

아크릴-디엔 공중합체의 합성과 이를 함유한 PMMA수지의 물성

신 양 현 · 노 시 태[†] · 서 경 도^{*}

한양대학교 화학공학과, *공업화학과

(1993년 8월 9일 접수)

Synthesis of Acrylic-Diene Block Copolymer and Physical Properties of PMMA Resin Containing Block Copolymer

Yang Hyun Shin, Si Tae Noh[†], Kyung Do Suh^{*}

Dept. of Chemical Engineering, College of Engineering, Hanyang Univ., Ansan 425-791, Korea

^{*}Dept. of Industrial Chemistry, Hanyang Univ., Seoul 133-791, Korea

(Received August 9, 1993)

요 약 : PMMA수지의 투명성을 유지하면서 충격강도를 향상시키기 위하여 PI-PMMA 블럭공중합체를 합성하여 강인화제로 사용하였다. 블럭공중합체의 함량 및 분자량, PI의 블럭크기에 따른 충격강도를 측정하기 위하여 음이온 중합법에 의해 4종의 PI-PMMA 블럭공중합체를 합성하였다. 또한 비교실험을 위하여 분자량이 각기 다른 4종의 PI단일중합체를 음이온중합법으로 합성하였다. GPC 분석으로부터 PI단일중합체의 분자량은 각각 2K, 4K, 6K 및 8K이었으며, PI-PMMA블럭공중합체의 평균분자량은 55K, 65K, 73K 및 77K이고, 다분산성(Mw/Mn)은 1.2이하로 나타났다. NMR분석으로부터 블럭공중합체내 PI블럭의 분자량은 6K, 10K, 13K 및 15K이고, PI블럭의 미세구조는 80%가 3,4부가반응으로 이루어져 있음을 알 수 있었다. 분자량이 2K인 PI단일중합체를 3 wt. % 혼합한 PMMA수지판의 광투과율은 80%이하였으나, 10K의 PI블럭을 갖는 공중합체를 5 wt. % 혼합한 PMMA의 경우 광투과율은 90%이상의 값을 나타냈다. 충격시험에서도 분자량이 8K인 PI단일중합체를 3 wt. % 혼합한 PMMA수지판의 경우 40% 정도 향상되었으나 PI블럭의 분자량일 10K인 블럭공중합체를 5 wt. % 혼합한 경우 충격강도가 250%정도 향상되는 결과를 얻었다.

Abstract : Four kinds of PI-PMMA block copolymer and PI homopolymer with different Mw were synthesized as a compatible toughening agent by anionic living polymerization. Average molecular weight, polydispersity and microstructure of PI block were analysed with GPC and H-NMR respectively. The block copolymer and the homopolymer were mixed into PMMA resin with bulk polymerization. The impact strength measurement and haze test were carried out varying the weight percent of block copolymer and PI block length. In haze test, optical transmittance of PMMA plate containing 3 wt.% of 2K PI homopolymer was decreased to 80% level of than pure PMMA, while PMMA blended with 5 wt.% of 10K PI block copolymer showed 90% of transmittance, as compared to pure PMMA. The impact strength of PMMA containing 3 wt.% of PI homopolymer was increased about 40%, in contrast, in the case of PMMA containing 5 wt.% of 10K PI block copolymer, impact strength increased about 250%, when compared to pure PMMA.

서 론

폴리메틸메타크릴레이트(이하 PMMA)수지는 1920년경 Rhom and Hass사에서 처음 개발된 이래 공업재료적 측면에서 응용범위와 용도가 큰 열가소성 아크릴소재이다. 그러나 PMMA수지는 ABS(Acrylonitrile-Butadiene-Styrene)수지나 ASA(Acrylonitrile-Styrene-Acrylonitrile) 수지에 비하여 1/6~1/7 정도로 낮은 충격강도($2\text{Kg} \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{notched}$)와 낮은 표면 강도 및 취약성으로 인하여 표면의 마모나 긁힘이 쉽기 때문에 투명성의 저하가 쉽게 초래되는 결점이 있다. 따라서 분자구조를 변화시켜 투명성을 유지하면서 내충격성을 향상시킨 PMMA수지 개발이 오래전부터 이루어져 왔으며 몇종의 제품들이 개발되어 공업적으로 제조, 공급되고 있다. 공업적 규모로 시행되고 있는 충격저항성 향상을 위한 개질법은 크게 2가지로 분류할 수 있다.^{1,2} 즉, PMMA 합성시 유리 전이온도가 낮은 제2의 단량체를 공중합시켜 중합체분자의 유리 전이온도를 저하시켜서 충격저항성을 향상시키는 공중합법과 PMMA수지에 다른 고무상의 중합체를 물리적이거나 일부 그라프트 반응을 이용하여 블렌드시키는 블렌드법을 들 수 있다. 그러나 충격저항성을 부여하는 낮은 유리전이온도를 갖는 단량체의 제조나 그라프트공중합을 포함하는 블렌드법에서도 최적의 물성을 표시하는 혼합 조건과 블렌드 기술확립이 매우 중요하다. 특히 공중합법에 의한 충격저항성을 향상시키는 경우 기계적물성이 현저하게 저하되며 블렌드법에 의한 개질의 경우 상분리현상에 의한 투명성의 손실이 커지는 단점을 피할 수 없다.^{3,19} 따라서 PMMA 수지의 투명성을 유지하며 내충격성을 향상시키기 위해서는 comonomer의 굴절율이나 유리전이온도 및 상분리 거동에 대한 이해를 바탕으로한 분자수준에서의 공중합설계와 블렌드기술의 개발이 필요하다.

디엔-메타아크릴레이트 블럭공중합체의 합성은 1973년 독일에서 poly(isoprene-co-styrene)-b-poly(methyl methacrylate) star copolymer에 관한 특허가 출원⁴된 이래 Goett와 Journ⁵에 의해서 준공업적

규모에 의한 MMA-isoprene 블럭 공중합체의 제조 방법이 연구되었다. 그리고 Rossi와 Gallot⁶에 의해서는 capping물질없이 극성용매를 이용하여 저온반응으로, 동중중합체의 오염없이 블럭공중합체를 제조하는 연구가 이루어졌다. 또한 Cohen과 Bates⁷ 등에 의해서는 diene블럭의 미세구조와 점탄성적 성질변화에 대한 연구가 수행되어 왔으며, 최근 Long과 Broske⁸ 등은 A-B-A triblock의 디엔블럭과 극성용매와의 관계를 비교적 자세하게 검토하였다. 그러나 국내의 경우 비록 중합체블렌드의 상분리거동과 물리적성질 또는 morphology에 관한 연구는 활발히 진행되고 있으나, 음이온 중합법에 의한 블럭공중합체의 제조와 상용화제로써의 응용에 관한 연구는 미흡한 실정이다. 특히 디엔 메타아크릴레이트나 디엔블럭을 수소화시킨 블럭공중합체의 합성과 응용에 관한 연구는 보고된 바 없다. 더우기 아직까지 디엔-메타아크릴레이트계 블럭공중합체는 공업적, 학문적 측면에서 크게 주목을 받고 있지 않은 실정이다. 그 이유로서는 음이온 중합반응시 메타아크릴레이트 단량체는 다른 비닐계 단량체나 디엔계 단량체보다 정제과정에서의 불순물 제거가 용이하지 않으며 저장 안정성이 나쁘기 때문에 이들 단량체 첨가시 리빙 폴리머의 정지반응을 최소화시키는데 많은 노력이 경주되어야 하기 때문이다.^{9,10} 또한 디엔블럭은 일반적으로 비극성 용매 중에서 반응시키는데 반하여 메타아크릴계 단량체를 반응시킬 때에는 극성용매가 사용되어야 하며, 더우기 디엔 리빙 폴리머의 반응성을 저하시켜 부반응을 억제하기 위해서는 반응온도를 저하시켜야 할 필요가 있으며, 이때에도 극성용매의 첨가시 불가피하다.^{11,12} 이러한 과정에서 정지반응에 의한 단일 중합체의 오염을 막기 어렵기 때문이라고 생각되기 때문이다.

본 연구에서는 PMMA수지의 투명성과 기계적 물성을 유지하면서 충격강도를 향상시키기 위하여 음이온 리빙 중합법을 이용하여 정밀하게 분자구조가 제어된 블럭공중합체를 합성하고 블럭공중합체의 물성과 사용화 작용을 결정짓는 여러 열역학적 인자들에 의한 유리상/고무상 상분리거동을 검토하여 내충

격저항성 아크릴수지의 설계에 필요한 자료를 산출하며, 고무강인화를 위한 아크릴/블럭공중합체 블렌드 제조시 최적물성을 갖는 블렌드조건을 실험적으로 산출하였다.

실 험

시약 및 정제. 중합용매로 사용한 tetrahydrofuran(이하 THF)은 상압증류한 다음 Na(s)와 naphthalene(중량비 3 : 1)을 첨가하여 2~3회 degassing하면서 정제하였으며, 중합반응 직전에 직접 진공증류시켜서 사용하였고 Isoprene은 상압증류후 sodium dispersion을 첨가한 다음 degassing하고 0℃에서 30분정도 반응시켜 불순물을 제거한 후 septum이 붙어있는 유리앰플에 진공증류시켜 저장하고 -20℃에서 보관하였다. Methylmethacrylate(이하 MMA)은 일급시약을 상압증류한 다음 소량인 CaH₂(S)를 첨가하여 2~3일동안 수분을 제거하였으며 일차 건조된 단량체를 다시 triethylaluminum으로 불순물을 완전히 제거시킨 다음 break seal이 장착되어 있는 유리앰플에 진공증류한 후 -20℃에서 보관하였다. 개시제로 사용한 n-butyllithium은 1.6M-hexane용액(Merck사 특급시약)을 사용하였고 capping 물질인 1,1-diphenylethylene은 소량의 CaH₂를 첨가하여 정제하였다.

단량체 앰플의 제작. PMMA-PI블럭공중합체의 합성시 전체분자량을 50K, 70K로 설계하고 두블럭간의 분자량비를 80/20, 90/10 전체 블럭공중합체의 무게를 20g이 되도록 설계하였으며, 이소프렌 단일중합체의 경우 분자량 2K, 4K, 6K, 8K로 하였고 아래식을 이용하여 각 단량체별, 블럭길이별 및 분자량별 소요부피를 산출하였다.

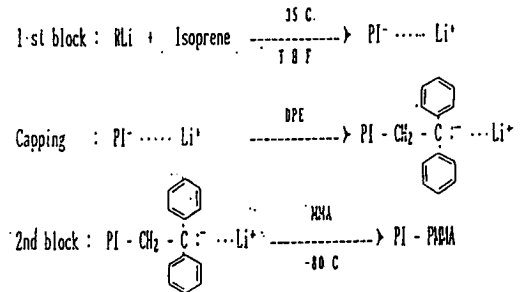
$$\text{분자량} = \frac{\text{Wt. of monomer(grams)}}{\text{moles of initiator}}$$

$$= \frac{M_m}{N_i} = \frac{d_m \times V_m}{C_i V_i}$$

여기서 M_m, d_m, V_m은 단량체의 무게, 밀도, 부

피이고, N_i, C_i, V_i는 개시제의 몰수, 농도 및 부피이다.

음이온중합. 세척병, 메탄올 앰플, 개시제 투입용 septum, MMA와 isoprene ampoule 및 진공코크를 장착한 500 ml 플라스크를 제작하고 진공라인에 부착하여 건조시킨다. 약 250 ml에 정제된 THF를 진공증류시킨 후 온도를 30~35℃로 상승시킨 상태에서 isoprene을 투입하고 계산된 량의 n-butyllithium개시제를 주사기를 이용하여 투입한 후 반응시킨다. 이때 생성된 polyisoprenyl 음이온은 노란색을 나타내며 isoprene 단일중합체를 합성하는 경우에는 MeOH로 정지시켜 얻는다.¹³ Isoprene 블럭 형성반응이 완결되면 1,1-diphenylethylene을 주입하여 capping하고, dry ice-isopropyl alcohol bath에서 -80℃로 유지한 다음 MMA를 break seal로 부터 도입하여 PMMA블럭을 형성시킨다(Scheme 1 참조).



Scheme 1. Reaction mechanism of block copolymer synthesis.

중합이 완료되면 냉각된 MeOH를 투입하여 반응을 정지시키고 다량의 메탄올 용액에 투입하여 블럭공중합체를 분리한다. 분리된 중합체는 상온 진공하에서 48시간이상 건조시킨 후 질소를 충전하고 -20℃에서 보관하였다.

괴상중합. 충격강도 및 투과도측정을 위한 시편은 제작은 괴상중합법을 이용하였다. 두장의 유리판 사이를 실리콘링으로 sealing한 sheet상 mould에 MMA-폴리이소프렌 단일중합체나 MMA-블럭공중합체 혼합액을 부은후 40℃의 oven에서 일차 중합시

킨 후 80°C에서 후경화시켰다. 이소프렌 단일중합체의 경우 MMA 단량체량에 대해 3 wt. %로, 블럭공중합체의 경우에는 3 wt. %와 5 wt. %로 혼합하였다.

시료의 분석. 분자량 및 분자량 분포는 gel permeation chromatography(GPC, Shimadzu LC-6A)를 사용하여 측정하였으며, THF를 carrier solvent로 사용하였다. 미세구조를 분석하기 위해서 FT-IR과 $^1\text{H-NMR}$ 을 사용하였으며 IR은 Nicolet V-DX을, NMR은 Bruker AN-500을 각각 사용하였다. IR분석은 KBr법으로, NMR분석에서는 CDCl_3 를 용매로 사용하였다. 이중결합의 분포를 확인하기 위하여 transmission electron microscopy(TEM, JEM-2002 X II)를 측정하였고, scanning electron microscopy(SEM, ISI ABT-WB6)을 이용하여 충격시험후 파단면의 모폴로지를 관찰하였다. 열적거동 측정에는 differential scanning calorimeter(DSC, Shimadzu DSC50)를 사용하였으며, 또한 충격강도는 Izod type의 시험기를 사용하였다. 이때 시편크기는 $4 \times 11 \times 70 \text{ mm}$, 각도 45° 1 mm notch후 측정하였다.

결과 및 고찰

음이온 중합반응기구. *n*-Butyllithium개시제에 의한 MMA블럭의 성장반응과 isoprene 단량체의 부가 및 성장반응에 대한 음이온 리빙중합에서는 반응물의 불순물이 없고 THF와 같은 극성을 사용하는 경우 성장 음이온의 회합이 적기 때문에 중합 반응기구는 단순해지므로¹⁴ 본 실험에서의 반응 메커니즘은 Scheme 1과 같이 표시할 수 있다.

음이온 중합법으로 합성한 PI-PMMA블럭 공중합체들에 대한 DSC를 분석한 결과를 Fig. 1에 표시하였다. 블럭공중합체의 경우 PMMA와 PI의 Tg가 각각 나타나고 있어 블럭공중합체가 형성되어 있음을 알 수 있다. 또한 GPC 분석결과를 Fig. 2에 도시하였으며, 대부분의 중합체의 GPC곡선이 선명하게 monomodal한 모양을 표시하고 있어 각 성분의 단

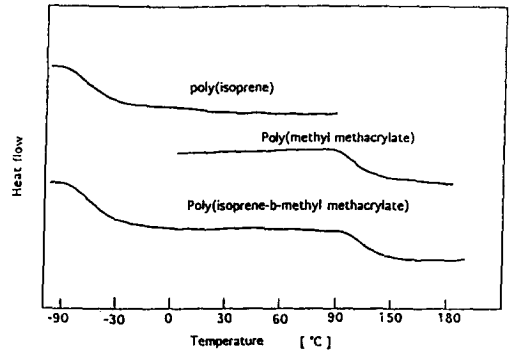


Fig. 1. DSC thermograms of PI, PMMA and PI-b-PMMA with scan rate of 10°C/min.

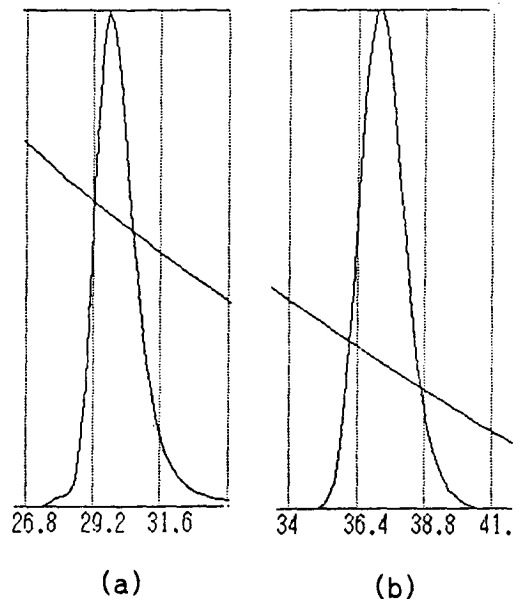


Fig. 2. GPC chromatogram of PI homopolymer and PI-PMMA block copolymer. (a) PI-b-PMMA-73 (b) PI homopolymer.

일중합체에 의해서 오염되지 않음을 확인할 수 있었다. 그러나 일부 블럭공중합체 합성시 GPC chromatogram에서 소량의 shoulder가 나타나는 경우는 scheme 1에서 capping단계나 제2단량체 투입시 혼입되는 불순물 등에 의하여 정지반응이 일부 일어남을 알 수 있다. GPC측정으로부터 산출한 이들 블럭공중합체의 수평균 분자량과 중량평균 분자량 및 분

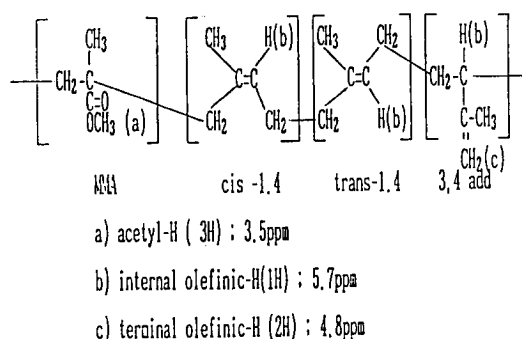
Table 1. Average Molecular Weight of PI and PMMA-PI Block Copolymer and Microstructure Composition in Polyisoprene Block

Homopolymer and block copolymer	Block composition(wt.%)				Average mol. weight		
	PMMA block(wt.%)	PI block(wt.%)			Mn	Mw	Mw/Mn
		Total	1,4 addition	3,4 addition			
PMMA-PI-55	81	19	16	84	53K	55K	1.21
PMMA-PI-65	89	11	9	91	48K	65K	1.14
PMMA-PI-73	80	20	15	85	68K	73K	1.07
PMMA-PI-77	86	14	15	85	73K	77K	1.05
PI-20			14	86	1.5K	1.8K	1.20
PI-40			15	85	4.1K	4.4K	1.07
PI-60			16	84	5.5K	5.8K	1.05
PI-80			12	88	7.5K	7.8K	1.04

자량분포를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 블럭공중합체의 분자량이 작은 경우에 분자량 분포가 (Mw/Mn) 약간 넓어지는 경향을 보이지만 전체적으로 1.2이하의 좁은 값을 보이고 있어 반응 도중 불순물에 의한 정지반응이 거의 없었으며 음이온 중합시 성장하는 living anion의 회합없이 중합체가 제조되었음을 알 수 있다.

(PI-PMMA) 블럭중합체의 미세구조와 블럭길이. 음이온 중합시 디엔 단량체인 isoprene은 여러 가지 부가반응이 가능하다. Fig. 3에 이러한 부가반응에 대한 PI블럭내의 가능한 미세구조를 표시하였다. 그러나 일반적으로 isoprene은 입체장애 때문에 1,2부가반응이 극히 적으며, 극성용매에서 반응하는 경우 1,4부가반응보다는 3,4부가반응이 우선적으로 진행된다.^{15, 16, 17}

Fig. 3은 본 실험에서 합성한 여러 PMMA-PI 블럭공중합체의 미세구조 분석을 위하여 동일한 조건에서 합성한 동종 중합체 PI, PMMA, PMMA-PI 블럭공중합체의 적외선 흡수 스펙트럼을 비교 표시한 것이다. PI의 흡수대에서 isoprene의 1,4부가반응에 의한 internal olefin에 해당하는 840 cm^{-1} 에서 약한 흡수와 3,4부가에 의한 terminal olefin의 885 cm^{-1} 에서 강한 흡수가 일어나고 있지만 903 cm^{-1} 에 해당하는 흡수가 나타나지 않아 1,2부가반응이 거의 일어나지 않음을 알 수 있다. 따라서 실제적으로 PMMA-PI블럭공중합체 제조시 PI블럭의 미세구조는 cis/trans-1,4부가반응에 의한 internal olefin 구


Fig. 3. The microstructures and NMR signals of Poly (isoprene-b-methylmethacrylate).

조와 3,4부가에 의한 terminal olefin 구조로 이루어져 있음을 알 수 있다.

Fig. 4은 블럭간의 중량비가 80/20%인 PMMA-PI-55 블럭공중합체의 H-NMR 흡수 스펙트라를 PI 및 PMMA동종 중합체의 스펙트라와 비교 표시한 것이다. δ : 3.5 ppm에서 MMA의 acetyl H 흡수 peak와 δ : 5.7 ppm 및 δ : 4.8 ppm에서 isoprene 블럭내의 1,4부가에 해당하는 internal olefin 및 3,4부가에 의한 terminal olefin의 특성흡수대가 독립적으로 잘 나타나고 있어 상대적 블럭길이 계산이나 미세구조 분석이 가능함을 알 수 있다. Fig. 5에 상대적 블럭길이 서로 다른 블럭공중합체의 미세구조 분석과 블럭길이를 계산하기 위하여 측정한 NMR스펙트럼의 예를 표시한 것이다. PMMA블럭과 PI블럭길이 및 PI블럭내의 미세구조의 함량은 NMR스펙트럼의 특성흡수대의 상대적 면적비와 평

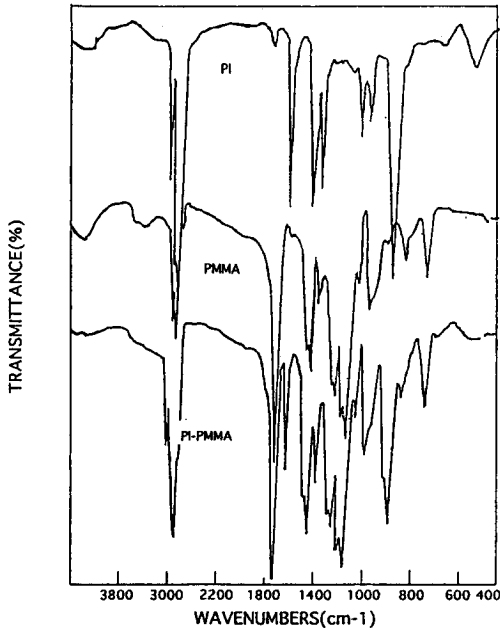


Fig. 4. IR spectra comparison of poly(isoprene) and poly(methyl methacrylate), poly(isoprene-b-methyl methacrylate).

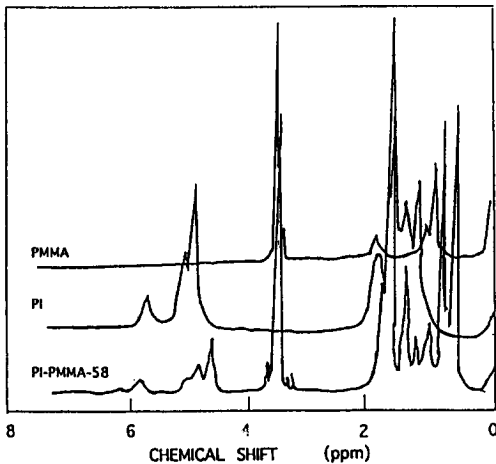
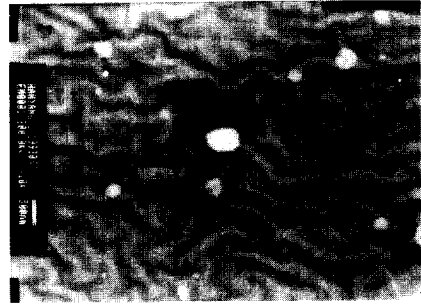
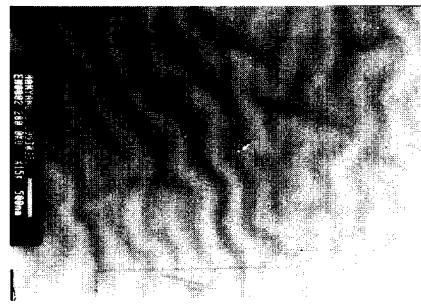


Fig. 5. NMR spectra comparison of poly(isoprene), poly(methyl-methacrylate) and poly(isoprene-b-methylmethacrylate).

균분자량으로부터 계산된다. 이들의 계산결과를 Table 1에 나타냈다. 공중합체내 PI블럭길이가 6K에서 15K사이의 값을 갖으며, 80% 정도가 3,4부가



(a)



(b)

Photo 1. Transmission Electron Microscopy(TEM) of block copolymer a) PI-b-PMMA-20/80, b) PI-b-PMMA-10/90.

체로 이루어진 것을 알 수 있다.

이중결합의 분포를 측정하기 위하여 투과전자현미경(TEM)을 이용하였다. 먼저 PMMA/PI블럭길이가 80/20, 90/10의 비율을 가진 블럭공중합체를 정제가 잘된 벤젠에 1wt%함량으로 녹인 후 증류수 표면 위에서 필름을 형성하였다. 이 필름을 200 mesh의 구리 GRID위에 장착한 뒤 건조시키고 OsO₄를 이용하여 60℃에서 1시간동안 staining시켰다. TEM측정결과를 photo. 1에 표시하였으며, 그림에서 이소프렌의 함량이 많을수록 staining부분의 간격이 좁아졌음을 알 수 있다.¹⁹

또한 블럭공중합체와 괴상중합체내의 폴리이소프렌립자분포를 분석하기 위하여 충격파단면의 주사전자현미경(SEM)를 측정한 결과를 photo. 2에 표시하였다. Photo. 2(a)의 경우 MMA중합시 분자량이 20K인 폴리이소프렌을 혼합한 것으로 이소프렌의 입자를 선명하게 관찰할 수 있으며, b)는 분자량이

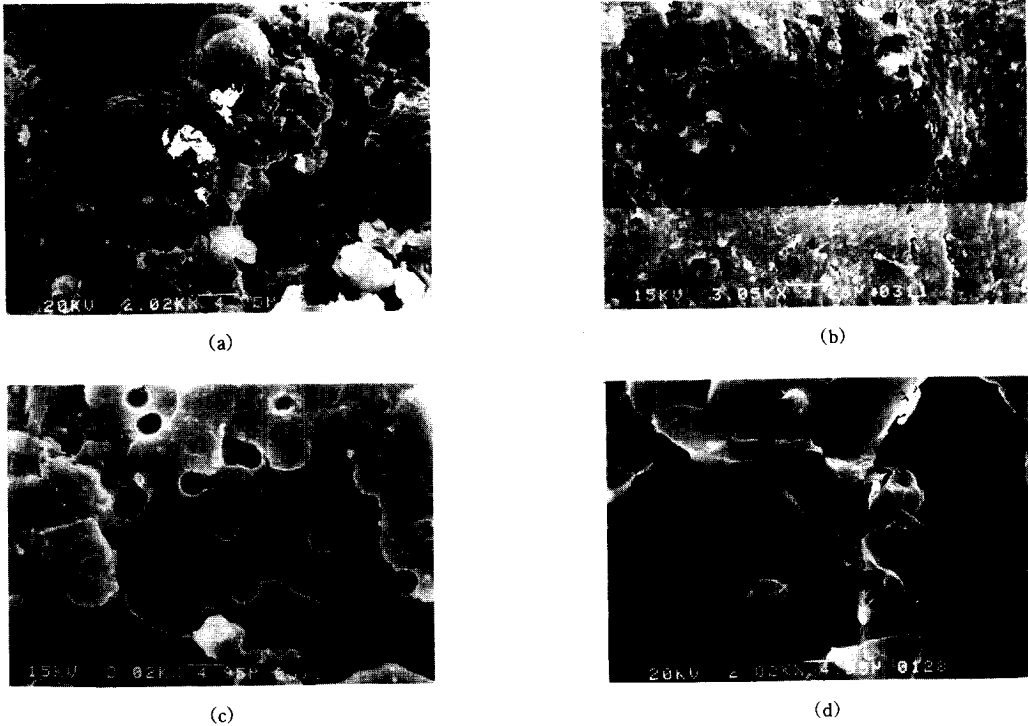


Photo 2. Scanning Electron Microscopy(SEM) block copolymer and polyblend (a) PMMA+PI-20000 (b) PMMA+PI-8000, (c) PMMA+PI-2000 (d) PI-PMMA-65.

8K인 폴리이소프렌을 혼합한 것, c)는 분자량 2K인 폴리이소프렌을 혼합한 것으로 폴리이소프렌의 분자량이 작아질 수록 파단면내의 폴리이소프렌의 입자가 보이지 않음을 알 수 있었다. d)는 폴리이소프렌 길이가 15K인 (PMMA-PI-73) 블럭공중합체를 혼합한 것으로 폴리이소프렌의 분자량이 크더라도 블럭공중합체를 혼합하는 경우에는 상분리현상이 나타나지 않았음을 알 수 있다.

충격강도 및 광투과도

분자량이 각기 다른 PI단일중합체를 MMA에 3 wt. % 혼합하여 피상중합한 PMMA수지의 광투과도 변화를 Fig. 6에 표시하였다. 분자량이 2K인 PI를 혼합한 경우에도 20% 정도의 광투과도 손실이 있으며, PI의 분자량의 크기에 비례하여 광투과도가 저하되고 있음을 볼 수 있다. 이것은 피상중합 과정에

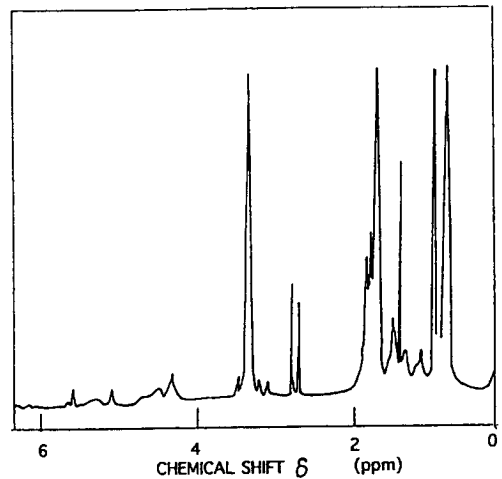


Fig. 6. NMR spectrum of block copolymer of (PI-b-PMMA-65).

서 PI연쇄에 대한 MMA의 그래프트중합이 거의 일어나지 않으며, 상호 비상용성으로 인하여 PI가 상

분리되기 때문인 것으로 생각된다. Fig. 7은 분자량과 상대블록길이가 서로 다른 블럭공중합체를 MMA에 혼합하여 중합하였을 때 블럭공중합체의 분자량에 따른 광투과도의 변화를 나타낸 것이다. PI-PMMA-55(PI 분자량 6K)와 PI-PMMA-77(PI분자량 10K)은 광투과 손실율이 10% 정도이나 PI-PMMA-65(PI분자량 13K), PI-PMMA-73(PI분자량 15K)의 경우는 5 wt. %에서 16% 정도 손실되는 것으로 나타나고 있어 블럭공중합체의 분자량이나 첨가량에 의한 광투과 손실율보다는 블럭공중합체내의 PI블럭의 크기가 광투과도에 큰 영향을 주고 있음을 알 수 있다. 또한 PI단일중합체를 혼합하는 경우 PI의 분자량이 2K에서도 10%의 광손실율을 나타내나 블럭공중합체를 혼합하는 경우에는 PI의 블럭크기가 10K정도까지 광투과 손실율이 10% 정도 유지되고 있음을 알 수 있다. 이것은 공중합체내 PMMA 블럭의 영향으로 MMA와 혼합과정에 PI의 분산성이 향상되며 경화과정에서도 PI블럭의 상분리가 상당히 억제되기 때문이다. 이러한 경향은 photo. 2의 d)(PI-PMMA-65) SEM측정결과에서도 블럭공중합체혼합의 경우 상분리 없이 PI가 보이지 않는 것과 일치한다. Fig. 8과 Fig. 9는 각각 PI 단일중합체 및 블럭공중합체를 혼합하였을 때 충격강도의 변화를 나타낸 것이다. Fig. 8에서 PI단일중합

체를 혼합한 경우 충격강도는 35~45% 정도 향상되고 있으나 PI의 분자량크기에는 크게 영향을 받지 않음을 알 수 있다. 이것은 저분자량의 PI혼합하더라도 PI가 상분리되어 충격흡수에 기여할 수 있기 때문이라고 생각된다. 그러나 Fig. 9에서는 충격강도가 블럭공중합체의 첨가량에 크게 의존하고 있으며, 3 wt. % 이상에서 블럭공중합체가 효과적인 강인화제로 작용하고 있음을 알 수 있다. 더우기 광투과

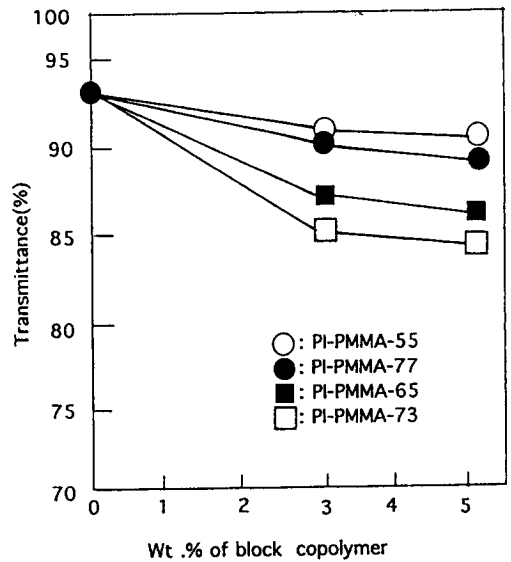


Fig. 8. Comparison of optical properties of PMMA containing 3 wt.% and 5 wt.% of PI-b-PMMA.

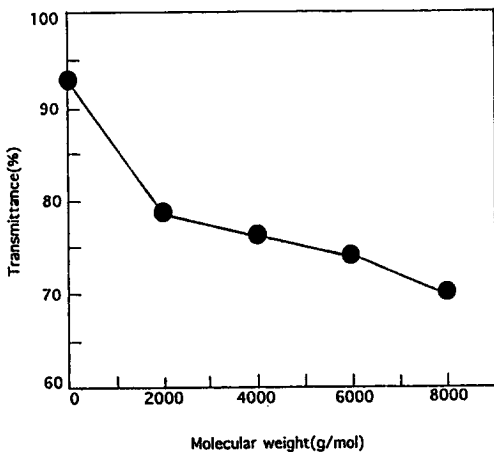


Fig. 7. The optical properties of PMMA containing 3 wt.% PI homopolymer.

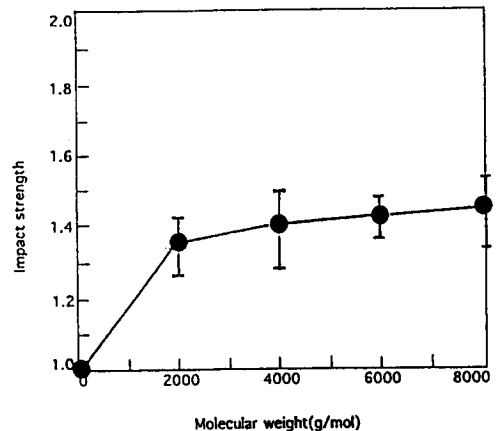


Fig. 9. The impact strength of PMMA containing 3 wt.% PI homopolymer.

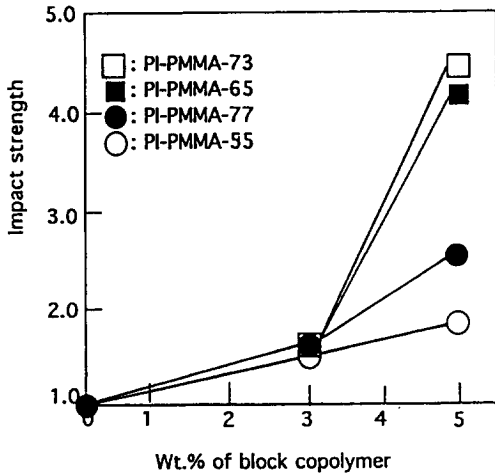


Fig. 10. Comparison of impact strength of PMMA containing 3 wt.% and 5 wt.% of PI-b-PMMA.

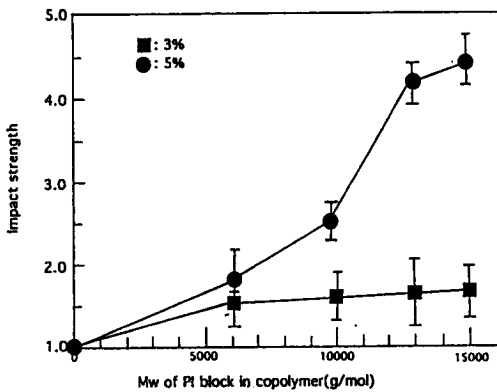


Fig. 11. The impact strength of PMMA according to Mw of PI block in copolymer.

손실율이 10% 미만인 PI-PMMA-55 및 -77를 5 wt. % 혼합한 경우 충격강도가 80%~250%까지 현저하게 상승되고 있음을 볼 수 있다. Fig. 10은 블럭공중합체내의 PI블럭크기에 따른 충격강도의 변화를 첨가량별로 표시한 것이다. 3 wt. %를 혼합한 경우 PI블럭크기가 10K 이상에서도 충격강도의 변화가 거의 없으나 5 wt. %를 혼합한 경우에는 PI의 크기가 10K 이상에서부터 충격강도가 급격하게 증가하여 PI블럭의 강인화 기능이 현저하게 향상되고 있다. 그러나 광투과도는 16% 정도 손실되므로 공중합체내 PI의 분자량이 10K 이상에서부터는 많은 량의 상분리가

일어나고 있음을 의미한다.

결론

PMMA수지의 강인화제로 사용하기 위하여 PI단일중합체와 PI-PMMA블럭공중합체를 음이온 중합법으로 합성하고 광투과도와 충격강도에 미치는 영향을 검토하였다. 1,1-Diphenylethylene Capping제를 사용하여 분자량분포가 좁고 부반응이 거의 없는 PMMA계 블럭공중합체를 합성할 수 있었다. PI 및 PI-PMMA 중합체를 혼합한 PMMA의 광투과도와 충격강도 비교실험으로부터 PI단일중합체는 2K 정도의 저분자량에서도 상분리가 일어나지만 블럭공중합체에서는 PI블럭의 분자량이 10K까지도 상분리가 억제되어 광투과도가 90% 정도 유지됨을 알 수 있었다. 3 wt. %의 블럭공중합체를 혼합하였을 경우에는 충격강도의 증가가 크지 않았으나, 5 wt. %를 혼합하였을 때는 충격강도가 최대 4~5배까지 증가되었다. 그러나 투명성이 유지되는 10K의 PI블럭을 갖는 공중합체를 혼합한 경우 충격강도는 2.5배 정도 향상되었다.

본 연구는 1992년도 교육부 신소재분야 연구의 지원(Ministry of Education Research Fund for Advanced Material)에 의해 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. Olalli O, Robeson L. M, "Polymer/Polymer Miscibility", Academic press, NY, (1979).
2. G. S. Whitby and H. L. Stephens, Reports CR-3133 (1952), NTIS, U. S. Dep. Commer., Off. Tech. Serv., PB Rep. PB 118310 (1955).
3. Chan. L. C, Gillham. J. K, Kinloch. A. J., *Am. Chem. Soc.* **65**, 2393 (1984).
4. Schepers H. A. J, Roest. B. C, Ger. Patent, DE 2231993 (1973).
5. Goett. C, Journe. J, *Rev. Gen. Caouch, Plast.*, **53**, 47 (1976).

6. Rossi. J, Gallot. B, *Makromol. Chem.* **177**, 2801 (1976).
7. Cohen, R. E, Rates. F. S, Gov. Rep. Annouce Index(U. S), Report Tr-4, order No AD-A0787731.
8. T. E. Long, A. D. Broske, D. J. BRadley, *J. Polym. Sci : Part A Polym. Chem.* **27**, 4001 (1989).
9. Morton. M, Fetters. L. J, *Macromol. Rev.*, **2**, 71 (1967).
10. Bywater. S. *Adv. Polym. Sci*, **4**, 66 (1965).
11. Fetters. L. J, *Polym. Sci. Part C*, **26**, 1 (1969).
12. Morton M, "Aionic Polymerization, Principales and Prattice", Academic press Inc, NY. (1983).
13. Noshay A, McGrath J. E, "Block copolymer Overview and Critical Survey"
14. L. E. Forman. in "Polymer Chemistry of Synthetic Elastomers" (J. P. Kennedy and E. Tornqvist, eds), Part II, pp. 552, 567-569. Willy(Interscience), New York, (1969). Academic Press, NY, (1977).
15. M. Kraft, Struktur und Absorptions-spektroskopie der kunststoffe, verlag Chemie (1973).
16. 入門 高分子 特性 解析, 日本 高分子 學會 (1983).
17. S. Bywater, D. J. Worsfold, *Can. J. Chem.*, **45**, 1821 (1967).
18. Linda C. Sawyer, David T. Grubb, "Polymer Microscopy", Chapman and Hall, NY, (1983).
19. Morton M, Fetters L, *J. Rubber Chem. Technol.*, **48**, 359 (1975).