

폴리아릴레이트-폴리스티렌 블록 공중합체와 폴리아릴레이트 혹은 폴리스티렌과의 상용성

안 태 완 · 김 정 호 · 정 한 모* · 박 이 순** · 박 중 윤***

서울대학교 공업화학과 · *울산대학교 화학과 · **경북대학교 고분자공학과 · ***이화여자대학교 과학교육과
(1991년 7월 18일 접수)

Miscibility of Polyarylate-Polystyrene Block Copolymer with Polyarylate or Polystyrene

Tae Oan Ahn, Jung Ho Kim, Han Mo Jeong*, Lee Soon Park**, and Jong Yoon Park***

Dept. of Chemical Technology, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

**Dept. of Chemistry, University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea*

***Dept. of Polymer Science, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea*

****Dept. of Science Education, Ewha Womans University, Seoul 120-750, Korea*

(Received July 18, 1991)

요 약 : 구성 블록의 분자량이 다양한 multiblock 구조의 폴리아릴레이트-폴리스티렌 블록 공중합체와 폴리아릴레이트 혹은 폴리스티렌과의 이원블렌드의 상용성을 조사하였다. 블록 공중합체 중의 동종 구조 블록의 분자량이 클수록, 이종 구조 블록의 분자량이 작을수록 해당 고분자와의 상용성이 증가함을 유리전이온도, 유리전이온도에서의 열용량의 변화로부터 관찰할 수 있었다.

Abstract : Miscibility of binary blends of polyarylate-polystyrene multiblock copolymers of various block lengths with polyarylate or polystyrene was studied by thermal properties, i.e., glass transition temperature and heat capacity change at glass transition temperature. The miscibility of block copolymers with homopolymer, i.e., polyarylate or polystyrene, was increased as the length of the block with the same structure was increased and the length of the block with different structure was decreased.

서 론

최근 ABA 혹은 AB형 block copolymer와 homopolymer의 블렌드 계에 관한 다양한 연구 결과들이 보고되고 있다.^{1~4} Styrene-butadiene-styrene block copolymer(SBS)와 폴리스티렌(PS) 혹은 poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide)(PPO)와

의 블렌드계를 대표적인 예로 들 수 있으며, 이 경우 SBS block copolymer 중의 PS block과 PS 혹은 PPO와의 상용성은 block copolymer 중의 PS block의 분자량과 homopolymer의 분자량 비값, block copolymer중 각 block의 함량 등에 의해 좌우되며, PS보다는 specific interaction이 있는 PPO가 SBS 중의 PS block과 더 좋은 상용성을 가짐이 보고되었

다.^{5~8} 이에 반해 multiblock copolymer/homopolymer 블렌드계에 대한 연구 보고는 그다지 많지 않으나, 이 경우는 multiblock copolymer를 구성하는 block의 함량이 상용성에 중요 인자임이 보고 되었다.^{9~11}

Macro-azoinitiator를 이용한 polyarylate(PAR)-PS block copolymer의 합성과 열적 성질에 관하여 보고 한 바 있으며,^{12,13} macro-azoinitiator를 이용하여 합성한 block copolymer는 수개의 block으로 구성된 multiblock copolymer의 구조를 가짐이 알려져 있다.^{14,15} 또 열적 성질을 differential scanning calorimeter(DSC)로 관찰함으로써 다성분 고분자계의 상평형에 관한 많은 정보를 얻을 수 있다.^{16,17}

본 논문에서는 PAR-PS multiblock copolymer와 PAR 혹은 PS homopolymer와의 상용성에 미치는 각 block의 분자량의 영향을 DSC로 각 성분의 유리전이온도(T_g), 유리전이온도에서의 열용량의 변화(ΔC_p)를 관찰하여 조사하였다.

실 험

고분자 물질

PAR-PS block copolymer의 합성에 관해서는 이미 보고한 바 있으며,¹² 구성 블록의 점성도 평균 분자량(\bar{M}_v), 각 block의 T_g , 그리고 조성은 Table 1에 나타내었다. PAR은 Unitika사 제품인 U-100(T_g

Table 1. Characteristics of PAR-PS Block Copolymers

Sample Number	\bar{M}_v		$T_g(^\circ\text{C})$		PS Block Content (wt %)
	PAR Block	PS Block	PAR Block	PS Block	
1	12,400	17,100	138	—	9.9
2	12,400	22,300	138	77	18.4
3	12,400	33,600	138	78	31.6
4	12,400	44,000	141	79	48.0
5	12,400	58,700	142	80	43.0
6	12,400	78,100	143	80	50.7
7	12,400	101,700	146	81	59.6
8	12,400	148,000	—	82	65.3
9	8,100	14,300	136	78	12.7
10	8,100	21,500	137	79	20.1
11	8,100	26,200	137	81	35.5
12	8,100	36,100	140	82	50.1
13	8,100	44,000	143	81	46.9
14	8,100	85,200	144	81	57.2
15	8,100	96,500	—	82	65.5
16	8,100	134,800	—	82	69.9
17	6,200	11,600	137	—	13.2
18	6,200	16,400	141	79	21.8
19	6,200	20,000	141	80	37.1
20	6,200	32,700	—	84	59.6
21	6,200	44,000	—	81	50.4
22	6,200	60,500	—	81	59.5
23	6,200	77,100	—	82	67.3
24	6,200	102,700	—	84	71.0

=200°C, $\bar{M}_w=41,000$, $\bar{M}_n=18,000$)을 60°C에서 72시간 진공 건조 후 사용하였다. PS는 효성 BASF 사 제품인 GP 158K($T_g=104^\circ\text{C}$, $\bar{M}_w=330,000$, $\bar{M}_n=85,000$)을 동일한 요령으로 건조하여 사용하였다.

용매와 비용매

용매로 사용한 chloroform은 공업용을 증류수로 4회 세척한 다음 P₂O₅를 첨가하여 환류시키고 증류하여 사용하였으며, 사용 중에는 4Å molecular sieve를 담귀 두었다. 비용매인 메틸 알코올(MeOH)은 공업용을 증류하여 사용하였다.

용액 블렌딩

용매로 chloroform, 비용매로 MeOH를 사용하여 solution/precipitation 방법으로 블렌딩하였다. 용액 중 고분자의 양은 15 w/v%, 비용매의 부피는 용매의 10배로 하였다. 흡입 여과된 시료는 60°C에서 72시간 진공 건조시켰다.

열분석

DSC에 의한 열분석은 시료 20mg을 250°C에서 2분간 가열한 후 열음에 급냉한 뒤 20°C/min의 승온 속도로 하였다. 기기는 Perkin-Elmer사의 DSC-4를 사용하였으며, T_g 는 열용량 변화의 1/2이 되는 온도로 하였다.

결과 및 고찰

조성의 영향

Fig. 1에 PAR/PAR-PS block copolymer (Table 1의 No.5 시료) 블렌드물의 DSC thermogram을 도시하였는데, 블렌드 중 PAR-PS block copolymer의 조성이 50 wt% 이상인 경우 두개의 T_g , 즉 PS-rich 영역의 $T_g(T_{g1})$ 와 PAR-rich 영역의 $T_g(T_{g2})$ 가 분리되어 나타남을 볼 수 있다.¹⁸ 이 결과를 Fig. 2에 요약하여 나타내었는데, T_{g2} 는 PAR homopolymer와 PAR-PS block copolymer중 PAR block의 T_g 사이에서 나타나며 조성에 따라 변화함을 알 수 있다. 이는 두 성분이 상용성을 가지고 있음을 보여 준다. 한편 T_{g1} 은 PAR homopolymer의 함량이 증가함에

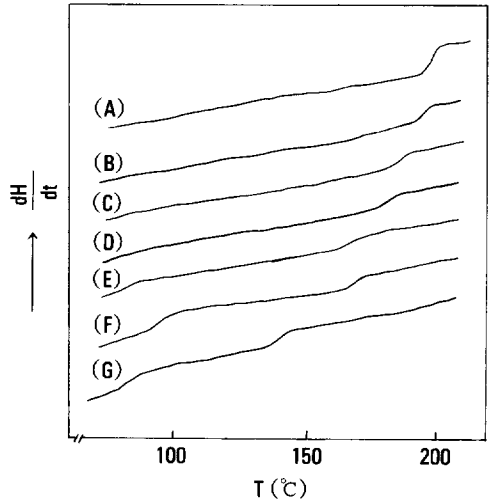


Fig. 1. DSC thermograms of the PAR/PAR-PS block copolymer (No. 5 in Table 1) blends in various ratios : (A) 10/0, (B) 9/1, (C) 7/3, (D) 5/5, (E) 3/7, (F) 1/9, (G) 0/10.

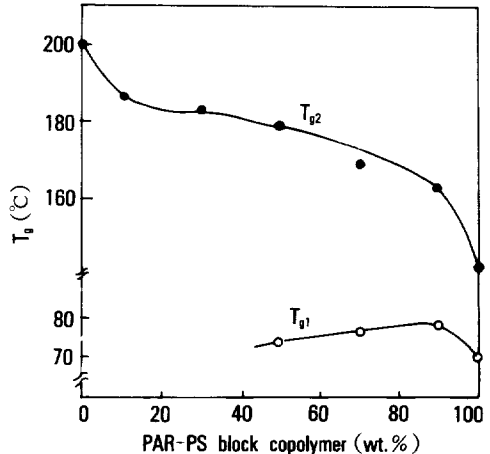


Fig. 2. T_g vs. blend ratio for the PAR/PAR-PS block copolymer (No. 5 in Table 1) blend.

따라 PAR-PS block copolymer중 PS block의 T_g 보다 조금 증가했다가 PAR homopolymer의 함량이 50 wt%보다 큰 경우 뚜렷이 관찰되지 않는 거동을 보인다. T_{g1} 의 증가는 block copolymer의 PS block 중 분자량이 작은 것들이 선택적으로 PAR-rich 영역으로 녹아 들어가거나 일부 PAR 분자가 PS-rich 영역

에 녹아 들어옴에 의한 것으로 생각되며, PAR homopolymer의 함량이 50 wt% 보다 많은 경우 T_{g1} 이 뚜렷이 관찰되지 않는 것은 PAR-PS block copolymer가 PS block과 함께 PAR-rich 영역으로 녹아 들어감에 의한 것으로 생각된다. 이는 Fig. 1(C), (D)에서 T_{g2} 에서의 ΔC_p 가 낮은 온도 영역으로부터 넓게 관찰되고 있다는 사실로부터도 확인할 수 있다.^{7,8}

한편 다음 식 (1)로부터 계산되는 1-F 값은 두 상 사이에 존재하는 경계면의 양의 척도가 되는데,¹⁹ Table 2의 PAR/PAR-PS block copolymer 블렌드에서 1-F 값이 0보다 큰 값을 갖는 것은 경계면 혹은 DSC로 뚜렷이 관찰되지 않는 PS-rich 상의 존재 가능성을 제시하는 것으로 생각된다.

$$1-F = 1 - \frac{w_1 \cdot \Delta C_{p1} + w_2 \cdot \Delta C_{p2}}{w_1 \cdot \Delta C_{p1}^0 + w_2 \cdot \Delta C_{p2}^0} \quad (1)$$

여기서 w 는 각 성분(1은 PS, 2는 PAR)의 중량 분율, ΔC_p^0 는 각 homopolymer의 T_g 에서의 ΔC_p 값 ($\Delta C_{p1}^0 : 0.0888 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$, $\Delta C_{p2}^0 : 0.0584 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$), ΔC_{p1} , ΔC_{p2} 는 블렌드에서 관찰된 각 성분의 ΔC_p 값이다.

Fig. 3에는 PS/PAR-PS block copolymer(Table 1의 No.5 시료) 블렌드물의 DSC thermogram을, 또 이를 요약한 것을 Fig. 4에 나타내었는데, PAR-PS block copolymer의 함량이 증가함에 따라 T_{g1} 은 PS homopolymer의 T_g 에 비해 조금 증가했다가 다시 감소하면서 block copolymer중 PS block의 T_g 에 근접해 가는 거동을 보인다. PAR-PS block copoly-

mer를 소량 첨가한 경우 PS homopolymer보다 T_g 가 조금 증가하는 것은 PAR-PS block copolymer가 PAR block과 함께 PS 영역으로 녹아 들어감에 의한 것으로 생각되며,¹⁸ 이는 Fig. 3(C), (D)에서 T_{g1} 에서의 열용량의 변화가 PS homopolymer보다 넓은 온도 범위에서 관찰된다는 사실로부터 확인된다. 한

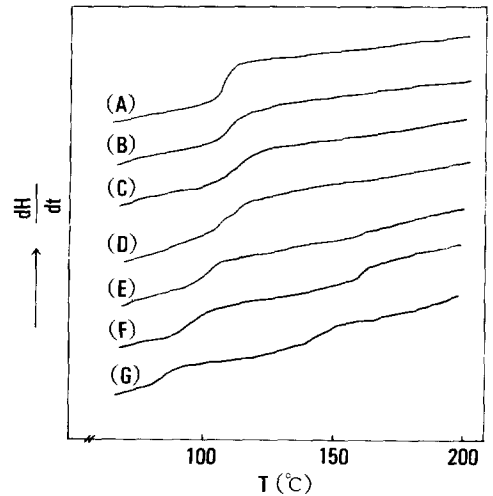


Fig. 3. DSC thermograms of the PS/PAR-PS block copolymer (No. 5 in Table 1) blends in various ratios : (A) 10/0, (B) 9/1, (C) 7/3, (D) 5/5, (E) 3/7, (F) 1/9, (G) 0/10.

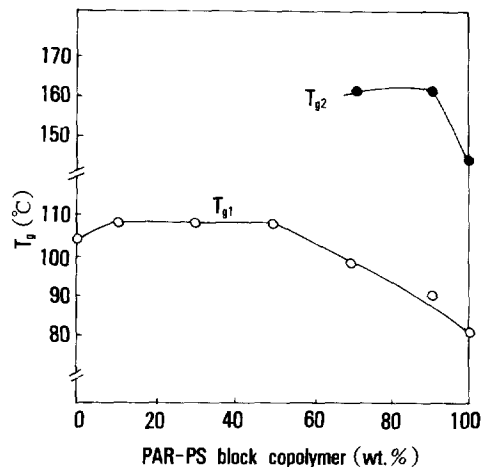


Fig. 4. T_g vs. blend ratio for the PS/PAR-PS block copolymer (No. 5 in Table 1) blend.

Table 2. 1-F Values of PAR-PS Block Copolymer(No. 5 in Table 1) Blend with PAR or PS

PAR/PAR-PS Block Copolymer Blend		PS/PAR-PS Block Copolymer Blend	
Weight Ratio	1-F	Weight Ratio	1-F
9/1	0.07	9/1	0.04
7/3	0.09	7/3	0.07
5/5	0.11	5/5	0.09
3/7	0.07	3/7	0.07
1/9	0.05	1/9	0.05

편 T_{g2} 는 첨가되는 PS homopolymer의 함량이 증가함에 따라 block copolymer 중 PAR block의 T_g 로부터 조금 증가하는 경향을 보이는데, 이는 PAR-PS block copolymer 중 PAR block의 분자량이 작은 것이 선택적으로 PS-rich 영역으로 녹아 들어감에 의한 것으로 생각된다. 한편 Fig. 4에서 T_{g2} 는 Fig. 2의 T_{g1} 보다 PAR-PS block copolymer의 함량이 더 많은 조성에서 관찰되지 않는데, 이는 PAR block의 분자량이 PS block보다 상대적으로 작아 상대편 구성 성분 영역으로의 상용성이 더 큰데 기인하는 것으로 생각된다.¹⁸

분자량의 영향

Fig. 5에 PAR/PAR-PS block copolymer의 5/5 (무계비) 블렌드에서 block copolymer 중 PAR block의 \bar{M}_v 가 일정한 경우 PS block의 \bar{M}_v 변화에 따른 T_{g2} 와 ΔC_{p2} 의 변화를 도시하였다. PS block의 \bar{M}_v 값이 증가함에 따라 T_{g2} 가 증가하는 것은 PS block의 분자량이 클수록 PAR-rich 영역으로 녹아 들어가는 PS block과 PAR block의 양이 적어지기 때문으로 설명할 수 있다. 또, ΔC_{p2} 가 homo PAR의 ΔC_p 값(0.0584 cal/g°C)보다 큰 값을 갖다가 오히려 감소하는 것도 PS block의 분자량이 작은 경우는 PS block 중 일부가 PAR-rich 영역으로 녹아 들어가나 PS block의 분자량이 큰 경우는 PAR block 중 일부가 PS-rich 영역으로 녹아 들어감에 의한 것으로 생각된다.

Fig. 6에는 PS block의 \bar{M}_v 가 일정한 경우 PAR block의 \bar{M}_v 변화에 따른 T_{g2} 와 ΔC_{p2} 의 변화를 도시

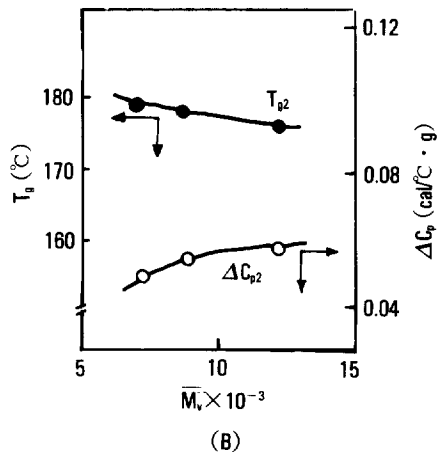
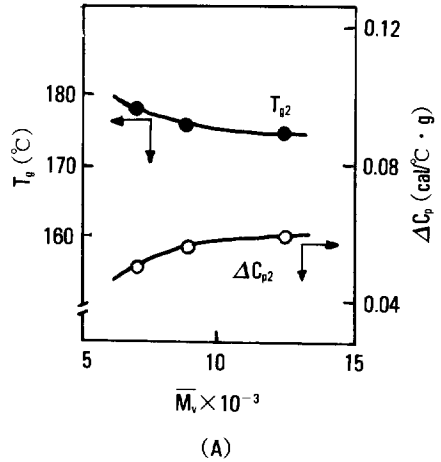


Fig. 6. T_{g2} and ΔC_{p2} of PAR/PAR-PS block copolymer (5/5) blend vs. chain length of PAR block in the block copolymer of different \bar{M}_v of PS block : (A) 20,000-22,000, (B) 33,000-38,000.

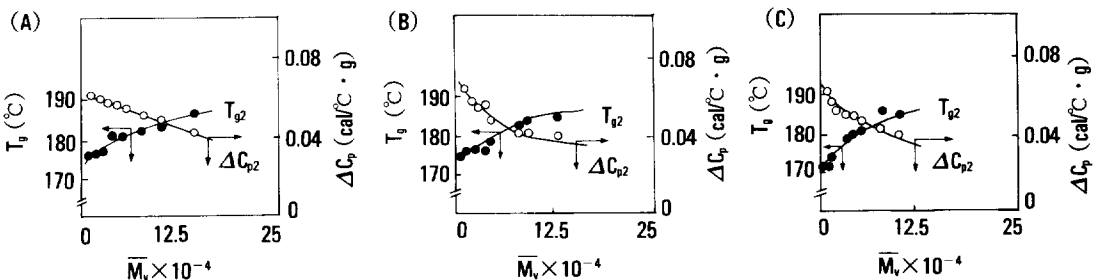


Fig. 5. T_{g2} and ΔC_{p2} of PAR/PAR-PS block copolymer (5/5) blend vs. chain length of PS block in the block copolymer of different \bar{M}_v of PAR block : (A) 12,400, (B) 8,100, (C) 6,200.

하였는데, PAR block의 \bar{M}_v 가 증가함에 따라 미세하게 T_{g2} 는 감소, ΔC_{p2} 는 증가하는 경향을 보이고 있다. 이는 PAR block의 분자량이 증가하는 경우, block copolymer가 PS block과 함께 PAR-rich 영역으로 녹아 들어갈 가능성이 커짐에 따른 결과로 생각된다. 그러나 그 변화 정도가 Fig. 5보다 작은 것은 Fig. 5의 PS block의 \bar{M}_v 변화 정도보다 Fig. 6의 PAR block의 \bar{M}_v 변화 폭이 훨씬 작음에 따른 결과로 생각된다.

Fig. 7에 PS/PAR-PS block copolymer의 5/5(무계비) 블렌드에서 PAR block의 \bar{M}_v 가 일정한 경우 PS block의 \bar{M}_v 값의 변화에 따른 T_{g1} 과 ΔC_{p1} 의 변화를 도시하였다. PS block의 \bar{M}_v 가 증가함에 따라 ΔC_{p1} 이 PS homopolymer의 ΔC_p 값(0.0888 cal/g°C)보다 작은 값에서 큰 값으로 증가하고 있는데, 이는 PS-rich 영역으로 녹아 들어가는 PAR block의 양이 증가함에 의한 것으로 생각된다. 한편 T_{g1} 은 큰 변화가 관찰되지 않는데 이는 PS homopolymer보다 T_g 가 낮은 PS block과 T_g 가 높은 PAR block이 동시에 녹아 들어옴에 의한 결과로 생각되며, Fig. 3(D)에서 T_{g1} 에서의 열용량의 변화가 PS homopolymer보다 넓은 온도 범위에서 관찰되는 사실이 이를 설명한다.^{7,8}

Fig. 8에 PAR-PS block copolymer 중 PS block의 \bar{M}_v 가 일정하고 PAR block의 \bar{M}_v 가 증가하는 경우 ΔC_{p1} 과 T_{g1} 의 변화를 나타내었는데, ΔC_{p1} 은 미세하게 감소하는 경향을 보이며, T_{g1} 은 거의 일정한 값을 가진다. ΔC_{p1} 의 감소는 PAR block의 분자량이

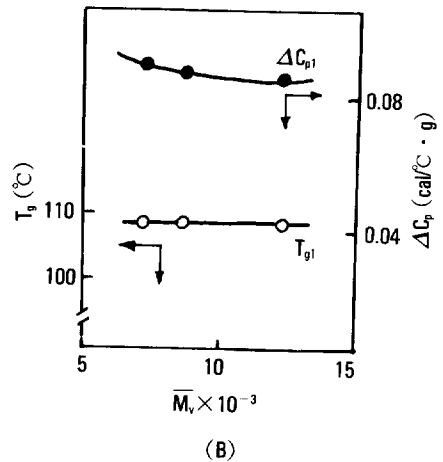
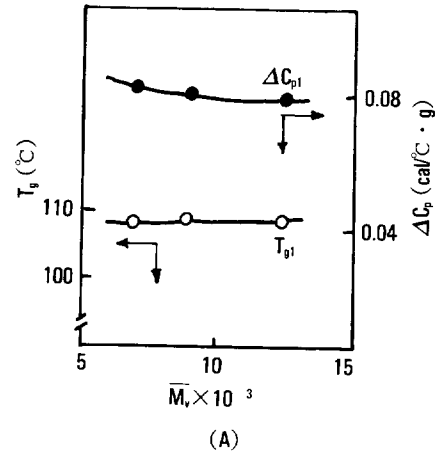


Fig. 8. T_{g1} and ΔC_{p1} of PS/PAR-PS block copolymer (5/5) blend vs. chain length of PAR block in the block copolymer of different \bar{M}_v of PS block : (A) 20,000-22,000, (B) 33,000-38,000.

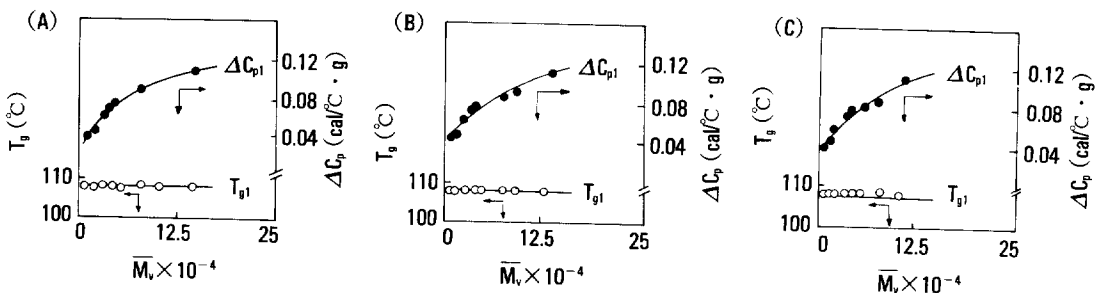


Fig. 7. T_{g1} and ΔC_{p1} of PS/PAR-PS block copolymer (5/5) blend vs. chain length of PS block in the block copolymer of different \bar{M}_v of PAR block : (A) 12,400, (B) 8,100, (C) 6,200.

증가하는 경우 PS-rich 영역으로 녹아 들어가는 PAR block의 양이 감소함에 의한 것으로 생각된다. T_g 이 거의 일정한 값을 갖는 것은 PAR block의 PS-rich 영역으로 녹아 들어오는 정도가 감소하는 것과 PS block중 분자량이 작은 일부가 PAR-rich 영역으로 녹아 들어감에 동시에 일어남에 의한 것으로 설명하거나, 사용 block copolymer 중의 PS homopolymer보다 T_g 가 낮은 PS block이 PS homopolymer 영역으로 녹아 들어가는 정도가 PAR block의 \bar{M}_v 가 클수록 감소하여 T_g 가 증가하는 효과와 사용한 block copolymer중 PS block의 T_g 가 PAR block의 \bar{M}_v 가 클수록 애초 낮은 (Table 1 참조) 효과가 상쇄된 것으로 설명할 수 있을 것으로 생각된다.

결 론

PAR-PS multiblock copolymer와 PAR 혹은 PS와의 이원 블렌드에서 block copolymer의 PAR 혹은 PS homopolymer와의 상용성은 동종 분자 구조의 block의 분자량이 클수록, 이종 분자 구조의 block의 분자량이 작을수록 증가함을 관찰할 수 있었다.

본 연구는 '89년도 문교부 신소재 분야 연구 지원에 의해 이루어 졌음.

참 고 문 헌

1. J. Kressler, F. E. Karasz, H. -W. Kammer, and U. Morgenstern, *Makromol. Chem.*, **191**, 1623 (1990).
2. H. Xie, Y. Liu, M. Jiang, and T. Yu, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **10**, 115 (1989).
3. M. D. Whitmore and J. Noolandi, *Macromolecules*, **18**, 2486 (1985).
4. D. Rigby and R. -J. Roe, *Macromolecules*, **17**, 1778

- (1984).
5. J. Kressler, H. -W. Kammer, U. Morgenstern, B. Litauszki, W. Berger, and F. E. Karasz, *Makromol. Chem.*, **191**, 243 (1990).
6. C. D. Han, J. Kim, J. K. Kim, and S. G. Chu, *Macromolecules*, **22**, 3443 (1989).
7. P. S. Tucker, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *Macromolecules*, **21**, 1678 (1988).
8. P. S. Tucker, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 1817 (1987).
9. T. O. Ahn, Y. J. Yoon, and H. M. Jeong, *Polymer (Korea)*, **14**, 14 (1990).
10. T. O. Ahn, Y. J. Yoon, and H. M. Jeong, *Polymer (Korea)*, **13**, 581 (1989).
11. J. K. Kallitsis, D. D. Sotiropoulou, and N. K. Kalfoglou, *Polymer*, **29**, 1233 (1988).
12. T. O. Ahn, J. H. Kim, H. M. Jeong, S. W. Lee, and J. Y. Park, *Polymer (Korea)*, **14**, 417 (1990).
13. T. O. Ahn, J. H. Kim, J. C. Lee, H. M. Jeong, and J. Y. Park, *submitted to J. Polym. Sci., Polym. Chem. Edn.*
14. H. Inoue, A. Matsumoto, K. Matsukawa, A. Ueda, and S. Nagai, *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 1815 (1990).
15. R. Walz and W. Heitz, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Edn.*, **16**, 1807 (1978).
16. W. N. Kim and C. M. Burns, *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 1575 (1990).
17. U. Gaur and B. Wunderlich, *Macromolecules*, **13**, 1618 (1980).
18. T. O. Ahn, H. M. Jeong, S. M. Lee, and Y. J. Lee, *Polymer (Korea)*, **13**, 309 (1989).
19. E. J. Beckman, F. E. Karasz, R. S. Porter, W. J. MacKnight, J. Van Hunsel, and R. Koningsveld, *Macromolecules*, **21**, 1193 (1988).