

# Syndiotactic Polystyrene과 Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) 블렌드의 상용성 및 결정화거동

김갑진 김영희, 차국현\*

경희대학교 섬유공학과, 서울대학교 화학공학과\*

## 1. 서론

라디칼중합으로 부터 얻어지는 입체 규칙성을 갖지않는 atatic polystyrene(aPS)은 유리전이온도가 100°C로서 매우 높기 때문에 상온에서는 유리상태의 비결정상으로 존재하므로 내충격성이 작고 쉽게 부쉬지는 성질을 갖는다. 이와 같은 단점을 없애기 위하여 butadiene이나 nitrile계 고무와 공중합시킨 ABS나 SBR을 사용하는 것이 상용화 되어있다.<sup>1,2</sup> 다른 한편으로는 aPS와 상용성이 있고, 유리전이온도가 매우 낮은 poly(vinyl methyl ether)(PVME)와 블렌드함으로써 블렌드물의 유리전이온도를 상온이하로 내려 내충격성을 개선하는 연구가 많이 진행되고 있다.<sup>3</sup> 스티렌을 Ziegler-Natta촉매를 사용하여 중합함으로써 입체규칙성을 갖는 결정성 isotactic polystyrene (iPS)을 얻을 수 있고, 최근에는 titanium화합물과 methylaluminoxane을 포함한 촉매 혼합물을 사용하여 중합함으로써 입체규칙성을 갖는 결정성 syndiotactic polystyrene(sPS)을 얻을 수 있는 방법이 상업화됨에 따라 aPS의 역학적 성질을 상당히 개선할 수 있는 iPS와 sPS에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>4-20</sup>

iPS는 2종류의 결정구조를 갖는<sup>5-6</sup> 반면에, sPS는 시료의 준비 상태에 따라 주로  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$  등 4종류 이상의 결정구조가 관찰되고 있어 많은 연구자의 관심을 끌고 있다. 그래서 결정화나 열처리 조건, 시료준비에 사용되는 용매의 종류 및 solvent casting조건이 sPS의 결정구조나 chain conformation에 미치는 영향에 대한 연구가 많이 행하여졌지만<sup>7,9-18</sup>, sPS의 블렌드의 제조조건, 열처리 및 결정화 조건 등이 sPS의 결정화거동이나 결정구조, chain conformation의 변화에 끼치는 영향에 대한 연구를 체계적으로 한 것은 그다지 많지 않다.<sup>19,20</sup> 본 연구에서는 입체규칙성 결정성 고분자인 sPS와 혼화성이 있는 비결정 고분자인 poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) (이하 PPO로 약한다)를 블렌드하여 얻은 시료의 유리전이온도와 용점저하 등의 결과로 상용성이 있는지 알아보고, IR스펙트럼의 분석을 통한 상용성의 근원을 찾아내고, 등온결정화를 통하여 PPO가 결정화 속도 및 결정의 morphology에 미치는 영향을 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 블렌딩 시료 제조

sPS/PPO를 중량비가 100/0, 97/3, 93/7, 85/15, 75/25, 70/30, 65/35, 50/50 비율로 섞은 후 용융 블렌드한 시료의 일부를 2매의 알루미늄호일 사이에 넣고 hot press에서 280°C에서 약 15ton의 하중을 가하면서 5분간 유지한 후에 얼음물 속으로 급냉하였다. 시료에 부착된 알루미늄호일은 10% NaOH수용액에 하루정도 침지하여 제거한 후에 두께가 약 20-30  $\mu\text{m}$ 인 필름을 제조하였다.

### 2.2. 시차 주사 열 분석

Perkin Elmer DSC-4를 사용하여 다음과 같은 방법으로 유리전이온도와 용점을 측정하였다. 5-10mg의 시료를 50°C에서 300°C까지 분당 10°C로 승온하면서 얻은 열곡선에서 비열의 변화가 시작되는 점과 끝나는 점의 중점에 해당하는 온도를 유리전이온도로 하였다. 5-10mg의 시료를 340°C에서 10분간 유지하여 미세 결정을 완전히 녹인 후 미리 정하여진 등온결정화 온도까지 분당 180°C로 급랭하여 그 온도에서 충분한 시간(편광현미경상에서 결정된 결정화 종료시간)동안 유지하면서 등온 결정화를 완결하고, 그 시료를 50°C까지 분당 10°C로 냉각하고 다시 같은 속도로

300°C까지 승온하면서 용융에 해당하는 열곡선의 피크점을 용융점으로 하였다. 기타 비등은 용융 결정화나 비등은 용융 결정화시료의 용점측정시의 냉각 및 승온속도는 모두 분당 10°C로 하였다.

### 2.3 등은 결정화

Mettler FP82HT 열판을 직교편광 상태로 되어있는 Nikon Optiphot-Pol 편광현미경의 회전 stage상에 장치하고 결정의 모폴로지를 관찰하기 위한 CCD camera와 투과광의 세기를 측정하기 위한 photomonitor를 접안렌즈를 끼우는 경통에 장치하고 열판의 온도조절 뿐만 아니라 결정화과정에서 일어나는 투과광의 세기와 구정의 상을 시간에 따라 컴퓨터에 저장후 나중의 분석에 사용하였다. 시료를 먼저 340°C에서 10분간 용융시켜 원하는 등은 결정화 온도까지 10°C/min로 냉각하여 그 등은결정화 온도에 도달 한 시점부터 시료의 투과광의 세기와 결정의 생성과 성장에 따른 image의 변화를 결정화 시간의 함수로 기록하였다. 등은결정화의 종료시점은 2-3시간 동안 더 이상의 투과광의 세기의 변화가 없는 시점으로 하였다.

### 2.4 IR 스펙트럼 측정

sPS/PPO 블렌드 시료의 IR 스펙트럼은 Bruker IFS66v FT-IR Spectrometer를 사용하여 scan수 32, resolution 2cm<sup>-1</sup>로 측정한 후 4000-400cm<sup>-1</sup> 영역에 해당하는 흡광도 데이터를 PC로 전송하여 나중의 분석에 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 용융상태에서의 sPS/PPO간의 상용성

블렌드된 고분자에 수소결합과 같은 특별한 분자간 상호작용이 존재하여 블렌드물의 IR 스펙트럼에 미세한 차이를 주는 경우에는 고분자 블렌드의 혼화성을 인자분석으로 평가하는 경우가 많다. 본 연구에서도 용융상태에서 sPS/PPO의 혼화성을 평가하기 위해 혼합비율을 달리하여 얻은 블렌드물의 용융상태에서의 IR 스펙트럼을 이용하여 인자분석을 행하였다.<sup>21,22</sup> PPO의 함량을 달리하는 7종의 블렌드 시료의 340°C에서의 IR 스펙트럼을 측정한 후, sPS와 PPO의 특성 피크가 잘 나타나는 1800-800cm<sup>-1</sup>영역의 데이터를 이용하여 인자분석한 결과를 Table 1에 나타내었다. 두 번째 열에 고유치(eigenvalue)를 나타내었는데 0인 값이 존재하지 않는다. 이는 측정된 데이터 내에 오차가 있기 때문이다. 그러므로 영이 아닌 고유치(non-zero eigenvalue)를 결정하기 위해서는 오차검정을 거쳐야 하는데 본 연구에서는 Malinowski<sup>23</sup>가 제시한 factor indicator function(IND)을 사용하였다. Table 1의 마지막 열에 IND값을 나타내었는데 IND가 최소가 되는 k값이 non-zero eigenvalue의 수와 일치하게 된다. 이때 최소의 IND에 해당하는 값이 3으로 나타났다. 만약 sPS와 PPO사이에 IR 스펙트럼에 변화를 주는 상호작용이 존재하지 않는다면 인자수는 2가 되어야 한다. 그런데 인자의 수가 3이라는 것은 이들 고분자 사이에 용융상태에서 특별한 상호작용이 존재하고 있음을 의미한다. 따라서 이와 같은 결과로 이 두 고분자는 용융상태에서 상용성이 있을 것으로 본다.

Fig.1은 용융상태에서의 sPS, PPO 및 sPS/PPO 블렌드의 IR스펙트럼을 나타낸 것이다. 여기서 보면 sPS/PPO 블렌드의 1298cm<sup>-1</sup> 피크가 PPO에서와는 달리 1327과 1265cm<sup>-1</sup>에 shoulder를 나타내지도 않으면서 피크가 상당히 sharp함을 알 수 있다. 이를 좀 더 명확히 관찰하기 위하여 Fig.2에 용융상태의 70/30 sPS/PPO 스펙트럼에서 용융상태의 sPS스펙트럼을 제거(sPS의 reference band: 900cm<sup>-1</sup>)한 difference 스펙트럼을 나타냈다. 만약 sPS와 PPO가 특정한 상호작용이 없으면 difference 스펙트럼은 동일온도에서의 PPO스펙트럼과 동일하여야 하지만, 용융상의 PPO에 나타나는 1327, 1265, 988, 790cm<sup>-1</sup> 피크는 나타나지 않고 오히려 difference 스펙트럼은 대체적으로 피크들이 sharp하고 상온에서의 PPO 스펙트럼에 훨씬 유사함을 보이고 있다. 이것으로 보아 sPS와 PPO는 특별한 상호작용을 통하여 용융상태의 PPO의 chain conformation에 큰 변화를 초래한 것으로 볼 수 있다. 그런데 용융상의 sPS/PPO 블렌드에서 PPO성분의 chain conformation에 너무 많은 변화가 일어났기 때문에 sPS/PPO 블렌드 스펙트럼에서 용융상 PPO스펙트럼을 제거할 수 없어서 용융상태에서 PPO가 sPS의 chain conformation에 어떤 변화를 초래하는지는 알 수 없다.

### 3.2 상온에서의 sPS와 PPO 간의 상용성

상온에서는 결정성 고분자와 비결정성 고분자간의 상용성을 IR스펙트럼에 의한 인자분석으로는 평가하기 곤란하다. 왜냐하면 상온에서 존재하는 비결정상과 여러종류의 결정상이 각각 하나의 인자로 작용하여 두 고분자가 상용성이 없더라도 인자가 3이상으로 나올 수 있어서 상용성 평가에 어려움을 주기 때문이다. 따라서 블렌드 시료의 스펙트럼에서 sPS 또는 PPO 스펙트럼을 제거하여 얻은 difference 스펙트럼과 그것에 해당하는 순수성분의 스펙트럼과 비교하였다. Fig.3은 상온에서의 순수한 sPS, PPO, 70/30 sPS/PPO 블렌드 및 difference 스펙트럼을 나타내었다. 여기서 보면 difference 스펙트럼 D는 PPO 성분을 제거한 스펙트럼인데 스펙트럼의 distortion없이 PPO성분 피크를 완전히 제거할 수는 없었다. 특히 PPO의 reference 피크인  $1305\text{cm}^{-1}$ 가 baseline에 가깝도록 제거하였지만  $857\text{cm}^{-1}$ 의 PPO 피크가  $861\text{cm}^{-1}$ 로 이동하면서 제거되지 않았다. 그리고 여기에서 나타내지는 않았지만 다른 조성의 블렌드에서 구한 difference 스펙트럼에서도 PPO의 특성인  $861\text{cm}^{-1}$  피크는 사라지지 않았다. 이것으로 보아 상온에서 비결정의 sPS와 PPO간의 특별한 상호작용으로 새로운 interaction peak가 생겼다고 보아진다. difference 스펙트럼 E는 블렌드의 스펙트럼에서 sPS의 성분피크를 제거한 것인데 sPS의 특성 피크인  $902\text{cm}^{-1}$ 를 완전히 제거하였지만 PPO에는 존재하지 않는 피크인  $761$ 과  $702\text{cm}^{-1}$ 가 새롭게 나타났다. 이는 sPS/PPO 블렌드에서 상호작용에 의하여 sPS의 특성피크인  $751$ 과  $696\text{cm}^{-1}$ 가 고주파수 쪽으로 이동한데 기인하는 것으로 볼 수 있다. 이상의 difference 스펙트럼에서 새롭게 나타난 피크들이 두 고분자의 interaction에 기인하는 피크들을 의미하므로 sPS의 비결정상이 PPO와 좋은 상용성을 갖는다고 볼 수 있다.

### 3.3 sPS와 sPS/PPO 블렌드의 용융거동과 상용성

두 고분자간의 상용성은 IR스펙트럼이외에도 블렌드의 유리전이온도나 평형용융점 저하 등으로 평가하기도 한다. Fig.4는 각 조성에서의 블렌드물의 유리전이 온도의 변화를 나타내었다. sPS의 유리전이온도는  $93.9^\circ\text{C}$ 이고 PPO의 유리전이온도는  $214.15^\circ\text{C}$ 인데 sPS/PPO 블렌드는 단일 유리전이온도를 보이고 PPO의 함량이 증가함에 따라 유리전이온도가 증가하는 것으로 보아 IR스펙트럼의 결과에서 예견된 바와 같이 상온에서 PPO와 비결정상의 sPS가 상용성이 있음을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 aPS와 iPS의 PPO와의 블렌드의 유리전이온도의 변화에서도 유사하게 나타났다.<sup>8,16</sup>

용융결정화에서 sPS의 용융거동은 다른 결정성 고분자보다 훨씬 복잡하다. sPS를 용융상태로부터 냉각결정화하면 용융온도( $T_{\text{max}}$ )와 용융시간( $t_{\text{max}}$ )에 따라 다양한 결정상이 생기는 것으로 알려져있다.<sup>10,11,19</sup> 예를 들어  $\alpha$  (chain conformation은 *all-trans*인 육방정계 결정)와  $\beta$  (chain conformation은 *all-trans*인 사방정계 결정)형 결정은 유리전이온도 이상에서 열과 압력을 가하는 정도에 따라서 다른 형태의 결정이 생성된다.  $300^\circ\text{C}$  이상에서 용융후 서냉하면 결합이 있는  $\beta'$  결정을 얻고,  $300^\circ\text{C}$  이하에서 압력을 가하면서 서냉시키면 결합이 없는  $\alpha''$  결정이 생성되고, 압력을 가하지 않고 급랭하면 결합이 있는  $\alpha'$  결정을 얻을 수 있다. 또  $300\text{--}350^\circ\text{C}$  가열시에는 용융온도와 압축시간이 길어질수록  $\beta'$  함량이 높은  $\alpha''$ 와  $\beta'$ 의 혼합물을 얻을 수 있다고 알려져있다. 본 실험에서는  $280^\circ\text{C}$ 에서 10분간 용융후에 압력을 가하지 않고  $0^\circ\text{C}$ 로 급랭한 순수한 sPS시료를 IR스펙트럼 분석을 하였는데 *all-trans* chain conformation의 특성피크<sup>7,13,14</sup>인  $1222\text{cm}^{-1}$ 와  $1094\text{cm}^{-1}$ 가 나타남을 확인할 수 있었다(Fig.3A). 따라서 본 연구에서 준비된 sPS시료는 *all-trans* chain conformation을 하는  $\alpha$ -형 결정으로 주로 이루어져 있을 것으로 본다. 그러나 sPS의 solvent casting 시료에서 나타나는 *ttgg*와 같은 나선형 chain conformation을 갖는  $\gamma$ 나  $\delta$ -형 결정의 특성 피크<sup>7,14</sup>인  $935\text{cm}^{-1}$ 는 나타나지 않았다.

Fig.5a에는 sPS시료를 DSC상에서  $340^\circ\text{C}$ 에서 10분간 유지한 후  $300^\circ\text{C}$ 이하의 여러 등온온도에서 3시간이상 결정화한 후에 상온으로 냉각하고 이를 용융점 이상으로 승온하면서 구한 용융곡선을 나타내었다. 이때 등온과정에서 생성된 결정은 Guerra 그룹의 연구<sup>10</sup>에 의하면  $T_{\text{max}}$ 가  $300^\circ\text{C}$ 이상이어서 등온 결정화과정에서 생성되는 결정은 주로 결합을 갖는  $\beta'$  형 결정으로 볼 수 있다. 그들에 따르면  $\beta'$  형 결정을 갖는 시료는 DSC상에서의 승온과정에서 받는 열에너지에 의하여  $\beta'$

형 결정이 결합이 없는  $\beta''$  형 결정으로 재결정화하기 때문에 일반적으로 용융과정에서  $\beta'$  및  $\beta''$  형 결정의 용융으로 이중용융 거동을 보인다고 하였다.<sup>10,11</sup> Fig.5a에서 보듯이 순수한 sPS인 경우에는 낮은 등온결정화온도로 결정화한 시료는 뚜렷한 2개의 용융피크와 결정화 온도보다 약 5°C 높은 온도에서 아주 작은 용융피크가 나타나 있다. 여기서 가장 저온 쪽의 용융피크는 Hoffman-Weeks plot(Fig.5b)을 할 때 기울기가 약 1인 것으로 보아 미세결정(결정핵의 임계크기와 비슷한 정도의 미세결정)의 용융(또는 예비용융피크라고도 한다)으로 볼 수 있고, 중간 온도의 용융피크는  $\beta'$  형 결정의 용융에 해당하는 것이고, 고온쪽 용융피크는 승온과정에서 재결정화된  $\beta''$  형 결정의 용융피크로 보인다. 등온 결정화 온도가 증가할수록 중간 온도의 용융피크는 고온쪽으로 이동하면서 피크의 크기도 증가하는 반면에 고온쪽 용융피크는 크기도 감소하고 고온쪽으로의 이동도 매우 작은 것으로 나타나다가, 등온 결정화 온도가 253°C인 시료에서부터 하나의 용융피크만 나타났다. 이와 같이 결정화 온도의 증가에 따라 저온쪽 용융피크의 크기가 증가하면서 고온쪽으로 이동하는 반면에 고온쪽 용융피크의 크기가 감소하고 이동정도가 매우 작은 이유는 결정화온도가 증가할수록  $\beta'$  결정의 결합이 작아지면서 보다 안정된 결정이 생성되기 때문에 DSC 상에서의 승온과정중에 재결정화하여 보다 안정된  $\beta''$  결정으로 전이하는 양이 줄어들기 때문으로 볼 수 있다. 용융피크가 하나로 되기 시작하는 시점에서 부터는 등온결정화과정에서 생성된 결정에는 결합이 매우 적기 때문에  $\beta'$ 와  $\beta''$ 의 결정의 구분이 되지 않는다고 볼 수 있다.

Fig.6에는 85/15 sPS/PPO 블렌드 시료의 등온 결정화 후의 용융거동을 보인 것이다. 낮은 결정화 온도에서 결정화한 시료는 예비용융피크 이외에 세개의 뚜렷한 용융피크를 보이는데 결정화 온도가 올라갈수록 가장 고온쪽 용융피크의 위치는 거의 변화가 없는 반면, 중간 용융피크는 고온쪽으로 이동하면서 점점 커지다가 결정화온도가 245°C인 시료부터는 고온쪽 용융피크와 합쳐져서 용융피크는 2개만 나타난다. 이후로는 결정화 온도의 증가에 따라 저온쪽 용융피크가 고온쪽으로 이동하는 정도가 고온쪽 용융피크의 이동정도보다 크면서 피크의 크기의 증가도 커서 257°C에서 결정화 한 시료는 완전히 하나의 용융피크만 나타났다. 그 이후로는 결정화 온도의 증가와 더불어 더 이상의 용융피크의 분리가 없이 용융점만 증가하였다. 이와 같이 블렌드에서 결정화 온도가 낮은 경우에 뚜렷한 3개의 피크를 보이는 것은 sPS 단독 결정화인 경우와 비교할 때 유리전이온도가 매우 높고 sPS와 용융상에서 상용성이 뛰어난 PPO가 sPS의 결정성장과정에 보다 큰 결합을 갖도록 할 수 있기 때문에 열역학적으로 안정성이 다른 3종류의  $\beta$  결정이 생성된 것으로 볼 수 있다. 따라서 sPS가 하나의 용융피크를 나타나게 하는 결정화 온도가 253°C인 반면에 85/15 블렌드는 257°C로 4°C정도 높게 나타났다.

PPO가 sPS의 결정화거동에 미치는 영향을 살펴보기 위해 340°C에서 10분 유지시킨 후 상온으로 분당 10°C로 냉각시키면서 비등온 결정화곡선을 얻었다. 그 후에 같은 속도로 300°C까지 승온시키면서 용융곡선을 측정하였다. Fig.7에 비등온결정화온도( $T_{c,max}$ : 결정화곡선의 피크점에 해당하는 온도)와 용융점의 변화를 PPO함량에 따라 나타내었다. PPO 함량이 늘어날수록 결정화온도가 낮아지는 것으로 보아 PPO가 sPS의 결정화를 방해하지만 3-7% PPO함량에서는 결정화온도가 순수한 sPS보다 증가하는 것으로 보아 소량의 첨가는 PPO의 첨가에 따른 유리전이온도의 증가에 기인하는 용융물의 확산속도의 저하보다는 임계크기의 핵생성에 필요한 활성화에너지를 저하시켜 핵생성속도의 증가의 기여가 크기 때문에 오히려 결정화속도는 빨라진 것으로 볼 수 있다. 그러나 PPO함량이 15%보다 크게되면  $T_{c,max}$ 의 급격한 감소를 볼 수 있다. 이는 PPO의 첨가에 의한 핵생성속도의 증가의 기여보다는 유리전이온도의 증가에 따른 확산의 어려움과 결정화할 수 있는 성분 즉 sPS의 농도의 감소에 기인하는 결정화 속도의 감소의 기여도가 월등히 크기 때문이다. PPO함량이 50%에서는  $T_{c,max}$ 를 관찰할 수 없었다. 비등온 결정화한 sPS의 용융피크는 2개로 나타나지만 블렌드물은 3개의 용융피크를 보이는데 고온쪽 용융피크(승온과정중에 결합이 있는  $\beta'$  결정이 재결정화한 결정의 용융)가 가장 크게 나타났다. 앞에서 언급한 바와 같이 용융온도가 340°C로 하고 그 온도에서의 유지시간을 10분 정도로 한 후에 보통의 속도로 냉각하면 결합을 갖는  $\beta$  결정이 주로 얻어진다고 하였다. 그러므로 이와 같은 다중용융피크는 열역학적인 안정성이 다른  $\beta$  결정이 혼재하고 승온시에 안정화되면서 재결정화하여 결합이 작은 결정이 생성되기 때문

에 고온쪽 용융피크가 가장 크게 나타났다고 볼 수 있다. 고온쪽 용융피크의 용융점은 PPO함량에 따라 감소하는 폭이 매우 작은 반면에 저온쪽의 용융점은 약간 크게 나타났다. 그러나 여기서 구한 용융점은 평형용점이 아니기 때문에 PPO함량에 따른 용융점의 변화로서는 PPO와 sPS의 혼화성을 말할 수는 없다.

### 3.4 등온결정화거동

일반적으로 고분자의 전결정화속도(overall crystallization rate)의 측정은 DSC상에서 많이 행하나 undercooling이 작아서 결정화속도가 느린 경우에는 직교 편광하에 있는 편광현미경상에서 결정화에 따른 투과광의 세기 변화로 전결정화 속도를 구한다. 본 연구에서는 후자의 방법을 택하였다. 이런 상태에서의 투과광의 세기는 결정화과 같은 이방성 물질이 생성되는 경우에는 시료내에 존재하는 결정의 양에 비례한다. 그러므로 측정된 초기광의 세기를  $I_0$ , 어떤 시간  $t$ 에서 투과광의 세기를  $I_t$ , 결정화 종결점에서 광의 세기를  $I_c$ 라 하면 임의의 시간  $t$ 에서의 결정화도  $X_t$ 는 다음 식으로부터 계산할 수 있다.

$$X_t = \frac{(I_t - I_0)}{(I_c - I_0)} \quad (1)$$

전결정화 속도에 관한 Avrami식을 기본으로 하고 1차, 2차 결정화만 고려하면  $X_t$ 는 식(2)로 표시가 가능하다.

$$X_t = X_1^p [1 - \exp[-K_p(t - \theta_p)^{n_p}]] + X_2^q [1 - \exp[-K_q(t - \theta_q)^{n_q}]] \quad (2)$$

여기서  $X_1^p$ 는 시간  $t$ 동안 1차 결정화에 의해 진행된 결정화도,  $X_2^q$ 는 시간  $t$ 동안 2차 결정화에 의해 진행된 결정화도,  $K_p, K_q$ 는 각각 1차, 2차 결정화 속도상수이고,  $n_p, n_q$ 는 각각 1차, 2차 결정화의 Avrami지수,  $\theta_p$ 는 1차 결정화 유도시간,  $\theta_q$ 는 2차 결정화 유도시간이다. 등온결정화한 실험 결과를 식(2)를 이용하여 curve fitting하였다. 일반적으로 Avrami지수( $n_p$ )는 거의 모든 시료가 1-1.8정도의 값을 보이며, 동일시료인 경우는 결정화 온도가 증가할수록 약간 낮아지는 경향을 보이고 있다. 이와 같이 Avrami지수가 1.5전후로 나타난 것은 생성결정의 형태가 구상이 아니라 침상에 가까운 것을 의미한다. 실제 현미경으로 관찰된 결정의 모양은 구상보다는 침상형태에 가깝게 나타났다.

Fig.8은 블렌드 조성에 따르는 반결정화 시간을 플롯한 그림인데 PPO함량이 소량인 경우에 반결정화 시간이 순수한 sPS보다 오히려 짧게 나타났다. 이와 같은 소량의 첨가 시에는 PPO의 첨가에 따른 유리전이온도의 증가에 기인하는 용융물의 확산속도의 저하보다는 임계크기의 핵생성에 필요한 활성화에너지를 저하시켜 핵생성속도의 증가의 기여가 크기 때문에 오히려 결정화속도는 빨라진 것으로 볼 수 있다. 그러나 PPO함량이 15%보다 크게되면 반결정화시간은 급격히 증가함을 볼 수 있다. 이는 PPO의 첨가에 의한 핵생성속도의 증가의 기여보다는 유리전이온도의 증가에 따른 확산의 어려움과 결정화할 수 있는 성분 즉 sPS의 농도의 감소에 기인하는 결정화속도의 감소의 기여도가 월등히 크기 때문이다.

### 참고문헌

- 1) G.Odian, "Principles of Polymerization", 3rd Ed., Chap.6, John Wiley&Sons (1991).
- 2) J.A.Brydson, "Plastics Materials", 5th Ed., Chap.16, Butterworths (1989).
- 3) M.Bank, J.Leffingwell, and C.Thies, *Macromolecules*, 4, 43 (1971).
- 4) G.Natta, P.Pino, P.Corradini, F.Danusso, and E.Mantica, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 1700 (1955).
- 5) G.Natta, P.Corradini, and I.W.Bassi, *Nuovo Cimento. Suppl*, 15, 68 (1960).
- 6) P.R.Sundararajan, and N.J.Tyrer, *Macromolecules*, 15, 1004 (1982).

- 7) M.Kobayashi, T.Nakaoki, and N.Ishihara, *Macromolecules*, **22**, 4377 (1989).
- 8) W.J.MacKnight, F.E.Karasz, and J.Stoelinting, *J. Polym. Eng. Sci.*, **10**, 133 (1970).
- 9) N.Ishihara, M.Kuramoto, and M.Uoi, *Macromolecules*, **21**, 3356 (1988).
- 10) G.Guerra, C.De Rosa, V.M.Vitagliano, V.Petraccone, and P.Corradini, *Macromolecules*, **23**, 1539 (1990).
- 11) C.De Rosa, M.Rapacciuolo, G.Guerra, V.Petraccone, and P.Corradini, *Polymer*, **33**, 1423 (1992).
- 12) Y.K.Wang, J.D.Savage, D.Yang, and S.L.Hsu, *Macromolecules*, **25**, 3659 (1992).
- 13) C.G.Zimba, J.F.Rabolt, and A.D.English, *Macromolecules*, **22**, 2867 (1989).
- 14) N.M.Reynolds, H.D.Stidham, and S.L.Hsu, *Macromolecules*, **24**, 3662 (1991).
- 15) G.Guerra, C.De Rosa, V.Petraccone, and P.Corradini, *Polymer J.*, **23**, 1435 (1991).
- 16) J.Plans, W.J.MacKnight, and F.E.Karasz, *Macromolecules*, **17**, 810 (1984).
- 17) O.Greis, Y.Xu, T.Asano, and J.Petermann, *Polymer*, **30**, 590 (1989).
- 18) E.J.C.Kellar, C.Galiotis, and E.H.Andrews, *Macromolecules*, **29**, 3515 (1996).
- 19) G.Guerra, C. De Rosa, V.Petraccone, and P.Corradini, V.M.Vitagliano, *J. Polm. Sci., Polymer Phys.*, **29**, 265 (1991).
- 20) S.Cimmino, E.Martuscelli, C.Silvestre, and E. Di Pace, *Polymer*, **34**, 2799 (1993).
- 21) C.Leonard, J.L.halary, and L.Monnerie, *Macromolecules*, **21**, 2988 (1988).
- 22) J.L.Koenig and M.J.M.Tovar Rodriquez, *Appl. Spectroscopy*, **35**, 543 (1981).
- 23) E.R.Malinowski, *Anal.Chem.*, **49**, 606 and 612 (1977).

Table 1. Factor analysis of FT-IR spectra of sPS/PPO blend system in the region of 1800 to 800  $\text{cm}^{-1}$  at 340°C

(sPS/PPO)	EIGENVALUE	LOG(EIGENVALUE)	RE $\times 10^4$	IND $\times 10^4$
97/3	6.76577	.830319	61.3257	1.7035
93/7	.159671	-0.706775	37.9012	1.5163
85/15	.051164	-1.291040	23.7351	1.4836
75/25	.016537	-1.781542	14.8351	1.6483
70/30	.005215	-2.282729	8.8827	2.2206
65/35	.001131	-2.946577	6.9895	6.9894
50/50	.000507	-3.294878		

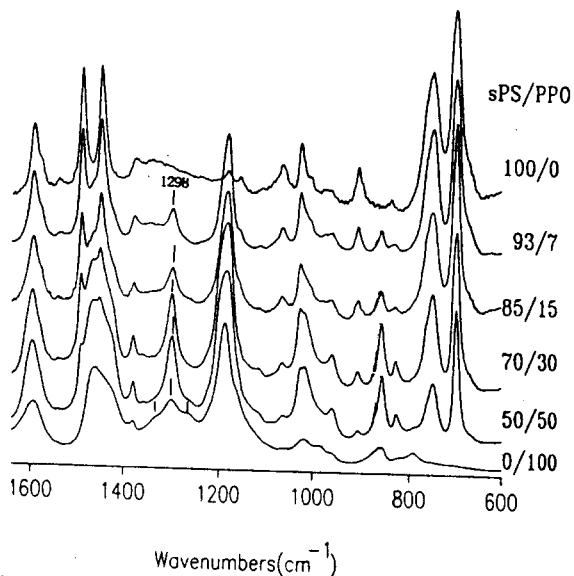


Fig 1. IR absorbance spectra of sPS, PPO, and sPS/PPO blends at 340°C.

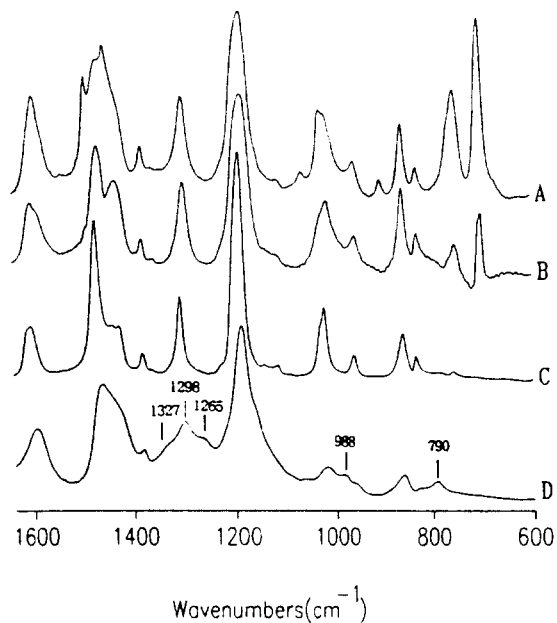


Fig 2. IR absorbance spectra. (A) sPS/PPO (70/30) at 340°C (C) PPO at room temperature. (D) PPO at 340°C Difference spectrum. (B) sPS/PPO (70/30) at 340°C - sPS at 340°C

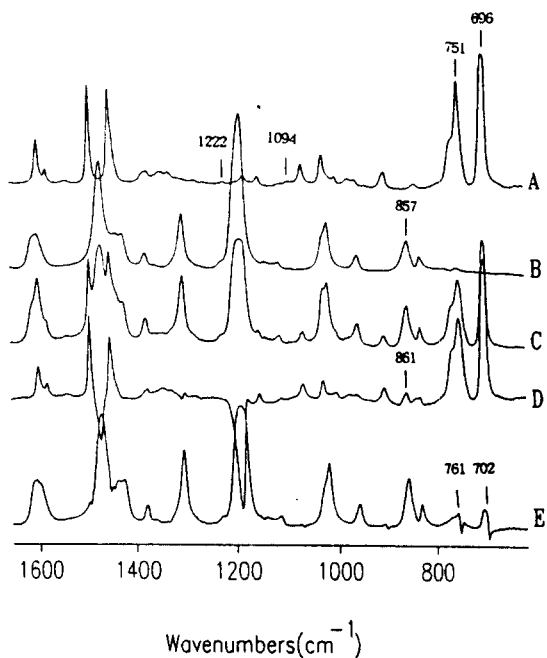


Fig 3. IR absorbance spectra at room temperature. (A) Pure sPS (B) Pure PPO (C) sPS/PPO (70/30) Difference spectra. (D) sPS/PPO (70/30) - Pure PPO (E) sPS/PPO (70/30) - Pure sPS

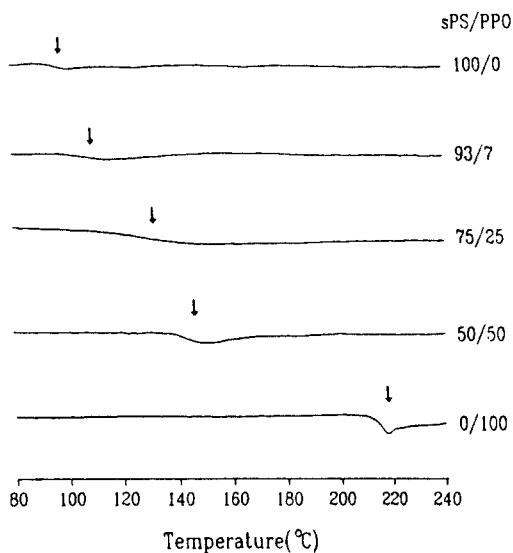


Fig 4. DSC thermograms of the sPS/PPO blends.

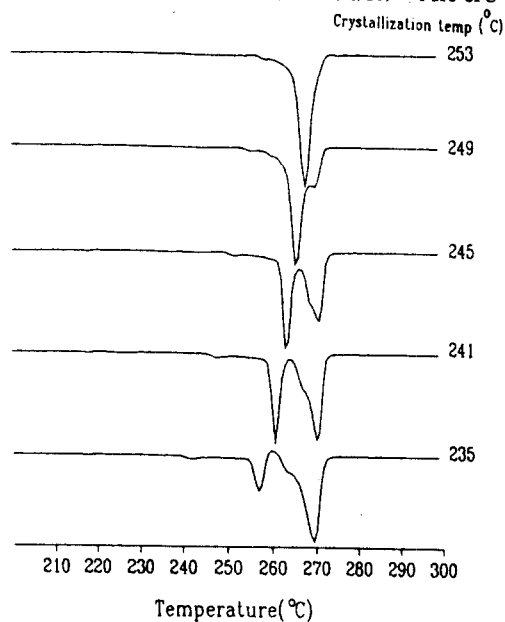


Fig 5a. DSC melting thermograms of sPS crystallized isothermally at various temperatures and cooled to room temperature.

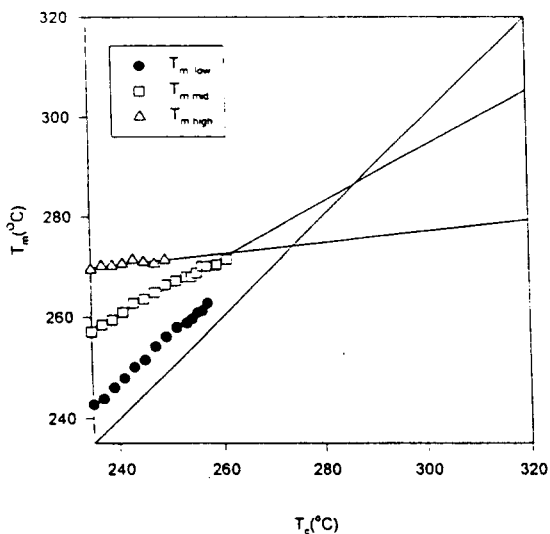


Fig 5.b. Hoffman-Weeks plot of sPS.

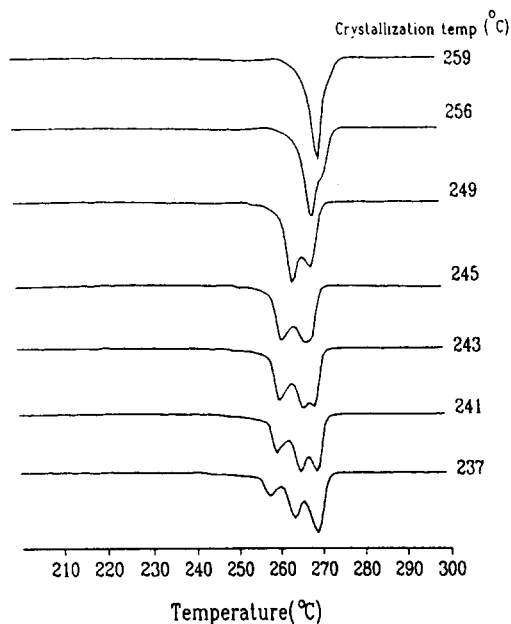


Fig 6. DSC melting thermograms of sPS/PPO 85/15 crystallized isothermally at various temperatures and cooled to room temperature.

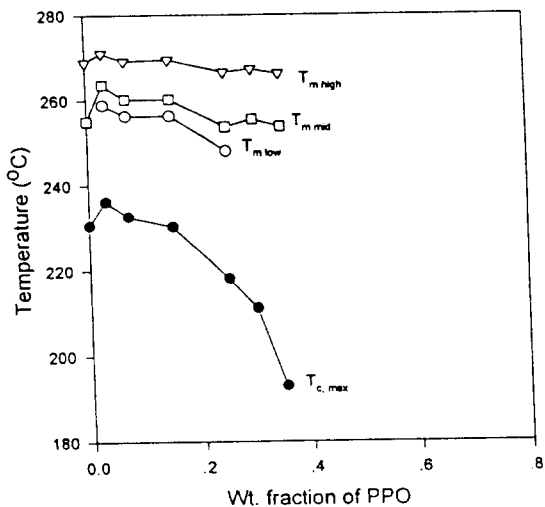


Fig 7. Melting and crystallization temperature of sPS/PPO blends.

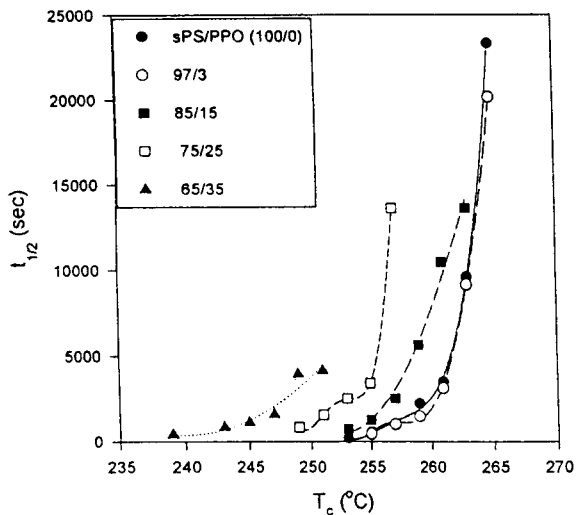


Fig 8. Half-time of crystallization as a function of  $T_c$  for sPS/PPO blends for different blend compositions.