

# Tetramethyl Bisphenol-A Polyarylate의 합성과 Poly(styrene-co-acrylonitrile)과의 상용성에 관한 연구

남 병 옥 · 엄 달 호\*

서울 대학교 공업화학과 · \*대한 페인트 잉크(주) 기술연구소  
(1992년 10월 28일 접수)

## Synthesis of Tetramethyl Bisphenol-A Polyarylate and The Study of It's Miscibility with Poly(styrene-co-acrylonitrile)

Byeong Uk Nam and Dalho Um\*

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

\* R & D Center, Daihan Paint & Ink Co, Ltd, Anyang, 430-030, Korea

(Received October 28, 1992)

**요 약 :** Tetramethyl bisphenol-A polyarylate(TMPAr)와 poly(styrene-co-acrylonitrile)(SAN) 블렌드 계의 상거동을 시차 열량 주사기를 이용하여 조사하였다. TMPAr은 acrylonitrile(AN) 함량이 4~15 wt% 범위의 SAN과 완전한 상용성을 보였다. 이러한 현상은 bisphenol-A polyarylate(PAr)에 비해 TMPAr의 증가된 소수성과 SAN 내의 styrene과 AN unit 간의 분자내 반발 효과에 기인한 것으로 생각된다.

**Abstract :** The phase behavior of blends of tetramethyl bisphenol-A polyarylate(TMPAR) with poly(styrene-co-acrylonitrile)(SAN), was examined by differential scanning calorimetry. TMPAr was found to be completely miscible with SAN having 4~15 wt% acrylonitrile(AN). These phenomena were ascribed to the enhanced hydrophobicity of TMPAr compared with bisphenol-A polyarylate (PAr) and to the intramolecular repulsion effect between styrene and AN units in SAN copolymers.

### 서 론

Bisphenol-A polyarylate(PAr)는 bisphenol-A polycarbonate(PC)와 더불어 최근들어 각광 받고 있는 engineering plastic 으로 분류된다. PAr은 PC보다 내열성이 더욱 우수하고 기계적인 성질도 우수하나 용융점도가 높아 가공성이 다소 떨어지는 단점이 있

어 고분자 블렌드를 통한 물성 개량 및 가공성 향상에 응용될 수 있다.

PC는 현재까지 고분자 블렌드로의 연구가 많이 발표되어 있는 반면 PAr은 이와상용성을 보이는 고분자 쌍이 일부 polyester에 국한되어 있는 이유로 많은 보고가 되어있지 않다.<sup>1</sup>

PC는 polystyrene(PS)과 상분리 거동을 보이나,<sup>2</sup>

bisphenol-A의 방향족 환에 메틸기를 도입하여 사슬의 소수성을 증가시킨 tetramethyl bisphenol-A polycarbonate(TMPC)는 PS와의 블렌드에서 한개의 유리전이온도( $T_g$ )를 나타내는 상용성을 보이는 계로 알려져 있다.<sup>3</sup> 또한 TMPC와 poly(styrene-co-acrylonitrile)(SAN) 블렌드는 TMPC/PS 블렌드보다 lower critical solution temperature(LCST)가 더 높은 온도에서 관찰되며, 이는 SAN중 styrene(St) 반복 단위와 acrylonitrile(AN) 반복단위 사이의 분자내 반발효과(intramolecular repulsion effect)로 설명되고 있다.<sup>4,5</sup>

PAr은 PS와 블렌드에서 뚜렷한 상분리 거동을 보이며,<sup>6</sup> St에 AN을 공중합시킨 SAN 과의 블렌드에서는 상용성이 다소 증가된  $T_g$  거동을 보이나 여전히 두개의 독립된 상으로 존재한다.<sup>7,8</sup>

따라서 PC와 구조가 비슷한 PAr을 modification한 tetramethyl bisphenol-A(TMPAr)을 합성하여 SAN 공중합체와의 상용성 증가를 시도하였다. TMPAr은 PAr보다  $T_g$ 가 20°C 정도 높은 고분자로 알려져 있다.<sup>9</sup> 본 연구실에서는 TMPAr/PS 블렌드계에 대한 연구를 보고한 바 있으며,<sup>10</sup> TMPAr/SAN 블렌드계에 대해서도 TMPAr/SAN11, TMPAr/SAN25 블렌드에 대한 상용성 여부를 보고한 바 있다.<sup>11</sup>

TMPAr/PS 블렌드는 상용성은 없지만 PAr/PS에 비해서는 상용성이 증가된 현상이 조사되었으며, TMPAr/SAN 블렌드계에서는 SAN중 AN 함량에 따라 miscibility window가 존재함을 조사한 바 있어, 상용성을 부여하는 AN 함량의 정확한 범위를 확인할 필요를 느끼게 되었다. 아울러 이론적 고찰을 통해 TMPAr/SAN 블렌드계의 interaction parameter 값도 구하고자 한다.

## 실 험

TMPAr을 합성하는데 필요한 tetramethyl bisphenol-A(TMBPA) 단량체는 합성하여 사용하였다. 2,6-Dimethyl phenol(DMP)과 acetone을 dry HCl 조건하에서 반응시켜 생성물을 얻고 이것을 메탄올/

물로 여러번 재결정하여 TMBPA를 얻었다.<sup>12</sup>

이와같이 합성된 TMBPA와 terephthaloyl chloride(TPC)/isophthaloyl chloride(IPC)의 50/50 혼합물과 chloroform 중에서 acid acceptor로 triethylamine을 사용하여 TMPAr을 합성하였다. 합성된 TMPAr의 고유 점성도,  $[\eta]$ 는 25°C chloroform에서 측정된 결과 0.40 dl/g 이었고, 유리 전이 온도( $T_g$ )는 225°C였다. 또한 polystyrene 기준으로 측정된 GPC(Waters 100) 결과는  $\bar{M}_w=25,000$ 이었다. 한편 SAN 공중합체의 합성은 benzoyl peroxide를 개시제로 70°C에서 라디칼 중합하여 합성하였고 중합율을 10% 이하로 하였다. SAN의 조성과 분자량 그리고  $T_g$ 를 Table 1에 나타내었다.

TMPAr/SAN 블렌드는 methylene chloride에 5 w/v%로 상온에서 교반하여 녹인 후, 비용매인 메탄

**Table 1.** Composition, Molecular Weights, and Glass Transition Temperatures of SAN Copolymers

Polymers	Compositions <sup>a</sup>		$\phi_{AN}^b$	$\bar{M}_n^c$ (g/mole)	$T_g$ (°C)
	AN wt%	AN mole%			
PS	0	0	0	85,000	104
SAN 3	3.5	6.6	0.039	96,400	106
SAN 4	4.2	7.9	0.048	92,000	108
SAN 6	5.7	10.6	0.065	77,300	109
SAN 7	7.1	13.0	0.080	72,000	108
SAN 9	8.6	15.6	0.097	98,000	107
SAN 10	9.5	17.1	0.107	94,700	109
SAN 12	11.5	20.3	0.129	87,700	108
SAN 13	12.7	22.2	0.142	87,000	108
SAN 14	13.9	24.1	0.156	74,000	107
SAN 15	14.7	25.3	0.165	83,400	109
SAN 16	15.5	26.5	0.173	87,100	111
SAN 18	17.8	29.8	0.198	71,100	112
SAN 20	19.5	32.2	0.217	84,300	111
SAN 25	25.0	39.5	0.275	73,700	113
SAN 30	30.0	45.7	0.329	121,000	122

<sup>a</sup> Copositions were determined by elemental analysis.

<sup>b</sup> Volume fraction of acrylonitrile(AN).

<sup>c</sup> Number average molecular weights were determined by GPC.

올에 천천히 부어 침전으로 얻었으며, 따뜻한 메탄올로 수회 세척후 80°C 진공 건조기에서 48시간 건조시켰다.

T<sub>g</sub>는 DSC(Perkin Elmer DSC-4)를 사용하여 TMPAr의 T<sub>g</sub>보다 25°C 높은 250°C에서 3분간 녹인 후 320°C/min으로 급냉시키고, 이어서 20°C/min으로 승온시키면서 측정하였다.

### 결과 및 고찰

합성된 TMBPA를 사용하여 TMPAr을 합성하였고, 그 반응식을 Fig. 1에 나타내었다. TMPAr의 NMR spectrum을 Fig. 2에 나타내었는데 TMBPA unit의 3종류 proton 피크가 1.6, 2.1, 6.8 ppm 부근에서 나타나고, TPC/IPC unit의 proton 피크가 8 ppm 이하에서 나타나고 있다. 따라서 합성된 고분자 물질은 TMPAr임을 확인할 수 있었다.

TMPAr/SAN 블렌드물의 상용성은 DSC에 의해 T<sub>g</sub>를 측정하여 조사하였는데, SAN 공중합체중 acrylonitrile(AN)의 함량 변화에 따라서 균일상과 상분리가 일어난 상을 보이고 있는데 이는 최근까지 발표된 보고에 의하면 공중합체내의 반복단위간의 분자내 반발효과로 설명하고 있다.<sup>4,5</sup>

본 실험에서도 이와같은 효과가 나타나 TMPAr과의 상용성을 증가시키는 요인으로 작용하고 있다고

생각된다. 먼저 TMPAr/SAN 3 블렌드에서 TMPAr의 블렌드 조성에 따른 T<sub>g</sub> 거동을 Fig. 3에 나타내었다.

전 조성에서 독립된 두개의 T<sub>g</sub>가 관찰되었으나, PAr/SAN 3, TMPAr/PS 블렌드계보다는 상용화 정도가 증가한 경향을 보이고 있다.<sup>7,10</sup> 한편 SAN의 T<sub>g</sub> 상승보다 TMPAr의 T<sub>g</sub> 강하가 큰 이유는 SAN이 TMPAr rich 상으로 용해화되는 정도가 TMPAr이 SAN rich 상으로 용해화되는 정도보다 매우 크기 때문인 것으로 볼 수 있다.

Fig. 4은 TMPAr/SAN 12 블렌드의 T<sub>g</sub> 거동을 보이고 있는데 블렌드 전 조성에서 하나의 T<sub>g</sub>가 관찰되었다. 이와같은 T<sub>g</sub> 거동을 Fox 식에 의한 이론적 거동과 비교하면 negative deviation을 보이고 있다. 이러한 현상은 TMPC/SAN 블렌드 등에서도 나타나

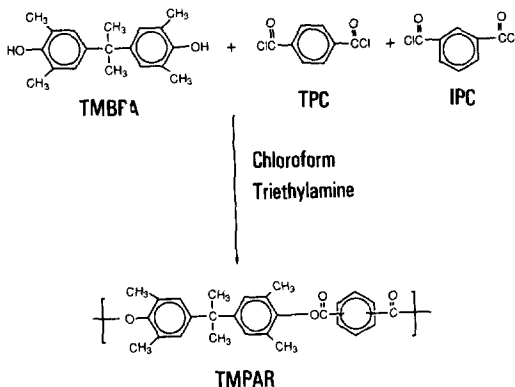


Fig. 1. Schematic representation of synthesis of TMPAr.

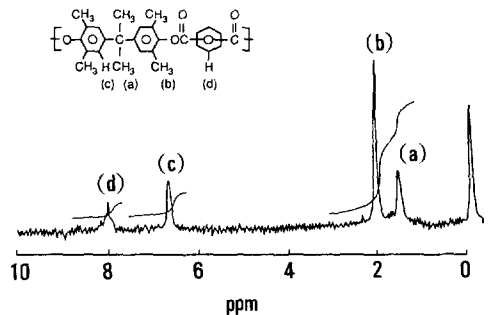


Fig. 2. NMR spectrum of tetramethyl bisphenol-A polyarylate(TMPAr).

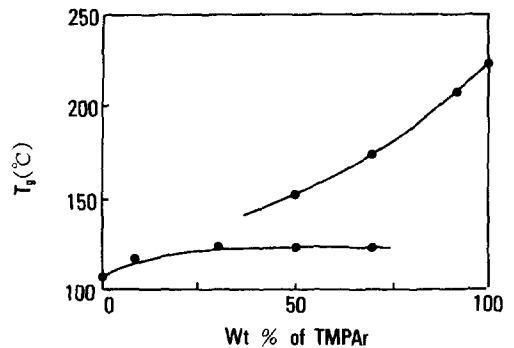


Fig. 3. Glass transition behavior for TMPAr blend with SAN3.

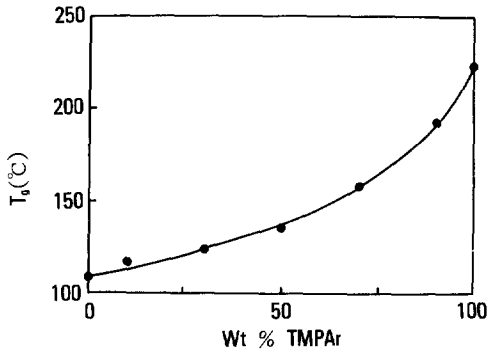


Fig. 4. Glass transition behavior for TMPAr blend with SAN12.

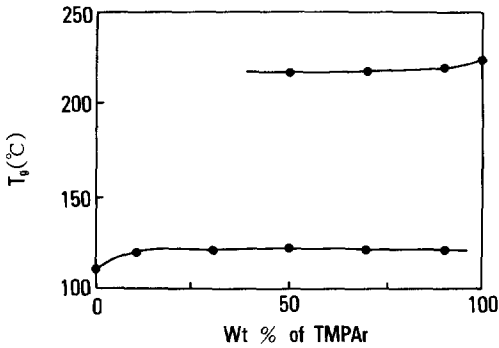


Fig. 5. Glass transition behavior for TMPAr blend with SAN20.

고 있는데,<sup>4</sup> 이는 앞에서 설명한 바와 같이 SAN이 TMPC rich 상으로 용해화되는 현상에 기인하는 것으로 생각할 수 있다.

Fig. 5는 TMPAr/SAN 20 블렌드의  $T_g$  거동인데 블렌드 조성에 관계없이 상용성이 없는 것을 알 수 있다. 이상의 결과로 볼때 TMPAr/SAN 블렌드에서 SAN 공중합체중 TMPAr과 상용성을 보이는 miscibility window가 분명히 존재함을 알 수 있다.

Fig. 6은 TMPAr/SAN(50/50) 블렌드를 SAN 공중합체내의 AN 함량을 변화시켜가면서 측정한  $T_g$  결과이다. SAN 공중합체중 AN 함량이 4~15 wt%에서 miscibility window가 형성됨을 확인하였다.

Coleman은 non-hydrogen bonding의 블렌드계에 대하여 용해도 상수( $\delta$ ) 값을 이용해 상용성 유무를

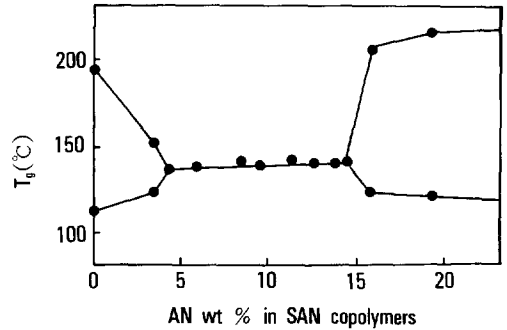


Fig. 6. Glass transition temperatures for blend containing 50% TMPAr and 50% SAN copolymers versus AN content of copolymers.

예측하였다.<sup>13</sup> 특히 단일 중합체와 공중합체의 블렌드의 경우, 상분리를 일으키는 값의 차이에 있어서 임계값을 제안하였으며 또한 실제 고분자 블렌드계에 적용하여 많은 실험적 결과와 잘 일치됨을 설명해주었다. 두 고분자 상호간의 가장 약한 인력으로 분산력(dispersive force)을 제안하였고 이러한 계의 임계 용해도 상수값의 차이,  $(\Delta\delta)_{crit}$ 는  $0.1(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 로 보았다. 이는 두 고분자의 용해도 상수값의 차가  $0.1(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$  이하이면 상용성을 보인다는 뜻이 된다. 다음으로 좀 더 강한 인력은 약한 분자간 상호작용(weak intermolecular interaction)이다. 이는 vinyl chloride나 AN segment를 포함하는 고분자가, 에스테르 또는 아세테이트와 같은 관능기를 지닌 극성고분자와 블렌드 될 경우가 이에 속한다. 이는 극성이 있는 관능기가 있지만 수소 결합은 하지 않는 계로서,  $(\Delta\delta)_{crit}$ 이  $0.5(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 라는 좀 더 큰 값을 갖게 된다. 그 밖에 고분자 상호간의 인력이 강한 블렌드계도 존재하는데 이 경우  $(\Delta\delta)_{crit}$  값은 그보다 더 큰 값을 갖게 된다.

본 연구에서는 Coleman이 제안한 용해도 상수에 의한 miscibility window예측의 여러 단계 중 일부분을 도입하여 해석을 시도하였다. TMPAr과 SAN공중합체의 용해도 상수값은 Small이 제안한 group contribution방법으로 구한 결과  $\delta_{\text{TMPAr}}=9.72(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ ,  $\delta_{\text{PS}}=9.48(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ ,  $\delta_{\text{PAN}}=13.83(\text{cal}/$

cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>을 얻었고 δ<sub>SAN</sub>값은 δ<sub>PS</sub>와 δ<sub>PAN</sub>을 기준으로 두 고분자 간의 부피 분율에 따라 구했다. 이와 같이 구한 용해도 상수값과 SAN공중합체 조성과의 함수 관계로 miscibility window를 예측해 보았다.

Fig. 7에서 볼 때 δ<sub>TMPAr</sub>=δ<sub>SAN</sub>인 점 양쪽으로 상용성을 보이는 부분에서, 블렌드를 섞이게 하는 상호 인력의 형태가 조금 다르다고 할 수 있다. 즉, SAN 중 AN의 함량이 적은 쪽에서는 분산력(dispersive force)이 우세할 것이고 AN의 함량이 많아짐에 따라 공중합체의 극성이 증가하여 TMPAr과의 상호 인력이 강해져서 Coleman이 제안한 약한 분자간 상호작용(Weak Intermolecular Interaction) 영역에 접근하게 된다. 따라서 상분리를 일으키는 용해도 상수값의 차이(Δδ)<sub>crit</sub>도 일률적으로 적용하는 것은 의미가 없게 된다. 그 결과 miscibility window에서 AN의 함량이 적은 쪽의 경계는 0.1<(Δδ)<sub>crit</sub><<0.5, AN의 함량이 많은 쪽에서의 경계는 0.1<<(Δδ)<sub>crit</sub><0.5로 규정 지을 수 있다. 한편, (Δδ)<sub>crit</sub> 값이 0.1일 때와 0.5일 때의 AN 함량은 Fig. 7에서 보듯이 각각 4 wt%, 15 wt%에 해당되므로 이는 본 실험에서 얻은 결과와 잘 일치됨을 알 수 있었다.

이상에서 TMPAr/SAN의 블렌드에서 SAN이 miscibility window를 갖게 되는 이유를 Coleman이 제안한 이론을 토대로 살펴보았다. 이를 근간으로 TMPAr/SAN 블렌드계에 존재하는 3개의 interaction parameter값을 구할 필요가 있어서 이론적으로

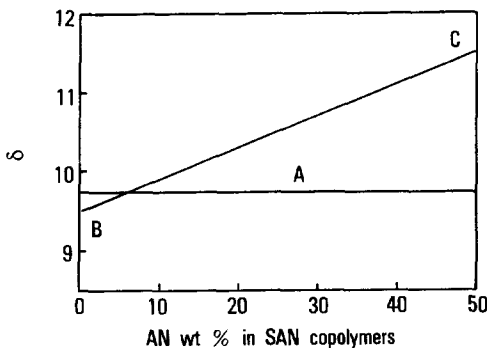


Fig. 7. Solubility parameters of polymers versus AN content of copolymers ; A) TMPAr B) PS C) PAN.

고찰해 보고자 한다.<sup>14</sup> 두개의 고분자 A와 B의 블렌드에 있어서 단위 부피당의 자유에너지(ΔG<sub>M</sub>)의 계산은 다음의 Flory-Huggins 격자 이론으로 설명된다.

$$\frac{\Delta G_m}{RT} = (\phi_A/V_A)\ln\phi_A + (\phi_B/V_B)\ln\phi_B + (\phi_A\phi_B - B_{blend})/RT \quad (1)$$

여기서, V<sub>i</sub>는 i성분의 molar volume이고 φ<sub>i</sub>는 i성분의 부피 분율이다.

일반적으로, 고분자 블렌드의 경우 엔트로피 변화(ΔS<sub>m</sub>)는 작기때문에 식(1)에서 첫번째, 두번째 항의 기여도는 작은 반면, 세번째 항으로 설명되는 엔탈피 변화(ΔH<sub>m</sub>)는 상용성에 큰 영향을 미치게 된다. 따라서 엔탈피 항을 살펴보면 B<sub>blend</sub>값이 ΔH<sub>m</sub>값에 포함 되어 있고 B<sub>blend</sub>는 단일중합체(A)/공중합체(C<sub>y</sub>D<sub>1-y</sub>) 블렌드에 있어서 Paul의 binary interaction model에 의해 다음과 같이 표현된다.<sup>15</sup>

$$B_{blend} = yB_{AC} + (1-y)B_{AD} - y(1-y)B_{CD} = f(y) \quad (2)$$

여기서, y는 공중합체에서 C성분의 부피 분율이고 B<sub>ij</sub>는 i와 j성분의 segmental interaction의 에너지 밀도를 나타낸다.

고분자간의 블렌드에 있어서 상용성의 예측은 B<sub>blend</sub> 값으로 행한다.

B<sub>blend</sub><0 상용성 있음

B<sub>blend</sub>=0 상분리

B<sub>blend</sub>>0 상용성 없음

무한의 분자량을 갖는 고분자 블렌드에서 상분리는 다음의 조건에서 일어나게 된다.

$$B_{blend} = B_{crit} = 0$$

B<sub>crit</sub>은 B<sub>crit</sub> = (1/2)RT (V<sub>A</sub><sup>-0.5</sup> + V<sub>CD</sub><sup>-0.5</sup>)<sup>2</sup>로 표현되고 V<sub>i</sub>는 i성분 고분자의 몰 부피이다. 이때 고분자의 분자량이 무한대가 되면 B<sub>crit</sub>값은 0에 수렴하게 되기 때문이다. 유한의 분자량을 갖는 고분자 블렌드에 있어서도 B<sub>blend</sub>=B<sub>crit</sub>에서 상분리가 일어난다. 다만 B<sub>crit</sub> 값이 0이 아닌 어떤 양의 값을 주므로 B<sub>blend</sub> 값이 B<sub>crit</sub> 이상에서만 상용성이 없게 되어 상

용성이 좀더 증가하게 된다. (2)식으로 상분리가 일어나는 조건을 표시하면 다음 식(3)으로 표현된다.

$$B_{CD}y^2 + (B_{AC} - B_{CD} - B_{AD})y + B_{AD} - B_{crit} = 0 \quad (3)$$

이때 공중합체  $C_yD_{1-y}$ 에서 miscibility의 한계( $y_1, y_2$ )를 구한다면 다음과 같은 식으로  $B_{ij}$  값 계산이 가능해진다.

$$y_1 y_2 = (B_{AD} - B_{crit}) / B_{CD} \quad (4)$$

$$y_1 + y_2 = (B_{CD} + B_{AD} - B_{AC}) / B_{CD} \quad (5)$$

본 실험에서는 단일 중합체, A로 TMPAr을 사용하였고 공중합체, CD로 SAN을 사용하여 블렌드를 연구하였다. 연구 결과, SAN 공중합체 내의 AN 함량이 일정 범위에서 TMPAr과 상용성을 보였다.

Miscibility window는  $y_1 = 0.046, y_2 = 0.168$ 을 얻었고, A : TMPAr(TM), C : AN, D : St라 했을 때,  $y_1 \cdot y_2 = 0.0077, y_1 + y_2 = 0.2140$ 가 되고  $B_{crit} = 0.3024(J/cm^3)$ 를 구했다.  $B_{TM-AN}, B_{TM-St}, B_{AN-St}$ 로 규정되는 3개의 interaction parameter 값을 구하려면

한개의 조건이 더 필요해서, Paul이 최근에 발표한  $B_{AN-St} = 28.14(J/cm^3)$  값을 인용 하였다.<sup>16</sup> 식 (4)와 (5)로 부터  $B_{TM-St} = 0.519(J/cm^3), B_{TM-AN} = 22.639(J/cm^3)$ 이 얻어진다.

따라서 식(2)는 다음과 같이 공중합체 조성식으로 표현된다.

$$\begin{aligned} f(y) &= B_{AN-St} y^2 + (B_{TM-AN} - B_{AN-St} - B_{TM-St})y + B_{TM-St} \\ &= 28.14 y^2 - 6.02y + 0.519 \end{aligned}$$

실제로  $B_{crit}$  값을 보정하면 다음과 같고 이를 Fig. 8에 나타내었다.

$$\begin{aligned} F(y) &= f(y) - B_{crit} \\ &= 28.14 y^2 - 6.02 y + 0.217 \\ &= 28.14(y - 0.107)^2 - 0.105 \end{aligned}$$

### 결 론

PAr 주쇄에 극성을 변화시킨 TMPAr을 합성하여 SAN 공중합체와의 상용성 증가를 시도한 결과, SAN 공중합체중 AN 함량이 4~15 wt% 에서 miscibility window를 관찰 할 수 있었고 용해도 상수값에 의한 고찰로 이의 정량적인 값을 확인 하였다. 또한 3개의 segmental interaction parameter 값을 binary interaction model로 구했다.

### 참 고 문 헌

1. J. I. Eguiazabal and J. J. Iruin, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 608 (1984).
2. W. N. Kim and C. M. Burns, *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 945 (1987).
3. W. Guo and J. S. Higgins, *Polymer*, **31**, 699 (1990).
4. A. C. Fernandes, J. W. Barlow and D. R. Paul, *Polymer*, **27**, 1788 (1986).
5. K. E. Min and D. R. Paul, *Macromolecules*, **20**, 28 (1987).
6. T. O. Ahn, Y. J. Lee, S. Lee, and H. M. Jeong, *Pol-*

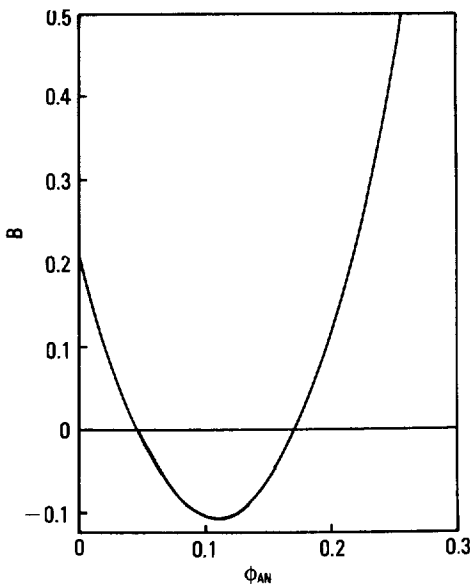


Fig. 8. Variation of the net interaction energy density (B) as a function of AN volume fraction in SAN copolymers for blends of SAN with TMPAr.

- ymmer(Korea)*, **13**, 309 (1989).
7. T. O. Ahn, Y. J. Lee, S. Lee, and H. M. Jeong, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B29**, 91 (1990).
  8. J. I. Eguiazabal and J. J. Iruin, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **27**, 1951 (1989).
  9. I. Yilgor and J. E. McGrath, *Adv. Polym. Sci.*, **88**, 1 (1988).
  10. T. O. Ahn, B. U. Nam, H. M. Jeong, and S. C. Jeong, *Polymer(Korea)*, **15**, 619 (1991).
  11. T. O. Ahn, B. U. Nam, S. Lee, and H. M. Jeong, *Polym. Commun.*, **32**, 415 (1991).
  12. J. Y. Jho and A. F. Yee, *Macromolecules*, **24**, 1590 (1991).
  13. M. M. Coleman, J. F. Graf, and P. C. Painter, "Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blend", p. 76, Technomic Publishing Co., Lancaster, 1991.
  14. J. M. G. Cowie, I. J. McEwen, and L. Nadvornik, *Macromolecules*, **23**, 5106 (1990).
  15. D. R. Paul and J. W. Barlow, *Polymer*, **25**, 487 (1984).
  16. M. Nishimoto and D. R. Paul, *Macromolecules*, **23**, 3633 (1990).