

폴리카보네이트와 아크릴로니트릴계 공중합체와의 상용성

민 경 은 · 한 동 희

경북대학교 공과대학 고분자공학과

(1991년 5월 27일 접수)

Miscibility of Blends of Polycarbonate with Acrylonitrile Copolymers

Kyung-Eun Min and Dong-Hee Han

Department of Polymer Science, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

(Received May 27, 1991)

요 약 : 시차주사열량계를 이용하여 폴리카보네이트와 몇가지 폴리(스티렌-아크릴로니트릴)공중합체 및 α -메틸스티렌이 함유된 아크릴로니트릴(AN) 공중합체와의 상용성을 조사하였다. 폴리카보네이트는 이들 공중합체와 부분적인 상용성을 보였으며, AN의 함량이 동일한 경우에는 α -메틸스티렌을 함유한 공중합체와의 상용성이 보다 우수하였다. 이러한 결과와 상용성에 미치는 용매효과등을 이성분 상호작용모델로서 고찰하였다.

Abstract : Miscibility of blends of bisphenol-A polycarbonate(PC) with various poly(styrene-co-acrylonitrile)(SANs) and poly(α -methylstyrene-co-acrylonitrile) containing 30wt% of acrylonitrile(α SAN30) prepared by solution casting and coprecipitation method was studied by differential scanning calorimetry. PC was found to be partially miscible with those acrylonitrile copolymers. The partial miscibility of blends was varied with AN content, and PC showed better miscibility with α SAN30 than SAN 30. The effect of solvents and structure of styrenic component on miscibility was interpreted by a binary interaction model.

서 론

물리적 혼합에 의한 고분자재료의 제조법은 공정
의 간편성, 가격저하에 의한 시장성의 증대등의
이점이 있는 반면 안정한 물성의 소재를 얻기에는
어려움이 있다. 즉 일반적으로 고분자량의 서로다른
중합체를 혼합하면 구성성분간의 낮은 친화력으로
인하여 기계적 성질이 저하되는 것이 보통이다.¹ 특
히 엔지니어링 플라스틱과 같이 가공온도가 높은 고

분자재료의 경우에는 어떻게하면 고온에서도 상분리
가 일어나지 않는 안정한 블렌드가 제조될수 있는가
에 관한 연구가 다각도로 모색되어 왔다.^{2~6}

비스페놀-A 폴리카보네이트(PC) 수지는 내열성
과 기계적성질이 극히 우수하지만 용융점도가 높아
성형상에 어려움이 있을뿐 아니라 두께에 따라 충격
강도가 크게 감소하는 결점을 지니고 있다. 한편 아
크릴로니트릴-부타디엔-스티렌(ABS) 수지는 기
계적 성질 및 성형성은 우수하지만 내열성은 불충분

하다.^{7,8} 따라서 PC의 성형성 및 두께변화에 따른 충격강도의 변화와 ABS수지의 내열성을 향상시키고 나아가 기계적강도를 더욱 향상시키기 위한 방법으로 PC와 ABS를 블렌드하고 있으며 이와 관련된 많은 문헌이 보고되어 있다.^{9~14}

이때 ABS수지는 삼원 공중합법 또는 블렌딩법에 의하여 제조되는 다성분계 중합체이므로, PC/ABS 블렌드는 PC상, 폴리부타디엔상 및 SAN(폴리스티렌-공-아크릴로니트릴)상을 포함하는 복잡한 계가 되어 해석이 간단하지 않다. 따라서 PC와 SAN과의 블렌드의 상용성에 관한 연구가 국내외에서 많이 수행되었고, PC/SAN계 블렌드는 SAN의 분자량과 AN(아크릴로니트릴)의 함량에 따라 상용성이 달라지며 이에따라 물성의 차이 또한 상당히 큰 것으로 보고되어 있다.^{12,13}

본 연구에서는 AN 함량을 달리하는 몇가지 SAN 공중합체 및 AN 30wt%, α -메틸스티렌 70wt%를 함유하는 α SAN과 PC와의 상용성을 조사하였다. 이때 블렌드는 용액주조 및 공침전법으로써 제조하였으며, 몇가지 용매와 비용매를 조합하여 얻어진 결과로부터 상용성에 미치는 용매효과를 조사하고 이미 보고된 결과를 비교하였다.

실 험

중합체와 용매

본 연구에 사용된 모든 중합체는 Texas대학교의 Dr. D. R. Paul교수를 통하여 입수하였으며, 이들 중합체에 관한 제반 정보를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 SAN 및 α SAN에서의 숫자는 공중합체 내에 함유된 AN의 중량%를 의미한다. 중합체의 수평균 및 중량평균 분자량은 공급원에서 제공한 결과이며, 분자량이 제시되지 않은 몇가지 공중합체는 25℃에서의 고유점성도를 측정하여 서로 비교하였다.

용매로 사용한 CH_2Cl_2 (염화메틸렌: 독일 Merck사제), THF(테트라히드로푸란: 미국 Aldrich사제) 및 비용매인 n-헵탄(일본 Wako사제)은 모두 1급시약으로서 정제하지않고 그대로 사용하였으며, 메탄올은 공업용제품을 정제하여 사용하였다.

블렌드의 제조 및 열분석

블렌드는 용액주조법과 공침전법으로 제조하였다. 용액주조법에서는 블렌딩하고자 하는 중합체 용액(중량기준 25%)을 만들고, 이를 다공성 알미늄접시에서 필름상으로 건조시킨 후 예상 유리전이온도보다 20℃ 높게 조절한 진공건조기내에서 무게가 일정하게 될때까지 건조시켰다. 또 PC와 공중합체와의 고분자 용액을 6배의 비용매에 침전시켜 제조한 공침전 블렌드는 펠트상태로 얻어졌으며, 이들은 감압

Table 1. Polymers Used in This Study

Acronym	Polymer	AN Content (wt%)	Tg (°C)	MW Information	Source
PC	Polycarbonate	—	148.1	$\overline{M}_n = 13,300$ $\overline{M}_w = 34,200$	G. E. Lexan® 101-131
SAN20	Poly(styrene-co-acrylonitrile)	19.5	105.4	$[\eta] = 0.97$	Asahi Chem.
SAN25	〃	25.0	102.8	$\overline{M}_n = 77,000$ $\overline{M}_w = 152,000$ $[\eta] = 0.91$	Dow Chem.
SAN30	〃	31.0	103.4	$[\eta] = 0.83$	Monsanto
SAN35	〃	35.0	101.8	$[\eta] = 0.86$	Monsanto
α SAN30	Poly(α -methylstyrene-co-acrylonitrile)	30.0	117.2	$\overline{M}_n = 57,000$	BASF

$[\eta]$: Measured at 25℃ in methylene chloride

여과한 뒤 100℃의 진공건조기내에서 4일이상 건조하였다. 열분석은 Du Pont사제 DSC-2000을 사용하여 행하였으며, 시료는 실온에서 200℃까지 20℃/분 속도로 승온한 뒤 0℃로 급냉하여 다시 같은 속도로 승온시켰다. 유리전이온도는 특별한 언급이 없는 경우에는 2차가열시 열용량 변화의 접선을 택하여 결정하였다.

결과 및 고찰

PC/SAN계 블렌드

Fig. 1은 CH₂Cl₂를 용매로 사용하여 제조된 PC/SAN 블렌드의 열분석 결과로서 모두가 두개의 유리전이온도를 나타낸다. 이는 이전에 보고된 결과와 거의 유사한 것으로서, PC/SAN계 블렌드는 PC와 SAN의 조성에 따라 부분적인 상용성을 나타내기도 하지만 평형에서는 불균일상을 형성한다는 보고들과 일치한다.^{15~22} 그러나 Fig. 1의 결과를 살펴보면, PC의 유리전이온도는 AN 함량이 증가할수록 저온 쪽으로 이동하며 SAN35에서 가장 낮은것을 관찰할 수 있다. 반면 PC 영역에서의 열용량 변화는 PC/SAN30의 경우가 가장 적은것을 볼 수 있다. 이것은 비록 작은 변화이기는 하지만 PC/SAN30 블렌드가 다른계에 비하여 PC 고유의 성질이 보다 많이 변화되었음을 나타낸다.

한편 공중합체내의 AN 함량이 상용성에 미치는

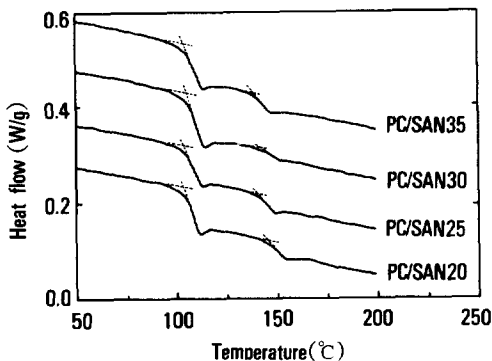


Fig. 1. Thermal behaviors of 50wt% PC blends casted from methylene chloride.

효과를 조사하기 위하여 SAN25, SAN30, SAN35와 PC를 조성을 변화시키면서 블렌딩하였으며, 이들중 PC/SAN30계 블렌드에 대한 열분석 결과를 대표로 Fig. 2에 나타내었다. 이들 블렌드 역시 모두가 두개의 유리전이온도를 갖고있으나, 블렌드의 구성성분 고유의 유리전이온도로부터 조금씩 이동하였음을 볼 수 있다.

이러한 결과들을 보다 정량화하기 위하여 Fox의 식을 중량분율에 관한 식으로 변형시켜 유리전이온도의 이동값으로부터 각 상에 존재하는 조성을 계산하여 상용화 정도를 검토하였다. Fox의 식(1)은 (2) 식으로 변형할 수 있다.

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_a}{T_{g_a}} + \frac{W_b}{T_{g_b}} \quad (1)$$

$$W_b = \frac{T_{g_b}(T_{g_a} - T_g)}{T_g(T_{g_a} - T_{g_b})} \quad (2)$$

T_g = 실험적으로 관측된 유리전이온도

T_{g_i} = 구성성분 고유의 유리전이온도

W_i = 구성성분의 중량분율

여러가지 PC/SAN계 블렌드의 열분석 결과를 (2) 식으로써 환산하고 상용화 정도를 중량%로 나타낸 결과는 Table 2와 같다.

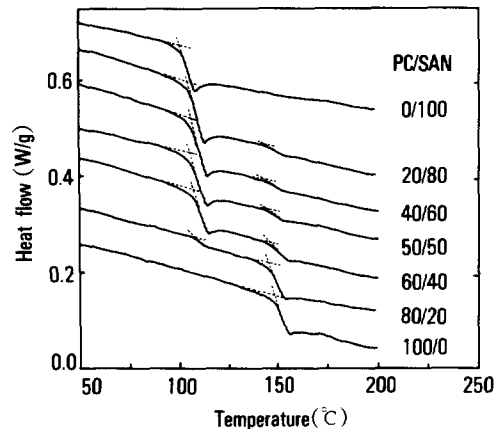


Fig. 2. DSC thermogram for PC/SAN25 blends prepared by casting from methylene chloride solution.

Table 2. Mutual Solubility of PC/SAN Blends at Equilibrium

Composition (wt%)	wt% PC			wt% SAN		
	in SAN Rich Phase			in PC Rich Phase		
PC/SAN	SAN25	SAN30	SAN35	SAN25	SAN30	SAN35
20/80	1.2	9.3	6.0	16.0	9.1	14.7
40/60	2.4	9.9	10.9	15.0	8.9	13.9
50/50	3.6	10.2	11.6	11.3	6.8	11.3
60/40	—	10.5	14.9	11.0	6.1	11.6
80/20	9.1	11.7	11.9	7.2	4.3	8.7

PC/SAN계 블렌드에 있어서 SAN상에 용해되는 PC의 량은 SAN내의 AN 함량이 증가할수록 조금씩 증가하여, SAN35의 경우에는 약 15wt%까지 용해됨을 볼 수 있다. 반면에 PC상에 녹아들어가는 SAN은 AN 함량이 30wt%인 경우가 대체로 작은값을 가지나, 역시 15wt%내외의 용해도를 나타낸다. 그러나 전반적으로는 SAN이 PC상에 용해되는 것이 PC가 SAN상 속으로 용해되는 것보다는 우세한 것을 볼 수 있으며, 이것은 유연성이 큰 고분자화합물은 보다 강직성을 갖는 고분자화합물속으로 녹아드는 것이 그 역보다는 유리하다는 Kim과 Burns의 연구결과와 일치한다.²³ 이상에서 살펴본바와 같이 각 구성성분의 부분상용성을 총괄할때 PC와의 상용성은 SAN35 > SAN30 > SAN25의 순서가 된다. 반면 Keitz등의 연구결과에 의하면 PC와 SAN 공중합체의 용융블렌드는 AN 함량이 25~27wt%일때 상용성이 가장크며, 항복강도, 충격강도, 신장성 등의 기계적 물성 또한 가장 우수한 것으로 알려져 있다.¹³ 용액 주조법에 의한 블렌드와 용융블렌드가 평형에서는 동일한 상용거동을 나타낸다면, Keitz등의 연구결과와 관련지워 볼때 PC/SAN계 블렌드의 기계적 물성은 SAN상 보다는 PC상의 영향을 많이 받는 것으로 생각된다.

PC/αSAN30계 블렌드

SAN 공중합체 구성성분의 화학구조가 PC와의 상용성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 SAN30과 AN 함량이 유사한 αSAN30을 택하여 같은 방법으로 PC와 블렌딩하였다.

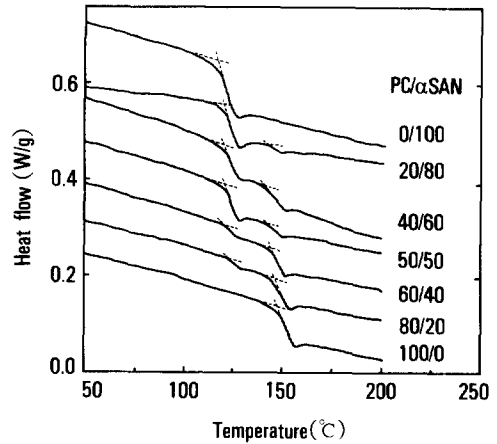


Fig. 3. DSC thermogram for PC/αSAN30 blends casted from ethylene chloride.

Table 3. Mutual Solubility of PC/αSAN30 Blends

Composition (wt%)	wt% PC	
	in αSAN30 Rich Phase	in PC Rich Phase
PC/αSAN30		
20/80	12.7	18.0
40/60	13.1	17.4
50/50	17.7	13.0
60/40	14.3	6.2
80/20	24.4	3.6

Fig. 3은 PC와 αSAN30과의 조성을 변화시키면서 제조한 블렌드의 열분석 결과이며, Table 3은 Fig. 3에서 얻어진 유리전이온도를 (2)식을 이용하여 환산한 결과이다. 이들 블렌드는 PC/SAN30계와 유사한 경향을 나타내지만, PC/αSAN30계가 보다 큰 상용성을 갖고있음을 알 수 있다. 즉 PC/αSAN30계 블렌드에 있어서 PC의 조성이 20wt%일때 αSAN30상에 용해된 PC는 약 13wt%이며 PC의 조성이 증가함에 따라 20wt%이상 용해됨을 볼 수 있다. 또한 PC상에 용해된 αSAN30의 함량 역시 SAN30의 경우에 비할때 거의 2배 가까지 증가된다.

상용성에 대한 이론적 고찰

이상에서 얻어진 결과들은 단독중합체와 공중합체와의 블렌드에 대한 이성분 상호작용모델(binary interaction model)²⁴로써 설명할 수 있다.

즉 구성성분간의 총괄 상호작용인자(overall interaction parameter) χ 는 다음식으로 표현되며,

$$\chi = B_{13}\phi_1' + B_{23}\phi_2' - B_{12}\phi_1'\phi_2' \quad (3)$$

ϕ_1', ϕ_2' = 공중합체를 구성하는 단량체의 부피분율

B_{ij} = 구성성분 i, j 사이의 상호작용인자

저자들은 위의 B_{ij} 가 식 (4)에서와 같이 분산항과 비분산항으로 나누어지며, 분산항은 다시 식 (5)와 같이 각 성분의 용해도인자로 표현할 수 있음을 보인바 있다.²⁵

$$B_{ij} = B_{ij}^{(d)} + B_{ij}^{(e)} \quad (4)$$

$$B_{ij}^{(d)} = (\delta_i - \delta_j)^2 \quad (5)$$

이때 블렌드의 구성성분간에 작용하는 총괄 상호작용인자의 정확한 값은 분산항과 비분산항에 대한 값으로부터 구해지지만, 비분산항은 최근의 이론으로는 쉽게 구할수 없으며, 블렌드의 상용성은 분산항만을 고려하더라도 예측이 가능하다. 본 실험에서도 분산항만을 고려하여 총괄 상호작용인자 B를 구하였으며, 이때 사용한 용해도인자 값을 Table 4에 나타내었다. (3)식 및 (5)식을 이용하여 구한 총괄 상호작용인자 B는 PC/SAN30 블렌드의 경우 0.74 cal/cm³, PC/ α SAN30계의 경우 0.008cal/cm³였으며, 이것은 PC/ α SAN30계 블렌드의 상용성이 PC/SAN30계보다 우수한 것으로 나타난 실험결과와 잘 일치하였다.

용매효과

한편 용액법에 의하여 제조된 고분자블렌드는 열이력이 거의 포함되지 않는다는 잇점이 있으나, 상용성은 사용한 용매의 종류에 따라 달라진다.

Fig. 4는 순수한 고분자화합물을 CH₂Cl₂에 용해시키고 비용매인 메탄올에 침전시켜 건조한 시료의 DSC 분석결과이다. 이 경우 SAN30과 α SAN30의 1차가열시의 유리전이온도는 2차가열시의 값보다 높은것을 볼 수 있다. 이러한 현상은 용액상태에서 자유롭게 펼쳐진 고분자 사슬이 비용매와 급작히 만나

Table 4. Solubility Parameters

	δ (cal/cm ³) ^{1/2}
Polymer ²⁶⁾	
Polystyrene	10.1
Poly α -methylstyrene	9.0
Polyacrylonitrile	17.3
Polycarbonate	11.4
SAN30	11.0
α SAN30	10.6
Solvent ²⁷⁾	
Methylene Chloride	9.7
THF	9.1
Methanol	14.5
n-Heptane	7.4

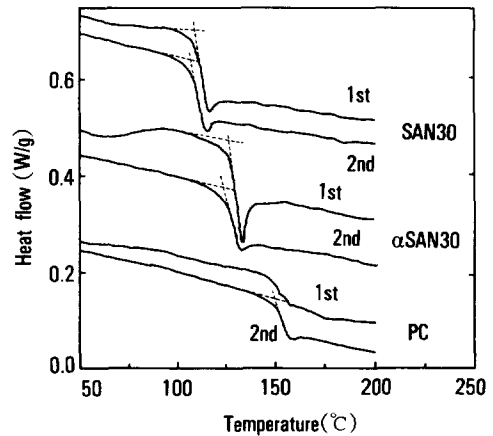


Fig. 4. Glass transition temperatures of polymers by precipitation from methylene chloride solution with methanol.

므로서 발생되는 용해도차이에 의한 갑작스런 수축 (shock)작용 또는 antiplasticization 효과때문이 아닌가 생각된다. PC의 경우에는 현저한 유리전이온도의 상승은 관찰되지 않았으나, 1차가열시의 열분석 결과는 2차가열시의 그것보다 열 전이영역이 보다 넓게 나타나는 것으로보아 수축작용은 비교적 일반적인 것이라 생각되며, 따라서 용매의 선택에는 상당한 주의가 필요한 것으로 판단된다. Fig. 5와 6은 50 : 50인 PC/SAN30 및 PC/ α SAN30 블렌드의 1차가열시의 열분석 결과로서 용액주조법에 의하여 제조된 블렌드, 메탄올 및 n-헵탄을 사용하여 공침전

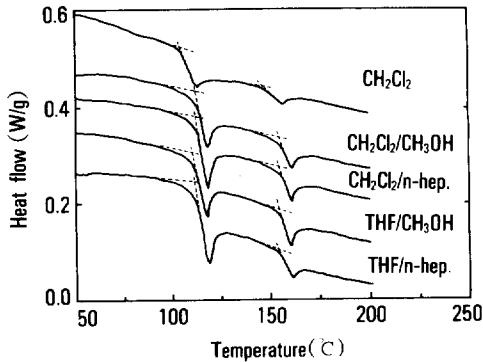


Fig. 5. Thermal behaviors for PC/SAN30(50 : 50wt %) blends prepared by casting and precipitation. First runs are shown.

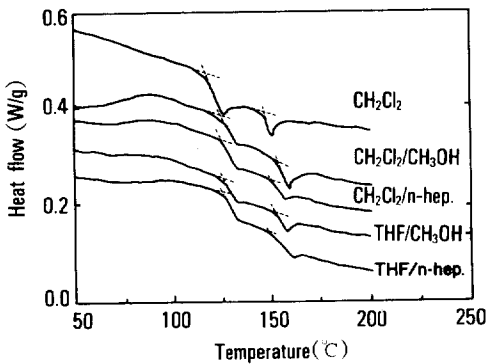


Fig. 6. Thermal behaviors for PC/αSAN30(50 : 50) blends. First runs are shown.

법으로 제조한 블렌드를 비교하면 후자의 유리전이 온도가 더 높게 나타난 것을 볼 수 있다. 고분자사슬의 갑작스런 수축현상 때문이라 판단되는 이러한 현상은 Table 4에서 볼 수 있는바와 같이 용매와 비용매의 용해도인자 차이가 비교적 큰 계에서 현저하였으며, CH_2Cl_2 를 용매로 사용한 경우가 THF를 용매로 사용하였을때 보다 큰 변화를 보였는데, PC는 THF에 대한 용해도가 CH_2Cl_2 에 비하여 상대적으로 작기 때문에 비용매내에서의 수축현상이 상대적으로 작아지기 때문이 아닌가 생각된다.

또한 Fig. 7에서와 같이 50 : 50의 조성을 갖는 PC/αSAN30계 공침전 및 CH_2Cl_2 를 용매로 사용한 용액주조 블렌드의 열분석 결과에 의하면, 1차가열

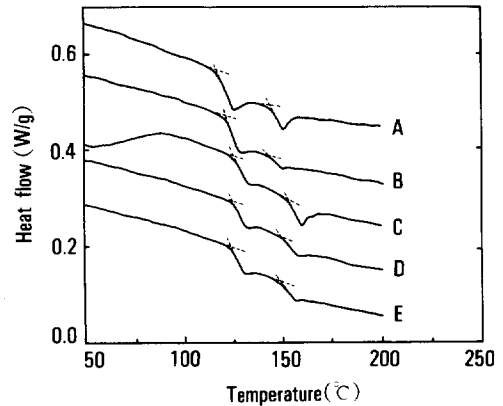


Fig. 7. Glass transition temperatures for PC/αSAN30(50 : 50) blends prepared by (A), (B) casting from methylene chloride(1st and 2nd run), (C), (D) and (E) coprecipitation from methylene chloride solution with methanol(1st, 2nd, and 3rd run).

시의 유리전이온도는 공침전법에 의한 블렌드가 용액주조법에 의한 블렌드보다 높게 나타났다. 이러한 현상역시 고분자사슬의 갑작스런 수축작용에 의한 것으로 생각된다. 반면에 공침전 블렌드의 3차가열시의 열분석 결과는 2차가열시의 결과와 거의 동일한것을 볼 때, 본 실험조건하에서는 가열에 의한 상용성의 변화는 더 이상 없는 것으로 판단된다.

본 연구의 일부는 1988년도 학술진흥재단의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. O. Olabisi, L. M. Robeson, and M. T. Shaw, "Polymer-Polymer Miscibility", Academic, New York, 1979.
2. D. R. Paul and S. Newman(eds.), "Polymer Blends", Academic : New York, 1979 ; Vols. 1 and 2.
3. D. R. Paul and L. H. Sperling(eds.), "Multicomponent Polymer Material", Adv. Chem. Ser. ; No. 211 ; ACS : Washington, D. C., 1985.
4. E. Martuscelli, R. Palumbo, and M. Kryszewsky, "Polymer Blends", Plenum : New York ; Vol. 1

- and 2.
5. J. W. Barlow and D. R. Paul, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **11**, 299 (1981).
6. L. A. Utracki and R. A. Weiss, "Multiphase Polymers : Blends and Ionomers", ACS : Washington, D. C., 1989.
7. H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, and G. Menges, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2nd eds., Wiley-Interscience : New York ; Vol. 1, 388, 1985.
8. A. Horbach, W. Stuck, and W. Wunderlich, "Analysis of Polycarbonates", in Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis, Vol. 17, Krieger : Melbourne, FL, 1973.
9. R. D. Deanin and C. W. Chu, *J. Elas. Plast.*, **18**, 42 (1986).
10. F. H. J. Maurer, J. H. M. Palmen, and H. C. Booij, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 3253 (1984).
11. D. C. Reeds and J. R. Martin, *Rubber Plast. Age*, **69**, 1053 (1968).
12. R. L. Jalbert and J. P. Smejkal, *Mod. Plast. Encyl.*, **53**, 108 (1976).
13. J. D. Keitz, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 3131 (1984).
14. T. S. Grabowski, U. S. Pat. 3,130,177(to Borg-Warner Corp.), (1964).
15. L. E. Ferguson, *Plast. Compounding*, **1**(2), 58 (1978).
16. K. Marcincin, A. Romanov, and V. Pollak, *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 2239 (1972).
17. Z. G. Garlund, *Adv. Chem. Ser.*, **206**, 129 (1984).
18. J. W. Schurer, A. de Boer, and G. Challa, *Polymer*, **16**, 201 (1975).
19. M. Kryszewski, A. Glaeski, T. Pakula, and J. Grebowicz, *J. Colloid Interface Sci.*, **44**, 85 (1973).
20. S. Anavi, M. T. Shaw, and J. F. Johnson, *Macromolecules*, **12**, 1227 (1979).
21. W. N. Kim and C. M. Burns, *Poly. Eng. Sci.*, **28**, 1115 (1988).
22. R. Silverstri, M. Rink, and A. Pavan, *Macromolecules*, **22**, 1402 (1989).
23. W. N. Kim and C. M. Burns, *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 1575 (1990).
24. D. R. Paul and J. W. Barlow, *Polymer*, **25**, 487 (1984).
25. K. E. Min and D. R. Paul, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **26**, 2257 (1988).
26. D. W. van Krevelen and P. J. Hofftyzer, "Properties of Polymers", Elsevier : New York, 1976.
27. A. F. M. Barton, "CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters", CRC Press : Boca Raton, FL., 1983.