

## Poly(styrene-co-vinylphenol)과 SAN 30의 상용성

안 태 완 · 김 기 범 · 정 한 모\*

서울대학교 공업화학과, 울산대학교 화학과\*

(1994년 2월 21일 접수)

### Miscibility of Poly(styrene-co-vinylphenol) with SAN 30

Tae Oan Ahn, Kibeom Kim, Han Mo Jeong\*

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

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

(Received February 21, 1994)

**요 약 :** Poly(styrene-co-vinylphenol)(SVP)를 acrylonitrile(AN) 함량이 30 wt%인 poly(styrene-co-acrylonitrile)(SAN 30)과 블렌드하여 상용성을 시차주사열량계로 조사하였다. 유리전이온도( $T_g$ )가 근접한 고분자 블렌드의 상용성은 enthalpy relaxation 방법으로 조사한 결과, vinylphenol(VP)의 함량이 7 mol% 이상인 SVP가 SAN 30과 상용성을 보였다. Binary interaction model로 VP와 AN 반복단위 사이의 상호작용인자,  $B_{AN-VP}$ 가  $-95.27(\text{J}/\text{cm}^3)$ 임을 구했다.

**Abstract :** The miscibility of poly(styrene-co-acrylonitrile) containing 30 wt% acrylonitrile(SAN 30) with poly(styrene-co-vinylphenol)(SVP) was examined by differential scanning calorimetry. Enthalpy relaxation method was used to investigate the miscibility of polymers with similar  $T_g$  values. SAN 30 was miscible with SVP when the content of vinylphenol(VP) repeating unit was more than 7 mol%. Interaction parameter between AN and VP repeating unit,  $B_{AN-VP}$  determined by binary interaction model was  $-95.27(\text{J}/\text{cm}^3)$ .

## 서 론

고분자 블렌드에서 구성 고분자간 상용성의 조절은 원하는 물성을 갖는 블렌드계를 얻기 위해 필수적이다. 구성 고분자간 상용정도는 다양한 방법으로 조절할 수 있는데, 공중합에 의한 구조 조절은 그 중 한 방법이다. 예를들면 단독중합체 A가 공중합체를 구성하는 성분 B, C의 단독중합체와 상용성이 없을 지라도 B와 C의 공중합체와는 특정한 조성에서 상용성을 보이는 경우가 있다. 이것은 공중합체 내에서 성분 B, C간의 분자내 반발력(intramolecular repulsion)이 단독중합체 A와의 분자간 반발력(inter-molecular repulsion)보다 큰 경우에 관찰할 수 있으며, 대표적인 예로는 poly(*o*-chlorostyrene-co-*p*-chloro-

styrene)/poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide),<sup>1</sup> poly(styrene-co-acrylonitrile)(SAN)/poly(*N*-phenyl itacoimide)<sup>2</sup> 계 등이 있다.

고분자 블렌드의 상용성을 향상시키는 또 다른 방법은 고분자의 구조를 변화시켜 상호작용을 할 수 있는 작용기를 도입하는 것이다. Coleman 등은 polystyrene(PS)을 변형하여 수소결합을 할 수 있는 히드록시기를 포함한 poly(styrene-co-vinylphenol)(SVP)을 합성하고 poly(methyl methacrylate)(PMMA), poly(caprolactone)(PCL), poly(vinyl acetate)(PVC<sub>C</sub>) 등과 같은 고분자쇄내 에스테르기를 갖는 고분자와<sup>3,4,5</sup> 혹은 poly(vinyl methyl ether)(PVME), poly(ethylene oxide)(PEC) 등과 같은 에테르기를 갖는 고분자와의<sup>6</sup> 상용성을 FT-IR을 이

용하여 구성 고분자 간 수소결합을 정량화하여 조사한 바 있다. 이 경우 분자극성 혹은 분자구조가 비슷하여 부분적인 상용성을 갖는 블렌드의 경우는 적은 작용기의 도입으로 상용성을 보이지만 구조적으로 많은 차이를 보이는 경우에는 많은 작용기를 필요로 한다.<sup>7,8</sup>

SAN은 styrene(S)과 acrylonitrile(AN)으로 이루어진 불규칙 공중합체로 S와 AN은 분자내에서 큰 반발력을 가지며 AN의 함량에 따라 상용성이 다르게 나타나기 때문에 상용성의 조사에 많이 이용되고 있으며, 엔지니어링 플라스틱인 polyarylate(PA<sub>1</sub>), polycarbonate(PC)와는 AN함량이 25-30 wt%인 경우에 가장 좋은 부분적인 상용성을 보인다.<sup>9,10</sup>

본 연구에서는 vinylphenol(VP) 함량을 달리하여 여러가지 SVP 공중합체를 합성하여 AN 함량이 30 wt%인 SAN 30과 블렌드하여 상용성 범위를 조사하였고, binary interaction model로 S를 공동 단량체로 갖는 두 공중합체내의 반복단위인 AN과 VP 사이의 상호작용인자값 B를 구하였다.

## 실 험

**합 성.** Styrene과 *p*-acetoxystyrene(AS)의 조성을 달리하여 60°C에서 2,2'-azobisisobutyronitrile을 개시제로 사용하여 2-3시간 동안 중합하여 S와 AS의 공중합체를 얻은 후, dioxane에 녹이고 hydrazine hydrate로 가수분해하여 SVP를 합성하였다.

합성한 A와 AS의 공중합체의 조성은 핵자기 공명 분석(FT-NMR, Bruker, 300MHz)을 이용하여 S와 AS 공중합체의 aromatic proton 피크(6.6-7.1 ppm)와 acetyl기의 proton 피크(2.3 ppm)의 면적비로부터 계산하여 구하였다. 또, IR로 S와 AS 공중합체의 카르보닐 피크(1770cm<sup>-1</sup>)가 사라지고 히드록시기(3300-3550cm<sup>-1</sup>)가 나타나는 것을 확인하여 가수분해가 이루어져 SVP로 전환되었음을 정성적으로 확인하였다.

**블렌딩.** 용매는 tetrahydrofuran(THF), 비용매는 n-hexane을 사용하여 용액침전법으로 블렌딩하

였다. 즉, SVP와 SAN 30을 조성별로 용매에 4시간 교반하여 녹인 뒤 과량의 비용매에 부어 침전시키고 여과한 후 60°C에서 48시간 건조하였다. 또한 블렌드의 투명성 조사를 위해 블렌드물을 CHCl<sub>3</sub>에 녹여서 상온에서 캐스팅하였다. 사용한 고분자는 Table 1에 나타내었다.

**분 석.** 분자량은 용매로 HPLC용 THF를 사용하여 25°C에서 GPC(Waters 100)로 측정하였으며 표준시료로 PS를 사용하였다. FT-NMR 분석은 CDCl<sub>3</sub>에 시료를 녹여 상온에서 행하였고 내부 표준 물질로는 tetramethyl silane을 사용하였다.

열분석은 Perkin Elmer사의 시차주사열량계(DSC-7)를 사용하였다. 10mg의 시료를 알루미늄팬에 넣고 200°C까지 승온하여 3분간 유지하여 열적 이력을 길게 한 후 상온으로 내리고 20°C/min로 승온하면서 유리전이온도(T<sub>g</sub>)를 관찰하였다. T<sub>g</sub>가 근접한 블렌드물의 상용성을 조사하기 위해 enthalpy relaxation 방법을 이용하였다.<sup>11,12</sup> 즉, 150°C에서 3분간 유지한 후 액체 질소로 급냉하고 90°C에서 72시간 동안 physical aging한 후 DSC를 이용하여 20°C/min로 승온하면서 흡열 피크를 조사하였다.

## 결과 및 고찰

블렌드의 상용정도는 투명성 특징, T<sub>g</sub>의 변화, 녹

Table 1. Polymer Used in This Study

Designation	Vinylphenol in	$\bar{M}_n^b$	T <sub>g</sub> (°C)
	poly(styrene-co-vinylphenol) <sup>a</sup> (mol%)		
VP 2	2.1	125,000	106
VP 7	7.1	49,000	104
VP 9	8.6	93,000	110
VP 42	41.6	192,000	142
PVP	100	142,000	177
SAN <sup>c</sup>	—	125,000	110

<sup>a</sup> Determined by FT-NMR before hydrolysis reaction

<sup>b</sup> Determined by GPC

<sup>c</sup> Determined experimentally in this study

<sup>d</sup> 30 wt% of acrylonitrile in copolymer, Scientific Polymer Products

는점 감소, 미세구조 관찰등을 이용하여 알 수 있으며 그 중에서도  $T_g$  측정에 의한 방법이 가장 보편적으로 이용되고 있다. 그러나 DSC로  $T_g$ 를 측정하여 상용성을 조사하는 방법은 구성 고분자간의  $T_g$  차이가  $20^\circ\text{C}$  미만으로 유사한 경우에는 적용할 수 없으며 이런 경우에는 enthalpy relaxation 방법을 사용한다.<sup>11,12</sup> 고분자를 용융상태에서 액체 질소를 사용하여 급격히 냉각시키면 고분자의 enthalpy, 부피 등의 열역학적 양들이 냉각시킨 온도의 평형값에 도달하지 못하게 되는데, 이를  $T_g$ 보다 낮은 온도에서 장시간 physical aging한 후 DSC내에서 가열하면 고분자 사슬의 이동이 가능한  $T_g$  부근에서 급격히 재배치하면서 흡열 피크를 나타낸다. 유리전이온도가 넓은 온도 구간에서 나타나는데 비해 흡열 피크는 좁은 온도 범위에서 나타나며,  $T_g$ 가 같은 고분자도 흡열 피크의 위치가 다른 경우가 많다. 따라서 상용성을 갖는 계에서는 단일상에 의한 하나의 흡열 피크, 상용성이 없는 계에서는 구성 고분자 각각의 흡열 피크가 분

리되어 나타나는 것을 이용하여  $T_g$ 가 근접한 고분자간의 상용정도를 판단할 수 있다.

Fig. 1에서는 SAN 30과  $T_g$ 의 차가  $10^\circ\text{C}$  이내인 VP 2, VP 7, VP 9 블렌드(중량비 50/50)와 블렌드 구성 고분자의 enthalpy relaxation 실험 결과를 나타내었다. VP 2의 블렌드는 두 개의 흡열 피크를 가지며, 두 개의 피크는 VP 2, SAN 30 각각의 enthalpy relaxation 실험 결과로 얻은 피크의 위치와 일치하고 있어 VP 2는 SAN 30과 상분리 거동을 보임을 알 수 있다. 반면에 VP 7, VP 9의 SAN 30과의 블렌드는 각각의 구성 고분자의 피크사이의 위치에 하나의 피크를 가지며 이는 두 고분자가 SAN 30과 상용성을 가짐을 보여준다. Enthalpy relaxation 실험 결과를 확인하기 위해 캐스팅한 블렌드물 필름의 투명성을 조사한 결과는 SAN 30과 VP 2의 블렌드는 불투명하고 VP 7, VP 9와 SAN 30의 블렌드는 투명하여 DSC에 의한 상용 결과와 일치하고 있음을 보여준다.

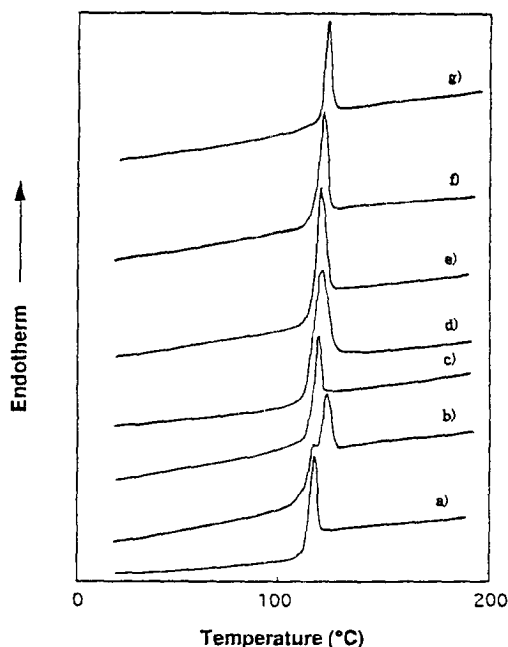


Fig. 1. Enthalpy relaxation of SAN 30, SVP, and their blends a) VP 2, b) VP 2/SAN 30, c) VP 7, d) VP 7/SAN 30, e) VP 9, f) VP 9/SAN 30, g) SAN 30.

Fig. 2에 SAN 30/VP 42 블렌드의  $T_g$  거동을 나타내었는데 블렌드 전 조성에서 하나의  $T_g$ 가 관찰되었다. 이와 같은  $T_g$  거동은 두 고분자가 상용성을 가짐을 보여준다.

Fig. 3은 SAN 30/PVP 블렌드의  $T_g$  거동으로 블

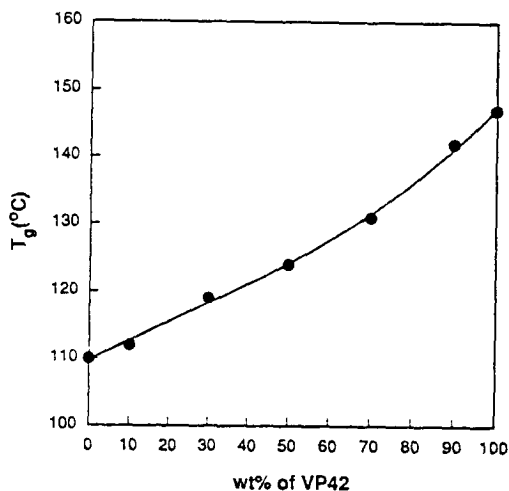


Fig. 2. Glass transition behavior of SAN 30 blend with VP 42.

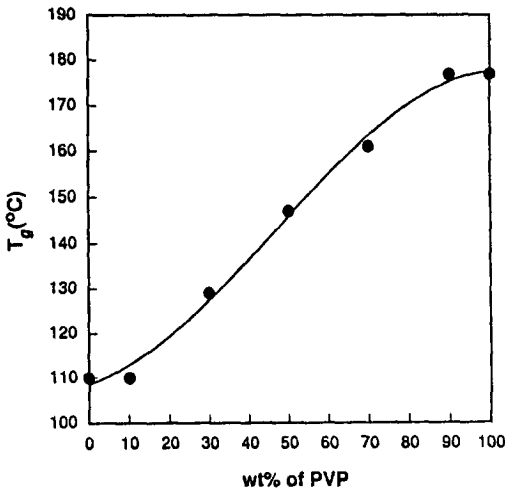


Fig. 3. Glass transition behavior of SAN 30 blend with PVP.

렌드 전 조성에서 하나의  $T_g$ 를 가져 두 고분자가 상용성을 가짐을 보여준다. 그러나  $T_g$ -조성의 관계는 SAN 30/VP 42 블렌드와는 다르게 나타나고 있다. 즉, 블렌드 중 PVP의 조성이 50 wt% 이상인 경우 두 고분자  $T_g$ 의 중량평균값보다  $T_g$ 가 높게 관찰되고 있다. 블렌드의  $T_g$ 가 중량평균값으로부터 양의 편차를 보이는 계로는 poly(4-vinylpyridine)/PVP 블렌드와 PVME, SAN, PMMA와 poly(styrene-co-vinylphenyl hexafluorodimethyl carbinol)(MPS)의 블렌드 등이 있으며, 이들은 모두 구성 고분자간 강한 상호작용이 존재하고 상호작용 정도가 클때 양의 편차의 정도가 증가함이 보고되었다.<sup>7,13</sup> 즉, poly(4-vinylpyridine)/PVP계는 각 고분자의  $T_g$ 보다 높은  $T_g$ 가 블렌드 전 조성에서 관찰되며 작용기의 몰비가 1:1이 될때 가장 높은  $T_g$ 를 가진다. 또 MPS 블렌드는 블렌드내 MPS의 조성이 크고, MPS 공중합체 중 carbinol기의 함량이 증가할수록  $T_g$ 의 양의 편차의 정도가 커지는 경향을 보인다. 따라서 SAN 30/PVP 블렌드의  $T_g$  거동은 두 고분자간 상호작용이 존재하며 상호작용의 정도가 PVP의 함량이 많은 경우에 증가함을 정성적으로 보여준다.

Binary interaction model에 의하면 반복단위 A, C로 구성된 공중합체  $A_x C_{1-y}$ 와 반복단위 D, C로

구성된 공중합체  $D_y C_{1-y}$ 의 블렌드에서 두 고분자 간 상호작용인자,  $B_{blend}$ 는 다음 식(1)로 나타낼 수 있다.

$$B_{blend} = B_{AC}x^2 + (B_{AD} - B_{AC} - B_{CD})xy + B_{CD}y^2 \quad (1)$$

식(1)에서 x, y는 각각 공중합체 AC, DC 중 A, D 반복단위의 부피 분율이며,  $B_{AC}$ ,  $B_{AD}$ ,  $B_{CD}$  등은 각 반복단위 간의 상호작용인자이다. 고분자 블렌드에서는 구성 고분자의 분자량이 큰 경우 블렌딩에 따른 엔트로피의 변화량은 크지 않으며 공중합체간의 상용경계에서 다음 식(2)가 만족된다.

$$B_{blend} \cong 0 \quad (2)$$

본 실험에서 SAN 30/SVP 블렌드에서 상용경계는 SVP중 VP의 함량이 2~7 mol% 범위이므로 5 mol%로 생각하면

$$x = 0.2773, y = 0.053 \quad (3)$$

가 된다. 그런데 SAN과 PMMA를 포함하는 공중합체와의 블렌드에서 Paul등은  $B_{AN-S} = 28.03(J/cm^3)$ 로 보고한 바 있으며<sup>16</sup>, French등이  $B_{VP-S} = 28.87(J/cm^3)$ 로 보고한 바 있으므로, 이값들과 식(2), 식(3)으로부터  $B_{AN-VP} = -95.27(J/cm^3)$  임을 구할 수 있다.

### 참 고 문 헌

1. P. Alexandrovich, F. E. Karasz, and W. J. Mac Knight, *Polymer*, **18**, 1022 (1977).
2. J. Kressler, H. W. Kammer, G. Schmidt-Naake, and K. Herzog, *Polymer*, **29**, 685 (1988).
3. C. T. Chen and H. Morawetz, *Macromolecules*, **22**, 159 (1989).
4. M. M. Coleman and P. C. Painter, *Appl. Spectrosc. Revs.*, **20**, 255 (1984).
5. E. J. Moskala, S. E. Howe, P.C. Painter, and M. M. Coleman, *Macromolecules*, **17**, 1671 (1984).
6. E. J. Moskala, D. F. Varnell, and M. M. Coleman, *Polymer*, **26**, 228 (1985).
7. E. M. Pearce, T. K. Kwei, and B. Y. Min, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **21**, 1181 (1984).

8. T. K. Kwei, *J. Polm. Sci., Polym. Lett.* **22**(5), 307 (1984).
9. T. O. Ahn, Y. J. Lee, S. M. Lee and H. M. Jeong., *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **29**, 91 (1990).
10. A. C. Fernandes, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *Polymer* **27**(3), 1788 (1986).
11. M. Bosma, G. Brinke, and T. S. Ellis, *Macromolecules*, **21**, 14 (1988).
12. R. Grooten and G. Brinke, *Macromolecules*, **22**, 1761 (1989).
13. M. V. Meftahi and M. J. Frechet, *Polymer*, **29**, 477 (1988).
14. G. Brinke, F. E. Karasz, and W. J. MacKnight, *Macromolecules*, **16**, 1827 (1983).
15. D. R. Paul and J. W. Barlow, *Polymer*, **25**, 487 (1984).
16. M. Nishimoto, H. Keskkula, and D.R. Paul, *Macromolecules*, **23**, 36333 (1990).
17. R. N. French, J. M. Machado, and D. Lin-Vien, *Polymer*, **33**, 755 (1992).