

엔지니어링 플라스틱의 고분자 합금

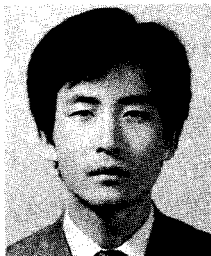
정 한 모 · 김 병 규* · 이 상 원**

서 론

1970년대 후반부터 고분자 합금에 관한 기술이 크게 발달되기 시작하여, 최근 수요자의 요구가 고도화, 복잡화 되고 재료의 life cycle이 짧아짐에 따라, 시장의 요구에 큰 투자 없이 신속하게 대응할 수 있는 고분자 합금에 관한 관심이 높아지고 있다. 즉, 새로운 고분자 재료의 개발과 실용화에는 약 10년의 기간이 소요되는데 비해, 고분자 합금 기술에 의한 기존 재료의 고성능화, 고기능화 기술은 약 2~3년 내에 실용화 될 수 있으며, 설비 투자 등의 금액이 크지 않으므로 투자에 따른 위험성이 적고, 다양화 개별화 되고 있는 사용자의 요구에 신속하고, 적절한 가격으로 대처할 수 있는 장점 때문에 고분자 합금 기술이 크게 각광을 받아, 년 10% 정도의 성장을 보이고 있어, 1996년에는 세계적으로 그 수요가 약

150만톤에 이를 것으로 예측되고 있다.^{1~6} 또 그 수요가 자동차 산업 등 첨단 산업이 주종을 이루고 있어 수요 구성이 범용 플라스틱/엔지니어링 플라스틱의 비가 1/2 정도로 엔지니어링 플라스틱에 치우쳐 있다. 따라서 본 총설에서는 엔지니어링 플라스틱의 합금 기술에 관하여 다루고자 한다.

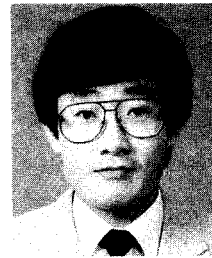
고분자 블렌드(blend)와 고분자 합금(alloy)이라는 용어는 구미에서는 동의어로 사용하거나, 고분자 블렌드는 폴리스티렌(PS)/폴리에틸렌(PE)계와 같



정 한 모
1975 서울대 응용화학과 (공학사)
1978 서울대 공업화학과 (공학석사)
1987 서울대 공업화학과 (공학박사)
1980~ 울산대 화학과 부교수
현재



김 병 규
1969 부산대 화공과(공학사)
1975 부산대 화공과(공학석사)
1981 Ohio University (공학박사)
1984 Virginia Polytechnic Institute and State University (공학박사)
1988~ 부산대 고분자공학과
현재 부교수



이 상 원
1975 서울대 응용화학과 (공학사)
1978 서울대 공업화학과 (공학석사)
1986 서울대 공업화학과 (공학박사)
1980~ 숭실대 화학공학과
현재 부교수

Engineering Plastics Polymer Alloy

울산대학교 화학과(Han Mo Jeong, Department of Chemistry, University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea)

*부산대학교 고분자공학과(Byung Kyu Kim, Department of Polymer Science and Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea)

**숭실대학교 화학공학과(Sang Won Lee, Department of Chemical Engineering, Soong Sil University, Seoul 156-743, Korea)

이 열역학적으로 불안정하고 상용화제의 사용이 필요한 고분자의 혼합상태를, 고분자 합금은 polycarbonate(PC)/poly(butylene terephthalate)(PBT)/methacrylate-butadiene-styrene core shell type rubber(MBS)계와 같이 열역학적으로 비교적 안정하여 최종 morphology가 안정하며, 사용 목적에 적절한 최종 물성을 갖는 혼합 상태를 이야기 한다. 이에 반해 일본에서는 고분자 합금을 고분자 블렌드, 블록 공중합체, 그라프트 공중합체, interpenetrating polymer network을 총칭하는 용어로 사용하고 있다.^{1,2} 본 총설에서는 구미에서 사용하는 고분자 합금의 용어에 해당하는 사용 목적에 맞는 최종 물성을 갖는 계와 이에 관련된 기초적 내용을 기술하고자 한다.

대표적인 고분자 합금

고분자 합금은 Fig. 1에 도시한 바와 같이 내열성, 가공성, 내충격성을 적절히 갖추면서 비용과 최종 물성을 만족시키는 계를 목표로 하며, 대표적인 고분자 합금계를 Fig. 2에 도시하였다.¹

범용 플라스틱인 폴리올레핀과 스티렌계 플라스틱을 제외하고 고분자 합금에 관한 가장 많은 특허가 출원되어 있는 엔지니어링 플라스틱은 PC이다. 즉,

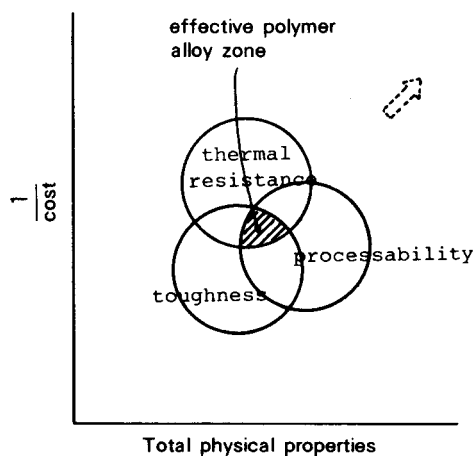


Fig. 1. Vector of effective polymer alloy zone.

poly(vinyl chloride)를 제외한 거의 모든 플라스틱과의 합금 가능성이 제시되고 있다. PC의 가장 큰 결점은 비결정성 고분자이므로 environmental stress cracking에 대한 저항성이 작은 것으로, 이의 개선을 위하여 결정성 폴리에스테르와의 합금이 시도되고 있으며, 대표적인 계는 PC/PBT/MBS로 구성된 계로 1982년 G.E.에 의해 Xenoy라는 상품명으로 공업화 되었다.⁷⁻¹⁰

나일론은 내충격성의 향상과 수분 흡수에 의한 dimensional growth 문제의 해결을 위해 고분자 합금이 시도되고 있는데, 내충격성을 향상 시킨 계로는 Du Pont에 의해 개발된 소위 Super Tough(ST) 혹은 Bexloy APC를 예로 들 수 있으며, 이는 EPDM과 같은 올레핀계 고무와의 합금이다.¹¹⁻¹³

1966년 G.E.가 Noryl이라는 상품명으로 공업화한 poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide)(PPO)/high impact polystyrene(HIPS) 계는 고분자 합금의 대표적인 계로, 최근 G.E.의 특허가 만료됨에 따라 많은 업체가 이의 생산에 참여하고 있다. 또 최근에는 PPO/결정성 고분자로 구성된 고분자 합금이 소개되고 있는데, PPO/나일론-6,6, PPO/PBT 등의 계를 예로 들 수 있다.^{2,14} 즉, 1985년 G.E.에 의해 Noryl GTX라는 상품명으로 공업화된 PPO/나일론-6,6/diene rubber의 합금은 190°C 정도의 온도에서 on-line 도장이 가능한 자동차 외관용 재료로 주목을 받고 있으며, 1987년 G.E.에 의해 공업화된 PPO/PBT/올레핀계 고무로 구성되는 Gemax는 No-

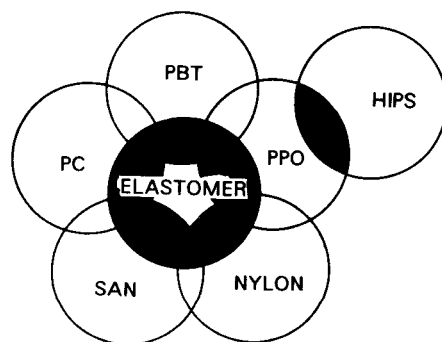


Fig. 2. Practical polymer alloy zone.

ryl GTX를 사용하는 경우 나일론-6,6 성분의 수분 흡수에 의한 dimensional growth가 문제가 되는 자동차 부품 재료로 사용되고 있다.

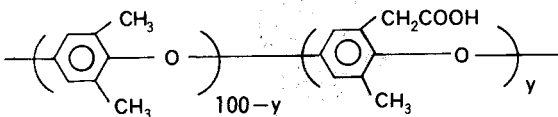
이 밖에 ABS/PC 계는 Borg-Warner 사의 Proloy 등이 시판되고 있으며 이 계는 ABS의 저가, 가공성 등과 PC의 내열성, 기계적 강도 등을 조합시킨 계로 UV에 노출되는 사무실 OA 기기 등에 재료로 사용되고 있다.^{15,16} 또, ABS/나일론-6계는 Borg-Warner사의 Triax 등이 시판되고 있으며, 이는 나일론-6 성분의 수분 흡수에 의한 dimensional growth를 감소시키면서 나일론-6의 내열성, 내약품성을 이용하는 계이다.

5대 엔지니어링 플라스틱 중 아세탈 수지는 결정성이 크며 유리 섬유 등과 같은 첨가된 다른 물질과의 친화성이 좋지 못하므로, 합금으로 응용된 예가 거의 없으나, 최근 내충격성 등의 향상을 위하여 열가소성 폴리우레탄과의 합금이 Celanese, Du Pont 등에 의하여 시도 되고 있다.

최근에는 액정성 고분자를 블렌드하여 고분자 재료의 강도와 가공성을 향상시키고자 하는 연구 결과들이 다수 보고 되고 있으며,^{17~21} 이 밖에 PC/나일론 등²² 새로운 고분자 계에 대한 연구가 꾸준히 계속되고 있다.

고분자 합금의 상용성

고분자 합금의 대표적인 상평형 그림을 carboxylated poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide)(C^y-PPO)/PS계에 대해 Fig. 3과 Fig. 4에 도시하였는데, 두 구성 고분자의 상용성이 구성 고분자의 구조에 따라 달라지며, 저온과 고온에서 상분리 거동을 보이고 있다.²³ C^y-PPO의 구조는 다음과 같다.



고분자의 구조와 상용성과의 관계는 용해도 상수를 이용하여 비교적 간단히 예측할 수 있다.²⁴ 두 고

분자 A와 B를 블렌딩 하는 경우 Gibbs 자유에너지의 변화 ΔG_m 은 엔탈피의 변화(ΔH_m)과 엔트로피의 변화(ΔS_m)로 부터 다음 식(1)과 같이 나타낼 수 있으며,

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m \quad (1)$$

ΔH_m 는 다음 식(2)와 같이 나타낼 수 있다.

$$\Delta H_m = (V_A + V_B) B \phi_A \phi_B \quad (2)$$

여기서 V는 각 고분자의 부피, ϕ 는 부피 분율, B는 binary interaction energy density(cal/cm³)이다. 이때 B는 각 고분자의 용해도 상수(δ ,cal/cm³)^{1/2})를 이용하여 다음 식(3)과 같이 표현할 수 있다.

$$B = (\delta_A - \delta_B)^2 \quad (3)$$

분자량이 큰 고분자를 블렌딩 하는 경우 ΔS_m 항의 기여가 크지 않으므로, ΔG_m 값의 결정에는 ΔH_m

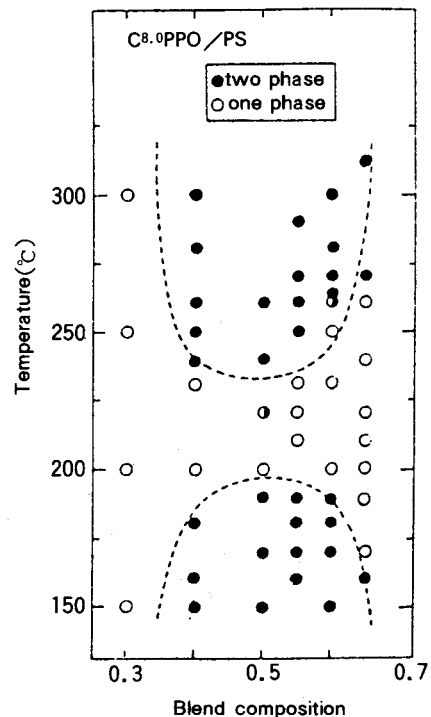


Fig. 3. Phase diagram of C⁸⁰-PPO/PS blend

항의 기여가 크게 작용할 것으로 예측할 수 있으며, 식(1), (2), (3)으로부터 두 구성 고분자의 δ 값이 비슷할수록 ΔG_m 이 작은 값을 가져 두 고분자의 상용성이 클 것으로 예측할 수 있다. 식(3)은 구성 고분자 간에 수소 결합과 같은 강한 분자간 인력이 존재하여 ΔH_m 이 음의 값을 갖는 경우 등에서 정량적으로 적용될 수 없으므로, 이를 보정한 식(4) 등이

소개되고 있으나, 보정 상수 k_{12} 의 정량적인 결정을 시도한 논문은 본 저자의 조사 범위에서는 아직 보고된 바 없다.

$$B = (\delta_1 - \delta_2)^2 + 2 k_{12} \delta_1 \delta_2 \quad (4)$$

그러나 각 고분자의 δ 값은 group contribution method 등을 이용하여 비교적 쉽게 계산할 수 있으므로,²⁵ 계산된 δ 값을 사용하여 일련의 고분자 합금의 상용 경향의 변화를 정성적으로 예측하는데 유용하게 이용할 수 있다. 그 일례를 Fig. 5에 나타내었는데, 나일론과 ethylene-vinyl alcohol copolymer (EVOH)의 상용성은 나일론 중 $\text{CH}_2/\text{-CO-NH-}$ 기의 구성비 EVOH 중 ethylene/vinyl alcohol 구성비에 따라 변화할 것으로 예측되는데, 62 mol%의 vinyl alcohol을 함유한 EVOH (EVOH-62, $\delta = 13.9 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$)와 나일론의 group contribution method로 부터 계산한 δ 값이 비슷할수록(사진 아래에 표시되어 있음), 상분리 정도가 감소함을 볼 수 있다.²⁶

최근, 고분자 합금의 상용 거동의 정량적인 해석은 많은 논문에서 binary interaction model을 이용하여 설명하고 있는데,^{24,27,28} 대표적인 예를 Fig. 6에 나타내었다. 즉, 반복 단위 1과 2를 갖는 고분자 A와 반복 단위 3으로 구성된 고분자 B를 블렌딩하는 경우 식(2)의 B는 반복 단위 1과 2, 2와 3, 1과 3 사이의 binary interaction energy density 값(B_{12} , B_{23} , B_{13})와 고분자 A에서의 반복 단위 1과 2의 부분분율 ϕ_1 과 ϕ_2 를 사용하여 다음 식(5)와 같이 나타

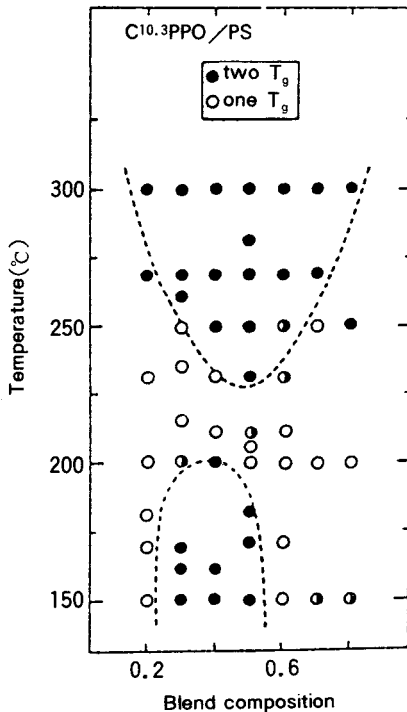


Fig. 4. Phase diagram of C^{10.3}-PPO/PS blend

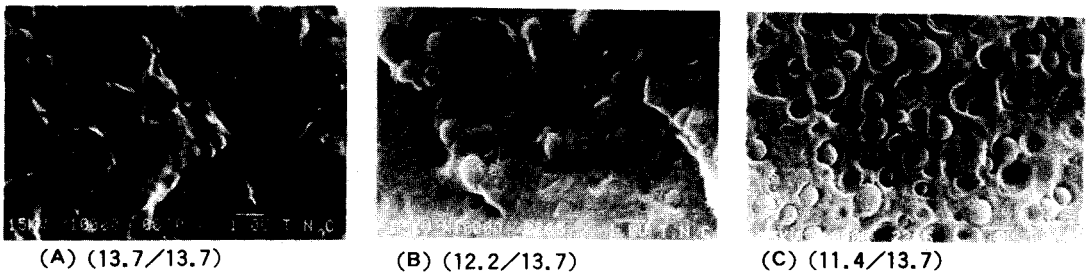


Fig. 5. Scanning electron micrographs of fractured surfaces for Nylon/EVOH-62 blends containing 80wt% (A) Nylon-6, (B) Nylon-6/12, (C) Nylon-12.

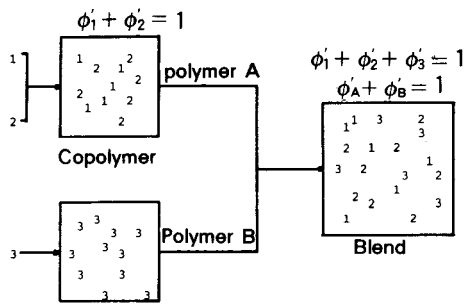


Fig. 6. Schematic to illustrate the physical situation in the binary interaction model involving a copolymer.

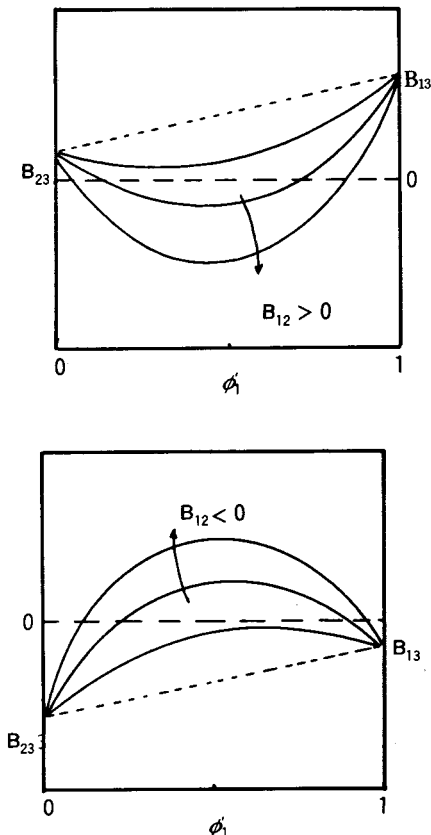


Fig. 7. Illustration of various ways the effective interaction parameter given in equation(5) may vary with copolymer composition. The broken line shows the additive case which results when $B_{12}=0$.

낼 수 있다.

$$B = B_{13} \phi_1' + B_{23} \phi_2' - B_{12} \phi_1' \phi_2' \quad (5)$$

ϕ_1' 의 변화에 따른 B 값의 변화를 Fig. 7에 도시하였는데, 반복 단위 1과 3, 2와 3 사이에 큰 친화성이 없는 경우도 반복 단위 1과 2 사이에 큰 척력이 존재하는 경우 B가 음의 값을 가질 수 있음을 나타내고 있다(이를 intramolecular repulsion effect라고 함). Fig. 8에 tetramethyl bisphenol-A polycarbonate (MPC)와 styrene-methyl methacrylate (MMA) 공중합체(SMMA)의 cloud point를 도시 하였는데,²⁹ MPC와 PS(Fig. 8의 SMMA-100)는 고온에서 상분리 거동을 보이는데 PS에 소량의 MMA를 공중합시켜 SMMA 중에 intramolecular repulsion effect를 유발시키는 경우 상분리 온도가 고온으로 이동하여 one phase 영역이 넓어 짐을 볼 수 있다.

고분자 합금의 상용성의 온도에 따른 변화 거동을 Fig. 9에 도시 하였는데, 두 구성 고분자 간 큰 인력이 존재하지 않는 경우(Fig. 9의 C곡선)는 낮은 온도에서의 상분리 거동(UCST)과 높은 온도에서의 상분리 거동(LCST)을 보이며, 두 구성 고분자간 인력이 큰 경우(Fig. 9의 d 곡선)는 LCST가 존재함을 보여 주고 있다.^{30,31} 여기서 χ 는 앞에서 기술한 B와

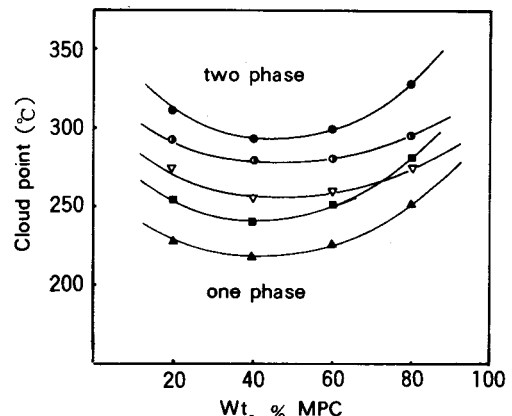


Fig. 8. Cloud point curve for blends of MPC with various SMMA copolymer : (Δ) SMMA-100, (\circ) SMMA-95, (\bullet) SMMA-68, (\blacksquare) SMMA-66, (\blacktriangle) SMMA-65.

다음 식(6)의 관계를 가지며(R 은 기체 상수),

$$\chi = \frac{BV}{RT} \quad (6)$$

LCST 거동은 두 구성 고분자 간 free volume의 차이가 중요 원인을 알 수 있으며, 정량적인 해석은 the corresponding states theory에 근거하여 시도되고 있다.³² 대표적인 예들은 poly(ethylene oxide)/poly(methyl methacrylate)(LCST),³³ poly(ether sulfone)/phenoxy resin (LCST),³⁴ PS/poly(α -methyl styrene)(UCST)³⁵ 계 등을 들 수 있다.

상분리를 보이는 고분자 합금

대부분의 고분자 합금은 상분리 거동을 보이며, 고분자 합금의 물성은 상분리 정도에 따라 예민하게 변화한다. 한 예로서 나일론-6/EPDM 계에서 분산상인 EPDM의 크기에 따른 내충격 강도의 변화를 Fig. 10에 도시하였다.³⁶ 상분리 거동을 보이는 고분자 합금에서 분산상의 지름 d 는 다음 식(7)로 나타낼 수 있다.³⁷

$$d = 4 \frac{\sigma}{\dot{\gamma} \eta_m} \left(\frac{\eta_d}{\eta_m} \right)^{\pm 0.84} \quad (7)$$

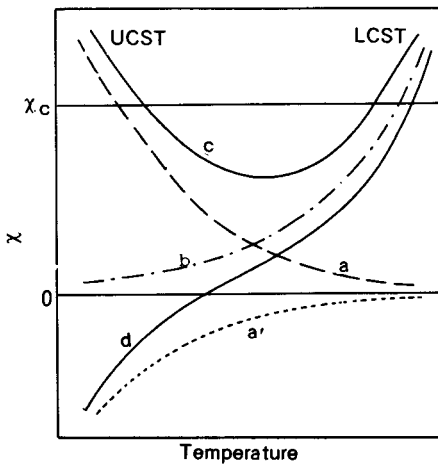


Fig. 9. Temperature dependence of χ : (a, a') enthalpy term, (b) free volume term(difference in liquid structure), (C) a + b, (d) a' + b, (χ_c) combinatory entropy term.

식(7)에서 $\eta_d/\eta_m > 1$ 인 경우 +이고, < 1 인 경우 -이며, σ 는 계면 장력, $\dot{\gamma}$ 는 shear rate, η_m , η_d 는 각각 matrix, 분산상의 점성도이다. 식(7)에서 분산상의 크기를 결정하는 주요 인자는 구성 성분의 점성도와 계면 장력임을 알 수 있다.

점성도의 영향을 보여주는 poly(ethylene terephthalate)(PET)/EPR, 나일론/EPR 계에서의 예를 Fig. 11에 도시하였는데, 식(7)에서 예측된 바와 같이 η_d/η_m 이 1에 가까울수록 분산 입자의 크기가 감

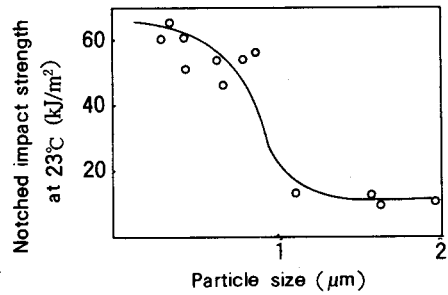


Fig. 10. Izod impact strength vs. rubber particle size in nylon-6/EPDM modified by maleic anhydride system.

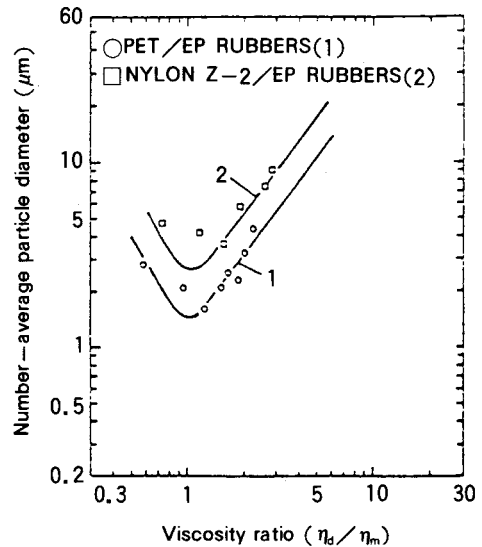


Fig. 11. Equilibrium number average particle diameter vs. the viscosity ratio(η_d/η_m): curve 1=PET/EPR, curve 2=nylon/EPR.

소함을 볼 수 있다.³⁷ 한편, Fig. 12에 나타낸 바와 같이 점성도가 작은 성분일수록 연속상을 형성하는 경향이 크며,^{38,39} 두 성분 모두가 연속상으로 얽혀 있는 구조 (interpenetrating polymer blend, IPB) 는 각 성분의 부피 분율(ϕ)이 다음 식(8)을 만족하는 조성 부근에서 얻어진다.

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} \approx \frac{\phi_1}{\phi_2} \quad (8)$$

상분리를 보이는 고분자 합금에서의 계면 장력은 블록 혹은 그래프트 공중합체를 상용화제로 사용하여 감소시킬 수 있으며, 이에 관해서는 다음 절에서 상세히 논의할 것이며, 본 절에서는 삼원 고분자 합금에서 계면 장력이 morphology에 영향을 미치는 한 예를 소개하고자 한다. 세가지 성분 1, 2, 3을 블렌딩하는 경우 성분1과 2, 2와 3, 1과 3 사이의 계면 장력을 각각 σ_{12} , σ_{23} , σ_{13} 라고 하는 경우 다음 식(9)로 표현되는 λ_{31} 값이 0보다 큰 경우 Fig. 13과 같이 3 성분이

$$\lambda_{31} = \sigma_{12} - \sigma_{23} - \sigma_{13} \quad (9)$$

1 성분을 둘러싼 구조가 2 성분 중에 분산되어 있는 구조를 가지며, 다음 식(10)으로 표현되는 λ_{13} 값이 0보다 큰 경우는 반대로 1 성분이 3 성분을 둘러싼 구조가 2 성분 중에 분산되어 있는 구조를 가진다.

$$\lambda_{13} = \sigma_{23} - \sigma_{12} - \sigma_{13} \quad (10)$$

λ_{13} 와 λ_{31} 모두가 0보다 작은 경우는 2 성분 중에 1

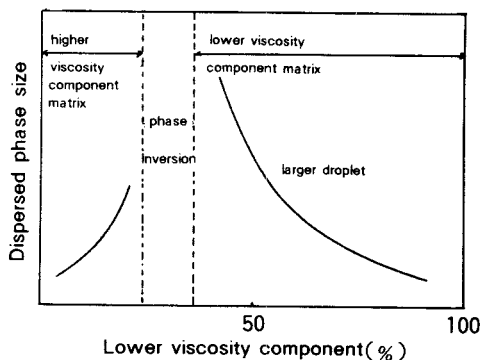


Fig. 12. Dependence of phase size on composition.

성분, 3 성분이 별도로 분산된 구조를 가질 것이 예측되며, 많은 계에서 이를 확인할 수 있었다.⁴⁰

상용화제

앞 식(7)에서 기술한 바와 같이 고분자 합금의 morphology는 계면 장력에 의해 크게 변화하며, 구성 고분자와 동일하거나 비슷한 구조를 갖는 블록 공중합체 혹은 그래프트 공중합체를 사용하는 경우 Fig. 14와 같이 두 구성 고분자의 계면에 존재하면서 계면 장력을 낮추어 주면서 계면간 접촉력을 향상시켜 준다. 따라서 블록 혹은 그래프트 공중합체는 상용화제로 다양하게 이용되고 있다.^{41~43} Fig. 15에 PS/PS-poly(1,2-butadiene) 디블록 공중합체(P(S-b-B)) 블렌드물과 PS 계면의 계면 장력이 PS/P(S-b-B) 블렌드물 중 P(S-b-B)의 함량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보여주고 있다.⁴⁴ 상용화제로 논문들에서 많이 인용되고 있는 블록 공중합체로 스티렌과 부타디엔을 단계적으로 음이온 중합한 뒤 수소를 첨가한 SEBS (상품명 Kraton)를 들 수 있으며, Fig. 16은 PET/고밀도 폴리에틸렌(HDPE) 블렌드의 파괴점에서의 신도가 SEBS가 첨가됨에 따라

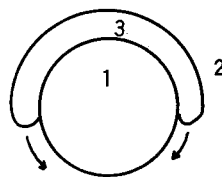


Fig. 13. Morphology of ternary polymer alloy.

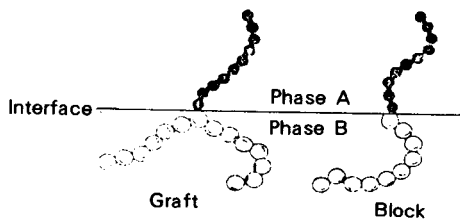


Fig. 14. Block or graft copolymer at interface.

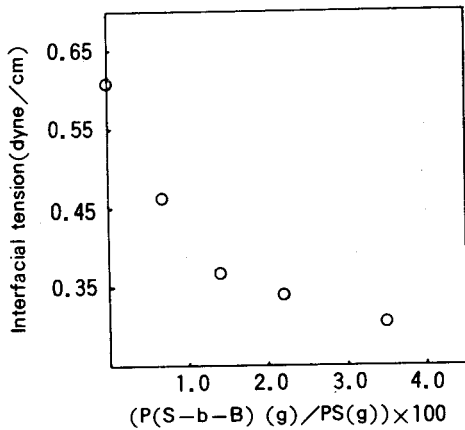
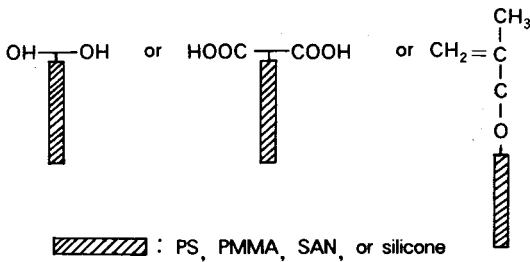


Fig. 15. Interfacial tension for the system PS/PB/P(S-b-B) at 145°C as a function of P(S-b-B) diblock copolymer concentration.

증가하는 경향을 보여 주고 있다.⁴⁵ 이 밖에 Noryl/HDPE 등의 계에서 SEBS를 상용화제로 사용한 논문들이 보고되고 있으며,⁴⁶ 다른 블록 공중합체를 상용화제로 사용한 예로는 Noryl/poly(vinylidene fluoride)/poly(S-b-MMA)계⁴⁷ 등이 보고되고 있다.

다음과 같은 구조의 macromonomer를 합성하고,⁴⁸⁻⁵⁰ 이를 단량체로 이용하여 고분자를 합성하는 경우, 그래프트 공중합체를 합성할 수 있으며 합성된 그래프트 공중합체를 상용화제로 사용한 예들이 보고되고 있다.⁵¹



일본의 東亞合成化學工業(株)에서는 macromonomer를 공업화하여 시판하고 있으며, 이들의 종류는 Table 1에, 상용화제로서의 응용예는 Fig. 17에 나타내었다.⁵²

한편, 그래프트 혹은 블록 공중합체가 합성 혹은

블렌딩 중에 생성되어 이것이 상용화제로 작용하는 경우도 있는데, HIPS, ABS 등이 고전적인 예가 될 수 있다. 나일론과 폴리올레핀 합금에 maleic anhydride를 그래프트 시킨 폴리프로필렌(MAH-g-PP)을 상용화제로 사용하는 경우 블렌딩 중 다음과 같은 반응이 일어나 나일론-g-PP가 생성되는 것으로 설명한다.^{12,53,54}

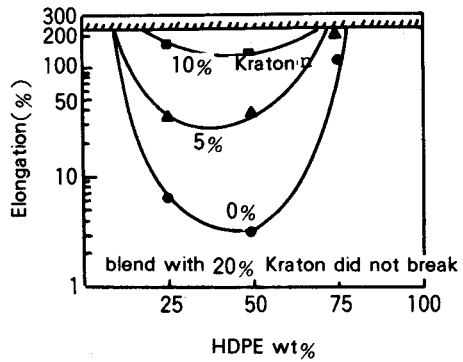
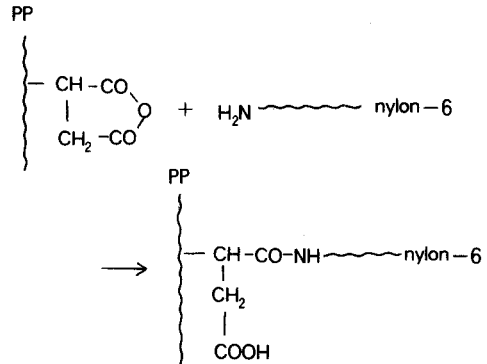


Fig. 16. Elongation at break for PET/HDPE blends with SEBS.

Table 1. Commercially Available Macromonomers

Functional Group	Macromonomer Segment				
	St	St/AN	MMA	BA	silicone
Methacrylate	AS-6	AN-6	AA-6	AB-6	AK-5
dihydroxy	HS-6	HN-6	HA-6	—	—
dicarboxy	CS-6	CN-6	—	—	—

BA : butyl acrylate

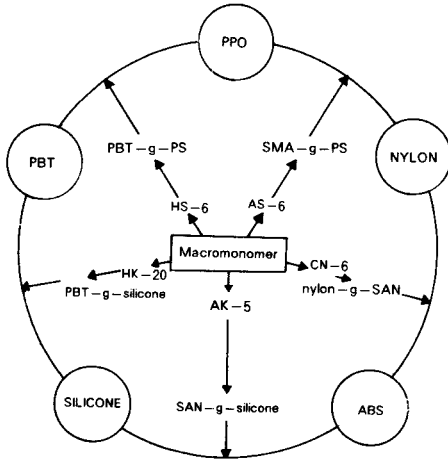
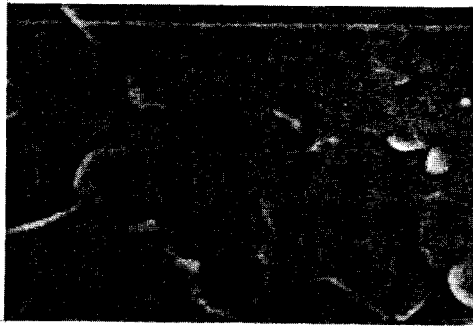


Fig. 17. Graft copolymer from macromonomer, which can be used as compatibilizer.

Fig. 18에 PP/나일론-6계의 SEM 사진을 나타내었는데 PP 75/나일론 25 조성에서 MAH-g-PP가 첨가된 경우 상분리 정도가 감소함을 볼 수 있으며, 재미있는 것은 MAH-g-PP 10/나일론 90 조성에서는 상분리가 뚜렷하지 않으나, MAH-g-PP 90/나일론 10 조성에서는 나일론의 분산 입자가 뚜렷함을 볼 수 있다는 것인데, 이는 MAH-g-PP와 반응할 수 있는 나일론의 양이 충분하여 MAH-g-PP에 나일론이 충분히 그래프트된 경우에 나일론과의 상용성이 좋아짐을 보여 준다. 최근에는 다음과 같은 구조의 고분자가 PC/나일론-6,6 계에서 상용화제로 사용될 수 있음이 보고 되었으며, 이 경우도 maleic anhydride 단위가 나일론-6,6와 반응하는 것으로 설명 한다.²²



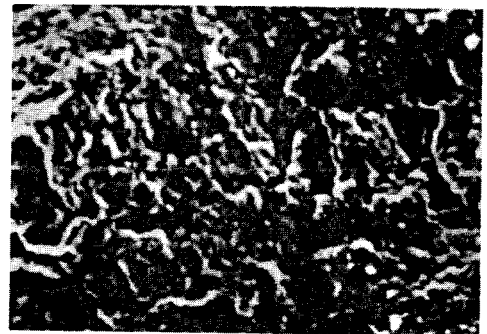
PP 75/nylon 25



PP 75/nylon 25/MAH-g-PP 5

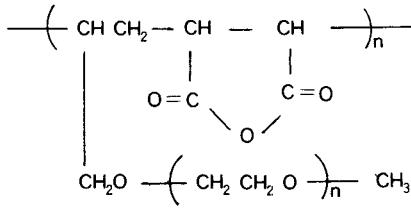


MAH-g-PP 90/nylon 10



MAH-g-PP 10/nylon 90

Fig. 18. SEM micrographs of PP/nylon-6/MAH-g-PP



또, oxazoline을 부착시킨 PS와 carboxylic acid기를 갖는 폴리올레핀은 블렌딩 중 다음과 같은 반응을 하는 것으로 보고 되어 있다.^{55,56}

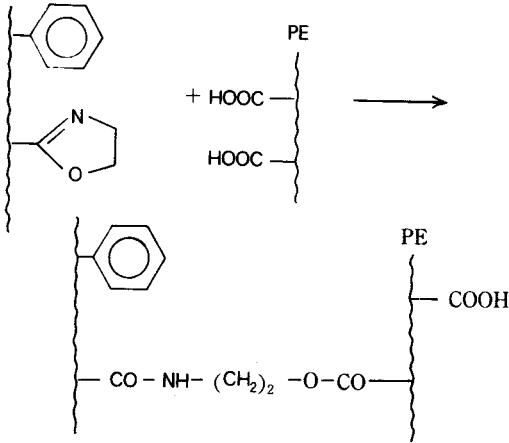


Fig. 19에 폴리에틸렌(PE)/나일론 계에 ionomer를 첨가하는 경우 분산된 나일론 입자의 크기가 감소함을 볼 수 있는데, 이 경우 가해진 ionomer의 COOH기와 나일론의 말단 -NH₂기 사이의 반응 가능성이 보고 되고 있다.^{57~59}

고분자 A와 B가 상분리 거동을 보이는 경우 고분자 A, B 모두와 상용성을 갖는 제 3의 고분자 C를 첨가하는 경우, Fig. 20에 나타낸 바와 같이 상용성이 증대됨을 관찰할 수 있다.^{60~62} 그러나 이 경우는 세가지 구성 고분자 중 어느 한 쌍이라도 다른 두 쌍에 비해 현저하게 다른 상용 정도를 가질 경우는 상분리가 유발되는 한계가 있다. 대표적인 응용예로는 PC/SAN/aliphatic polyester,⁶³ polyarylate/phenoxy resin/PBT계⁶⁴ 등을 들 수 있다.

이상에서 기술한 바와 같이 고분자 합금은 사용 고분자의 다양한 조합 가능성과 수백 Å에서 수 μm에 이르는 다양한 morphology의 조절 등을 이용하여,

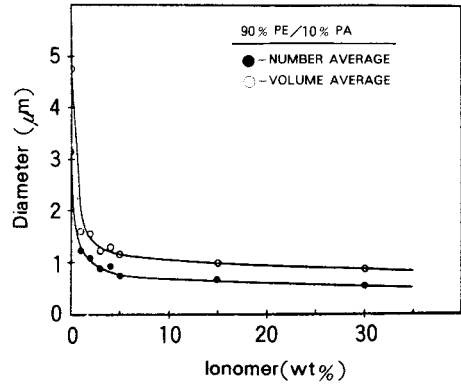


Fig. 19. The dependence of average diameter as a function of the ionomer concentration(90% PE/10% nylon).

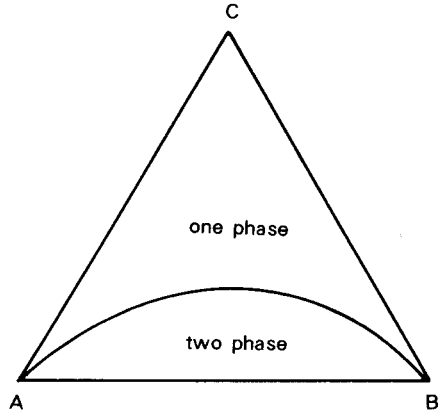


Fig. 20. Ternary phase diagram of polymer blend.

산업의 수요에 대응하는 제품 개발이 꾸준히 계속될 것으로 예측되며, spinodal 분해를 이용한 기억 재료 등 기능 소재에까지 그 응용 범위가 확장될 것으로 예측된다.

참 고 문 헌

1. T. Aya, *Kobunshi*, **37**, 802 (1988).
2. F. Ide, *Kobunshi*, **38**, 886 (1989).
3. T. Shiomi, *Kobunshi*, **38**, 878 (1989).
4. T. Inoue and H. Saito, *Kobunshi*, **38**, 288 (1989).

5. L. M. Robeson, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 587 (1984).
6. L. A. Utracki, *Polym. Eng. Sci.*, **22**, 1166 (1982).
7. A. W. Birley and X. Y. Chen, *Br. Polym. J.*, **17**, 297 (1985).
8. D. Delimoy, C. Bailly, J. Devaux, and R. Legras, *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 104 (1988).
9. J. Devaux, P. Godard, and J. P. Mercier, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **20**, 1875 (1982).
10. R. O. Carter III, K. R. Carduner, C. A. Gierczak, and H. Van Oene, *Eur. Polym. J.*, **24**, 751 (1988).
11. R. Greco, M. Malinconico, E. Martuscelli, G. Ragoستا, and G. Scarinzi, *Polymer*, **29**, 1418 (1988).
12. L. L. Ban, M. J. Doyle, M. M. Disko, and G. R. Smith, *Polym. Commun.*, **29**, 163 (1988).
13. R. J. M. Borggreve, R. J. Gaymans, and H. M. Eichenwald, *Polymer*, **30**, 78 (1989).
14. J. J. Laverty, *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 360 (1988).
15. W. N. Kim and C. M. Burns, *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 1115 (1988).
16. H. Suarez, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 3253 (1984).
17. G. Kiss, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 410 (1989).
18. K. G. Blizard and D. G. Baird, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 653 (1987).
19. T. Kyu and P. Zhuang, *Polym. Commun.*, **29**, 99 (1988).
20. B. Y. Shin and I. J. Chung, *Polym. J.*, **21**, 851 (1989).
21. F. P. La Mantia, A. Valenza, M. Paci, and P. L. Magagnini, *J. Appl. Polym. Sci.*, **38**, 583 (1989).
22. S. Akiyama and M. Sato, *Kobunshi*, **38**, 1028 (1989).
23. G. Cong, Y. Huang, W. J. MacKnight, and F. E. Karasz, *Macromolecules*, **19**, 2765 (1986).
24. D. R. Paul and J. W. Barlow, *Polymer*, **25**, 487 (1984).
25. D. W. Van Krevelen and P. J. Hoftyzer, "Properties of Polymers, Elsevier, Amsterdam, 1976.
26. T. O. Ahn, C. K. Kim, B. K. Kim, H. M. Jeong, and J. D. Huh, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 341 (1990).
27. J. W. Barlow and D. R. Paul, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 1482 (1987).
28. T. Shiomi, F. E. Karasz, and W. J. MacKnight, *Macromolecules*, **19**, 2274 (1986).
29. K. E. Min and D. R. Paul, *Macromolecules*, **20**, 2828 (1987).
30. T. Shiomi, 高分子 加工, **36**, 209 (1987).
31. C. A. Trask and C. M. Roland, *Polym. Commun.*, **29**, 332 (1988).
32. H.-W. Kammer, T. Inoue, and T. Ougizawa, *Polymer*, **30**, 888 (1989).
33. C. Cimmino, E. Martuscelli, and C. Silvestre, *Polymer*, **30**, 393 (1989).
34. V. B. Singh and D. J. Walsh, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **25**, 65 (1986).
35. J. M. G. Cowie and I. J. McEwen, *Polymer*, **26**, 1662 (1985).
36. R. J. M. Borggreve and R. J. Gaymans, *Polymer*, **30**, 63 (1989).
37. S. Wu, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 335 (1987).
38. B. D. Favis and J. P. Chalifoux, *Polymer*, **29**, 1761 (1988).
39. I. S. Miles and A. Zurek, *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 796 (1988).
40. S. Y. Hobbs, M. E. J. Dekkers, and V. H. Watkins, *Polymer*, **29**, 1598 (1988).
41. N. G. Gaylord, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **26**, 1211 (1989).
42. D. Lausberg, K. Mühlbach, and C. Taubitz, *Angew. Makromol. Chem.*, **162**, 53 (1988).
43. M. Xanthos, *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 1392 (1988).
44. S. H. Anastasiadis, I. Gancarz, and J. T. Koberstein, *Macromolecules*, **22**, 1449 (1989).
45. T. D. Traugott, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *J. Appl. Poly. Sci.*, **28**, 2947 (1983).
46. M. C. Schwarz, H. Keskkula, J. W. Barlow, and D.

- R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, **35**, 653 (1988).
47. T. Ouhadi, R. Fayt, R. Jérôme, and Ph. Teyssié, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **24**, 973 (1986).
 48. Y. Chujo, H. Kobayashi, and Y. Yamashita, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **27**, 2007 (1989).
 49. Y. Tsukahara, N. Hayashi, X. -L. Jiang, and Y. Yamashita, *Polym. J.*, **21**, 377 (1989).
 50. Y. Tsukahara, K. Ito, H.-C. Tsai, and Y. Yamashita, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **27**, 1099 (1989).
 51. K. Hashimoto, H. Shinoda, M. Okada, and H. Sumitomo, *Polym. J.*, **22**, 312 (1990).
 52. "Kobunshi", 高分子 工業年鑑, **38**, 580 (1989).
 53. C. C. Chen, E. Fontan, K. Min, and J. L. White, *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 69 (1988).
 54. S. J. Park, B. K. Kim, and H. M. Jeong, *Eur. Polym. J.*, **26**, 131 (1990).
 55. M. W. Fowler and W. E. Baker, *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 1427 (1988).
 56. W. E. Baker and M. Saleem, *Polymer*, **28**, 2057 (1987).
 57. G. Fairley and R. E. Purd'homme, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 1495 (1987).
 58. J. M. Willis and B. D. Favis, *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 1416 (1988).
 59. D. Braun and W. Illing, *Angew. Makromol. Chem.*, **154**, 179 (1987).
 60. A. C. Su and J. R. Fried, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 1657 (1987).
 61. S. Sariban and K. Binder, *Coll. Polym. Sci.*, **266**, 389 (1988).
 62. P. Dafniotis, E. Karayianni, C. Panayiotou, *Makromol. Chem.*, **190**, 1103 (1989).
 63. V. S. Shah, J. D. Keitz, D. R. Paul, and J. W. Barlow, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 3863 (1986).
 64. T. O. Ahn, S. M. Lee, H. M. Jeong, and K. W. Cho, in preparation.