

# 폴리메타크릴레이트와 염소를 포함하는 고분자의 상용성

하 창 식 · 조 원 제

## 서 론

고분자 블렌드에 있어서의 상용성은 대단히 중요한 주제로 최근 많은 관심을 끌어들였다.<sup>1~3</sup> 잘 알려진 바와 같이 대부분의 고분자혼합물에서 성분고분자들은 혼합시킨 사슬구조로 인해 entropy gain이 너무 작아 서로 잘 섞이지 않는 성질이 있다. 그러나 상용성고분자 블렌드에 있어서의 혼합시 자유에너지 변화( $\Delta G_m$ )는 식 (1)에서 보는 바와 같이

$$\begin{aligned} \Delta G_m &= \Delta H_m - T \Delta S_m \\ &= \left( \frac{\phi_1}{N_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{N_2} \ln \phi_2 \right) + \chi \phi_1 \phi_2 \quad (1) \end{aligned}$$

각 성분들 간의 조성에 따라 가성적인 (additive ; combinatorial) 항 이외의 성분 상호간의 상호인력이 중요한 역할을 하게 된다. 성분 고분자들간의 상호작용으로 인해 전혀 다른 구조를 가지고 있음에도 불구하고 혼합시 상용성이 있는 (miscible) 고분자 혼합물들로는 polystyrene(PS)과 poly(vinyl methyl ether)(PVME),<sup>4~8</sup> poly(vinyl chloride)(PVC)와 poly( $\epsilon$ -caprolactone)(PCL),<sup>9~11</sup> PS와 poly(2,6-dimethyl 1,4-phenylene oxide)(PPO)<sup>12~15</sup> 등을 들 수 있다. Table 1은 그 밖의 대표적인 주요 상용성 고분자 블렌드의 종류를 열거한 것이다. PS/PPO blend만이 General Electric 사에 의해 Noryl이라는

상품명으로 상업화에 성공한 경우이지만, 상용성 고분자 블렌드계의 물성은 성분 고분자들 각각의 물성은 물론이고, 그 성분들의 평균적인 물성의 합보다 더 큰 경우가 대부분이고 기계적인 혼화성(mechanical compatibility)을 확실히 보장해 준다는 의미에서 상당히 중요한 분야이어서 상품적 가치도 크다고 보아야 하겠다.



하 창 식

- 1978 부산대 화공과(공학사)
- 1980 한국과학기술원 화공과 (공학석사)
- 1987 한국과학기술원 화공과 (공학박사)
- 1989 미국 Univ. of Cincinnati (Post-Doc.)
- 1982~ 부산대 고분자공학과 현재 부교수



조 원 제

- 1963 부산대 화학과(이학사)
- 1965 부산대 화학과(이학석사)
- 1975 부산대 화학과(이학박사)
- 1978 프랑스 파리 VI대학 (이학박사)
- 1984 캐나다 Laval대학 화학과 초빙교수
- 1985 미국 Stanford대학 화공과 연구교수
- 1968~ 부산대 고분자공학과 현재 교수

### Miscibility of Polymethacrylates and Chlorinated Polymers

부산대학교 고분자공학과(Chang Sik Ha and Won Jei Cho, Dept. of Polymer Sci. & Eng., Pusan National University, Pusan 609-735, Korea)

**Table 1.** Examples of Miscible Polymer Blends

Poly(vinyl chloride)-butadiene/acrylonitrile copolymers (23~45% AN).	Styrene/acrylonitrile copolymers (9~28% AN)-poly(methyl methacrylate).
Poly(vinyl chloride)-ethylene/vinyl acetate copolymers (65~70% VA).	Styrene/acrylonitrile copolymer(28% AN)-poly( $\epsilon$ -caprolactone).
Poly(vinyl chloride)-ethylene/vinyl acetate/carbon monoxide terpolymers.	Syndiotactic poly(methyl methacrylate)-isotactic poly(methyl methacrylate).
Poly(vinyl chloride)-poly( $\epsilon$ -caprolactone).	Poly(methyl methacrylate)-poly(vinylidene fluoride).
Poly(vinyl chloride)-poly(butylene terephthalate)/polytetrahydrofuran (AB) <sub>n</sub> block copolymers.	Poly(ethyl methacrylate)-poly(vinylidene fluoride).
Atactic polystyrene-isotactic polystyrene.	Poly( $\epsilon$ -caprolactone)-polyhydroxyether of bisphenol A.
Polystyrene-poly(vinyl methyl ether).	Poly(ethylene oxide)-poly(acrylic acid).
Polystyrene-poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide).	Polyvinylpyrrolidone-poly(acrylic acid).
	Poly(sodium styrene sulfonate)-poly(vinylbenzyl trimethyl ammonium chloride).

**Table 2.** Additional Examples of Potential Utility of Miscible Polymer Blends<sup>1</sup>

Miscible polymer blend	Utility
Bisphenol A polycarbonate-poly( $\epsilon$ -caprolactone)	Improved moldability
Poly(vinylidene fluoride)-methyl methacrylate/vinyl fluoride(68/32) copolymer	Excellent transparency
Bisphenol A polycarbonate-poly(ethylene terephthalate)	Clear film and sheeting for packaging applications
Poly(hydroxy ether) of bisphenol A-thermoplastic polyurethane	Binder composition for magnetic tape
Poly(vinylbutyrate)-poly(n-propyl acrylate)	
Epoxy-poly(butylene terephthalate)/poly(tetrahydrofuran)(AB) <sub>n</sub> block copolymers	Improved toughness
Poly( $\epsilon$ -caprolactone)-poly(hydroxy ether) of bisphenol A	Improved toughness; improved stress crack resistance
Ethylene/N-methyl-N-vinyl acetamide or ethylene/N,N-dimethyl acrylamide-poly(vinyl chloride)	Improved toughness and flexibility for PVC
Poly( $\epsilon$ -caprolactone)-g-polystyrene-poly(vinyl chloride)	Permanently plasticized PVC
Poly( $\epsilon$ -caprolactone)/diene block copolymers-styrene/acrylonitrile copolymers	Improved toughness for styrene/acrylonitrile copolymers
ABS-thermoplastic polyurethane	
Bisphenol A polycarbonate-poly(ethylene terephthalate)	Improved flow in fiberglass filled with compositions for PET addition to polycarbonate
Poly(vinyl chloride)-poly(butylene terephthalate)-poly(tetrahydrofuran) (AB) <sub>n</sub> block copolymer	Acoustical damping
Cellulose nitrate-poly(methyl vinyl ether) or poly(ethyl vinyl ether)	Plasticized composition of cellulose nitrate
PVC- $\alpha$ -methylstyrene/methyl methacrylate/acrylonitrile (36/55.5/8.5)	Transparent impact-resistant lens(graft copolymer incorporated with matched refractive index with miscible polymer matrix)

Table 2와 같이 상임화 가능성이 큰 상용성 고분자 블렌드계도 주목할 만한 것이라고 본다. 그런데, Table 1과 2를 자세히 살펴보면, PVC나 PCL과 같은 주쇄 혹은 측쇄에 염소(Cl) 혹은 ester기를 가지고 있는 고분자가 상용성 고분자계의 대부분을 차지하고 있음을 알 수 있다.

일반적으로 고분자의 상용성은 성분분자들간의 특별한 상호작용에 기인하는 경우가 대부분인데, 주로, 수소결합이나, 산-염기 상호작용 또는 dipole-dipole 상호작용 등을 포함하고 있다.

Fig. 1은 PVC와 PCL, Ethylene/dimethylamide Copolymer(E/DMA) 및 polymethylacrylate(PMA)의 분자구조를 중심으로 이들 성분간의 상호작용을 설명하고 있다.<sup>15</sup> 이 그림에서 알 수 있듯이 PVC는 PCL의 주쇄에 있는 C=O기보 인해서 수소결합에 의한 상호작용을 할 수도 있고 E/DMA내의 측쇄의 C=O기에 붙어있는 N기의 비공유 전자쌍과 PVC의 δ<sup>-</sup> 전하에 의한 산-염기 상호작용도 가능하며, 또한 PMA와는 쌍극자-쌍극자 상호작용이 가능하다.

이로서 염소를 포함하는 PVC는 주쇄 혹은 측쇄의 ester기와 특별한 상호작용이 있음을 알 수 있는데 이 때문에 많은 학자들이 상호작용의 정확한 메커니즘을 밝히기 위해 연구를 집중해 왔다.<sup>17~20</sup> 그러나 특히 수소결합에 의한 상호작용과 쌍극자-쌍극자 상호작용에 의한 상용성의 차이는 명확하게 구분되지 않아 아직도 완전한 해답이 주어지지 않고 그에 관한 논문이 계속 발표되어 오고 있다.

Fig. 2에 정리된 바와 같이 PVC(염소당량 56wt%)가 아닌 염소를 포함하는 chlorinated polyethylene(CPE) (염소함량 48% 이하), chlorinated poly(vinyl chloride)(CPVC) (염소함량 65, 68%) 및 vinyl chloride와 vinylidene chloride가 12/88 조성으로 된 공중합체인 Saran (염소함량 70 wt% 이상) 경우도 똑같이 polyester, PMA 및 polyacrylate(PA)와 특별한 상호작용을 하는 것으로 보고되어 있다.

본 총설은 염소를 포함하고 있는 고분자와 특히 측쇄에 ester기를 갖고 있는 폴리에틸렌테레프탈

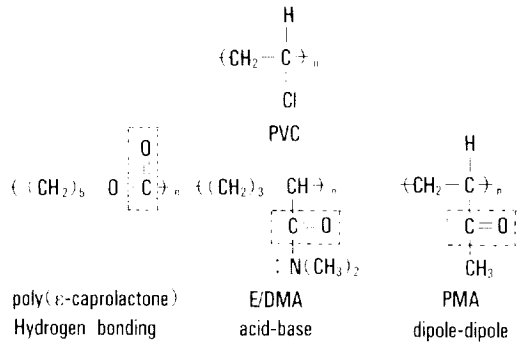


Fig. 1. Specific interactions in PVC blends with poly( $\epsilon$ -caprolactone), E/DMA and Polymethacrylates (PMA).

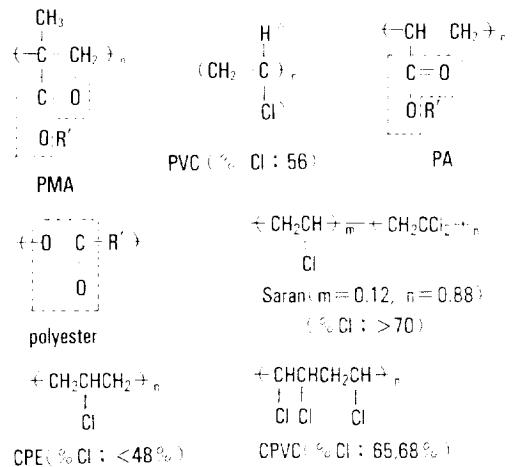


Fig. 2. Chemical formula of several chlorine containing polymers, polyester, polyacrylates(PA) or poly(methacrylate)s.

과의 블렌드에 있어서의 상용성 연구에 대한 최근 연구결과들을 정리해보고자 한다. 이들 결과들은 이들 블렌드의 상호작용에 관한 학문적인 자료로 유용할 뿐만 아니라, 여기서 다루고 있는 블렌드계의 상업화의 자료로도 될 것으로 기대된다.

## Cl 함량과 CH<sub>2</sub>/COO 비

가나나 Laval University의 Prud'homme교수님은 이 주제에 대해 몇가지 중요한 결과들을 발표하였다.<sup>21~25</sup> 1984년 Table 3과 같이 3가지 종류의

**Table 3.** Description of the Polymers Used in the Study of Ref. 26

Polymer	Acronym	$\bar{M}_w$ (kg/mol)	$T_g$ (°C)	$T_m$ (°C)
Poly(ethylene terephthalate)	PET	53	85	268
Poly(butylene terephthalate)	PBT	45	43	236
Poly(hexamethylene terephthalate)	PHMT	30	14	154
Chlorinated Polyethylene (36%)	PECl 36	—	-12	125
Chlorinated Polyethylene (42%)	PECl 42	—	-4	125
Chlorinated Polyethylene (48%)	PECl 48	—	5	—
Poly(vinyl chloride)	PVC	175	85	—
Chlorinated PVC	CPVC	100	129	—
Copolymer containing more than 80% of vinylidene chloride	Saran F <sup>a</sup>	135	56	—
	Saran B <sup>b</sup>	100	7	175
	Saran C <sup>c</sup>	82	0	175

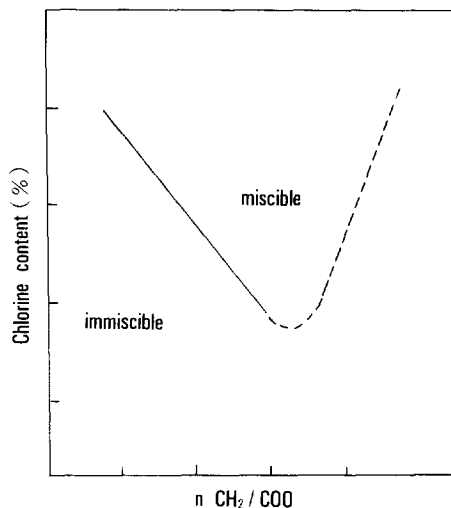
<sup>a</sup> Comonomer is acrylonitrile

<sup>b</sup> Comonomer is vinyl chloride

<sup>c</sup> Comonomer is vinyl acetate

polyester와 8종의 염소를 포함하는 고분자 blend들의 상용성을 DSC를 이용하여 연구한 결과 이들 블렌드는 모두 단일  $T_g$ 를 보이는 상용성계였음을 밝혔으며,<sup>26</sup> 특히 polyester내의 ester농도( $CH_2/COO$ 비)와 염소를 포함하는 고분자들내의 염소함량(%)이 상용성과 밀접한 상관관계가 있음을 밝혔다. 즉, Fig. 3과 같이 polyester의 종류와 염소를 포함하는 고분자들의 종류에 관계없이 Cl content(%)가 많을수록 Cl의 극성증가로 인해 상용성이 증가하며, 특히 polyester내의 ester기의 함량( $CH_2/COO$ 비)이 Cl기와의 상호작용에 중요한 parameter임을 밝혔다.

Prud'homme 교수팀은 또한, polymethylmethacrylate 등 7종의 polymethacrylate들과 polymethyl acrylate 등 4종의 polyalkyl acrylate와 CPE, PVC,



**Fig. 3.** Schematic diagram illustrating the influence of the ester concentration of the polyester and of the chlorine concentration of the chlorinated polymer on their miscibility.

CPVC 등의 염소를 포함하는 고분자의 블렌드의 상용성을 DSC로 연구한 결과 역시 (Table 4) Fig. 4와 같이 Cl기와  $-COO$ 기의 interaction에 필요한 적절한  $CH_2/COO$ 비와 Cl함량 등이 존재함을 알았다.<sup>21</sup> 이 경우 polyester와 염소를 포함하는 고분자 블렌드의 경우와 같이 Cl함량이 높을수록 상용성이 높았고  $CH_2/COO$ 비가 6까지는 상용성이 증가하나 6 이상에서는 상용성이 없다고 보고하였다.

또한, 이 연구 group은 이들 사이의 상호작용을 더욱 자세히 연구하기 위해 polymethyl methacrylate의 tacticity를 달리할 때 PVC 또는 CPVC (염소량 68%)와의 상용성을 연구하였는데, Cl함량과  $CH_2/COO$  비만큼은 영향이 작았으나 syndiotactic PMMA 경우 isotactic PMMA 보다 PVC 또는 CPVC와의 상용성이 약간 더 양호하다고 보고하고 tacticity도 어느정도 상용성에 영향을 준다고 보고하였다.<sup>27,28</sup>

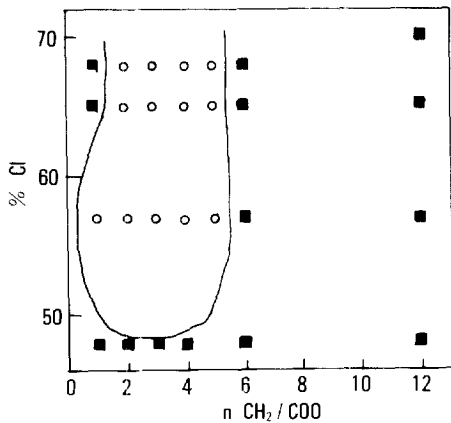
최근, Prud'homme 교수팀은 Frank, Morawetz 등에 의해 도입된<sup>29-36</sup> fluorescence spectroscopy를 이용한 nonradiative energy transfer(NRET) 개념을 응용하여 이들의 상용성을 더욱 깊이 조사하였다.

**Table 4.** List of Polymers Used in the Study of Ref. 21

Polymer	Acronym	Molecular weight (kg/mol)		$T_g$ (K)
		Number-average	Weight-average	
Poly(alkyl methacrylate)s				
alkyl = methyl	PMMA	47	84	358
ethyl	PEMA	90	147	342
<i>n</i> -propyl	PPMA	210	270	324
<i>n</i> -butyl	PBMA	88	150	295
<i>n</i> -amyl	PAMA	22	61	269
<i>n</i> -hexyl	PHMA	80	109	259
<i>n</i> -lauryl	PLMA	43	84	228
Poly(alkyl acrylate)s				
alkyl = methyl	PMA	1	1	262
ethyl	PEA	30	50	257
<i>n</i> -butyl	PBA	38	66	224
<i>n</i> -octadecyl	POA	15	32	...
Chlorinated polymers				
Chlorinated polyethylene	CPE	...	...	278 <sup>a</sup>
Poly(vinyl chloride)	PVC	...	80	349
Chlorinated PVC	CPVC-65	60	112	361
	CPVC-68	...	100	400
Saran	...	...	100	278 <sup>b</sup>

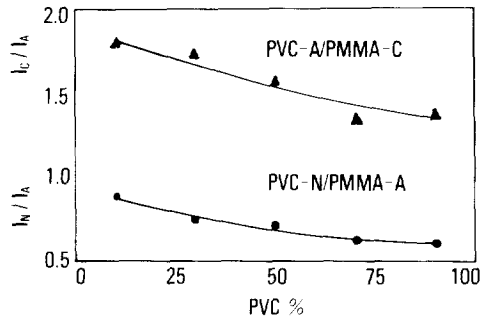
<sup>a</sup> Film cast from butanone.

<sup>b</sup> Dry powder supplied by Polyscience Inc.



**Fig. 4.** Miscibility/immiscibility of polymethacrylate/chlorinated polymer blends : round to miscible blends and filled squares to immiscible blends.

Fig. 5는 두개의 다른 donor-acceptor를 사용하여 각각 PVC에 naphthalene, PMMA에 anthracene을



**Fig. 5.** Fluorescence intensity ratio versus PVC content in PVC-N/PMMA-A and PVC-A/PMMA-C, respectively. N,C, and A stand for naphthyl, carbazolyl and anthryl labels, respectively.

labelling한 경우와( $I_N/I_A$ ), PVC에 anthracene, PMMA에 carbazole을 labelling한 경우의 fluorescence intensity ratio( $I_C/I_A$ )를 PVC/PMMA blend에

서의 PVC함량에 따라 plot한 그림이다. PVC의 함량이 증가할수록(즉, blend에 Cl함량이 증가할수록) blend의 상용성이 증가한다고 보고하였다.<sup>37,38</sup> NRET 개념이 의한 blend의 상용성 연구결과에 의하면 fluorescence에 의한 energy transfer가 클수록 ( $I_N/I_A$  혹은  $I_C/I_A$  값이 작을수록) 상용성이 좋다.

DSC나 DMA 등의 열분석에 의해 blend에 있어서의 단일  $T_g$  등으로 상용성 판별이 가능하지만 성분들 간의  $T_g$  차이가 20C 이내로 아주 비슷한  $T_g$ 를 갖거나 혹은 성분의 함량이 극단적인 경우(10% 이하 혹은 90% 이상)의 상용성을 판별하는데 fluorescence spectroscopy가 유용하게 응용되는 것으로 보고되어 있다.<sup>39</sup>

### 혼합열

Walsh와 Higgins도 이 주제에 대해 많은 연구를 행하였는데, 염소를 포함하는 저분자량의 올리고머 동족체를 합성하고 PMMA와의 상용성을 heat of mixing 측정으로 연구하였다.<sup>40~43</sup>

Table 5에 이들이 연구한 시료의 분자량과 Cl함량을 나타내었다.<sup>42</sup> 연구결과 Fig. 6과 같이 Chlorinated octadecane(COD)의 Cl함량이 43% 이상일 때 negative heat of mixing을 보여 상용성이 있게 됨을 보고하였다.

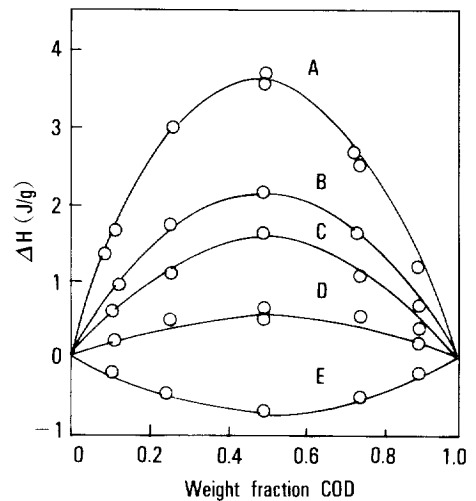
이들은 계속해서, 이러한 실험적인 사실을 바탕으로 혼합열을 상호작용에너지 파라미터  $X_{12}$ 와 상

**Table 5.** Molecular Weights of Chlorinated Octadecanes(COD) Studied in Ref. 42

Sample	Degree of chlorination, $W_{cl}$	M from $W_{cl}$	$M_n$ by v.p.o.
COD 1	0.174	306	314
2	0.246	334	356
3	0.334	376	412
3A	0.349	385	421
4	0.432	438	467
5	0.529	523	546
OMMA23*			434

\*OMMA denotes oligomeric PMMA.

호작용 엔트로피 파라미터  $Q_{12}$ 를 이용한 상태방정식적 고찰에 의해 Table 6 및 Fig. 7과 같이 COD 내의 Cl함량이 43% 이상일 때 negative  $X_{12}$ 를 보이고 곧 PMMA와 상용성이 있음을 이론적으로 증명하였다.<sup>40</sup>



**Fig. 6.** Heats of mixing for oligomeric PMMA(23) with chlorinated octadecanes plotted against weight fraction COD : A=COD 2(24.6% Cl) ; B=COD 3(33.7% Cl) ; C=COD 3A(34.9% Cl) ; D=COD 4(43.2% Cl) ; E=COD 5(52.9% Cl). The black lines are the theoretical curves by Flory equation of state.

**Table 6.** Interaction Energy Parameter ( $X_{12}$ ) and Interaction Entropy Parameter ( $Q_{12}$ ) in the COD/OMMA blends.

	$M_n$	$X_{12}$ (atm.)	$Q_{12}$ (atm. K <sup>-1</sup> )
1. COD 1	314	210	-0.14
2	356	170	-0.13
3	412	105	-0.12
3A	421	75	
4	467	30	
5	546	-35	
2. OMMA 23*	434		

1 atm = 0.1013 j cm<sup>-2</sup> = 0.02422 cal cm<sup>-3</sup>

\*OMMA denotes oligomeric PMMA.

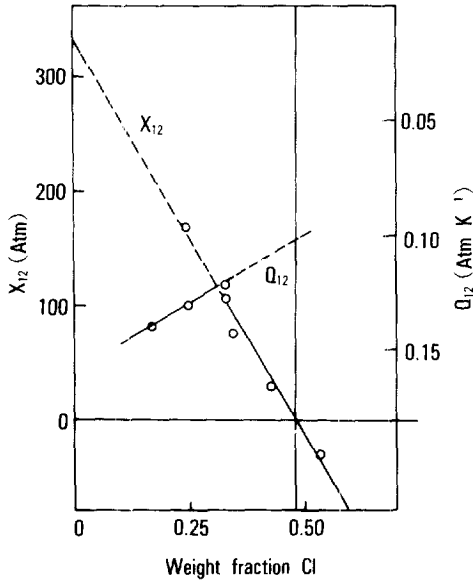


Fig. 7. Values of the interaction energy parameter,  $X_{12}$ , and the interaction entropy parameter,  $Q_{12}$ , for mixtures of oligomeric PMMA with chlorinated octadecanes against the percentage chlorine in the chlorinated octadecane.

### 치환기 효과

Prud'homme팀과 Walsh-Higgins 연구 결과들을 종합하게 되면 염소를 포함하는 고분자들과 폴리메타크릴레이트(또는 폴리에스터)들의 상용성은 염소를 포함하는 고분자내의 Cl함량과  $\text{CH}_2/\text{COO}$ 비에 크게 의존한다는 것을 알 수 있다.

이들 interaction은 전술한 바와 같은 DSC, heat of mixing approach, fluorescence spectroscopy 이외의 blend의 상용성 연구에 많이 사용되고 있는 FTIR spectroscopy 연구 결과로부터도 확인이 되는데 Fig. 8은 PVC와 E/DMA 블렌드의 FTIR peak로 E/DMA의 CO peak가 PVC와의 blend 경우  $20\text{ cm}^{-1}$ 만큼 shift되는 것으로 보아 interaction의 존재를 분명히 확인할 수 있다.<sup>16</sup>

또한, 이러한 interaction은 조원호교수팀의 열역학적인 상거동(phase behavior) 연구에서도 확인된 바 있다.<sup>44~46</sup>

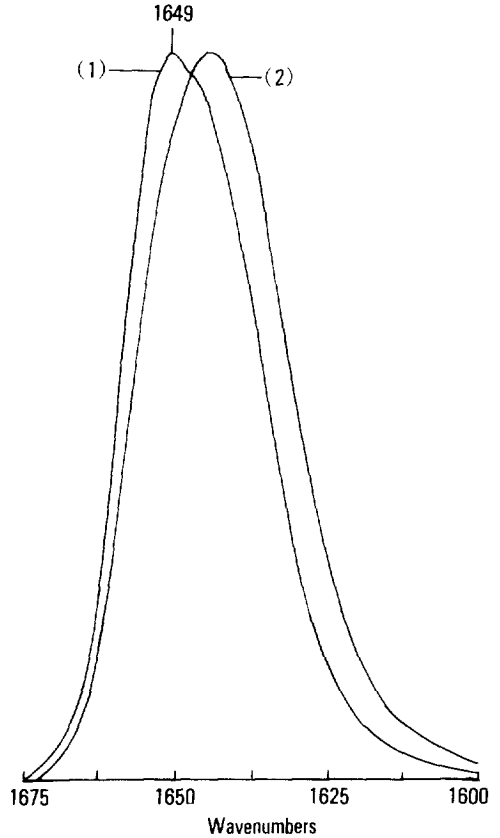


Fig. 8. FTIR spectra of (1) E/DMA and (2) PVC/E/DMA blend in the range  $1600\sim 1675\text{ cm}^{-1}$ .

그러나, 이러한 연구 결과들에는 폴리메타크릴레이트 유도체들의 치환기 효과에 대해서는 상세히 연구되지 않았다. 이에 본 연구팀에서는 치환기 효과를 자세히 연구하기 위해 DSC를 이용하여 PMMA 등 14가지의 폴리메타크릴레이트 치환체들과 PVC, CPE, CPVC, Saran과의 blend의 상용성을 연구하였다(Table 7).<sup>47,48</sup>

Cl함량이 증가할수록 상용성이 증가함은 Prud'homme, Walsh-Higgins의 연구 결과와 일치하였으나, 이들 치환기들의 blend의 상용성에 미치는 효과가 유기 물리 화학적인 Taft식으로 고려될 수 있음을 확인하였다. 즉 Taft에 의하면 지방족 ester의 반응속도는 치환기의 극성과 입체장애효과의 영향을 받

**Table 7.** Characterization and Description of Polymers Used in the Study of Refs. 44 and 45

Polymer	Acronym	Molecular Weight (Kg/mole)		Tg(K)	$\Delta C_p \times 10^2$ (cal/g deg)	Source
		$M_n$	$M_w$			
<b>PMA's</b>						
R = methyl-	PMMA	47	84	365	8.08	Fisher
ethyl	PEMA	90	147	343	7.24	Aldrich
n-propyl	Pn-PMA	210	270	325	6.20	Polysciences
glycidyl	PGMA	11	58	291	11.23	Aldrich
2-hydroxypropyl	PHPMA	36	110	374	8.24	Aldrich
i-propyl	Pi-PMA	150	460	358	8.20	Aldrich
n-butyl	Pn-BMA	220	310	328	5.32	Aldrich
s-butyl	Ps-BMA	22	66	321	4.24	Aldrich
t-butyl	Pt-BMA	54	102	368	3.95	Aldrich
n-amyl	Pn-AMA	22	61	270	4.36	Polysciences
n-hexyl	Pn-HMA	80	109	259	6.54	Aldrich
cyclohexyl	PCHMA	36	84	358	5.50	Polysciences
phenyl	PPhMA	38	80	393	6.79	Aldrich
<b>Chlorinated Polymers</b>						
chlorinated polyethylene	CPE-48	...	...	281	7.18	Polysciences
poly(vinyl chloride)	PVC	...	80	352	5.29	Polysciences
chlorinated PVC	CPVC-65	60	112	359	3.99	Polysciences
	CPVC-68	...	100	389	1.00	Polysciences
poly(vinyl chloride co-vinylidene chloride)	P(VC-VCl <sub>2</sub> )	100	281	-	-	Polysciences

는데 다음과 같은 식으로 표시할 수 있다.

$$\log(k/k_0) = \rho^* \sigma^* + \delta E_s$$

여기서  $k$ 와  $k_0$ 는 치환기가 있는 지방족 ester의 반응속도,  $k_0$ 는 치환기가 없는 지방족 ester의 반응속도이며  $\rho^*$ 는 극성효과를 나타내는 반응속도상수  $\sigma^*$ 는 메틸기 대신 알킬치환기 R의 극성효과에 관계되는 치환상수,  $\delta$ 는 입체장애효과를 갖는 반응속도상수 및  $E_s$ 는 알킬치환기의 치환상수이다.<sup>49~51</sup>

Table 8에 본 연구팀에서 행한 블렌드의 폴리메타크릴레이트의 치환기에 따른 염소를 포함하는 고분자들과의 상용성에 대한 종합적인 결과를 나타내었다. 이 표로부터 Cl함량이 가장 작은 CPE-48(48%) 경우 가장 비상용성영역이 넓음을 알 수 있다.

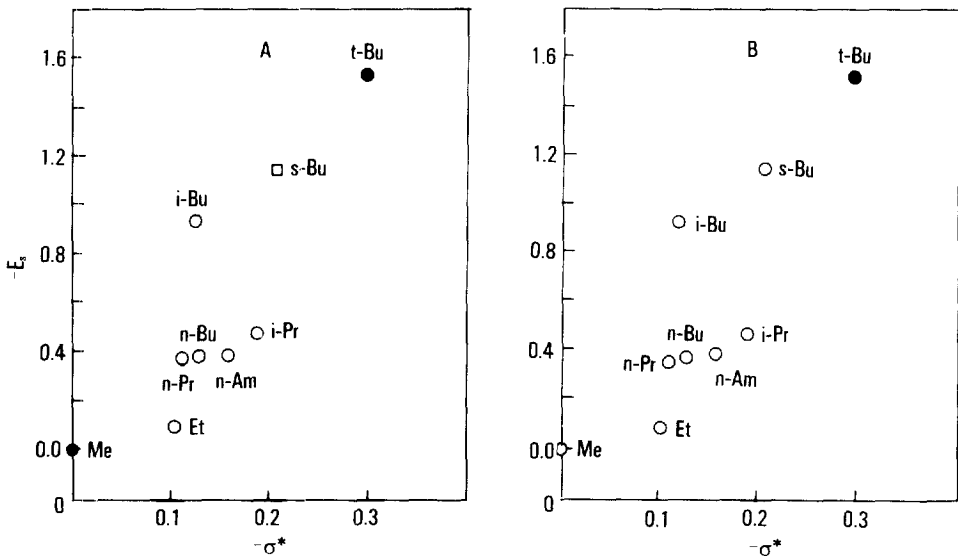
Fig. 9에 치환기의 극성효과( $-\sigma^*$ )와 입체장애효과( $-E_s$ )에 따른 blend의 상용성을 종합적으로 나타내었는데 염소를 포함하는 고분자들의 종류에 관계없이 메틸기와 t-butyl기를 제외하고는 모든 치환기를 갖는 폴리메타크릴레이트 경우 상용성을 보였다. 여기서 보면  $\sigma^*$ 가 양으로 갈수록  $E_s$ 가 1보다 작을수록 상용성이 있음을 알 수 있다.

그런데 butylmethacrylate 치환기를 갖는 폴리메타크릴레이트와 염소를 포함하는 고분자들과의 블렌드 경우 t-butyl 치환기를 가질 때 상용성이 없었는데(Table 8 참조) 이 결과는 Fig. 9로서 잘 설명될 수 있다. 즉 t-butyl methacrylate 경우 염소를 포함하는 고분자들과의 blend에서 i-butyl methacrylate와 s-butyl methacrylate 보다 입체장애효과가



**Table 8.** Polar( $\sigma^*$ ) and Steric( $E_s$ ) constants of Substituent Group in PMA's and Miscibility or Immiscibility of 1 : 1 Blend of PMA's with Chlorinated Polymer.

Substituent group in PMA's	$-\sigma^*$	$-E_s$	Miscibility or Immiscibility				
			CPE-48 (Cl : 48%)	PVC (Cl : 56%)	CPVC-65 (Cl : 65%)	CPVC-68 (Cl : 68%)	Saran (Cl : 78%)
Methyl	0.00	0.00	I	M	I	I	M
Ethyl	0.10	0.07	I	M	M	M	M
n-Propyl	0.115	0.36	I	M	M	M	M
i-Propyl	0.19	0.47	I	M	M	M	M
n-Butyl	0.13	0.39	I	M	M	M	M
i-Butyl	0.125	0.93	I	M	M	M	M
s-Butyl	0.21	1.13	I	M	M	M	M
t-Butyl	0.30	1.54	I	I	I	I	I
n-Amyl	0.16	0.40	I	M	M	M	M
cyclohexyl	0.15	0.79	M	M	M	M	-



**Fig. 9.** Miscibility or immiscibility in the blends of PMA's with (A) PVC, CPVC-65 and CPVC-68 and (B) Saran : (○) miscible, (●) immiscible (□) borderline of immiscibility. PMMA was immiscible with CPVC.

매우 커서 상용성에 부정적인 효과를 가짐을 알 수 있었다.

## 결론

이상에서 염소를 포함하는 고분자들과 폴리메타 크릴레이트들과의 blend의 상용성에 관한 연구 결과들을 정리한 결과 염소를 포함하는 고분자들내의

Cl함량이 클수록 폴리메타크릴레이트내의 COO기와 상호작용이 크며, 이 상호작용은 alkyl기의 길이에 (CH<sub>2</sub>/COO비) 의존하고, 특히 alkyl 치환체의 극성과 입체장애 효과에 크게 의존함을 알았다. 이 blend계는 난연성이 있는 염소를 포함하는 고분자들 혹은 아크릴레이트 수지 산업계에서 blend의 용도 확대를 위해 큰 주목을 받고 있으므로 본 총설은 차후의 연구에 중요한 기초 자료가 될 것으로 믿는다.

### 참 고 문 헌

- O. Olabishi, L. M. Robeson, and M. T. Shaw, "Polymer-Polymer Miscibility", Academic Press, New York, 1979.
- D. R. Paul and S. Newman, "Polymer Blends", Academic Press, New York, 1978.
- L. A. Utracki, "Polymer Alloys and Blends-Thermodynamics and Rheology", Oxford University Press, New York, 1990.
- M. Bank, L. Jeffingwell, and C. Thies, *Macromolecules*, **4**, 43 (1971).
- L. P. McMaster, *Macromolecules*, **6**, 760 (1973).
- T. K. Kwei, T. Nishi, and R. F. Roberts, *Macromolecules*, **7**, 667 (1974).
- T. Nishi, T. T. Wang, and T. K. Kwei, *Macromolecules*, **8**, 227 (1975).
- D. P. Kang, C. S. Ha, and W. J. Cho, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **27**, 1401 (1989).
- J. V. Koleske and R. D. Lundberg, *J. Polym. Sci., Part A-2*, **7**, 795 (1969).
- F. B. Khambatta, F. Warner, T. Russel, and R. S. Stein, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **14**, 1391 (1976).
- Y. J. Shur and B. Ranby, *J. Macromol. Sci., Phys.*, **14**(4), 565 (1977).
- J. Stoeltig, F. E. Karasz, and W. J. MacKnight, *Polym. Eng. Sci.*, **10**, 133 (1970).
- A. R. Shultz and B. M. Beach, *Macromolecules*, **7**, 902 (1974).
- C. H. M. Jacques, H. B. Hopfenberg, and V. Stannett, *Polym. Eng. Sci.*, **13**, 82 (1973).
- W. Wenig, F. E. Karasz, and W. J. MacKnight, *J. Appl. Phys.*, **46**, 4194 (1975).
- M. Iskander, C. Tran, L. M. Robeson and J. E. McGrath, *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 2, 87(1983).
- G. C. Eastmond, M. Jiang, and M. Malinconico, *Polymer*, **24**, 1162 (1983).
- R. E. Prud'homme, *Polym. Eng. Sci.*, **22**, 90 (1982).
- J. J. Ziska, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *Polymer*, **22**, 918 (1981).
- E. M. Woo, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 1347 (1983).
- C. Tremblay and R. E. Prud'homme, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **22**, 1857 (1984).
- M. Aubin and R. E. Prud'homme, *Macromolecules*, **13**, 365 (1980).
- M. Aubin, Y. Bedard, M. Morrissette, and R. E. Prud'homme, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **21**, 223 (1983).
- R. E. Prud'homme, *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 1138 (1983).
- M. Aubin and R. E. Prud'homme, *Macromolecules*, **21**, 2945 (1988).
- R. E. Prud'homme, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 5, 350 (1984).
- E. Lemienx, R. E. Prud'homme, R. Forte, R. Jerome, and P. Teyssie, *Macromolecules*, **21**, 2148 (1988).
- Y. Zhao and R. E. Prud'homme, *Macromolecules*, **23**, 713 (1990).
- L. A. Harrah and C. W. Frank, *J. Chem. Phys.*, **61**, 1526 (1974).
- M. A. Gashgari, and C. W. Frank, *Macromolecules*, **12**, 163 (1979).

31. S. N. Semerak, and C. W. Frank, *Macromolecules*, **203**, 757 (1983).
32. R. Gelles, and C. W. Frank, *Macromolecules*, **15**, 1486 (1982).
33. R. Gelles, and C. W. Frank, *Macromolecules*, **16**, 1448 (1983).
34. C. T. Chen and H. Morawetz, *Macromolecules*, **22**, 159 (1989).
35. F. Mikes and H. Morawetz, *Macromolecules*, **17**, 60 (1984).
36. F. Amrani, J. M. Hung, and H. Morawetz, *Macromolecules*, **13**, 649 (1980).
37. Y. Zhao and R. E. Prud'homme, *Polym. Bull.*, **26**, 1.101 (1991).
38. Y. Zhao and R. E. Prud'homme, *Chemtracts-Macromolecular Chemistry 2* : 1 (1991).
39. D. P. Kang and W. J. Cho, *Polymer (Korea)*, **10**, 3.191 (1986).
40. C. Zhihuan, S. Ruona, D. J. Walsh, and J. S. Higgins, *Polymer*, **24**, 263 (1983).
41. D. J. Walsh, J. S. Higgins, and S. Rostani, *Macromolecules*, **16**, 388 (1983).
42. D. J. Walsh, J. S. Higgins, and C. Zhikuan, *Polymer*, **23**, 336 (1982).
43. D. J. Walsh and G. L. Cheng, *Polymer*, **25**, 499 (1984).
44. M. S. Lee, H. S. Lee, and W. H. Jo, *Polymer (Korea)*, **14**, 5552 (1990).
45. M. S. Lee and W. H. Jo, *Polymer (Korea)*, **15**, 5584 (1991).
46. M. S. Lee, Ph. D. dissertation, Seoul National University Seoul (1991).
47. D. P. Kang, C. S. Ha, R. E. Prud'homme, and W. J. Cho, *Polymer (Korea)*, **12**, 7, 634 (1988).
48. C. S. Ha, R. E. Prud'home, and W. J. Cho, *Polymer (Korea)*, **14**, 5, 506 (1990).
49. J. Shorter, "Correlation Analysis in Organic Chemistry", Clarendon Press, Oxford, 1980.
50. R. A. Y. Jones, "Physical and Mechanistic Organic Chemistry", Cambridge Univ., Press, N. Y. Chap. 3, 1979.
51. R. P. Gilliom, "Introduction to Physical Organic Chemistry", pp. 157-159, Addison-Wesley, Reading, U. S. A., 1970.