

이성분계 고분자 혼합물의 상분리 현상

김 진 환

1. 머 리 말

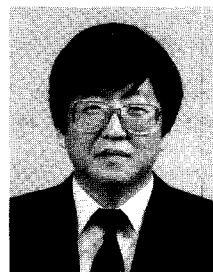
고분자 블렌드(polymer blend) 혹은 고분자 합금(polymer alloy)을 통해 새로운 물성을 지닌 고기능 고분자 구조재료를 얻는 방법은 이미 공업적으로 널리 응용되고 있다. 이는 구성 고분자의 종류를 목적에 맞게 선택하여 적절한 가공방법을 거치면 얻어지는 블렌드의 물성이 구성 고분자를 단독으로 사용하거나 혹은 블렌드의 조성만을 고려한 단순 혼합법칙에 의해 계산되는 물성보다 우수한 상승효과(synergism)를 얻을 수 있다는 점을 이용한 것으로, 현재 구조재료로 사용되는 고분자 신소재의 개발은 고분자 블렌드를 이용하는 방법이 주를 이루고 있다.

하지만, 고분자 블렌드의 경우 고분자가 분자량이 큰 거대분자라는 특성으로 인하여 혼합시 엔트로피의 기여가 거의 없게 되어 상용성이 없거나 매우 작아 상분리(phase separation)가 일어나는 비균일계가 대부분을 차지한다. 이러한 비균일계 고분자 블렌드의 최종 물성은 상분리에서 야기된 분산상(separated domain)의 크기, 분산정도(size distribution), 계면의 특성 등으로 이야기할 수 있는 모폴로지(morphology)에 의하여 결정된다. 따라서, 우수한 물성을 지닌 고기능 고분자 구조재료의 개발을 위해서는 모폴로지 조절이 가장 핵심적으로 요구되는 기술이며, 이를 위해서는 상분리 기구 및 진행경로에 관한 근원적 이해가 필수적이다. 이처럼 상분리 기구 및 진행경로에 따라 블렌드의 모폴로지와 그에 따라 블렌드의 물성이 결정된다는 실제적 중요성 때문에 고분자 블렌드의 상분리 현상에 대한 연구는 지난 20여년 동안 많은 관심의 대상이 되어져 왔다.^{1~8}

한편, 학문적으로 고분자 혼합물의 상분리 현상은 그 자체의 학문적 중요성 뿐만 아니라 고분자의 느린 확산속도로 인하여 상분리 과정이 매우 천천히 진행되므로 그 과정을

실험적으로 관측하는 것이 가능해져, 그 결과를 상분리가 너무 빨리 진행되어 실험적 관측이 어려운 저분자 유기물, 금속 및 세라믹으로 이루어진 혼합물의 상분리 현상을 설명가능케 한다는 점에서 매우 중요한 의미를 지니고 있다. 따라서 그에 대한 이론적, 실험적 연구가 지난 10년간 활발히 진행되어져 왔고 현재도 매우 활발히 진행되고 있다.^{9~26}

상분리가 일어나는 비균일계 고분자 블렌드의 형태학적 구조를 결정하는 요인에는 크게 정적 요인인 열역학적 안정성과 동적 요인인 상분리 동력학 두 가지가 있다. 이 중 열역학적 안정성은 열역학적 평형상태에서 정의되는 상도(phase diagram)에 의해 결정되는 각 상의 조성과 같은 거시적 구조와 관련이 있으며 이에 관해서는 이번 특집의 다른 총설에서 자세히 다루고 있어 본 총설에서는 상분리 동력학과 관련된 부분만을 취급코자 한다. 상분리 동력학은 상분리가 진행되는 과정과 연관된 것으로 블렌드의 실제 구조는 상분리 진행 과정과 정도에 따라 달라질 수 있어 블렌드의 구조에 더욱 직접적으로 영향을 미치는 인자로 간주되며, 본 총설에서는 이성분계 혼합물을 중심으로 하여 이를 중점적으로 다루고자 한다.



김진환

1975~ 서울대학교 공업화학학 학사
1979
1979~ 서울대학교 공업화학학 석사
1981
1983.9~ Polytechnic Univ. (Ph.D)
1987.5
1987.6~ Univ. of Connecticut(Post-1988.6 Doc.)
1988.8~ 신경인더스트리 고분자연구소
1989.2
1989.3~ 성균관대학교 고분자공학과
현재

Phase Separation Behaviors in Binary Mixtures of Polymers

성균관대학교 공과대학 고분자공학과(Jinhwan Kim, Dept. of Polymer Sci. and Eng., Sungkyunkwan University, Kyonggi 440-746, Korea)

2. 상도에 따른 상분리 기구

고분자 혼합물의 경우 혼합물을 이루는 구성 고분자 사이의 열역학적 상용성 정도에 따라 균일계와 비균일계로 크게 나뉘어 진다. 균일계란 구성성분이 분자상태로 혼합이 가능할 만큼 상용성이 뛰어난 계를 뜻한다. 물론 이 경우에도 열적 요동(thermal fluctuation)에 의한 국부적인 농도차는 존재하나 계 전체로 보아 위치에 따른 농도차가 없는 일성분계를 뜻한다. 이러한 균일계 혼합물을 상분리가 일어날 수 있는 온도, 즉 비균일계 영역으로 가져갈 때 혼합물의 조성 및 상분리 온도에 따라 핵생성과 성장(Nucleation and Growth; NG) 혹은 스핀odal분해(Spinodal Decomposition; SD)의 두 가지 다른 기구에 의해 상분리가 시작된다.²⁸ 예를 들어 그림 1에 제시된 Upper Critical Solution Temperature(UCST) 현상을 보이는 블렌드의 경우 열역학적으로 균일한 고분자 혼합물을 상분리가 일어나는 온도 이하로 급냉시킬 때 급냉정도(quench depth)에 따라 서로 다른 열역학적 상태, 즉 '불안정(unstable)' 혹은 '준안정(metastable)' 상태에 놓이게 된다. 준안정 상태에서는 NG라 불리우는 기구에 의해 상분리가 시작되며, 이 경우 분산상(dispersed droplet or domain)과 연속상(continuous matrix)으로 나뉘어지는 상들이 상호연결이 되지 않은 불연속적인 형태의 구조(particulated structure)를 가진다. (그림 2) 불안정 상태에서는 각 위치에서의 조성이 일정한 파장을 가진 채 요동(fluctuation)하고 이 요동은 계 전체에 걸쳐 균일하게 일어나게 되며, 이 경우 상호연결된 구조(interconnected structure)를 갖게 된다. (그림 3) 이와 같은 상분리 과정을 SD라 부른다.

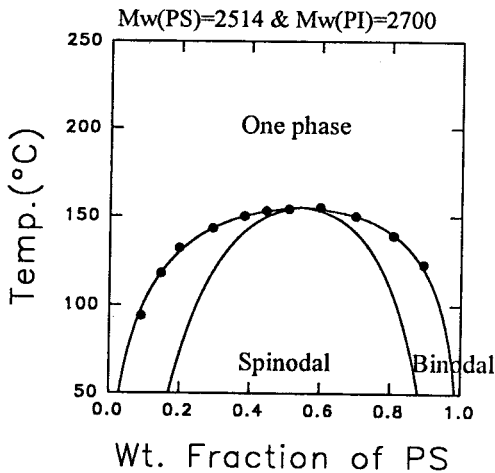


그림 1. Phase diagrams for the PS(Mw=2514)/PI(Mw=2700) blend.²⁷ Closed circles are data points obtained by the cloud point experiments and lines predicted by the Flory-Huggins theory. Outer curve for binodal and inner curve for spinodal.

Nucleation & Growth Mechanism (NG)

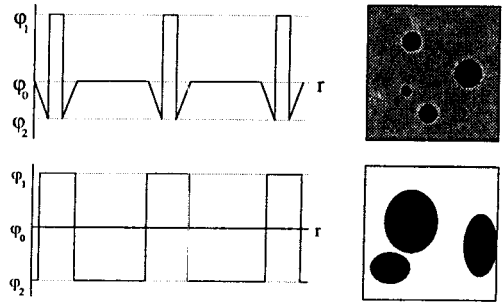


그림 2. Schematic diagram for the Nucleation and Growth.

Spinodal Decomposition (SD)

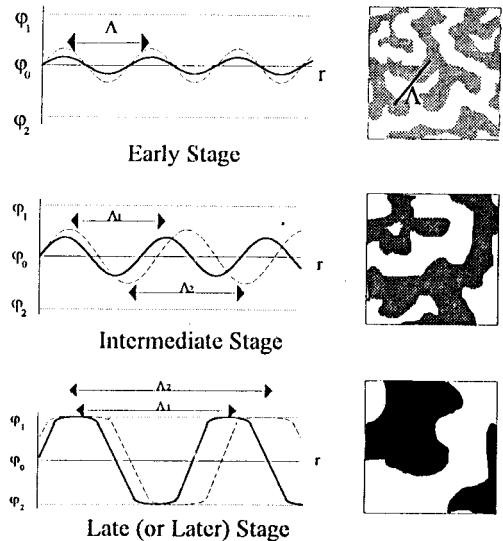


그림 3. Schematic diagram for the Spinodal Decomposition.

3. Nucleation and Growth(NG)

상분리가 준안정 상태에서 시작될 때 계는 핵이라 불리우는 새로운 상을 형성해 열역학적 자유에너지를 낮추려고 한다. 하지만, 동시에 핵생성에 의해 생겨난 새로운 상과 연속상 사이의 계면에서 표면장력에 의한 계면에너지가 증가하게 된다. 따라서, 생성된 핵의 크기가 어떤 일정 크기(R_c)보다 작을 경우 생성된 핵은 성장을 하지 못하고 소멸되게 된다. 생성된 핵의 크기가 R_c 보다 클 경우 자유에너지 감소가 계면에너지 증가보다 크게 되어 생성된 핵은 소멸되지 않고 남아있게 된다. R_c 는 다음과 같이 정의되며

$$R_c = \frac{-2\gamma}{\Delta f} \quad (1)$$

여기에서, γ 는 계면에너지이고 Δf 는 핵생성에 의한 자유 에너지 변화이다. 소멸되지 않고 남아있게 될 핵이 생성되면 핵 내부의 농도는 이미 상도의 binodal 곡선에 의해 정의되는 평형농도를 가지나 핵 주위 medium의 농도는 아직 평형농도에 도달하지 않은 상태이다. 따라서, 계는 평형농도에 도달하려는 방향으로 움직이며, 이를 위해 medium으로부터 핵으로 분자의 이동이 일어나게 되고, 그로 인하여 핵은 그 크기가 점점 커지게 되며 이 과정이 성장에 해당된다. NG에 의한 상분리 진행 과정 중 핵생성이 우세한 시기를 초기(early) 단계라 일컬으며, 핵생성이 충분히 일어나면 분산상과 연속상 사이의 과포화가 작아져 더 이상의 새로운 핵생성이 불가능하게 되어 성장만이 진행되게 되는 단계에 도달하게 되는데 이를 나중(late) 단계라 일컫는다. 또한, 핵생성과 성장 그 어느 쪽도 우세하지 않은, 다시 말해 핵생성과 성장이 동시에 일어나는 초기와 나중단계의 중간에 해당되는 부분을 중간(intermediate) 단계라 일컫는다.

NG에 의한 상분리 과정 중 핵생성에 관한 대표적 이론으로는 Volmer와 Weber²⁹ 및 Becker와 Doring³⁰의 이론이 있다. 그들은 저분자의 기체 혼합물이 과포화 상태에서 액적을 형성하는 과정에 관한 연구를 통하여 핵생성과 관련된 열역학적 요인들을 규명하였다. 그들의 연구결과를 고분자 혼합물의 NG 과정 중 핵생성에 적용하여도 큰 무리가 없는 것으로 밝혀졌다. 한편, 후술하는 바와 같이 성장이 우세한 상분리 나중단계에서는 상분리가 NG 혹은 SD에 의한 것인지의 구분이 없어지고 거의 유사한 기구에 의해 상분리가 진행된다. 위와 같은 이유 때문에 현재 상분리 동력학과 관련된 연구는 NG보다는 SD에 관해 연구가 중점적으로 수행되고 있다.

4. Spinodal Decomposition(SD)

SD에 의한 상분리 과정도 그 단계에 따라 초기, 중기 및 나중의 세 단계로 나뉘어진다. (그림 3 참조) 각 단계별 특성을 요약하면 다음과 같다. (1) 초기단계: 각 위치에서의 조성은 일정한 파장(Λ)을 가지며 요동하고 이 요동은 전체 시스템에 걸쳐 균일하게 일어나게 되며 상호연결된 구조를 가진 채 상분리가 시작된다. 상분리가 진행되어도 Λ 는 변하지 않고 농도차만 심화된다. (2) 중간단계: 농도차는 더욱 짙어지고 Λ 도 시간에 따라 증가하게 된다. 하지만, 아직은 상도의 binodal 곡선에 해당하는 평형농도에는 도달하지 않은 상태이다. (3) 나중단계: 각 상의 내부농도는 이미 평형상태에 도달하여 내부에서의 농도변화는 더 이상

일어나지 않으나 상들의 결합에 의한 성장은 계속 진행되어 Λ 는 계속적으로 증가한다. 한편, 계면은 처음에는 완만한 농도구배를 가지나 상분리가 진행됨에 따라 농도구배가 점점 급격해지고 열역학적인 평형상태에 도달할 때까지 계면의 두께는 계속적으로 감소한다.

위에 제시한 각 단계에 따른 상분리 진행 과정은 시간경과에 따른 계의 특정 위치에서의 농도변화가 단계별로 다르다는 것으로 요약할 수 있다. 따라서, 시간경과에 따른 농도변화를 측정하면 상분리 진행과정을 추적할 수 있다. 이를 위하여 산란실험이 가장 널리 사용되고 있으며 그 원리를 간략히 설명하면 다음과 같다. 소각X선산란(SAXS), 소각중성자산란(SANS) 및 광산란 등의 산란장치를 사용하여 상분리가 일어난 혼합물을 조사하면 산란각도 θ 에 따른 산란광의 세기 $I(\theta)$ 의 관측이 가능하다. Random phase approximation(RPA) 이론에 의하면 일정 온도 T 에서 $q = (2n/\lambda)\sin(\theta/2)$ 로 (n 은 혼합물의 굴절률, λ 는 조사선의 파장) 정의되는 산란벡터(scattering vector) q 에서 관찰되는 열적 농도 요동(thermal concentration fluctuation)의 Fourier 모드 크기인 $\langle \eta_q \rangle_T$ 는 실험적으로 관찰되는 산란광의 세기인 $I(q)$ 와 비례한다.³¹

$$\langle \eta_q^2 \rangle_T - I(q) \quad (2)$$

따라서, 혼합물을 열역학적으로 균일한 상태가 얻어지는 온도에서 상분리를 일으키는 온도로 순간적인 온도변화(temperature jump)를 시켜 상분리를 유도한 후 산란장치를 이용하여 시간경과에 따른 각 위치 q 에서의 산란광의 세기 $I(q, t)$ 를 측정하면 농도변화를 알 수 있게 되고 그를 분석하면 상분리 진행과정이 어떤지 알 수 있게 된다.

그림 4는^{23c} 광산란 장치를 이용하여 관측된 실험결과로 아래 부분의 경우 시간이 경과하여도 최대 산란광의 세기인 I_m 이 관찰되는 q 의 위치인 q_m 은 일정함을 보여주고 있다. 이는 각 위치에서의 조성은 일정한 파장(Λ)을 가지며 요동하고 있음을 뜻한다. 또한, 일정 q 에서 $I(q, t)$ 는 시간에 따라 증가하고 있어 농도차가 심화됨을 뜻하고 있어 SD의 초기단계에 해당됨을 뚜렷히 보여주고 있다. 위 부분의 경우 시간경과에 따라 상분리가 관찰되는 영역이 낮은 q 쪽으로 이동하고 있어 Λ 의 증가가 일어나고 있는 중기 및 나중 단계에 해당됨을 보여주고 있다.

4.1 Cahn-Hilliard의 선형이론(linearized theory)에 의한 SD 초기단계

SD 초기단계에서는 일정 q 에서 산란광의 세기는 시간에 따라 증가하고 q_m 은 시간에 따라 일정하다. (그림 4 참조) SD 초기단계를 설명한 이론으로는 Cahn-Hilliard의 선형이론이 있다.³² 이 이론은 시간에 따른 η_q 의 변화를 수식화한 Ginsburg-Landau의 비선형이론에¹¹ 바탕을 두고 있다. 비선형이론이 열잡음(thermal noise)으로 인한 비선형성 등

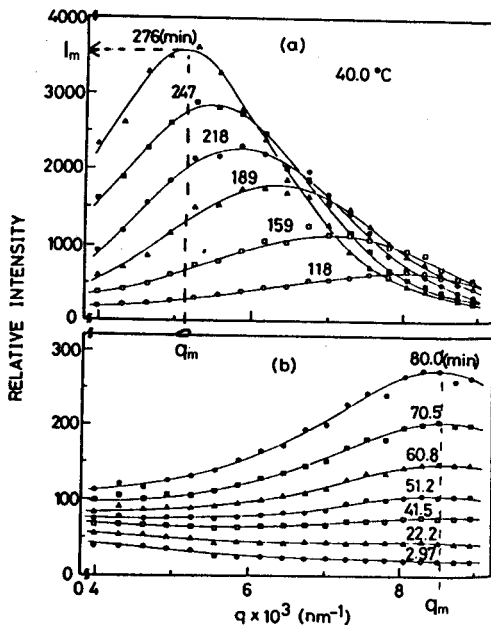


그림 4. Evolution of the scattering profiles with separation progressed for the SBR/PB blend.^{23a}(a) the variations in the late stage and (b) those in the early stage.

때문에 해를 구할 수 없었던 것에 반하여 Cahn과 Hillard는 열잡음에 의한 비선형항 등을 무시하고 단순화시킨 형태의 선형방정식을 얻어 그로부터 Ginsburg-Landau 방정식의 해를 구하였다. 원래 Cahn-Hilliard의 선형이론은 저분자 혼합물의 SD 초기단계에 관한 이론으로, 이후 deGennes¹⁵, Pincus¹⁶ 및 Binder¹⁷ 등에 의하여 고분자 혼합물에 적용되었으며 주요 결론은 다음과 같다.

SD 초기단계에서는 일정 q 에서의 산란광의 세기 $I(q, t)$ 는 시간에 따라 지수함수적으로 증가하며(그림 5 참조) 그 증가율을 농도요동성장률($R(q)$)이라 부른다.

$$I(q, t) = I(q, 0) \exp[2R(q)t] \quad (3)$$

그림 5에서 일정 시간이 지나면 $\ln I(q, t)$ 와 t 가 선형비례관계로부터 벗어남을 보이는데 이 때부터 조성변동 등에 의한 비선형적 영향들이 나타나기 시작하는 중간 이후의 단계에 해당한다.

또한, 블렌드를 이루는 구성 고분자의 중합도가 같은 대칭계의 경우 q 가 분자의 회전반경($R_g(q)$)보다 작은 범위 내에서는

$$R(q)/q^2 = D_{app} [1 - q^2/2q_m(t=0)^2] \quad (4)$$

의 관계식이 성립한다. 여기에서, D_{app} 는 분자의 겉보기 확산계수이다. 따라서, 선형이론을 이용하면 산란실험 결과로부터 $R(q)/q^2$ 를 q^2 의 함수로 플롯하여 D_{app} 를 구할 수 있다.(그림 6 참조)

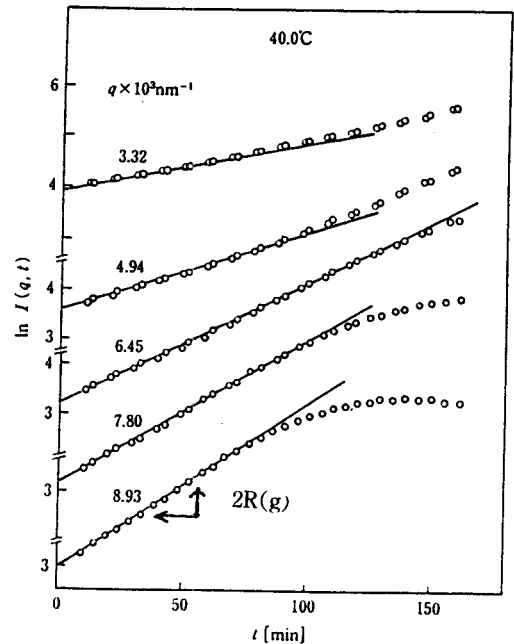


그림 5. Plots of $\ln I(q, t)$ vs. q at various q which clearly demonstrates the validity of the linearized theory at the early stage of separation.^{23a}(From the data shown in Fig. 5).

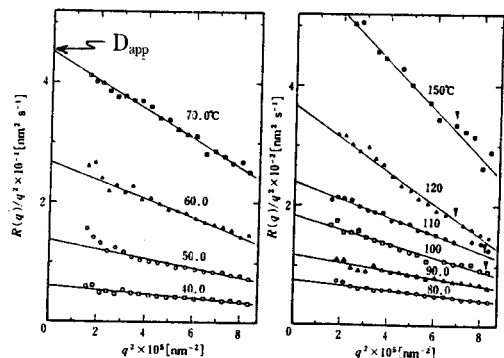


그림 6. Plots of $R(q)/q^2$ vs. q^2 at various q which clearly demonstrates the validity of equation (4) at the early stage of separation.^{23a}(Obtained by analyzing the data shown in Figs 5 and 6).

한편, Cook³³은 Cahn-Hilliard 이론에 열적 변동(thermal fluctuation)을 첨가시킨 변형된 선형이론을 제안하였고, Binder¹⁷는 이를 고분자 혼합물에 적용하였으며 Han²⁴ 등에 의해 실험적으로 검증되었다.

4.2 SD 중간단계

이 단계에서는 조성과 Λ 가 동시에 변하는 매우 복잡한 현상을 보이고 있어 명쾌한 설명이 힘든 단계로 상분리 단계 중 연구가 가장 부진한 편이다. 대표적 이론으로는 Langer, Baron과 Miller에¹³ 의한 비선형이론이 있다. 그들

은 중간단계를 초기와 나중의 형태가 결합(mode-coupling)되어 나타나는 단계로 해석하였다. 그들의 이론을 고분자 혼합물의 실험결과와 양적 비교한바 별로 성공적이지 못한 것으로 보고되었다. 현재 중간단계에 관한 연구는 그 복잡성으로 인하여 후술하는 scaling analysis를 이용한 연구가 주를 이루고 있다.

4.3 SD 나중단계

상분리가 나중단계에 이르게 되면 계의 조성은 열역학적 평형농도에 도달한다. 비임계(off-critical) 조성 혼합물의 경우 상분리가 SD로 시작하였다 해도 이 단계에 도달하면 계는 계면의 면적을 줄여 계면에너지를 낮추려해 상호연결된 구조가 없어지고 major phase인 연속상과 minor phase인 분산상의 구조를 갖게 된다. 따라서, 이 경우 NG에 의해 상분리가 시작된 것과의 구분이 없어지게 되고 분산상은 시간이 증가할 수록 서로 결합하여 그 크기가 자라게 된다.(그림 7 참조) 이러한 나중단계는 'coarsening process'라고도 불리운다. Coarsening process에는 크게 Ostwald ripening 와 coalescence의 두 가지가 있다.

Coalescence는 분산상인 droplet 그 자체가 확산에 의해 연속상인 매질(media) 사이를 움직이다가 서로 충돌하면서 결합한 후 충돌면이 용해되면서 하나의 큰 분산상이 되는 기구를 말하며, 일명 충돌-결합 기구(collision-combination mechanism)라 불리운다. 그림 7의 오른쪽에 제시된 사진들에서 화살표로 표시된 부분을 주시하면 coalescence에 의한 성장을 쉽게 이해할 수 있다. 반면에, Ostwald ripening은 작은 droplet과 큰 droplet이 같이 존재할 때 droplet 자체는 움직이지 않고 그 위치가 고정된 상태에서 작은 droplet이 주위의 큰 droplet을 향해 증발되면서 사라지고 작은 droplet을 구성하고 있던 분자들이 확산에 의해 매질을 통과해 큰 droplet의 표면에 응축되는 과정을 통해 분산상의 크기가 성장하는 기구를 말하며, 일명 증발-응축 기구(evaporation-condensation mechanism)라고도 불리운다.

상분리 나중단계에 이르게 되면 계의 종류에 따라 이 두 가지 기구가 동시에 또는, 한 가지가 주도적으로 작용해 분산상의 크기가 성장한다. 이 중 어느 것이 주도적으로 작용하는지는 산란실험 결과를 scaling analysis를 통해 비교분석하면 알 수 있는데 이에 관하여는 뒷 부분에 논의하였다.

상분리 나중 단계에 관한 대표적 이론으로는 Lifshitz와 Slyozov³⁴에 의한 Ostwald ripening process에 관한 이론과 Smoluchowski³⁵에 의한 coalescence에 관한 이론이 있다.

4.3.1 Ostwald ripening에 관한 이론적 해석

Lifshitz와 Slyozov는 증발-응축 기구에 의한 분산상의 크기성장은 다음 식을 따른다고 보고하였다.

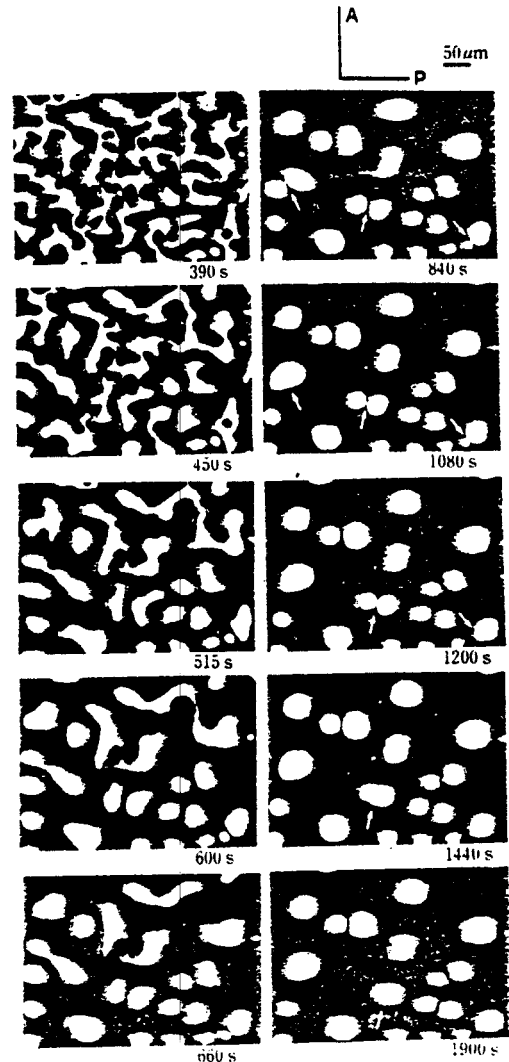


그림 7. Morphological developments with separation progressed for the X-7G/PET blend.^{23d} Left sides shows the gradual formation of spherical droplet from the spinodals. Right sides shows the formation of a larger droplet by combining two smaller droplets.

$$R^3 = (4/9)Dt\alpha \quad (5)$$

여기에서, R은 상분리 경과 시간 t에서의 분산상의 평균반경, D는 매질을 통하여 확산되는 분자의 확산 계수(diffusion coefficient), α 는 계의 열역학적 성질을 나타내는 인자이며, D와 α 는 다음과 같이 정의된다.

$$D = kT/6\pi\eta R_G \quad (6)$$

여기에서, k는 Boltzmann 상수, T는 절대온도, η 는 연속상인 매질의 점도, R_G 는 매질을 통해 확산되는 분자의 회전반경이다. 이 식은 확산되는 분자가 구형태를 이루고 있

다는 가정에서 출발한 것으로, 현재 고분자 운동형태의 정설로 알려진 reptation model은 고려하지 않고 있다.

$$\alpha = \frac{2\gamma}{(\Delta C)^2 (\partial\mu/\partial C)} \quad (7)$$

여기에서, γ 는 계면장력(interfacial tension), ΔC 는 두 상간의 농도차이며, $(\partial\mu/\partial C)$ 는 상도의 binodal 점에서 계산되는 화학퍼텐셜의 농도구배를 나타낸다.

(5)~(7)식에 의하면 UCST 거동을 보이는 고분자 블렌드의 경우 일정 조성에서 상분리 온도가 높을수록 ΔC 와 $\partial\mu/\partial C$ 가 감소하고 또한 연속상의 점도가 낮아지므로 확산 속도도 빨라져 분산상의 성장속도가 빨라짐을 예상할 수 있다.

4.3.1 Coalescence에 관한 이론적 해석

Smoluchowski는 충돌-결합 기구에 의한 분산상의 크기 성장은 다음 식을 따른다고 보고하였다.

$$R^3 = (2kT/\pi\eta)(v_p)t \quad (8)$$

여기에서, v_p 는 분산상의 부피분율이며 나머지는 (5)와 (6)식과 동일한 의미를 가진다. 이 결과도 R은 시간의 1/3 승에 비례한다는 것에서 Lifshitz와 Slyozov의 결과와 동일하다. 한편, Park과 Roe³⁶는 Polystyrene과 Polybutadiene으로 이루어진 블렌드의 상분리 동역학에 관한 연구에서 coalescence에 의한 크기성장은 점도가 매우 높은 저분자 혼합물에는 적용 가능하나 점도가 높은 고분자 혼합물의 경우 droplet의 크기가 커질수록 그 자체가 매질을 통한 확산이 어려워져 적용 불가능할 것이라고 지적하였다.

4.4 Scaling Analysis를 통한 SD의 단계별 분석

deGennes¹⁵에 의하여 제안되어 그 후 Pincus¹⁶, Binder¹⁷ 등에 의하여 발전된 상분리 기구의 이론적 해석은 주로 SD로 진행되는 상분리 과정을 scaling analysis를 통한 상분리 기구의 단계적 분석에 초점이 맞추어져 왔으며 각 단계 모두

$$q_m(t) \sim t^{-a} \text{ and } I_m(t) \sim t^{-b} \quad (9)$$

의 지수법칙(power law)을 만족하며 각 단계에 따라 a와 b의 비례정도가 달라진다는 것이 주요 내용이다. Scaling analysis에 의한 SD의 각 단계별 특성은 다음과 같다.

(1) 초기단계 : Cahn-Hillard의 선형이론을 따르는 기간으로 시간에 따라 q_m 은 일정하므로 $q_m(t) \sim t^{-0}$ 즉 $a=0$ 이며, I 는 지수급수적으로 증가하므로 $\ln I(q, t) = \ln I(q, 0) + 2R(q)t$ 의 관계가 성립한다. (4.1절 참조)

(2) 중간단계 : 시간에 따라 조성 즉 I_m 이 변할 뿐 아니라 Λ 즉 q_m^{-1} 도 동시에 변하게 되나 $b>3a$ 의 관계가 성립해 아직은 조성변화가 우세한 단계이다. 이 단계의 대표적 이론인 Langer, Baron과 Miller의 이론을 계산하면 $a=0.212$, $b=0.81$ 이 예측된다.³⁷

(3) 나중단계 : 조성변동이 거의 평형상태에 도달하여 그 변화정도가 둔화되었기 때문에 $b=3a$ 의 관계를 가진다. 하지만, a와 b 각각의 값은 나중단계에서의 상성장 기구에 따라 달라지는 값으로 여러 이론 물리학자들에 의하여 각기 다른 값들이 보고되었다. 앞절에서 설명한 유체 droplet의 coalescence에 의한 상성장의 경우 $a=1/3$ 이 예측되었으며 고체 cluster의 경우 저온에서는 $a=1/6$, 고온에서는 $a=1/4$ 이 예측되었다.^{17a} 증발-응축 기구에 의한 Lifshitz와 Slyozov 이론에 따른 Ostwald ripening에 의한 상성장의 경우 유체나 고체 상관없이 $a=1/3$ 이 예측되었다. 고분자 혼합물과 관련이 있는 유체의 경우 성장기구에 상관없이 $a=1/3$ 이 예측되었으며 연속상과 분산상의 구분이 뚜렷한 hydrodynamic interaction이 없는 비임계조성 혼합물이 여기에 해당한다. 한편, hydrodynamic interaction이 있는 임계(critical) 조성 혼합물의 경우 $a=1$, $b=3$ 이 예측되었고¹⁴ 실험적으로도 $a=0.91\sim 0.92$, $b=2.7\sim 2.8$ 이 보고되었다.^{23f} 그림 7의 왼쪽에 제시된 사진의 경우 SD의 특징적 형태를 지닌 상들이 응집에 의해 구형의 형태로 변화하는 과정을 볼 수 있다. 이는 응집에 의해 구형의 droplet을 형성해 계면에너지 감소를 시키려고 하기 때문에 일어나는 현상이다. 이러한 상성장 기구는 작은 크기의 droplet(혹은 cluster)들이 모여 큰 droplet을 형성하는 coalescence나 Ostwald ripening process와는 명백히 다른 기구이다. 이 경우는 상내에 존재하던 물질의 이동에 의해서만 성장이 일어나고 계면의 curvature에 그 원인이 있다. 계면의 형태가 구형이 아닌 curvature가 있는 복잡한 형태의 유체 droplet의 경우¹⁴ $a=1$, 고체 cluster의 경우 $a=1/3$ 이 예측되었다.^{25a, 25b}

5. 성장정지(Pinning)

지금까지 상분리가 시작되어 진행되는 과정을 다루었다. 그러면 고분자 혼합물의 상분리는 언제까지 진행되는가 하는 질문이 남는다. 과연 저분자 혼합물의 경우처럼 완전한 두 개의 거대상이 남을 때까지 상분리가 진행되는가? 그림 7에 제시된 나중단계의 모양을 가지고 이야기를 전개하자. 분산상의 크기가 점점 커질수록 분산상의 갯수가 줄어들고 분산상 사이의 거리도 점점 멀어져 상끼리 충돌할 확률이 줄어들게 되므로 상성장이 차츰 둔화된다. 그리하여 마침내 분산상들이 충돌을 하기 위해 극복해야 할 에너지 장벽이 공급되는 열에너지보다 높으면 상성장은 멈추게 되며 이를 성장정지(pinning)라 부른다. 이러한 성장정지는 저분자 혼합물의 경우에는 발견되지 않고 고분자 혼합물에서만 발견되는 특징적인 현상이다. 이러한 성장정지는 후술하는 인위적 성장정지에 반해 저절로 일어나는 현상으로 자발적 성장정지(spontaneous pinning)라 부른다.²³ⁱ

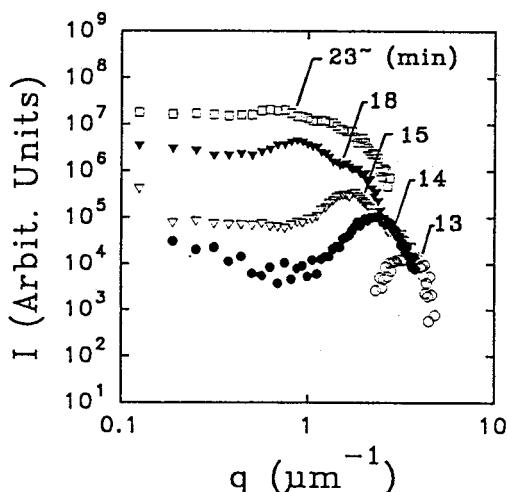


그림 8. Evolution of the scattering profiles with separation progressed for the epoxy/polysulfone blend.³⁸ Scattering profiles remains unchanged after 23 min., meaning that there is no more separation afterward.

인위적인 성장정지에는 크게 화학적 성장정지(chemical pinning)와 물리적 성장정지(physical pinning)가 있다. 화학적 성장정지란 혼합물의 구성성분이 가교에 의해 성장이 정지되는 경우를 이야기하며 IPN도 이에 해당된다. 그림 8은 열경화성 수지인 에폭시와 열가소성 수지인 Polysulfone로 구성된 블렌드를 에폭시를 경화시키면서 광산란 장치를 이용하여 상분리 과정을 관찰한 실험결과로³⁸ 시간 경과에 따라 q 는 낮은 영역으로 이동하고 I 는 증가해 상분리가 진행되고 있음을 보여주고 있다. 23분 후에는 산란광의 형태에 변화가 없어 성장이 정지되었음을 명백히 보여주고 있다. 물리적 성장정지란 예를 들어 상분리가 일어나고 있는 혼합물을 구성성분의 T_g 이하로 가져가는 것과 같은 물리적 방법을 사용하여 성장을 정지시키는 것을 뜻한다. 다른 예로는 결정성 고분자가 포함된 혼합물의 경우 T_m 이상에서 상분리를 일으킨 후 결정화가 가능한 온도로 냉각시키면 결정화에 의해 성장이 정지되는 것을 들 수 있다.²³ⁱ

이러한 성장정지는 상분리에 의해 변화중인 구조의 고정을 의미한다. 이는 구조제어를 통한 유용한 재료의 개발이라는 관점에서 매우 중요하다. 상분리 과정에 따라 모폴로지가 달라짐은 물론이고 적절한 단계에서 성장을 정지시켜야만 모폴로지 조절이 가능하기 때문이다. 자발적 성장정지의 경우 조성과 온도에 따라 성장정지가 일어나는 시간이 달라지게 된다. 일반적으로 조성의 차이가 심할수록 즉, 비임계성이 커질수록 분산상의 무포분율이 적어져 성장정지가 빨리 일어난다. 상분리 온도는 높을수록 상분리가 빨리 진행되므로 그만큼 성장정지가 빨리 일어날 수 있는 반

면에 에너지 장벽을 극복하기 쉬워져 성장정지가 늦게 일어나게 된다. 성장정지는 이 둘의 경쟁에 의해 결정되는데 실험결과에 의하면 온도가 높을수록 성장정지가 빨리 일어난다고 알려져 있다.²³ⁱ 화학적 성장정지는 화학반응 속도와 상분리 속도의 경쟁에 의해, 결정성 고분자가 포함된 혼합물의 물리적 성장정지는 결정화 속도와 상분리 속도의 경쟁에 의해 결정된다. 이러한 성장정지를 결정하는 요인들에 관해서는 이론적 연구는 말할 것도 없고 실험적 연구도 아직은 매우 부족한 실정이다.

6. 맺음말

지금까지 이성분계 혼합물을 중심으로 상분리 기구 및 진행과정을 논의하였다. 상분리 과정에 따라 모폴로지가 결정됨을 이야기했고 성장정지에 관한 이해도 모폴로지 조절에 필수적임을 이야기했다. 지난 10여년 동안 여러 연구자들, 특히 이론물리학자들과 일본의 Hashimoto, 미국의 Han과 Bates 등과 같은 뛰어난 실험연구자에 의해 많은 연구 성과가 있어 온 것이 사실이나, 5절에서 언급했듯이 아직은 해결해야 할 부분이 많은 또한 사실이다. 본 총설에서는 이성분계 블렌드의 상분리 동역학과 관련된 부분만을 취급하였다. 상분리 현상의 다른 주요 부분인 블록공중합물의 상분리 현상을 취급하지 못한 것을 아쉽게 생각하며, 가까운 장래에 상분리 현상에 대한 이해가 충분히 이루어져 원하는 구조의 고분자 블렌드를 자유자재로 얻을 수 있기를 바라며 이 글을 마친다.

참고문헌

1. D. R. Paul and S. Newman Eds., "Polymer Blend", Academic Press, New York, Vol. 2, 1978.
2. O. S. Olabisi, M. T. Shaw, and L. M. Robeson, "Polymer-Polymer Miscibility", Academic Press, New York, 1979.
3. K. Solc, "Polymer Compatibility and Incompatibility", MMI Press, New York, 1982.
4. P. Gaillard, M. Ossenbauch-Sauter, and G. Riess, *Makromol., Chem.Rapid Commun.*, **1**, 771 (1980).
5. (a) R. Fayt, R. Jerome, and Ph. Teyssie, *J. Polym. Sci., Polym. Lett.*, **19**, 79 (1981).
(b) R. Fayt, R. Jerome, and Ph. Teyssie, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **19**, 1269 (1981).
(c) R. Fayt, R. Jerome, and Ph. Teyssie, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **20**, 2209 (1982).
(d) R. Fayt, R. Jerome, and Ph. Teyssie, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **23**, 337 (1985).
(e) R. Fayt, R. Jerome, and Ph. Teyssie, *J. Polym. Sci., Polym. Lett.*, **24**, 26 (1986).
6. M. Xanthos, *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 1392 (1988).
7. S. H. Anastasiadis, I. Gancarz, and J. T. Koberstein, *Macromolecules*, **22**, 1449 (1989).

8. N. G. Gaylod, *Chem. Tech.*, **7**, 435 (1989).
9. P. G. deGennes, "Scaling Concepts in Polymer Physics", Cornell University, Ithaca, 1979.
10. E. M. Lifshitz and L. P. Pitaevskii, "Courses on Theoretical Physics", Vol. 10, Pergamon Press, Oxford, 1981.
11. J. D. Gunton, M. San Miguel, and P. S. Sahni, "Phase Transition and Critical Phenomena" (C. Domb and J. L. Lebowitz Eds.), Academic, New York, Vol. 8, 1983.
12. K. Binder, "Spinodal Decomposition" (P. H. R. W. Cahn and E. J. Kramer Eds.), VCH, Weinheim, Vol. 5, 1990, p405.
13. J. S. Langer, M. Baron, and H. D. Miller, *Phys. Rev.*, **A1**, 1417 (1975).
14. E. D. Siggia, *Phys. Rev.*, **A20**, 595 (1979).
15. P. G. deGennes, *J. Chem. Phys.*, **72**, 4756 (1980).
16. P. Pincus, *J. Chem. Phys.*, **75**, 1996 (1981).
17. (a) K. Binder and D. Stauffer, *Phys. Rev. Lett.*, **33**, 1006 (1974).
(b) K. Binder and M. H. Kalos, *J. Stat. Phys.*, **22**, 363 (1980).
(c) K. Binder, *J. Chem. Phys.*, **79**, 6387 (1983).
18. G. H. Fredrickson, *J. Chem. Phys.*, **85**, 3556 (1986).
19. F. S. Bates and P. Wiltzius, *J. Chem. Phys.*, **91**, 3258 (1989).
20. (a) H. Furukawa, *Phys. Rev. Lett.*, **43**, 136 (1979).
(b) H. Furukawa, *Physica*, **A123**, 497 (1984).
(c) H. Furukawa, *Adv. Phys.*, **34**, 703 (1985).
21. T. Nose, *Phase Trans.*, **8**, 245 (1987).
22. A. Shinozaki and Y. Oono, *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 173 (1991).
23. (a) T. Izumitani and T. Hashimoto, *J. Chem. Phys.*, **83**, 3694 (1985).
(b) T. Hashimoto, M. Itakura, and H. Hasegawa, *J. Chem. Phys.*, **85**, 6118 (1986).
(c) T. Hashimoto, M. Itakura, and N. Shimidzu, *J. Chem. Phys.*, **85**, 6773 (1986).
(d) A. Nakai, T. Shiwaku, H. Hasegawa, and T. Hashimoto, *Macromolecules*, **19**, 3010 (1986).
(e) H. Hasegawa, T. Shiwaku, A. Nakai, and T. Hashimoto, "Dynamics of ordering processes in Condensed Matter" (S. Komura and H. Furukawa Eds.), Plenum, New York, 1988.
- (f) T. Hashimoto, *Phase Trans.*, **12**, 47 (1988).
- (g) T. Hashimoto, M. Takenaka, and H. Jinnai, *J. Appl. Cryst.*, **24**, 457 (1991).
- (h) M. Takenaka, T. Izumitani, and T. Hashimoto, *J. Chem. Phys.*, **97**, 6855 (1992).
- (i) M. Takenaka, K. Tanaka, and T. Hashimoto, "Contemporary Topics in Polymer Science" (W. M. Culverston Ed.), Vol. 6, Plenum, New York, 1989.
24. (a) M. Okada and C. C. Han, *J. Chem. Phys.*, **85**, 5317 (1986).
(b) A. Ziya, I. Bahar, B. Erman, Y. Feng, and C. C. Han, *J. Chem. Phys.*, **97**, 5782 (1992).
25. (a) T. Ohta, D. Jasnow, and K. Kawasaki, *Phys. Rev. Lett.*, **49**, 1223 (1982).
(b) K. Kawasaki, *Ann. Phys. (New York)*, **154**, 319 (1984).
(c) T. Koga and K. Kawasaki, *Phys. Rev.*, **A44**, 817 (1991).
26. N. Kuwahara, H. Sato, and K. Kubota, *J. Chem. Phys.*, **97**, 5905 (1992).
27. 김진환, 이승욱, 박동원, 이두성, *Polymer(Korea)*, **18**, 212 (1994).
28. O. S. Olabisi, M. T. Shaw, and L. M. Robeson, "Polymer-Polymer Miscibility", Academic Press, New York, 1979, Chap. 2.
29. M. Volmer and A. Weber, *Z. Physik. Chem.*, **119**, 277 (1926).
30. R. Becker and W. Döring, *Ann. Physik.*, **24**, 719 (1935).
31. L. Leibler, *Macromolecules*, **13**, 1602 (1988).
32. (a) J. W. Cahn and J. E. Hilliard, *J. Chem. Phys.*, **28**, 258 (1958); **31**, 688 (1959).
(b) J. W. Cahn, *J. Chem. Phys.*, **42**, 93 (1965).
(c) J. W. Cahn, *Trans. Metall. Soc., AIME* **242**, 166 (1968); J. E. Hilliard, "Phase Transformations" (H. I. Aronson Ed.), American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1970.
33. H. E. Cook, *Acta Metall.*, **18**, 297 (1970).
34. I. M. Lifshitz and V. V. Slyozov, *J. Phys. Chem. Solids*, **19**, 35 (1961).
35. M. V. Smoluchowski, *Z. Phys. Chem.*, **92**, 129 (1916).
36. D. W. Park and R. J. Roe, *Macromolecules*, **24**, 5324 (1991).
37. 橋本竹治, 竹中幹人, "조각형성론" (일본고분학회 편, "고성능 폴리머-아로이" 중),丸善, Tokyo, 1991, p. 101.
38. 김진환, 김태호, 김태균, 안정범, 이두성, *Polymer(Korea)*, **17**, 543 (1993).