

PC-PMMA 및 PC-SAN 블록 공중합체의 합성 및 성질

오세용[†] · 안선일 · 김창근* · 이희우

서강대학교 화학공학과, *중앙대학교 화학공학과

(1997년 9월 11일 접수)

Synthesis and Properties of PC-PMMA and PC-SAN Block Copolymers

Se Young Oh[†], Sun-Il An, Chang Keun Kim*, and Hee Woo Rhee

Department of Chemical Engineering, Sogang University, Seoul 121-742, Korea

*Department of Chemical Engineering, Chung Ang University, Seoul 156-756, Korea

[†]e-mail : syoh@ccs.sogang.ac.kr

(Received September 11, 1997)

요약: 말단 정지제로 *p*-isopropenylphenol과 triphosgene 촉매를 사용하여 bisphenol-A의 계면 중합에 의해 말단기로 vinyl moiety를 갖는 폴리카보네이트(PC)를 합성하였다. 분자량이 조절된 PC와 다양한 중량분율의 MMA 또는 styrene-acrylonitrile 단량체와의 부가 중합에 의해 다양한 블록 길이 및 비를 가지는 PC-PMMA와 PC-SAN 공중합체를 제조하였다. SAN 중합체의 수율과 분자량은 중합시간의 증가에 따라 증가하였고, 결과적으로 중합시간에 의해 PC-SAN 공중합체의 블록 길이 및 비를 조절할 수 있었다. 공중합체의 구조, 블록 길이 및 비는 GPC, FT-IR, 원소 분석과 ¹H-NMR 측정에 의해 조사하였다. PMMA 또는 SAN의 단독 중합체를 제거하기 위해 PC-PMMA와 PC-SAN 공중합체를 아세톤으로 추출하였다. PC-SAN 공중합체를 PC/SAN 블렌드물의 상용화제로 사용하면 분산상의 입자 크기가 4~7 μm 로 감소하였다.

ABSTRACT: Vinyl moiety-terminated polycarbonate (PC) was synthesized by interfacial polymerization of bisphenol-A using triphosgene catalyst and *p*-isopropenylphenol as a chain terminator. PC-PMMA and PC-SAN copolymers with varying block lengths and ratios were prepared by addition polymerization of PC controlled molecular weight and MMA or styrene-acrylonitrile monomer having various weight fractions. The yield and molecular weight of SAN polymer increased with increasing polymerization time. Thus, variation of polymerization time controlled the block lengths and ratios of the resulting PC-SAN copolymers. The structure, block lengths and block ratios of these copolymers were investigated from the measurements of GPC, FT-IR, elemental analysis, and ¹H-NMR. PC-PMMA and PC-SAN copolymers were extracted with acetone to remove SAN or PMMA homopolymer. When the PC-SAN copolymers were used in compatibilizer of PC/SAN blends, the particle size of dispersed phase was decreased to 4~7 μm .

Keywords: PC-PMMA and PC-SAN copolymers, structure, block length, block ratio, compatibilizer.

서론

폴리카보네이트(PC)는 고내열성, 열안정성, 투명성, 고충격성 및 난연성이 뛰어난 엔지니어링 플라스틱

으로 가장 많이 활용되는 수지이지만 가격이 비싸고 고용용점도의 성질 때문에 가공성이 나쁘다. 이러한 단점을 보완하기 위해 비교적 유동성이 좋고 가격이 저렴한 범용수지와 블렌드하여 많이 사용되고 있

다. 이들 블렌드물 중 자동차의 부품, 전자제품의 하우징 등 상업적으로 가장 널리 사용되고 있는 PC/acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS)은 상용성이 좋지 않아 상분리가 일어나고 결과적으로 최종 성형물의 lamination, surface roughness, poor weldline strength 등 여러 문제점이 나타난다.¹⁻³ 이와 같이 상용성이 나쁜 고분자 A와 B가 블렌드물을 형성하여 단상을 이루지 못하고 상분리가 일어나는 경우 이 두 상간의 계면장력을 감소시켜 상용성을 향상시키기 위해 반응성 상용화제가 사용되고 있지만 그 효과가 크지 못하다.⁴⁻⁷

본 연구에서는 고분자 A와 단상을 이루고 고분자 B와는 상용성이 없는 고분자 A 또는 C, B와는 단상을 이루며 A와는 상용성이 없는 고분자 B 또는 D, 즉 A(C)-B(D) 구조의 블록 공중합체를 제조하여 상용화제로의 활용 가능성을 검토하고자 한다. 여기서 고분자 A로 PC와 고분자 B로 polymethylmethacrylate (PMMA), 고분자 D로 SAN 고분자를 이용하여 PC/SAN 블렌드물의 상용화제로 사용하기 위해 블록 길이 및 비가 조절된 PC-PMMA와 PC-SAN 공중합체를 제조하였다.

일반적으로 PC-PMMA 블록 공중합체는 말단기에 hydroxyl기를 갖는 PMMA와 PC의 축합중합에 의해 얻을 수 있다.⁸ 하지만 이렇게 얻은 공중합체는 ABA 블록 형태로 그 길이 및 비율의 조절이 어렵고, 다른 종류의 비닐계 고분자를 사용하는 경우 그때마다 비닐계 고분자의 말단기를 변형시켜야 하는 번거로움이 있다. 본 연구실에서는 말단 정지제(분자량 조절제)로 bisphenol-A의 크래킹에 의해 합성한 *p*-isopropenylphenol을 사용하여 다양한 분자량을 갖는 말단 비닐기의 PC를 제조한 후 이를 이용하여 MMA와 같은 비닐계 단량체와 부가 공중합시키는 중합방법에 관해 이전에 보고하였다.⁹

본 논문에서는 말단 비닐 moiety를 갖는 PC와 MMA 또는 styrene-acrylonitrile과 같은 비닐계 단량체와의 부가 공중합에 의해 다양한 블록 길이 및 비를 가지는 PC-PMMA와 PC-SAN 공중합체의 제조, 구조 및 상용화제로의 가능성에 관해 논하고자 한다.

실 험

시 약. Methylmethacrylate (MMA)와 acrylo-

nitrile 단량체는 Tokyo Kasei Co.의 1급 시약을, styrene 단량체는 Junsei Chemical Co.의 1급 시약을 감압하에서 증류시켜 중합 금지제를 제거한 후 사용하였다. Bisphenol-A 단량체는 toluene 용매를 사용하여 재결정하였다. Triphosgene, 상전이 촉매로 사용한 triethylamine과 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN) 개시제는 Aldrich Chem. Co.의 특급 시약을, benzoyl peroxide (B.P.O) 개시제는 Fluka Co.의 특급 시약을 정제없이 사용하였다. 중합 용매로 사용한 dichloromethane, chloroform, 1,2-dichloroethane, toluene 등의 특급 시약은 사용하기 전에 증류하였다.

말단 비닐기를 갖는 폴리카보네이트 (PC)의 중합. 말단 비닐기를 갖는 PC는 말단 정지제로 *p*-isopropenylphenol을 사용하고, triphosgene 촉매에 의해 bisphenol-A 단량체를 계면중합시켜 얻었다.⁹ 전형적인 중합순서는 다음과 같다. 삼각 플라스크에 들어있는 7 mL의 NaOH 수용액에 bisphenol-A (0.81 g)와 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (0.004 g)를 넣고 교반시켰다. *p*-isopropenylphenol (0.023 g, 6 mole %)이 함유되어 있는 dichloromethane 용액 (4.7 mL)과 triphosgene (0.35 g)을 위 용액에 첨가하여 상온에서 중합시켰다. 2시간동안 반응시킨 후 상전이 촉매로 triethylamine (1 mole %)을 첨가하여 4시간동안 중합을 계속 행하였다. 이 중합용액을 증류수로 세척하고 인산으로 중화시킨 후 유기상을 분리시켰다. 분리된 고분자 용액을 과량의 메탄올에 침전시켰다. 세척 및 여과 조작을 행한 후 상온에서 24시간 진공건조시켜 흰색 분말 형태의 PC를 얻었으며 수율은 81%이었다.

PC-SAN과 PC-PMMA 공중합체의 제조. 말단 비닐기를 갖는 PC와 styrene, acrylonitrile (중량분율 : 0.25)를 B.P.O 개시제로 부가 공중합시켜 PC-SAN 공중합체를 얻었고, 자세한 중합순서는 다음과 같다. PC 1 g과 1,2-dichloroethane 3.1 mL를 질소 분위기하에서 Schlenk flask에 넣고 교반시켰다. 이 용액에 styrene 3 g, acrylonitrile 1 g과 toluene 2.9 mL를 첨가하고 B.P.O 0.035 g을 첨가하여 85°C에서 중합시켰다. 5시간동안 환류시키며 반응시킨 후 과량의 isopropyl alcohol을 사용하여 공중합체를 침전시켰다. 여과 및 세척 후 상온에서 24시간동안

진공건조시켜 흰색의 PC-SAN 분말을 얻었으며 수율은 54%이었다. PC-PMMA 공중합체는 AIBN 개시제를 사용하여 70 °C에서 위와 유사한 방법으로 얻을 수 있었다.

PC/SAN 블렌드의 제조. PC와 SAN 24 (AN 24 wt%) 블렌드의 필름은 캐스팅에 의해 제조하였다. 용매로 사용한 dichloromethane에 1 wt%의 고분자를 녹인 후 glass dish에 붓고 상온에서 천천히 증발시켜 필름을 제조하였다. 이 필름을 80 °C의 진공오븐에 넣어 잔류용매를 완전히 제거하였다. 본 연구에서 제조한 공중합체를 상용화제로 사용하여 필름을 제조하는 경우에는 공중합체의 양을 5 wt% 만큼 PC/SAN 용액에 첨가한 후 위와 같은 방법으로 제조하였다. 이렇게 제조한 후 두 가지 필름, 즉 PC/SAN 24와 PC/SAN 24/PC-PMMA or PC-SAN 필름의 미세구조 변화를 image analyzer로 상온에서 관찰하였다.

기기분석. 말단 비닐기를 갖는 PC와 공중합체의 구조는 NMR (Varian Gemin 300 spectrometer) 분광학 장치를 사용하여 조사하였다. ¹H-NMR 스펙트럼은 TMS가 1 vol% 들어있는 CDCl₃를 용매로 사용하여 얻었다. 고분자의 분자량은 GPC (JASCO Model 2350, V₄)를 사용하여 구하였고, 중량 및 수평균 분자량은 폴리스티렌의 보정곡선을 토대로 계산하였다. PC-PMMA와 PC-SAN 공중합체의 블록 길이 및 비는 GPC, FT-IR (MIDAC Co.의 Model PRS), 원소분석, ¹H-NMR 등의 분광학 측정에 의해 얻었다. 공중합체의 UV-Visible 측정은 JASCO V-550 spectrometer를 사용하여 행하였다. PC-SAN 공중합체를 PC/SAN 블렌드물의 상용화제로 사용한 후 분산된 상의 크기 변화는 image analyzer (Nikon Labor Photo 66)를 사용하여 조사하였다.

결과 및 고찰

말단 비닐기를 갖는 PC는 triphosgene을 촉매로 사용하고 말단 정지제로 본 연구실에서 합성한 *p*-isopropenylphenol을 사용하여 bisphenol-A의 계면 축합중합에 의해 얻었다. PC 중합에 있어서 말단 정지제로 사용한 *p*-isopropenylphenol의 함유량을 증가시키면 고분자 사슬 말단기에 vinyl moiety가 첨

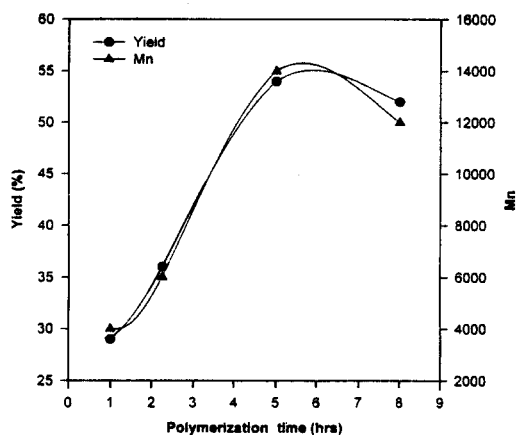
가될 확률이 커지기 때문에 중합체의 성장반응이 종결되기 쉽고, 결과적으로 생성된 PC의 수평균 분자량이 2000~11000으로 감소되어 분자량이 조절된 말단 비닐기를 갖는 PC를 얻을 수 있었다. 말단 비닐기를 갖는 PC의 중합에 있어서 상전이 촉매와 말단 정지제의 물분율에 따른 고분자의 물리적 성질과 구조에 관한 자세한 결과는 이전에 보고하였다.⁹

분자량이 조절된 여러 종류의 말단 비닐기를 가지는 PC (*p*-isopropenyl phenol의 함유량을 3, 6, 18, 30 mole% 사용한 PC)와 methylmethacrylate (MMA) 또는 styrene-acrylonitrile 단량체의 중량비를 바꾸면서 AIBN 또는 B.P.O 개시제로 부가 공중합시킨 결과를 Table 1에 나타내었다. 생성된 PC-PMMA와 PC-SAN 공중합체의 수율은 isopropyl alcohol에 녹지 않는 성분만으로 계산하였으며, 그 값은 60% 전후의 값을 나타내었다. 생성된 PC-PMMA 공중합체에서 PC의 분자량은 2000~11000으로 조절이 가능하였고, PMMA 분자량은 3000 전후의 일정한 값을 나타내었다. 한편 PC-PMMA 공중합체의 중합에서 MMA 단량체를 먼저 단독으로 중합시킨 다음 3시간 후에 말단 비닐기를 갖는 PC를 첨가시키면 PMMA의 분자량이 약 1.7배 증가된 ($M_n=5100$) 중합체를 얻을 수 있었다 (run No. 5). PC-PMMA 공중합체의 중합에서는 중합시간에 따라 PMMA 고분자의 분자량이 거의 일정한 결과를 보인 반면에 PC-SAN 중합에 있어서는 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 중합시간에 따라 SAN 중합체의 분자량 및 수율이 증가하다가 포화되는 결과를 나타내었다. 이러한 결과는 SAN과 MMA의 중합조건의 차이에 기인한다고 사료된다. 한편 중합온도, 단량체에 대한 개시제의 중량분율에 따라 생성된 공중합체의 분자량은 거의 비슷한 값을 보였다.

PC-PMMA와 PC-SAN 공중합체에서 각 고분자의 블록 길이는 GPC를 통한 분자량 측정에 의해 계산하였다. 말단 비닐기를 갖는 PC는 이미 분자량이 조절된 샘플을 사용하였기 때문에 제조한 공중합체의 분자량을 측정하여 PMMA 또는 SAN 중합체의 분자량이 계산되면 공중합체의 블록 길이를 계산할 수 있다. 단 PC 고분자와 MMA 또는 styrene-acrylonitrile 단량체의 부가 공중합시 단량체에 비해 PC의 반응성이 떨어지고, 또한 클로로포름, 톨루엔

Table 1. The Synthesis of PC-PMMA and PC-SAN Block Copolymers

run No.	feed ratio PC/MMA PC/SAN ^a	<i>p</i> -isopropenyl phenol(mole%)	PC-PMMA(PMMA) ^b -SAN(SAN) yield(%)	polym. time (hours)	PC-PMMA-SAN $\bar{M}_n$	PC : PMMA : SAN block length	PC : PMMA : SAN block ratio (FT IR)
1	4 : 6	30	63.2 (38.7)	21	7400	1 : 2.4	1 : 0.61
2	3 : 7	18	55.6 (36.6)	21	6400	1 : 1.0	1 : 0.59
3	3 : 7	6	56.0 (37.8)	21	8800	1 : 0.6	1 : 0.54
4	3 : 7	3	45.0 (21.0)	21	14000	1 : 0.27	1 : 0.56
5	2 : 8 ^c	3	34.0 (17.6)	21	15600	1 : 0.5	1 : 1.0
6	2 : 8 ^a	18	34.8 (18.6)	2	6000	1 : 2.3	1 : 0.96
7	2 : 8 ^a	6	38.8 (20.2)	2	10800	1 : 1.0	1 : 0.96
8	2 : 8 ^a	3	36.0 (18.9)	2	18000	1 : 0.5	1 : 0.88
9	2 : 8 ^a	3	54.0 (42.7)	5	26000	1 : 1.2	1 : 1.56
10	4 : 6 ^a	3	60.1 (33.0)	5	22000	1 : 0.8	1 : 0.59

^b Yield of PMMA or SAN homo-polymer.^c Addition of vinyl moiety terminated PC in-situ MMA polymerization.**Figure 1.** Effects of polymerization time on the copolymerization of vinyl moiety terminated PC and styrene-acrylonitrile.

과 같은 용매에 녹는 성분만을 isopropyl alcohol에 침전시켜 분말 형태로 회수하였기 때문에 생성된 공중합체는 대부분 블록 형태를 가진다고 생각하였다. Table 1에 나타난 바와 같이 생성된 PC-PMMA 공중합체의 수평균 분자량은 6400~14000이고, PC 중합체의 수평균 분자량을 뺀 PMMA에 해당하는 수평균 분자량이 3000~3400인 것으로 보아 공중합체의 블록 길이는 1:0.3~1:2.4 범위로 조절되는 것을 알 수 있었다. PC-SAN 공중합의 경우에도 분자량이 조절된 PC를 사용하여 1:0.5~1:2.3의 다

양한 블록 길이를 가지는 공중합체를 제조할 수 있었다. 특히 SAN 중합의 경우 생성된 SAN 중합체의 수평균 분자량은 중합시간이 2시간일 때 5000 전후에서 5시간의 경우 12000으로 2.4배 정도 증가하기 때문에 PC-SAN 공중합체의 블록 길이를 중합시간으로도 부분적으로 조절이 가능하였다.

공중합체의 블록 비는 FT-IR, 원소분석, ¹H-NMR과 같은 분광학 측정에 의해 구할 수 있었다.⁸ Fig. 2에 PC-SAN 공중합체의 FT-IR 스펙트럼을 나타내었다. PC의 카르보닐기(C=O)의 신축진동, polyacrylonitrile의 C≡N 신축진동, polystyrene (PS)의 일치환체 벤젠고리 교각진동에 상응하는 피이크가 각각 1780, 2236, 700 cm⁻¹에 나타나는 것으로 보아 PC-SAN 공중합체가 제조된 것을 확인할 수 있으며 특히 1780 cm⁻¹에 나타나는 PC의 카르보닐기의 신축진동과 PS의 일치환체 벤젠고리 교각진동 피이크의 투과도 비를 토대로 PC-SAN 공중합체에서 PC와 SAN의 블록 비를 계산할 수 있었다. 즉 PC-SAN 공중합체에 있는 PC와 SAN의 블록 비를 FT-IR 스펙트럼으로부터 정량적으로 산출하기 위해 PS의 함유량을 변화시키면서 PC/PS의 블렌드물을 제조한 후 그 샘플의 FT-IR 스펙트럼으로부터 나타나는 PC의 카르보닐 피이크와 PS의 일치환체 벤젠고리 교각진동 피이크의 투과도 비를 구하였다. Fig. 3에 나타난 바와 같이 이 값들을 기준으로 하여 제조한 PC-SAN 공중합체의 PC와 SAN의 블록 비를

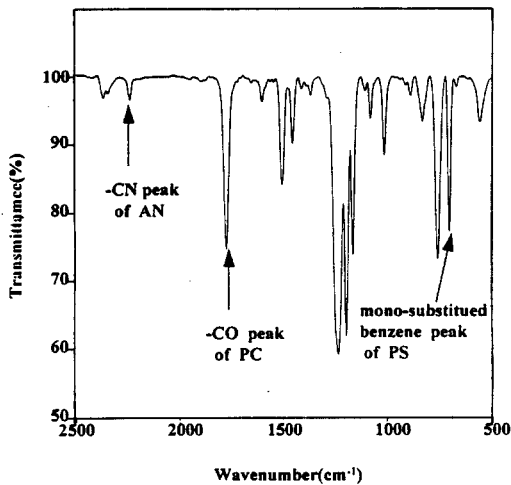


Figure 2. FT-IR spectrum of PC-SAN copolymer (run No. 7).

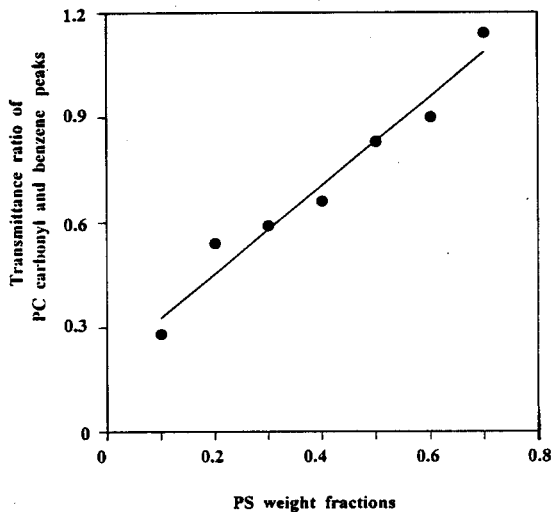


Figure 3. Dependence of transmittance ratios of PC carbonyl and mono-substituted benzene groups on the PS weight fractions in the FT-IR spectra of PC/PS blends.

구할 수 있었고, 그 값은 PC와 SAN 단량체의 중량비에 따라 1:0.59~1:1.56을 나타내었다. Table 2에는 PC-SAN 공중합체의 원소분석결과를 나타내었다. 원소분석 결과로부터도 공중합체의 블록 비를 구할 수 있는데 이렇게 구한 값은 FT-IR 스펙트럼으

Table 2. Elemental Analysis of PC-PMMA (SAN) Block Copolymers

run No.	C	H	N	PC : PMMA : SAN block ratio
1	73.87	6.51	-	1 : 0.56
2	73.92	6.55	-	1 : 0.61
3	73.61	6.52	-	1 : 0.54
4	73.85	6.53	-	1 : 0.56
5	65.27	7.15	-	1 : 1.0
6	81.24	6.45	3.27	1 : 1.08
7	80.13	6.56	3.79	1 : 1.0
8	79.61	6.84	2.85	1 : 0.82
9	81.87	6.39	4.30	1 : 0.56
10	78.78	6.35	2.38	1 : 0.49

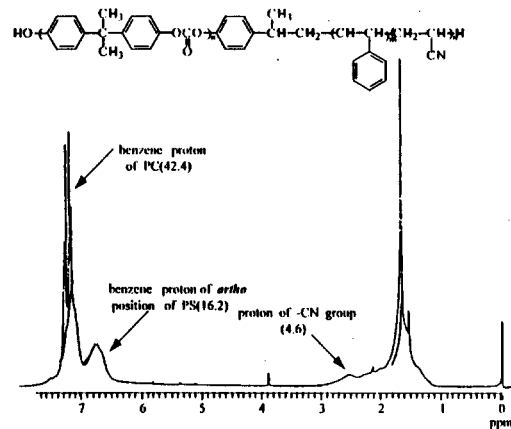


Figure 4. ^1H -NMR spectrum of PC-SAN copolymer (run No. 7).

로부터 구한 값과 거의 일치하였다. PC-PMMA 공중합체의 블록 비도 PC-SAN의 경우와 유사한 방법으로 구하였다.

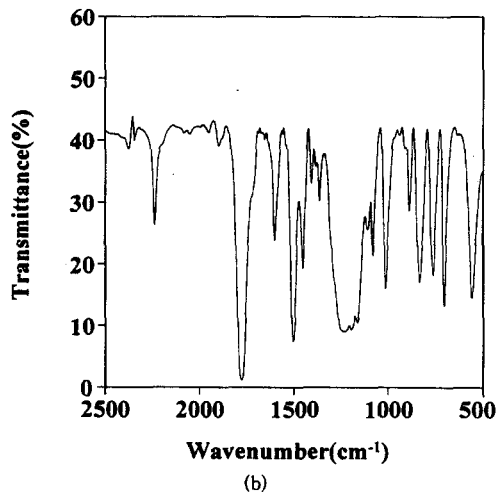
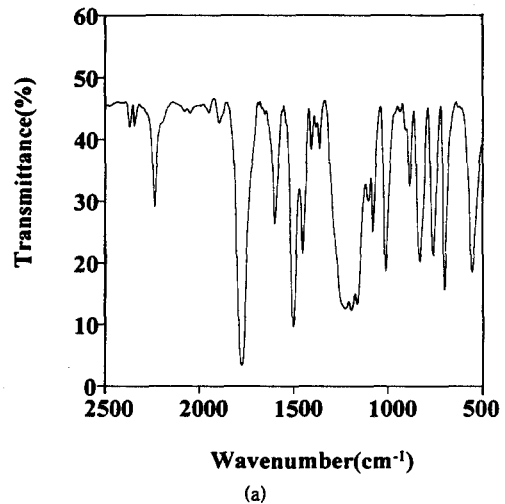
Fig. 4에 나타낸 PC-SAN 공중합체의 ^1H -NMR 스펙트럼에서 PC, PS와 polyacrylonitrile의 특성에 해당하는 피이크가 각각 7.4, 7.1과 2.6 ppm에서 나타나는 것으로 보아 PC-SAN 공중합체가 제조된 것을 확인할 수 있었다. PC-PMMA 공중합체의 ^1H -NMR 스펙트럼에서는 PMMA의 COOCH_3 에 해당되는 수소 피이크와 PC 벤젠 고리에 해당되는 수소 피이크의 적분값 비로부터 공중합체의 블록 비를 구할 수 있었지만 PC-SAN 공중합체의 경우 PC와 PS 벤젠고리의 피이크가 부분적으로 겹치기 때문에 ^1H -

Table 3. The Extraction Results of PC-PMMA (SAN) Block Copolymers with Acetone

run No.	PC/MMA (SAN) ^a	<i>p</i> -isopropenyl phenol (mol%)	acetone-insoluble material(%) (weight measurements)	acetone-insoluble material(%) (EA)
2	3:7	18	76	92
3	3:7	6	64	86
6	2:8 ^a	18	75	92
7	2:8 ^a	6	65	87

NMR 스펙트럼으로부터 공중합체의 블록 비를 정량적으로 산출하기 곤란하였다. 하지만 PC-SAN 공중합체에서 SAN 중합체의 함유량이 증가함에 따라 PS와 polyacrylonitrile 피이크의 적분값이 PC 벤젠 고리에 해당되는 수소 피이크의 적분값보다 상대적으로 증가하는 것으로 보아 SAN 중합체 함유량의 증가를 간접적으로 확인할 수 있었다.

본 연구에서 제조한 PC-PMMA와 PC-SAN 공중합체는 PC 말단기에 vinyl moiety를 도입한 후 비닐계 단량체와 부가 공중합시켜 얻었다. 하지만 PC 말단기에 vinyl moiety가 도입되지 않은 고분자가 존재하고 또한 반응성이 떨어져 MMA 또는 styrene-acrylonitrile 단량체가 단독으로 중합되어 PMMA 또는 SAN의 단독 중합체가 PC와 블렌드 형태로 존재할 수 있다고 생각되어 그 함유량을 정량적으로 산출하기 위해 공중합체의 추출실험을 행하였다. 즉 PC를 녹이지 못하고 PMMA 또는 SAN 단독 중합체만 녹일 수 있는 아세톤을 사용하여 PC-PMMA와 PC-SAN 공중합체를 추출한 후 아세톤에 녹는 성분만을 정량적으로 산출하였다. Table 3에 그 결과를 나타내었다. 본 연구에서 제조한 PC-PMMA와 PC-SAN 공중합체에서 아세톤에 녹지 않는 성분이 70% 전후를 나타냈고, FT-IR과 ¹H-NMR 분광학 측정 및 원소분석 결과로부터 아세톤에 녹는 성분 중에서도 PMMA 또는 SAN의 단독 중합체 뿐만 아니라 35% 전후에 해당되는 부분이 PC 분자량이 작은 공중합체가 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 한편 말단 정지제인 *p*-isopropenylphenol의 함유량을 적게 사용하여 중합한 PC와 MMA 또는 styrene-acrylonitrile 단량체를 공중합시킨 경우 단독 중합체로 존재하는 함유량이 약간 증가하는데 이러한 결과는 부가 공중합이 진행될 수 있는 비닐 moiety의

**Figure 5.** FT-IR spectra of PC-SAN copolymer(run No. 6): (a) before extraction and (b) after extraction.

양이 상대적으로 작기 때문이라고 사료된다. Fig. 5에 PC-SAN 공중합체의 추출 전후 FT-IR 스펙트럼을 나타내었다. 추출 전후의 FT-IR 스펙트럼에서 PC의 카르보닐기에 해당되는 CO의 신축진동과 PS의 일치환체 벤젠고리 교각진동 피이크의 투과율 비로부터 공중합체에 존재하는 PS 함유량의 변화를 계산하면 추출 후 PS의 양이 46%에서 40%로 크게 변하지 않는 것을 알 수 있었다. 이와 같은 분광학 측정, 원소분석, 추출실험 결과와 침전, 여과 및 건조

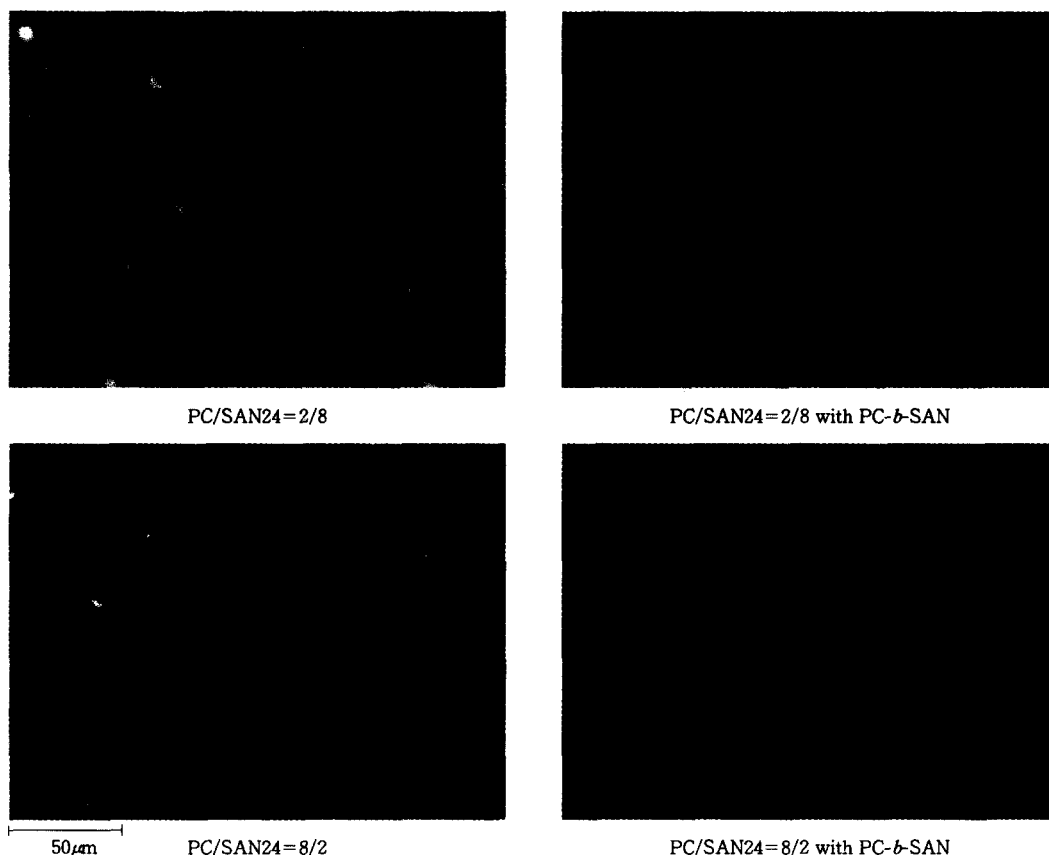


Figure 6. Optical micrographs of PC/SAN blends.

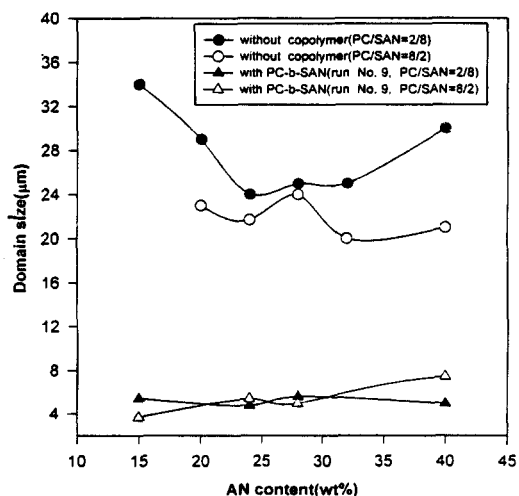


Figure 7. Changes in equilibrium domain size as a function of AN content in the PC/SAN blends.

의 조작과정에서 손실되는 양까지 고려하면 본 연구에서 제조한 PC-PMMA와 PC-SAN은 대부분 공중합체로 존재한다고 사료된다.

본 연구에서 제조한 PC-PMMA와 PC-SAN 공중합체는 PC의 말단에 부가 중합이 가능하도록 vinyl moiety를 도입한 후 MMA 또는 styrene-acrylonitrile과 같은 비닐계 단량체와 공중합시켜 얻었고, 클로로포름과 같은 유기용매에 녹는 성분만을 알코올류에 침전시켜 석출된 생성물을 아세톤으로 추출한 후 상용화제로 사용되었다. Fig. 6은 PC/SAN 24=2/8과 8/2인 블렌드에 PC-SAN 공중합체를 상용화제로 첨가한 후 분산상의 크기 변화를 image analyzer로 관찰한 사진이다. 이렇게 관찰된 분산상의 수평균 크기를 SAN의 AN 함유량에 따라 PC/SAN=2/8과 PC/SAN=8/2인 경우를 조사한 결과 Fig. 7에 나타낸 바와 같이 조성에 관계없이 AN 함

유량에 따라 상용화제를 첨가하였을 때 분산상의 크기가 크게 감소하였다. 일반적으로 AN 함유량에 의해 PC/SAN 블렌드의 상용성을 조절하였을 때 AN 함유량에 따른 분산상의 크기 변화는 $34\ \mu\text{m}$ 에서 $24\ \mu\text{m}$ 로 조절할 수 있는 정도가 한계였지만 PC-SAN 공중합체를 상용화제로 사용하였을 경우에는 조성에 관계없이 $4\sim 7\ \mu\text{m}$ 정도로 분산상의 크기가 크게 감소하여 AN 함유량만으로 블렌드의 상용성을 조절하는 경우보다 효과가 매우 뛰어났다. 이와 같이 PC-SAN 공중합체에서 PC 블록은 PC 상으로 침투하고 SAN 블록은 SAN 상으로 침투하기 때문에 공중합체는 분리된 상의 계면에 위치하여 계면장력을 줄이게 되고 결과적으로 PC/SAN 블렌드물의 상용화제로 역할을 한다고 생각된다. PC-PMMA 공중합체도 PC/SAN 블렌드의 상용화제로 사용한 경우 PC가 분산상일 때는 상용화제로의 효과를 보여 분산상의 크기가 감소하였지만 PC가 연속상을 이룰 경우에는 PC-SAN 공중합체와 달리 그 효과가 크지 않았다. PC-PMMA와 PC-SAN 공중합체의 블록 길이 및 비에 따른 상용화제로의 효과에 관한 자세한 결과는 차후에 보고할 예정이다.

결 론

PC 말단기에 vinyl moiety를 도입시킨 후 비닐계 종류의 단량체 (MMA, styrene-acrylonitrile)와 부가 공중합시키는 방법으로 PC-PMMA와 PC-SAN 블록 공중합체를 제조하였다. 생성된 공중합체의 구조 및 상용화제로의 응용에 관해 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Bisphenol-A의 크래킹에 의해 합성한 *p*-isopropenylphenol을 말단 정지제로 사용하여 분자량이 조절된 비닐기를 갖는 PC를 제조하였다.

2. 수평균 분자량이 $2\times 10^3\sim 1.1\times 10^4$ 범위로 조절된 여러 종류의 PC와 MMA (styrene-acrylonitrile) 단량체의 중량비를 바꾸면서 중합 개시제인 AIBN (B.P.O)으로 부가 공중합시켜 블록 길이 및 비가 제어된 PC-PMMA와 PC-SAN 블록 공중합체를 얻을 수 있었다.

3. 공중합체의 블록 길이 및 비는 GPC, FT-IR, 원소분석, NMR 분광학 장치를 사용하여 조사하였

고, 그 값은 PC의 분자량 및 단량체의 중량비를 조절하여 제어할 수 있었다.

4. PC-SAN 블록 공중합체의 제조에 있어서 PC-PMMA의 경우와 달리 중합시간에 따라 SAN 중합체의 분자량이 증가된 공중합체를 얻을 수 있었다.

5. 공중합체는 아세톤에 의한 추출실험에 의해 공중합체에 존재하는 PMMA 또는 SAN 단독 중합체의 양을 조사한 결과 대부분 블록 형태의 공중합체로 존재하는 것을 확인할 수 있었다.

6. PC-PMMA와 PC-SAN 공중합체는 PC/SAN 블렌드물에서 두 상간의 계면장력을 감소시켜 상용성을 향상시켰고, 특히 PC-SAN 공중합체는 PC가 연속상을 이룰 경우에도 그 효과가 매우 뛰어났다.

7. PC-SAN 공중합체를 PC/SAN 블렌드물의 상용화제로 첨가하였을 때 블렌드물의 조성에 상관없이 분산상의 크기가 $4\sim 7\ \mu\text{m}$ 정도로 감소하였고, SAN의 AN 함유량만으로 블렌드물의 상용성을 조절하는 경우보다 그 효과가 훨씬 좋았다.

감사의 글: 본 연구는 1996년도 한국과학재단 특정과제 연구비 (과제번호 95-0300-187-02-3)의 지원에 의한 것으로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. C. K. Kim and D. R. Paul, *Polymer*, **33**, 4941 (1992).
2. C. K. Kim and D. R. Paul, *Macromolecules*, **25**, 3097 (1992).
3. M. Nishimoto, H. Koskkula, and D. R. Paul, *Polymer*, **32**, 272 (1991).
4. Y. S. Lee and K. H. Char, *Macromolecules*, **27**, 2603 (1994).
5. L. Leibler, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **16**, 1, (1988).
6. A. Natansohn, R. Murali, A. Eisenberg, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **16**, 175 (1988).
7. P. Teyssie, J. Fayt, R. Jerome, *Proc. ACS Meeting* (Toronto), **58**, 622, (1988).
8. G. Z. Gardlund and A. M. Bator, *Polym. Sci., Polym. Chem.*, **21**, 1251 (1983).
9. S. Y. Oh, S. I. An, I. J. Kim, C. K. Kim, and H. W. Rhee, *HWAHAK KONGHAK*, **35**, 514 (1997).