

총 설

### 폴리올레핀 블록공중합체 열가소성 탄성체

구 종 민†

한국과학기술연구원 하이브리드연구재료센터  
136-791 서울시 성북구 하월곡동 39-1  
(2007년 9월 30일 접수, 2007년 11월 5일 채택)

## Polyolefin Block Copolymer Thermoplastic Elastomer

Chong Min Koo†

Hybrid Materials Research Center, Korea Institute of Science and Technology, 39-1 Hawologok-dong, Sungbuk-gu, Seoul 136-791, Korea  
(Received 30 September 2007; accepted 5 November 2007)

### 요 약

최근 메탈로센 촉매를 통한 올레핀 합성 기술의 발달로 폴리올레핀 블록공중합체를 제조할 수 있는 기술이 개발되었으며 향후 고분자 산업에 크게 기여할 것으로 기대되고 있다. 하지만 현재까지 폴리올레핀 블록공중합체의 특성에 대한 체계적인 연구가 보고되고 있지 못한 실정이다. 본 리뷰 논문에서는 결정질의 poly(ethylene) (E) 블록과 고무질 (rubbery)의 블록을 가지는 선형 폴리올레핀 블록공중합체를 통하여 폴리올레핀 블록공중합체의 열가소성 탄성체로서의 열역학적, 기계적 특성 및 분자 구조의 효과 특성 등에 관하여 살펴보고자 한다.

**Abstract** – Polyolefin block copolymer has been taking a great deal of attention due to their great potential in polymer industry since a new metallocene catalytic method for producing polyolefin block copolymer was developed by Dow Chemicals. However, so far, there was no systematic study of olefin block copolymer. In this review, Linear polyolefin block copolymers, containing semicrystalline poly (ethylene) (E) blocks and a rubbery block as a thermoplastic elastomer, were investigated in the viewpoint of microphase separation mode, microstructure, deformation behavior, and molecular architecture.

**Key words:** Polyolefin Block Copolymer, Thermoplastic Elastomer, Microphase Separation, Ideal Network, Deformation Behavior

### 1. 서 론

폴리올레핀 블록공중합체란 에틸렌, 프로필렌, 부텐, 이소프렌, 헥센, 옥텐 등과 같은 이중의 폴리올레핀 고분자들이 서로 공유결합에 의해서 결합되어있는 블록고분자를 의미한다. 최근 메탈로센 촉매를 이용한 올레핀 합성기술의 발전으로 결정성을 가지는 폴리에틸렌 블록과 고무상을 형성하는 폴리올레핀블록으로 이루어진 블록공중합체를 모노머로부터 직접 합성할 수 있는 기술이 Dow에 의해 보고되었으며 기존의 SBS와 같은 열가소성탄성체(TPE, thermoplastic elastomer)에 비하여 우수한 유연성, 내열성, 탄성, 회복특성, 내마모성, 경제성 등 다양한 장점 때문에 매우 주목 받고 있다[1-4].

열가소성 탄성체(TPE)는 섬유, 접착제, 신발, 도로포장, 지붕방수, compatiblizer 등 다양한 상업적인 응용성을 가지는 매우 중요한 합

성고분자중의 하나이다. 합성고무로 대표되는 열경화성 탄성체 (thermoset elastomer)가 화학적 공유결합 즉 비가역적인 가교결합을 가지는 반면에 TPE는 결정(crystal)이나 glassy hard block이 가역적인 물리적 가교점 역할을 하여 탄성체 특성을 보이기 때문에 열이나 용매를 통하여 쉽게 가공 및 재가공할 수 있는 장점을 가진다. 상업화된 TPE는 크게 두 종류로 분류할 수 있다. 하나는 poly(styrene-*b*-butadiene-*b*-styrene)(SBS)로 대표되는 glassy hard block을 가지는 ABA 형태의 트리블록공중합체 형태이고 또 다른 형태로는 폴리우레탄으로 대표되는 short crystalline hard block을 가지는 segmented(AB)<sub>n</sub> multiblock copolymers 형태이다[5-7].

지금까지 TPE의 구조와 기계적 물성에 관한 많은 연구는 분자 및 마이크로 상분리 구조가 잘 정의된 glass hard block을 가지는 ABA 형태가 대부분 이었다[8-10]. 그에 반해 crystalline hard block을 ABA 형태나 segmented(AB)<sub>n</sub> multiblock copolymers 형태는 많은 관심을 받지 못하였다[11-21].

본 리뷰에서는 최근 주목 받고 있는 crystalline hard block과 rubbery soft block을 가지는 폴리올레핀 블록공중합체 열가소성탄

† To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: koo@kist.re.kr  
\*이 논문은 KAIST 정인재 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

성체의 열역학적 특성 및 기계적 변형거동과 구조적 관계 및 compatibilizer로서의 응용 연구등을 정리해 보았다.

## 2. 마이크로 상분리(microphase separation)

결정화가능한 블록을 포함하는 선형 폴리올레핀 블록공중합체는 기존의 비정질(amorphous) 형태의 블록들로 이루어진 블록공중합체와 다른 상분리 거동을 보인다. 기존의 비정질(amorphous) 형태의 블록들로 이루어진 AB 다이블록이나 ABA 형태의 트리블록 형태에 관하여 많은 연구들을 통하여 열역학적으로 잘 이해 되었다 [22-28]. 각 고분자 블록 사이의 상호 친화도 정도( $\chi$ , the Flory-Huggins interaction parameter) 및 분자량( $N$ , degree of polymerization)에 따라 상분리가 야기되지만 각 블록이 공유결합으로 연결되어있어 마이크로 상분리가 일어나고 블록간의 몰비에 따라 구, 실리더, 라멜라 등 다양한 나노구조들이 형성된다. 특히 대칭형(symmetric)의 다이블록공중합체의 블록간 친화도가 작은 strong segregation 조건 ( $\chi N_{ODT} \geq 10.5$ )의 경우 마이크로 상분리(incompatibility-induced microphase separation)가 일어나고 블록간 친화도가 큰 ( $\chi N_{ODT} < 10.5$ )인 경우 상분리가 일어나지 않게 된다. 이때 상분리에 의해 형성된 라멜라 도메인 크기 ( $d$ )는  $d \sim \chi^{1/6} N^{2/3}$ 에 비례한다.

반면에 결정화 가능한 블록을 포함하는 폴리올레핀 블록공중합체는 비정질형태의 블록공중합체와 다른 상분리 거동을 보인다. 조건에 따라 블록 간의 열역학적인 친화도의 부족으로 용융상태에서 상분리가 일어난 후 결정화가 일어나는 incompatibility-induced microphase separation과 용융상태에서는 각 블록간의 친화도가 커 상분리 없이 단일상으로 존재하다가 결정화 가능한 블록의 결정화가 진행됨에 따라 상분리가 일어나는 crystallization-induced microphase separation이 일어난다. 최종적으로 얻어지는 마이크로 상분리 도메인 크기는 상분리 종류에 따라 다른 scaling law가 적용된다[18, 19, 29-33].

Fig. 1(a)는 EPE 트리블록고분자의  $d$  vs  $N_0$ 를 Fig. 1(b)는  $d/N_0$  vs  $N_a$ 를 도시하였다. E는 polyethylene 블록을 P는 poly(ethylene-alt-propylene) 블록을 의미한다. 이때 형성되는 폴로올레핀 블록공중합체는 상분리 종류에 따라 다른 scaling law를 따르는 것을 볼 수 있다. 모든 블록공중합체는 EPE 형태의 대칭형 트리블록공중합체였다. 이때,  $N_0$ 는 반복단위 EP의 분자량,  $N_t$ 는 트리블록공중합체의 총 분자량,  $N_a$ 는 비정질블록의 분자량을 의미한다. 분자량( $N_0$ )이 작아 용융상태에서는 상분리가 없다가 결정화가 진행됨에 따라 친화도가 감소하여 상분리가 야기되는 crystallization-induced microphase separation이 일어나는 경우  $d \sim N^{0.22}$  또는  $d \sim N_t N_a^{-0.68}$  관계를 보이고 분자량이 커서 용융상태에서 상분리가 야기되는 incompatibility-induced microphase separation이 일어나는 경우  $d \sim N^{0.63}$  또는  $d \sim N_t N_a^{-0.37}$  관계를 보인다[18]. Incompatibility-induced microphase separation에 의한 마이크로 상분리거동은 기존의 비정질 블록고분자에 의해 유도한  $d \sim N^{2/3}$  관계와 일치하고 결정성 블록을 포함하는 경우 이론적으로 DiMarzio, Guttman, and Hoffman (DGH)에 의해 각 블록의 밀도와 statistical segment length가 같다는 가정을 통하여 유도한 정질-비정질블록의 영향을 구분하는 decoupled scaling law  $d \sim N_t N_a^{-1/3}$  결과[29]와, Whitmore and Noolandi(WN)가 mean-field theory를 사용하여 유도한  $d \sim N_t N_a^{-5/12}$  결과와도 거의 일치한다[30]. 반면에 crystallization-induced microphase separation에 의한 마이크로 상분

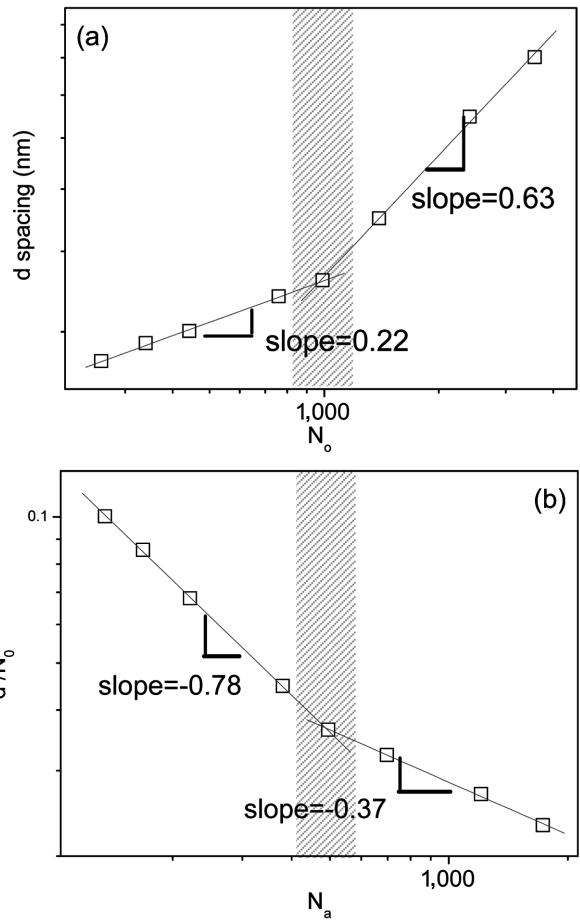


Fig. 1. (a) Domain spacing ( $d$ ) vs molecular weight ( $N_0$ ) plot for comparison with the scaling law for amorphous-amorphous block copolymer and (b)  $d/N_0$  vs  $N_a$  plot for comparison with WN and DGH scaling laws for crystalline-amorphous block copolymer.

리의 경우  $d \sim N^{0.22}$  또는  $d \sim N_t N_a^{-0.68}$  관계는 이론적 예측들과 매우 큰 차이를 보인다. 특히  $d \sim N_0^{0.22}$  관계에서 0.22 값은 Gaussian polymer coil이  $d \sim N_0^{1/2}$  관계를 보임을 상기해 보면 매우 작은 값을 알 수 있다. 이러한 현상은 crystallization-induced microphase separation에 의해 형성된 나노구조가 이론식을 유도시 가정된 열역학적으로 안정한 구조가 아니라 E crystal의 결정화 과정중에 키네틱(kinetic)적으로 형성된 구조이기 때문으로 사료된다.

## 3. 변형거동(deformation behavior)

Fig. 2는 연신변형(tensile deformation) 거동을 확인하기 위한 시편의 세가지 상태를 나타낸다. Shear alignment를 거치지 않은 멀티도메인 구조의 ISO(isotropic) 형태와 shear alignment를 거쳐 얻은 수직방향으로 배향된 단일도메인(single domain)을 가지는 시료를 도메인 라멜라 방향과 수평방향으로 연신한  $\perp_x$  형태와 도메인 라멜라 방향과 수직 방향으로 연신한  $\perp_z$  형태로 시험하였다.

Fig. 3은 다양한 형태의 배향성을 가지는 EPE 트리블록고분자들의 stress-strain 곡선을 보인다. 연신파괴강도( $\sigma_B$ , tensile strength)와 연신파괴변위( $\epsilon_B$ , elongation at break)는 배향특성에 따라 매우 다른 값을 보였으며  $\perp_x$ 의 경우 가장 큰  $\sigma_B$ 와  $\epsilon_B$  값을 가지며 반면에

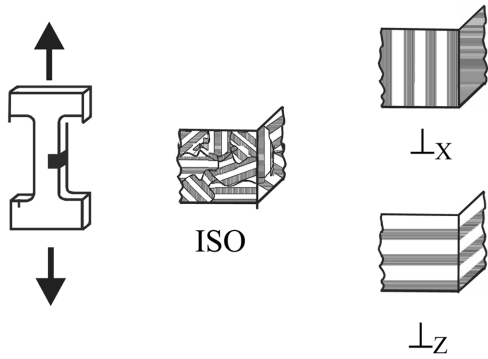


Fig. 2. Tensile testing geometry and microdomain orientations for mechanical tests of specimens.

$\perp_z$ 의 경우 가장 작은  $\sigma_B$ 와  $\epsilon_B$  값을 가진다. 이는 E 도메인의 강도가 P 도메인의 강도에 비해 강하기 때문에 나타나는 현상이다. 또한 EPE 블록고분자들은 연신변형 중에 yield 현상과 necking 현상이 관찰되지 않는다. 이러한 결과는 매우 큰 yield와 necking 현상을 보이는 glassy hard block을 가지는 블록공중합체와 매우 다른 거동이다[9, 10, 15, 16]. 이는 hard block 역할을 하는 E(polyethylene)가 glassy block에 비해 충분한 유연성(flexibility)을 제공하기 때문이다.

Fig. 4와 5는 연신변형 중 폴리올레핀 블록고분자의 구조가 어떻게 변화하는지를 측정하기 위하여 연신변형 시험을 수행하면서 in-situ로 2D-SAXS와 2D-WAXS 측정하여 얻은 결과들이다. 2D-SAXS와 2D-WAXS 실험에서 x-ray 빔은 Fig. 2의 시료에 수직방향으로 입사되었고 detector는 시료 뒤에 설치되어 측정하였고 시료의 연신 방향은 Fig. 2의 상하 방향이었다. 또한 각각 시료의 연신 후 회복 상태를 확인하기 위하여 최대의 변형을 가한 후 힘을 완전히 제거

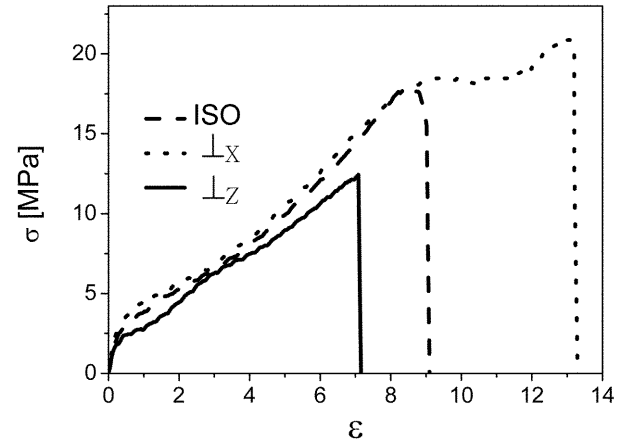


Fig. 3. Stress-strain curves for EPE samples with three states of alignment.

하여 시료를 회복시킨 후 2D-SAXS와 2D-WAXS 측정을 하였다. Fig. 4의 2D-SAXS 패턴은 E와 P 도메인에 의해 형성된 라멜라 구조가 연신 변형 중 어떻게 배향하는지를 확인 할 수 있다. ISO 시료의 경우 변형 전에는 비 배향성의 멀티도메인을 나타내는 구형의 회절패턴을 보이다가 연신변위가 증가함에 따라 타원형으로 변형하다가 횡방향으로 배향된 회절패턴을 보인다. 즉 횡방향의 회절피크는 변위가 증가함에 따라  $q^*$ (최대 회절 강도를 가지는 위치에서의  $q$ )는 증가한다. 변형 후 충분히 회복시킨 후에도 배향된 구조를 유지한다.  $\perp_x$  방향의 변형에서는 초기에 변형방향에 수직방향에 존재하는 라멜라의 회절 방향은 변형 중에 변화하지 않지만 변위가 증가함에 따라 회절 피크위치  $q^*$ 는 증가한다. 회복시킨 후에도 배향된 구조를 유지한다. 반면에  $\perp_z$  방향의 변형에서는  $\epsilon \leq 0.5$ 의 작은 변

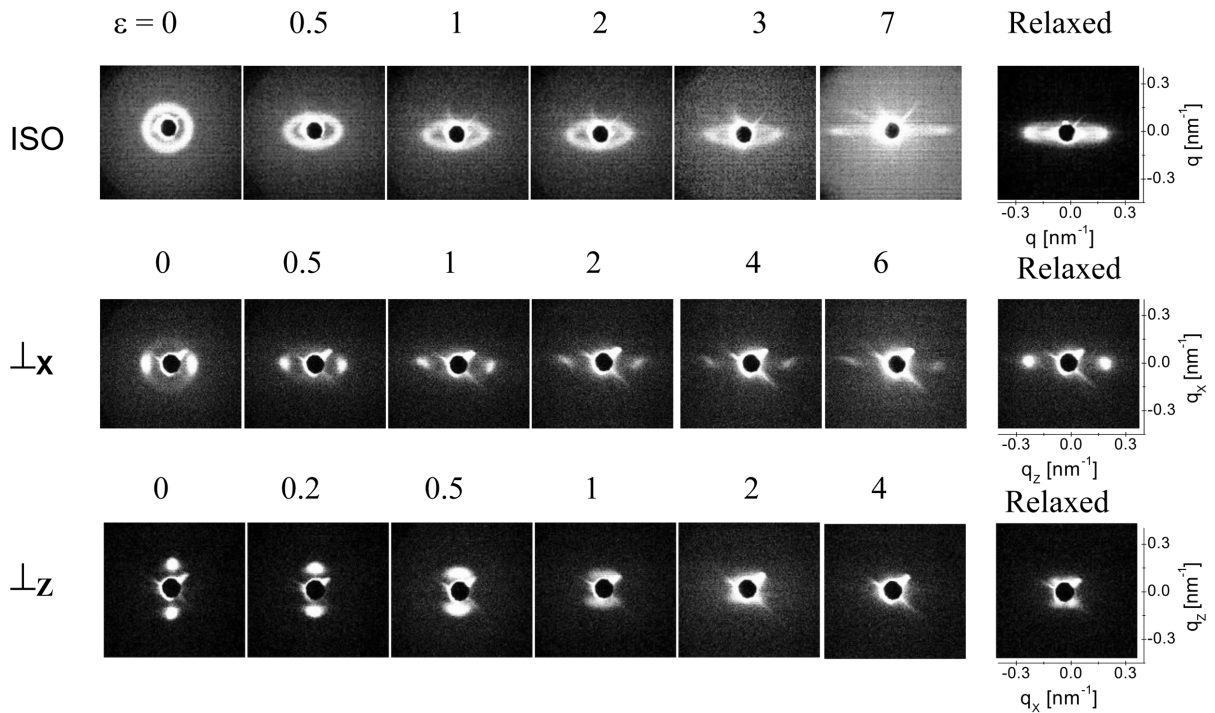


Fig. 4. SAXS patterns from EPE with three microstructure configurations: (a) ISO, (b)  $\perp_x$  and (c)  $\perp_z$ . In each case the incident beam was directed perpendicular to the drawing direction at various elongations at room temperature.

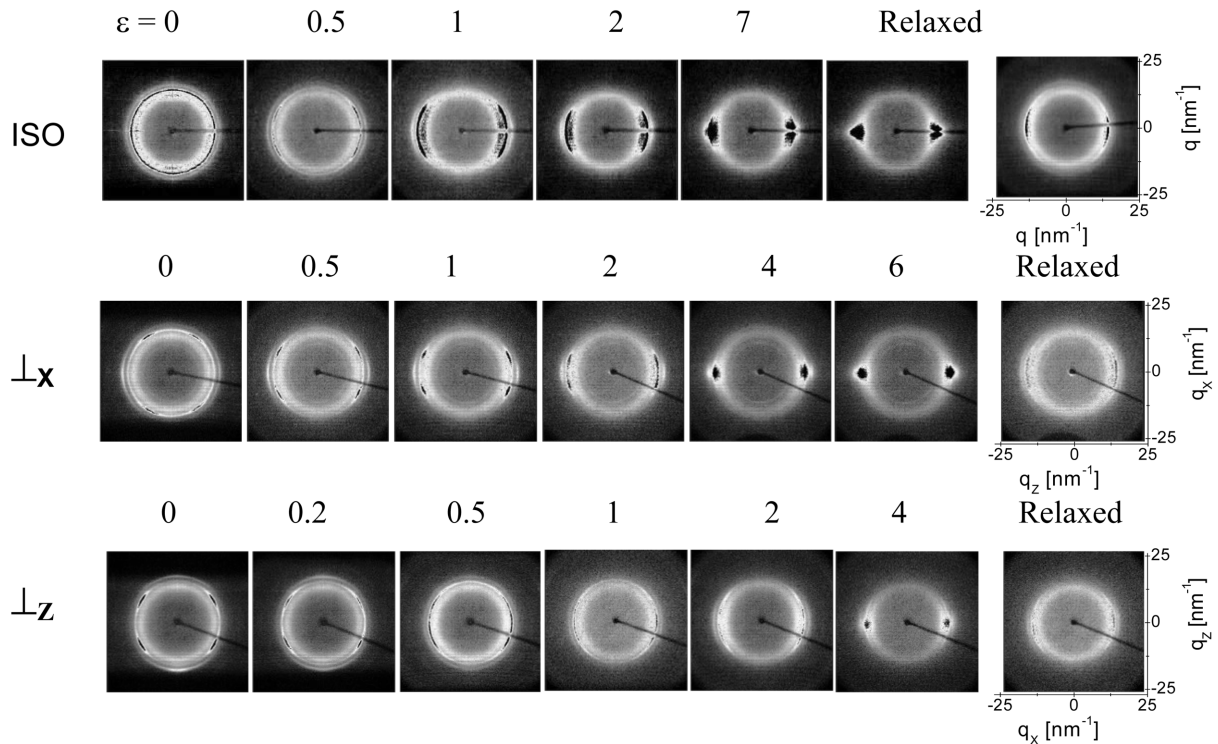


Fig. 5. WAXS patterns for the same EPE with three microstructure configurations: (a) ISO, (b)  $\perp_x$  and (c)  $\perp_z$ .

위까지는 변형방향에 수평방향에 존재하는 라멜라의 회절 방향은 변형중에 변화하지 않으면서 변위가 증가함에 따라 회절 피크위치  $q^*$ 는 감소한다. 하지만  $\epsilon \geq 1$ 의 큰 변위에서는 회절방향이 변화하여 사방의 대각선 방향의 회절 패턴을 보인다. 회복시킨 후에도 대각선 방향으로 배향된 회절 패턴을 유지한다.

Fig. 5의 2D-WAXS 패턴은 E 도메인 내에 존재하는 E-crystal의 orthorhombic unit cell이 회절패턴과 비정질 P 또는 E 부분의 회절 패턴의 연신 변형 중 어떻게 배향되는지를 확인 할 수 있다. 초기 상태에 따라 E-crystal의 배향방향은 차이를 보이지만 세 경우 모두 연신변위가 증가함에 따라 연신방향에 수직인 방향으로 회절패턴이 모이는 것을 확인할 수 있다. 시료들을 회복시켜도 E-crystal 배향은 유지됨을 확인할 수 있다. 반면에 비정질의 회절패턴인 매우 약하고 넓은 원형띠 모양의 패턴은 연신변형 시 배향에 영향을 거의 받지 않음을 알 수 있다[12, 13, 19].

Fig. 6은 Fig. 4에서 측정된 ISO,  $\perp_x$ ,  $\perp_z$  세 시료들의 회절패턴으로부터  $q^*$ 를 측정하여 그로부터 계산된 라멜라간 거리(d-spacing)를 도시하였다. 그림에서 실선은 이상적인 탄성체(ideal network)의 affine deformation 거동을 도시한 곡선이다. 이상적인 탄성체의 경우 일축연신의 경우 연신방향의 길이는 변위가 증가함에 따라  $(\epsilon+1)$  비율로 증가하고 변형방향에 수직방향의 길이는 변위가 증가함에 따라  $(\epsilon+1)^{-0.5}$ 비율로 감소한다[19]. EPE 트리블록공중합체는 폭넓은 연신 범위에서 완전 탄성체의 변형거동을 보임을 확인할 수 있다. 이는 glassy hard block을 가지는 SBS 등이 연신 초기 glassy hard block에 의해 형성된 도메인이 깨지면서부터 완전 탄성체의 변형거동을 따르지 않는 것과 구별된다[9, 10, 15, 16].

Fig. 7(a)는 EPE 트리블록고분자들의 stress-strain 곡선을 보인다. 분자량이 증가함에 따라 연신과파괴강도( $\sigma_B$ , tensile strength)가 증가함을 알 수 있다. 임계 분자량까지는 strain hardening 거동이 거의

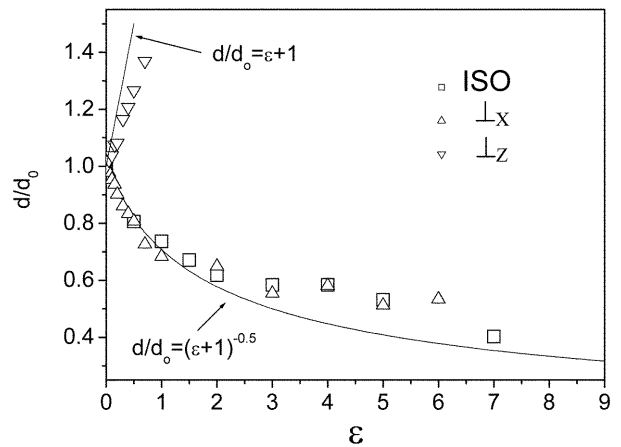


Fig. 6. Normalized domain spacing ( $d/d_0$ ) for EPE in the ISO ( $\square$ ),  $\perp_x$  ( $\triangle$ ) and  $\perp_z$  ( $\nabla$ ) configurations at various strains. Solid lines indicate affine lateral contraction ( $d/d_0=(\epsilon+1)^{-0.5}$ ) and vertical extension ( $d/d_0=(\epsilon+1)$ ) of an ideal incompressible network.

나타나지 않지만 임계 분자량 이상에서는 강한 strain hardening 거동이 관찰된다. Fig. 7(b)는 블록수가 다른 여러 대칭형( $EP$ ) $_n$  블록고분자들의 stress-strain 곡선을 보인다. ( $EP$ ) $_n$  표기방법은  $n=2$ 의 경우 ( $EP$ ) $_2=EPPE$ 는 트리블록을,  $n=4$ 의 경우, ( $EP$ ) $_4=EPPEEPPE$ 은 펜타블록을,  $n=6$ 의 경우, ( $EP$ ) $_6$ 는 헵타블록을 나타낸다. 모든 시료는 배향성이 없는 멀티도메인구조를 가지고 있다. 블록 수의 효과를 확인하기 위하여 반복 단위( $EP$ ) $_0$ 의 분자량은 23 kg/mol로 고정하였다. ( $EP$ ) $_n$ 에서  $n \leq 8$ 까지는 strain softening 거동이 나타나지만  $n \geq 10$  이상에서는 강한 strain hardening 거동이 관찰된다. Fig. 7(c)는 모든 ( $EP$ ) $_n$  블록고분자의  $\sigma_B$ 를 도시하였다. Fig. 7(c)에서 알 수 있듯이 ( $EP$ ) $_n$  블록고분자의  $\sigma_B$ 는 크게 두 종류로 구분된다.  $\sigma_B < 10$  MPa의

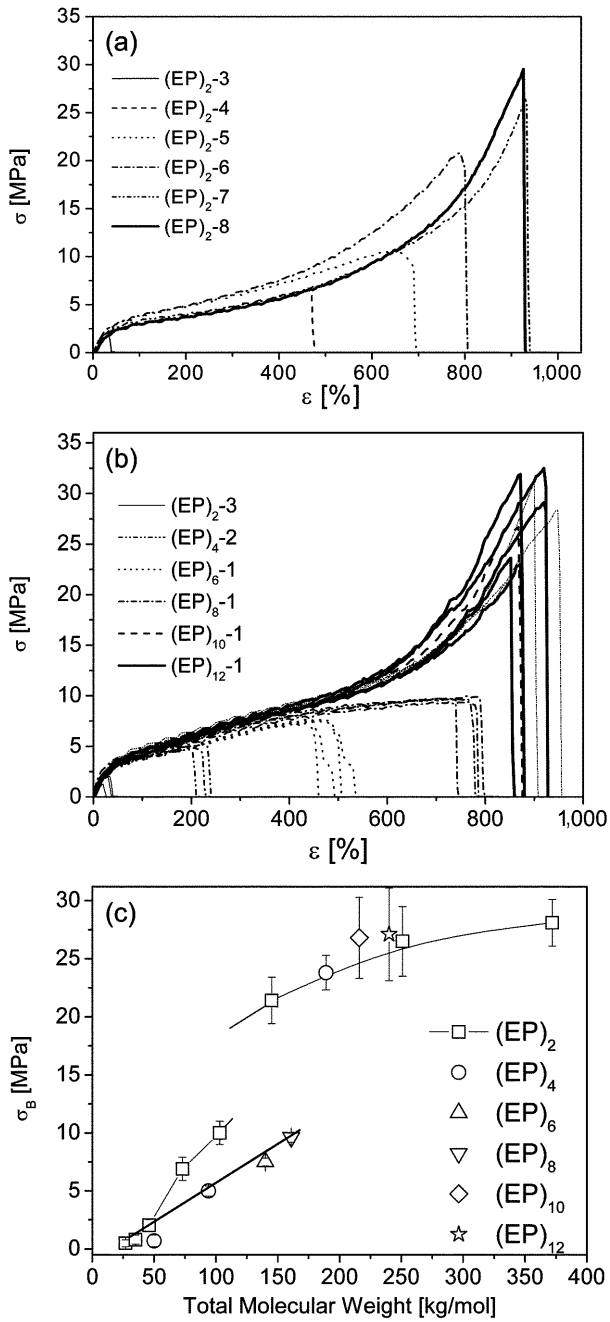


Fig. 7. Stress-strain curves from of (a) a series of EPE triblock copolymers with different molecular weights, (b) a series of (EP)<sub>n</sub> block copolymers with constant core repeat molecular weight,  $M_n[(EP)_n] \approx 23$  kg/mol. For  $n \leq 8$  the materials strain soften, while for  $n \geq 10$  they strain harden, and (c) tensile strength  $\sigma_B$  of (EP)<sub>n</sub> block copolymers. The strength results can be classified in two categories, strong  $\sigma_B > 20$  MPa, and weak,  $\sigma_B < 10$  MPa. All the specimens in the weak limit are melt disordered and segregate due to crystallization. The strong materials are either melt ordered, or characterized by  $n \geq 10$ .

매우 약한 물성을 가지는 경우와  $\sigma_B > 20$  MPa의 강한 물성을 가지는 경우이다. 특히 높은 분자량이나 높은 블록 수를 가지는 멀티블록의 경우  $\sigma_B = 27$  MPa까지 증가하며 이때  $\epsilon_B$ 는 약 900% 이상이었다. 이를 통해  $\sigma_{TB}$ (true stress at break)를 계산하면 약 270 MPa 정도의 매우 강한 물성을 보임을 알 수 있다. 분자량이 커짐에 따라 약한

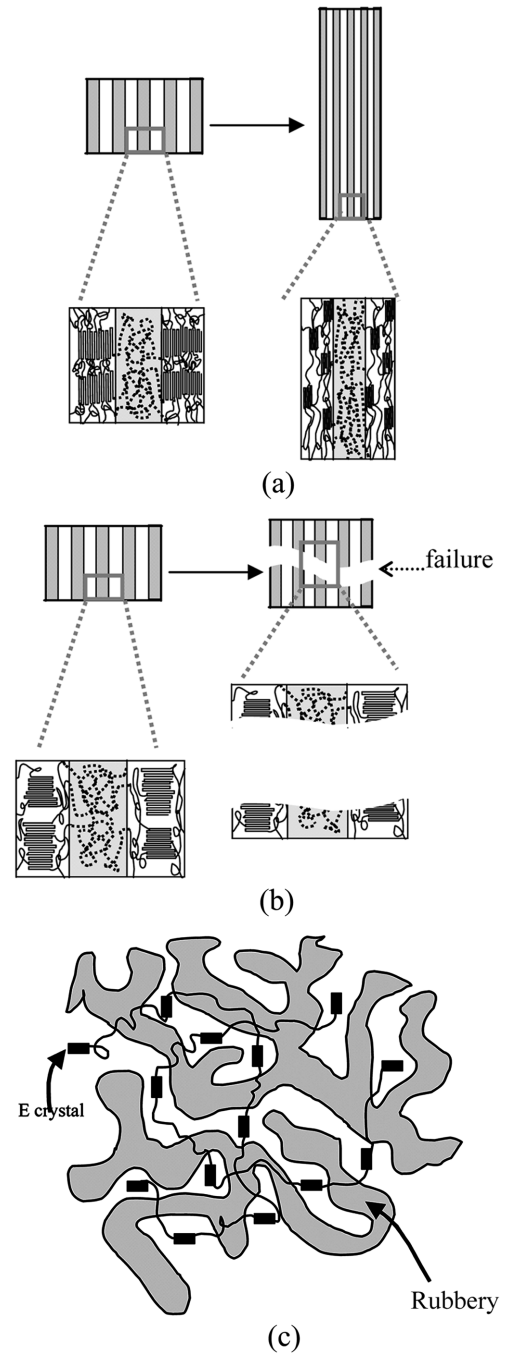


Fig. 8. Proposed morphologies and mechanical behavior for (EP)<sub>n</sub> multiblock copolymers: (a) melt ordered, (b) crystallization-induced segregation (i.e., melt disordered) with  $n < 10$ , and (c) homogeneously nucleated and melt disordered multiblocks ( $n \geq 10$ ).

물성에서 강한 물성으로의 전이영역이 관찰되고 또한 블록수가 증가함에 따라 물성의 전이현상이 관찰 된다. 이러한 물성의 전이 현상은 (EP)<sub>n</sub> 블록고분자의 나노구조에서 그 원인을 찾을 수 있다.

Fig. 8(a)와 8(b)는 분자량이 증가함에 따라  $\sigma_B$ 가 크게 증가하는 이유를 설명한다. Fig. 8(a)와 8(b)는 각각 *incompatibility-induced* microphase separation과 *crystallization-induced* microphase separation에 의해서 얻어진 도메인 라멜라 배향구조와 E 결정(crystal)의 나노구조를 보인다[18, 19, 34, 35]. 즉 Fig. 8(a) 경우 E-crystal의 라멜

라는 E와 P 도메인 라멜라와 서로 수직방향으로 정렬되어있다. 반면에 Fig. 8(b) 경우 E-crystal의 라멜라는 E와 P 도메인 라멜라와 서로 수평방향으로 정렬되어있다. 이 경우 물리적 가교 역할을 하는 E 도메인 내에서 E-crystal의 강도는 E-crystal 라멜라 방향보다는 E-crystal 라멜라에 수직인 방향(즉 chain axis 방향)이 훨씬 강도가 강하기 때문에 *crystallization-induced* microphase separation에 의해 형성된 구조는 strain softening을 보이며 낮은  $\sigma_B$ 를 보이는 반면 *incompatibility-induced* microphase separation에 의해 형성된 구조는 strain hardening을 보이며 매우 높은  $\sigma_B$ 를 보이는 것으로 이해할 수 있다[19]. Fig. 8(c)는 블록수가 증가함에 따라  $\sigma_B$ 가 크게 증가하는 이유를 설명한다. 본 논문에서 다루는  $(EP)_n(n>6)$  멀티블록들은  $(EP)_0$ 가 작아 *crystallization-induced* microphase separation에 의해 마이크로 상분리가 유도된다. 또한 블록수가 증가함에 따라 chain bridging 효과가 증가하며 이로 인해 chain mobility가 급격하게 감소하게 되고 마이크로 상분리의 주 원인인 crystallization 또한 장애를 받아 매우 큰 super cooling 효과가 나타난다. 이로 인해 상분리가 마치 spinodal decomposition에 의한 homogeneous nucleation을 경험하듯이 상분리가 유도되어 chain bridging 효과가 극대화된 연속상 구조와 유사한 구조가 유도되어 가해지는 하중이 잘 분산되어 더 강한 힘을 견딜 수 있게 된다[15, 16, 19]. 즉 분자량의 증가와 블록수의 증가로 폴리올레핀 블록공중합체의 연신 물성은 향상된다.

#### 4. Cold drawing

Hard 블록으로서 결정화 가능한 E 블록을 가지는 폴리올레핀 블록공중합체 열가소성 탄성체가 glassy hard 블록을 가지는 기존의 ABA 형태의 TPE와 대조되는 또 다른 큰 차이점은 cold drawing의 후처리 과정을 통하여 물성을 향상시킬 수 있다는 것이다. 이미 Fig. 5에서 확인하였듯이 연신과정을 통하여 도메인 라멜라뿐 아니라 E-crystal을 배향시킬 수 있음을 확인하였다. 이러한 E-crystal 배향은 기계적 물성에도 영향을 미친다[17, 21].

Fig. 9는 직경 1mm의 파이버 형태를 가지는 EPE 트리블록고분자를 일축 연신 전처리(prestrain) 전후에 SAXS와 WAXS 결과를 보인다. 연신 전처리를 한 시료는 약 250%의 prestrain를 가진다. 연신처리의 시료는 배향성이 없는 라멜라 도메인구조와 E-crystal 구조를 보이지만 약 250% prestrain을 가지는 시료는 도메인 라멜라도 연신 방향으로 배향되어있고 E-crystal도 연신 방향으로 배향되어있음을 확인할 수 있다. 이때 WAXS에서 비정질 부분의 약한 회절 패턴이 연신전처리에 거의 영향이 없이 원형 모양으로 나타나는 것으로부터 비정질부분은 연신전처리에 배향성을 거의 보이지 않음을 알 수 있다.

Fig. 10은 EPE 트리블록고분자를 직경 1 mm 형태의 파이버를 일축 연신 전처리(prestrain) 전후에 stress-strain 곡선의 변화를 보여준다. 약 250%의 prestrain를 가지는 시료는 연신전처리가 없는 시료에 비하여 매우 큰 연신강도의 증가를 보인다. 이는 연신전처리를 통하여 E-crystal이 배향되어 물성이 증가한 것으로 이해할 수 있다. 이러한 연신에 의해 물성의 증가는 폴리올레핀 공중합체가 넓은 물성 영역에 적용시킬 수 있음을 보여준다.

#### 5. Compatibilizer

Fig. 11은 약 70% PP(polypropylene)와 30% HDPE(high density 화학공학 제46권 제1호 2008년 2월

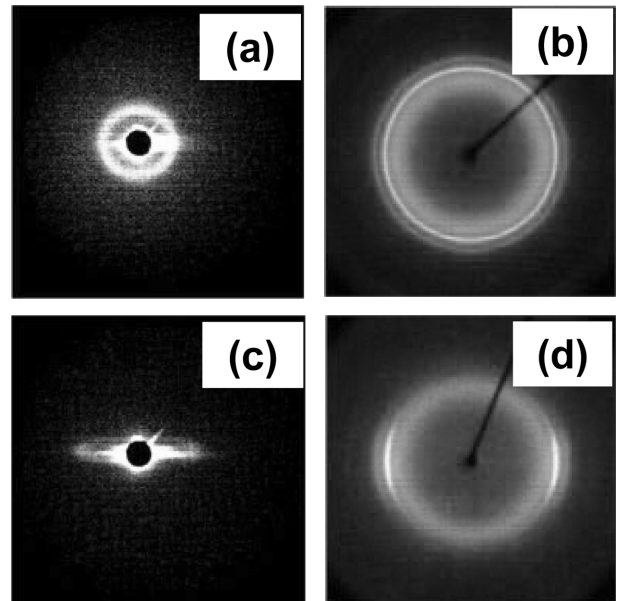


Fig. 9. SAXS and WAXS patterns of EPE fibers: (a) SAXS and (b) WAXS of as-prepared EPE fiber and (c) SAXS and (d) WAXS of prestrained EPE fiber.

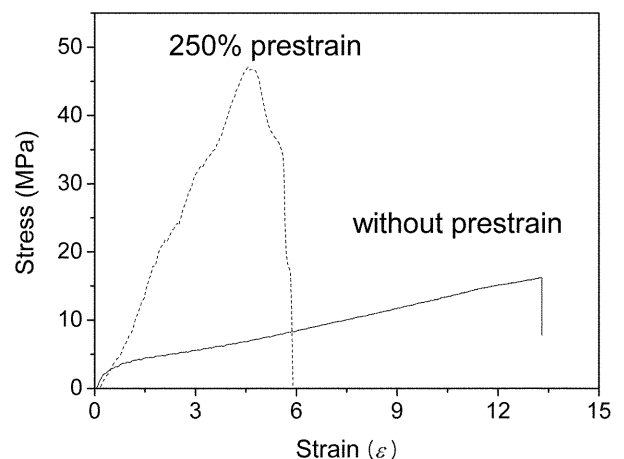


Fig. 10. Stress-strain curves of EPE triblock copolymer fibers with and without prestrain.

polyethylene) 블랜드 제조지 폴리올레핀 랜덤공중합체 또는 폴리올레핀 블록공중합체를 compatibilizer로 사용했을때와 하지않았을때의 블랜드의 단면의 SEM 이미지를 보인다. 블랜드는 haake theomix를 사용하여 용융혼합 되었다. 폴리올레핀 블록공중합체는 30%의 polyethylene 블록과 70%의 poly(ethylene-co-octene) 공중합 블록을 가지는 블록공중합체를 사용하였으며 랜덤공중합체는 poly(ethylene-ran-octene) 랜덤 공중합체를 사용하였다[2]. Fig. 11(a)에서 보듯이 가소제가 없는 PP/HDPE 블랜드를 보인다. HDPE가 PP 매트릭스 안에 수십 마이크로 크기로 분산되어있음을 알 수 있다. 단면은 매우 깨끗한 PP와 PE 계면 단면임을 확인할 수 있고 파괴가 HDPE 도메인으로 전파되지 않고 계면을 통해서만 전파됨을 의미하며 이는 계면분리(interfacial debonding)가 쉽게 일어남을 의미한다. 이때의 연신물성은  $\sigma_B=18$  MPa,  $\epsilon_B=120\%$ , Toughness=90 J/m<sup>2</sup>였다. Fig. 11(b)는 랜덤공중합체를 compatibilizer로 사용했을 때 PP/

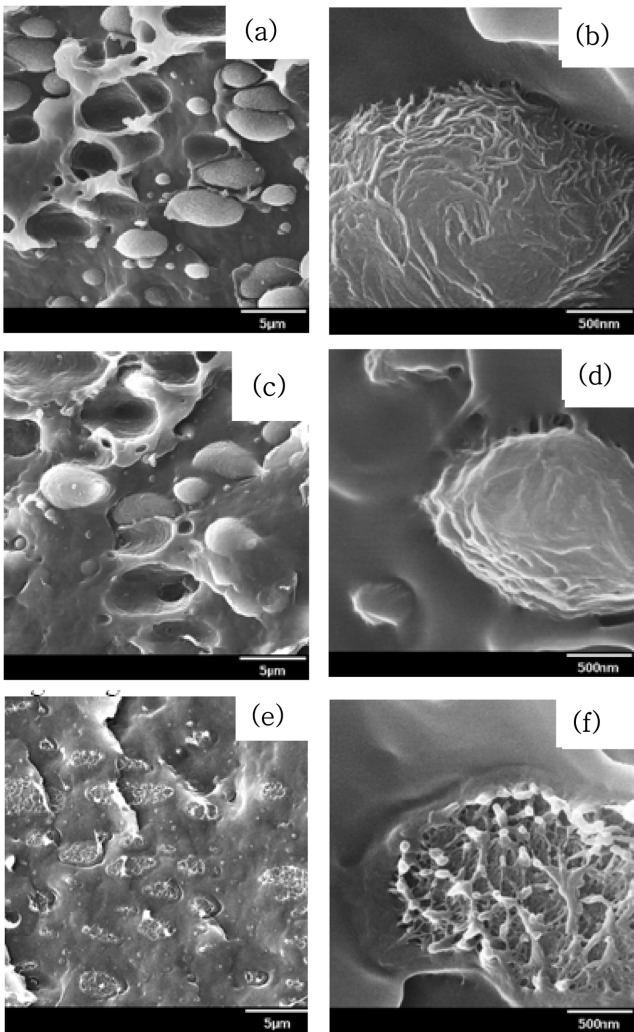


Fig. 11. SEM images of PP/HDPE blend with various compatibilizers: (a) and (b) PP/HDPE blend without compatibilizer, (c) and (d) PP/HDPE blend with random copolymer compatibilizer, (e) and (f) PP/HDPE blend with polyolefin block copolymer compatibilizer.

HDPE 블렌드의 파괴단면을 보인다. 11a에 비하여 계면 접착(adhesion) 특성이 약간 향상됨을 보인다. PP와 PE 계면 단면이 약간 확산된(diffuse) 형태를 보인다. 하지만 전체적으로는 역시 파괴가 HDPE 도메인으로 전파되지 못하고 계면을 통해서만 전파되어 비교적 깨끗한 계면단면을 보인다. 이때의 연신물성은  $\sigma_B=17$  MPa,  $\epsilon_B=190\%$ , Toughness=480 J/m<sup>2</sup>였다. Fig. 11(c)는 폴리올레핀 블록공중합체를 compatibilizer로 사용했을 때 PP/HDPE 블렌드의 파괴단면을 보인다. HDPE 도메인의 크기가 매우 작아짐을 확인할 수 있으며 도메인의 구조도 HDPE가 별집 모양으로 되어있는 구조임을 확인할 수 있다. 또한 PP와 PE 계면 단면이 매우 확산된(diffuse) 형태를 보임을 알 수 있고 매우 계면 접착력이 높은 구조임을 알 수 있다. 이때의 연신물성은  $\sigma_B=41$  MPa,  $\epsilon_B=860\%$ , Toughness=1,500 J/m<sup>2</sup>였다. 폴리올레핀 고분자들의 블렌드 제조시 기존에 compatibilizer로 사용하던 랜덤공중합체에 비해서 폴리올레핀 블록공중합체를 compatibilizer로 사용하게 되면 매우 우수한 물성을 가지는 블렌드를 제조할 수 있음을 알 수 있다.

## 6. 결 론

지금까지 hard block으로서 결정화가 가능한 블록을 가지는 폴리올레핀 블록공중합체 열가소성 탄성체의 특성에 관하여 살펴보았다. 결정화 가능한 블록의 존재로 폴리올레핀 블록공중합체 탄성체는 기존의 비정질 블록공중합체 탄성체와 구별되는 마이크로 상분리 거동을 보인다. Incompatibility-induced microphase separation에 의해 형성된 구조와 crystallization-induced microphase separation에 의해 형성된 나노구조의 차이는 연신물성에도 큰 영향을 주며 블록공중합체의 블록수의 증가에 따라 매우 연신 물성이 크게 증가한다. 또한 폴리올레핀 블록공중합체 탄성체는 완전탄성체에 가까운 변형 거동을 보이며 cold drawing과 같은 후처리를 통하여 연신물성을 더욱 향상시킬 수 있다. 또한 폴리올레핀 블렌드 제조시 우수한 compatibilizer로 사용될 수 있다. 최근 메탈로센 촉매 합성기술의 발전으로 폴리올레핀을 직접 블록공중합체 형태로 제조할 수 있게 됨에 따라 기존의 TPE 시장에 적용될 뿐 아니라 향후 다양한 고분자 분야에 적용되리라 기대되는 만큼 앞으로 폴리올레핀 블록공중합체에 대한 좀 더 폭넓고 깊이 있는 연구가 진행되길 기대한다.

## 감 사

이 논문은 한국과학재단의 해외 Post-doc. 연구지원사업, KOSEF, KRF-2003-214-C00073과 NSF grant no. DMR-0220460에 의해 지원하에 연구되었습니다.

## 참고문헌

- Arriola, D. J., Carnahan, E. M., Hustad, P. D., Kuhlman, R. L. and Wenzel, T. T., "Catalytic Production of Olefin Block Copolymers Via Chain Shuttling Polymerization," *Science*, **312**(5774), 714-719(2006).
- Chen, H. Y., Poon, B., Chum, S. P., Dias, P., Hiltner, A. and Baer, E., "Olefin Block Copolymers as Polyolefin Blend Compatibilizer," *ANTEC*(2007).
- Wang, H., Taha, A., Chum, S. P., Hiltner, A. and Baer, E., "Comparison of Block and Random Ethylene-octene Copolymers Based on the Structure and Elastomeric Properties," *ANTEC*(2007).
- Olefin Block Copolymer Elastomer, Product Information, DOW Plastics.
- Holden, G. and Legge, N. R., In *Thermoplastic Elastomers*; 2nd Ed.; Hanser Publishers: New York, 48-69(1996).
- Quirk, R. P. and Morton, M., In *Thermoplastic Elastomers*; 2nd Ed.; Hanser Publishers: New York, 72-100(1996).
- Honeker, C. C. and Thomas, E. L., "Impact of Morphological Orientation in Determining Mechanical Properties in Triblock Copolymer Systems," *Chemistry of Materials*, **8**(8), 1702-1714 (1996).
- Keller, A. and Odell, J. A., In *Processing, Structure and Properties of Block Copolymers*; Elsevier Applied Science Publishers: London, 29-74(1985).
- Seguela, R. and Prudhomme, J., "Deformation Mechanism of Thermoplastic Two-phase Elastomers of Lamellar Morphology Having a High Volume Fraction of Rubbery Microphase," *Macromolecules*, **14**(1), 197-202(1981).

10. Pakula, T., Saijo, K., Kawai, H. and Hashimoto, T., "Deformation Behavior of Styrene-butadiene-styrene Triblock Copolymer with Cylindrical Morphology," *Macromolecules*, **18**(6), 1294-1302 (1985).
11. Falk, J. C. and Schlott, R. J., "Synthesis and Properties of Ethylene-butene-1 block Copolymers," *Macromolecules*, **4**(2), 152-154 (1971).
12. Mohajer, Y., Wilkes, G. L., Wang, I. C. and McGrath, J. E., "Hydrogenated Linear Block Copolymers of Butadiene and Isoprene: Effects of Variation of Composition and Sequence Architecture on Properties," *Polymer*, **23**(10), 1523-1535(1982).
13. Seguela, R. and Prudhomme, J., "Structural and Mechanical Properties of a Polyethylene Based Thermoplastic Elastomer," *Polymer*, **30**(8), 1446-1455(1989).
14. Ruokolainen, J., Fredrickson, G. H. and Kramer, E. J., "Effect of Thermal History and Microdomain Orientation on Deformation and Fracture Properties of Poly(cyclohexylethylene)-polyethylene triblock Copolymers Containing Cylindrical PE Domains," *Macromolecules*, **35**(25), 9391-9402(2002).
15. Hermel, T. J., Hahn, S. F., Chaffin, K. A., Gerberich, W. W. and Bates, F. S., "Role of Molecular Architecture in Mechanical Failure of Glassy/semicrystalline Block Copolymers," *Macromolecules*, **36**(16), 6280-6280(2003).
16. Mori, Y., Lim, L. S. and Bates, F. S., "Consequences of Molecular Bridging in Lamellae-forming Triblock/pentablock Copolymer Blends," *Macromolecules*, **36**(26), 9879-9888(2003).
17. Lim, L. S., Harada, T., Hillmyer, M. A. and Bates, F. S., "High Strength Polyolefin Block Copolymers," *Macromolecules*, **37**(16), 5847-5850(2004).
18. Koo, C. M., Wu, L. F., Lim, L. S., Mahanthappa, M. K., Hillmyer, M. A. and Bates, F. S., "Microstructure and Mechanical Properties of Semicrystalline-rubbery-semicrystalline Triblock Copolymers," *Macromolecules*, **38**(14), 6090-6098(2005).
19. Koo, C. M., Hillmyer, M. A. and Bates, F. S., "Structure and Properties of Semicrystalline - rubbery Multiblock Copolymers," *Macromolecules*, **39**(2), 667-677(2006).
20. Phatak, A., Lim, L. S., Reaves, C. K. and Bates, F. S., "Toughness of Glassy-Semicrystalline Multiblock Copolymers," *Macromolecules*, **39**(18), 6221-6228(2006).
21. Mahanthappa, M. K., Lim, L. S., Hillmyer, M. A. and Bates, F. S., "Control of Mechanical Behavior in Polyolefin Composites: Integration of Glassy, Rubbery, and Semicrystalline Components," *Macromolecules*, **40**(5), 1585-1593(2007).
22. Meier, D. J., "Theory of the Interface in Block Copolymers," *Polymer Preprints*, **15**(1), 171-176(1974).
23. Helfand, E., "Block Copolymer Theory. III. Statistical Mechanics of the Microdomain Structure," *Macromolecules*, **8**(4), 552-556(1975).
24. Helfand, E. and Wasserman, Z. R., "Block Copolymer Theory. 4. Narrow Interphase Approximation," *Macromolecules*, **9**(6), 879-888(1976).
25. Leibler, L., "Theory of Microphase Separation in Block Copolymers," *Macromolecules*, **13**(6), 1602-1617(1980).
26. Matsen, M. W. and Thompson, R. B., "Equilibrium Behavior of Symmetric ABA Triblock Copolymer melts," *J. Chem. Phys.*, **111**(15), 7139-7146(1999).
27. Mayes, A. M. and Olvera de la Cruz, M., "Microphase Separation in Multiblock Copolymer Melts," *J. Chem. Phys.*, **91**(11), 7228-7235(1989).
28. Hashimoto, T., Shibayama, M. and Kawai, H., "Domain-boundary Structure of Styrene-isoprene Block Copolymer Films Cast from Solution," *Macromolecules*, **13**(5), 1237-1247(1980).
29. DiMarzio, E. A., Guttman, C. M. and Hoffman, J. D., "Calculation of Lamellar Thickness in a Diblock Copolymer, one of Whose Components is Crystalline," *Macromolecules*, **21**(5), 1194-1198 (1980).
30. Whitmore, M. D. and Noolandi, J., "Theory of Crystallizable Block Copolymer Blends," *Macromolecules*, **21**(5), 1482-1496(1988).
31. Rangarajan, P., Register, R. A. and Fetters, L. J., "Morphology of Semicrystalline Block Copolymers of Ethylene-(ethylene-alt-propylene)," *Macromolecules*, **26**(17), 4640-4645(1993).
32. Douzinas, K. C., Cohen, R. E. and Halasa, A. F., "Evaluation of Domain Spacing Scaling Laws for Semicrystalline Diblock Copolymers," *Macromolecules*, **24**(15), 4457-4459(1991).
33. Unger, R., Beyer, D. and Donth, E., "Phase Behavior in Poly(ethylene oxide-b-tert-butyl methacrylate) Block Copolymers," *Polymer*, **32**(18), 3305-3312(1991).
34. Douzinas, K. C. and Cohen, R. E., "Chain Folding in EBEE Semicrystalline Diblock Copolymers," *Macromolecules*, **25**(19), 5030-5035(1992).
35. Kofinas, P. and Cohen, R. E., "Morphology of Highly Textured Poly(ethylene)poly(ethylene-propylene)(E/EP) Semicrystalline Diblock Copolymers," *Macromolecules*, **27**(11), 3002-3008(1994).