Rapid Comm.*