

속보

신디오탁틱 폴리스티렌과 아탁틱 폴리스티렌 블렌드의 열적 성질

안소봉* · 하영철** · 박상욱** · 이동호*** · 정한모†

*유공 울산연구소, **동부화학 기술연구소, ***경북대학교 고분자공학과, 울산대학교 화학과
(1997년 5월 15일 접수)

Thermal Properties of Syndiotactic Polystyrene Blends with Atactic Polystyrene

So-Bong Ahn*, Young Chul Ha**, Sang Wook Park**, Dong-Ho Lee***, and Han Mo Jeong†

*Ulsan Research Center, Yukong Limited, Ulsan 680-130, Korea

**Technical Research Center, Dongbu Chemical Co., Ltd., Ulsan 680-110, Korea

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

Department of Chemistry, University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea

(Received May 15, 1997)

요약: 신디오탁틱 폴리스티렌(*s*-PS)과 두 종류의 분자량이 다른 아탁틱 폴리스티렌(*a*-PS)과의 상용거동을 enthalpy relaxation 방법으로 조사한 결과, *s*-PS와 *a*-PS는 상용성을 가짐을 관찰할 수 있었다. *s*-PS/*a*-PS 블렌드에서 첨가된 과량의 *a*-PS에 의해 *s*-PS의 결정화도는 증가하였으나, 결정화 속도는 감소하였다.

ABSTRACT: The miscibility behavior observed by enthalpy relaxation method showed that *s*-PS was miscible with two kinds of *a*-PS having different molecular weight. In *s*-PS/*a*-PS blend, the crystallinity of *s*-PS was increased by the excess amount of added *a*-PS, whereas the crystallization rate was decreased.

Keywords: syndiotactic polystyrene, atactic polystyrene, blend, thermal properties, crystallization.

서론

입체 규칙성이 높은 신디오탁틱 폴리스티렌(*s*-PS)의 합성이 1980년대 말 보고된 이래로,^{1,2} *s*-PS에 관한 다양한 논문들이 발표되고 있다.³⁻⁵

고분자의 입체규칙성은 고분자의 상용거동에 영향을 미친다.^{6,7} *s*-PS의 poly(vinyl methyl ether), poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) 등과 같은 다른 고분자와의 상용거동에 관한 연구결과가 보고된 바 있으나,^{8,9} 아탁틱 폴리스티렌(*a*-PS)과의 상용거동에 관한 연구결과는 그다지 많지 않다.¹⁰

고분자의 열적 성질은 잔류 측매에 의해 영향을 받

을 수 있으므로,¹¹ 본 연구에서는 잔류 측매량을 최소화한 *s*-PS를 두 종류의 분자량 분포가 좁은 *a*-PS와 블렌드하여, 열적 성질을 조사하였다.

실험

s-PS는 Dow Chemical Co.에서 제조한 것을 2 wt%의 진한 염산을 포함하는 1,2-dichlorobenzene에 50 °C에서 약 5% (w/v) 농도로 녹인 뒤, 10배의 메탄올에 부어 침전시켜 정제하였다. 정제된 *s*-PS의 분자량을 GPC로 *a*-PS를 표준물질로 사용하여 분석한 결과 수평균 분자량은 100000, 중량평균 분자량

은 430000이었으며, methyl ethyl ketone에 대한 용해 성분은 1% 미만의 입체규칙성을 가졌다. 잔류 촉매 성분인 알루미늄의 함량은 정제 전 806 ppm에서 정제 후 43 ppm으로 크게 감소하였다. *a*-PS는 Scientific Polymer Products, Inc.사에서 판매하고 있는 분자량 분포가 좁은 표준물질 2종류를 사용하였는데, 분자량은 각각 2316000(*a*-PS1), 239700(*a*-PS2) 이었다.

s-PS/*a*-PS 블렌드는 용해-침전 방법으로 제조하였다. 즉, 고분자들을 50 °C의 1,2-dichlorobenzene에 약 5 % (w/v) 농도로 녹인 뒤, 10배의 메탄올에 부어 침전시켜 여과한 후, 70 °C 진공에서 건조시킨 후 실험에 사용하였다.

열적 성질은 시차주사열량계(TA Instruments, DSC-2100)를 사용하여 조사하였다. 각 시료를 290 °C에서 2분간 녹인 후 20 °C/min로 30 °C까지 내려면서 결정화온도(T_c)와 결정화열(ΔH_{mc})을 측정하였다. 이어서 다시 20 °C/min로 290 °C까지 승온하

면서 유리전이온도(T_g), 녹는점(T_m), 녹음열(ΔH_m)을 측정하였다. Enthalpy relaxation을 이용한 T_g 측정은,¹² 시료를 290 °C에서 2분간 녹여 열이력을 동일하게 하고 식힌 후, 80 °C에서 10시간 동안 annealing한 후, 20 °C/min로 승온시키면서 관찰하였다.

등온결정화 거동은 DSC 내에서 290 °C에서 2분간 녹인 시료를 결정화온도(T_c)까지 급냉하여 일정한 온도를 유지하면서 시간에 따른 결정화열의 변화를 관찰하여 조사하였다.

결과 및 고찰

상용성이 있는 두 고분자의 블렌드는 조성에 따라 변화하는 한 개의 T_g 를 가지나, 상분리 거동을 보이는 블렌드는 두 개의 분리된 T_g 를 가진다. 그러나 두 고분자의 T_g 가 근접한 경우는 T_g 거동에 의한 정확한 판단이 어려우므로 T_g 이하에서 annealing한 후

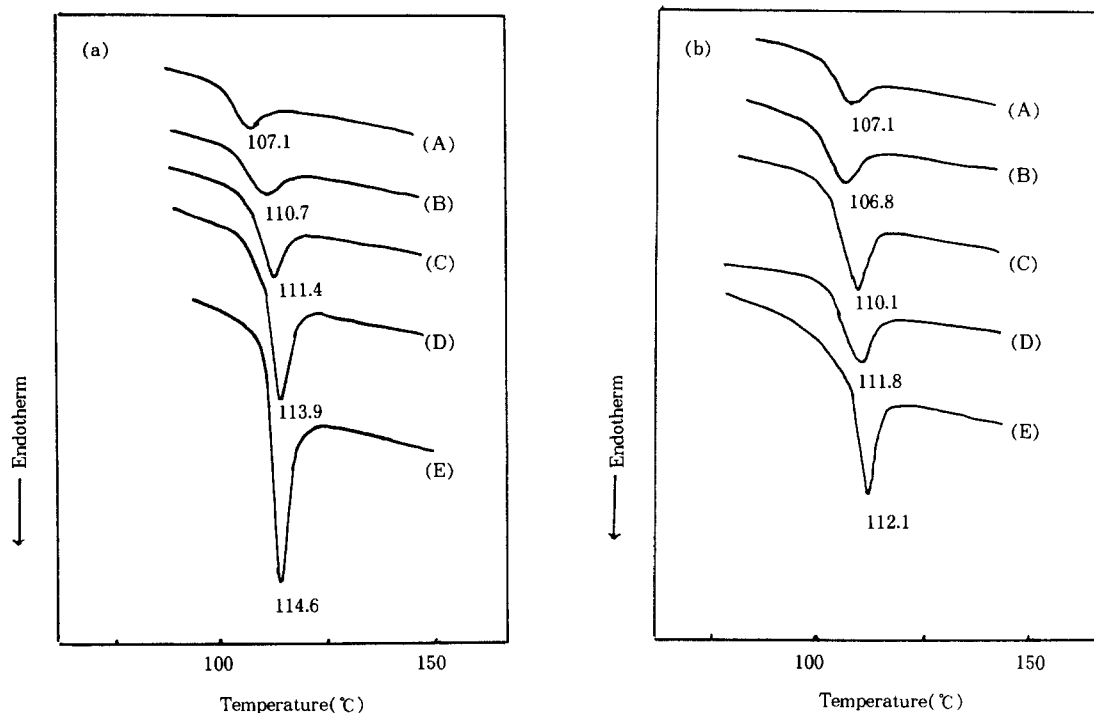


Figure 1. Enthalpy relaxation peak of (a) *s*-PS/*a*-PS1 and (b) *s*-PS/*a*-PS2 blends: (A)10/0, (B)9/1, (C)7/3, (D)5/5, (E)3/7, (F)1/9, and (G)0/10 by weight.

Table 1. Thermal Properties of *s*-PS/*a*-PS1 Blend

<i>s</i> -PS/ <i>a</i> -PS1	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$T_m(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_m(\text{J/g})$	$T_{mc}(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_{mc}(\text{J/g})$
10/0	101.1	271.0	19.9	229.5	19.4
9/1	102.0	268.9	25.4	231.9	24.7
7/3	104.2	269.3	24.9	229.3	24.4
5/5	107.7	269.3	25.9	221.8	24.0
3/7	108.0	269.1	25.9	203.8	22.7
1/9	107.4	268.9	11.1	—	—
0/10	108.2	—	—	—	—

Table 2. Thermal Properties of *s*-PS/*a*-PS2 Blend

<i>s</i> -PS/ <i>a</i> -PS2	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$T_m(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_m(\text{J/g})$	$T_{mc}(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_{mc}(\text{J/g})$
10/0	101.1	271.0	19.9	229.5	19.4
9/1	102.7	269.9	25.1	230.9	24.5
7/3	102.6	270.0	25.4	229.3	25.7
5/5	105.9	270.3	29.1	225.5	27.0
3/7	106.7	269.4	33.3	211.4	32.8
1/9	106.6	268.5	23.7	—	—
0/10	107.4	—	—	—	—

관찰되는 enthalpy relaxation 피크로부터 상용성을 판단한다.¹² 즉 두 고분자가 상용성을 갖는 경우는 피크의 위치가 조성에 따라 변화하나, 상분리된 경우는 두 개의 분리된 피크가 관찰된다.

Fig. 1에 *s*-PS/*a*-PS 블렌드를 80 °C에서 10시간 annealing한 후 승온하면서 관찰한 relaxation 피크를 도시하였다. *a*-PS의 함량이 증가함에 따라 피크 모양이 예리해지면서 높은 온도로 이동하는, 한 개의 relaxation 피크 거동을 가짐을 볼 수 있으며, 이는 두 종류의 *a*-PS 모두가 *s*-PS와 상용성을 가짐을 보여준다.

Table 1에 *s*-PS/*a*-PS1 블렌드의 열적 성질들을 요약해 나타내었다. *s*-PS에 비해 *s*-PS/*a*-PS 9/1 블렌드에서 *s*-PS의 ΔH_m , ΔH_{mc} 가 모두 증가하며, 결정화에 필요한 과냉각 정도($T_m - T_{mc}$)가 감소함을 볼 수 있다. 이는 소량의 *a*-PS가 첨가됨에 따라 *s*-PS의 결정화가 촉진됨을 보여준다. 그러나 *a*-PS의 양이 증가함에 따라 ΔH_m 과 ΔH_{mc} 는 큰 변화가 없으나, ($T_m - T_{mc}$)는 증가함을 볼 수 있다. 이는 과량의 *a*-PS가 첨가된 경우 상용성을 갖는 *a*-PS에 의한 희석효과로 *s*-PS의 결정화에 필요한 과냉각 정도가 증가함을 보여준다.^{13,14} Table 2에 나타낸 *s*-PS/*a*-PS2 블렌드의 열적 성질의 변화 양상도 Table 1과 거의

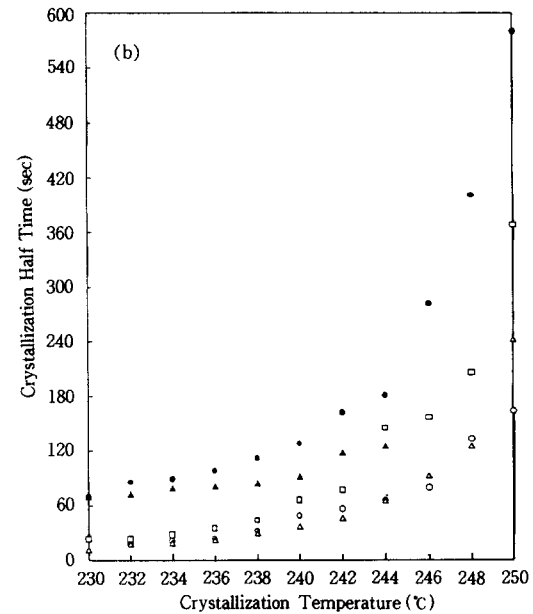
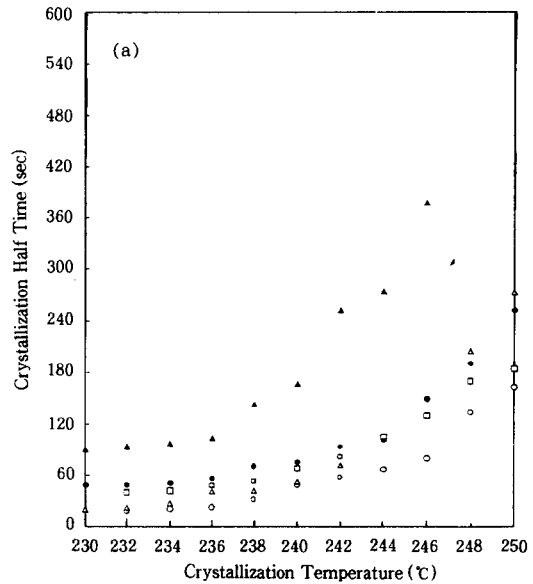


Figure 2. Crystallization half time of (a) *s*-PS/*a*-PS1 and (b) *s*-PS/*a*-PS2 blends : (○)10/0, (△)9/1, (□)7/3, (●)5/5, and (▲)3/7 by weight.

유사하나, ΔH_m 과 ΔH_{mc} 는 Table 1보다 조금 크게 나타남을 볼 수 있다. 이는 상용성을 갖는 *a*-PS에 의해 *s*-PS의 결정화에 필요한 mobility가 증가하며, 그 효과가 분자량이 작은 *a*-PS에 의해 크게 나타남

을 시사한다.

Fig. 2에 *s*-PS/*a*-PS 블렌드의 등온결정화 거동을 나타내었는데, 과량의 *a*-PS에 의해 (5/5, 3/7 조성에서) *s*-PS의 결정화 가능한 부분 중 1/2이 결정화하는데 필요한 시간, $t_{1/2}$ 이 크게 증가함을 볼 수 있다. 이는 *s*-PS의 고온에서의 결정화 속도가 과량의 *a*-PS에 의한 희석효과에 의해 감소함을 보여준다.

이상의 열적 성질들은 상용성을 갖는 *a*-PS가 *s*-PS의 결정화에 필요한 mobility를 증가시킴과 동시에 희석제로 작용하며, 희석효과는 *a*-PS의 양이 많은 경우 크게 나타남을 보여준다.

결 론

a-PS는 *s*-PS와 상용성을 가졌으며, *a*-PS는 *s*-PS의 결정화도를 증가시키나 과량 가해진 경우 희석효과에 의해 결정화 속도를 감소시킴을 관찰할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. N. Ishihara, T. Seimiya, M. Kuramoto, and M. Uoi, *Macromolecules*, **19**, 2464 (1986).
2. A. Zambelli, P. Longo, C. Pellicchia, and A. Grassi,

- Macromolecules*, **20**, 2035 (1987).
3. F. de Candia, A. R. Filho, and V. Vittoria, *Colloid Polym. Sci.*, **269**, 650 (1991).
4. F. Auriemma, V. Petraccone, F. D. Poggetto, C. D. Rosa, G. Guerra, C. Manfredi, and P. Corradini, *Macromolecules*, **26**, 3772 (1993).
5. Z. Su, X. Li, and S. L. Hsu, *Macromolecules*, **27**, 287 (1994).
6. G. Beaucage and R. S. Stein, *Macromolecules*, **26**, 1603 (1993).
7. H. Ueda and F. E. Karasz, *Polym. J.*, **26**, 771 (1994).
8. S. Cimmino, E. D. Pace, E. Martuscelli, and C. Silvestre, *Polymer*, **34**, 2799 (1993).
9. G. Guerra, C. D. Rosa, V. M. Vitagliano, V. Petraccone, P. Corradini, and F. E. Karasz, *Polym. Commun.*, **32**, 30 (1991).
10. K. E. Min, S. Hong, and D. H. Lee, *Polymer(Korea)*, **20**, 601 (1996).
11. T. Yu, H. Bu, J. Chen, J. Mei, and J. Hu, *Makromol. Chem.*, **187**, 2697 (1986).
12. W. W. Y. Lau, Y. Q. Jiang, and P. P. K. Tan, *Polym. Int.*, **31**, 163 (1993).
13. C. J. Ong and F. P. Price, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **63**, 59 (1978).
14. G. S. Y. Yeh and S. L. Lambert, *J. Polym. Sci., Part A-2*, **10**, 1183 (1972).