

Syndiotactic-Polystyrene과 Atactic-Polystyrene 블렌드의 열적성질 및 Polymorphism

민 경 은[†] · 홍 성 화 · 이 동 호

경북대학교 공과대학 고분자공학과
(1996년 3월 29일 접수)

Thermal Properties and Polymorphism of Syndiotactic-Polystyrene and Atactic-Polystyrene Blends

Kyung-eun Min[†], Sungwha Hong, and Dong-ho Lee

Department of Polymer Science, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea
(Received March 29, 1996)

요 약: 공침전법에 의하여 sPS와 aPS를 블렌드시키고 이들의 열적성질 및 결정화 특성을 조사하였다. DSC 분석결과 sPS에 aPS가 첨가됨에 따라 결정화 온도는 감소하는 것으로 나타났으며, 결합을 함유한 사방정계 구조인 β' 형으로의 전이가 보다 쉽게 나타나는 것으로 나타났다. 이러한 경향은 X-선 분석 (XRD) 결과로도 확인하였으며, sPS의 경우와 마찬가지로 sPS/aPS 블렌드에서도 sPS의 polymorphism이 관찰되었다. 열 분석 및 XRD 분석 결과로 sPS가 aPS와 상용성을 갖는 것으로 해석할 수 있었으며 톨루엔 증기로 추출한 블렌드들의 전자현미경 분석으로 이를 확인하였다.

ABSTRACT: Thermal properties and crystallization characteristics were studied for the blends of syndiotactic-polystyrene (sPS) and atactic-polystyrene (aPS) which were prepared from a coprecipitation method. DSC and XRD results revealed that the melt crystallization temperature was decreased with increase of aPS ratio, and that the aPS in the blend system was considered to promote formation of the orthorhombic crystal structure having defects, i.e., β' structure. The polymorphic behavior of the sPS was also observed in the blends of sPS/aPS. It was found by the study of XRD and thermal properties of the samples that the sPS is miscible with aPS.

Keywords: blends, syndiotactic-polystyrene, atactic-polystyrene, polymorphism, thermal properties.

서 론

비대칭성 비닐 단량체를 중합시키면 반응조건에 따라 치환기의 입체규칙도가 서로 다른 고분자가 생성되며, 이들은 tacticity를 갖지 않는 고분자에 비해 대체로 우수한 물성을 나타낸다. 입체규칙성 고분자는 주로 전이금속 촉매를 사용하여 합성할 수 있으나 이러한 중합촉매는 제조가 까다로운 관계로 특히 신디오택틱 구조를 갖는 고분자 화합물의 합성은 상당

히 어려운 것으로 알려져 왔다.¹ 폴리스티렌의 경우에는 1986년 Ishihara 등이 cyclopentadienyl titaniumtrichloride와 methyl aluminoxane (MAO) 으로 구성된 균일계 촉매를 이용하여 신디오택틱 폴리스티렌 (sPS)을 최초로 합성한 이래² 많은 연구가 수행되었다. 최근에는 촉매활성과 입체규칙성을 높이기 위한 연구결과³ 및 IR, H-NMR, ¹³C-NMR 등을 이용한 sPS 구조⁴⁻⁶ 규명은 물론 몇가지 블렌드에 관한 연구결과까지도 보고되고 있다.⁷⁻¹¹ sPS는 입체규

칙성을 갖지 않은 범용의 아탁틱 폴리스티렌 (aPS) 과는 달리 결정성을 가지므로 물성이 우수하고, 결정성을 가지는 이소탁틱 폴리스티렌 (iPS)에 비하여 용융온도가 높고, 결정화 속도가 빠르며, 우수한 내약품성 등으로 산업적으로 관심을 끌고 있으나¹²⁻¹⁸ 이를 합성하기 위해 사용되는 공촉매 MAO의 경제성 문제 등으로 인하여 현재까지 상업적 규모로 시판되고 있지는 않다.

sPS는 이소탁틱 폴리프로필렌, 이소탁틱 폴리(1-부텐), 신디오타틱 폴리(1-부텐) 등과 마찬가지로 결정화 조건에 따라 polymorphism을 나타내는 것으로 알려져 있으며,¹⁹⁻³¹ 다양한 sPS의 결정형태에 따라 다양한 물성을 나타낼 것이 예측된다. 반면 sPS는 낮은 강인성,¹³ 높은 용융온도로 인한 가공상의 어려움,¹⁴ 그리고 중합촉매의 효율 등으로 인한 경제성 등에 문제가 있어, sPS와 기존 고분자 물질과의 블렌딩에 관한 연구는 상당한 관심을 끌고 있다. sPS는 기존의 aPS와는 달리 poly(vinyl methyl ether),⁹⁻¹¹ poly(styrene-co-maleic anhydride)⁷ 등과 상용성을 갖지 않는 것으로 알려져 있다. 반면에 Guerra 등은^{7,8} sPS를 poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) (PPO)와 블렌딩시킨 결과 모든 조성에서 하나의 유리전이온도 (T_g)가 관찰되므로 이들은 상용성을 갖는다고 하였다. 또한 그들은 상용성 sPS 블렌드는 polymorphism을 보이는 반면, 전술한 불균일계 블렌드에서는 polymorphism이 나타나지 않는다고 보고하였다.

본 연구에서는 sPS와 동일한 단량체로 이루어져 있어 상용성을 가질 것으로 기대되는 aPS와 블렌드하고 이들의 상용성과 블렌드들의 polymorphism에 관하여 고찰하였다. 이를 위하여 먼저 순수한 sPS를 용융상태에서 냉각 결정화시킬 때 생성되는 결정들에 대한 열적특성을 조사하여 결정간의 전이현상을 알아 보았으며, DSC 및 X-선 분광기로서 sPS/aPS 블렌드의 열적성질과 결정특성을 조사하고 전자현미경을 이용하여 블렌드의 상용성을 확인하였다.

실 험

시 료. 본 실험에서는 미국 Dow Chemical Co.에서 제조한 중량 평균분자량 390000의 시험용

Table 1. Properties of Polymer Used in This Study

	acronym	M_w	M_w/M_n	T_m (°C)	T_g (°C)	source
syndiotactic polystyrene	sPS	390000	2.2	100	270	Dow Chemical
atactic polystyrene	aPS	350000	2.5	108	-	제일모직

sPS와 제일모직에서 시판중인 중량 평균분자량 350000의 aPS를 사용하였다. 용액블렌딩에는 Merck사제 시약급의 ortho-dichlorobenzene (ODCB)을 정제하지 않고 사용하였다. Table 1에 실험에 사용한 고분자의 간략한 물성치를 나타내었다.

블렌드의 제조 및 분석. sPS와 aPS 중합체를 조성에 따라 총 5g이 되도록 칭량하여 50 mL의 ODCB 50 mL에 가하고 140 °C에서 완전히 용해시킨 뒤, 500 mL의 정제된 메탄올에 가하여 흰색의 침전물을 얻고 180 °C에서 6시간 진공건조시켜 분말상의 공침전물 블렌드를 얻었다.

블렌드의 열적 성질은 du Pont사의 DSC-2000과 TGA-951을 이용하여 조사하였다. DSC는 indium 금속의 용점으로 기준온도를 보정하였으며, 30 mL/min의 질소기류하에서 승온 및 냉각속도를 20 °C/min로 일정하게 유지하며 열량의 변화를 관측하였다. TGA 분석을 위하여 백금 도가니에 약 10 mg 내외의 시료를 정확히 칭량한 후 50 mL/min의 질소기류하에서 30 °C/min의 승온속도로 800 °C까지 가열하며 중량감소 및 열분해온도를 조사하였다. sPS 및 블렌드의 결정구조는 Philips X-pert X-선 분광장치를 사용하여 니켈로 필터된 Cu $K\alpha$ 선을 사용하여 $2\theta=5-30^\circ$ 범위에서 0.02° 간격으로 step당 1초간 조사하며 관찰하였다. 이때 용융물을 280 °C에서 3분, 290 °C에서 10분 또는 350 °C에서 1분동안 열처리하여 용융온도가 결정성에 미치는 영향을 조사하였다. 또한 블렌드의 전자현미경 사진은 열 처리된 필름을 soxhlet 추출장치를 써서 톨루엔 증기로 24시간동안 aPS만 추출하여 시편을 얻고, Jeol사의 TSM-840 주사형 전자현미경 (SEM)을 사용하여 3000배로 확대시켜 관찰하였다.

결과 및 고찰

sPS의 X-선 회절 스펙트럼. sPS의 polymorphism 현상은 다른 결정성 고분자 화합물에 비해 상당히 복잡하다.¹⁹⁻³² 용융상태의 sPS를 냉각 결정화하면 용융온도와 용융시간에 따라 결합이 없는 육방정계의 α'' 형과, 결합을 가진 사방정계의 β' 형이 선택적으로 나타나는데 350 °C 이상으로 가열하면 순수한 β' 형이 생성되는 반면 300 °C 이하로 가열하고 3분 이내로 압축시키면 α'' 형이 얻어지며, 300 °C-350 °C로 가열시에는 용융온도와 압축시간이 길어짐에 따라 β' 형의 함량이 높은 α'' , β' 형의 혼합물이 생성되는 것으로 알려져 있다. 또한 sPS를 용매 존재 하에서 결정화시키면 γ , δ 및 β'' 형이 생성되며, 용액 주조된 시료를 100 °C 이하에서 건조시키면 δ 형이, 100 °C 이상으로 가열하면 γ 형이 각각 얻어지며, 얻어진 γ 형의 결정을 계속 승온시키면 190 °C에서 고분자 사슬은 재배열되어 육방정계의 형으로 바뀌는가 하면, 150 °C 이상에서 용액주조하면 결합이 없는 사방정계의 β'' 형이 얻어지는 것으로 알려져 있다. 이렇게 다양한 sPS의 결정형태는 자체의 물성은 물론 블렌드의 상용성에도 영향을 미치게 될 것이므로 매우 중요하다. 더욱이 본 실험에서 사용된 Dow사의 제품과 기존 연구자들이 주로 사용한 Idemitsu 및 Montecatini사 제품이 동일한 결정화 특성을 나타내는가를 조사하고, sPS의 결정형태를 조절할 수 있는 실험조건을 확인하는 것이 필요하였다.

Fig. 1은 본 실험에서 다양한 방법 - 290 °C에서 3분간 용융시키고 상압하에서 서냉시키며 결정화(a), 290 °C에서 용융된 시료를 급냉시키고 180 °C에서 12시간 압축(b), 150 °C에서 용액주조(c), 350 °C로 1분간 유지시켰다가 상압하에서 결정화(d), ODCB를 용매로 메탄올을 비용매로 써서 침전(e), 그리고 80 °C에서 용액주조(f) - 으로 얻은 시료들의 X-선 스펙트럼이다. Fig. 1에는 문헌에 보고된 다양한 sPS 결정형태들의 X-선 스펙트럼과 본 실험에서 제조한 시료의 스펙트럼을 비교하여 각각의 결정형태를 스펙트럼에 표시하였다. 이들 시료들의 X-선 스펙트럼은 이미 문헌에 보고된 결과들과^{19,20,24} 거의 일치하므로 전술한 방법들이 타당함을 확인하였으나, 조건(a)에서 얻어진 시료는 문헌치에 비하여 α'' 형의 순

도가 조금 낮은 것으로 나타났다. 순도가 높은 α'' 형의 결정은 용융물을 300 °C 이하의 온도에서 압축하면서 서냉시킬 때 얻어진다고 보고되어²⁴ 있는 반면에 본 실험에서는 압력을 가하지 않았으므로, α'' 형의 결정이 생성되는데는 용융온도의 조절은 물론 냉각시 압력이 영향을 미친다는 것을 알았다. 특히 sPS를 350 °C에서 용융후 서냉시키면 순수한 β' 형이 쉽게 제조되는데, 이때에는 문헌에 기술된 것과는 달리 압축이 필요하지 않음을 알았으며 나머지 결정형 역시 상기 결정화 조건으로 쉽게 제조할 수 있음을 확인하였다.

sPS의 열적성질. 결정화 조건에 따른 sPS의 결정형태에 관해서는 비교적 상세히 연구된 반면,¹⁹⁻³² 이들 결정의 용융거동에 관해서는 별다른 연구가 수행되어 있지 않다. XRD 분석을 통하여 결정형태를 확인한 sPS 시료들의 DSC 분석결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2(A)는 승온시 그리고 (B)는 냉각과정의 thermogram으로서 육방정계인 α 형으로 확인된 시료들은 (a), (b)에서와 같이 약 270 °C에서 하나의 용융피크를 보이는 반면, 사방정계의 β 형들은 (c), (d)에서처럼 두 개의 용융피크를 나타내는 것을 볼 수 있었다. sPS의 경우 결정형태에서의 결합이란 규칙적인 배열에 다른 배열이 일부 섞여 있는 것이며 이들간의 용융에너지 차이는 그다지 크지 않을 것이므로,³² Fig. 2의 (c), (d)에서 관찰된 바와 같이 한가지 결정형태를 갖는 것으로 확인된 시료가 두차례 용융전이를 일으킨다는 것을 결정의 결합만으로 보기는 어렵다. 따라서 β 형의 시료에는 크기가 다른 결정들이 존재하거나 아니면 아직까지 알려지지 않은 다른 결정형태가 존재하는 것이 아닌가 생각되었다. 한편 냉각 결정화 thermogram인 Fig. 2(B)의 (f)에서는 α'' 형은 두차례 결정화 발열거동을 보이는데, 이는 280 °C의 가열온도에서는 일부 남아있던 α'' 형의 결정핵과 새로이 형성된 결정핵에 의하여 서로 다른 기구로 결정화하기 때문인 것으로 해석된다. 반면에 결합을 가진 것으로 알려진 α' , β'' 형 및 β' 형이 Fig. 2 (B)의 (e), (g) 및 (h)에서 하나의 발열피크를 보이는 것은 결정핵의 memory 효과가 α'' 형에 비해 거의 없기 때문이 아닌가 생각된다. 하지만 결합을 갖지 않은 β'' 형(h)가 β' 형에 비해 높은 온도에서 결정화 즉 쉽게 결정화한다는 점은 상당

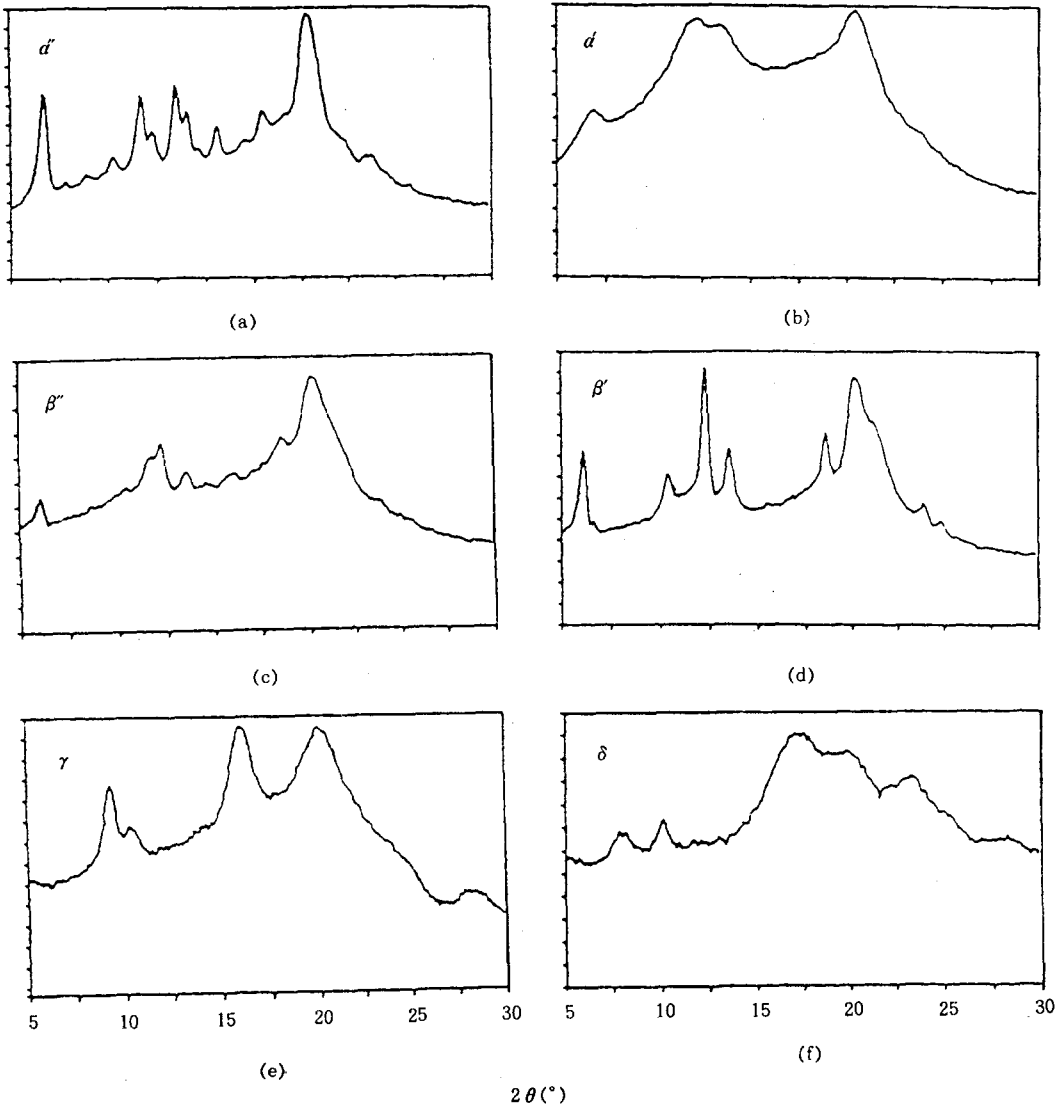


Figure 1. Wide angle X-ray diffraction patterns of sPS samples. a) crystallized from the melt at 290 °C for 3 min. under atmospheric pressure, b) quenched from the melt and compressed at 180 °C for 12 hrs, c) solvent cast at 150 °C, d) crystallized from the melt(350 °C) for 1 min. under atmospheric pressure, e) precipitate, and f) solution cast at 80 °C.

히 흥미롭다.

한편 용융 및 결정화 거동의 재현성을 확인하기 위하여 γ 형으로 확인된 공침전 시료를 여러차례 350 °C 까지 가열하여 1분간 등온처리한 뒤 냉각하며 결정화 거동을 조사하였으며, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 여기서 승온과정의 1차 scan시 180 °C 근처에

서 관찰된 약 8 J/g의 흡열피이크는 2차 scan부터는 관측되지 않았는데, 이것은 주사슬의 고쉬 (gauche) 형이 트랜스(trans)로 전이되면서 나타나는 현상으로서¹⁹ 2차 scan부터 나타나지 않는 것은 일단 전이된 트랜스 구조는 다시 고쉬구조로 돌아가지 않기 때문인 것으로 보인다. 또한 272 °C에서 한 개로 관찰

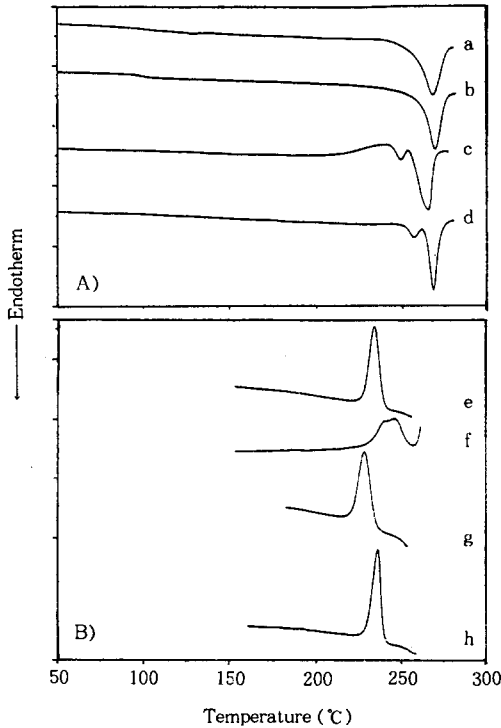


Figure 2. DSC thermograms of crystalline sPS: a, e; α' form, b, f; α'' form, c, g; β' form, and d, h; β'' form.

되던 흡열피크는 269 °C에서 세 개로 나뉘어지며 scan이 거듭됨에 따라, 상대적으로 350 °C에서의 열처리 시간이 길어질수록, 2번째의 용융피크 (shoulder)가 감소하여 Fig. 2의 (c), (d)와 유사한 형태로 수렴하는 경향을 나타내므로 용융-냉각과정에서 점차 β 형으로 전이되기 때문인 것으로 해석하였으며, Fig. 3의 냉각과정에서의 결정화 피크가 거의 일정한 온도에서 관찰되는 사실과 Fig. 2에서의 결과와 종합할 때 주로 β' 형이 생성되기 때문인 것으로 판단하였다.

sPS/aPS 블렌드의 열적성질. 조성이 서로 다른 sPS/aPS 블렌드를 350 °C까지 승온시키고 1분간 등온처리한 후 다시 냉각시킬 때 관찰된 1차 scan시의 DSC thermogram은 Fig. 4와 같다. 승온과정에서 40%까지의 aPS를 함유하는 시료는 T_g 가 뚜렷한 반면, sPS의 함량이 증가됨에 따라 T_g 는 관찰하기 어려웠다. 이는 sPS의 함량이 커짐에 따라 γ 형의

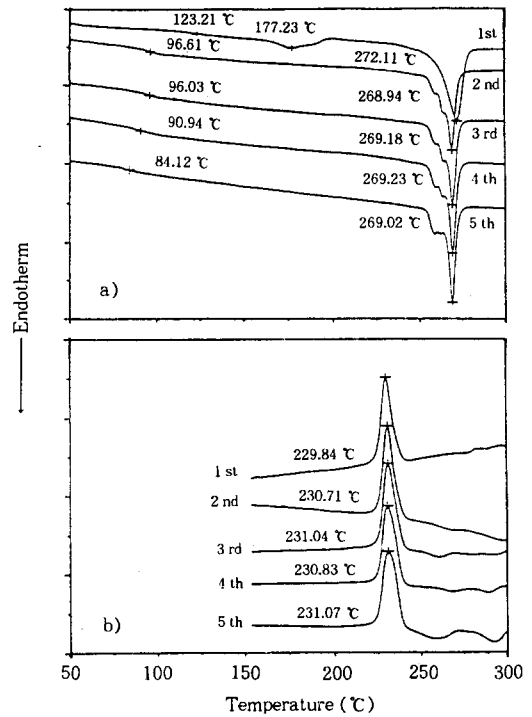


Figure 3. DSC thermograms of sPS crystallized from the melt and heat-treated at 350 °C for 1 min. a) heating and b) cooling scan.

함량이 증가하게 되고 이들은 180 °C 부근에서 α 형으로 전이시 흡열을 일으키므로 thermogram의 기준선에 영향을 미치기 때문이다. 한편 냉각과정을 나타내는 Fig. 4(b)에서 sPS의 함량이 증가함에 따라 발열피크의 면적 및 결정화 온도가 증가하는 경향을 보이고 있다. 230 °C 부근의 결정화 피크는 순수 β' 형의 결정화 온도와 일치할 뿐 아니라 Fig. 8과 9의 X-선 분석결과 및 Table 3의 결과를 감안할 때 블렌드내의 aPS는 sPS의 결정화를 지연시키며 블렌드내의 sPS는 주로 β' 형의 결정형태를 가진다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 5는 sPS/aPS 블렌드의 2차 scan시 DSC 결과로서, 승온과정에서는 모든 조성에서 T_g 가 뚜렷이 하나로 관찰되고 있다. 전 조성에서 하나의 T_g 를 보인다는 사실은 통상적인 블렌드계의 경우에는 상용성의 척도가 될 수 있으나, sPS와 aPS 처럼 T_g 차이가 10 °C 이내인 경우에는 이를 근거로 상용성 여

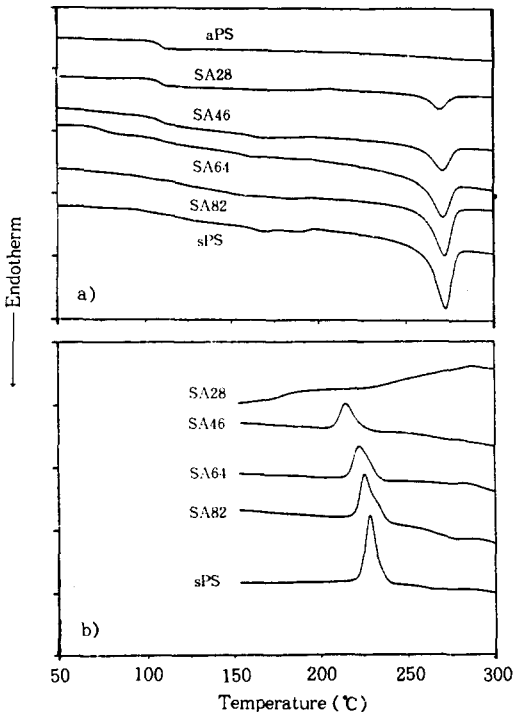


Figure 4. First scan DSC results of sPS/aPS blends crystallized from the melt and heat-treated at 350 °C for 1 min. a) heating and b) cooling scan.

부를 확신하기는 어렵다. 한편 1차 scan시 180 °C 부근에서 나타났던 α 형으로의 전이피이크는 관찰되지 않았으며, 용융피이크는 aPS 함량이 증가됨에 따라 세 개에서 두 개로 나누어져 감소하고 있다. 이것은 1차 scan에서 전이가 일어난 뒤에는 다시 고위형으로 돌아가지 않기 때문인 것으로 보이며, aPS가 첨가됨에 따라 sPS는 주로 β' 형으로 결정화하는 것으로 생각된다. Fig. 5(b)의 냉각과정에서도 1차 scan시와 마찬가지로 aPS가 첨가됨에 따라 용융 결정화 온도가 감소되는 현상이 관찰되었는데, 이것으로서 aPS가 diluent 역할을 함을 알 수 있다.

열처리 시간이 결정전에 미치는 영향을 확인하기 위하여 sPS/aPS 블렌드 5 : 5 조성에 대하여 관찰한 DSC 결과는 Fig. 6과 같다. Fig. 6의 1차 scan에 의하면 271 °C에서 나타난 흡열피이크는 α 형 결정에 의한 것으로 보이며, 2차 및 3차 scan에서는 흡열피이크가 269 °C로 이동하고 2개의 피이크로 바

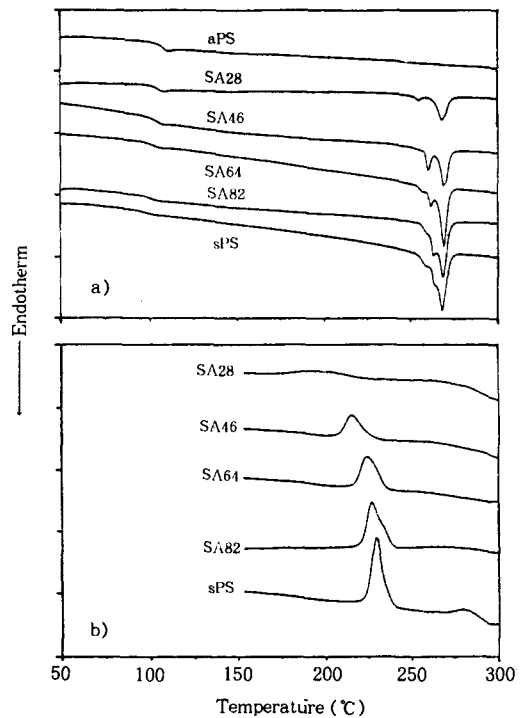


Figure 5. Second scan DSC results of sPS/aPS blends crystallized from the melt and heat-treated at 350 °C for 1 min. a) heating and b) cooling scan.

뀌고 있다. 이것은 Fig. 2과 3에서 관찰한 바와 같이 β' 형의 특성으로 생각되므로 1차 가열 이후에는 sPS가 대부분 β' 형을 형성하는 것으로 판단된다. 또한 sPS는 5차 가열시에도 거의 세 개의 흡열피이크를 보이는 반면, 블렌드에서는 3차 scan시 두 개의 흡열피이크를 보인다는 사실은 aPS가 sPS의 결정화를 방해하지만 β' 형으로의 결정화를 쉽게 유도하기 때문일 것으로 보인다. 이러한 현상은 상용성을 가진 것으로 보고된 sPS/PPO계 블렌드에서도 이미 관찰된 바 있다.^{7,8,11}

aPS가 sPS의 용점 (T_m) 및 냉각 결정화 온도 (T_{mc})에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 DSC 1차 scan에서 관찰된 결과들을 요약하여 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7의 경향은 2차 scan에서도 그대로 관찰되었는데, T_m 은 aPS의 조성이 증가함에 따라 거의 직선적으로 약 5 °C 감소하는 경향을 보이고 있다. 한편 aPS의 함량이 50%까지의 시료에서는 T_{mc} 가

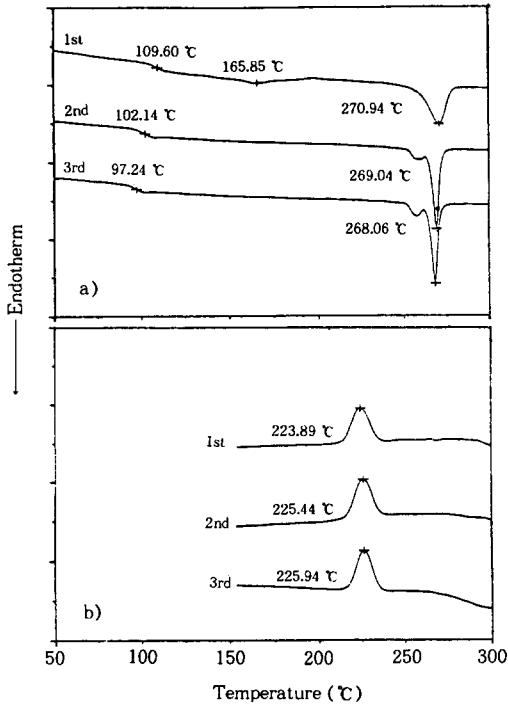


Figure 6. DSC thermograms of sPS/aPS (5:5) blends crystallized from the melt and heat-treated at 350 °C for 1 min. a) heating, b) cooling scan.

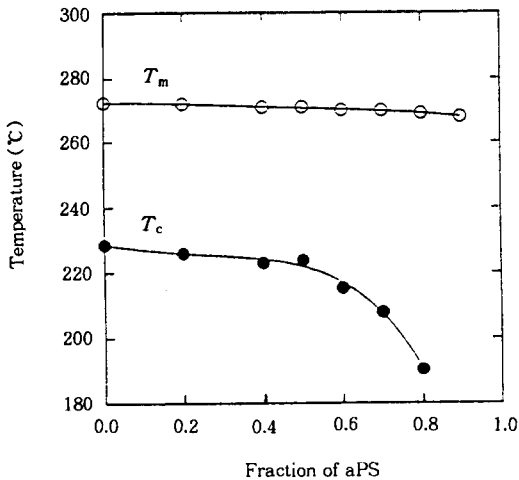


Figure 7. Melting and crystallization temperatures of sPS/aPS blends.

Table 2. Thermal Decomposition Temperatures of sPS/aPS Blends Crystallized from the Melt at 290 °C for 10 Minutes under Atmospheric Pressure

	sPS	sPS	sPS	s/a	s/a	s/a	s/a	s/a	s/a	s/a	s/a	aPS
	(β')	(α'')	pellet	8:2	6:4	5:5	4:6	3:7	2:8	1:9		
onset (°C)	428	439	453	455	456	455	460	442	446	452	450	
max. (°C)	462	458	473	480	481	484	488	468	471	476	471	
residue at 800°C (wt%)	0.8	2.6	0.1	0.4	0.9	0.7	0.5	0.3	1.3	2.4	0.9	

작은 기울기로 감소하는 반면, 그 이상에서는 기울기가 급격해져서 전체적으로는 약 40 °C 감소하였다. 이것은 aPS가 sPS의 결정화를 방해한다는 것과 이들간에는 상용성이 있다는 것을 추측가능하게 하는 결과이다. 그러나 이들간의 상용성의 정량화는 sPS의 polymorphism 현상으로 인한 용융피이크의 복잡성 때문에 확인하기 어려웠다.

한편 aPS가 블렌드됨에 따라 sPS의 열분해 온도에 미치는 영향을 TGA를 이용하여 조사하고 그 결과를 Table 2에 나타내었다. sPS와 aPS는 열분해 온도가 거의 차이가 없었으며, 블렌드의 전 조성에 걸쳐 거의 일정하다는 점으로서 입체규칙성이나 결정성의 여부는 열분해 온도에 거의 영향을 미치지 않음을 확인할 수 있었다.

sPS/aPS 블렌드의 Polymorphism. PS 블렌드에 있어서 sPS의 polymorphism 유무는 블렌드의 상용성을 확인하는 방법이 될 수 있으므로,^{7,8} aPS가 sPS의 결정화 특성에 미치는 영향을 조사하였다. Fig. 4의 결과에서 공침전법으로 얻은 분말상태의 sPS/aPS 블렌드는 모두 γ형의 결정을 갖는 것으로 확인한 바 있다. 한편 순수한 sPS의 α''형은 300 °C 이하, 압축몰드에서 3분 이내 열처리시 얻어지는 것으로 보고되어 있다.²⁴ 본 실험에서는 압축몰드를 사용하지 않고 280 °C에서 3분 열처리한 시료와 290 °C에서 10분간 열처리한 시료를 사용하여 블렌드 각 조성에 대하여 XRD 분석을 행하고 그 결과를 Fig. 8, 9에 각각 나타내었다. sPS의 α''결정은 2θ=6.7°와 11.7°에서, β'결정은 2θ=6.1°와 12.3°에서 각각 특성피이크를 보인다.¹⁹ Fig. 8에 의하면 aPS가

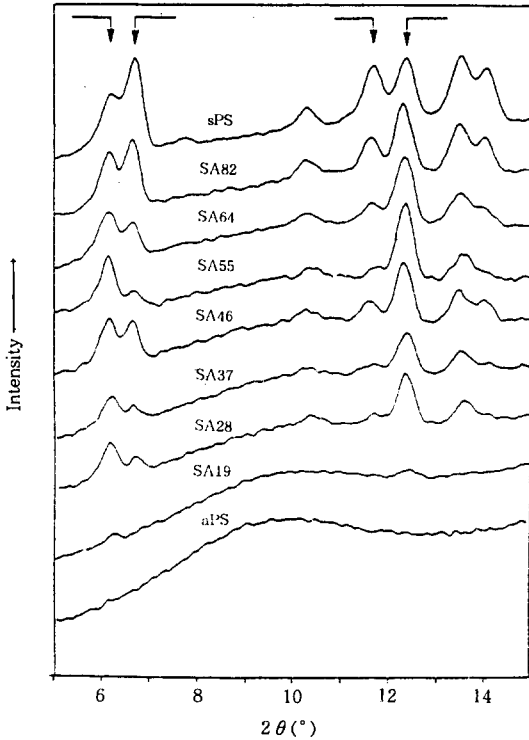


Figure 8. Wide angle X-ray diffraction patterns of sPS/aPS blends crystallized from the melt at atmospheric pressure, 280 °C for 3 min.

블렌드되면서 α'' 결정의 특성피크가 감소하는 반면 β' 형은 증가하는 경향을 보이므로 aPS가 sPS의 β' 결정화를 유도하는 것을 알 수 있으며, 이러한 추이는 DSC 결과로도 확인한 바 있다. 한편 이들 각 특성피크의 면적과 아래의 관계식¹⁹ 이용하여 블렌드내의 α'' 형의 양을 정량화하고 그 결과를 Table 3에 나타내었다.

$$\text{Content of } \alpha'' = \frac{1.8 \text{ area}(11.7)/\text{area}(12.3)}{1 + 1.8 \text{ area}(11.7)/\text{area}(12.3)} \times 100$$

Table 3에 의하면 aPS의 함량은 sPS의 결정화 거동에 정량적인 영향을 미치지 않는으나, aPS가 첨가됨에 따라 α'' 형의 양이 줄어들고 대신 β' 형이 증가하는 것을 볼 수 있다. 블렌드내의 aPS의 함량에 따라 α'' 형의 함량이 바뀐다는 사실은 aPS가 sPS의

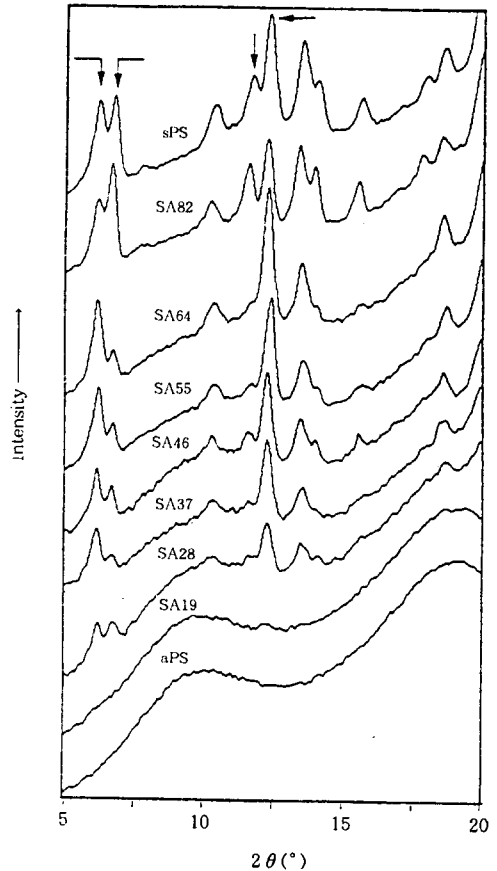


Figure 9. Wide angle X-ray diffraction patterns of sPS/aPS blends crystallized from the melt at atmospheric pressure, 290 °C for 10 min.

Table 3. Percent of α'' Form and β' Form of sPS/aPS Blends

melt condition	crystal	sPS	s/a 8:2		s/a 6:4		s/a 5:5		s/a 4:6		s/a 3:7		s/a 2:8	
			8:2	6:4	5:5	4:6	3:7	2:8						
280 °C 3 min.	α''	65	50	35	25	45	45	40						
	β'	35	50	65	75	55	55	60						
290 °C 10 min.	α''	45	60	25	30	45	30	25						
	β'	55	40	75	70	55	70	75						

polymorphism에 영향을 미치고 있음을 의미하며, 이러한 현상은 상용성계에서만 이미 관찰된 사실이므로 aPS는 sPS와 상용성을 나타내는 것으로 해석할 수 있다.

전자현미경 결과. Fig. 10은 상압하에서 280 °C로

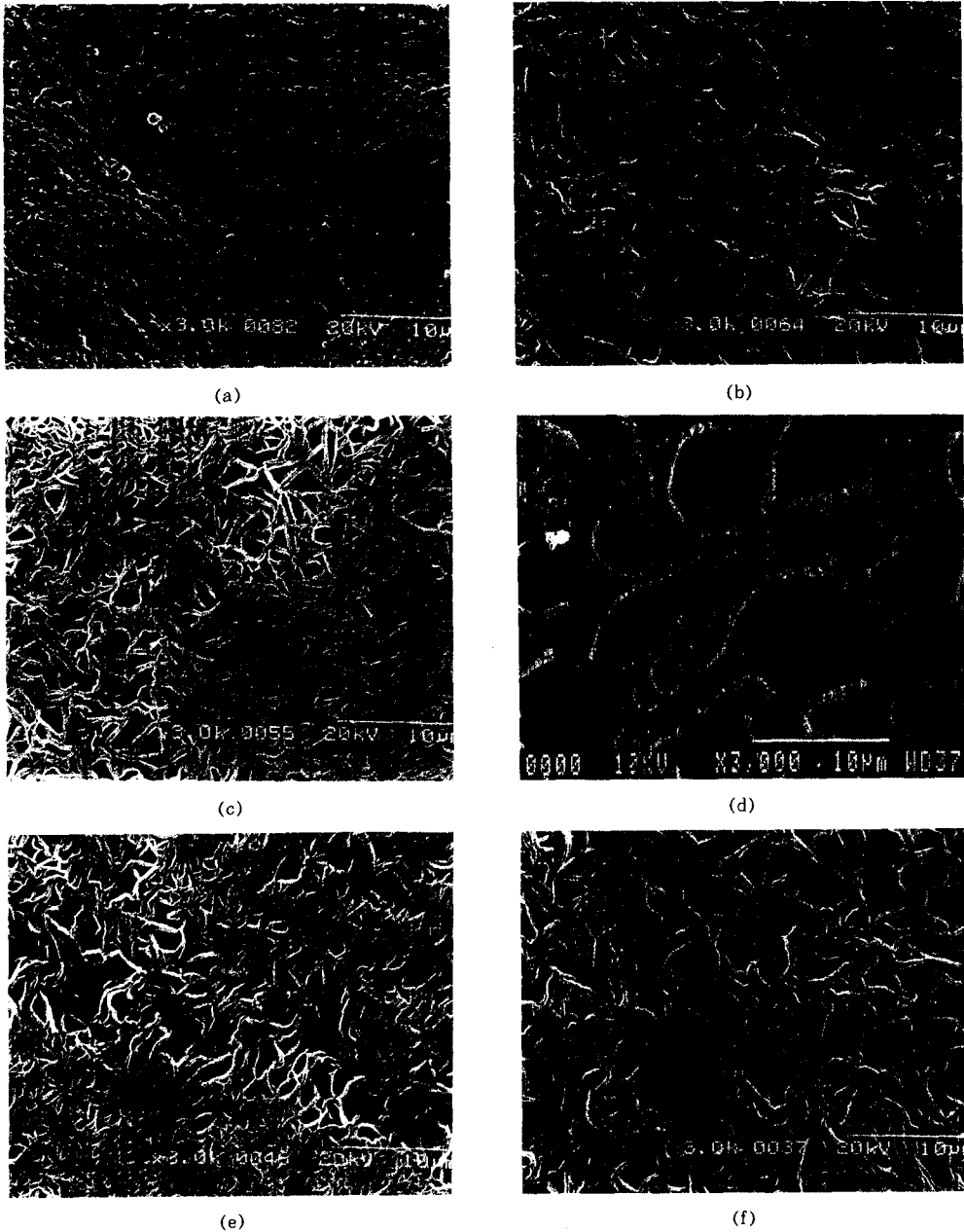


Figure 10. SEM photographs of sPS/aPS blends. Blend ratio: (a) 8:2, (b) 6:4, (c) 5:5, (e) 4:6, (f) 3:7, and (d) sPS/PMMA (5:5) blend.

3분간 열처리하여 XRD 분석에 사용한 각 조성의 sPS/aPS 블렌드를 톨루엔 증기로 24시간동안 추출하여 aPS를 녹여낸 후 얻은 전자현미경 사진이다.

사진에서 검게 나타난 부분이 aPS가 추출된 곳인데, sPS/aPS 8:2 조성에서는 거의 균일하게 보이는 반면 6:4 이상의 조성에서는 추출되지 않고 남아있

는 sPS가 독립상을 형성하고 있는 것처럼 보인다. DSC, X-선 분석법 등으로 조사한 결과와는 달리, 이로써 sPS/aPS 블렌드가 상용성을 갖지 않는 것으로 해석할 수도 있으나 톨루엔의 비점이 블렌드의 T_g 보다 높다는 점을 고려하면 추출과정에서 sPS의 형태변화의 가능성을 생각할 수 있다. 따라서 이를 명확히 확인하기 위하여, DSC 결과에서 polymorphism 현상을 전혀 보이지 않았던 sPS/PMMA (5 : 5 조성) 블렌드의 현미경 사진 (Fig. 10-d)을 취하고 sPS/aPS 계와 비교하였다. Fig. 10(d)에서 PMMA는 sPS와 완전히 불균일상을 형성하고 있는데 비해, Fig. 10(c)에서 동일 조성의 sPS/aPS 블렌드는 이와는 전혀 다른 패턴을 보인다. 따라서 sPS/aPS 블렌드가 분자수준에서의 상용성을 갖는다고 할 수는 없더라도 부분적인 상용성은 갖고 있음을 확인할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. I. Pasquon and U. Giannini, "Stereoregular Linear Polymers" in EPST, 2nd Ed., Vol. 15, p. 632-740, John Wiley, New York, 1989.
2. N. Ishihara, T. Seimiya, M. Kuramoto, and M. Uoi, *Macromolecules*, **19**, 2464 (1986).
3. T. E. Ready, R. O. Day, J. C. W. Chien, and M. D. Rausch, *Macromolecules*, **26**, 5822 (1993).
4. M. Kobayashi, T. Nakaoki, and N. Ishihara, *Macromolecules*, **22**, 4377 (1989).
5. M. Kobayashi, T. Nakaoki, and N. Ishihara, *Macromolecules*, **23**, 78 (1990).
6. D. Capitani, A. S. Segre, A. Grassi, and S. Sykora, *Macromolecules*, **24**, 623 (1991).
7. G. Guerra, C. D. Rosa, V. M. Vitagliano, V. Petraccone, and P. Corradini, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **29**, 265 (1991).
8. G. Guerra, C. D. Rosa, V. M. Vitagliano, V. Petraccone, and P. Corradini, *Polym. Commun.*, **32**, 30 (1991).
9. S. Cimmino, E. D. Pace, E. Martuscelli, and C. Silvestre, *Polym. Commun.*, **32**, 251 (1991).
10. S. Cimmino, E. D. Pace, E. Martuscelli, C. Silvestre, D. M. Rice, and F. E. Karasz, *Polymer*, **34**, 214 (1993).
11. S. Cimmino, E. D. Pace, E. Martuscelli, and C. Silvestre, *Polymer*, **34**, 2799 (1993).
12. J. Arnauts and H. Berghmans, *Polym. Commun.*, **31**, 343 (1990).
13. F. D. Candia, G. Romano, R. Russo, and V. Vittoria, *Colloid & Polym. Sci.*, **268**, 720 (1990).
14. S. Cimmino, E. D. Pace, E. Martuscelli, and C. Silvestre, *Polymer*, **32**, 1080 (1991).
15. M. Rapacciuolo, C. D. Rosa, G. Guerra, G. Mensitieri, A. Apicella, and M. A. del Nobile, *J. Mater. Sci.*, **10**, 1084 (1991).
16. V. Vittoria, R. Russo, and F. D. Candia, *Polymer*, **32**, 3371 (1991).
17. V. Vittoria, A. R. Filho, and F. D. Candia, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B31**, 133 (1992).
18. V. Vittoria and A. R. Filho, *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 247 (1991).
19. G. Guerra, V. M. Vitagliano, C. D. Rosa, V. Petraccone, and P. Corradini, *Macromolecules*, **23**, 1539 (1990).
20. Y. K. Wang, J. D. Savage, D. Yang, and S. L. Hsu, *Macromolecules*, **25**, 3659 (1992).
21. A. Grassi, P. Longo, and G. Guerra, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **10**, 687 (1989).
22. O. Gresi, Y. Xu, T. Asano, and J. Peterman, *Polymer*, **30**, 590 (1989).
23. D. C. Doherty and A. J. Hopfinger, *Macromolecules*, **22**, 2472 (1989).
24. C. D. Rosa, G. Guerra, V. Petraccone, and P. Corradini, *Polym. J.*, **23**, 1435 (1991).
25. M. A. Gomez and A. E. Tonelli, *Macromolecules*, **22**, 2472 (1989).
26. Z. Sun, R. J. Morgan, and D. N. Lewis, *Polymer*, **33**, 660 (1992).
27. C. D. Rosa, M. Rapacciuolo, G. Guerra, V. Petraccone, and P. Corradini, *Polymer*, **33**, 1423 (1992).
28. Z. Sun and R. L. Miller, *Polymer*, **34**, 1963 (1993).
29. Y. Chatani, Y. Shimane, T. Inagaki, T. Ijitsu, T. Yukinari, and H. Shikuma, *Polymer*, **34**, 1620 (1993).
30. Y. Chatani, Y. Shimane, T. Ijitsu, and T. Yukinari, *Polymer*, **34**, 1625 (1993).
31. V. Petraccone, F. Auriemma, F. D. Poggetto, C. D. Rosa, G. Guerra, and P. Corradini, *Makromol. Chem.*, **194**, 1335 (1993).
32. M. Tsuji, T. Okihara, M. Tosaka, A. Kawaguchi, and K. I. Katayama, *MSA Bull.*, **23**, 57 (1993).