

NOTE

Tetramethyl Bisphenol-A Polyarylate의 내열성과 Polystyrene과의 상용성

안 태 완 · 남 병 옥 · 정 한 모* · 정 상 철*

서울대학교 공업화학과 · *울산대학교 화학과

(1991년 5월 23일 접수)

Thermal Degradation and Miscibility with Polystyrene of Tetramethyl Bisphenol-A Polyarylate

Tae Oan Ahn, Byeong Uk Nam, Han Mo Jeong*, and Sang Cheol Jeong*

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

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

(Received May 23, 1991)

서 론

Bisphenol-A polycarbonate(PC)는 polystyrene(PS)과 상분리 거동을 보이나,¹ bisphenol-A의 방향족 환에 메틸기를 네개 치환시켜 사슬의 소수성을 증가시킨 tetramethyl bisphenol-A polycarbonate(TMPC)는 PS와의 블렌드에서 한개의 유리전이온도(T_g)를 나타내는 상용성을 나타낸다.² 또 TMPC와 poly(styrene-co-acrylonitrile)(SAN)은 TMPC/PS 블렌드보다 lower critical solution temperature(LCST)가 더 높은 온도에서 관찰되며, 이는 SAN 중 styrene(St) 반복 단위와 acrylonitrile(AN) 반복 단위 사이의 intramolecular repulsion effect로 설명한다.^{3,4}

Polyarylate(PAR)는 PS와의 블렌드에서 뚜렷한 상분리 거동을 보이며,⁵ AN을 공중합시킨 경우 상용성이 증가하여 AN 함량이 25 wt%인 경우 가장 좋은 상용성을 보이나, T_g 는 두개로 분리되어 관찰된다.^{6,7} PAR과 PC는 구조와 물성이 비슷하고, 다른 고분자와의 상용거동에서 유사한 점이 많다. 따

라서 tetramethyl bisphenol-A polyarylate(TMPAR)는 PS와의 상용성이 PAR보다 증가할 것으로 예측된다. TMPAR은 PAR보다 T_g 가 높아 열변형온도가 높을 것으로 예측되는 고분자이나 이에 대한 연구 보고는 그다지 많지 않다.^{8,9}

본 연구실에서는 TMPAR의 이용에 관한 일련의 연구를 진행하고 있으며, 우선 그 열적 성질과 PS와의 상용성에 관한 결과를 보고코자 한다.

실 험

Ethylacetate/n-hexane으로 재결정한 tetramethyl bisphenol-A와 isophthaloyl chloride/terephthaloyl chloride의 8/2, 5/5, 2/8 혼합물을 chloroform 중에서 acid acceptor로 triethylamine을 사용하여 3시간 동안 반응시켜 각각 TMPAR 1, TMPAR 2, TMPAR 3을 합성하였다. TMPAR의 25°C, dichloroethane 용액에서 측정한 고유 점성도, $[\eta]$ 값을 Table 1에 나타내었다.

PS는 benzoyl peroxide를 개시제로 사용하여 라

Table 1. Characteristics of Tetramethyl Bisphenol-A Polyarylate

Designation	Isophthaloyl Chloride/ Terephthaloyl Chloride Feed Ratio	$[\eta]$ (dl/g)	T_g (°C)
TMPAR 1	8/2	0.39	195
TMPAR 2	5/5	0.42	208
TMPAR 3	2/8	0.38	224

디칼 중합하여 얻었고, GPC(Waters 100)로 측정한 중량 평균 분자량, $\bar{M}_w$ 는 360,000이었다.

PAR은 일본 Unitika사 제품인 U-100($\bar{M}_n = 21,200$, $\bar{M}_w = 51,400$)을 사용하였다.¹⁰

블렌드물은 해당 양의 고분자를 methylene chloride에 5 w/v%로 상온에서 3시간 동안 교반하여 녹인 후, 비용매인 메탄올에 천천히 부어 침전으로 얻었으며, 따뜻한 메탄올로 수회 세척한 후 60 °C 진공 건조기에서 72시간 건조하였다.

T_g 는 DSC(Perkin Elmer DSC-4)를 사용하여 10.0 ± 0.05 mg의 시료를 알루미늄팬에 넣고, TMPAR의 T_g 보다 40 °C 높은 온도에서 3분간 녹인 후 320 °C/min로 급냉시키고, 이어서 20 °C/min로 승온시키면서 측정하였다.

TMPAR의 내열성은 Shimadzu사의 thermogravimeter (TG-30)를 사용하여 10 mg의 시료를 질소 기류 하에서 10 °C/min 속도로 승온시키면서 중량의 감소를 측정하여 관찰하였다.

결과 및 고찰

Fig. 1에 PAR과 TMPAR 2의 열분해 거동을 비교하여 나타내었다. 1 wt%의 중량감소를 보이는 온도가 PAR의 경우 450 °C, TMPAR 2의 경우 350 °C로 TMPAR 2 보다 PAR이 더 나은 내열성을 가짐을 볼 수 있으며, 이와 같은 열분해 거동의 차이는 TMPAR의 경우 벤젠링에 치환된 메틸기가 먼저 분해되기 때문으로 추측된다. 한편 TMPAR 1과 TMPAR 3도 모두 1 wt% 중량감소를 보이는 온도가 350 °C로 TMPAR 2와 비슷한 분해거동을 보였다. 고분자의

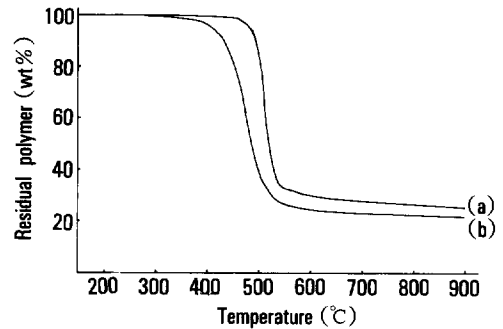

Fig. 1. Thermogravimetric curves of (a) PAR and (b) TMPAR 2.

Table 2. E and n Values

Polymer	E(kcal/mol)	n
TMPAR 1	40	1.4
TMPAR 2	47	1.6
TMPAR 3	47	1.8
PAR	76	1.5

열분해 거동은 다음 식(1)을 이용한 Freeman-Carroll의 방법으로 해석할 수 있다.¹¹

$$\frac{\Delta \log(dC/dt)}{\Delta \log(1-C)} = n - \frac{E}{2.3R} \frac{\Delta(1/T)}{\Delta \log(1-C)} \quad (1)$$

여기서 $C = \frac{w_0 - w}{w_0 - w_\infty}$ 이며,

w_0 와 w_∞ 는 각각 최초와 최종 시료 무게이고, w 는 측정 시점에서의 시료의 무게이다. 또 T 는 Kelvin 온도, R 은 기체상수이다. 식(1)의 좌변을 $\Delta(1/T)/\Delta \log(1-C)$ 에 대해 도시하면 직선의 기울기와 교점으로부터 분해의 겔보기 활성화에너지 E 와 겔보기 반응차수 n 을 구할 수 있다. Fig. 2에 TMPAR 2의 분해 거동을 식(1)을 이용하여 도시한 결과를 나타내었는데, 이로부터 얻어진 n 과 E 값들은 다른 고분자의 값들과 함께 Table 2에 나타내었다. PAR의 E 값이 TMPAR 보다 크게 나타나는 것은 PAR은 고온에서 좁은 온도 범위에서 분해되는데 반해 TMPAR은 비교적 낮은 온도로부터 온도 상승에 따라 분해가 완만히 진행되기 때문으로 생각된다.

TMPAR/PS 블렌드물을 DSC에서 20 °C/min로 승

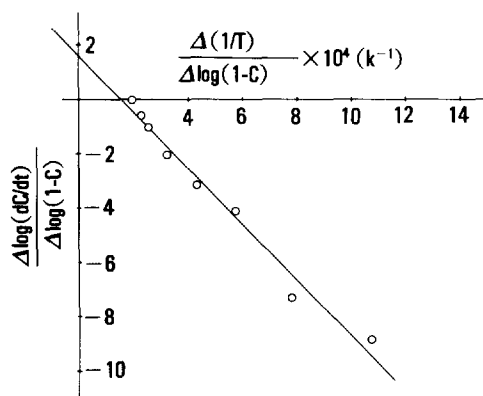


Fig. 2. Freeman-Carroll plot of TMPAR 2.

온시킴으로써 T_g 를 측정된 결과 두개의 독립된 T_g 를 관찰할 수 있었으며, 이를 Table 3에 나타내었다. 블렌드물에서 높은 온도에서 관찰되는 TMPAR-rich 상의 T_g , 즉 $T_{g, \text{TMPAR}}$ 은 PS의 함량이 증가함에 따라 감소하고, 낮은 온도에서 관찰되는 PS-rich 상의 T_g , 즉 $T_{g, \text{PS}}$ 는 TMPAR의 함량이 증가함에 따라 증가하는 부분적 상용성을 관찰할 수 있다. Table 3의 결과와 Wood식[식(2)]를 이용하여 TMPAR-rich상과 PS-rich상 중의 각 구성 고분자의 함량을 구할 수 있다.^{5,12}

$$T_{gb}' = w_1' T_{g1} + w_2' T_{g2} \quad (2)$$

식(2)를 정리하면 다음 식(3)을 얻을 수 있고, 동일한 방법으로 PS-rich상에 대해서는 식(4)를 얻을 수 있다.

$$w_2' = \frac{T_{g1} - T_{gb}'}{T_{g1} - T_{g2}} \quad (3)$$

$$w_1'' = \frac{T_{gb}'' - T_{g2}}{T_{g1} - T_{g2}} \quad (4)$$

식(2), (3), (4)에서 T_g 는 유리전이온도, w 는 중량분율, 아래에 쓴 문자 b, 1, 2는 각각 블렌드물, TMPAR, PS를 나타내고 '와 ''은 각각 블렌드물의 TMPAR-rich상, PS-rich상을 나타낸다.

식(3)과 (4)를 이용하여 계산한 결과를 Fig. 3에

Table 3. Glass Transition Temperatures of TMPAR/PS Blend

Blend	Weight Fraction of TMPAR	$T_{g, \text{TMPAR}}$ (°C)	$T_{g, \text{PS}}$ (°C)
TMPAR 1/PS	1.0	195	—
	0.9	187	110
	0.7	178	109
	0.5	172	108
	0.3	163	107
	0.1	160	104
	0.0	—	101
TMPAR 2/PS	1.0	208	—
	0.9	202	111
	0.7	198	112
	0.5	188	110
	0.3	163	106
	0.1	153	104
	0.0	—	101
TMPAR 3/PS	1.0	224	—
	0.9	220	113
	0.7	211	113
	0.5	191	112
	0.3	172	108
	0.1	161	105
	0.0	—	101

도시하였는데, TMPAR-rich상에 PS가 녹아 들어가는 정도가 PS-rich 상에 TMPAR이 녹아들어가는 정도보다 큼을 볼 수 있다. 또 TMPAR의 종류에 따라서는, PS의 조성이 많은 영역에서 TMPAR-rich상 중에 녹은 PS의 양이 일부 차이를 보이기는 하지만, 전 조성에서의 일관적인 상용 정도의 뚜렷한 차이는 관찰되지 않았다. 한편 Fig. 3의 w_2' 과 w_1'' 값이 PAR/PS 블렌드보다⁵ 크게 나타나는데, 이는 Fedors의 자료를 이용하여 group contribution method로부터 계산한 PAR과 TMPAR의 용해도 상수 값이 각각 $24.3 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ $20.7 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ 로 PAR의 bisphenol-A 반복단위에 네개의 메틸기를 치환시킨 경우 소수성이 증가하여 PS의 용해도 상수값($17.4\text{--}19.0 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$)과 근접해지기 때문으로 생각된

참 고 문 헌

1. W. N. Kim and C. M. Burns, *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 945 (1987).
2. W. Guo and J. S. Higgins, *Polymer*, **31**, 699 (1990).
3. A. C. Fernandes, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *Polymer*, **27**, 1788 (1986).
4. K. E. Min and D. R. Paul, *Macromolecules*, **20**, 28 (1987).
5. T. O. Ahn, H. M. Jeong, S. M. Lee, and Y. J. Lee, *Polymer(Korea)*, **13**, 309 (1989).
6. T. O. Ahn, Y. J. Lee, S. M. Lee, and H. M. Jeong, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B29**, 91 (1990).
7. J. I. Eguizabal and J. I. Iruin, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **27**, 1951 (1989).
8. I. Yilgör and J. E. McGrath, *Adv. Polym. Sci.*, **88**, 1 (1988).
9. P. J. A. Brandt, C. L. S. Elsbernd, N. Patel, G. York, and J. E. McGrath, *Polymer*, **31**, 180 (1990).
10. I. Mondragon, P. M. Remiro, and J. Nazabal, *Eur. Polym. J.*, **23**, 125 (1987).
11. J. I. Eguiazabal, M. E. Calahorra, M. M. Cortazar, and G. M. Guzmán, *J. Polym. Sci., Polym. Lett.*, **24**, 77 (1986).
12. L. A. Wood, *J. Polym. Sci.*, **28**, 319 (1958).
13. D. W. Van Krevelen, "Properties of Polymers", Elsevier, Amsterdam, 1976.
14. J.-C. Huang and M.-S. Wang, *Adv. Polym. Technol.*, **9**, 293 (1989).

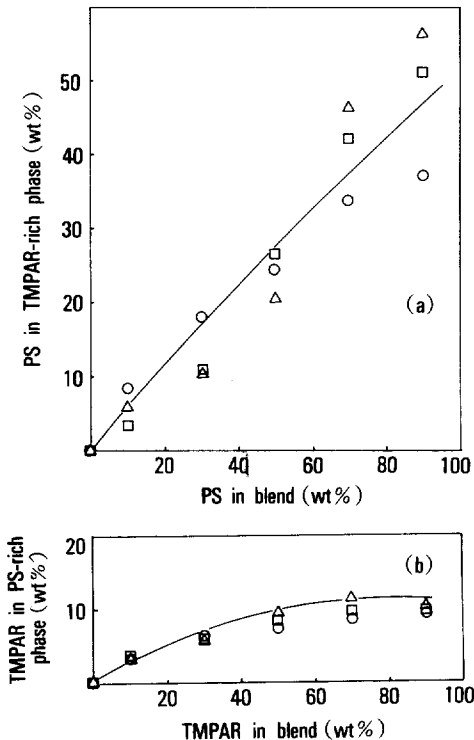


Fig. 3. Weight % of (a) PS in TMPAR-rich phase and (b) TMPAR in PS-rich phase in blends of PS with (○) TMPAR 1, (△) TMPAR 2, and (□) TMPAR 3.

다.^{13,14}

이 논문은 1990년도 문교부 지원 한국 학술진흥재단의 지방대 육성 학술연구 조성비에 의하여 연구되었음