

Poly(2, 6-dimethyl-1, 4-phenylene oxide)/
Poly(styrene-co-acrylonitrile) 블렌드에서
Macroinitiator로 합성한 Polystyrene-Poly(caprolactone)
블록공중합체의 상용제로서의 역할에 관한 연구

정 동 권 · 정 한 모* · 양 성 봉* · 윤 구 식*

동부석유화학주식회사 기술연구소

*울산대학교 화학과

(1992년 1월 6일 접수, 1992년 3월 26일 채택)

**Compatibilizing Effect of Polystyrene-Poly(caprolactone)
Block Copolymer Synthesized from Macroinitiator in
Poly (2, 6-dimethyl-1, 4-phenylene oxide)/
Poly(styrene-co-acrylonitrile) Blend**

Dong-Kwon Chung, Han-Mo Jeong*, Sung-Bong Yang* and Koo-Sik Yoon*

Research & Development Center, Dongbu Petrochemical Co., Ltd., Ulsan 680-110, Korea

Dept. of Chemistry, Univ. of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea

(Received January 6, 1992, Accepted March 26, 1992)

요 약 : Macroazoinitiator를 이용하여 polystyrene-poly(caprolactone) (PS-PCL) 블록공중합체를 합성하고, poly(2, 6-dimethyl-1, 4-phenylene oxide) (PPO)/poly(styrene-co-acrylonitrile) (SAN, acrylonitrile의 함량이 25wt%) 블렌드에서의 상용화 효과를 조사하였다. 공중합체 중 PS 블록과 PCL 블록은 각각 PPO, SAN 과 상용성을 가졌으며, 블록공중합체는 SAN의 PPO 영역으로의 용해 정도를 증가시킴을 관찰할 수 있었다.

Abstract: Polystyrene-poly(caprolactone) (PS-PCL) block copolymer was synthesized from macroazoinitiator, and its compatibilizing effect in poly(2, 6-dimethyl-1, 4-phenylene oxide) (PPO)/poly(styrene-co-acrylonitrile) (SAN, 25wt% acrylonitrile) blend was studied. PS block and PCL block in the block copolymer had shown miscibility with PPO and SAN respectively. The dissolution of SAN into PPO domain was promoted by the addition of the PS-PCL block copolymer.

1. 서 론

최근 고분자 재료의 성능, 기능에 대한 요구가 다양한데 비해 이와같은 요구가 단일 고분자

로는 충족키 어려우므로, 서로 다른 고분자를 블렌드하여 원하는 물성을 얻는 고분자 합금에 관한 관심이 증가하고 있다. 그러나 대부분의 고분자 쌍은 상용성이 좋지 못하여 블렌딩 시

물성의 저하가 관찰되므로 이의 개선이 요구되며, 두 구성 고분자와 상용성이 좋은 블록으로 구성된 블록공중합체를 상용화제로 사용하는 것이 한 방법으로 이용되고 있다[1-4].

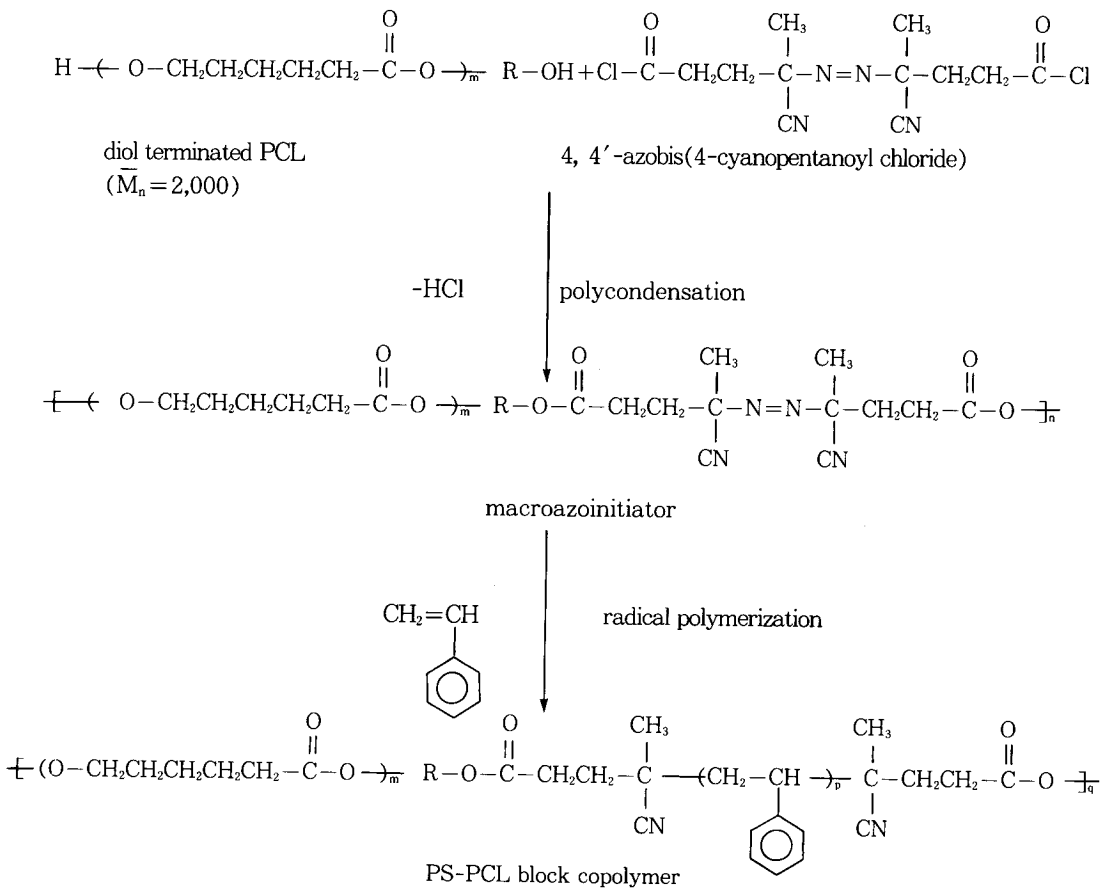
Poly(2, 6-dimethyl-1, 4-phenylene oxide) (PPO)/poly(styrene-co-acrylonitrile) (SAN) 블렌드는 PPO의 내용제성의 향상, SAN의 내열성의 향상이라는 관점에서 최근 많이 거론되고 있는 고분자 쌍이나, acrylonitrile (AN) 함량이 25wt%인 SAN-25를 사용한 경우 두 구성 고분자는 뚜렷한 상분리 거동을 보여, 물성의 향상을 위해서는 상용성의 증대가 필요하다고 보고된 바 있다 [1, 5].

PPO는 polystyrene(PS)과 [6, 7] SAN-25는 poly(caprolactone) (PCL)과 [8, 9] 각각 분자 수준의 상용성을 가지므로 PS-PCL 블록공중

합체를 사용하는 경우 PPO/SAN 블렌드물의 상용성의 향상을 기대할 수 있을 것으로 생각된다. 따라서 본 연구에서는 macroinitiator를 사용하여 radical mechanism으로 PS-PCL 블록공중합체를 합성하고 [10,11], 블록공중합체의 PPO 혹은 SAN-25와의 상용정도를 조사하였다.

Macroinitiator를 사용한 멀티블록 공중합체의 합성에 관한 연구 결과는 많이 보고되고 있으나, 합성된 블록공중합체의 블렌드에서의 이용에 관한 보고는 많지 않다 [12]. 따라서 본 연구는 macroinitiator를 사용하여 합성한 블록공중합체의 이용에 관한 한 자료가 될 것으로 생각된다.

PS-PCL 블록공중합체의 합성 개요는 다음과 같다.



2. 실험

2.1. 합성

PCL diol($\bar{M}_n=2,000$, Aldrich) 25mmol과 acid acceptor인 triethylamine 50mmol을 50ml의 trichloroethylene에 녹인 후, 얼음중탕으로 온도를 낮추고 4, 4'-azobis(4-cyanopentanoic acid) (Fluka)와 SOCl_2 를 반응시켜 합성한 4, 4'-azobis(4-cyanopentanoyl chloride) (ACPC) 25mmol을 소량씩 첨가하였다. 이 때 반응조의 온도가 5°C를 넘지 않도록 하였으며, ACPC의 투입이 끝난 후 3시간 동안 상온에서 교반하면서 반응을시켰다. 반응 후 생성된 triethylamine-HCl 염을 여과하여 제거한 후 반응용액을 diethyl ether에 부어 침전 형태의 macroazoinitiator를 얻었다. 침전물을 여과하고, diethyl ether로 수차례 세척한 후 진공 건조하여 PS-PCL 블록공중합체의 합성에 사용하였다.

9.77g의 macroazoinitiator와 86.3g의 스티렌을 100ml의 벤젠에 녹인 후 60°C에서 24시간 동안 중합시킨 다음, 과량의 에탄올에 부어 침전시켜 여과한 PS-PCL 블록공중합체를 에탄올로 수차례 세척한 후 진공 건조하여 60.2g의 PS-PCL 블록공중합체를 얻었다.

2.2. PS-PCL 블록공중합체의 검화

PS-PCL 블록공중합체 중 PS 블록의 함량과 분자량을 측정하기 위하여 PCL 블록을 검화하여 제거하였다. PS-PCL 블록공중합체 2g을 0.45g NaOH와 50ml 메탄올, 그리고 150ml 벤젠 용액에 녹인 후 24시간 동안 환류시켜 PCL 블록을 검화한 후 과량의 메탄올에 부어 PS 블록의 침전물을 얻고 이를 진공 건조하여 무게를 달았다.

2.3. 블렌딩

PPO(Aldrich, 25°C chloroform 용액의 $[\eta]=0.407\text{dl/g}$), SAN(Lucky, AN 함량 25wt%, $\bar{M}_n=107,900$, $\bar{M}_w=150,500$), PS-PCL 블록공중합체의 블렌드물은 해당 조성의 구성 고분자 0.5g을 10ml의 tetrahydrofuran(THF)에 가열하여 녹인 후 알루미늄판 위에서 casting하여 얻었다.

2.4. 분석

분자량 측정은 Waters사의 GPC를 사용하였으며, 분별관은 $\mu\text{-Styragel } 10^6\text{Å}$, 10^5Å , 10^4Å , 10^3Å , 500Å 5개를 연결하여 사용하였고, 용매는 HPLC용 THF를 사용하여 30°C에서 측정하였다. 표준시료는 PS를 사용하였다.

핵자기 공명분석은 CDCl_3 에 시료를 녹여 상온에서 Varian사의 60MHz 핵자기 공명분석기(EM 360L)를 사용하여 측정하였다. 내부 표준 물질로는 tetramethyl silane을 사용하였다.

Perkin Elmer사의 시차주사열량계(DSC-7)를 사용하여 열분석을 하였다. 시료 10mg을 알루미늄 팬에 넣고, 250°C에서 2분간 머문 후 40°C/min로 25°C까지 냉각한 후 다시 40°C/min로 승온시키면서 유리전이온도(T_g), 유리전이온도에서 관찰되는 열용량의 변화(ΔC_p)를 측정하였다.

Morphology는 casting하여 얻은 블렌드물을 290°C에서 압착하여 얻은 시편을 RuO_4 수용액(0.5%, Polysciences)에 2시간 동안 담구어 staining한 후 microtome으로 800Å 두께로 절단하여 Hitachi사의 TEM(H-300)으로 관찰하였다[13].

3. 결과 및 고찰

3.1. PS-PCL 블록공중합체의 합성 및 분석

GPC로 분석한 PCL diol과 macroazoinitiator의 \bar{M}_n 과 \bar{M}_w 값을 Table 1에 나타내었는데, 이로부터 macroazoinitiator 한 개당 포함된 PCL diol의 갯수는 1.5-2.0 수준인 것으로 판단되었다. PS-PCL 블록공중합체와 PS-PCL 블록공중합체 중 PCL 블록을 검화한 후 PS 블록의 \bar{M}_n 과 \bar{M}_w 도 Table 1에 나타내었다. 이때 검화 후 PS블록의 수율은 76wt%이었다.

Table 1. Molecular Weight of Polymers

| Polymer | \bar{M}_n | \bar{M}_w |
|------------------------|-------------|-------------|
| PCL Diol | 2,000 | 4,600 |
| Macroazoinitiator | 2,800 | 10,800 |
| PS-PCL Block Copolymer | 49,000 | 138,000 |
| PS Block ^a | 32,700 | 84,000 |

^aafter saponification of PCL block.

PS-PCL 블록공중합체의 NMR 스펙트럼을 Fig. 1에 나타내었는데 6.4~7.4ppm에 스티렌의 phenyl기의 proton(a), 4.2ppm에 에스테르의 산소에 결합되어 있는 -CH₂-O-의 proton(b), 2.4ppm에 에스테르의 카르보닐기에 결합되어 있는 $\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{-CH}_2\text{-}$ 의 proton(c), 그밖에 1.2~2.2ppm에 걸쳐 기타 aliphatic proton 피크가 나타남을 볼 수 있으며, 이로부터 정량한 PS 블록의 함량은 86wt%이었다. NMR 스펙트럼에 의한 PS 블록의 함량과 검화 후 PS 블록의 수율이 다른 것은 일부 분자량이 작은 PS 블록이 검화 후 회수되지 못함에 따른 것으로 생각되며, 따라서 실제 PS-PCL 블록공중합체 중 PS블록의 분자량은 위에서 기술한 $\bar{M}_n=32,700$, $\bar{M}_w=84,000$ 보다 작으며 분자량 분포도 훨씬 넓을 것으로 생각된다.

한편 Fig. 2에는 검화 전후의 PS-PCL 블록공중합체의 IR 스펙트럼을 나타내었는데, 검화 후 1740cm⁻¹ 부근의 carbonyl band가 사라짐을 볼 수 있다.

3.2. Morphology

RuO₄는 고분자 블렌드 시료의 TEM 관찰을 위한 효과적인 staining agent로 알려져 있으며 [13-15], 본 실험에 사용한 고분자 물질의 착색 정도는 PCL>PS>PPO>SAN의 순서로 감소함을 관찰하였다.

Fig. 3의 (a), (b)에 PS-PCL 블록공중합체/PPO 블렌드물의 TEM 사진을 나타내었는데 RuO₄로 검게 착색된 부분은 PCL 블록의 domain으로, 착색이 덜된 부분은 PS블록과 PPO

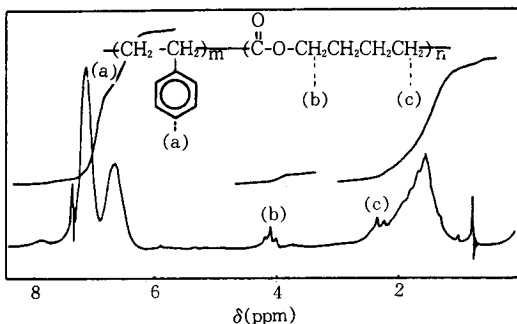


Fig. 1. NMR spectrum of PS-PCL block copolymer.

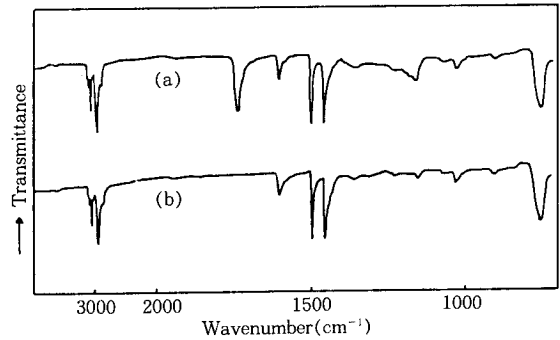


Fig. 2. IR spectra of (a)PS-PCL block copolymer and (b) saponified PS-PCL block copolymer.

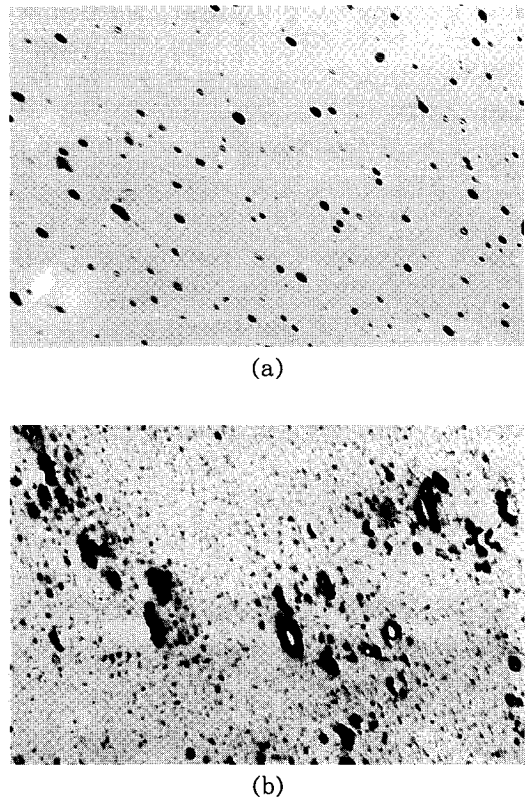


Fig. 3. Transmission electron microphotograph of PS-PCL block copolymer/PPO blend; (a)30/70, (b)70/30 by weight(x8,500).

가 혼합된 domain으로 생각된다.

Fig. 4에는 PS-PCL 블록공중합체/SAN블렌드물의 TEM 사진을 나타내었는데 검게 착색된 블록공중합체의 domain과 착색이 덜된 SAN의 domain이 구분되어 나타남을 볼 수 있으며, Fig. 4의 착색된 domain의 크기가 Fig. 3에 비해 크게 나타나는 것은 PS 블록의 함량이 PCL 블록보다 많기 때문에 PS-PCL 블록공중합체가 PPO 속에서는 쉽게 분산될 수 있으나, SAN 속에서는 분산이 힘들며, 오히려 SAN 성분이 블록공중합체 domain으로 녹아 들어오에 따른 결과로 생각된다. 즉 분산 입자 내부의 착색이 안 된 부분은 PCL 블록과 다량의 SAN의 혼합 영역으로 생각된다.

한편 PS-PCL 블록공중합체 자신은 TEM, DSC 혹은 dynamic mechanical thermal analyzer(DMTA) 등을 이용하여 뚜렷이 독립된 PCL domain의 존재를 관찰할 수 없었는데, 이는 PCL block의 함량이 적고 분자량이 작아 PS/PCL domain의 경계가 명확하지 않으면서 농도구배가 존재하기 때문으로 유추된다(PS-PCL 블록공중합체 중 PS 블록의 T_g 가 90°C로 비교적 낮게 관찰되는 것도 상분리가 뚜렷하지 못한 것이 한 이유로 생각됨). 그러나 Fig. 4에서는 분산된 PS-PCL 블록공중합체 상 내에 착색정도가 다른 두 상의 존재가 관찰되는 것은 가해진 SAN에 의해 PCL과 SAN의 혼합 domain의 양이 증가하면서 상분리 정도가 뚜렷해진 결과로 유추된다.

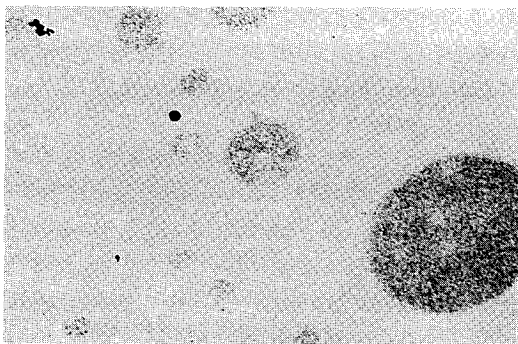
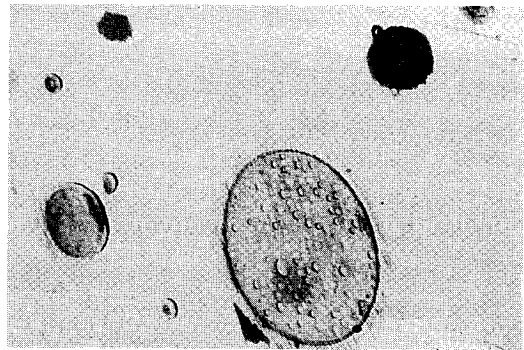
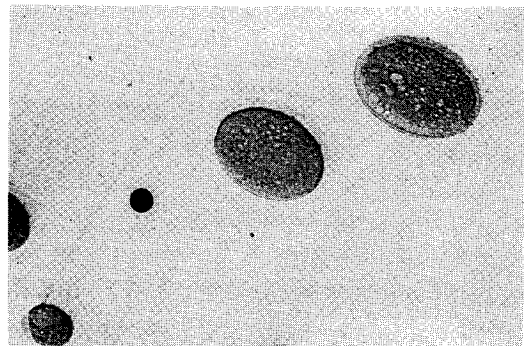


Fig. 4. Transmission electron microphotograph of PS-PCL block copolymer/SAN blend: 30/70 by weight(x8,500).



(a)



(b)

Fig. 5. Transmission electron microphotograph of PS-PCL block copolymer/PPO/SAN blend; (a)0/25/75, (b)6/25/75 by weight(x8,500).

Fig. 5의 (a), (b)에는 PS-PCL 블록공중합체/PPO/SAN 블렌드물의 TEM 사진을 나타내었는데, 분산 PPO domain 내에 SAN domain이 존재함을 볼 수 있는데. 이와 같이 matrix 성분이 분산상 내부에 존재하는 구조는 casting에서 얻어진 다른 고분자 블렌드물에서도 관찰 보고 된 바 있다[16]. 한편, PS-PCL 블록공중합체가 가해진 경우도 분산 PPO domain 혹은 PPO domain 내부의 SAN domain의 크기가 뚜렷이 감소되지는 않는데 이는 사용한 블록공중합체의 조성이 한 성분(PS성분)에 치우치고 PCL 블록의 분자량이 작아 블록공중합체가 계면에 위치하기보다는 PPO domain 혹은 SAN domain으로 녹아 들어가는 정도가 크기 때문으로 생각된다.

스티렌-부타디엔-스티렌 블록공중합체

(SBS)와 같은 블록공중합체와 폴리스티렌 블렌드에서 공중합체 중 스티렌 블록과 폴리스티렌은 스티렌 블록의 분자량이 폴리스티렌보다 큰 경우에 한하여 분자수준으로 섞이나, SBS와 PPO블렌드와 같이 스티렌 블록과 PPO 사이에 여분의 혼합열이 혼합에 긍정적으로 작용하는 경우는 분자량의 제약이 크지 않음이 보고된 바 있다[17]. 위에서 관찰한 TEM의 결과는 PS 블록과 PPO 사이, 또 PCL 블록과 SAN 사이의 상용성이 있음을 정성적으로 시사해 주며 이는 다음 열적 성질에서도 관찰할 수 있었다.

3.3. 열적 성질

PS-PCL 블록공중합체/PPO 블렌드의 DSC thermogram을 Fig. 6에 도시하였는데, 블렌드물은 PS-PCL 블록공중합체 중 PS 블록의 T_g 와 PPO의 T_g 중간에서 조성에 따라 변화하는 한개의 T_g 를 나타냄을 볼 수 있다. 이러한 결과는 PS-PCL 블록공중합체 중 PS 블록과 PPO가 상용성이 있음을 보여 준다[17, 18]. Fig. 6의 결과를 Fig. 7에 정리하여 나타내었는데, $T_{g,initial}$, $T_{g,mid}$, $T_{g,final}$ 은 각각의 T_g 에서 열용량이 증가하기 시작하는 온도, 열용량 변화의 중간온도, 열용량 증가가 끝나는 온도를 나타내며, 블렌드물의 T_g 에서의 열용량이 변화하는

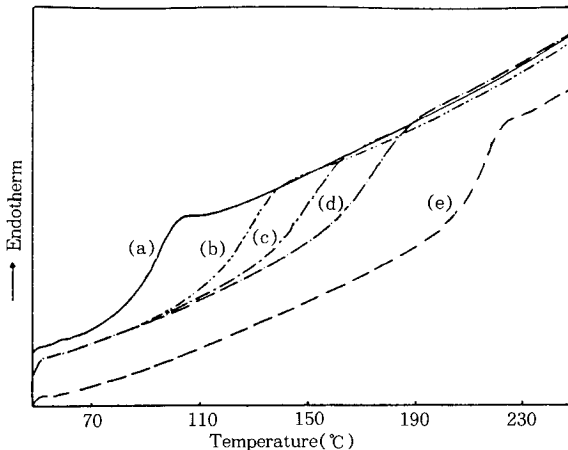


Fig. 6. DSC thermograms of PS-PCL block copolymer/PPO blends with the composition of (a)100/0, (b)70/30, (c)50/50, (d)30/70 and (e)0/100 by weight.

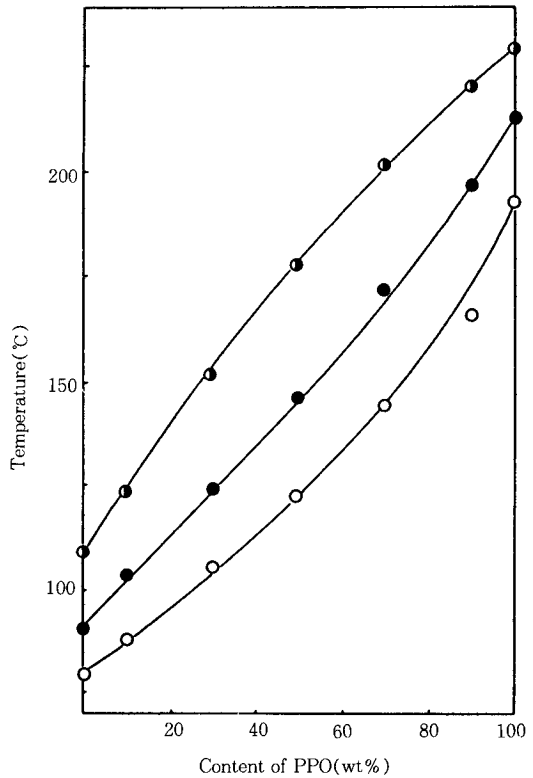


Fig. 7. T_g of PS-PCL block copolymer/PPO blends; (○) $T_{g,initial}$, (●) $T_{g,mid}$, (○) $T_{g,final}$.

온도폭($\Delta T_g = T_{g,final} - T_{g,initial}$)이 구성 고분자에 비해 커지는 것은 블록공중합체 중 PS블록은 PPO domain 내부보다는 PCL domain과의 계면에 가까운 쪽에 많이 존재하는 농도구배가 있기 때문으로 생각된다[17, 18]. 한편 PS-PCL 블록공중합체/PPO(50/50) 블렌드를 압착한 필름은 turbid하였으며, 이는 별도의 PCL domain이 존재함을 보여 준다.

PS-PCL 블록공중합체(PS 블록의 T_g : 90 °C)/SAN(T_g : 113 °C) 블렌드의 경우는 SAN-rich domain과 PS-rich domain의 T_g 가 근접하여 DSC, DMTA 등을 이용하여 각 domain의 특성을 구분 측정하기가 곤란하여 상세한 논의는 본 논문에서 제외하였다.

PPO/SAN/PS-PCL 블록공중합체 ternary blend의 경우 Fig. 8~Fig. 10에 나타낸 바와 같이 블록공중합체의 함량이 증가함에 따라

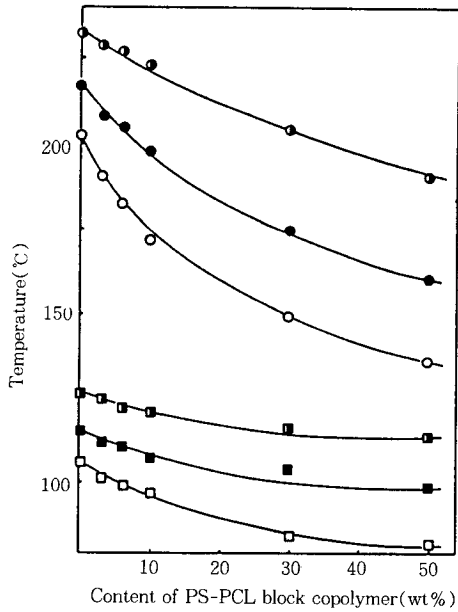


Fig. 8. T_g of PPO/SAN(75/25 by weight) blend with various amounts of PS-PCL block copolymer; (○) $T_{g,initial}$, (●) $T_{g,mid}$, (◐) $T_{g,final}$ of PPO-rich phase. (□) $T_{g,initial}$, (■) $T_{g,mid}$, (◑) $T_{g,final}$ of SAN-rich phase.

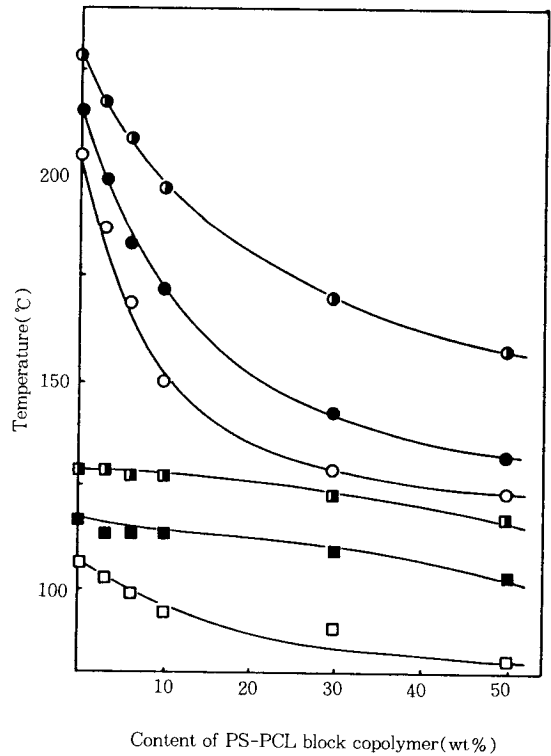


Fig. 10. T_g of PPO/SAN(25/75 by weight) blend with various amounts of PS-PCL block copolymer; (○) $T_{g,initial}$, (●) $T_{g,mid}$, (◐) $T_{g,final}$ of PPO-rich phase. (□) $T_{g,initial}$, (■) $T_{g,mid}$, (◑) $T_{g,final}$ of SAN-rich phase.

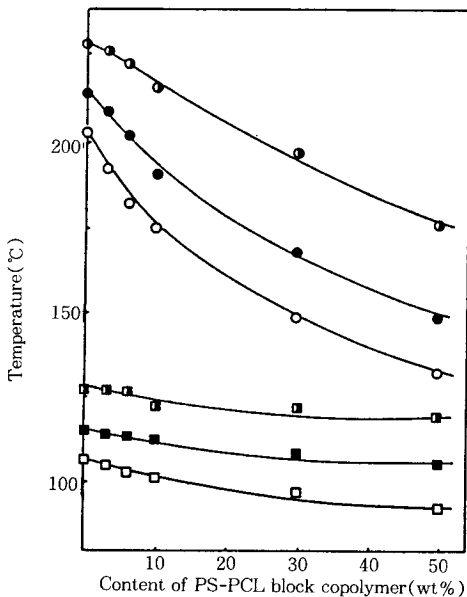


Fig. 9. T_g of PPO/SAN(50/50 by weight) blend with various amounts of PS-PCL block copolymer; (○) $T_{g,initial}$, (●) $T_{g,mid}$, (◐) $T_{g,final}$ of PPO-rich phase. (□) $T_{g,initial}$, (■) $T_{g,mid}$, (◑) $T_{g,final}$ of SAN-rich phase.

PPO-rich, SAN-rich domain의 T_g 가 모두 감소하고 있으며, 이는 블록공중합체 중 PS 혹은 PCL 블록이 PPO 혹은 SAN 성분과 상용성을 가짐을 보여 준다. 이때 PPO domain의 T_g 감소가 SAN domain의 T_g 감소보다 뚜렷한 것은 PS-PCL 블록공중합체가 PPO domain으로 우선적으로 용해되기 때문으로 생각된다.

Fig. 11에 PPO/SAN/PS-PCL 블록공중합체 ternary blend에서 PS-PCL 블록공중합체의 함량 변화에 따른 PPO-rich domain의 T_g 에서의 $\Delta C_p(\Delta C_{p, PPO})$ 와 SAN-rich domain의 T_g 에서의 $\Delta C_p(\Delta C_{p, SAN})$ 의 변화를 도시하였는데, PS-PCL 블록공중합체의 함량이 증가함에 따라 $\Delta C_{p, PPO}$ 는 증가하고, $\Delta C_{p, SAN}$ 은 감소하는 경향(특히 75/25(PPO/SAN) 조성에서)을 보이

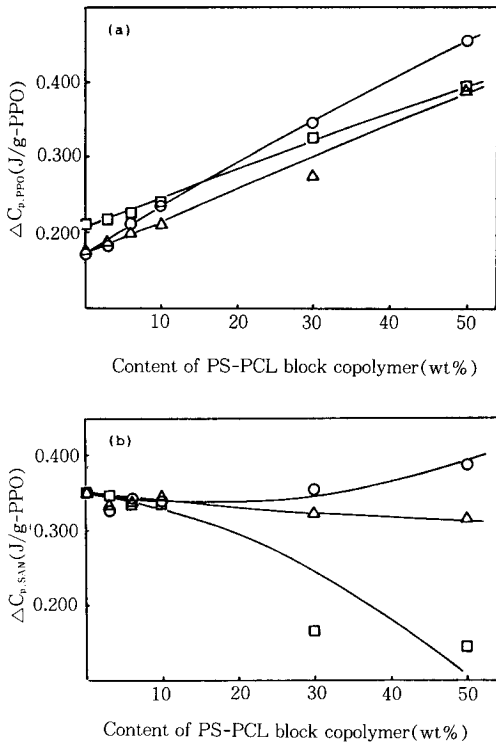


Fig. 11. ΔC_p at T_g of (a) PPO-rich and (b) SAN-rich phase in PPO/SAN ((○) 25/75, (△) 50/50, (□) 75/25 by weight) blends compatibilized by PS-PCL block copolymer.

고 있다. 이러한 결과는 PS-PCL 블록공중합체가 SAN의 PPO domain으로 녹아 들어가는 정도를 향상시킴을 보여 주며, 이는 앞의 TEM 사진에서 관찰한 바와 같이 PS-PCL 블록공중합체는 PPO domain으로 녹아 들어가는 경향이 크며, 이때 일부 PCL 블록과 PCL 블록에 녹아 들어온 SAN 성분이 함께 PPO domain으로 녹아 들어감에 따른 것으로 생각된다. PPO/SAN의 무게비가 75/25인 경우 $\Delta C_{p,SAN}$ 의 감소가 뚜렷한 것은 SAN의 PPO domain으로의 용해가 SAN의 양이 적은 경우 더 뚜렷함을 보여 준다.

4. 결론

Macroazoinitiator를 이용하여 합성한 PS 블록의 함량이 86wt%인 PS-PCL 블록공중합체의 PS 블록은 PPO와, PCL 블록은 SAN-25와 상용성을 가졌으며, PPO/SAN-25 블렌드계에서 PS-PCL 블록공중합체는 SAN의 PPO 영역으로의 용해정도를 증가시킬 수 관찰할 수 있었다.

감사

본 연구는 1990년도 한국과학재단 연구지원에 의한 결과임. 과제번호: 901-1055-027-2

참고 문헌

1. D. Lausberg, K. Mühlbach, and C. Taubitz, *Angew. Makromol. Chem.*, **162**, 53 (1988).
2. M. C. Schwarz, H. Keskkula, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, **35**, 653(1988).
3. R. Fayt and Ph. Teyssié, *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 538(1989).
4. M. Welander and M. Rigdahl, *Polymer*, **30**, 207(1989).
5. Y. S. Soh and J. K. Yeo, IUPAC International Symposium Preprint, Seoul, p.142 (1989).
6. D. Lefebvre, B. Jasse and L. Monnerie, *Polymer*, **22**, 1616(1981).
7. L. W. Kleiner, F. E. Karasz, and W. J. MacKnight, *Polym. Eng. Sci.*, **19**, 519 (1979).
8. J. Kressler and H. W. Kammer, *Polym. Bull.*, **19**, 283(1988).
9. A. C. Fernandes, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 5357(1986).
10. A. Ueda and S. Nagai, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **24**, 405(1986).
11. H. Yürük and A. B. Özdemir, *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 2171(1986).

12. H. Inoue, A. Matsumoto, K. Matsukawa, A. Ueda, and S. Nagai, *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 1815(1990).
13. J. S. Trent, J. I. Scheinbeim, and P. R. Couchman, *Macromolecules*, **16**, 589(1983).
14. B. Ohlsson and B. Törnell, *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 1189(1990).
15. D. Delimoy, C. Bailly, J. Devaux, and R. Legras, *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 104(1988).
16. K. E. Sickafus and A. M. Donald, *Br. Polym. J.*, **21**, 215(1989).
17. P. S. Tucker, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *Macromolecules*, **21**, 1678(1988).
18. P. S. Tucker, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 1817(1987).