

폴리카보네이트들과 다양한 종류의 폴리메타아크릴레이트 블렌드의 열역학적 특성에 관한 연구

김주현 · 박동식 · 김창근[†]

중앙대학교 공과대학 화학공학과

(2000년 2월 3일 접수)

Thermodynamic Characteristics of Blends Involving Polycarbonates and Various Polymethacrylates

J. H. Kim, D. S. Park, and C. K. Kim[†]

Department of Chemical Engineering, ChungAng University, Seoul 156-756, Korea

[†]e-mail: ckkim@cau.ac.kr

(Received February 3, 2000)

요약: 고분자의 구조설계를 통해서 단상의 블렌드를 제조하기 위해서는 고분자 반복 단위간의 열역학적 정보가 필수적으로 요구된다. 본 연구에서는 블렌드를 구성하는 각 성분간의 상호작용 에너지를 결정하고 이를 이용하여 단상의 블렌드를 제조하는 방법을 제시하였다. 이를 위하여 폴리카보네이트들과 여러 종류의 폴리메타크릴레이트간의 상용성을 조사하였으며, 이를 바탕으로 고분자 구조를 조절하여 단상의 블렌드를 제조하였다. 또한 단상의 블렌드에 포함된 각 고분자간의 상호작용 에너지는 LCST 거동에 의한 상분리 온도와 상태방정식을 이용하여 정량화 하였다.

ABSTRACT: The information related to the interaction energy between repeat units is essential for the production of useful polymer blends via molecular structure design. Based on the interaction energies obtained here, a method for the fabrication of miscible blend was suggested. An investigation related to the equilibrium phase behavior of polymer blends of various polycarbonates with various polymethacrylates was performed and then based on the obtained interaction information miscible polymer blends were produced by controlling molecular structure of polymer. Binary interaction energies between repeat units were calculated from the lower critical solution temperature-type phase boundary using an equation of state combined with binary interaction model.

Keywords: interaction energies, polycarbonates, polymethacrylates, LCST.

서론

엔지니어링 플라스틱인 폴리카보네이트(PC)는 우수한 기계적, 열적 성질 및 투명성을 가지고 있어 각종 전자제품, 자동차 부품 등에 널리 활용되고 있을 뿐 아니라 특히 우수한 빛 투과성을 갖고 있어 광기록 매체 및 광학용으로 널리 사용되고 있다. 그러나 PC는 용융 가공시 높은 용융 점도를 갖고 있어 성형

성에 문제점이 있을 뿐 아니라 복굴절 문제로 인하여 정밀성을 요구하는 광기록 매체 및 광학용으로 사용하는데 제한을 받고 있다. PC의 단점을 극복하고 다양한 활용을 위하여 비교적 저가인 폴리스타이렌(PS)과 폴리메틸메타아크릴레이트(PMMA) 등의 범용 고분자 소재들과 블렌드하는 방법이 연구되어 왔다.¹⁻⁴ 일반적으로 고분자 소재들은 블렌드 시 두가지 상을 형성하는 단점을 가지고 있다. 두 상을 갖는

블렌드는 비록 우수한 기계적, 열적 성질을 지니고 있다 할지라도 웰드라인의 강도 저하나 박리 현상 등의 문제뿐 아니라 투명성이 상실되는 문제 등의 이유로 그 사용범위의 제약을 받아 오고 있다. 이와 같이 두 상을 형성하는 블렌드를 보다 광범위하게 응용하기 위해서는 블렌드의 상용성을 향상시켜 단상 혹은 이에 준 하는 상용성을 갖는 블렌드로 개발하는 것이 요구된다. 특히 광기록 매체 등에 사용되기 위해서는 블렌드의 투명성의 유지가 중요한 요건이므로 단상의 블렌드가 반드시 요구된다.^{1,2}

고분자 블렌드에서 단상 혹은 두 상의 블렌드를 형성하는지의 여부는 주로 반복 단위의 분자 구조, 압축성, 분자량 등에 의하여 결정되어 지는데, 이들 중 고분자 블렌드의 상용성을 결정하는 가장 중요한 열역학적 요소는 고분자의 분자 구조에 의해 결정되는 상호작용 에너지이다. 블렌드를 구성할 각 고분자간의 상호작용 에너지가 정량화 되면 블렌드 구성 고분자들의 분자 구조를 제어하여 상용성을 갖는 블렌드의 제조가 가능하여 진다. 본 연구에서는 폴리카보네이트들과 다양한 구조의 폴리메타아크릴레이트간의 상용성을 조사한 후 이를 기초로 광기록 매체에 적용 가능한 단상의 블렌드를 제조하고자 하였다. 이를 위하여 bisphenol-A polycarbonate (PC)의 분자구조를 다이메틸폴리카보네이트 (dimethylpolycarbonate, DMPC), 테트라메틸폴리카보네이트 (tetramethylpolycarbonate, TMPC) 등으로 바꾸어 다양한 구조의 폴리메타아크릴레이트들과 블렌드하여 상용성을 관찰하고, 이 결

과와 binary interaction model을^{3,5} 기초로 하여 단상의 블렌드를 제조한 후 블렌드를 형성하는 각 성분간의 상호작용에너지를 정량화 하였다.

실 험

재 료. 본 연구에서 사용된 고분자들을 Table 1에 나타내었다. 폴리카보네이트는 Dow사의 200-15이고 폴리스타이렌 표준 시료로 보정한 GPC로 측정한 분자량은 $\overline{M}_n$ 는 24000, $\overline{M}_w$ 는 38000이었으며, DMPC는 $\overline{M}_w$ 가 40000인 것을, 그리고 TMPC는 독일의 Bayer AG사의 것을 사용하였는데, 광산란 방법으로 측정한 M_w 는 33000이었다. 또한 다양한 종류의 메타아크릴레이트계 고분자로는 폴리메틸메타아크릴레이트 (PMMA), 폴리에틸메타아크릴레이트 (PEMA), 폴리이소프로필메타아크릴레이트 (PiPMA), 폴리부틸메타아크릴레이트 (PnBMA), 폴리이소부틸메타아크릴레이트 (PiBMA), 폴리터셔리부틸메타아크릴레이트 (PtBMA), 폴리사이클로헥실메타아크릴레이트 (PCHMA), 폴리벤질메타아크릴레이트 (PbMA), 폴리페닐메타아크릴레이트 (PpMA)를 Aldrich 혹은 Polyscience로부터 구입하여 사용하였다. 공중합체 제조를 위해 사용한 MMA, CHMA, 스티렌 등의 단량체는 모두 Aldrich사의 제품을 사용하였다. 중합반응의 개시제로는 2,2'-azo-bis-isobutyronitrile (AIBN)을 사용하여 80 °C에서 라디칼 중합법으로 제조하였다.⁶ 반응시간은 단량체

Table 1. Polymers Used In This Study

abbreviation	polymer	M_w	RI	T_g (°C)	source
PC	bisphenol-A polycarbonate	38600	1.585	150	Dow Chemical
DMPC	dimethyl bisphenol-A polycarbonate	40000	-	140	Mitsubishi Gas Chemical
TMPC	tetramethyl bisphenol-A polycarbonate	33000	-	195	Bayer AG
PS	polystyrene	193000	1.590	109	LG HF-2770
PMMA	poly(methyl methacrylate)	82000	1.489	105	LG IF-870
PEMA	poly(ethyl methacrylate)	240000	1.485	65	Aldrich
PiPMA	poly(iso-propyl methacrylate)	-	1.552	81	Polyscience
PnBMA	poly(n-butyl methacrylate)	180000	1.483	20	Polyscience
PiBMA	poly(iso-butyl methacrylate)	-	1.477	65	Polyscience
PtBMA	poly(tert-butyl methacrylate)	-	1.464	18	Polyscience
PCHMA	poly(cyclohexyl methacrylate)	65000	1.507	83	Aldrich
PbMA	poly(benzylmethacrylate)	70000	1.568	54	Aldrich
PpMA	poly(phenyl methacrylate)	-	1.571	110	Polyscience

Table 2. Copolymers Synthesized for This Study

abbreviation	CHMA content ^a (wt%)	M_w	MWD
P(MMA-CHMA) 15	14.7	-	-
P(MMA-CHMA) 20	21.1	-	-
P(MMA-CHMA) 25	23.6	-	-
P(MMA-CHMA) 30	28.5	-	-
P(MMA-CHMA) 35	34.3	-	-
P(MMA-CHMA) 40	40.4	166908	2.051
P(MMA-CHMA) 45	48.5	-	-
P(MMA-CHMA) 55	57.4	185792	1.789
P(MMA-CHMA) 65	66.7	-	-
P(MMA-CHMA) 75	75.5	197143	2.087
P(MMA-CHMA) 85	84.3	232133	2.050
P(MMA-CHMA) 95	95.0	173549	2.212
P(MMA-CHMA) 98	96.2	211821	2.252
P(S-CHMA) 10	7.8	59955	1.7891
P(S-CHMA) 15	11.6	67711	1.9092
P(S-CHMA) 25	22.8	70350	1.9214
P(S-CHMA) 35	36.7	66702	1.8163
P(S-CHMA) 50	49.6	80541	1.9316
P(S-CHMA) 65	62.5	173703	2.0328

^a CHMA content in P(MMA-CHMA) was measured by using element analysis.

종류에 따라 각각 차이가 있으나, 30분에서 60분 사이였으며, 반응 수율을 약 15 wt%로 조절하여 공중합체 조성을 조절하였다. 이렇게 제조된 공중합체, P(MMA-CHMA), P(S-CHMA)의 조성비와 특성을 Table 2에 나타내었다. 공중합체의 조성은 원소 분석법 (element analysis)을 사용하여 분석하였으며, 이렇게 구한 공중합체 내의 CHMA 함량 (wt%)을 약호의 끝에 숫자로 표시하였다.

실험 방법. 블렌드 필름의 제조를 위하여 고분자 1 wt%를 테트라하이드로퓨란 (THF) 용매에 완전히 녹인 후 유리 평판 위에 부어 60 °C 오븐에서 24시간 건조시켜 대부분의 용매를 제거시킨 후 필름을 다시 90 °C의 진공 오븐에서 일주일간 건조하여 잔여 용매를 완전히 제거시켰다.

단상의 블렌드의 LCST거동에 의한 상분리 온도는 열처리 기법으로^{3,4} 관찰하였다. 이를 위해 가열 속도의 조절이 가능한 온도 조절기 (central processor, Linkam, TMS92)에 연결된 hot stage (Linkam, THMS 600)에서 1 °C/min의 속도로 가열하면서 image analyzer (범미 Universe, I-top)로 상분리

거동을 관찰하여 대략의 상분리 온도를 결정한 후 이 부근의 여러 온도에서 시료를 약 30분간 열처리하여 각각의 열처리 온도에서 상분리 유무를 관찰하였다. 이들 여러 열처리 온도 중에서 상분리가 관찰되는 가장 낮은 온도를 상분리 온도로 결정하였다.

결과 및 고찰

공중합체의 선택. PC, DMPC, 혹은 TMPC를 사용하여 단상의 블렌드를 제조하기 위해서 PS 및 PMMA와의 상용성을 우선 조사하였다. 이미 알려진 것과 같이 PC는 고분자량의 PMMA와는 평형 상태에서 단상을 형성하지는 않지만 고분자의 분자량을 낮추면 단상과 두 상 블렌드의 경계에 위치한다.⁷ 반면에 PS는 PC와는 전혀 상용성이 없다.^{3,8} DMPC 혹은 TMPC와 PS, 혹은 PMMA 블렌드 중 TMPC/PS 블렌드는 단상을 형성하지만 여타의 블렌드는 항상 두 상을 형성한다. 이상의 연구 결과를 종합하면 PC의 페닐기에 메틸기의 치환 개수가 증가하면 PS와의 상용성은 향상되는 반면 PMMA와는 상용성이 저하된다. 본 연구에서는 우선 MMA 반복 단위를 중심으로 하여 폴리카보네이트들과 단상의 블렌드를 제조하고 여기에 포함된 각 반복 단위간의 상호작용 에너지를 정량화 하였다.

단상의 블렌드를 제조하기 위해서 본 연구에서는 binary interaction model을 기초로 하여 MMA에 적절한 구조의 메타아크릴레이트계 단량체를 선택하여 공중합체를 제조하였다. Binary interaction model에 의하면 MMA와 공중합될 최적의 메타아크릴레이트계 단량체는 가능한 MMA와 양으로 큰 상호작용 에너지를 갖고 있어야 하며, 또한 폴리카보네이트와는 상용성이 우수한 것을 선택해야 폴리카보네이트와 단상의 블렌드를 형성할 가능성이 크다. 이를 기초로 메타아크릴레이트 공중합체를 제조하기 전에 우선 PMMA와 다양한 종류의 메타아크릴레이트계 고분자간의 블렌드를 제조하고 상용성을 조사하였다. 이들 블렌드는 모두 전 온도 영역에서 두 상을 형성하였다. 이들 블렌드의 상용성을 정성적으로 비교하기 위해 블렌드 시료들을 200 °C에서 30분간 열처리하여 평형 상태에서의 분산상의 평균 크기를 image analyzer로 분석하여 Figure 1에 나타내었다. 분산

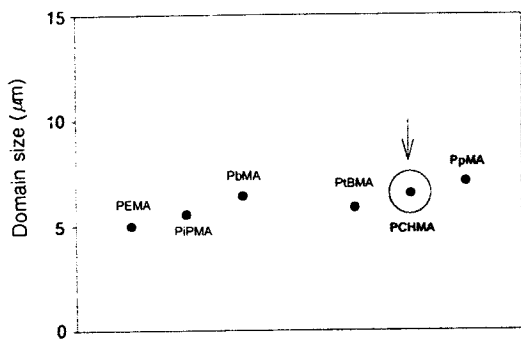


Figure 1. Changes in the domain size of PMMA blends with various polymethacrylates.

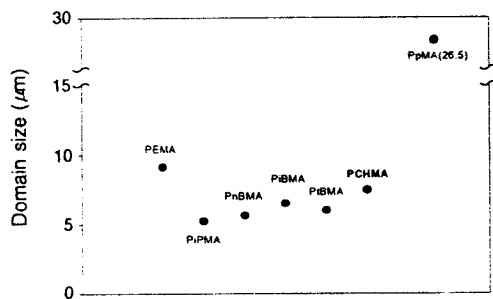


Figure 2. Changes in the domain size of PC blends with various polymethacrylates.

상의 크기는 상호작용 에너지가 증가할수록 커지기 때문에 Figure 1에 나타난 결과에 의하면 PMMA는 PnBMA, PCHMA 및 PpMA와 양으로 큰 상호작용 에너지를 갖고 있음을 알 수 있다. 이를 통해 선택된 PnBMA, PCHMA, PpMA를 각각 PC와 블렌드 후 분산상의 크기를 측정한 결과 Figure 2에 나타난 것과 같이 PnBMA, PCHMA, PpMA 순서로 PC와 보다 좋은 상용성을 나타내었다. 같은 방법으로 위의 세가지 폴리메타아크릴레이트를 DMPC 및 TMPC와 각각 블렌드하여 분산상의 크기를 조사한 결과 PCHMA가 최적의 고분자로 선택되었다. 이를 바탕으로 MMA와 공중합체를 형성할 단량체로 CHMA를 선택하여 다양한 조성에서 P(MMA-CHMA) 공중합체를 제조하였으며, 또한 P(S-CHMA) 공중합체를 제조하여 폴리카보네이트들과의 블렌드를 통하여 여기에 포함된 상호작용 에너지를 정량 혹은 정성적으로 조사하였다. PnBMA와

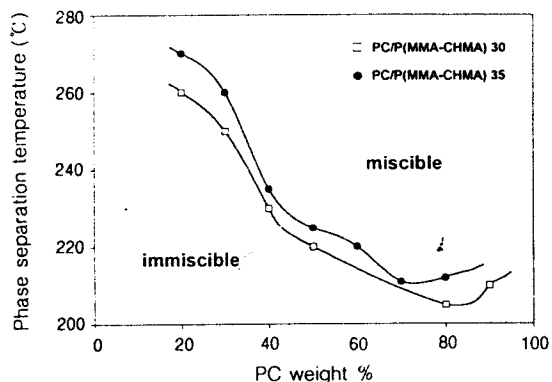


Figure 3. Phase separation temperature of PC/P(MMA-CHMA) 30 and PC/P(MMA-CHMA) 35 blends.

PpMA를 포함한 공중합체와 폴리카보네이트들의 블렌드에 관한 내용은 다음 논문에서 다룰 예정이다.

P(MMA-CHMA) 블렌드.

PC/P(MMA-CHMA) 블렌드: 다양한 조성의 P(MMA-CHMA) 공중합체를 제조 후 이들을 PC와 블렌드하였다. 이 결과 공중합체 내의 CHMA의 함량이 12~38 wt%일 때 전 블렌드 조성에서 PC와 단상의 블렌드를 형성하였으며 이외의 조성에서는 두 상의 블렌드를 형성하였다. Figure 3에서는 단상을 형성하는 PC/P(MMA-CHMA) 30 및 PC/P(MMA-CHMA) 35 블렌드의 LCST 거동에 의한 상분리 온도를 나타내었다. Figure 3에서 나타난 것처럼 PC/P(MMA-CHMA) 블렌드는 낮은 온도영역에서는 단상을 형성하다가 온도가 상승하면 상분리가 진행되는 LCST 거동을 보였으며 상분리 온도는 공중합체 내의 CHMA 함량에 의하여 좌우되었다. 공중합체 내의 CHMA 함량에 따르는 상분리 온도의 변화를 관찰하기 위해 PC/P(MMA-CHMA)=5/5인 블렌드의 상분리 온도를 Figure 4에 CHMA의 함량에 따라 나타내었다. PC/P(MMA-CHMA) 블렌드의 최적의 상용성은 가장 높은 상분리 온도가 관찰되는 CHMA의 함량이 23 wt%일 때였다. 이렇게 조사된 상분리 온도와 이전의 연구들⁴ 통하여 알려진 PC-MMA 간의 상호작용에너지 ($\Delta P^*_{PC-MMA}=0.04 \text{ cal/cm}^3$)를 이용하여 PC-MMA, MMA-CHMA 간의 상호작용에너지를 정량화 하였다. Binary interaction model에 의하면 다음의 식 (1)에 따라 PC/P(MMA-

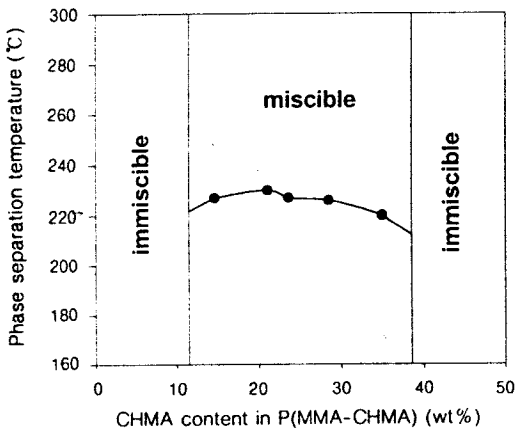


Figure 4. Miscibility window of PC/P(MMA-CHMA) = 5/5 blends.

CHMA) 공중합체 간의 상호작용에너지에 관한 식을 조성에 관한 이차식으로 나타낼 수 있다.^{3,5}

$$\Delta P^* = P^*_{\text{PMMA-CHMA}}\phi^2 + (\Delta P^*_{\text{MMA-PC}} \quad (1)$$

$$- \Delta P^*_{\text{MMA-CHMA}} - \Delta P^*_{\text{CHMA-PC}})\phi + \Delta P^*_{\text{CHMA-PC}}$$

여기서 P^*_{ij} 는 상태방정식이론에서 정의한 interaction energy를, ϕ 는 공중합체 내의 MMA 부피 분율을 나타낸다. 또한 관찰된 상분리 온도가 spinodal curve를 따라간다고 가정하면,⁷ Sanchez-Lacombe의 lattice-fluid이론에서의^{9,10} spinodal condition은 아래의 주어진 식으로 나타내어진다.

$$\frac{d^2g}{d\phi^2} = g\phi\phi - \frac{g\phi\phi}{g\rho\rho} = 0 \quad (2)$$

여기서 g_{ij} 는 각 아래 첨자에 관한 이차미분을 나타낸다. 다양한 조성의 공중합체 P(MMA-CHMA)와 PC간의 상분리 온도와 spinodal curve에 관련된 (2)식을 이용하여 ΔP^* 를 구하고, 이미 알려진 PC-MMA 간의 상호작용에너지를 즉 $\Delta P^*_{\text{PC-PMMA}} = 0.04 \text{ cal/cm}^3$ 을 이용하여⁴ PC-CHMA, MMA-CHMA 간의 상호작용에너지를 구한 결과 $\Delta P^*_{\text{PC-CHMA}}$ 는 0.04 cal/cm^3 , $\Delta P^*_{\text{MMA-CHMA}}$ 는 0.6 cal/cm^3 를 얻을 수 있었다. 이렇게 구해진 블렌드의 상호작용에

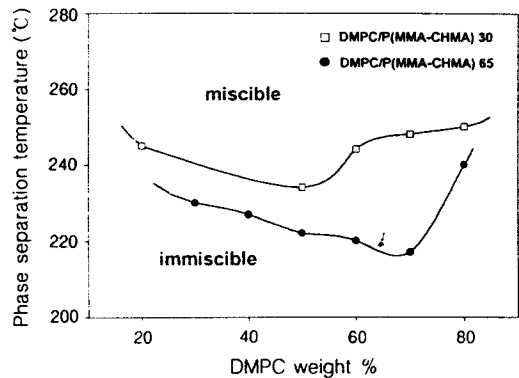


Figure 5. Phase separation temperature of DMPC/P(MMA-CHMA) 30 and DMPC/P(MMA-CHMA) 65 blends.

너지는 PC/PCHMA 블렌드와 PMMA/PCHMA 블렌드가 두 상의 블렌드를 형성한다는 실험 결과와 잘 일치함을 보여준다.

DMPC/P(MMA-CHMA) 블렌드 : DMPC/P(MMA-CHMA) 블렌드는 공중합체내의 CHMA 조성이 약 25~70 wt%의 영역에서는 단상의 블렌드를 형성하였고 이를 제외한 영역에서는 두 상의 블렌드를 형성하였다. Figure 5에는 DMPC와 P(MMA-CHMA) 30 블렌드와 DMPC와 P(MMA-CHMA) 65 블렌드의 LCST 거동에 의한 상분리 온도를 나타내었다. 공중합체내의 CHMA 함량에 따르는 상분리 온도의 변화를 관찰하기 위해 DMPC/P(MMA-CHMA) = 5/5인 블렌드의 상분리 온도를 Figure 6에 CHMA의 함량에 따라 나타내었다. Figure 6에서 보면 PC/P(MMA-CHMA) 블렌드의 최적의 상용성은 CHMA의 함량이 40 wt%일 때로 가장 높은 상분리 온도를 이 조성에서 관찰할 수 있었다. 관찰된 상분리 온도와 PC/P(MMA-CHMA) 블렌드로부터 구한 상호작용에너지 ($\Delta P^*_{\text{MMA-CHMA}} = 0.6 \text{ cal/cm}^3$)를 이용하여 구한 DMPC/P(MMA-CHMA) 블렌드에 포함된 나머지 두 개의 상호작용에너지 즉 $\Delta P^*_{\text{DMPC-CHMA}}$ 와 $\Delta P^*_{\text{DMPC-MMA}}$ 는 각각 0.15, 0.078 cal/cm^3 이었다. 이는 DMPC가 다른 고분자 즉 PMMA나 PCHMA와 실험뿐만 아니라 이론적으로도 두 상의 블렌드를 형성함을 나타낸다.

TMPC/P(MMA-CHMA) 블렌드: TMPC/P(MMA-CHMA)의 블렌드는 모든 영역에서 두 상의 블렌드

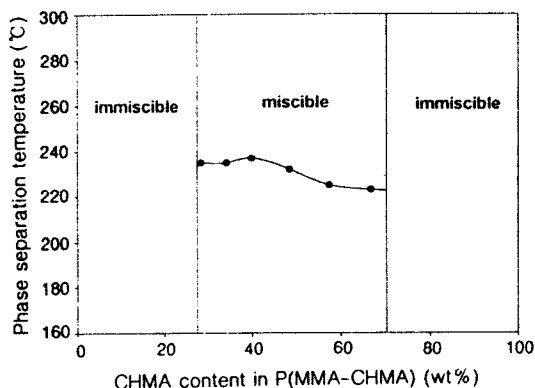


Figure 6. Miscibility window of DMPC/P(MMA-CHMA)=5/5 blends.

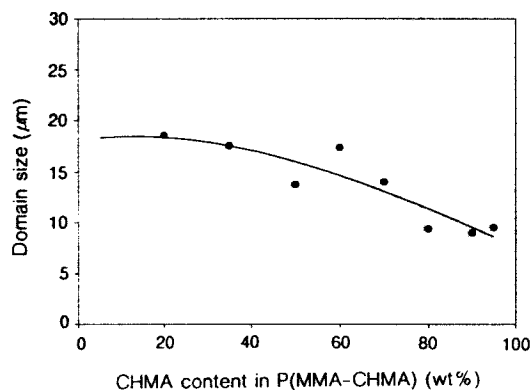


Figure 7. Changes in the domain size of TMPC blends with various P(MMA-CHMA).

를 형성하므로 TMPC와 P(MMA-CHMA) 공중합체를 7/3으로 블렌드한 조성에서의 도메인 크기를 측정하여 조성별 상호작용에너지의 경향을 예측해 볼 수 있다. Figure 7을 보면 TMPC/P(MMA-CHMA) 블렌드의 CHMA의 함량이 증가할수록 상용성이 증가함을 관찰할 수 있다.

P(S-CHMA) 블렌드. TMPC/P(S-CHMA) 블렌드에서는 CHMA의 조성이 0~40 wt%의 영역에서는 단상의 블렌드를 형성하였고 이를 제외한 모든 영역에서는 두 상의 블렌드를 형성하였다. Figure 8에는 조성이 다른 두 종류의 공중합체 P(S-CHMA)를 TMPC와 블렌드하여 관찰한 상분리 온도를 나타내었으며, Figure 9에는 P(S-CHMA)와 TMPC의 블렌드의 조성을 5/5로 고정하고 관찰한 상분리 온도

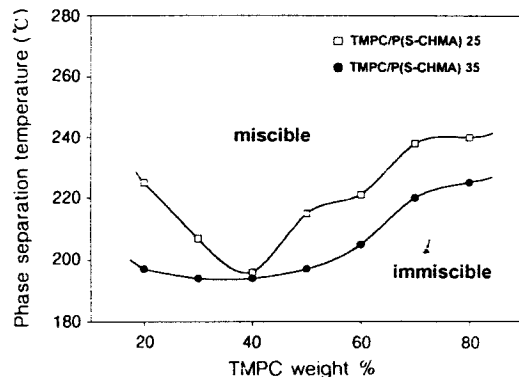


Figure 8. Phase separation temperature of TMPC/P(S-CHMA) 25 and TMPC/P(S-CHMA) 35 blends.

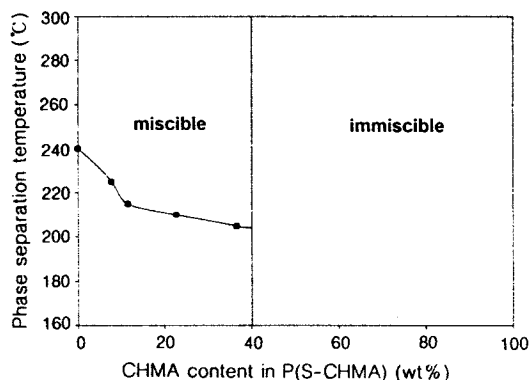


Figure 9. Miscibility window of TMPC/P(S-CHMA)=5/5 blends.

를 공중합체 내의 CHMA 함량에 따라 나타내었다. P(S-CHMA)와 TMPC 블렌드의 상분리 온도는 공중합체 내의 CHMA 함량이 증가하면 감소하는 경향을 나타낸다. 이는 binary interaction model에서 예측되는 바와 같이 스티렌과 CHMA는 음의 상호작용에너지 값을 갖고 있어,¹¹ 고분자 사슬내의 분자간 척력을 기대할 수 없기 때문이다. TMPC/P(S-CHMA)에 포함된 상호작용에너지를 앞에서 언급한 상분리 온도와 상태방정식 이론을 이용하여 구하였다. 이 블렌드계에 포함된 세 개의 상호작용에너지 ($\Delta P^*_{\text{TMPC-PS}}$, $\Delta P^*_{\text{TMPC-CHMA}}$, $\Delta P^*_{\text{CHMA-PS}}$, $\Delta P^*_{\text{CHMA-PS}}$) 중 $\Delta P^*_{\text{CHMA-PS}}$ 값은 이전의 PS/PCHMA 블렌드의 상거동으로부터 -0.03 cal/cm^3 로 구해져 있고,³ TMPC와 PS와의 블렌드로부터

Table 3. Interaction Energy Densities Calculated in This Study

binary pair	ΔP^* (cal/cm ³)	blend miscibility
PC/MMA	0.04	immiscible
PC/CHMA	0.14	immiscible
DMPC/MMA	0.076	immiscible
DMPC/CHMA	0.15	immiscible
TMPC/PS	-0.18	miscible
TMPC/CHMA	0.1	immiscible
MMA/CHMA	0.6	immiscible

ΔP^* TMPC-PS 값은 -0.18 cal/cm³로 구해져 있어,⁹ 나머지 하나인 ΔP^* TMPC-CHMA의 값을 앞에서와 같이 상분리 온도와 상태방정식으로 구한 결과 0.1 cal/cm³이었다. 한편 PC/P(S-CHMA), DMPC/P(S-CHMA) 블렌드에서는 모든 영역에서 두 상의 블렌드를 형성함을 관찰할 수 있었다. 본 연구를 통하여 정량화한 각 고분자간의 상호작용에너지를 Table 3에 나타내었다.

결 론

고분자 블렌드를 통하여 광학용으로 적용 가능한 투명한 고분자 소재를 개발하기 위한 기초 연구로 폴리카보네이트의 구조를 조절하고 또 binary interaction model을 기초로 하여 공중합체를 제조한 후 이들을 블렌드하여 상거동을 관찰하였다. 제조된 공중합체들 중 P(MMA-CHMA)는 PC와는 공중합체의 CHMA 함량이 12~38 wt%일 때 단상의 블렌드를 형성하였고, DMPC와는 CHMA 함량이 20~70 wt%일 때 단상의 블렌드를 형성하였다. 공중합체 P(MMA-CHMA)는 TMPC와는 전 조성에서 두 상의 블렌드를 형성하였다. 또 공중합체 P(S-CHMA)는 CHMA 함량이 0~40 wt%일 때 TMPC와 단상의 블렌드를 형성하였으나 PC, DMPC와는 전 조성에서 두 상의 블렌드를 형성하였다. 제조된 단상 블렌드의 LCST 거동에 의한 상분리 온도를 관찰하고 이 결과와 binary interaction model과 결합된 상태방정식 이론을 이용하여 이들 블렌드에 포함된 반복단위 간의 상호작용에너지를 정량화 하였다. 정량화된 상호작용에너지를 이용하면 실험을 통하지 않고 고분자 블렌드가 단상 혹은 두 상을 형성하는지를 미

리 예측할 수 있을 뿐 아니라 고분자 블렌드의 상거동을 예측할 수 있기 때문에 이에 관련된 정보는 유용한 블렌드를 제조하는 자료로 활용될 수 있다.

감사의 글: 본 연구는 교육부 1998년도 과학기술 기초중점 과제 (과제번호: 1998-017-E00209)에 의하여 연구되었기에 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. T. Tokudal, U.S. Patent 5, 633, 060 (1997).
2. U. Westeppe, U.S. Patent 5, 132, 154 (1992).
3. C. K. Kim and D. R. Paul, *Polymer*, **33**, 4941 (1992).
4. C. K. Kim and D. R. Paul, *Macromolecules*, **25**, 3097 (1992).
5. D. R. Paul and J. W. Barlow, *Polymer*, **25**, 487 (1984).
6. M. P. Stevens, "Polymer Chemistry", 2nd ed., Oxford, New York, 1990.
7. J. E. Harris, D. R. Paul, and J. W. Barlow, *Polym. Eng. & Sci.*, **23**, 676 (1983).
8. C. K. Kim and D. R. Paul, *Polymer*, **33**, 2089 (1992).
9. C. K. Kim and D. R. Paul, *Polymer*, **33**, 1630 (1992).
10. I. C. Sanchez, "Polymer Blends", ed. by D. R. Paul, vol. II, p. 115, Academic Press, New York, 1978.
11. J. H. Chu and D. R. Paul, *Polymer*, **40**, 2687, (1999).
12. P. J. Flory, "Principal of Polymer Chemistry", Cornell University Press, Ithaca, New York, 1955.
13. D. R. Paul, *Pure & Appl. Chem.*, **67**, 977 (1995).
14. G. R. Brannock and D. R. Paul, *Macromolecules*, **23**, 5240 (1990).
15. K. Shimomai, N. Higashida, T. Ougizawa, T. Inoue, B. Rudolf, and J. Kressler, *Polymer*, **37**, 5877 (1996).
16. I. C. Sanchez, *Polymer*, **30**, 471 (1989).
17. P. A. Rodgers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 1061 (1993).
18. E. Kim, G. Krausch, E. J. Kramer, and J. O. Osby, *Macromolecules*, **27**, 5927 (1994).
19. J. M. Saldanha and T. Kyu, *Macromolecules*, **20**, 2840 (1987).
20. W. N. Kim and C. M. Burns, *Macromolecules*, **20**, 1876 (1987).
21. T. A. Callaghan and D. R. Paul, *Macromolecules*, **26**, 2439 (1993).
22. T. Kyu and J. M. Saldanha, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 33 (1988).

23. M. Nishimoto, H. Keskkula, and D. R. Paul, *Polymer*, **32**, 272 (1991).
24. R. F. Boyer, *Macromolecules*, **15**, 774 (1982).
25. C. K. Kim and D. R. Paul, *Polymer*, **33**, 4929 (1992).
26. J. Genzer and R. J. Composto, *Macromolecules*, **31**, 870 (1998).
27. K. Tanaka, A. Tashara, and T. Kajiyama, *Macromolecules*, **31**, 863 (1998).
28. E. M. Woo and M. N. Wu, *Polymer*, **37**, 1907 (1996).
29. M. E. Fowler, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *Polymer*, **28**, 1179 (1987).
30. I. C. Sanchez and R. H. Lacombe, *J. Phys. Chem.*, **80**, 2352 (1976).
31. E. M. Woo and C. C. Su, *Polymer*, **37**, 5189 (1996).
32. D. J. Walsh and S. Rostami, *Polymer*, **26**, 418 (1985).