

## Styrenic Polymer 연구 2. Styrene/Acrylonitrile/ N-Phenylmaleimide Terpolymer의 합성 및 개질 ABS의 물성

안 태 완 · 길 유 성 · 박 이 순

서울대학교 공업화학과 · \* 경북대학교 고분자공학과

(1993년 1월 28일 접수)

## Studies on the Styrenic Polymer 2. Synthesis of Styrene/Acrylonitrile/ N-Phenylmaleimide Terpolymer and Properties of Modified ABS

Tae Oan Ahn, Yoo Seong Kil, Lee Soon Park\*

Department of Chemical Technology, Seoul National University, Sinlimdong 56-1 Kwanak-ku, Seoul, Korea

\*Department of Polymer Science Kyungpook National University, Sankyukdong 1370 Buk-ki, Daegu, Korea

(Received January 28, 1993)

**요 약 :** ABS 수지의 내열성을 증가시키기 위하여 매트릭스인 SAN 고분자 주쇄에 고리 구조를 가진 N-phenylmaleimide(PMI) 단량체를 도입하였다. 즉 styrene과 acrylonitrile(AN)의 무게비를 75 : 25로 고정시키고, PMI의 양을 변화시키면서, 삼원 공중합체(PSAN)을 반 연속 유화 중합법으로 합성하였다. 합성된 PSAN은 그래프트 ABS 고무(g-ABS)와 용융 블렌드하여 내열성의 향상 및 기계적 성질과의 관계를 조사하였다. 개질 ABS 수지(PSAN : g-ABS=70 : 30)의 내열성, 경도 및 인장강도는 PMI의 함량이 증가할수록 증가하였으나 내충격성은 PSAN 중 PMI 함량이 15 wt%일 때 최대를 나타내었으며 이것을 PSAN 매트릭스와 고무 성분중 SAN 부분과의 상용성 관계를 조사하여 해석하였다.

**Abstract :** To enhance the heat resistance of acrylonitrile-butadiene-styrene(ABS), the matrix part (SAN) was modified by introducing N-phenylmaleimide(PMI) monomer. Styrene-acrylonitrile (AN)-PMI terpolymer was synthesized by the semi-continuous emulsion polymerization method with varying PMI content while keeping styrene/AN ratio at 75/25. PSAN terpolymer was blended with g-ABS rubber part utilizing twin screw extruder to get modified ABS. Modified ABS sample(PSAN : g-ABS=70 : 30) showed increased thermal stability, hardness, and tensile strength with increasing amount of PMI in the PSAN terpolymer. The impact strength, however, showed maximum at PMI content of 15 wt.% in PSAN. This behavior could be explained by investigating the miscibility of PSAN and shell part of g-ABS(i. e. SAN 25).

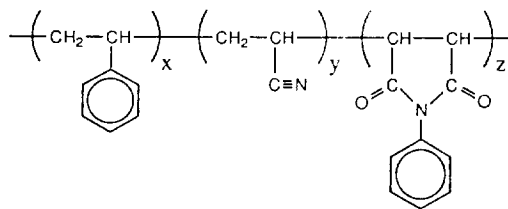
## 서 론

ABS 수지는 styrene과 acrylonitrile을 polybutadiene에 그래프트시킨 삼원 공중합체를 포함한 다상 고분자로서, SAN으로 이루어진 매트릭스에 고무상을 적절한 입자 크기로 분포시킨 수지이다.<sup>1</sup> ABS 수지는 styrene의 우수한 가공성과 acrylonitrile의 내약품성, butadiene의 유연성과 내충격성을 겸비한 우수한 수지이나, 고무상의 도입으로 인해 내후성이 약하고, 열적으로 취약하여 그 사용범위가 제한되어 왔다. 이러한 이유로 ABS 수지의 내후성 및 내열성을 증가시키기 위해 많은 연구가 시도되어 왔으며, 자동차 내장 등의 용도로 사용되는 내열 ABS의 제조를 위해서는 유리상 매트릭스 성분, 즉 SAN 성분 중에 고분자의 유리 전이 온도를 증가시킬 수 있는  $\alpha$ -methyl styrene,<sup>2</sup> *p*-methyl styrene,<sup>3</sup> maleic anhydride<sup>4</sup> 등의 단량체를 도입하는 방법 등이 연구, 실용화되어 왔다. 한편, 최근 서로 다른 고분자 재료를 블렌드하여 원하는 물성을 가진 고분자 재료를 제조하는 고분자합금(polymer alloy)에 대한 관심이 증가하여, ABS에도 고분자 합금을 이용한 다양한 종류의 상품이 개발되어 사용되고 있으며, ABS 수지와 폴리카보네이트와의 블렌딩을 통해 수지의 내열성을 향상시킨 것이 그 한 예라 하겠다.<sup>5</sup>

본 연구에서는 ABS 수지의 내열성을 증가시키기 위하여 그의 구성 성분인 SAN에 새로운 단량체인 N-phenylmaleimide(PMI)를 도입하여 styrene, AN, PMI의 삼원 공중합체(PSAN)를 합성하였다. 그런데, PMI는 보통의 중합공정, 즉 용액 중합이나 괴상중합으로는 styrene과 같은 단량체와 전하 이동 착체를 형성하여 중합 초기에는 styrene과 PMI의 교호 공중합체(SMI)가 형성되고<sup>6</sup> 단량체들이 소모되어감에 따라 고분자체의 조성도 변하여, 넓은 분포의 조성을 갖는 공중합체의 혼합물이 얻어지기 때문에, 적당한 조성의 공중합체를 제조하는 데는 많은 문제점이 따른다. 이런 현상은 AN이 들어간 삼원 공중합에 있어서도 마찬가지일 것이라 생각된다. 즉 용액 공중합의 경우에는 중합 초기에 생성되는 SMI

교호 공중합체와 PMI가 전부 소모되고 난 후에 생성되는 SAN, 그리고 미량의 PMI가 존재할 때에 생성되는 소량의 삼원 공중합체가 혼재되어 있는 고분자 블렌드가 얻어질 것이다.

이러한 문제점들을 해결하기 위해 본 연구에서는 styrene, AN, PMI 삼원 공중합체(PSAN)를 합성함에 있어서 단량체 반응성 비에 거의 영향을 받지 않는 반 연속식 유화 중합 공정을 택하였으며, 합성된 PSAN을 그래프트 공중합체인 상용 g-ABS와 블렌드하여, 내열성이 우수한 Modified-ABS 수지를 제조하였으며, 이의 여러가지 물성을 조사하였다. 다음은 PSAN 삼원 공중합체의 구조이다.



## 실 험

**삼원 공중합체의 합성, 분리 및 분석.** 세 단량체의 공급 조성비에 있어서 styrene과 AN은 중량비로 3 : 1로 고정시키고, 전체에 대한 PMI의 중량비를 0, 5, 10, 15, 20, 25%로 하였다. 유화 중합 반응은 반 연속식을 택하여 10 L 유리 중합 반응조에 증류수 3,865 g을 더하고 유화제로서 sodium dodecylbenzene sulfonate(25%수용액) 100 g을 가하여 잘 교반시킨 후 미리 만들어 둔 1,066 g의 styrene, 355 g의 AN, 355 g의 PMI단량체 혼합 용액중 5%를 일시에 가하여 이를 유화시켰다. 승운을 시작하여 70℃에 도달하였을때 개시제로서 3.25% potassium persulfate 수용액을 가해 중합 반응을 개시하고, 중합 온도가 80℃에 이를때까지 약 40분 정도 반응하여 seed를 생성하였다. 다음 나머지 95%에 상당하는 단량체 용액을 정량 토출 펌프를 사용하여 80℃에서 3~4시간 동안 주입하면서 반응시켰다. 반응 온도는

반응기 내에 장치된 냉각 순환기를 통해 조절하였으며 교반 속도는 300 rpm이었다.

중합 수율의 측정은 에벌전 반응액을 주사기로 2~3 ml 취해 무게를 미리 재어둔 알루미늄 접시에 담고 칭량한 후 0.15 wt. % *p*-benzoquinone/methanol 용액을 첨가하여 중합 반응을 중지시키고 120°C 열품 건조기에서 30분간 항량 건조하여 중량법으로 구하였다. 중합 시간에 따른 전환율 곡선은 통상의 유화 중합과 유사하였으며 최종 수율은 모두 97% 이상이었다.

Latex 입자의 응집은 정전기적 반발력을 상쇄함으로써 가능하며<sup>7</sup> 특히 PSAN의 경우는 기존의 ABS 수지의 구성 고분자보다 상대적으로  $T_g$ 가 높으므로 고온이 필요하다. 응집 용액으로는 1% aluminum sulfate 수용액 5,900 g 및 80 g의 톨루엔을 소량의 계면활성제를 사용하여 80 g의 물에 유화한 액을 사용하였으며, 5,900 g의 PSAN 라텍스를 92~95°C 온도에서 10~15분간에 걸쳐 더하고 같은 시간동안 숙성시킨 후 고속 원심 분리기를 이용하여 PSAN을 분리하였다. 분리된 삼원 공중합체를 물로 5회 세척한 후 탈수하고 80°C에서 30분간 건조하여 PSAN분말을 얻었다.

삼원 공중합체의 분석을 위하여 분말상 PSAN을 다시 chloroform과 methanol을 각각 용매와 비용매로 사용하여 재침전하여 정제하였다. PSAN의 조성 분석을 위해서는 FT-IR 및 열분해 기체 크로마토그라피(pyrolysis gas chromatography : PGC)를 사용하였다. 분자량은 GPC(Spectra-Physics사 model SP 8810)를 사용하여 측정하였으며, 열적 성질은 Perkin-Elmer DSC-4를 이용하여 조사하였다.

**PSAN과 g-ABS와의 용융 블렌딩.** PMI 함량을 달리하는 PSAN과 g-ABS를 70 : 30의 비율로 블렌드하였으며 여기에 사용한 g-ABS는 제일모직(주)의 시료를 사용하였다. g-ABS시료는 고무상을 무게비로 약 50%, SAN성분 중 AN양이 25%(wt), 그라프트 및 유리된 SAN의 비가 40/60인 것이었다. 블렌딩은 섞임 효과가 좋은 이축 스크류(L/D=30)를 사용하였고, 압출기 내의 온도는 230~250°C, 스크

류의 회전 속도는 150 rpm이었다. 압출된 chip 상의 개질 ABS 시료는 100°C 오븐에서 2시간 동안 건조하여 수분을 제거한 후 바로 사출하여 기계적 물성 측정에 사용하였다.

**PSAN과 SAN의 용액 블렌딩.** PSAN과 g-ABS의 SAN 성분 간의 상용성 관계를 살펴보기 위해 AN 함량이 25%인 SAN 시료와 PSAN들간의 용액 블렌딩을 하였다. PSAN/SAN25의 무게비를 50/50으로 하고 공용매인 chloroform에 3 wt%로 2시간 동안 교반하고 이를 10배의 methanol에 침전시켰다. 침전된 시료를 여과하여 60°C 진공 건조기에서 24시간 건조 후, DSC로 상용성을 조사하였다.

**열적 및 기계적 물성.** PMI 함량이 다른 PSAN 삼원 공중합체와 g-ABS와의 상용성을 알아보기 위해 용융 블렌드물의 유리 전이 온도를 DSC로 조사하였으며, 밀도는 Toyoseiki densimeter-11로 측정하였다. 개질 ABS수지와 기존 ABS 수지의 물성 비교를 위해 인장 강도와 인장률, 내충격도와 경도를 조사하였다. 인장 시험은 ASTM D638의 방법을 따랐으며, Shimadzu사의 AG-2000A를 사용하였다. 내충격도는 ASTM D 256 Izod test 방법을 따라 Ceast사의 Code 6545 충격 시험기를 사용하였다. 경도는 Wilson/Rockwell series 500기기를 사용, ASTM D 785의 방법에 따라 측정하였다. Melt Index는 220°C에서 10 kg의 추를 사용하여 측정하였다.

## 결과 및 고찰

**PSAN 3원 공중합체의 중합.** 상온에서 고체인 PMI 단량체를 styrene과 acrylonitrile 단량체에 녹이고 반 연속식 유화 중합법으로 PSAN을 중합하였다. 중합된 PSAN 라텍스들의 입경 및 입경 분포는 Malvern 사의 Autosizer III를 사용하여 측정하였는데 PMI 함량이 다른 PSAN 라텍스 시료들은 모두 unimodal peak를 나타내었다. PSAN 라텍스들의 입경을(z-평균) Table 1에 나타내었는데 PMI 함량이 증가됨에 따라 입경이 약간씩 감소된 것은 단량체 용액중 styrene 함량이 줄어들며 따라 친수성이 증

**Table 1.** Particle Sizes of PSAN Terpolymer Latex and Molecular Weights and Glass Transition Temperatures of PSANs

| Label   | Size(Å) | M <sub>n</sub> <sup>1</sup> | M <sub>w</sub> <sup>2</sup> | T <sub>g</sub> (°C) |
|---------|---------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------|
| PSAN 0  | 734     | 91,400                      | 300,500                     | 112                 |
| PSAN 5  | 716     | 75,200                      | 238,200                     | 119                 |
| PSAN 10 | 700     | 72,100                      | 221,600                     | 128                 |
| PSAN 15 | 688     | 66,500                      | 215,600                     | 136                 |
| PSAN 20 | 660     | 66,100                      | 214,600                     | 142                 |
| PSAN 25 | 618     | 59,700                      | 189,900                     | 152                 |

<sup>1,2</sup> the number and weight average molecular weights were determined by GPC which were calibrated by polystyrene standards

가되어 수용액중 개시 반응이 상대적으로 활성화됨에 기인한 것으로 생각되었다. 유화 중합법에 의한 PSAN의 중합은 전환율이 97% 이상으로 높고 라텍스 입자들이 단분산성을 나타내었으며 생성된 라텍스의 안정성도 우수하였다. Styrene과 PMI를 용액 혹은 bulk 방법으로 중합하면 전하 이동 착제를 형성하여 교차 공중합체를 만들려는 경향이 크다고 알려져 있으므로<sup>6</sup> 이를 방지하기 위하여 단량체 반응성비에 비교적 영향을 적게 받는 유화 중합법을 선정하였다.

**PSAN 삼원 공중합체의 분석 확인.** 유화 중합법으로 합성된 3원 공중합체는 분리, 정제한 후 pyrolysis gas chromatography(PGC)와 적외선 분광 분석(FT-IR)을 사용하여 조성 분석을 하였다. 먼저 PGC에서는 AN 함량이 25%인 SAN 25를 기준 시료로 하여 PSAN 시료의 열분해 생성물의 peak 면적비로부터 styrene/AN 단량체 비를 구하였다. PSAN의 열분해시에는 비등점이 낮은 AN이 먼저 검출되고 styrene이 나중에 나오며, PMI는 상당한 시간이 지난 후에도 유출되지 않아 고온에서 분해가 되었으리라 생각된다.

Table 2에서 보면 PSAN의 각 단량체 중 PMI 함량이 20 및 25%로 증가된 경우의 3원 공중합체중 styrene/AN 단량체 비는 일반적으로 SAN 중합의 azeotropic point로 알려진 styrene/AN=3.0(wt%) 보다 적은 2.91 정도로 감소된 값을 보였으나, 대체적으로 공중합체 중의 styrene과 AN의 비는 처음에 설계한 3/1의 조성에서 크게 벗어나지 않았음을 확

**Table 2.** Composition Data of PGC and FT-IR

| Label   | SM/AN <sup>1</sup> | PMI/AN <sup>2</sup> |
|---------|--------------------|---------------------|
| PSAN 0  | 3.09               | 0                   |
| PSAN 5  | 2.96               | 0.251               |
| PSAN 10 | 3.04               | 0.441               |
| PSAN 15 | 2.97               | 0.679               |
| PSAN 20 | 2.91               | 0.989               |
| PSAN 25 | 2.91               | 1.309               |

<sup>1</sup> which were calibrated by SAN 25 standard

<sup>1,2</sup> weight ratios

인할 수 있었으며, 단량체 혼합물 중 PMI함량이 증가됨에 따라 styrene과 acrylonitrile의 azeotropic composition이 약간 이동되었으리라 생각된다.

또한 PSAN 시료 중의 PMI/AN 조성비는 적외선 분광 분석으로부터 구하였는데, PSAN 시료의 FT-IR 스펙트럼(Fig. 1)으로부터 PMI의 카르보닐기 및 AN의 시안기에 해당되는 피크가 각각 1712 cm<sup>-1</sup> 및 2237 cm<sup>-1</sup>에서 나타남을 알았다. 이를 정량하기 위해 model compound로서 ethylbenzene과 acetonitrile을 사용, PMI와 일정 비율로 혼합하고 이들로부터 검정선을 구하였다. Fig. 2의 검정선을 이용하여 구한 PSAN 시료중의 PMI/AN mole 비 및 무게비를 Table 2에 나타내었다. PGC 및 FT-IR에서 구한 styrene/AN 및 PMI/AN의 무게비를 각각 a, b 그리고 공중합체 중 AN의 무게조성을 x(%)로 놓으면 3원 공중합체의 무게 조성비 식(1)로부터 다음의 관계식(2)가 성립한다.

PSAN Terpolymer :

$$(\text{styrene})_{ax}(\text{AN})_x(\text{PMI})_{100-(a+1)x} \quad (1)$$

$$x(\%) = \frac{\text{AN}(\text{wt}) \times 100}{\text{styrene} + \text{AN} + \text{PMI}(\text{wt})} = \frac{100}{a + b + 1}$$

Table 2의 a, b 값 및 식(1), (2)의 관계로부터 PSAN 3원 공중합체의 styrene, AN, PMI 무게비를 계산하여 Table 3에 나타내었다.

Table 3에서 보면 PSAN 3원 공중합체의 조성은 중합반응시 단량체 조성으로부터 크게 벗어나지 않음을 알 수 있다. 생성된 PSAN 공중합체의 확인을

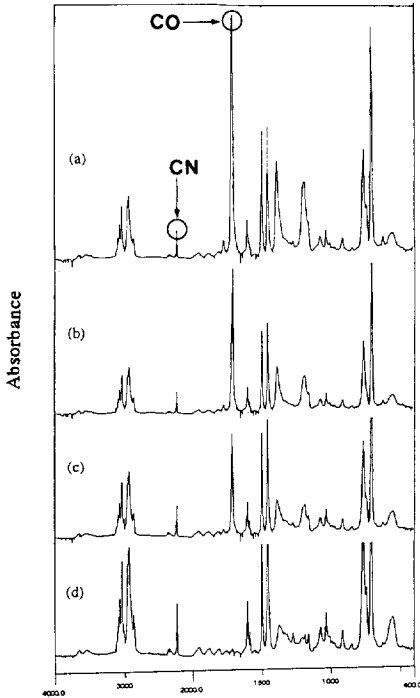


Fig. 1. FT-IR spectra of PSAN terpolymers. a) PSAN 15, b) PSAN 10, c) PSAN 5, d) PSAN 0

위하여 분자량 및 유리전이 온도( $T_g$ )를 측정하였다. 분자량은 tetrahydrofuran을 용매로 하고 분자량을 아는 polystyrene 시료로 보정한 GPC를 이용하였으며, DSC로 측정한  $T_g$ 는 조성에 대해 거의 선형적으로 변하는 예리한 single  $T_g$ 를 보였다. Table 1에 공중합체의 분자량과 유리전이 온도를 나타내었으며 공중합체중 PMI의 함량이 증가할수록 분자량이 감소하는 것은 라디칼 중합시 PMI 단량체의 입체 장애 효과에 의한 영향으로 생각된다. 한편 공중합체중 PMI 함량 증가에 따라 분자량이 감소함에도 불구하고  $T_g$ 가 상승하는 것은 주쇄내에 이미드 고리가 포함되어 강직화 된 때문이며 분자량 저하 효과를 능가함을 나타내고 있다.

**PSAN/g-ABS로 개질된 ABS의 물성.** 합성된 PSAN 3원 공중합체는 분말상으로 g-ABS와 70 : 30의 비율로 이축 스크류 압출기를 사용하여 용융 블렌드하였다. PMI 함량이 다른 여러가지 PSAN의 블

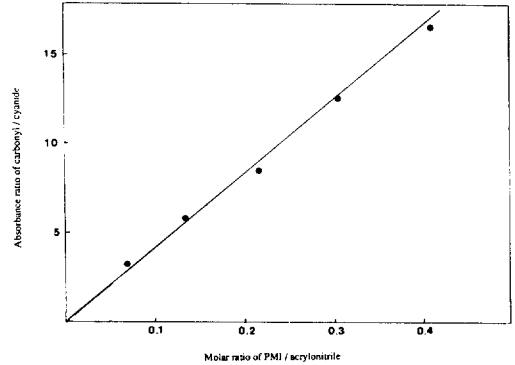


Fig. 2. Absorbance ratios as the function of ratios of monomeric units.

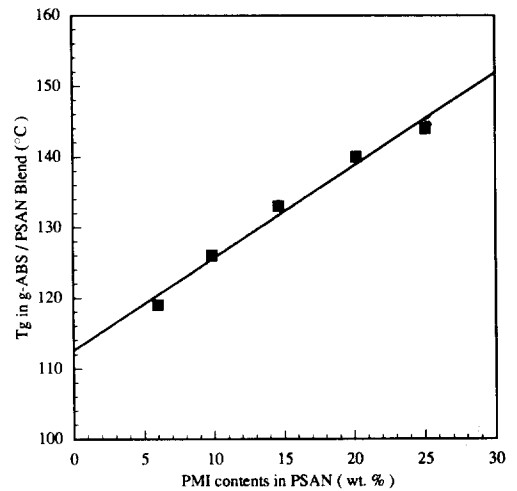


Fig. 3. Glass transition temperatures of the PSAN/g-ABS(70/30) blends.

Table 3. Composition<sup>1</sup> of PSAN Terpolymers

| Label   | PMI   | Styrene | AN    |
|---------|-------|---------|-------|
| PSAN 0  | 0     | 75.55   | 24.45 |
| PSAN 5  | 5.96  | 70.29   | 23.75 |
| PSAN 10 | 9.84  | 67.84   | 22.32 |
| PSAN 15 | 14.61 | 63.88   | 21.51 |
| PSAN 20 | 20.19 | 59.40   | 20.41 |
| PSAN 25 | 25.08 | 55.76   | 19.16 |

<sup>1</sup> by weight %

렌드 시료들은 모두 하나의  $T_g$ 를 나타내었으며 또 Fox 식(3)<sup>8</sup>에 의한 도식(Fig. 3)로 부터

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}} \quad (3)$$

직선성이 얻어짐을 알 수 있으며 블렌드의 밀도 역시 고분자의 조성에 대해 직선적인 값을 나타내었다. Table 4에 블렌드의 유리전이 온도와 밀도를 나타내었고 이로부터 각 블렌드물의 상용성을 확인할 수 있었다.

합성된 Modified ABS 수지의 내열성 향상 정도를 알아보기 위하여, Vicat softening point(VSP)와 heat distortion temperature(HDT)를 측정한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 열변형 온도는 고분자가 견고한 재료로 사용될 수 있는 최대 온도를 나타내는 척도로서, ABS와 같은 무정형 고분자인 경우에는 구성 고분자의 유리전이 온도와 밀접한 관계가 있으므로, 그들의 VSP와 HDT는 개질 ABS의 매트릭스인 PSAN의 유리전이온도와 마찬가지로 PMI 함량에 따라 증가하였다.

개질 ABS의 Rockwell경도, melt index, 인장강도 및 인장신율 등 기계적 성질을 Table 5에 나타내었는데, 매트릭스를 이루는 PSAN 삼원 공중합체의 PMI 함량이 증가함에 따라 주쇄의 강직성이 증가함으로써 이에 따라 여러 기계적 성질이 변해간다. 인장강도는 PSAN 중의 PMI 함량이 증가될수록 약간 감소하다가 다시 증가하는 경향을 보이는데 그 값의 차이는 미미하였으며 편차가 존재하였고, 이는 분자량 감소에 따른 인장 강도와 감소 효과와 고분자 자체의 조성에 따른 강도 변화가 서로 경쟁하여 나타난 결과라 할 수 있으며, PSAN중의 PMI 양이 많아짐

에 따라 조성 변화에 따른 물성 변화가 분자량 효과를 압도하였음을 알 수 있다. Rockwell 경도는 매트릭스 고분자인 PSAN의 조성에 주로 영향을 받는데, 강직한 PMI 구조의 함량이 증가할수록 증가하는 결과가 나타났다. 한편 인장 신율은 깨지기 쉬운 구조를 가진 PMI 함량이 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었으나 인장강도와 마찬가지로 그 편차는 비교적 큰 값을 나타내었다. 개질 ABS의 melt index는 PSAN 중의 PMI 양이 증가할수록 감소하였는데, 이는 수지를 구성하고 있는 매트릭스인 PSAN이 PMI 함량이 증가될수록 유리 전이 온도가 증가하여 수지 전체의 흐름을 방해하는 것에서 그 원인을 찾을 수

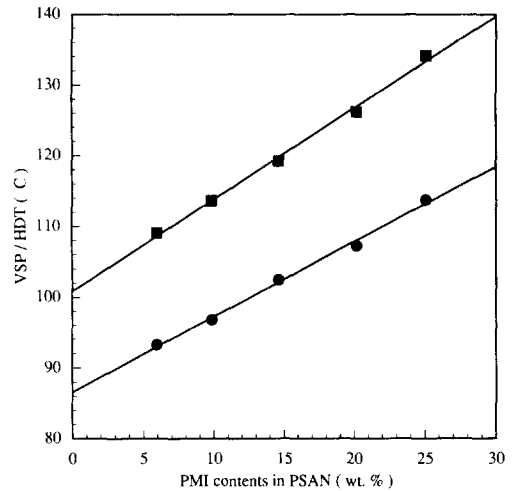


Fig. 4. Vicat softening points(VSP : ■) and heat distortion temperatures(HDT : ●) of the PSAN/g-ABS (70/30) blends.

Table 5. Physical Properties of the PSAN/g-ABS(70/30) Blends

| Label   | MI <sup>1</sup> | RH <sup>2</sup> | TS <sup>3</sup> (MPa) | TE <sup>4</sup> (%) |
|---------|-----------------|-----------------|-----------------------|---------------------|
| PSAN 5  | 3.40            | 109.1           | 48.7                  | 23.35               |
| PSAN 10 | 2.81            | 109.8           | 46.8                  | 11.96               |
| PSAN 15 | 2.33            | 110.5           | 46.4                  | 12.33               |
| PSAN 20 | 1.63            | 111.4           | 48.7                  | 9.82                |
| PSAN 25 | 1.18            | 114.1           | 52.3                  | 7.32                |

<sup>1</sup> measured on 10 kg load at 220°C

<sup>2</sup> measured on R scale

<sup>3</sup> tensile strength

<sup>4</sup> tensile elongation(strain at break)

Table 4. Glass Transition Temperatures and Densities of the PSAN/g-ABS(70/30) Blends

| Label   | T <sub>g</sub> (°C) | Density <sup>1</sup> |
|---------|---------------------|----------------------|
| PSAN 5  | 119                 | 1.0542               |
| PSAN 10 | 126                 | 1.0597               |
| PSAN 15 | 133                 | 1.0650               |
| PSAN 20 | 140                 | 1.0721               |
| PSAN 25 | 144                 | 1.0805               |

<sup>1</sup> in the unit of g/cm<sup>3</sup>

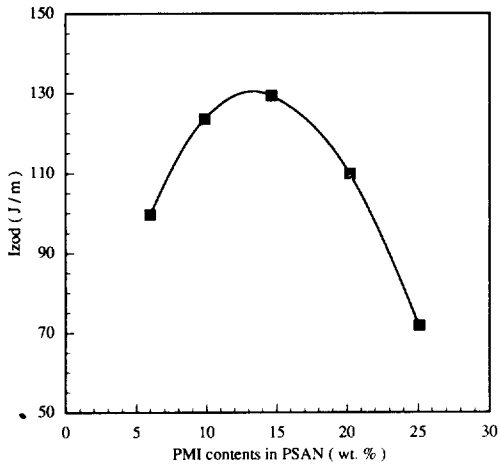


Fig. 5. Izod impact strength of the PSAN/g-ABS(70/30) blends.

있다 하겠다.

한편 개질 ABS 수지의 내충격성(Izod impact strength)는 Fig. 5에 보듯이, PSAN중의 PMI 함량이 15 wt%일때 최대값을 보이고 그 이상에서는 감소하는 결과를 나타내었다. 이렇게 충격 강도가 최대값을 보이는 데는 매트릭스의 대부분을 이루는 PSAN의 조성 변화에 따른 강도의 변화와, 매트릭스를 이루는 고분자들 간의 상용성 변화를 그 원인으로 들 수 있다. 즉 PSAN중에 강직한 고리 구조를 함유한 PMI 함량이 증가될수록 충격강도가 증하는 반면 SAN과의 상용성은 감소되는 것이 예상된다. 매트릭스를 이루는 고분자들 간의 상용성 변화를 살펴보기 위하여 그 구성성분인 g-ABS의 외피 부분이 SAN 25와 유사하다고 보고 SAN 25와 PMI 함량을 달리하는 PSAN 시료들과의 1:1 용액 블렌드를 실시하여 DSC로 그 상용성을 조사하였다. Fig. 6에 보듯이 PMI 함량이 15 wt%까지는 SAN 25와의 블렌드가 하나의  $T_g$ 를 보였으나, PMI 함량이 20 및 25 wt%인 경우 복수  $T_g$ 가 발생되어 상용성이 감소되었음을 알 수 있다. 그러나 개질 ABS의 내충격성은 매트릭스인 PSAN과 g-ABS 중의 SAN이 상용성이 있는 15 wt% PMI까지는 PMI 함량이 증가됨에도 불구하고 SAN과의 상용성의 감소가 충격 강도에 미치는 영향이 PSAN 자체의 조성 변화에 따른 충격 강도의 증가

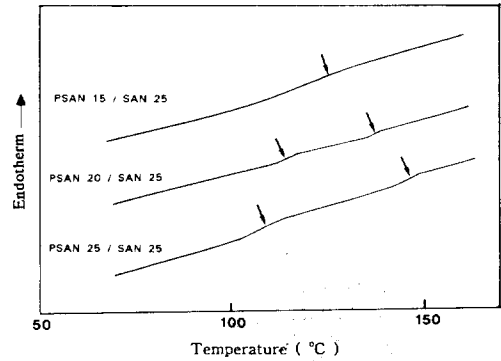


Fig. 6. DSC thermograms of PSAN/SAN 25(50/50) blends.

Table 6. Solubility Parameters of PSAN Terpolymers

| PMI contents(wt %) | $\delta$ value <sup>1</sup> | $\Delta\delta^1$ |
|--------------------|-----------------------------|------------------|
| 0 <sup>2</sup>     | 10.50                       | 0                |
| 5                  | 10.58                       | 0.08             |
| 10                 | 10.65                       | 0.15             |
| 15                 | 10.73                       | 0.23             |
| 20                 | 10.80                       | 0.30             |
| 25                 | 10.88                       | 0.38             |

<sup>1</sup> in the unit of  $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{0.5}$

<sup>2</sup> corresponds to SAN 25

효과에 비해 미미할 것으로 생각되며, 상용성이 현저히 떨어진 PMI 함량 20%이상의 구간에서 비로소 조성 변화에 따른 효과를 증가하여 PMI 함량이 15%인 점에서 최대의 충격강도를 나타낸 것으로 해석을 하였다.

SAN 25와 PSAN series간의 상용성 변화를 설명하기 위해 용해도 상수(solubility parameter)를 도입하여 다음의 계산을 하였다. 즉, 문헌에 보고된 SAN 25의 용해도 상수값<sup>9</sup>  $10.50(\text{cal}/\text{cm}^3)^{0.5}$ 와, poly(N-phenyl maleimide)의 용해도 상수값<sup>10</sup>  $12.0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{0.5}$ 을 사용하여 PMI 함량이 다른 PSAN 공중합체 시료들의 용해도 상수를 계산하고 SAN 25의 용해도 상수값인  $10.50(\text{cal}/\text{cm}^3)^{0.5}$ 과의 차  $\Delta\delta$  값을 Table 6에 나타내었다. Table 6과 Fig. 6을 참조하면 PSAN과 SAN 25의 상용성 경계에 해당되는  $\Delta\delta_{\text{criti-cal}}$  값은 약  $0.27(\text{cal}/\text{cm}^3)^{0.5}$ 로서 PSAN과 SAN 25의 interaction은 weak favorable intermolecular in-

teraction임<sup>9</sup>을 알 수 있었다.

## 참 고 문 헌

1. C. B. Bucknall, "Toughened Plastics", p. 90, Applied Science Publishers Ltd., London, 1977.
2. C. H. Basdekis, "ABS", Van Nostrand Reinold, New York, 1964.
3. W. W. Keading, L. B. Young, and A. G. Prapas, *Chemtech.*, **12**, 556 (1982).
4. *Ger. Patent*, 2,747,822 (1979).
5. L. Mobitzer, H. J. Kress, C. Lindner, and K. H. Ott, *Angew. Makromol. Chem.*, **19**, 132 (1985).
6. M. Bezdek and F. Hrabak, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **17**, 2857 (1979).
7. M. S. El-Aasser, "Advances in Emulsion Polymerization and Latex Technology", **1**, No. 6, 1 (1991).
8. T. G. Fox, *Bull. Am. Phys. Soc.*, **1**, 123 (1956).
9. M. M. Coleman, J. F. Graf, and P. C. Painter, "Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blends", Chapter 2, Technomic Publishing Co., Lancaster, 1991.
10. P. A. Small, *J. Appl. Chem.*, **3**, 71 (1953).