폴리아릴레이트/폴리스티렌 블렌드계에 있어서
폴리아릴레이트-폴리스티렌 블록 공중합체의 상용화 효과

안태완·김정호·조재영
서울대학교 공업화학과
*경희대학교 화학공학과
(1993년 1월 25일 접수)

Polyarylate-Polystyrene Block Copolymer as a
Compatibilizer for Polyarylate/Polystyrene Blends

Tae Oan Ahn, Jung Ho Kim*, Jae Young Jho*
Dept. of Chemical Technology, Seoul National University, Seoul, 151-742
*Dept. of Chemical Engineering, Kyunghee University, Suwon, 449-701
**Present Address: Central R & D, Tong Yang Nylon Co., Anyang, 430-080
(Received January 25, 1993)

요약: 폴리아릴레이트/폴리스티렌 블렌드계에 있어서 macroazoinitiator를 사용하여 합성한 폴리아릴레이트-폴리스티렌(PAR-PS) 블록 공중합체의 상용화 효과를 조사하였다. 블렌드의 잔도와 형
태학적 변화, 열적, 기계적, 유효학적 성질들을 조사하여 상용성을 판단하였다. 블렌드의 분산상
입자크기의 감소와 잔도의 증가로부터 블록 공중합체의 상용화제로서의 역할을 확인한 수 있었으
며, 기계적, 유효학적 성질의 측정 결과들도 PAR-RS 공중합체의 상용화 효과로 설명할 수 있었다.

Abstract: The role of polyarylate-polystyrene (PAR-PS) block copolymer prepared from macroini-
tiator in compatibilizing the PAR-PS blends was studied. The compatibility was judged based on mor-
phology, density, thermal, mechanical, and rheological properties of the blends. The reduced domain
size and the increased density indicate the effectiveness of the block copolymer in enhancing the
compatibility. Results of mechanical and rheological property measurements also could be explained
by the compatibilizing effect of the block copolymer.

서론

상용성을 보이지 않는 고분자 블렌드계의 상용화
체로 블록 공중합체들이 널리 이용되어 왔다. 1-4 블
록 혹은 그라프트 공중합체들은 비상용성 고분자들
의 측면에서의 상호작용을 ‘융화효과 (emulsifying
effect)’에 의해 발생시키는 것으로 알려져 있다.
상용화제로 A-B 혹은 A-B-A 형의 분산 공중합체를

#현대주소 : 동양나이론 중앙연구소
PAR/PS 블렌드계에 있어서 PAR-PS 블록 공중합체의 상용화 효과

사용한 경우는 많이 보고되어 있으나, multiblock 공중합체를 사용한 예는 많지 않다. 본 실험에서 폴리아릴레테-폴리스티렌(PAR-PS) multiblock 공중합체와 PAR 혹은 PS 단일중합체와의 블렌드계의 상용화 가능성을 보고한 바 있으며, 이 공중합체는 PAR/PS 블렌드계의 상용화계로도 쓰일 수 있을 것으로 생각되었다.

Multiblock 공중합체의 합성에 카르복시산 말단기의 아조 화합물이나 허드록시 말단기의 파산화물등의 개시제를 포함하는 축합 중합체들이 효과적인 macroinitiator로 이용되어 왔다. 본 연구실에서 발표된 앞서의 연구에서 4,4-azobiscyanopentanoyl chloride와 허드록시 말단의 PAR의 반응에 의해 합성된 macroazoinitiator를 이용한 스티렌의 라디칼 중합으로 PAR-PS 블록 중합체를 합성하였음을 보고하였다. 본 연구에서는 PAR-PS multiblock 공중합체를 PAR/PS 블렌드계의 상용화 제로 사용하여, 그 상용화 효과를 블렌드의 밀도와 형태학적 변화, 열적, 기계적, 유연성의 성질 등의 관찰을 통해 살펴보았다.

실 실험

본 실험에서 사용된 PAR-PS 블록 공중합체들의 종류와 조성들은 Table 1에 보인 바와 같다. 합성된 블록 공중합체들은 PAR 혹은 PS 단일중합체가 포함되어 있을 가능성이 있으나, 분별검정 실험의 결과로 부터 이들의 양은 무시될 수 있을 것으로 판단되어 이들 공중합체들을 실험에 그대로 사용하였다. 공중합체 중의 블록들의 수평균 분자량은 각 블록 성분의 양에 비례할 것으로 생각되었으나, Table 1에 보는 바와 같이 PS 블록의 양은 분자량에 비하여 현저히 낮은데, 이는 블록 길이를 조정하기 위한 비누화와 회수 단계에서 낮은 분자량의 PS 블록이 제거된 때문으로 보인다. 이는 또한 라디칼 중합 과정에서의 PAR 블록의 길이가 늘어남에도 이유

\[
\text{PAR/PS multiblock copolymer}
\]

Scheme 1.
가 있는 것으로 생각된다. 특히 PAR-PS 1의 합성
에서와 같이 azo기/styrene의 비가 클 경우, azo 기의
분해에 의해 생성된 라디칼의 체결함에 의해 큰 분자량의 PAR 플록이 생성될 가능성이 있기 때문이
d. 12 각 분자의 분자량과 복록 공중합체의 분자량
으로부터 계산해 볼 때, 공중합체 성장 후 7분간
4개 정도의 플록이 포함되어 있는 것으로 생각된다.

블렌드 실험에 사용한 PAR은 Unitica사의 Aryle,
U-100으로, 이는 bisphenol-A와 50/50 tere/isoph-
thalic acid로부터 생성된 것으로 알려져 있다. PAR
의 수평군(\(M_n\)), 중량평균 분자량(\(M_w\)), 투과진의
온도(\(T_g\))는 각각 21,200, 51,400, 200℃이었다. 16
PS는 호성바스프사의 제품으로, \(M_n\), \(M_w\), \(T_g\)는 각
각 85,000, 330,000, 104℃이었다. Chloroform과
methanol은 사용전에 증류, 건조하여 사용하였다.

알본식을 위한 블렌드들의 용해/정전의 방법으로
제조하였다. 2g 정도의 PAR, PS, PAR-PS 플록
공중합체의 혼합물을 15ml의 chloroform에 녹이고
2시간 동안 교반한 후, 15ml의 methanol에 부어
정전시키고 이온 60℃에서 72시간 동안 높압전조하
여 블렌드를 얻었다. 주사 전자현미경(SEM), 밀도
측정, 기계적, 유연성 측정 조사 등을 위한 블렌드는
용융 블렌딩의 방법으로 제조하였다. 간조된
고분자질을 충분히 충전한 후, Baker Perkin사의 2
축 압출기로 블렌딩하였다. 용융부, 혼합부, die의
온도를 각각 290℃, 300℃, 280℃로 하였다. 압출된
블렌드를 물로 급냉한 후 Berlyn사의 pelletizer를
사용하여 chip으로 만든 다음, 90℃에서 72시간 동안
건조하였다.

유리전이온도와 범위 변화는 시차 알브산(DSC)을
통하여 측정하였다. Perkin Elmer DSC 4를 사용하
였으며, 20mg의 시료를 250℃에서 1분간 가열하고
열을 급격히 완전한 후, 20℃/min의 속도로 측정하
였다. 블렌드의 과학 부드러운 범위는 JEOL사의 JSM-
5CSEM을 사용하여 15 Kev에서 측정하였다. 시
료는 알브절 소온도에서 파괴한 후 금으로 sputter-
링하여 마무리하였다. 블렌드는 Toyoseki사의 밀도측
정계(densitometer)를 사용하여 20℃에서 측정하였
다.

기계적 성질의 측정을 위한 시편들은 압출된 chip
을 사출생형하여 제조하였다. Toshiba사의 IS-60B
사출기를 사용하였으며, barrel 온도는 230℃, 급강
의 온도는 60℃으로 하였다. PAR 수지의 경우에는
barrel 온도는 360℃로 하였다. 인장, 굽곡, Izod 충격
강도, Rockwell 강도 시험은 각각 ASTM D638, D
790, B256, D785의 방법에 의거하여 수행하였다.
열모형 온도 (HDT)는 Toyoseki사의 Model 533
HDT를 사용하여 66, 246 psi에서 측정하였다.

블렌드 용융체의 선판 천천성기동은 cone-and-
plate 점도계를 사용하여 조사하였다. Rheometrics
사의 RDS 7700 rheometer를 사용하여, cone 각도
0.1 rad, 반지름 1.25 cm. gap 1.5 μm. 가속도

Table 1. Characteristics of Polyylate-Polystyrene Block Copolymers

<table>
<thead>
<tr>
<th>Designation</th>
<th>PAR Block</th>
<th>PS Block</th>
<th>PAR-PS Block Copolymer</th>
<th>PS Block Content</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>PAR-PS 1</td>
<td>(M_n)</td>
<td>(M_w/M_n)</td>
<td>(M_n)</td>
<td>(M_w/M_n)</td>
</tr>
<tr>
<td>PAR-PS 2</td>
<td>3,800</td>
<td>1.7</td>
<td>6,200</td>
<td>2,000</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>7,500</td>
<td>1.5</td>
<td>12,400</td>
<td>16,400</td>
</tr>
</tbody>
</table>

\(^{a}\) determined by the end group titration

\(^{b}\) measured by GPC relative to PS standards

\(^{c}\) measured at 25℃ in dichloroethane

\(^{d}\) measured at 25℃ in toluene

\(^{e}\) calculated from the amounts of PAR-PS block copolymers obtained after the radical polymerization of styrene using macroinitia-

tor

\(^{f}\) obtained after the selective saponification of PAR block
0.1~100 rad/sec, 변형 0.15의 조건에서 측정하였다. 모든 유변학적 측정 실험은 고분자물의 산화 문제를 방지하기 위하여 절소 분위기에서 수행하였다.

결과 및 고찰

열적 성질. 유리전이온도(Tg) 혹은 유리전이영역에서의 열용량 변화(ΔCp) 등의 열적 성질을 측정함으로써 부분적으로 상용성을 보이는 비상용성 플랜드의 성영형 기동을 조사할 수 있다. 17,18 Fig. 1에 PAR/PS/PAR-PS 1 3일 블랜드의 DSC 열분석 결과를 보였다. 양 극단의 조성을 제외한 전 조성에서 2개의 Tg 값이 보이며, 이는 각각 PS-rich 상(Tg1)과 PAR-rich 상(Tg2)의 Tg 값이다. 이 결과와 PAR/PS /PAR-PS 2 블랜드의 ΔCp와 Tg 기동을 Fig. 2, 3에 각각 나타내었다. Fig. 2에 보는 바와 같이 PS 단일 중합체의 양이 늘어날 때에 따라 Tm에서의 PS 분정 1 gram 당 열용량 변화(ΔCp1)는 증가하며, Tg에서의 PAR 분정 1 gram 당 열용량 변화(ΔCp2)는 증가하다가 감소한다. 이들 결과와 Fig. 3의 Tg 결과는 단일중합체, 그리고 분극 공중합체의 PS 분정과

Fig. 1. DSC thermograms of PAR/PS/PAR-PS 1 ternary blends : (a) 100/0/5, (b) 90/10/5, (c) 70/30/5, (d) 50/50/5, (e) 30/70/5, (f) 10/90/5, and (g) 0/100/5 by weight.

Fig. 2. ΔCp in ternary blend of PAR and PS with 5 phr of (a) PAR-PS 1 and (b) PAR-PS 2.

PAR 분절들이 상호 용해됨을 보여준다. PAR/PS 비가 100/0에서 90/10으로 됨에 따라 Tg는 크게 감소하고 ΔCp는 증가하는데, 이는 분극 공중합체와 단일중합체의 일부분이 PAR-rich 상으로 녹아 들어가기에 의한 결과이다.

Fig. 2는 또한 PS의 함량이 계속 증가함에 따라 PAR-rich상에 있던 PAR, PAR-PS 공중합체, 그리고 PS가 PS-rich상으로 옮겨가움을 시사하고 있다. 이 경우 PAR, PS 단일중합체 중 분자량이 낮은 부분과 PAR-PS 분극 공중합체 중 PAR 분극간이 긴 부분이 우선적으로 녹아들어 갈 것으로 생각되며, Fig. 3에서 보이는 Tg의 증가가 이를 달성한다. 분극간의 조성에 따른 Tg의 변화는 거
Fig. 3. T_g in ternary blend of PAR and PS with 5 phr of (a) PAR-PS 1 and (b) PAR-PS 2.

Fig. 4. T_g of PAR/PS/PAR-PS block copolymer (50/50/5-40) ternary blend : (a) PAR/PS/PAR-PS 1 and (b) PAR/PS/PAR-PS 2.

대학적 변화를 Fig. 5에 보였다. PAR/PS만의 블렌드(70/30, Fig. 5(a))에서는 PS domain이 지름 1~
5μm 정도의 구형으로 matrix로부터 잘 분리되어 있음이 판찰된다. 또한 PS 압착력이 빠져나간 자리의
표면의 평원함 등으로 볼 때, PAR과 PS는 상용성이 없음이 확인된다.14, 19 3%의 PAR-PS 2 블록 공용
합체를 추가한 블렌드에서는 domain의 크기가 현저히 감소하며, 압착력이 빠져나간 자리의 표면도 거
칠여짐을 볼 수 있다(Fig. 5(b)). 이는 공용합체의
상용화 효과에 의한 것으로, 상용화 효과가 블록 공
용합체의 함량이 커짐에 따라 증대됨을 Fig. 5(c)와
(d)에서 관찰할 수 있다. 즉, 공용합체가 6%, 10%
PAR/PS 블렌드계에 있어서 PAR-PS 블록 공중합체의 상용화 효과

Fig. 5. Scanning electron micrographs of PAR/PS/PAR-PS 2 ternary blends: (a) 70/30/0, (b) 70/30/0, (c) 70/30/6, (d) 70/30/10 by weight.

참가되었을 때, 뚜렷한 상분리가 나타나지 않는다. 블록 공중합체의 상용화 효과는 블렌드의 밀도 측정으로부터도 확인되었다. 만일 공중합체가 단순히 혼합물로 참가한다면, PAR의 밀도(1.21 g/cm³)가 PS(1.05 g/cm³) 보다 크므로 PS의 함량이 많은 PAR-PS 2가 참가됨에 따라 PAR/PS (70/30) 블렌드의 밀도는 감소할 것이다. 그러나 Fig. 6에 보이는 바와 같이 밸런드는 공중합체의 참가에 의해 증가함을 보이며, 이는 블록 공중합체의 상용화 효과에 의해 밸렌드의 구조가 조밀해짐을 시사한다.\(^{20}\)

볼록 단성물, 인장 단성물, 과피 신도(elongation at break), 열변형 운도, Rockwell 공도 등의 기계적 성질들도 블록 공중합체의 참가에 의해 증가함을 Fig. 7이 보이고 있다. 이들은 모두 블록 공중합체의 상용화효과에 의한 계면접착력의 향상과 구조의 조밀화에 의해 설명된다.\(^{2,4,21,22}\) 다만, 충격 강도는 공중합체의 참가에 의해 감소하는 경향을 보인다. 이는 연성의 matrix에 취성의 입자가 분산상으로 있은 때 일반적으로 나타나는 경향으로, 계면의 접착력이 항상될수록 분산성이 matrix의 연성변형을 방
Fig. 6. Density of PAR/PS/PAR-PS 2 ternary blend.

Fig. 7. (a) Flexural modulus, (b) tensile modulus, (c) elongation at break, (d) heat distortion temperature, (e) Rockwell hardness, and (f) impact strength of PAR/PS/PAR-PS 2 ternary blends.
Table 2. Physical Properties of PAR/PS/PAR-PS 2 Ternary Blend Compared with Those of PAR/PS/PAR-PS 2 at Fixed Composion of 70/30/6 by Weight

<table>
<thead>
<tr>
<th>Property</th>
<th>PAR/PS/PAR-PS 2</th>
<th>PAR/PS/PAR-PS 2</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>Density (g/cm³)</td>
<td>1.145</td>
<td>1.143</td>
</tr>
<tr>
<td>Flexural Modulus (kg/cm²)</td>
<td>626</td>
<td>597</td>
</tr>
<tr>
<td>Tensile Modulus (kg/cm²)</td>
<td>591</td>
<td>523</td>
</tr>
<tr>
<td>Elongation at Break (%)</td>
<td>8.0</td>
<td>7.6</td>
</tr>
<tr>
<td>HDT(℃)</td>
<td>66 psi</td>
<td>119</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>264 psi</td>
<td>162</td>
</tr>
<tr>
<td>Rockwell Hardness</td>
<td>73</td>
<td>71</td>
</tr>
<tr>
<td>Impact Strength (kg·cm/cm-notch)</td>
<td>3.75</td>
<td>3.75</td>
</tr>
</tbody>
</table>

한 것으로 알려져 있다. 본 실험에서는 PAR-PS 공 중합례의 양이 10 phr이 될 때까지 기계적 성질이 계속 증가함을 보인다. 이는 사용된 공중합례가 multiblock의 구조를 가지고 있어 diblock 공중합례 보다 덜 효과적인 상용화에로 작용하는 것으로 판단 된다.

용액 casting법에 의해 제조된 블렌드에서는 블록 공중합례가 효과적인 유화 효과, 즉 상용화 효과를 나타내려면 블록의 길이가 단일중합례의 분자량 보 다 크거나 같아야 한다고 알려져 있다. 그러나 용용 블렌딩의 경우는 이러한 분자량 효과가 그리 결정적 인 것은 아니며, 중분할을 가지는 블록 혹은 그 라프트 공중합례가 상용화에에 더욱 효과적이라는 보고도 있다. Table 2에 블록 길이가 다른 공중 합례를 갖은 양 향가하였을 때의 블렌드의 물리적 성질을 비교하여 나타내었다. PAR-PS 1, 즉 블록 길이가 짧은 공중합례를 상용화에 사용하였을 경우의 물리적 성질들이 전반적으로 우수함이 관찰되었다.

유전학적 성질. 블록 공중합례의 측량에 따른 블 렌드 용융성의 complex viscosity(η*) 및 저장 탄성 룹(G')의 변화를 Fig. 8에 보였다. 공중합례의 함량 이 많아짐에 따라 η*와 G' 모두 감소하는데, 이는 공중합례의 상용화 효과에 의해 PAR의 완화 거동에 PS가 효과적으로 참여하기 때문으로 해석된다. 3%, 6%의 공중합례가 참가된 블렌드에서는 전단율이 낮 은 영역에서 log η*의 log G'이 비선형적인 변화를 보이는 항복(yield) 거동이 관찰되었다. 이 같은 항복 거동은 두 개의 상을 가지는 블렌드에서 분산상들의 상호 작용에 의해 3차원적 구조구조가 형성되고, 이 구조가 긴 완화 시간을 갖는 경우에 관찰 되는 것으 로 알려져 있다. 변형된 분산상이 긴 완화 시간 을 갖는 것은 블렌드의 측면 장벽이 작을 경우일 것
이므로, 본 실험에서 관찰된 항복 격동은 공중합체의 도입에 의한 상용화 효과에 기인한다고 생각된다. 10%의 공중합체가 첨가된 blends에서는 항복격동이 관찰되지 않는 것은 분산상의 크기가 너무 작은 때문으로 생각된다.

## 결 론

PAR-PS 혼합 공중합체를 PAR-PS 블렌드재의 도입하였을 때 블렌드의 상용성이 향상됨을 관찰하였다. 블록 공중합체를 상용화재로 사용한 블렌드의 밀도 증가, 형태학, 열적 성질 등의 변화로부터 상용화 효과를 확인할 수 있었다. 블렌드의 기계적 성질들의 변화와 품질상태에서의 절단성 격동 등도 공중합체에 의한 상용화 효과로 설명할 수 있었다.

감사의 글: 본 연구는 1989년도 교육부 신소재분야 학술연구조성비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## 참고 문헌

15. B. Hazer and B. M. Baysal, Polymer, **27**, 961 (1986).