

## Poly(methyl methacrylate)와 Polystyrene의 Polyarylate와의 상용성에 관한 연구

안 태 완 · 정 한 모\* · 이 석 민 · 이 용 준  
서울대학교 공업화학과 · \*울산대학교 화학과  
(1988년 6월 12일 접수)

### Miscibility of Poly(methyl methacrylate) and Polystyrene with Polyarylate

**Tae-Oan Ahn, Han-Mo Jeong\*, Suk-Min Lee, and Yong-Joon Lee**  
*Dept. of Chemical Technology, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea*  
*\*Dept. of Chemistry, University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea*  
(Received June 12, 1988)

**요 약 :** Poly(methyl methacrylate) (PMMA)와 polystyrene(PS)의 polyarylate(PAR)와의 상용성을 구성 고분자의 분자량과 조성을 변화시키면서 유리전이온도( $T_g$ )의 변화로부터 관찰하였다. PMMA / PAR, PS / PAR계 모두 부분적 상용성을 보였으며 PAR-rich상 중에 PMMA가 녹아 들어가는 정도는 PMMA의 분자량이 50,000-150,000 범위에서 약 10wt.% 정도의 큰 변화를 보이는데 반해 PAR-rich 상중에 PS가 녹아 들어가는 정도는 PS 분자량이 30,000-300,000의 범위에서 변화하여도 큰 변화를 보이지 않았다. 또 PAR의 조성이 많은 경우(70-80wt.%) PMMA-rich 상과 PS-rich상은  $1\mu$ 크기 정도의 입자로 PAR-rich상 중에 분산하고 있음을 전자현미경에서 관찰할 수 있었다.

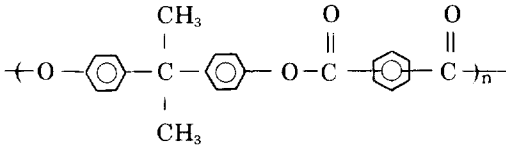
**Abstract :** The miscibility behaviors of poly(methyl methacrylate) (PMMA) and polystyrene (PS) with polyarylate (PAR) were studied by observing the change of glass transition temperature( $T_g$ ) in the blends. PMMA / PAR and PS / PAR blends had both a partial miscibility showing two separate  $T_g$ 's slightly migrated toward each other. The PMMA contents in PAR-rich phase changed about 10wt.% with the molecular weight of PMMA ( $\bar{M}_w$  of PMMA:50,000-150,000), but the PS contents in PAR-rich phase did not changed so much with the molecular weight of PS( $\bar{M}_w$  of PS:30,000-300,000). When the composition of PAR in blends was in the range of 70-80wt.%, the dispersed particles of PMMA-rich and PS-rich phase had the diameter of about  $1\mu$ .

#### 서 론

Polyarylate(PAR)는 1970년대에 공업화 되어 Unitika사의 U-polymer, Bayer사의 APE, Hooker

사의 Durel등이 시판되고 있으며, 이는 bisphenol-A를 terephthalic acid와 isophthalic acid의 혼합물(몰비 1:1)과 중합시켜 만든 아래와 같은 구조의 고분자로 고분자 쇠의 대부분이 벤젠 링으로

구성되어 있어 기계적 성질, 내열성, 난연성 등이 뛰어나 poly(phenylene sulfide), poly(ether sulfone), poly(ether ether ketone), poly(ether imide) 등과 함께 고기능성 엔지니어링 플라스틱으로 그 사용 범위가 확장되고 있는 고분자 물질이다.<sup>1~3</sup>



최근 고분자 재료의 수요가 다양, 특수화 됨에 따라 기존의 고분자를 블렌드하는 방법이 많이 이용되고 있는데, PAR도 탄 고분자와 블렌드 하여 사용 용도를 확장코자 하는 노력이 계속되고 있다.<sup>4</sup> PAR의 경우 poly(ethylene terephthalate),<sup>5</sup> poly(butylene terephthalate),<sup>6</sup> polycarbonate (PC)<sup>7,8</sup> 등의 polyester류와의 블렌드에 관한 연구가 주를 이루며, 스티렌 혹은 아크릴계의 범용 고분자와의 블렌드에 관한 연구 결과는 비교적 한정되어 있다.<sup>4</sup>

최근 Kurauchi 등에<sup>9</sup> 의해 PC, 나일론 등의 ductile matrix에 poly(methyl methacrylate) (PMMA), polystyrene(PS), SAN 등의 brittle particle을 분산시켜 내충격성을 향상시키는 방법이 제안되고 있는데<sup>10</sup> PAR과 비슷한 구조인 PC의 PMMA, PS, SAN 등과의 상용성에 관한 연구는 비교적 상세히 보고 되어 있으나,<sup>11~14</sup> PAR의 경우는 PMMA와 부분적 상용성을 가짐이 간단히 보고 되었으나,<sup>4</sup> 그 밖의 연구 결과들은 아직 보고된 바 없다.

따라서 본 논문에서는 PAR과 brittle한 고분자인 PMMA, PS의 상용성을 블렌드물 중 구성 고분자의 조성과 분자량을 변화시키면서 유리전이온도( $T_g$ )로 부터 관찰하고, 블렌드물의 파쇄 단면의 morphology를 주사전자현미경으로 관찰하여 이들 블렌드물의 이용에 관한 기본 자료를 얻었다.

## 실 험

### 고분자 물질

PAR은 일본 Unitika사의 U-100, PMMA는 일본 Mitsubishi Rayon사의 Shinkolite MDP를 분자량 별로 분별하여 사용하였으며, PS는 피상 중합하여 사용하였다. 분별은 용매로 methylene chloride를, 비용매로 methanol을 사용하여 fractional precipitation 방법으로 하였다.<sup>15</sup> 사용한 고분자의 분자량은 tetrahydrofuran에 녹여 GPC(Waters-150C)를 사용하여 25℃에서 측정하였으며, PS 표준물질에 대한 상대값을 Table 1에 나타내었다.

### 블렌딩

PMMA와 PAR의 블렌딩은 solution/casting 방법으로 하였다. 즉 해당 조성의 고분자 1.0g을 methylene chloride 10.0mL에 녹인 후 40℃ 상압에서 용매를 날려 보내 블렌드물을 얻었다. 한편 PS와 PAR의 블렌드물은 용매로 methylene chloride, 비용매로 methanol을 사용하여 elution/precipitation 방법으로 얻었다. 얻어진 블렌드물은 80℃ 진공건조기에서 24시간 이상 건조 한 후 측정에 사용하였다.

### Differential Scanning Calorimetry(DSC)

블렌드물의  $T_g$ 는 DSC(Perkin Elmer DSC-4)로 측정하였다. 즉 시료 12±0.1mg을 알루미늄 팬에 넣고 약 260℃로 조절된 열관 위에서 녹여

Table 1. Molecular Weight of Polymer Used

Polymer	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$
PMMA-1	108,000	154,800
PMMA-2	76,700	99,900
PMMA-3	34,800	71,000
PMMA-4	17,500	49,300
PS-1	90,700	363,600
PS-2	10,000	27,900
PS-3	4,500	5,900
PS-4	3,800	4,200
PAR-1	56,000	105,300
PAR-2	22,800	47,300
PAR-3	18,000	40,500
PAR-4	12,100	24,000

필름상으로 만들고 상온으로 식혀, 다시 DSC내에서 250℃에서 1분간 가열한 후 최대속도(320℃/min)로 냉각한 후, 20℃/min로 승온시키면서 열용량 변화의 중간지점을  $T_g$ 로 하였다.

주사전자현미경 (SEM)

Casting에서 얻어진 PMMA/ PAR 블렌드물은 그대로, solution/precipitation 방법으로 얻은 PS/ PAR 블렌드물은 285℃에서 용융시킨 후 상온으로 서서히 식힌 뒤, 액체 질소에 담귀 냉각시킨 후 파쇄시키고 그 단면을 관찰하였다. 파쇄단면은 Jeol사의 ion sputter(JFC-1100)을 사용하여 금피막을 입힌 뒤 Jeol사의 SEM(JSM-35CF)으로 관찰하였다.

Table 2. Glass Transition Temperature of PMMA / PAR Blend

Blend	Wt. Fraction of PMMA	$T_{g, PMMA}$ (K)	$T_{g, PAR}$ (K)
PMMA-1 / PAR-3	1.00	387.5	-
	0.80	389.0	472.5
	0.60	389.5	472.5
	0.40	391.0	472.0
	0.20	391.5	472.0
0.00	-	473.0	
PMMA-2 / PAR-3	1.00	384.5	-
	0.80	385.0	470.0
	0.60	387.0	469.5
	0.40	387.0	468.0
	0.20	388.0	468.5
0.00	-	473.0	
PMMA-3 / PAR-3	1.00	380.5	-
	0.80	381.5	467.0
	0.60	382.5	466.5
	0.40	383.0	465.5
	0.20	384.0	466.0
0.00	-	473.0	
PMMA-4 / PAR-3	1.00	376.0	-
	0.80	377.0	464.0
	0.60	378.0	464.0
	0.40	379.0	462.0
	0.20	380.0	462.5
0.00	-	473.0	

결과 및 고찰

유리전이온도( $T_g$ )

PMMA/ PAR 블렌드물을 DSC에서 20℃/min로 승온시키면서  $T_g$ 를 측정된 결과 두개의 독립된  $T_g$ 가 나타남을 볼 수 있었으며, 이를 Table 2에 나타내었다. 이로부터 PMMA-rich상의  $T_g$ 는 PAR의 함량이 증가함에 따라 증가하며 PAR-rich상의  $T_g$ 는 PMMA의 함량이 증가함에 따라 감소하였다 증가하는 부분적 상용성을 볼 수 있다.

한편 Table 2에 나타낸  $T_g$ 변화로 부터 PMMA-

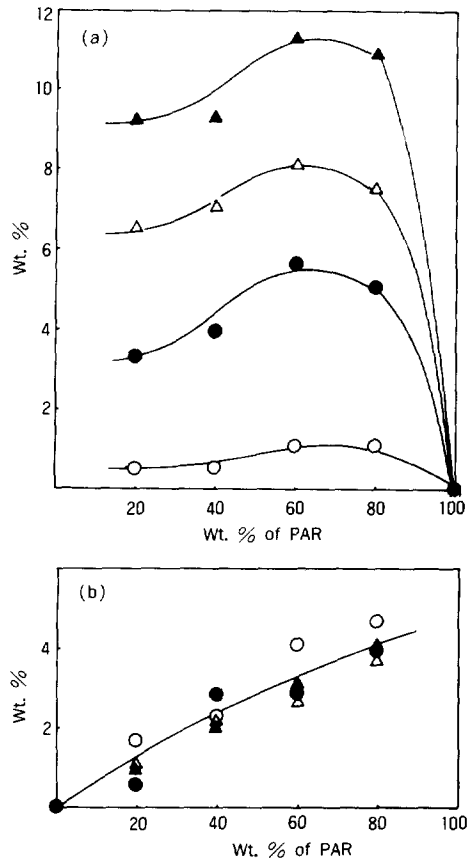


Fig. 1. Wt. % of (a)PMMA in PAR-rich phase and (b)PAR in PMMA-rich phase : (○) PMMA-1 / PAR-3, (●)PMMA-2 / PAR-3, (△)PMMA-3 / PAR-3, (▲)PMMA-4 / PAR-3.

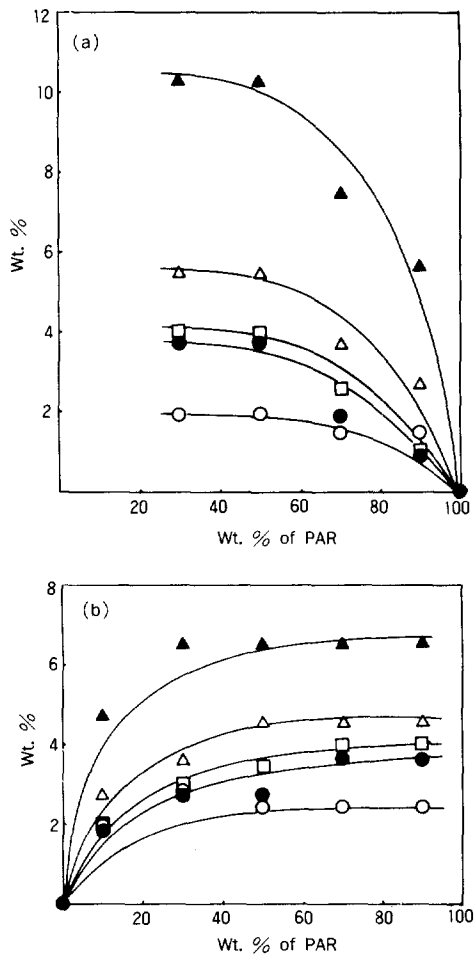


Fig. 2. Wt. % of (a)PS in PAR-rich phase and (b)PAR in PS-rich phase : (○)PS-1 / PAR-1, (●)PS-2 / PAR-1, (□)PS-2 / PAR-2, (△)PS-3 / PAR-2, (▲)PS-4 / PAR-4.

rich상과 PAR-rich 상에서 각 구성 고분자의 함량을 다음 Wood식 [식(1)]을 이용하여 구할 수 있다.<sup>16,17</sup>

$$T_{g'b} = w_1' T_{g1} + w_2' T_{g2} \quad (1)$$

식(1)과 다음 식들에서  $T_{g'b}$ 는 유리전이온도,  $w$ 는 중량분율, 아래에 쓴 문자 b, 1, 2는 각각 블렌드물, PMMA, PAR을 나타내고, '과'는 각각 블렌드물의 PMMA-rich상, PAR-rich상을 나타낸다. 식 (1)을 정리하면 다음 식(2)를 얻을 수 있고,

Table 3. Glass Transition Temperature of PS / PAR Blend

Blend	Wt. Fraction of PS	$T_{g, PS}$ (K)	$T_{g, PAR}$ (K)
PS-1 / PAR-1	1.00	379.0	-
	0.90	381.0	-
	0.70	382.0	480.0
	0.50	381.5	480.0
	0.30	381.5	480.5
	0.10	381.5	480.5
PS-2 / PAR-1	1.00	374.0	-
	0.90	376.0	-
	0.70	377.0	478.0
	0.50	377.0	478.0
	0.30	378.0	480.0
	0.10	378.0	481.0
PS-2 / PAR-2	1.00	374.0	-
	0.90	376.0	-
	0.70	377.0	470.0
	0.50	377.5	470.0
	0.30	378.0	471.5
	0.10	378.0	473.0
PS-3 / PAR-2	1.00	365.0	-
	0.90	368.0	-
	0.70	369.0	468.0
	0.50	370.0	468.0
	0.30	370.0	470.0
	0.10	370.0	471.0
PS-4 / PAR-4	1.00	354.0	-
	0.90	359.0	-
	0.70	361.0	450.0
	0.50	361.0	450.0
	0.30	362.0	453.0
	0.10	362.0	455.0
0.00	-	461.0	

마찬가지로 PAR-rich상에 대해서도 식 (3)을 얻을 수 있다.

$$w_2'' = \frac{T_{g1} - T'_{g'b}}{T_{g1} - T_{g2}} \quad (2)$$

$$w_1'' = \frac{T_{g'b} - T_{g2}}{T_{g1} - T_{g2}} \quad (3)$$

식(2), (3)으로 부터 PAR-rich상 중의 PMMA 함량과 PMMA-rich상 중의 PAR의 함량을 계산하여 Fig. 1에 도시하였다. 이로부터 PMMA의  $\bar{M}_w$ 가 50,000-150,000의 비교적 좁은 범위에서 변화하는 경우 PAR-rich상의 PMMA의 함량이 큰 폭으로 변화하고 있는데 반해 PMMA-rich상의 PAR의 함량은 거의 변화가 없음을 볼 수 있다. 또 PMMA-1을 사용한 경우를 제외하고는 PAR-rich상 중의 PMMA의 함량이 PMMA-rich상 중의 PAR의 함량보다 큰 값을 가지며 이러한 경향은 PMMA의 분자량이 작은 경우 더 뚜렷이 관찰할 수 있으며, 이는 PMMA/PC 블렌드물에서의 결과와 동일하다.<sup>16</sup>

한편 PS/PAR 블렌드물의 경우도 DSC에서 20°C/min로 승온시키면서  $T_g$ 를 측정된 결과 두 개의 독립된  $T_g$ 가 나타남을 볼 수 있었으며 이

를 Table 3에 나타내고 식(2), (3)을 사용하여 PMMA/PAR 블렌드물과 동일한 방법으로 계산한 결과를 Fig. 2에 도시하였는데, 이 경우도 PS-rich상의  $T_g$ 는 PAR의 함량이 증가함에 따라 증가하며 PAR-rich상의  $T_g$ 는 PS의 함량이 증가함에 따라 감소하는 부분적 상용성을 볼 수 있다. 그러나 이 경우는 PS의  $\bar{M}_w$ 가 30,000-300,000의 큰 범위에서 변화하여도 PS-rich상의 PAR, PAR-rich상의 PS의 함량 모두가 큰 변화가 없음을 볼 수 있으며, PAR-rich상의 PS함량의 증가는 PS의  $\bar{M}_w$ 가 10,000 이하인 경우에야 크게 나타남을 볼 수 있다. 이상의 결과는 PMMA/PAR 블렌드의 상용성이 PS/PAR 블렌드보다 구성 고분자의 분자량의 변화에 예민함을 보여준다.

주사전자현미경(SEM)

Fig. 3에 PMMA-2와 PAR-3의 블렌드물의 구

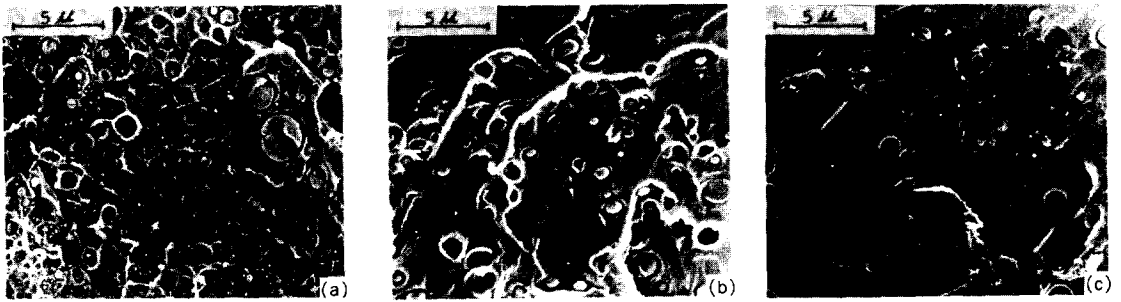


Fig. 3. Scanning electron micrographs obtained from cryogenically fractured cross-sectional surfaces of PMMA-2/PAR-3 blends : (a)20/80, (b)40/60, (c)80/20.

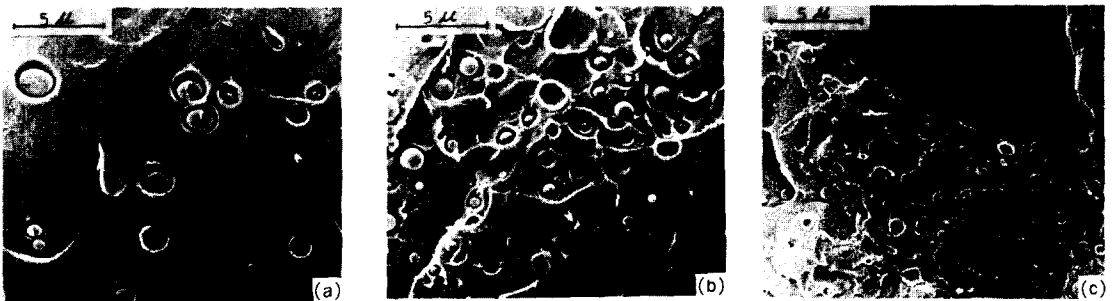


Fig. 4. Scanning electron micrographs obtained from cryogenically fractured cross-sectional surfaces of PMMA/PAR-3(80/20) blends : (a)PMMA-1, (b)PMMA-3, (c)PMMA-4.



Fig. 5. Scanning electron micrographs obtained from cryogenically fractured cross-sectional surfaces of PS/PAR(30/70) blends : (a)PS-2/PAR-1, (b)PS-3/PAR-2, (c)PS-4/PAR-4.

성 고분자의 조성변화에 따른 morphology의 변화를 나타내었는데, PAR-3의 함량이 많은 경우  $1\mu$ 이하의 PMMA-rich상의 입자가 다수 분산되어 있는 미세한 분산상태를 보이나 PMMA-2의 함량이 증가함에 따라 분산입자의 크기가 증가하면서 갯수가 감소하는 경향을 보이고 있다. 한편 Fig. 4에서는 분산 PAR-rich상의 입자크기가 PMMA의 분자량이 작을수록 감소하는 경향을 볼 수 있으며 이는 앞에서  $T_g$ 변화로 부터 관찰한 상용성의 결과와 일치한다.

Fig. 5에는 PS/PAR(30/70) 블렌드물의 구성 고분자의 분자량 변화에 따른 morphology의 변화를 나타내었는데 (a)와 (b)에서 PS-rich상의 입자가  $1\mu$ 정도의 크기로 분산하고 있으며, 구성 고분자의 분자량이 매우 작은 (c)의 경우  $1\mu$ 이하의 크기를 가짐을 볼 수 있다.

### 결 론

PAR-rich상 중에 PMMA가 녹아 들어가는 정도는 PMMA의 분자량이 50,000-150,000 범위에서 비교적 예민하게 변화하는데 비해 PAR-rich상 중에 PS가 녹아 들어가는 정도는 PS분자량이 30,000-300,000의 범위에서 변화하여도 큰 변화를 보이지 않았다. 또 PAR의 조성이 많은 경우 (70-80wt. %) PMMA-rich상과 PS-rich상은  $1\mu$

크기 정도의 입자로 PAR-rich상 중에 분산하고 있음을 볼 수 있었다.

이 연구는 1987년도 문교부 첨단 공학(신소재 분야) 학술 연구 조성비 의하여 수행 되었음.

### 참 고 문 헌

1. 安江健治, 岡林義雄, 工業材料, **33**, 59(1985).
2. O. Doi, *Plastics*, **37**, 57(1986).
3. K. Yasue, *Plastics*, **37**, 112(1986).
4. J. I. Eguiazabal, M. E. Calahorra, M. M. Cortázar, and J. J. Iruin, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 608(1984).
5. M. E. Calahorra, J. I. Eguiazabal, M. Cortázar, and G. M. Guzmán, *Polym. Commun.*, **28**, 39(1987).
6. A. Ausín, I. Eguiazabal, M. E. Muñoz, J. J. Peña, and A. Santamaría, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 529(1987).
7. A. Golovoy, M. F. Cheung, and H. Van Oene, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 1642(1987).
8. I. Mondragon and J. Nazabal, *Polym. Eng. Sci.*, **25**, 178(1985).
9. T. Kurauchi and T. Ohta, *J. Mater. Sci.*, **19**, 1669(1984).

10. J. C. Angola, Y. Fujita, T. Sakai, and T. Inoue, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **26**, 807 (1988).
11. W. N. Kim and C. M. Burns, *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 945(1987).
12. T. Kyu and J. M. Saldanha, *J. Polym. Sci., Polym. Lett.*, **26**, 33(1988).
13. G. C. Eastmond, M. Jiang, and M. Malinconico, *Br. Polym. J.*, **19**, 275(1987).
14. K. E. Min and D. R. Paul, *Macromolecules*, **20**, 2828(1987).
15. J. F. Rabek, *Experimental Methods in Polymer Chemistry*, p.62, John Wiley & Sons, Chichester, 1980.
16. W. N. Kim and C. M. Burns, *Macromolecules*, **20**, 1876(1987).
17. L. A. Wood, *J. Polym. Sci.*, **28**, 319(1958).