creative commons
COMMONS DEED

저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

공학박사 학위논문

열가소성수지로 강인화된 폴리케톤에서 물리적/화학적 상용화가 형태학과 기계적 물성에 미치는 영향

Effect of physical/chemical compatibilization on the morphology and mechanical properties of thermoplastics-toughened polyketone

2019년 02월

서울대학교 대학원

화학생물공학부

전 익 성

초 록

폴리케톤 (Polyketone, PK)은 일산화탄소, 에틸렌, 알파-올레핀의 공중합 반응으로 만들어진 반결정성 (semi-crystalline) 고분자로 우수한 내투과성, 내마모성, 내화학성 등의 특성을 지니고 있어 차세대 엔지니어링 플라스틱으로 주목을 받고 있다. 하지만 대부분의 반결정성 고분자들과 같이 노치 (notch)가 존재하거나 낮은 온도 하에서 취성파괴되는 현상을 보인다. 이로 인해 외부 충격힘이 가해지는 환경에서 사용되는데 제한이 있으며, 이를 개선할 필요가 있다.

본 연구에서는 고무를 이용한 강인화 (rubber toughening)와는 달리, 강성 (stiffness)과 강도 (strength)의 저하없이 충격강도를 향상시키기 위해 열가소성수지를 이용한 강인화 (thermoplastic toughening)를 시도하였다. 그러나, PK와 열가소성수지를 혼합한 대부분의 블렌드는 상용성 (compatibility)이 부족하여 기계적 물성이 향상되지 못하는 경우가 많다. 이를 개선하기 위해 물리/화학적 상용화 방법 (compatibilization)을 적용하였다.

열가소성수지를 이용한 강인화의 첫 번째로 내충격성이 우수한 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체(poly(acrylonitrile-butadiene-styrene), ABS)를 도입한 PK 블렌드를 제작하였다. PK와 ABS 간의 상용성을 향상시키기 위하여 에틸렌 아크릴 고무 (ethylene acrylic elastomer, AEM)를 물리적 상용화제로 첨가하였다. 도입된 AEM이 분산상인 ABS를 둘러싸는 상 형태학이 관찰되었으며, 계면접착력이 크게 향상되었다. AEM 도입 함량에 따른 ABS 입자크기의 변화는

시편의 기계적 물성에 직접적인 영향을 주었다. 입자크기와 충격강도의 관계 분석을 통해 PK/ABS 블렌드의 내충격성을 향상시키는데 적합한 입자크기를 파악할 수 있었다.

두 번째는 폴리카보네이트 (polycarbonate, PC)를 이용한 PK의 강인화 연구이다. PC는 높은 충격강도와 탄성율을 지니고 있어 열가소성수지 강인화에 적합한 고분자이다. 화학적 상용화 방법을 적용하여 PK/PC 블렌드의 상용성을 개선하였으며, 상용화제 별로 두 가지 실험을 진행하였다. 먼저, PK/PC 블렌드에 메틸메타크릴레이트-무수말레인산 공중합체 (poly(methyl methacrylate-*co*-maleic anhydride), poly(MMA-*co*-MA))를 상용화제로 도입하였다. 합성한 poly(MMA-*co*-MA)의 구조 및 MA 함량을 분광법과 적정을 이용하여 분석하였다. 용융혼합과정에서 발생한 반응으로 인해 PC 입자가 poly(MMA-*co*-MA)로 캡슐화 (encapsulation)되었으며, 계면장력의 감소로 입자크기가 감소하였다. Poly(MMA-*co*-MA) 도입함량에 따른 PK/PC 블렌드의 파단신율 및 충격강도 변화경향성을 파악하고, 그 변화 요인을 강인화 메커니즘 분석을 통해 고찰하였다.

마지막으로, PK/PC에 폴리아미드6 (polyamide6, PA6)와 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 공중합체 (poly[styrene-*b*-(ethylene-*co*-butylene)-*b*-styrene], SEBS)를 반응상용화제로 도입하였다. 이때, SEBS는 개질되지 않은 SEBS (unSEBS)와 MA로 개질된 SEBS (SEBS-*g*-MA) 두 종류를 사용하였다. SEBS-*g*-MA와 unSEBS의 비율 조절에 따라 변하는 블렌드의 형태학을 이론적으로 예측하고 실험적으로 관찰하였다. 상용화제 비율에 따라 완전 또는 불완전하게 캡슐화된 PC 입자와 같은 다양한 상구조가 나타났으며, 이로 인해 블렌드의 충격강도 및

강인화 메커니즘에 차이가 발생했다. 파괴거동을 관찰을 통해 블렌드의 각기 다른 상구조가 강인화 메커니즘에 미치는 영향을 분석하였다.

주요어: 충격강도, 폴리케톤, 상용화제, 입자크기, 형태학

학 번: 2013-20994

목 차

초록 i
목차 iv
List of Tables vii
List of Figures ix
Abbreviation and Nomenclature xiv

I. 서론
1. 연구의 배경 1
1.1 폴리케톤 1
1.2 고분자 블렌드의 개요 2
1.3 블렌드의 상용성 4
1.4 블렌드의 형태학 7
1.5 고분자의 강인성 및 강인화 11
2. 연구의 범위 및 목적 17
II. 물리적 상용화를 통한 폴리케톤/ABS 블렌드의 강인화 연구
1. 서론 27
1.1 고분자 블렌드의 물리적 상용화 27
1.2 삼성분계 블렌드의 형태학 예측 29
1.3 연구의 개요 31
2. 실험 36
2.1 재료 36

2.2 폴리케톤/ABS 블렌드의 제작 36
2.3 분석 37
3. 결과 및 고찰 45
3.1 형태학 45
3.2 상용성 48
3.3 기계적 물성 50
3.4 강인화 메커니즘 52
4. 연구 요약 71
III. 화학적 상용화를 통한 폴리케톤/폴리카보네이트 블렌드의 강인화 연구
1. 서론 73
1.1 고분자 블렌드의 반응상용화 73
1.2 블렌드의 강인화 메커니즘 75
1.3 연구의 개요 78
2. 메틸메타크릴레이트-무수말레인산 공중합체를 이용한 반응상용화
2.1 실험 85
2.1.1 재료 85
2.1.2 공중합체 합성 및 폴리케톤 블렌드 제작 85
2.1.3 공중합체 및 폴리케톤 블렌드의 분석 87
2.2 결과 및 고찰 95
2.2.1 공중합체의 구조 95
2.2.2 폴리케톤/폴리카보네이트 블렌드의 특성 97
2.3 연구 요약 121

3. 폴리아미드 및 SEBS를 이용한 반응상용화
3.1 실험 123
3.1.1 재료 123
3.1.2 폴리케톤/폴리카보네이트 블렌드의 제작 123
3.1.3 분석 124
3.2 결과 및 고찰 129
3.2.1 형태학 129
3.2.2 상용성 134
3.2.3 기계적 물성 136
3.2.4 강인화 메커니즘 139
3.3 연구 요약 157
IV. 결론 160
참고문헌 164
Abstract 174

List of Tables

Table 2-1. Surface tensions (ↄ) and polarities (X^P) of polymers determined from contact angles 57

Table 2-2. Spreading coefficients (ↄ) of PK/ABS/AEM determined from the values of interfacial tensions at room temperature 58

Table 2-3. Particle size and size distribution of ABS in PK/ABS blends 63

Table 2-4. Mechanical properties of PK, PK/ABS, and PK/ABS/AEM 67

Table 3-1. Coposition of PK/PC blends (1).....94

Table 3-2. Molecular weights and MA content of PMMA and poly(MMA-*co*-MA) 108

Table 3-3. Particle size and size distribution of the blends 111

Table 3-4. Contact angles between probe liquid and polymer surfaces 113

Table 3-5. Surface tensions of blend components along with temperature coefficients (-dↄ/dT) 114

Table 3-6. Spreading coefficients (ↄ) of PK/PC/PMMA determined from the values of interfacial tensions at 270℃ (when the -dↄ/dT value of PK was assumed to be 0.06) 115

Table 3-7. Spreading coefficients (ↄ) of PK/PC/PMMA determined from the interfacial tensions at 270℃ (for each tempearature coefficient of PK) 116

Table 3-8. Coposition of PK/PC blends (2) 128

Table 3-9. Contact angles between probe liquids and polymer surfaces 142

Table 3-10. Surface tension data of blend components 143

Table 3-11. Spreading coefficients (ϑ) of PK/PC/PA6 and PK/PC/unSEBS determined from the values of interfacial tensions at 270 ℃ (for each temperature coefficient of PK 144
Table 3-12. Particle size and size distribution of PC in PK/PC blends 150

List of Figures

Figure 1-1. Chemical structure of (a) PK copolymer and (b) terpolymer 19

Figure 1-2. Schematic representation of phase diagram showing the behaviors of polymer blends, lower critical solution temperature (LCST) and upper critical solution temperature (UCST) 20

Figure 1-3. Schematic representation of the dependence of T_g on composition in binary polymer blends 21

Figure 1-4. Scheme of the coalescence mechanism 22

Figure 1-5. Ternary blend morphologies with variation in spreading coefficient 23

Figure 1-6. Central crack in a large plate and idealized energy release area ahead of the crack tips.....24

Figure 1-7. Test specimens for fracture mechanics measurements 25

Figure 1-8. Impact loading in (a) Charpy and (b) Izod configuration 26

Figure 2-1. Ideal location of diblock, triblock, and graft copolymers at the interfacee of an immiscible A/B polymer blend 33

Figure 2-2. Principle of the sessile drop method 34

Figure 2-3. Proposed toughening mechanism of PK with rigid particle ($CaCO_3$) 35

Figure 2-4. Chemical structure of (a) ABS and (b) AEM 42

Figure 2-5. (a) Geometry of the impact test specimen and (b) schematic of the notched Izod impact test 43

Figure 2-6. (a) Geometry of the DN-4PB test specimen and (b) schematic of the

TOM observation 44
Figure 2-7. Optical images of probe liquid droplets on the (a) PK, (b) ABS, and (c) AEM surfaces 56
Figure 2-8. SEM images of the cryofracture surface of (a) K8A2 and (b) K8A2-AEM5 59
Figure 2-9. TEM micrographs of (a) K8A2 and (b) K8A2-AEM5 stained with RuO_4 60
Figure 2-10. SEM micrographs of cryofracture surfaces of (a) PK, (c) K8A2, and (e) K6A4 after ABS phases extracted, and their magnified images ((b), (d), (f)) 61
Figure 2-11. SEM micrographs of cryofracture surfaces of K8A2 and K8A2-AEM after ABS phases extracted 62
Figure 2-12. FT-IR spectra of PK, K8A2, and K8A2-AEM5 64
Figure 2-13. Dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) curves of PK, K8A2, and K8A2-AEM5 as a function of temperature 65
Figure 2-14. XRD patterns of PK, ABS, K8A2, and K8A2-AEM5 66
Figure 2-15. Size of ABS particle and elongation at break of K8A2-AEM blends as a function of AEM content 68
Figure 2-16. Size of ABS particle and impact strength of K8A2-AEM blends as a function of AEM content 69
Figure 2-17. TOM images of the sub-surface damage zone of PK/ABS blends 70
Figure 3-1. Reactions of functional groups in polymers to form block, branch, and graft copolymers at the interface between two immiscible

polymer phases 81
Figure 3-2. Craze growth by meniscus instability. (a) side view of craze tip; (b)-(d) sections through the mid-line of the craze, illustrating the advance of the craze-tip and fibril formation by the meniscus instability mechanism 82
Figure 3-3. The roles of poly(methyl methacrylate-*co*-maleic anhydride) (poly(MMA-*co*-MA)) as a compatibilizer in the PK/PC blends. ((a), (b)) chemical structure of PC, poly(MMA-*co*-MA) and ((c), (d)) schematics of its interactions with PK and PC 83
Figure 3-4. Chemical structure of two types of SEBS. (a) unmodified SEBS (unSEBS) and (b) maleic anhydride (MA)-grafted SEBS (SEBS-*g*-MA) 84
Figure 3-5. Procedure for synthesis of poly(MMA-*co*-MA) 92
Figure 3-6. Procedure of titration to determine the MA content of poly(MMA-*co*-MA) 93
Figure 3-7. FT-IR spectra of PMMA and poly(MMA-*co*-MA) 106
Figure 3-8. ^{1}H NMR spectra of (a) PMMA and (b) poly(MMA-*co*-MA) in $CDCl_3$ 107
Figure 3-9. SEM micrographs of the cryofracture surfaces of (a) KC, (b) KC-P2, (c) KC-P3, and (d) KC-P6 after PC phases were extracted 109
Figure 3-10. SEM micrographs of the cryofracture surfaces of (a) KC, (b) KC-PM2, (c) KC-PM3, and (d) KC-PM6 after the PC phases were extracted 110

Figure 3-11. SEM micrographs of the cryofracture surfaces of (a) KC and (b) KC-PM2 after the poly(MMA-*co*-MA) phases were extracted 112

Figure 3-12. FT-IR spectra of KC and KC-PM3. (a) 2000-1400 cm^{-1}; (b) 1300-800 cm^{-1} 117

Figure 3-13. DMTA curves of PK, KC, and KC-PM2 as a function of temperature 118

Figure 3-14. Young's modulus, (b) yield strength, (c) elongation at break, and (d) impact strength of the blends as a function of compatibilizer content: ۴ PK/PC/PMMA, Ά PK/PC/poly(MMA-*co*-MA), and (---) PK 119

Figure 3-15. TOM images of the sub-surface damage zone of (a) KC, (b) KC-PM2, (c) KC-PM3, and (d) KC-PM6 120

Figure 3-16. Schematic illustration of phase formations in the ternary and quaternary PK blends predicted from the speading coefficients. (a) PK/PC/PA6; (b) PK/PC/unSEBS; (c) PK/PC/unSEBS/PA6; (d) PK/PC/SEBS-*g*-MA/PA6 145

Figure 3-17. SEM micrographs of cryofracture surfaces of the PK/PC blends after the PA6 phase extracted 146

Figure 3-18. TEM micrographs of SA5/5 and S0/10 stained with RuO_4 147

Figure 3-19. TEM micrographs showing the phase morphoogy of the PK/PC blends with various SEBS-*g*-MA/unSEBS ratios 148

Figure 3-20. SEM micrographs of cryofracture surfaces of PK/PC blends after PC phases extracted 149

Figure 3-21. FT-IR spectra of KC and SA10/0. (a) 3500-650 cm^{-1} region; (b) magnified spectra of the 1600-1200 cm^{-1} region 151

Figure 3-22. DMTA curves of PK, KC, and SA10/0 as a function of temperature 152

Figure 3-23. XRD patterns of semi-crystalline polymer components and blends. (a) PK and PA6; (b) PK/PC blends 153

Figure 3-24. (a) Young's modulus, (b) tensile strength, (c) elongation at break, and (d) impact strength of the blends as a function of the ratio of SEBS-*g*-MA to unSEBS: ۴ PK/PC/SEBS, Ά PK/PC/SEBS/PA6, and (---) PK/PC 154

Figure 3-25. SEM images of impact-fractured surface of (a) KC, (c) SA10/0, and (e) SA7/3. (b), (d), and (f) show the magnified slow-crack-growth regions (indicated by the arrows) of (a), (c), and (e), respectively. The crack propagated from bottom to top 155

Figure 3-26. TOM images showing sub-surface damage zone of DN-4PB test specimens of PK/PC blends 156

Abbreviation and Nomenclature

AA	acrylic acid
ABS	poly(acrylonitrile-butadiene-styrene)
AEM	ethylene acrylic elastomer
BPO	benzoyl peroxide
CSR	core-shell rubber
DCB	double cantilever beam
DMTA	dynamic mechanical thermal analysis
DN-4PB	double-notched four-point-bending
EA	ethyl acrylate
EPR	ethylene-propylene rubber
FT-IR	fourier transform infrared spectroscopy
GMA	glycidyl methacrylate
GPC	gel permeation chromatography
HIPS	high-impact polystyrene
LCST	lower critical solution temperature
MA	maleic anhydride
MEHQ	hydroquinone monomethyl ether
MEK	methyl ethyl ketone
mEOR	maleic anhydride grafted ethylene-octene rubber
MFI	melt flow index
MMA	methyl methacrylate

NBR	butadiene-acrylonitrile rubber
NMR	nuclear magnetic resonance
PA6	polyamide6
PBT	poly(buthylene terephthalate)
PC	polycarbonate
PDI	polydispersity index
PET	poly(ethylene terephthalate)
PK	polyketone
PMMA	poly(methyl methacrylate)
POM	polyacetal, polyoxymethylene
PPO	2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide
PS	polystyrene
PVC	poly(vinyl chloride)
SAN	poly(styrene-*co*-acylonitrile)
SEBS	poly[styrene-*b*-(ethylene-*co*-butylene)-*b*-styrene]
SEM	scanning electron microscopy
TOM	transmitted optical microscope
TEM	transmission electron microscopy
UCST	upper critical solution tempertature
UTM	universal testing machine
XRD	X-ray diffraction

I. 서론

1. 연구의 배경

1.1 폴리케톤

폴리케톤 (Polyketone, PK)은 일산화탄소와 올레핀계 단량체의 공중합으로 만들어진 반결정성 고분자이다. 1941년 Farbenfabriken Bayer에 의하여 일산화탄소와 에틸렌의 공중합 반응이 처음으로 시도되었으며 [1], 이후 1970년 초기에 PK 중합반응에 적용되는 촉매와 조성비에 관련한 특허가 보고되기 시작했다. 하지만 초기단계의 PK 중합체는 잔여촉매 문제로 인하여 제대로 생산되지 못하였다. 1982년에 Royal Dutch/Shell 그룹에서 팔라듐(Ⅱ)촉매와 브뢴스테드 산촉매 (Brşnsted acid catalyst)를 이용한 새로운 촉매시스템을 개발하여 일산화탄소와 에틸렌이 규칙적으로 교대된 선형의 이원공중합체를 만드는데 성공했다 (Figure 1-1 (a)) [2]. PK 이원공중합체는 카르보닐기 간의 쌍극자 상호작용으로 인하여 257 ℃의 녹는점과 15 ℃의 유리전이온도를 가지며 30-50%의 높은 결정화도 (crystallinity)를 보인다 [3]. 다만, 이원공중합체는 높은 결정성으로 인해 가공성이 떨어지고 외부힘이 가해졌을 때 취성파괴가 발생할 가능성이 크다. 이를 개선하기 위하여 Shell 사는 1996년에 기존의 일산화탄소, 에틸렌 단량체에 소량의 프로필렌을 도입한 PK 삼원공중합체를 Carilon이라는 제품명으로 개발하였다 (Figure 1-1 (b)). 6 mol%의 프로필렌 도입은 결정화도

를 감소시킬 뿐만 아니라 녹는점을 약 225 ℃로 낮추는 효과를 준다 [4]. Carilon은 2000년에 생산이 중단되었으며, 최근에 효성에 의해 PK 연구가 진행되어 2015년부터 다시 생산되기 시작하였다. PK 삼원공중합체는 빠른 결정화 속도, 우수한 내투과성, 내마모성, 내화학성 등의 특성을 보인다. PK의 인장물성은 폴리아미드6 (polyamide6, PA6), 폴리에틸렌테레프탈레이트 (poly(ethylene terephthalate), PET)와 비견되며, 수분 및 산소내투과성은 PA6나 PET에 비해 우수하다. 내마모성은 마찰·마모특성이 뛰어나다고 알려진 폴리아세탈 (polyacetal, POM)과 비슷한 수준이다. 또한, 각종 용매에 대한 내화학성이 PA6에 비해 우수하여 차량용 내외장재, 전자부품, 포장용 소재 등으로 적용될 가능성이 있다 [1,5,6]. 하지만 대부분의 반결정성 고분자와 같이 노치, 이물질 등이 존재하거나 저온환경에서 취성파괴거동을 보인다. 또한 폴리카보네이트 (polycarbonate, PC)나 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 (poly(acrylonitrile-butadiene-styrene), ABS)처럼 내충격성이 뛰어난 소재와 비교하여 부족한 충격강도를 가지고 있다. 따라서, PK가 엔지니어링 플라스틱으로 다양한 분야에 적용되기 위해서는 내충격성을 비롯한 기계적 물성의 향상이 필요하다 [7].

1.2 고분자 블렌드의 개요

고분자 블렌드 (polymer blend)는 분자 구조가 서로 다른 두 가지 이상의 고분자들이 물리적으로 혼합되어 새로운 특성을 갖는 혼합물을 의미한다. 일반적으로 고분자 블렌드는 열가소성수지-열가소성수지 블렌드, 열가소성수지-고무 블렌드, 열가소성수지-열경화성수지

블렌드, 열경화성수지-고무 블렌드와 같이 네 가지의 형태로 분류될 수 있다. 고분자 소재의 연구 및 개발에 있어서 고분자 블렌드는 50년 이상 주요 연구분야로 관심을 받아왔다. 고분자 소재의 물성을 향상시키기 위한 방법 중에 고분자 블렌드는 단량체의 개질, 공중합체 중합 등과 같이 고분자 자체를 물리, 화학적으로 개질하는 방법에 비해 각 구성성분의 고유한 물성을 최대한 유지하면서도 새로운 물성을 상대적으로 단기간에 저렴한 비용으로 얻을 수 있는 장점을 가지고 있다 [8]. 이러한 장점으로 인해, 고분자 블렌드에 관한 연구는 1960년대 초부터 지금까지 꾸준하게 증가하는 추세이며, 2010년에는 상업화된 전체 고분자 소재의 생산량 중 절반이 고분자 블렌드에 해당된다고 보고된 바 있다.

연구가 시작된 이래, 최초의 성공적인 상업화의 예로는 1940년대에 개발된 폴리염화비닐 (poly(vinyl chloride), PVC)/니트릴 고무 (butadiene-acrylonitrile rubber, NBR) 블렌드를 들 수 있다. 첨가된 니트릴 고무는 가소제 역할을 하여 PVC가 파이프, 절연케이블, 식품포장용 소재로 사용되기 적합하게 만들어 주었다 [9]. 이후 1950-60년대에는 타이어용 소재로 단일 고무보다는 서로 다른 종류의 고무가 혼합된 블렌드의 물성이 더 뛰어나다는 점이 인식되기 시작했다. 이를 기초로 하여 스티렌 (styrene)에 고무가 도입되어 내충격성이 향상된 블렌드가 개발되었으며, 고무 존재 하에서 in-situ 중합된 ABS 수지의 상업화로 이어졌다 [10]. 이 시기에 ABS/PC 블렌드도 Cycoloy라는 제품명으로 Brog-Warner 사에 의해 개발되었다. ABS/PC 블렌드는 상분리가 발생하긴 했지만, 상업화되기에 충분한 상용성 (compatibility) 및 물성을 지니고 있었다. 이 외에도 ABS/PVC 블렌드

가 Cycovin 이라는 제품명으로 출시되어 내연성 (flame resistance)이 요구되는 건축 및 차량 내장재로 적용되기도 하였다. 비록 많은 개발사례가 있지만, 그 중에서도 엔지니어링 고분자 블렌드로서 가장 주목을 받은 것은 폴리스티렌 (polystyrene, PS)/폴리페닐렌옥사이드 (2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide, PPO) 블렌드이다. PS/PPO 블렌드는 모든 조성 (composition)에서 상용성이 우수하여 유용한 물성들이 발현되었다. 이에 General Electric 사는 PS/PPO 블렌드를 Noryl이라는 제품명으로 상업화하여 학계 및 산업에 큰 영향을 주었다 [11]. 최근 재료에 요구되는 물성이 더 다양해지고 세분화되면서, 금속 및 세라믹 등을 대체할 수 있는 고성능 고분자재료에 대한 수요가 증가하고 있다. 따라서 고분자의 경량 (light weight) 특성을 유지하면서도 기계적, 전기적, 열적, 화학적 물성을 현재보다 더 향상시키기 위해서는 블렌드 물성에 대한 더 깊은 이해와 혼합 (blending) 및 상용화 (compatibilization) 기술에 대한 집중적인 연구가 필요하다.

1.3 블렌드의 상용성

고분자 블렌드는 섞임성 (miscibility)에 따라 혼화성 (miscible) 또는 비혼화성 (immiscible) 계로 나뉜다. 혼화성 블렌드는 구성 고분자들이 분자수준에서 잘 섞여있는 동종 (homogeneous) 계를 의미하며, 비혼화성 블렌드는 혼합이 균일하지 못한 이종 (heterogeneous) 계를 말한다. 대부분의 고분자 블렌드는 비혼화성 계를 보이나, PS/PPO와 poly(styrene-*co*-acrylonitrile) (SAN)/poly(methyl methacrylate) (PMMA)와 같은 혼화성 블렌드도 일부 존재한다. 혼화성 블렌드는

보통 광학적으로 투명한 특성이 있으며, 단일상 (single-phase)을 보인다. 이 단일상은 조성비, 온도, 압력 변화에 따라 상분리 (phase separation)되기도 한다. 그 동안 혼화성 및 상거동 (phase behavior)에 대한 많은 연구가 진행되어 왔다. 일반적으로, 고분자 블렌드의 혼화성은 혼합과정에서의 자유에너지 변화 ($æG_m$) 값에 의해 결정될 수 있다. 혼합과정에서의 자유에너지는 다음과 같이 표시할 수 있다 [12].

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$$

$æG_m$은 혼합 자유에너지, $æH_m$은 혼합 엔탈피, $æS_m$은 혼합 엔트로피, T는 온도이다. 이성분 블렌드에서 섞임은 $æG_m < 0$ 조건과 함께 아래의 조건을 만족할 때 이루어진다.

$$\left(\frac{\partial^2(\Delta G_m)}{\partial ø_i^2}\right)_{T,p} > 0$$

여기서 ø은 조성을 의미하는데, 보통 구성성분의 부피분율(volume fraction)을 말한다.

$æS_m$은 무질서도를 의미하는데 혼합과정에서는 항상 증가하므로 특히 저분자 용액 (low molecular solution)에 대해서는 혼화 가능성을 높인다. 반면, 고분자 블렌드에서는 $æS_m$보다는 $æH_m$가 혼화성을 결정짓는 요소가 된다. 고분자 혼합과정이 발열 (exothermic)반응이면 음의 $æH_m$를 의미하여 결과적으로 혼화성을 높이게 되고, 흡열 (endothermic)반응이면 양의 $æH_m$로 인해 혼화성이 감소하게 된다. 고분자 혼합과정이 발열반응이 되는 것은 고분자 간의 특정 상호작용 (specific interaction)이 존재할 때만 가능하며, 상호작용에는 쌍극자-쌍

극자 상호작용 (dipole-dipole interaction), 수소결합 (hydrogen bonding), 이온 상호작용 (ionic interaction) 등이 있다 [13].

한편, 고분자 블렌드에서 실험적으로 관찰할 수 있는 상평형도 (phase diagram)에는 하한임계용액온도 (low critical solution temperature, LCST)와 상한임계용액온도 (upper critical solution temperature, UCST)가 있다 (Figure 1-2) [14]. LCST는 구성성분 간에 수소결합과 같은 특정 상호작용이 존재하는 æH_m < 0의 조건에서 발생하며 온도상승 과정에서 상분리가 발생할 수 있다. 반대로 UCST는 æH_m > 0의 조건에서 발생하며 온도하강 과정에서 상분리가 관찰될 수 있다.

고분자 간의 상용성은 비혼화성 블렌드의 물성을 결정하는 가장 중요한 요소이다 [15]. 여기서 상용성은 앞에서 설명한 혼화성에 비해 실용적이면서 현상학적인 용어로서 측정방법의 분해능 (resolution)에 의존한다. 예를 들어, 비혼화성 블렌드라 할지라도 거시적인 관찰에서 균일하게 섞여 있고 상업적으로 가치가 있을 만큼의 물성을 지닐 경우에 상용성이 있다고 평가될 수 있다. 블렌드를 구성하는 고분자 상 간의 계면장력 (interfacial tension)이 최소화될 때, 혼화성 블렌드가 될 수 있다. 이때, 계면장력이 감소한다는 것은 구성성분 사이에 강한 상호작용이 존재함을 의미한다. 계면장력이 크게 되면 상분리가 발생하고 분산상의 응집 (coalescence) 현상이 나타나 기계적 물성의 저하를 유발한다. 고분자 블렌드에서 상용성은 여러 방법으로 평가될 수 있다. 우선, 분산상의 입자크기를 현미경으로 관찰하는 형태학 분석이나 혼탁도 (turbidity)를 평가하는 방법이 있다. 시차주사열량계 (differential scanning calorimetry, DSC) 또는 동적 열기계분석 (dynamic mechanical thermal analysis, DMTA)를 이용해 고분

자 상의 유리전이온도 (glass transition temperature, T_g)를 평가하는 방법도 흔히 이용되고 있다. 혼화성 블렌드에서는 단일 유리전이온도가 나타나고, 비혼화성 블렌드에서는 각 블렌드 구성성분에 해당하는 T_g가 독립적으로 나타난다. 부분적인 혼화성 (partially miscible)을 가지는 블렌드에서는 각 블렌드의 T_g가 서로의 중간을 향하여 이동되는 것을 확인할 수 있다 (Figure 1-3) [16]. 이성분계 블렌드 (binary blend)에서의 T_g는 다음의 Gordon-Taylor equation을 이용하여 예상할 수 있다 [17].

$$T_g = \frac{w_1 T_{g1} + \chi w_2 T_{g2}}{w_1 + w_2}$$

여기서 w_1과 w_2는 블렌드를 구성하는 각 고분자의 무게분율을 의미하고, T_{g1}과 T_{g2}는 순수한 두 고분자의 유리전이온도를 말한다. G는 두 고분자 사이의 상호작용 힘을 나타내는 파라미터이다.

또한, 블렌드 시편의 기계적 물성을 만능재료시험기 (universal testing machine, UTM)으로 평가하는 것도 간접적인 방법이 될 수 있다. 대부분의 고분자 블렌드가 비혼화성임을 감안하면 블렌드 연구에서 상용성을 평가하고 향상시키려는 노력은 필수적이다.

1.4 블렌드의 형태학

고분자 블렌드의 형태학은 상용성과 밀접한 관련이 있다. 즉, 블렌드의 물성을 최적화하기 위해서는 상용성뿐만 아니라 형태학을 예측하고 조절하는 것 또한 중요하다. 먼저, 이성분계 고분자 블렌드에서 형태학은 분산상의 크기와 분포 (distribution)가 주요 요소가

된다. 용융압출 시 분산상의 크기와 분포는 고분자 유체 내부에서 발생하는 입자의 파괴 (break-up) 및 응집 (coalescence) 경쟁으로 결정된다 [18]. 많은 연구에서 입자의 파괴와 응집에 관련한 실험식들을 보고하고 있다. Newton 거동을 하는 입자를 대상으로 한 연구는 Taylor에 의해 시작되었다. 입자가 연속상인 유체 내부에 존재할 때, 점성적 힘과 계면장력 균형의 임계점 (critical capillary number, C_a^{cri})에서 입자의 파괴가 일어나게 된다. 입자크기는 다음의 관계식을 통해 구할 수 있다. 이 식은 점성응력이 계면장력보다 클 때 입자의 변형이 발생하고 임계 크기가 되는 시점까지 파괴됨을 의미한다 [19,20].

$$C_a = \frac{\text{deforming stress}}{\text{interfacial stress}} = \frac{\eta_m G}{(2\gamma_{12})/d}$$

여기서 η_m은 연속상의 점도, G는 전단속도 (shear rate), d는 입자의 지름, γ_{12}는 계면장력을 말한다. 물론 실제 혼합과정에서 발생하는 흐름은 매우 복합하여 응집과 파괴가 반복된다거나 비뉴톤성 유체 (Non-Newtonian fluid)일 경우가 많다. 따라서 단순 흐름 계에서의 요소만을 고려하면서 분산상의 부피분율이 작은 경우에 실제 입자크기를 정확하게 파악하는데 한계가 있다. 그럼에도 불구하고 분산상의 입자크기는 블렌드를 구성하는 고분자 간의 계면장력이 작을수록 감소한다는 점과 연속상의 점도가 클수록 분산상의 입자크기가 감소한다는 점은 위의 관계식에서 알 수 있다. 분산상의 부피분율도 입자크기를 결정하는데 영향을 준다. 분산상의 부피분율이 클수록 연속상 유체 내부에서 충돌할 가능성이 커지고, 이는 응집으로 인한 입자크기의 증가를 의미한다 [21]. 고분자 유체 내 전단응력 하에서,

분산상을 Figure 1-4와 같이 완전한 구형의 입자로 가정할 때, 입자 간 충돌과정은 다음 과정으로 진행된다. 먼저 입자충돌이 일어나는 결절의 변형이 일어나고, 이어 입자 사이에 위치한 연속상이 외부로 배출되면서 응집이 발생한다 [22]. 충돌주기 (frequency of collision, C) 및 충돌확률 (probability of collision, P_{col})은 아래와 같이 나타낼 수 있다.

$$C = \frac{8G\phi}{\pi}$$

$$P_{col} = \exp\left(\frac{-\pi}{8G\phi t_{res}}\right)$$

G는 전단속도, ø은 분산상의 부피분율, t_{res}는 혼합기 내부 체류시간을 각각 의미한다. 앞서 언급한 내용을 정리하자면, 이성분계 고분자 블렌드의 형태학은 분산입자의 크기가 주요 요소이며 입자의 크기는 연속상의 점도, 전단속도, 분산상의 부피분율 등에 의해 결정된다고 할 수 있다.

대부분의 이성분계 고분자 블렌드는 비혼화성이며 구성성분 간 계면장력이 크고 상분리가 발생할 가능성이 크다. 이에 제 3의 상을 도입하여 구성성분 간의 표면장력 균형을 조절하는 상용화 방법이 흔히 적용되고 있다. 연속상에 두 종류의 분산상이 존재하는 삼성분계 고분자 블렌드의 형태학은 이성분계 블렌드와 다르게 분산상의 크기뿐 아니라 분산상의 배열형태도 블렌드의 물성을 결정하는 중요한 요소가 된다. 분산상인 제 1성분과 제 3성분이 연속상인 제2성분 내에 위치하고 삼성분계 블렌드는 세 가지의 상 형태학을 가진다. 첫 번째는 연속상 내에서 제 3성분이 제 1성분을 완전히 감싸고 있는 형태 (complete encapsulation)이며, 이를 ‘capsule formation’ 이

라고 명명한다. 두 번째는 제 1성분과 제 3성분이 서로 붙어있는 형태로 ‘stack formation’ 이라 부른다. 이를 제 3성분이 제1성분을 불완전하게 감싸고 있는 형태 (incomplete encapsulation)로 보기도 한다. 마지막은 제 1성분과 제 3성분이 서로 떨어져서 독립적으로 연속상에 분산되어 있는 형태이며, 이를 ‘isolated formation’이라고 한다 [23]. 이와 같이 반응성이 없는 삼성분계 고분자 블렌드의 상 형태학은 성분 간의 계면장력 균형에 의해 결정된다. Hobbs등은 삼성분계 블렌드에서 계면장력의 관계를 설명하기 위해 분산계수 개념 (Harkin’s spreading coefficient concept)을 사용하였다. 앞선 가정과 마찬가지로 제 1, 3 성분이 분산상이고 제 2 성분이 연속상인 삼성분계 블렌드에서 분산계수 (λ_{31})은 다음과 같이 표시될 수 있다.

$$\lambda_{31} = \gamma_{12} - \gamma_{32} - \gamma_{13}$$

여기서 $\gamma_{12}, \gamma_{32}, \gamma_{13}$는 블렌드 각 구성성분 간의 계면장력을 말한다. 만약 분산계수인 λ_{31}가 양의 값을 가지면 제 3성분이 제 1성분을 완전히 감싸고 (capsule formation) λ_{31}, λ_{13}이 음의 값을 가지면 제 1, 3성분이 서로 분리된 형태로 존재하는 isolated formation을 보인다. 만약 λ_{31}가 0에 가까운 값을 가지면 제 1 성분과 제 3성분이 붙어있으면서 서로를 불완전하게 감싸는 형상 (stack formation)을 보인다 (Figure 1-5) [24,25].

실제 고분자 블렌드의 형태학은 열역학적인 (thermodynamic) 요소뿐만 아니라 블렌드의 압출조건 (체류시간, 스크류 종류 및 속도 등)과 같은 동역학적 (kinetic) 요소에도 영향을 받는다. 또한, 이축압출스크류에 의한 높은 전단응력이 가해지는 조건에서는 전단흐름 (shear flow)에 따라 성분 간의 계면장력이 변하기 때문에 실제 블렌

드의 형태학은 더 복잡한 과정으로 결정된다. 그럼에도 불구하고 Guo 등은 분산계수 개념을 적용하여 PE, PP, PS, PMMA 등으로 구성된 블렌드의 형태학을 실험 및 이론적으로 비교 고찰하였으며, 상용화제 (compatibilizer)를 사용하여 상구조를 성공적으로 변형시켰다 [26]. 이외에도 이러한 개념을 이용하여 고분자 형태학을 예측하는 많은 연구들이 보고된 바 있다.

1.5 고분자의 강인성 및 강인화

고분자의 강인성 (toughness)을 이해하기 위해서는 먼저 소재의 파괴거동에 대해 생각해볼 필요가 있다. 고분자 소재에 크랙 (crack)이 존재할 경우에 크랙은 시편에 주어진 하중의 크기 및 형태 등에 따라 초기에는 낮은 속도로 성장하다가 일정크기 이상이 되면 매우 빠른 속도로 성장하여 시편 고유의 기계적 강도보다 낮은 응력 하에서 시편의 파괴를 발생시킨다. 이처럼 파괴는 크랙의 생성 및 성장과 관련된 거동이며, 파괴에 대한 기준 또한 크랙의 성장과 관련하여 정해질 수 있다. 파괴는 다음 두 가지 개념으로 정의될 수 있다. 첫째는 크랙성장 (crack propagation)으로 인한 연신에너지 (strain energy)의 감소가 크랙형성 (crack formation)으로 인해 소모되는 에너지보다 더 클 경우에 파괴가 발생한다는 에너지수지개념 (energy balance approach)이며, 둘째는 크랙 주변에 응력이 집중되는 정도가 특정 임계값 이상에 도달하면 파괴가 발생한다는 응력집중개념 (stress intensification approach)이다 [27,28].

먼저 에너지수지개념은 Griffith에 의해 제안된 것이다. 임의의

크기의 크랙이 존재하는 시편에 응력이 가해지면 응력은 소재 내부에서 연신에너지 (strain energy) 형태로 저장된다. 이 저장된 에너지는 다른 형태의 에너지로 발산되어야 한다. 이때 단위부피의 크랙이 성장함에 따라 감소되는 연신에너지가 새로운 크랙형성에 따른 표면창출에 소모되는 에너지보다 크면, 크랙은 계속적으로 성장하여 결국 파괴에 도달한다는 것이다. Figure 1-6과 같이 두께가 일정하고 길이가 무한한 판에 위치한 길이 2a의 크랙을 이용하여 Griffith crack therory를 설명할 수 있다. 크랙에 수직방향으로 응력 (ů)을 가하면 크랙이 열리게 된다. 이로 인해 판이 잃게 되는 탄성연신에너지 (elastic srain energy, U_{el})는 다음과 같다. [29]

$$U_{el} = \frac{\pi\sigma^2 a^2}{E}(1-\upsilon^2)$$

여기서 E는 Young's modulus이며, ὰ는 Poisson's ratio을 말한다. 한편, 크랙형성에 따른 새로운 표면창출과정에서 소모되는 에너지 (U_s)는 다음과 같다.

$$U_s = 4a\gamma_s$$

여기서 ɔ$_s$는 판의 표면에너지를 의미한다. 크랙이 성장하기 위한 조건은 크랙이 *d*a만큼 성장하는 동안 총 에너지 변화 ($U_{total} = U_{el} + U_s$)가 음의 값을 가져야 한다 ($d\,U_{total}/da < 0$). 따라서 재료의 파괴는 다음과 같은 조건에서 발생한다.

$$\sigma_{br} \geq \left(\frac{2\gamma_s E}{\pi a(1-\upsilon^2)}\right)^{1/2}$$

ů$_{br}$은 파괴강도를 말한다. 파괴강도는 크랙의 크기가 증가할수록 감소하는 것을 알 수 있다. 다만, 실제로는 크랙이 전파되기 전에 크랙 선단에서 소성변형이 발생해 연신에너지를 흡수하게 된다. 따라

서 소성변형에 의해 흡수된 에너지 (γ_p)를 고려해 식을 수정하면 다음과 같다. 이때, γ_s는 γ_p에 비해 매우 작은 값이라서 무시되었으며, $2\gamma_p$를 임계연신에너지방출속도 (critical strain energy release rate, G_c)로 정의하였다.

$$\sigma_{br} = \left(\frac{2\gamma_p E}{\pi a(1-\upsilon^2)}\right)^{1/2} = \left(\frac{G_c E}{\pi a(1-\upsilon^2)}\right)^{1/2}$$

G_c는 재료 고유의 값이며, 그 값을 알면 크랙에 따른 소재의 파괴강도를 알 수 있다. 즉, G_c는 크랙성장에 대한 저항성을 의미하며 소재의 강인성을 나타내는 요소가 될 수 있다.

다음으로 응력집중개념은 크랙 선단에 가해진 응력이 특정 임계값에 도달하면 크랙이 전파된다는 가정을 바탕으로 한다. 응력집중인자 (stress intensity factor, K)가 임계값 (K_c)에 도달하면 크랙전파가 시작되는데 이때 파괴강도 ($\mathring{u}_{br}$)는 다음과 같다.

$$\sigma_{br} = \frac{K_c}{(\pi a)^{1/2}}$$

이 결과를 에너지수지개념과 비교해보면, G_c와 K_c는 다음에 관계를 가지는 것을 알 수 있다.

$$G_c = \frac{{K_c}^2}{E}(1-\upsilon^2)$$

G_c와 K_c값이 클수록 균열이 성장하는데 더 큰 에너지가 요구되는 것을 의미하고, 소재의 강인성이 증가함을 알 수 있다. K_c를 측정하는 방법은 single edge notched (SEN), double cantilever beam (DCB) 등이 있으나 실험이 다소 복잡하고 제약이 많다 (Figure 1-7) [30]. 따라서 재료의 강인화를 평가하는데 흔히 사용되는 일반적인 방법이 충격시험 (impact test)이다. 시편에 충격을 가하고 그 흡수에너지를 계산

하여 재료의 충격에 대한 저항력을 평가하는 시험으로, 대표적인 측정규격으로는 아이조드 (Izod)형과 샤르피 (Charpy)형이 있다. 두 시험 모두 무거운 추를 이용해 시편에 하중을 주어 충돌을 시키는 방법이며, 이를 통해 시편의 파괴에 필요한 충격 흡수에너지를 측정 및 계산할 수 있다. 두 충격시험의 차이점은 평가 시편의 고정위치가 다르다는 점이다. 샤르피 충격시험의 경우, 수평의 지지대에 시편을 올려놓고 시편의 노치 반대편에 충격을 가하며 아이조드 충격시험은 시편의 한쪽 끝을 지지대에 고정하여 시편을 수직으로 위치시킨 후, 노치가 위치한 면에 충격을 가한다 (Figure 1-8) [31]. 추의 초기 위치에너지와 시편파단 이후의 나중 위치에너지를 이용해 흡수에너지를 구할 수 있다. 충격강도는 시편의 규격 및 실험조건을 같이 명시하여야 하며 동일한 조건에서 측정한 대조군의 결과값을 비교하여 평가하는 것이 좋다.

강인성은 하중 및 충격을 받는 구조물질에 요구되는 가장 중요한 물성 중 하나이다. 따라서 이를 향상시키기 위한 방안들이 다수 보고되어 있다. 고분자의 강인성은 소재 자체의 화학적 구조를 변형시키거나 다른 물질과의 블렌딩을 통해 향상시킬 수 있다. 구조 변형의 예는 PK 삼원공중합체에서 찾을 수 있다. PK 중합 시에 소량의 hexylene을 단량체로 첨가하여 구조를 변형시킴으로써 결정화도를 낮추고 내충격성을 향상된 결과를 얻을 수 있었다. 다만, 화학적 구조를 변형시키는 방법은 소재 고유의 특성을 잃게 되는 결과를 초래할 수 있기 때문에 변형 정도에 제약이 존재한다. 이에 강인화 (toughening) 방법으로 제 2의 물질을 도입하는 블렌딩 방법이 주로 이용된다. 블렌딩을 통한 강인화는 도입물질에 따라 크게 고무를 이

용한 강인화 (rubber toughening)와 열가소성수지를 이용한 강인화 (thermoplastic toughening) 두 가지로 나눌 수 있다.

고무를 도입한 방법의 대표적인 예는 high-impact polystyrene (HIPS)가 있다 [32]. 순수한 폴리스티렌의 경우 탄성율 (modulus)이 높고 취성파괴거동 (brittle fracture behavior)을 보이는데 폴리부타디엔 (polybutadiene)이 도입된 HIPS는 항복 (yielding)현상을 일으킬 뿐만 아니라 연성파괴거동 (ductile fracture behavior)을 보여 충격강도가 크게 향상된다. 이외에도 고무의 첨가는 PA6, PP, PMMA와 같은 열가소성수지나 열경화성수지인 에폭시수지에서도 내충격성 향상 효과를 보였다 [33-36]. 고무입자 도입에 의한 강인화기구로는 첨가된 고무입자 자체의 파괴인 공동화 (cavitation), 고무입자와 연속상 계면에서의 박리 (debonding), 매트릭스 자체의 소성변형 유도 등이 있으며 이 과정에서 충격에너지를 소산 (energy dissipation)시키거나 흡수 (energy absorption)한다. 다만, 고무입자의 도입은 강인성을 증가시키는 반면에 탄성율 및 강도를 감소시킨다. 이러한 탄성율의 감소는 rubber toughening의 단점이며 강도의 저하를 최소화하는 것이 중요한 기술 중 하나이다.

반면, 열가소성수지를 이용한 강인화는 연속상인 매트릭스와 비슷하거나 우수한 탄성율을 가진 소재를 첨가하는 것이므로 다른 기계적 물성의 저하없이 소재의 강인성을 향상시킬 수 있다. 열가소성수지 입자가 분산된 매트릭스에 응력이 가해지면 입자에 노치나 이물질에서 일어나는 것과 비슷한 응력집중현상 (stress concentration)이 발생하고 이는 크레이징 (crazing)이나 전단항복 (shear yielding)과 같은 강인화기구를 유발하는데, 이 과정에서 외부에서 전달된 충격에

너지의 소산 및 흡수가 진행된다. 또한 열가소성수지 입자의 존재는 크랙선단이 입자를 뚫고 지나가지 못해 입자주변을 돌아서 나아가도록 하는 효과가 있다. 크랙 선단의 경로를 증가시키는 크랙 차폐 (crack shielding) 또한 파괴에너지를 증가시키는 역할을 한다. Thermoplastic toughening의 예로는 PPO/PS (또는 HIPS), PA66/PPO (Noryl GTX), PA66/ABS, PC/poly(butylene terephthalate) (PBT), PC/PP 등이 있다 [37-41]. Thermoplastic toughening에서는 분산상 입자와 매트릭스의 계면상태가 기계적 물성에 큰 영향을 미친다. PPO/PS (Noryl)을 제외하고는 앞서 예를 든 대부분의 rigid-rigid polymer pair는 성분간 상용성이 부족하여 입자/매트릭스 계면물성이 좋지 않다. 따라서 원하는 기계적 물성의 향상을 위해서는 적절한 상용화제를 이용한 계면접착력 (interfacial adhesion) 조절 기술이 필요하다.

2. 연구의 범위 및 목적

PK는 1996년 최초로 개발되었으나 최근에서야 다시 연구 및 생산이 시작된 열가소성 고분자 소재이다. 대기오염의 주범인 일산화탄소를 원료로 하고 있어 친환경적이며, 빠른 결정화 속도, 나일론과 비견되는 기계적 물성, 우수한 내투과성·내마모성 등의 장점을 지니고 있어 많은 관심을 받고 있다. 현재 효성에 의해 생산되고 있는 PK는 고강도 섬유 용도인 이원공중합체와 범용 엔지니어링 플라스틱 용도인 삼원공중합체가 있으며 지속적인 중합기술 연구를 통해 안정적인 생산이 가능한 수준에 도달하였다. 다만 타 범용 고분자소재들에 비해 기계적, 열적 물성 향상에 대한 연구는 미진한 편이다. 현재 PK는 다른 반결정성 고분자들과 같이 노치나 이물질이 존재하는 환경에서 응력이 가해질 때 취성파괴를 일으키는 현상을 보여 하중이 가해지는 구조재료 또는 패키징 (packaging) 소재로 쓰이는데 한계점이 있다. 따라서 PK 블렌딩 및 상용성 개선 등의 연구를 통해 내충격성을 향상시킬 필요가 있다. 본 연구에서는 열가소성수지와의 블렌딩을 통해 탄성율 저하를 동반하지 않으면서 PK의 강인성을 향상시키는 것을 주요 연구목적으로 하며, 원하는 기계적 물성을 달성하기 위해 적합한 물리·화학적 상용화 기술을 제안 및 도입한다.

II장에서는 열가소성수지 중 내충격성이 우수한 ABS를 PK와 블렌딩하여 강인성을 향상시키는 연구를 진행하였다. 이때 부족한 상용성을 개선시키기 위해 물리적 상용화 (physical compatibilization) 기

술을 적용하였다. 물리적 상용화제는 에틸렌 아크릴 고무 (ethylene acrylic elastomer)를 사용하였다. 물리적 상용화에 따른 블렌드의 형태학, 기계적 물성, 파괴거동의 변화를 관찰하였다. 또한 PK/ABS 블렌드의 강인성을 향상시키는데 효과적인 분산상의 크기를 분석하였다.

III장에서는 PC를 도입하여 PK의 강인성을 향상시키고자 하였다. PC는 강성과 충격강도가 모두 우수한 열가소성수지이다. 하지만, PC는 PK와의 친화성이 부족하다. 따라서 상용성을 향상시키기 위해 반응기를 가진 제3의 물질을 첨가하는 화학적 상용화 방법을 사용하였다. 첨가한 상용화제가 서로 다른 두 가지 실험을 진행하였다. 첫번째는 메틸메타크릴레이트-무수말레인산 공중합체 (poly(methyl methacrylate-*co*-maleic anhydride), poly(MMA-*co*-MA))를 반응상용화제로 첨가한 PK/PC 블렌드이다. 상용화제인 poly(MMA-*co*-MA)를 제조 후, 분광법과 적정을 통해 구조를 분석하였다. 상용화제 첨가에 의해 블렌드 구성성분 간의 계면장력이 변하면서 PC 분산상의 크기 변화가 발생하였다. PK/PC/poly(MMA-*co*-MA)의 충격강도 및 파괴거동을 관찰함으로써 입자크기가 블렌드의 내충격성에 미치는 영향을 분석하였다. 두번째는 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 공중합체 (poly[styrene-*b*-(ethylene-*co*-butylene)-*b*-styrene], SEBS)와 PA6를 반응상용화제로 도입한 PK/PC 블렌드이다. SEBS는 개질되지 않은 SEBS (unSEBS)와 MA로 개질된 SEBS (SEBS-*g*-MA) 두 종류가 사용되었다. SEBS-*g*-MA와 unSEBS의 비율 조절 및 PA6 도입 여부에 따라 변하는 형태학을 이론적으로 예측하고 실험적으로 관찰하였다. 상구조가 블렌드의 강인성 및 강인화메커니즘에 미치는 영향을 분석해보았다.

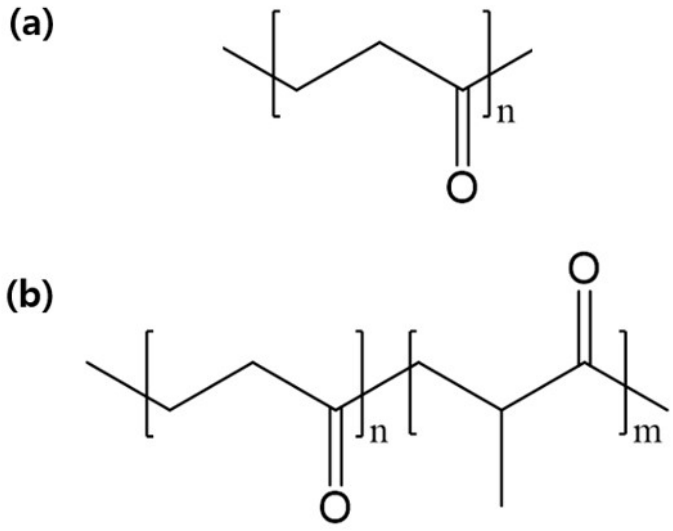

Figure 1-1. Chemical structure of (a) PK copolymer and (b) terpolymer.

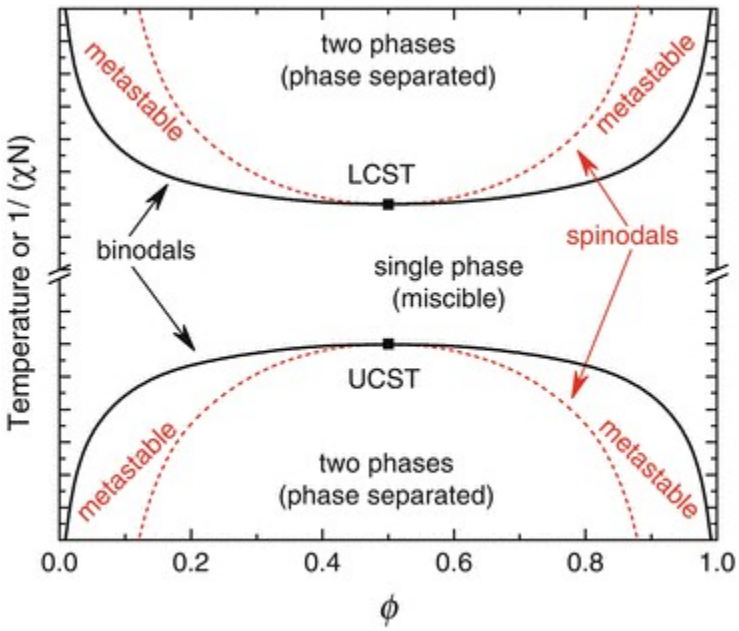

Figure 1-2. Schematic representation of phase diagram showing the behaviors of polymer blends, lower critical solution temperature (LCST) and upper critical solution temperature (UCST) [14].

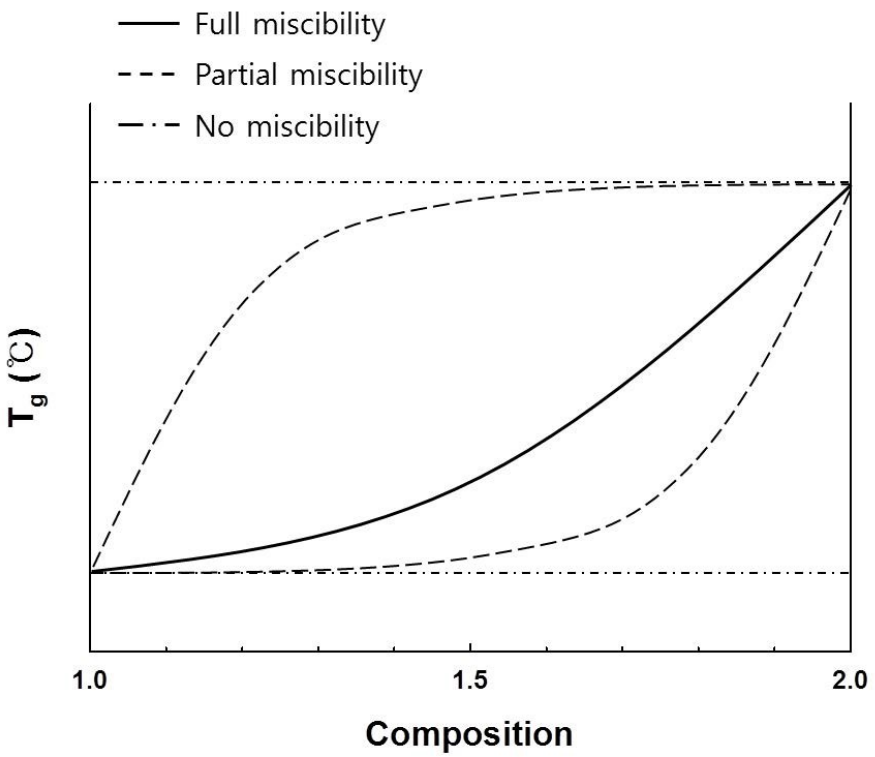

Figure 1-3. Schematic representation of the dependence of T_g on composition in binary polymer blends [16].

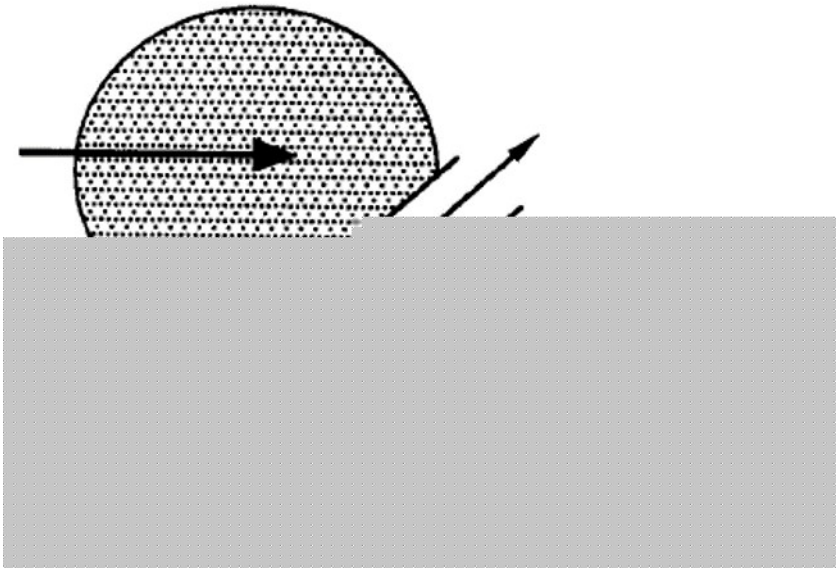

Figure 1-4. Scheme of the coalescence mechanism [22].