

PC-PMMA의 공중합체를 이용한 PC/SAN 블렌드의 구조 제어

강은아 · 김창근[†] · 이희우* · 오세용*

중앙대학교 화학공학과, *서강대학교 화학공학과

(1997년 5월 3일 접수)

Morphology Control of PC/SAN Blend Using PC-PMMA Diblock Copolymer

E. A. Kang, C. K. Kim[†], H. W. Rhee*, and S. Y. Oh*

Department of Chemical Eng., Chung Ang University, 221 Heuksuk-dong, Dongjak-Gu, Seoul 156-756, Korea

*Department of Chemical Eng., Sogang University, 1-1 Shinsoo-dong, Mapo-Ku, Seoul 121-742, Korea

[†]e-mail : ckkim@cau.ac.kr

(Received May 3, 1997)

요약: 폴리카보네이트와 acrylonitrile-styrene, SAN, 공중합체 블렌드의 상용성 향상을 위해 열역학적 개념으로 설계된 폴리카보네이트와 폴리메틸메타크릴레이트의 블록 공중합체를, PC-*b*-PMMA, 제조하고 이의 첨가에 따른 블렌드의 상용성 변화를 조사하였다. 상용화제를 첨가하지 않은 폴리카보네이트와 SAN 블렌드는 SAN의 AN 함량과 상관없이 항상 두상의 블렌드를 형성하였으며 분산상의 크기는 SAN내의 AN 함량이 약 24 wt.% 부근에서 최소인 최적의 상용성을 나타내었다. 이때의 수평균 분산상의 크기는 약 $8\mu\text{m}$ 였다. 블렌드의 상용화제인 PC-*b*-PMMA 블록 공중합체를 첨가할 경우 분산상의 크기가 최적의 조건하에서 PC/SAN24 블렌드의 분산상 크기의 1/2로 감소하였다. 그러나 블렌드 내의 폴리카보네이트 함량이 증가하면 상용화제의 상호작용 에너지가 0에 가까운 값이기 때문에 분자내의 척력이 작아 PC, PMMA 각 블록의 완전한 상분리가 어렵다는 구조적 특성으로 인해 상용화제의 효과가 감소하였다.

ABSTRACT: Based on the thermodynamic concept, diblock copolymers of polycarbonate and polymethylmethacrylate, PC-*b*-PMMA, were synthesized and then applied to the polycarbonate blend with SAN to improve the compatibility. Polycarbonate always formed immiscible blend with SAN containing various amount of AN. The average domain size formed by the minor component of blend was varied from $8\mu\text{m}$ to $10\mu\text{m}$ with AN content of SAN. Comparing the average domain size of blend containing PC-*b*-PMMA block copolymer as compatibilizer with that of blend of polycarbonate and SAN24, the domain size of blend containing compatibilizer was reduced to about $4\mu\text{m}$ at the optimum condition. However, the effects of PC-*b*-PMMA block copolymer on the compatibility of polycarbonate blend with SAN was reduced with increasing polycarbonate content of blend because of thermodynamic limitation related to the interaction energy density between polycarbonate and PMMA.

Keywords: PC, SAN, block copolymer, domain size, interaction energy density.

서론

폴리카보네이트는 우수한 기계적, 열적 성질을 가지고 있지만 가공성, 내약품성, 충격강도의 두께 의존성, 고가라는 단점을 가지고 있고 acrylonitrile-

butadiene-styrene, ABS, 공중합체는 가공성, 내약품성, 가격 등에서 폴리카보네이트에 비해서 장점을 가지고 있지만 기계적, 열적 성질 등에서 폴리카보네이트보다 나쁜 단점으로서 상업적으로 사용하는데 제약이 되어 왔다. 이러한 각 고분자의 장단점을 보완

하기 위하여 폴리카보네이트와 ABS를 블렌드하여 상업적으로 사용하고 있다. 그러나 용융가공시 폴리카보네이트와 ABS 블렌드는 단상을 이루는 블렌드가 아닌 두상을 이루는 블렌드를 형성한다. 두상을 이루는 블렌드가 수요자가 필요로 하는 기계적, 열적 물성을 만족할지라도 최종 제품에서 weld 라인의 강도 저하, 박리 현상(lamination) 등의 문제가 나타나 그 응용 범위에 제약을 받는다. 이와 같은 두상을 이루는 블렌드의 물성향상과 보다 더 넓은 범위의 응용을 위해서는 블렌드의 상용성을 향상시켜 단상을 이루는 블렌드를 만들거나, 그에 준하는 블렌드를 만드는 것이 필수적으로 요구된다. ABS 공중합체 내의 butadiene 고무는 graft된 styrene-acrylonitrile copolymer, SAN, 혹은 free SAN으로 둘러싸여 있기 때문에 폴리카보네이트와 블렌드 형성 시에 폴리카보네이트는 단지 고무상에 graft되어 있는 SAN과 혹은 free SAN과 계면을 형성한다. 이로 인해 ABS와 PC의 상용성의 향상은 PC와 SAN의 계면 접착력을 향상시키는 문제로 귀결된다. 블렌드의 계면 접착력을 향상시켜 단상 혹은 그에 준하는 블렌드를 제조할 수 있는 여러 가지 방법이 연구되었고 그 중에서 가장 효과적인 방법은 블럭 공중합체를 상용화제로 사용하는 것이다.¹⁻⁶ 본 연구에서는 적절한 공중합체를 사용하여 PC와 SAN의 계면 접착력을 향상시켜 최종적으로 우수한 기계적, 열적 물성뿐만 아니라 weld 라인의 강도가 강화되고 박리 문제가 해결된 블렌드를 제조하기 위하여 블럭 공중합체를 상용화제를 제조하고 이의 첨가에 따른 상용성의 변화를 실험하였다. 두상을 이루는 PC와 SAN 블렌드의 상용성을 향상시키는 블럭 공중합체는 열역학적인 측면을 고려하면 다음과 같은 구조를 가지고 있어야 한다. 블럭 공중합체는 두상(A rich phase, B rich phase)의 계면에 위치할 수 있어야 하며 이를 위해 가장 일반적으로 사용되는 공중합체는 A-B 형태이다. 열역학적인 측면을 고려하면 A-B 형태의 블럭 공중합체보다는 A-C 혹은 C-D 형태의 블럭 공중합체가 보다 우수한 상용화제로 작용할 수 있다. A-C 형태의 블럭 공중합체에서 C는 블렌드의 B고분자와는 단상을 이루지만 A형태의 고분자와는 두상을 이루는 특성을 가지고 있어야 한다. 이런 경우 블럭 공중합체의 C 블럭과 B 고분자와의 상호작용(음의 상

호작용 에너지), A 형태의 블럭 및 블렌드의 A 상으로부터의 척력으로 인해 C 블럭은 블렌드의 B 상에 A 블럭은 블렌드의 A 상에 위치하여 이상적인 상용화제로 작용한다. C-D 형태의 블럭 공중합체에서 D는 A 고분자와는 단상을 이루지만 B 고분자와는 두상을 이루어야 한다.

폴리카보네이트와 SAN 블렌드에서 선택되어질 수 있는 공중합체중 A-C의 형태로는 SAN의 AN 함량이 9~33 wt%일 때 SAN과 단상을 이루는^{7,8} PMMA를 이용한 PC-PMMA 공중합체, C-D 형태로는 폴리카보네이트와 음의 상호작용 계수를 가지고 있어 폴리카보네이트와 단상을 이루지만 PMMA와는 두상을 이루는 tetramethylpolycarbonate(TMPC)를 이용한 TMPC-PMMA 블럭 공중합체 등이 있다. 폴리카보네이트와 SAN의 블렌드는 대부분의 조성에서 major component는 연속상으로 minor component는 구형의 분상상으로 존재한다. 열역학적 평형 상태에서 분상상의 크기는 블렌드의 조성, SAN내의 AN 함량, 상용화제의 함량, 상용화제의 분자량 및 블럭 조성비 등에 의하여 결정된다. 본 연구에서는 서로 다른 분자량 및 블럭 조성비를 갖는 PC-PMMA 블럭 공중합체를 제조하고 이 공중합체가 폴리카보네이트와 SAN의 블렌드의 상용성에 미치는 영향을 조사하였다.

실 험

본 연구에 사용한 고분자들을 Table 1에 나타내었다. 폴리카보네이트는 Dow사의 Calibre 200-15이고 폴리스티렌 표준 시료로 보정한 GPC로 측정된 분자량은 $\overline{M}_n=24000$, $\overline{M}_w=38600$ 이었다. 다양한 AN 함량의 SAN은 여러 회사들로부터 구입하였다. PC-PMMA 공중합체의 제조에 있어서 먼저 한쪽에 말단 비닐기를 갖는 폴리카보네이트를 만들었다. 말단 비닐기를 갖는 폴리카보네이트는 bisphenol-A와 triphosgene 및 폴리카보네이트 사슬 말단에 비닐기를 제공하고 폴리카보네이트 분자량 조절제 역할을 하는 *p*-isopropenylphenol을 사용하여 계면 중합으로 제조하였다. 이렇게 제조된 폴리카보네이트의 말단기에 존재하는 하이드록실기와 비닐기의 함량을 FT-IR (MIDAC, prospect IR)로 측정하였다. 이렇

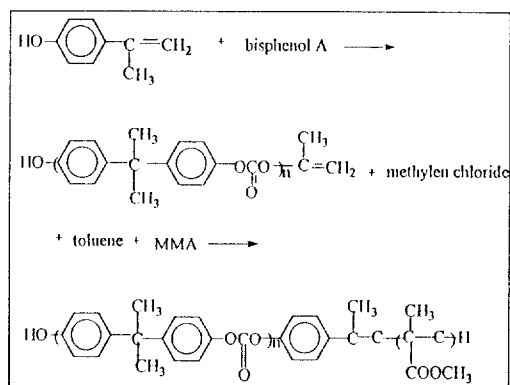
Table 1. Polymers Used in This Study

abbreviation	copolymer composition (wt%)	molecular weight	source
BPA-PC		$\bar{M}_n = 24004$	Dow Chemical
		$\bar{M}_w = 38600$	Calibre 300-5
		$\bar{M}_n = 35618$	General Electric Co.
		$\bar{M}_w = 55610$	Lexan 131-111
SAN2	2% AN	$\bar{M}_n = 93500$	Asahi Chemical
		$\bar{M}_w = 204000$	
SAN5.7	5.7% AN	$\bar{M}_w = 270000$	Asahi Chemical
SAN15	15% AN	$\bar{M}_w = 197000$	
SAN20	20% AN	—	제일모직
SAN24	24% AN	$\bar{M}_n = 59000$	
SAN28	28% AN	$\bar{M}_w = 135000$	LG SAN90
		$\bar{M}_w = 146600$	
SAN32	32% AN	$\bar{M}_n = 92800$	LG SAN95
		$\bar{M}_w = 170600$	
SAN40	40% AN	—	제일모직

* Molecular weights of polymers were determined by GPC using polystyrene standards.

게 제조되어 한쪽 말단기에 비닐기를 갖는 폴리카보네이트에 MMA와 라디칼 개시제인 AIBN을 사용하여 부가 공중합시켜 최종적으로 PC-PMMA 공중합체를 얻었다. PC-PMMA 공중합체의 분자량은 말단 조절기인 *p*-isopropenylphenol의 양에 의하여 조절될 수 있다. Fig. 1에 PC-PMMA 공중합체를 만드는 과정을 간단히 나타내었다. Table 2에는 본 실험에서 상용화제로 사용한 PC-*b*-PMMA I, PC-*b*-PMMA II의 조성을 나타내었다.

폴리카보네이트와 SAN의 블렌드는 용매 casting법을 사용하여 제조하였다. 용매로 사용한 methylene chloride에 1 wt%의 고분자를 완전히 녹인 후 알루미늄 팬에 붓고 알루미늄 호일로 덮은 후 몇 개의 구멍을 내어 용매를 상온에서 천천히 증발시켜 필름을 만들었다. 이를 80 °C의 공기 순환 오븐에 하루 동안 넣어 대부분의 용매를 증발시킨 후 일주일간 80 °C 진공 오븐에 넣어 잔류 용매를 완전히 제거하였다. 이렇게 제조된 필름은 두상을 형성하는 고분자의 블렌드에서 관찰되는 것처럼 불투명하였으며 이들의 상용성을 조사하기 위하여 시차열분석기를 이용하여 유리전이온도를 관찰하였다. 또 블렌드의 구조 관찰을 위해 온도 조절이 정확한 hot stage (Mettler,

**Figure 1.** Schematic picture for the synthesis of PC-*b*-PMMA diblock copolymer.**Table 2. Diblock Copolymers Used in This Study**

	PC block	PMMA block	PC- <i>b</i> -PMMA
PC- <i>b</i> -PMMA I	$\bar{M}_n = 1700$	$\bar{M}_n = 4900$	$\bar{M}_n = 6600$
	$\bar{M}_w = 8200$	$\bar{M}_w = 5800$	$\bar{M}_w = 14000$
PC- <i>b</i> -PMMA II	$\bar{M}_n = 11100$	$\bar{M}_n = 3200$	$\bar{M}_n = 14300$
	$\bar{M}_w = 30000$	$\bar{M}_w = 7200$	$\bar{M}_w = 37200$

FP82HT)에 연결된 image analyzer (KIT 500)를 사용하였다. 두상을 이루는 고분자 블렌드에서 형성되는 분산상의 크기 변화는 온도, 열처리 시간, SAN의 AN의 함량, 조성비, 상용화제의 양, 상용화제의 분자구조에 따라 관찰하였다. 블렌드에서 조성이 변화되면서 상전이가 즉 폴리카보네이트 혹은 SAN이 연속상을 이루게 되는데 상전이는 image analyzer로 관찰할 수 없으므로 SEM (Hitach, S-4200)을 이용하여 확인하였다. 이를 위하여 블렌드를 240 °C에서 30분간 열처리한 후 액체 질소 하에서 급냉하여 파쇄 단면을 얻었다. 단면의 구조를 관찰하기 위해 블렌드의 파쇄단면은 30 wt%의 NaOH 수용액에 36시간 침지하여 파쇄단면의 폴리카보네이트를 선택적으로 추출한 후 SEM으로 관찰하였다.

결과 및 고찰

시간, 온도, 조성 및 AN 함량에 따른 분산상 크기의 변화. 두상을 형성하는 고분자의 블렌드에서 평형 상태의 분산상의 크기는 두상을 이루는 계면장력에 의해서 결정되어진다. 고분자 블렌드 계에서 고

분자-고분자 상호작용 계수, 분자량, 평형 상태의 온도 등에 의해 결정되어지는 계면장력과 최종 블렌드의 구조 즉 분산상의 크기 및 분산도의 관계 규명을 위해서는 평형 상태의 분산상의 크기를 실험으로 측정해야 한다. 본 연구에서는 용매인 methylene chloride를 상온에서 천천히 증발시켜 가능한 평형 상태에 가까운 블렌드를 제조하였다. 이렇게 제조된 블렌드를 180 °C에서 240 °C까지 20 °C의 간격으로 각각의 온도에서 시간에 따른 분산상의 크기 변화를 관찰을 하였다. 일정 온도에서 초기의 약 30분간은 분산상의 크기가 증가하였으나 이후에는 거의 변화가 없었다. 시간에 따라 크기가 더 이상 변하지 않을 때의 분산상의 수평균 지름을 평형상태의 분산상의 크기로 정의하였다. 이에 따라 본 실험에서 기술한 평형 상태 분산상 크기는 각각의 실험 온도에서 30분 동안 열처리한 후 분산상의 크기를 의미한다.

블렌드의 조성을 고정하고 열처리 온도를 180 °C에서 240 °C까지 20 °C의 간격으로 온도를 변화시켜 각 온도에서 관찰한 평형 상태의 분산상의 크기는 거의 변화가 없었다. 일반적으로 온도가 증가함에 따라 두상간의 계면장력이 증가한다. 즉 온도에 따라 고분자 상호간의 상호작용 계수가 양의 방향으로 증가하여 계면장력이 증가함에 따라 블렌드의 상용성이 감소하여 분산상의 크기가 증가해야 하지만 PC/SAN 블렌드의 경우에는 알려진 바와 같이⁷ 상호작용 계수의 온도 의존성이 크지 않아 온도에 따른 분산상의 크기 변화가 거의 없었다.

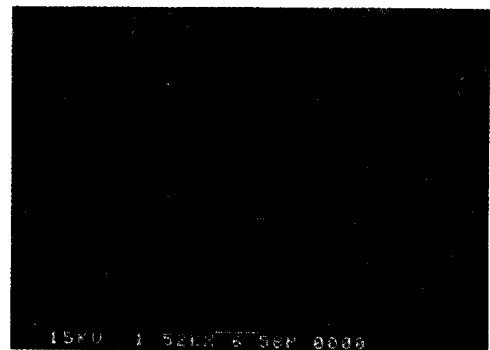
이성분계의 고분자 블렌드에서 어떤 성분이 연속상 혹은 분산상을 이루는지는 블렌드의 조성에 의해 결정된다. 일반적으로 고분자 블렌드에서 연속상과 분산상의 전이는 중간 조성 (5/5) 부근에서 나타난다. 폴리카보네이트와 SAN 블렌드에서 전이 현상을 관찰하기 위해서 PC/SAN=4/6, 5/5, 6/4의 조성에서의 블렌드 구조를 SEM을 이용해 관찰하여 Fig. 2에 나타내었다. SEM을 이용하여 블렌드 구조를 관찰하기 위해서 30 wt% NaOH 수용액에 36시간 침지하여 폴리카보네이트를 선택적으로 에칭하였다. Fig. 2에 나타난 바와 같이 중간 조성에서는 SAN 연속상을, 6/4의 조성에서는 폴리카보네이트와 연속상을 이루었다. Fig. 3에는 PC/SAN24 블렌드를 240 °C에서 30분 열처리한 후 image analyzer로 관



PC/SAN24=6/4



PC/SAN=5/5



PC/SAN24=4/6

20 μ m

Figure 2. Scanning electron microphotographs of the cross section of PC/SAN24 blend. Polycarbonate was etched with aqueous solution containing 30 wt% NaOH.

찰한 조성비에 따른 분산상의 크기 변화를 나타내었다. 전 조성에서 분산상의 크기는 8~9 μ m로 조성비에 따른 분산상 크기 변화는 1 μ m 이내였다. SAN이 연속상을 이룰 경우 분산상의 크기는 폴리카보네이트

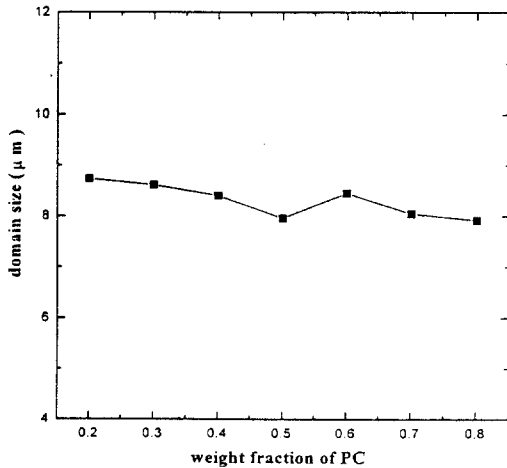


Figure 3. The change of equilibrium domain size with blend composition. Blends were annealed at 240 °C for 30 minutes.

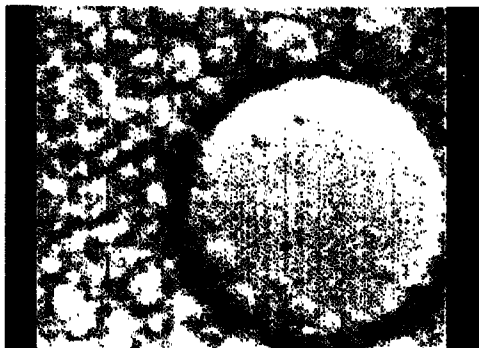
의 함량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였으며 폴리카보네이트가 연속상을 이룰 때는 SAN 함량이

감소함에 따라 분산상의 크기도 감소하였다.

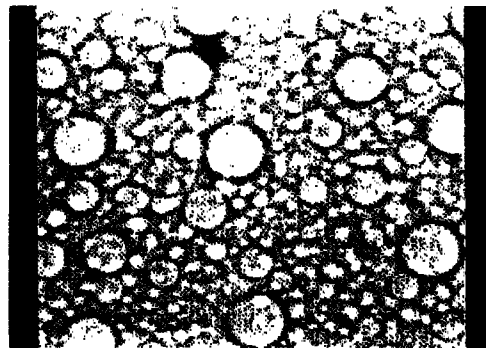
폴리카보네이트와 SAN의 상호작용을 결정하는 상호작용 계수는 binary interaction model에 의하면 SAN내의 AN 함량에 의해 결정된다. 즉 폴리카보네이트와 SAN간의 상호작용 에너지 (interaction energy density, B_{PC-SAN})는 다음 식으로 주어진다.⁸

$$B_{PC-SAN} = \phi_S B_{PC-S} + \phi_{AN} B_{PC-AN} - \phi_S \phi_{AN} B_{S-AN}$$

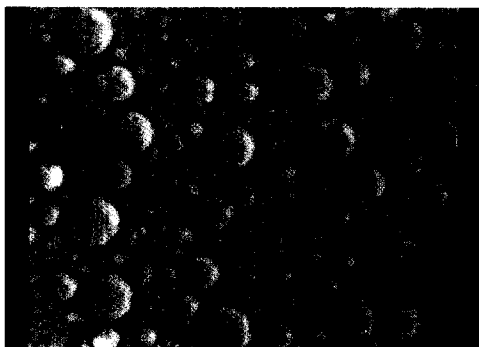
여기에서 B_{PC-S} , B_{PC-AN} , B_{S-AN} 는 각 구성 성분간의 상호작용 에너지를 나타내며 ϕ_S , ϕ_{AN} 는 공중합체인 SAN내의 AN과 S의 부피 분율을 나타낸다. 이 모델 식에 의하면 폴리카보네이트와 SAN간의 상호작용 에너지는 SAN내의 적절한 AN 함량에서 최소값, 즉 최적의 상용성을 보이며 이 최적의 AN의 함량은 각 구성 성분간의 상호작용 에너지인 B_{PC-S} , B_{PC-AN} , B_{S-AN} 에 의해 결정된다. 이와 같이 폴리카보네이트와 SAN의 상호작용 에너지가 AN의 함량



AN 5.7 wt%



AN 15 wt%



AN 24 wt%



AN 40 wt%

Figure 4. The change of equilibrium domain size with AN content of SAN at the fixed composition of PC/SAN=2/8.

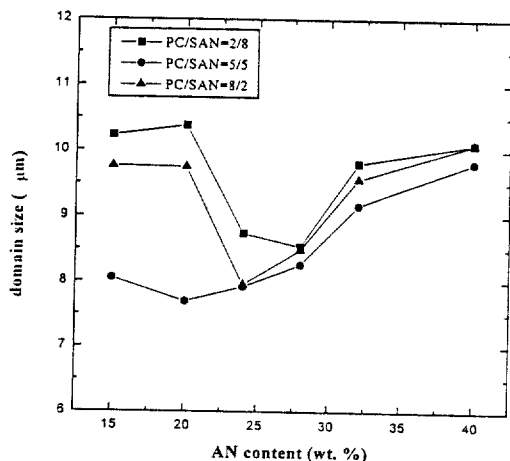


Figure 5. The change of phase separated domain size with AN content of SAN at the constant temperature of 240 °C.

에 따라 변하게 되면 그에 따라 계면장력도 변하게 되어 분산상의 크기도 변하게 된다. Fig. 4에는 240 °C에서 image analyzer로 관찰한 SAN내의 AN 함량에 따른 평형 상태의 분산상의 크기 변화를 나타내었다. Image analyzer로 관찰한 분산상의 크기를 측정하여 분석한 수평균 분산상의 크기 변화를 AN 함량에 따라 Fig. 5에 나타내었다. 분산상의 크기는 SAN내의 AN 함량이 24% 부근일 때까지는 감소하다가 그 이상의 AN 함량에서는 다시 증가하였다. 폴리카보네이트와 SAN 블렌드는 SAN내의 AN 함량이 24% 부근에서 최적의 상용성에 따른 최소 크기의 분산상을 갖고 있음을 알 수 있다. 분산상의 크기는 분리된 연속상과 분산상의 계면장력에 의해 결정되며 계면장력이 최소일 때 분산상의 크기가 최소가 된다. 블렌드를 이루는 두 분자간의 상호작용 에너지가 양의 방향으로 증가하면 계면장력도 증가한다. Binary interaction model에 의하면 폴리카보네이트나 SAN 블렌드의 상호작용 에너지는 SAN내의 AN 함량에 따라 결정된다. 실험으로 관찰된 분산상의 크기 변화는 SAN내의 AN 함량이 24% 부근에서 폴리카보네이트와 SAN 블렌드는 최소의 상호작용 에너지를 갖고 있음을 나타낸다. 이 결과는 이전의 폴리카보네이트와 SAN의 상호작용 에너지에 관한 연구 결과⁹⁻¹¹ 및 계면 접촉력 변화 실험 결과와¹² 잘 일치한다. 폴리카보네이트와 ABS 블렌드는 ABS내의

SAN의 AN 함량이 20~30 wt%인 것을 주로 상업적으로 사용하고 있다. 그러나 Fig. 5에 나타난 것과 같이 SAN내의 AN 함량에 따른 상용성의 변화 즉 분산상의 크기 변화는 약 8~10 μm로 크지 않기 때문에 AN 함량의 변화만으로는 블렌드 상용성의 조절에는 한계가 있어 보다 광범위한 블렌드의 응용을 위해서는 다음에 설명하는 적절한 분자 구조를 갖는 상용화제의 첨가가 필수적이다.

PC-*b*-PMMA 상용화제 첨가에 따른 분산상 크기 변화. 일반적으로 블렌드에 적절한 상용화제를 첨가하면 상용화제의 첨가량이 증가함에 따라 분산상의 크기가 감소하지만 일정량 이상에서는 분산상의 크기 변화가 관찰되지 않는다. 최적의 상용화제의 양을 결정하기 위하여 PC/SAN24=2/8, 5/5, 8/2의 블렌드에 PC-*b*-PMMA 공중합체를 phr의 단위로 블렌드에 넣어 시편을 제조하였다. Figs. 6과 7은 PC/SAN24=2/8, 5/5인 경우의 각각의 분산상의 크기 변화를 나타낸 것이다. 0.5~9 phr까지 PC-PMMA 공중합체를 첨가하였을 경우 첨가하지 않았을 때보다 분산상의 크기가 현저히 줄어들었으나 상용화제를 1 phr 이상 첨가하여도 분산상의 크기는 거의 변하지 않았다. 상용화제를 1 phr 첨가했을 때 분산용상의 크기뿐만 아니라 분산상의 크기 분포도 안정되었으므로 이후의 실험에서는 상용화제의 양을 1 phr로 고정하였다.

PC-PMMA 공중합체는 분리된 상의 계면에 위치하여 계면장력을 줄이는 역할을 한다. 폴리카보네이트의 블록은 폴리카보네이트 상으로 침투하고 PMMA의 블록은 SAN 상으로 침투한다. PMMA와 SAN은 SAN의 AN 함량이 9~33%인 경우에 단상의 블렌드를 형성한다.^{13,14} Fig. 8에는 PC/SAN24 블렌드에 상용화제의 분자량이 서로 다른 PC-*b*-PMMA I 과 PC-*b*-PMMA II를 블렌드에 첨가한 경우의 분산상의 구조와 상용화제를 첨가하지 않은 블렌드의 분산상의 구조를 image analyzer로 관찰하여 나타내었다. 이렇게 관찰된 분산상의 수평균 분산상의 크기변화를 블렌드의 조성에 따라 Fig. 9에 나타내었다. 실험한 범위 내의 공중합체 분자량에서는 상용화제의 분자량이 큰 PC-*b*-PMMA II를 블렌드에 첨가한 경우가 효과적이었다. 이는 블렌드 계에서 상용화제를 첨가할 때 분리된 각 상으로 침투하는 상

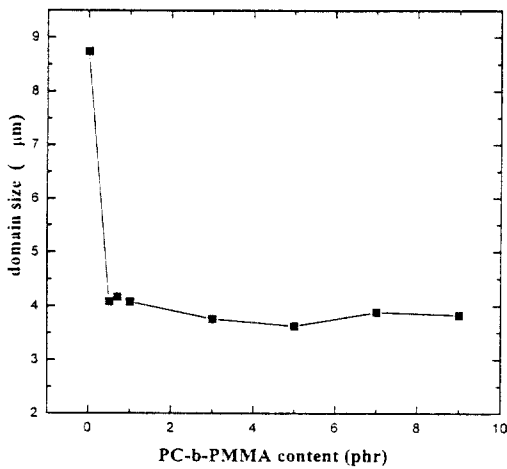


Figure 6. The change of equilibrium domain size as function of PC-*b*-PMMA content in the PC/SAN=2/8 blends were annealed at 240 °C for 30 min.

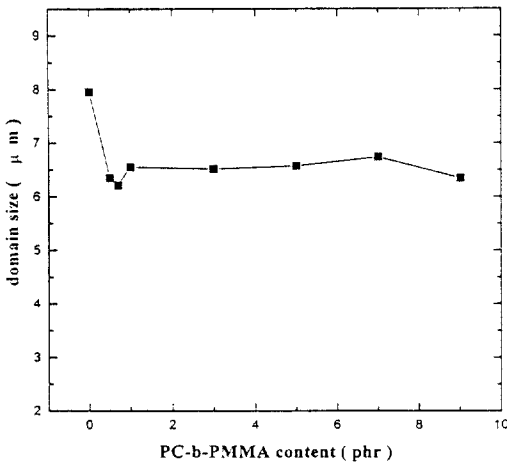
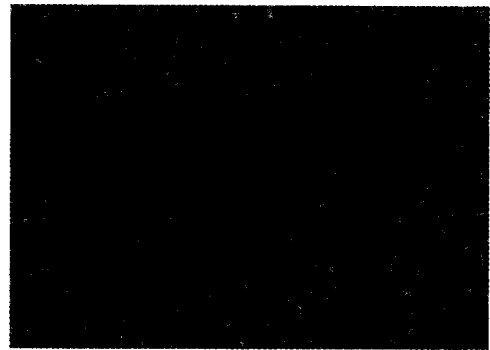


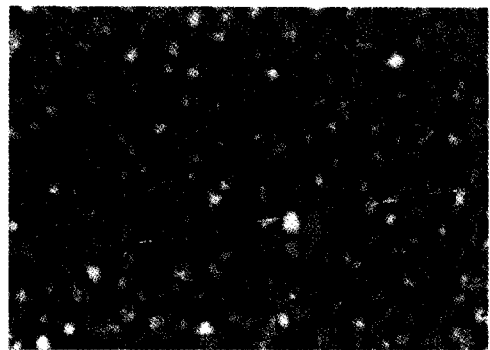
Figure 7. The change of the equilibrium domain size as function of PC-*b*-PMMA content in the PC/SAN24=5/5 blends were annealed at 240 °C for 30 min.

용화제의 각각 블록들의 길이가 일정 크기 이상되어야 이상적인 상용화제의 역할을 한다는 것을 의미한다. 그러나 공중합체의 각 블록들의 길이가 최적 크기 이상으로 되면 entropy의 감소로 인해 상용화제로서의 효과를 감소시킨다.⁵

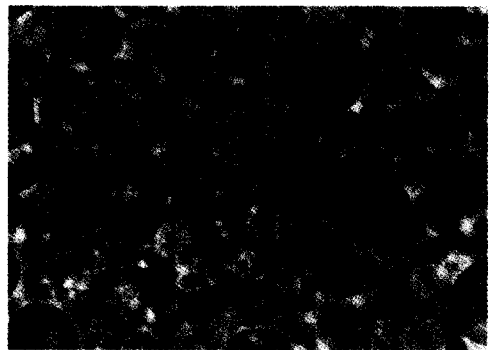
Figs. 10~12에는 블렌드의 조성을 PC/SAN=2/8, PC/SAN=5/5, PC/SAN=8/2로 각각 고정시키고 상용화제인 PC-*b*-PMMA I 과 PC-*b*-PMMA II



Without PC-*b*-PMMA



Without PC-*b*-PMMA
 $M_w = 14000$



Without PC-*b*-PMMA
 $M_w = 37200$

50 μm

Figure 8. The change of equilibrium domain size of PC/SAN24=2/8 blend observed with image analyzer.

를 첨가했을 때 SAN의 AN 함량 변화에 따른 분산상 크기 변화를 상용화제를 첨가하지 않은 경우와 비교하여 나타내었다. PC-*b*-PMMA를 PC/SAN 블렌드의 상용화제로 사용할 경우 폴리카보네이트가 분산

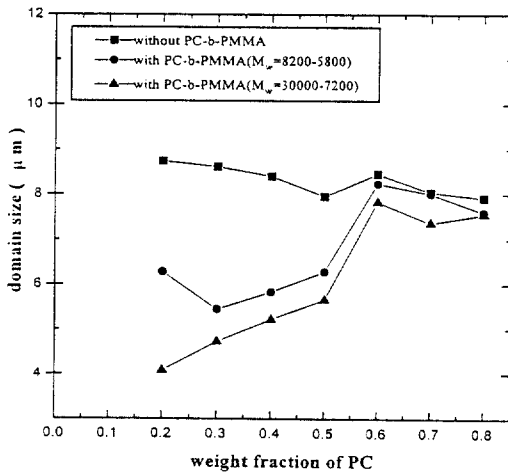


Figure 9. The change of equilibrium domain size as function of composition; symbol (■) indicated blends which do not contain compatibilizer while symbols (●, ▲) indicated blends which contain compatibilizer.

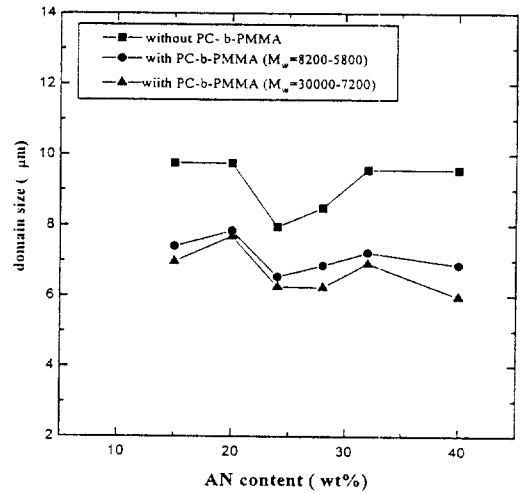


Figure 11. The change of equilibrium domain size with AN content of SAN at the fixed composition of PC/SAN=5/5.

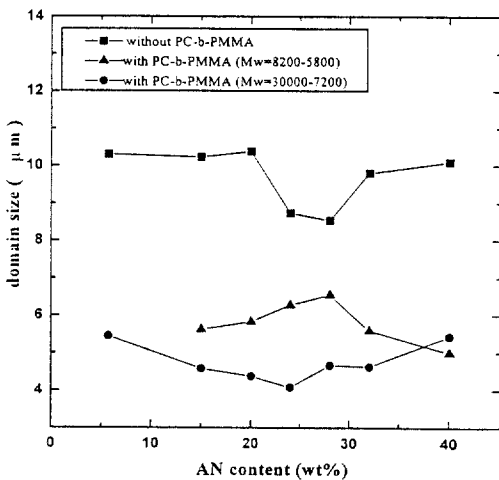


Figure 10. The change of equilibrium domain size with AN content of SAN at the fixed composition of PC/SAN=2/8.

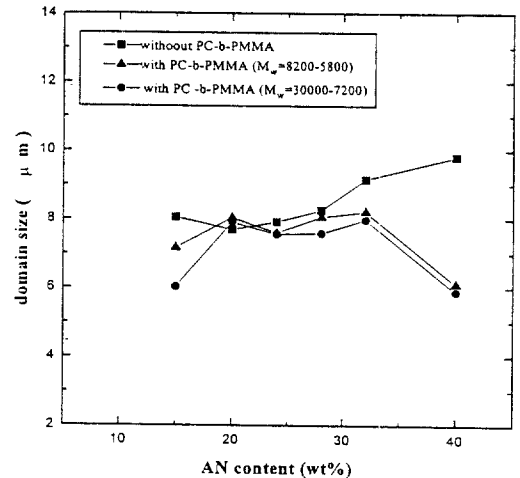


Figure 12. The change of equilibrium domain size with AN content of SAN at the fixed composition of PC/SAN=8/2.

상일 때는 상용화제의 효과를 보여 분산상의 크기가 현저히 감소하였지만 폴리카보네이트가 연속상을 이루는 조성부터는 상용화제의 효과가 크지 않았다. 이러한 현상은 공중합체를 이루는 폴리카보네이트와 PMMA의 상호작용 에너지가 0.03 cal/cm^3 로 0에 가까운 상호작용 에너지를 가지고 있어¹⁵ 상용화제의 각 블럭간의 척력이 작아 폴리카보네이트가 연속상을

이루는 경우에는 폴리카보네이트와 PMMA의 완전한 분리를 기대하기 힘들어 블렌드의 각 상으로 침투가 어렵기 때문에 상용화제의 효과가 크지 않은 것으로 보인다. 상용화제를 첨가하지 않은 경우에는 SAN내의 AN 함량이 24% 부근일 때 분산상의 크기가 최소인 최적의 상용성을 나타내었다. 이때의 분산상의 크기는 $8 \sim 9 \mu\text{m}$ 이며 SAN내의 AN 함량 변

화에 따른 분산상의 크기 변화는 약 $2\ \mu\text{m}$ 이었다. 반면에 상용화제인 PC-PMMA II를 첨가할 경우 분산상의 크기가 최소 약 $4\ \mu\text{m}$ 로 최적의 상용성을 나타내는 PC/SAN 블렌드의 분산상의 크기의 1/2로 감소하였다. 폴리카보네이트와 ABS 블렌드의 상용성을 조절하기 위해 일반적으로 사용하는 SAN내의 AN 함량 조절 방법보다 적절한 상용화제의 사용으로 PC/SAN 블렌드의 상용성을 조절하는 것이 효과적임을 나타낸다. 그러나 Fig. 12에 나타난 것처럼 폴리카보네이트가 연속상을 이루는 블렌드 조성에서는 사용한 PC-*b*-PMMA의 구조적 특성 및 상호작용 에너지의 한계로 인해 상용성의 변화가 작았다.

결 론

폴리카보네이트와 SAN 블렌드의 상용성을 향상시키기 위해 새로운 상용화제인 PC-*b*-PMMA 공중합체를 중합하고 이의 첨가에 따른 상용성 변화를 연구하였다. Binary interaction model에 의하면 폴리카보네이트와 SAN 블렌드의 상용성은 SAN의 AN 함량에 따라 조절이 가능하며 본 연구에서도 폴리카보네이트와 SAN 블렌드는 SAN의 AN 함량이 24 wt% 부근일 때 최소의 분산상의 크기를 갖는 최적의 상용성을 나타내었으며 이때의 분산상의 평균 크기는 $8\ \mu\text{m}$ 이었다. 이는 폴리카보네이트와 SAN 블렌드는 SAN의 AN 함량이 약 24 wt%일 때 최소의 상호작용 에너지를 갖고 있어 최적의 상용성을 나타낸다는 이전의 연구와도 일치한다. 폴리카보네이트와 SAN 블렌드의 상용성을 SAN의 AN 함량을 6~40 wt%로 조절할 경우 상분리된 분산상의 크기 변화는 약 $2\ \mu\text{m}$ 로 상용성의 조절에는 한계가 있었다. 폴리카보네이트와 SAN 블렌드의 상용성을 새로운 상용화제인 PC-*b*-PMMA 공중합체의 조절할 경우 분산상의 크기가 최소 $4\ \mu\text{m}$ 로 상용화제의 첨가 없이 최적의 상용성을 나타내는 PC/SAN24 블렌드의 분산상의 크기의 1/2로 감소하였다. 이는 열역학적 상호작용 에너지 분석에 의해 제조된 PC-*b*-PMMA 공중합체가 폴리카보네이트와 SAN 블렌드의 효과적인 상용화제로 작용함을 의미한다. 그러나

PC-*b*-PMMA 공중합체는 블렌드 조성에서 폴리카보네이트의 함량이 증가하면 상용화제의 상호작용 에너지가 0에 가까운 값이기 때문에 분자내의 척력이 작아 PC, PMMA 각 블록의 완전한 상분리가 어렵다는 구조적 특성으로 인해 상용화제의 효과가 감소하였다.

감사의 글: 본 논문은 한국과학재단 연구비 (95-0330-17-02-3)에 의해 연구되었으므로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. H. C. Kim, K. H. Nam, and W. H. Jo, *Polymer*, **34**, 4043 (1993).
2. K. Char, H. R. Brown, and V. R. Deline, *Macromolecules*, **26**, 4164 (1993).
3. H. R. Brown, K. Char, and V. R. Deline, *Macromolecules*, **26**, 4155 (1993).
4. W. H. Jo, H. C. Kim, and D. H. Baik, *Macromolecules*, **24**, 2231 (1991).
5. M. Wagner and B. A. Wolf, *Polymer*, **34**, 1460 (1993).
6. S. H. Anastasiadis, I. Cancar, and J. Koberstein, *Macromolecules*, **22**, 1449 (1989).
7. M. Suess, J. Kressler, and H. W. Krammer, *Polymer*, **28**, 957 (1987).
8. D. R. Paul and J. W. Barlow, *Polymer*, **25**, 497 (1984).
9. C. K. Kim and D. R. Paul, *Polymer*, **33**, 4941 (1992).
10. T. A. Callaghan, K. Takakuwa, and D. R. Paul, *Polymer*, **34**, 3796 (1993).
11. W. N. Kim and C. M. Burn, *Polym. Eng. Sci.*, **38**, 1115 (1989).
12. J. D. Keitz, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 3131 (1984).
13. M. Suess, J. Kressler, and H. W. Krammer, *Polymer*, **28**, 957 (1987).
14. M. E. Fowler, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *Polymer*, **28**, 1179 (1987).
15. C. K. Kim and D. R. Paul, *Polymer*, **33**, 4929 (1992).
16. S. Wu, *Polym. Eng. Sci.*, **30** (13), 753(1990).