

다양한 블록 길이를 갖는 Polycarbonate-Poly(methyl methacrylate) 공중합체의 제조에 관한 연구

오세용[†] · 안선일 · 김일주 · 김창근* · 이희우

서강대학교 화학공학과

*중앙대학교 화학공학과

(1996년 11월 29일 접수, 1997년 6월 1일 채택)

A Study on the Preparation of Polycarbonate-Poly(methyl methacrylate) Copolymers with Varying Block Lengths

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

Department of Chemical Engineering, Sogang University, Seoul 100-611, Korea

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

(Received 29 November 1996; accepted 1 June 1997)

요 약

Bisphenol-A의 크래킹에 의해 합성한 *p*-isopropenylphenol을 분자량이 조절된 폴리카보네이트(PC)의 제조에 사용하였다. 말단정지제로 *p*-isopropenylphenol을 사용하여 triphosgene과 bisphenol-A의 계면중합에 의해 말단 비닐기를 함유한 PC를 합성하였고, 이때 사용한 *p*-isopropenylphenol의 중량분율에 따라 2,000-44,000의 수평균 분자량을 갖는 PC를 얻을 수 있었다. 위에서 제조한 PC와 MMA 단량체를 부가 공중합시켜 다양한 블록 길이를 갖는 PC-PMMA 공중합체를 제조하였다. 공중합체의 구조 및 블록 비는 FT-IR, 원소분석, ¹H-NMR에 의해 조사하였다. 공중합체의 블록 비는 주로 PC와 MMA 단량체의 중량비에 의해 조절되었다. 특히 이와 같은 공중합체는 광학 현미경의 관찰로부터 PC/SAN 블렌드의 상용성을 향상시키는 것을 알 수 있었다.

Abstract—A *p*-isopropenylphenol synthesized by cracking of bisphenol-A was used in the preparation of molecular-weight-controlled polycarbonate(PC). PC containing a vinyl moiety in the terminal group was synthesized by interfacial polymerization of bisphenol-A and triphosgene using *p*-isopropenylphenol as a chain terminator. PC with the number average molecular weight of 2,000-44,000 can be obtained depending on the weight fractions of *p*-isopropenylphenol. PC-PMMA copolymers with varying block lengths were prepared by addition copolymerization of the PC and MMA monomer. The structure and block ratios of the copolymers were investigated through the measurements of FT-IR, elemental analysis and ¹H-NMR. The block ratios of the copolymers are mainly controlled by the weight ratios of PC and MMA. Observations of PC/SAN blends containing these copolymers via optical microscopy indicated that the copolymers improved the compatibility of PC/SAN blends.

Key words: *p*-Isopropenylphenol, Chain Terminator, PC-PMMA Copolymer, Block Length, Block Ratio, Compatibility

1. 서 론

폴리카보네이트(PC)의 단점(가격이 비쌌, 용융점도가 높아 성형이 어려움 등)을 보완하기 위해 유동성이 좋고 가격이 저렴한 여러 종류의 범용 수지와 블렌드를 많이 하고 있다. 이들 블렌드물 중 상업적으로 가장 널리 사용되고 있는 PC/acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS)은 어느 정도의 상용성을 보이고 있지만 그 정도가 크지 않아 두 상을 이룰 경우 lamination, surface roughness, poor weldline strength 등의 여러 문제점이 나타난다[1-3]. 이와 같이 상용성이 나쁜 고분자 A와 B가 블렌드물을 형성하여 단상을 이루지 못하고 상분리가 일

어나는 경우 이 두 상간의 계면장력을 감소시켜 상용성을 향상시키기 위해 A와 단상을 이루고 B와는 상용성이 없는 고분자 A 또는 C, B와는 단상을 이루며 A와는 상용성이 없는 고분자 B 또는 D를 사용하여 제조한 A(C)-B(D) 형태의 블록 공중합체가 상용화제로 사용되고 있다[4-8].

본 연구에서는 고분자 A로 PC와 고분자 D로 polymethylmethacrylate(PMMA)를 이용하여 상용화제로 사용하기 위해 블록 길이가 조절된 PC-PMMA 공중합체를 제조하였다. PC-PMMA 블록 공중합체는 말단기에 hydroxyl기를 갖는 PMMA와 PC의 축합중합에 의해 얻을 수 있다[9]. 하지만 이렇게 얻은 공중합체는 ABA 블록 형태로

그 길이 및 비율의 조절이 어렵고, 다른 종류의 비닐 고분자를 사용하는 경우 그때마다 말단기를 변형시켜야 하는 번거로움이 있다. 따라서 말단 정지제(분자량 조절제)로 bisphenol-A의 크래킹에 의해 합성한 *p*-isopropenylphenol을 사용하여 안정성이 뛰어나며 여러 분자량을 갖는 말단 비닐기의 PC를 제조하고, 이를 이용하여 MMA와 같은 비닐 단량체와 부가 공중합시키는 새로운 중합방법을 개발하였다.

본 논문에서 말단 정지제로 *p*-isopropenylphenol을 이용하여 분자량이 조절된 PC의 중합 최적조건 및 그 중합체와 MMA를 부가 공중합시켜 제조한 PC-PMMA 공중합체의 구조와 상용화제로의 응용 가능성에 관해 논하고자 한다.

2. 실험

2-1. 시약

Methylmethacrylate(MMA) 단량체는 Tokyo Kasei Co.의 1급 시약을 감압하에서 증류시켜 중합 금지제를 제거한 후 사용하였고, bisphenol-A 단량체는 toluene을 사용하여 재결정하였다. Triphosgene, 상전이 촉매로 사용한 triethylamine과 2,2'-azobisisobutyronitrile(AIBN) 개시제는 Aldrich Chem. Co.의 특급 시약을 다른 처리없이 사용하였다. 중합용매로 사용한 dichloromethane, toluene 등의 특급 시약은 사용하기 전에 증류하였다. PC-PMMA 부가 공중합은 아르곤 가스 분위기에서 행하였다.

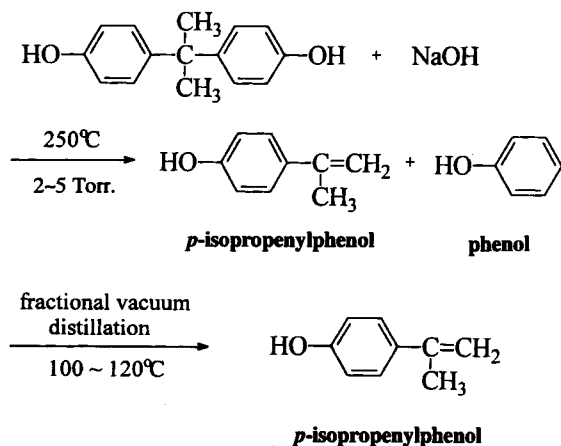
2-2. *p*-Isopropenylphenol의 합성

말단 정지제로 사용한 *p*-isopropenylphenol의 합성은 Scheme 1에 나타난 바와 같이 두 단계의 조작으로 행하였다. 정제한 bisphenol-A(50 g)와 NaOH(0.5 g)를 둥근 플라스크에 넣은 후 2-5 Torr까지 감압시켰다. 반응물을 용융시킨 후 250 °C까지 서서히 가열시키며 bisphenol-A를 크래킹시켰다. 이렇게 해서 얻은 반응 혼합물을 진공증류로 분리시켜 연한 노란색의 *p*-isopropenylphenol을 얻었다(bp 110 °C, 1-2 Torr). 이 물질을 *n*-hexane으로 재결정시켜 고순도의 목적물을 얻을 수 있었다(mp 80 °C, yield: 20-30 %).

Anal. Calcd. for $C_9H_{10}O$: C, 80.60 %; H, 7.40 %

Found : C, 80.55 %; H, 7.68 %

p-Isopropenylphenol의 정량 및 정성분석은 HPLC, 원소분석, FT-IR, NMR 분광학 장치로 행하였다. 원소분석 및 HPLC의 결과에 따라 위에서 합성한 *p*-isopropenylphenol은 99 % 이상의 순수한 목적물임을 확인할 수 있었다. Fig. 1에 *p*-isopropenylphenol의 1H -NMR



Scheme 1. Synthetic route of *p*-isopropenylphenol.

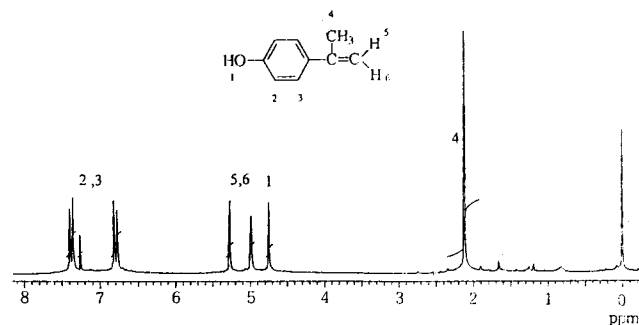


Fig. 1. A 1H -NMR spectrum of *p*-isopropenylphenol.

스펙트럼을 나타내었다.

벤젠 고리에 해당되는 수소 피크가 6.8-7.4 ppm에서 나타났고, 5.3-5.5 ppm에서 $=CH_2$ 의 피크, 4.7 ppm에서 -OH 피크, 2.2 ppm에서 메틸기의 수소 피크가 나타난 것으로 보아 이 합성체의 특정 관능기를 확인할 수 있었다.

2-3. 말단 비닐기를 갖는 폴리카보네이트(PC)의 중합

말단 비닐기를 갖는 PC는 말단 정지제(*p*-isopropenylphenol)와 triphosgene을 사용하여 bisphenol-A 단량체의 계면중합에 의해 얻었다. 전형적인 중합 순서는 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 mol%)이 함유되어 있는 dichloromethane 용액(4.7 ml)과 triphosgene(0.35 g)을 위 용액에 첨가하여 상온에서 중합시켰다. 2시간 동안 반응시킨 후 상전이를 촉매로 triethylamine(1 mol%)을 첨가하여 4시간 동안 중합을 계속 행하였다. 이 중합용액을 증류수로 세척하고 인산으로 중화시킨 후 유기상을 분리시켰다. 분리된 고분자 유기용액을 과량의 메탄올에 침전시켰다. 세척 및 여과 조작을 행한 후 상온에서 24시간 진공건조시켜 흰색 분말 형태의 PC를 얻었다(0.932 g, yield: 80.8 %).

2-4. PC-PMMA 공중합체의 제조

위에서 중합한 말단 비닐기의 PC와 MMA 단량체를 AIBN으로 부가 공중합시켜 PC-PMMA 공중합체를 얻었고 그 중합순서는 다음과 같다. PC(2g)와 chloroform 4.4 ml를 질소 분위기 하에서 Schlenk flask에 넣고 교반시켰다. 이 용액에 MMA(4.67 g)와 toluene 6.75 ml를 첨가하고 AIBN(0.034 g)으로 70 °C에서 중합시켰다. 21시간 동안 환류시키며 반응시킨 후 과량의 isopropyl alcohol을 사용하여 공중합체를 침전시켰다. 여과 및 세척 후 상온에서 24시간 동안 진공건조시켜 흰색의 PC-PMMA 분말을 얻었다(3.71 g, yield: 55.6 %).

2-5. 분광학 측정

말단 비닐기를 갖는 PC의 구조는 NMR(Varian Gemin 300 spectrometer) 분광학 장치를 사용하여 조사하였다. 1H -NMR 스펙트럼은 TMS가 1 vol% 들어있는 CDCl_3 를 용매로 사용하여 얻었다. PC의 분자량은 GPC(JASCO Model 2350, V⁺)를 사용하여 구하였고, 중량 및 수평균 분자량은 폴리스티렌의 보정곡선을 토대로 계산하였다. PC-PMMA 공중합체의 블록 길이 및 비는 GPC, FT-IR(MIDAC Co.의 Model PRS), 원소분석, 1H -NMR 등의 분광학 측정기에 의해 얻었다. 공중합체의 UV-Visible 측정은 JASCO V-550 spectrometer를 사용하여 행하였다. 분자구조가 조절된 PC-PMMA 공중합체를 PC/SAN 블렌드물의 상용화제로 사용하여 제조한 PC/SAN 80(3:7)/PC-PMMA(1 wt%) 블렌드 필름의 미세구조를 광학 현미경(Nikon HFX-DX)으로 상온에서 관찰한 후 상용화제를 첨가하지 않은 샘플과 비

DX)으로 상온에서 관찰한 후 상용화제를 첨가하지 않은 샘플과 비교 검토하여 상분리 거동현상에 미치는 영향을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

말단 정지제로 페놀을 사용하고 단량체에 대한 상전이 촉매(triethylamine)의 물분율을 바꾸어 bisphenol-A를 중합시킨 후 생성된 폴리카보네이트(PC)의 분자량 및 수율 등을 측정하여 PC의 계면중합에 있어서 상전이 촉매가 미치는 영향을 조사하였다. Table 1에 그 결과를 나타내었다. 상전이 촉매를 사용하지 않은 경우에는 수평균 분자량이 7,000 정도의 낮은 분자량을 갖는 PC가 46%의 낮은 수율로 생성되었지만, 촉매를 사용하면 그 농도의 증가에 따라 생성된 고분자의 분자량 및 수율이 증가하였다. 한편 상전이 촉매의 물분율이 1 mol% 이상으로 지나치게 크면 고분자의 분자량 및 수율이 오히려 약간 감소하는데 이와 같은 결과는 PC의 중합 메커니즘으로 설명할 수 있다. PC의 계면 중합중합에 있어서 상전이 촉매를 사용하는 경우 다음과 같은 두 단계의 반응으로 진행된다[10]. 첫 단계에서는 mono-, dichloroformate라는 중간체와 bisphenol-A disodium salt의 반응으로 고분자 사슬이 성장되는데 상전이 촉매가 없으면 유기상과 수상 간의 반응확률이 떨어져 저분자량의 중합체가 형성되고, 촉매가 존재하면 두 번째 단계로 유기상에 존재하는 dichloroformate의 중간체와 triethylamine이 염을 형성하여 유기상에서 수상으로의 상이동에 따른 반응 충돌확률이 높아지기 때문에 고분자 사슬이 긴 중합체가 생성된다고 사료된다. 여기에 과량의 상전이 촉매가 첨가되면 반응 site가 오히려 많아져 분자량이 약간 감소된 PC가 생성되는 것을 알 수 있었다.

이 결과를 토대로 말단 비닐기를 갖는 PC의 중합에서 상전이 촉매로 triethylamine을 1 mol% 사용하였다. Table 2는 bisphenol-A 단량체에 대한 *p*-isopropenylphenol(말단 정지제)의 물분율을 변화시키면서 중합한 PC의 분자량 및 수율에 관한 결과이다. PC 중합에 있어서 *p*-isopropenylphenol이 고분자 사슬 말단기에 첨가되면 중합체의 성장반응이 곧 종결되고 따라서 말단 정지제 없이 중합된 고분자의 분자량($M_n=44,000$)에 비해 그 함유량에 따라 4-20배 작은 분자량을 갖는 PC가 생성되었다. Fig. 2에 나타난 바와 같이 말단 정지제의 양이 많아지면 PC 사슬 말단기에 *p*-isopropenylphenol이 첨가되는 반응성이 커지고 결과적으로 중합체의 성장반응이 종결될 확률이 높아져 생성된 고분자의 분자량은 2,000-10,000 사이로 감소되어 분자량이 조절된 말단 비닐기를 갖는 PC를 얻을 수 있었다. 한편 PC의 수율은 말단 정지제의 양이 많은 경우 고분자 말단기에 첨가되는 *p*-isopropenylphenol에 해당되는 중량이 더해지기 때문에 약간 높은 값을 나타내었다.

위에서 제조한 중합체의 FT-IR과 1H , ^{13}C -NMR 스펙트럼으로부터 고분자 말단기에 vinyl moiety를 갖는 PC를 정성적으로 확인하였다

Table 1. The results of polymerization of bisphenol-A polycarbonate at different triethylamine mole fractions

Triethylamine mole fraction	Yield (%)	\overline{M}_n	\overline{M}_w	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
0	45.8	7,000	12,300	1.78
0.001	74.9	10,600	20,100	1.89
0.005	87.5	20,300	40,700	2.00
0.010	87.0	20,000	39,100	1.96
0.050	78.0	14,100	26,200	1.87
0.100	79.4	12,900	23,600	1.83

Polymerized for 6 h at room temperature. [bisphenol-A]/[triphosgene]=3. [phenol]/[bisphenol-A]=0.06.

Table 2. The results of polymerization of bisphenol-A polycarbonate at different *p*-isopropenylphenol

<i>p</i> -Isopropenylphenol mole fraction	Yield (%)	\overline{M}_n	\overline{M}_w	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
0	71.6	43,900	93,500	2.1
0.001	72.3	32,600	66,400	2.3
0.010	73.1	10,400	46,300	4.5
0.020	71.3	6,500	34,300	5.3
0.060	80.8	5,500	25,000	4.5
0.120	86.1	3,600	14,400	4.1
0.180	89.6	3,200	13,700	4.3
0.300	95.0	2,200	8,200	3.7

Polymerized for 6 h at room temperature. [bisphenol-A]/[triphosgene]=3. [triethylamine]/[bisphenol-A]=0.01.

[11]. FT-IR 스펙트럼에서 단량체인 경우 나타나지 않던 카르보닐기의 C=O 신축진동에 해당되는 피크가 $1,780\text{ cm}^{-1}$ 에서 새롭게 나타나는 것으로 보아 bisphenol-A가 중합된 것을 확인할 수 있었고, ^{13}C -NMR 스펙트럼에서는 vinyl moiety에 해당되는 카본 피크가 확인되었다. 특히 1H -NMR 스펙트럼에서는 *p*-isopropenylphenol의 메틸기에 해당되는 수소 피크와 PC 사슬의 또 다른 말단기의 OH 수소 피크의 적분값을 통해 PC 중합시 사용된 *p*-isopropenylphenol의 물분율에 따른 vinyl moiety 함유량의 상대비교가 가능하다. Fig. 3에 *p*-isopropenylphenol의 양을 30 mol%와 6 mol%로 사용하여 제조한 PC 중합체의 1H -NMR 스펙트럼을 나타내었다. 말단 정지제로 사용한 *p*-isopropenylphenol의 양에 상관없이 PC 사슬 말단기에 존재하는 OH와 vinyl moiety의 양은 비슷한 적분값을 가진다고 생각되지만 Fig. 3에 나타난 바와 같이 *p*-isopropenylphenol을 30 mol% 사용하여 중합한 PC의 vinyl moiety에 해당되는 메틸기 수소 피크의 적분값이 6 mol%를 사용한 경우보다 약간 크게 나타나는데, 이러한 결과는 중합시 PC 사슬 말단기의 한 쪽에 *p*-isopropenylphenol이 첨가될 확률이 크기 때문이라고 사료된다. 이와 같은 결과는 *p*-isopropenylphenol이 PC 사슬에 첨가되는 함유량이 증가함에 따라 생성된 PC 중합체의 수율이 약간 증가하는 결과와 매우 잘 상응된다.

분자량이 조절된 여러 종류의 말단 비닐기를 갖는 PC(*p*-isopropenylphenol의 함유량이 6, 18, 30 mol%의 PC)와 메틸메타크릴레이

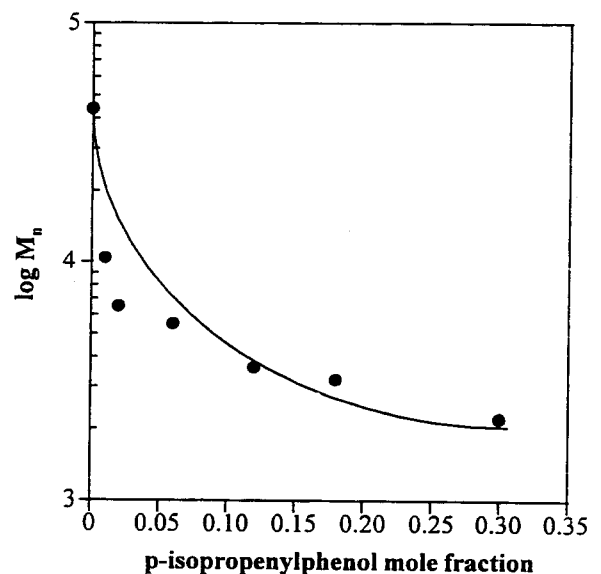


Fig. 2. Effects of the *p*-isopropenylphenol mole fractions on production molecular weight for the polymerization of bisphenol-A.

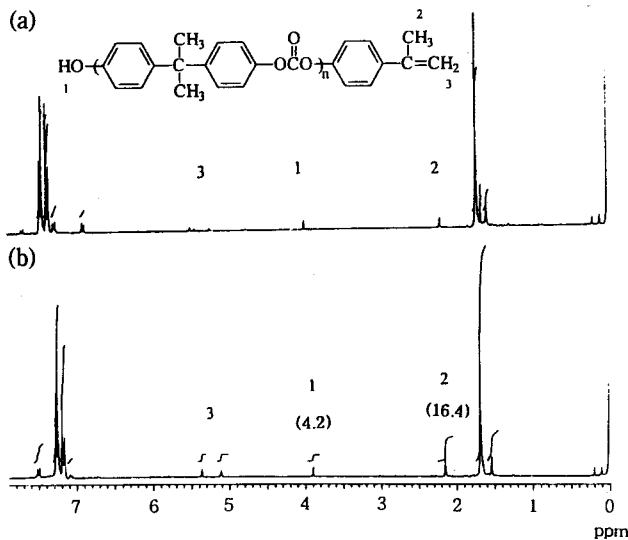


Fig. 3. ^1H -NMR spectra of PC containing a terminal vinyl group. [(a) 6 mol% *p*-isopropenylphenol, (b) 30 mol%; Parenthesis is integrated value].

트(MMA)의 중량비를 바꾸어 AIBN 개시제로 PC와 MMA를 부가 공중합시킨 결과를 Table 3에 나타내었다. 생성된 PC-PMMA 공중합체의 수율은 isopropyl alcohol에 녹지 않는 성분만으로 계산하였으며, 그 값은 PC와 MMA의 중량비에 따라 54-71 %를 나타내었다. 한편 공중합체에서 공중합이 진행되지 않고 단독으로 존재하는 PMMA 중합체의 함유량을 검토하기 위해 공중합체를 녹이지 않고 PMMA만을 녹이는 아세톤을 사용하여 제조한 공중합체와 그와 상응되는 성분을 포함하고 있는 PC/PMMA 블렌드의 추출실험을 행하였다. 블렌드의 경우 PMMA 중합체가 거의 분리된 반면에 공중합체 (Table 3 run No. 1, 4)에서는 5 % 전후(중량측정 및 IR 측정 결과)의 적은 양의 PMMA가 분리되었다. 따라서 위에서 제조한 PC-PMMA 공중합체에서 공중합이 진행되지 않고 단독으로 존재하는 PMMA 중합체의 양이 적은 것으로 보아 비교적 공중합이 잘 진행된 것을 확인할 수 있었다. 하지만 run No. 5와 같이 *p*-isopropenylphenol을 6 mol%로 적게 사용한 PC 중합체의 경우 말단기에 존재하는 vinyl moiety의 양이 run No. 1, 4의 샘플보다 적기 때문에 공중합이 진행되지 않고 단독으로 존재하는 PMMA의 양이 15 % 전후로 약간 많은 값을 나타내었다. 이러한 결과는 run No. 5 샘플의 경우 PC 사슬 말단기 양쪽에 OH로 구성된 중합체가 약간 존재하기 때문이라고 사료되며, 이전에 ^1H -NMR의 스펙트럼에서 설명한 바와 같이 *p*-isopropenylphenol을 6 mol% 사용하여 중합된 PC 사슬 말단기에서 vinyl moiety의 함유량이 약간 적게 나타난 결과와 매우 잘 상응된다고 생각된다.

PC-PMMA 공중합체에서 각 고분자의 블록 길이는 GPC를 통한

분자량 측정에 의해 계산하였다. 말단 비닐기를 갖는 PC는 이미 분자량이 조절된 샘플을 사용하였기 때문에 PC-PMMA 공중합체의 분자량을 측정하여 PMMA의 분자량이 계산되면 공중합체의 블록 길이를 계산할 수 있다. 단 PC 중합체와 MMA 단량체의 부가 공중합 시 MMA 비해 PC의 반응성이 떨어지기 때문에 생성된 공중합체는 대부분 블록 형태를 나타낸다고 가정하였다. Table 3에 나타낸 바와 같이 생성된 공중합체의 수평균 분자량은 6,600-8,800이고, Table 2에 나타낸 PC 중합체의 수평균 분자량을 뺀 PMMA에 해당하는 수평균 분자량이 3,000-4,000인 것으로 보아 공중합체의 블록 길이는 1:0.6-1:2.4 범위로 조절되는 것을 알 수 있었다. 특히 공중합과 같은 조건에서 단독으로 MMA 단량체를 중합시킨 PMMA의 수평균 분자량도 3,000-5,000의 값을 나타내어, 공중합체의 GPC 결과로부터 생성된 공중합체가 블록 형태를 가지는 것을 간접적으로 확인할 수 있었다.

공중합체에서 PC와 PMMA의 블록 비는 FT-IR, 원소분석, ^1H -NMR과 같은 분광학 측정에 의해 구할 수 있었다[12]. Fig. 4에 PC-PMMA 공중합체의 FT-IR 스펙트럼을 나타내었다. 공중합체의 여러 특성 피크 중 1,780과 1,735 cm^{-1} 의 두 피크는 각각 PC와 PMMA의 카르보닐기(C=O)의 신축진동에 해당하는 것으로 이 두 피크의 투과도 비를 토대로 두 고분자의 블록 비를 계산할 수 있다. 즉 공중합체의 블록 비를 FT-IR 스펙트럼으로부터 정량적으로 산출하기 위해 PMMA 고분자의 함유량을 변화시키며 PC/PMMA의 블렌드물을 제조한 후 그 샘플의 FT-IR 스펙트럼으로부터 나타나는 두 고분자의 카르보닐 피크에 해당하는 투과도 비를 구하였다. Fig. 5에 나타낸 바와 같이 이 값들을 기준으로 하여 제조한 PC-PMMA 공중합체의 블록 비를 FT-IR 스펙트럼으로부터 산출하였다[9]. PC-PMMA 공중합체의 블록 비는 PC와 MMA 단량체의 중량비에 따라 1:0.32-1:0.72를 나타내었고, 이 값은 원소분석 결과(Table 3)와 일치하는 것

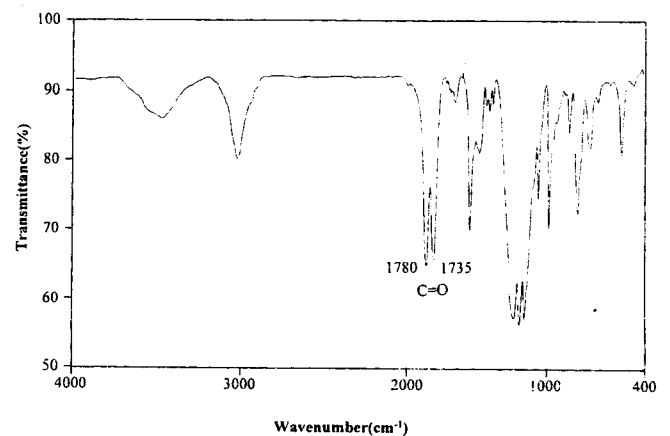


Fig. 4. A FT-IR spectrum of PC-PMMA block copolymer.

Table 3. The results of copolymerization of PC-PMMA block copolymer

Run no.	PC/MMA	<i>p</i> -Isopropenylphenol (mol%)	PC-PMMA(PMMA) yield(%)	PC-PMMA \overline{M}_n	PC-PMMA block length	PC-PMMA block ratio
1	3:7	30	54.0(35.0)	6,600	1:2.0	1:0.72 ^a (1:0.67) ^b
2	4:6	30	63.2(38.7)	7,480	1:2.4	1:0.61(1:0.56)
3	6:4	30	71.0(27.0)	6,600	1:2.0	1:0.32(1:0.33)
4	3:7	18	55.6(36.6)	6,400	1:1.0	1:0.59(1:0.61)
5	3:7	6	56.0(37.8)	8,800	1:0.6	1:0.54(1:0.54)

Polymerized for 21 h at 70 °C. [AIBN]= 1.8×10^{-2} mol/l. ^ablock ratio is obtained from the measurement of FT-IR. ^bblock ratio is obtained from the measurement of elemental analysis.

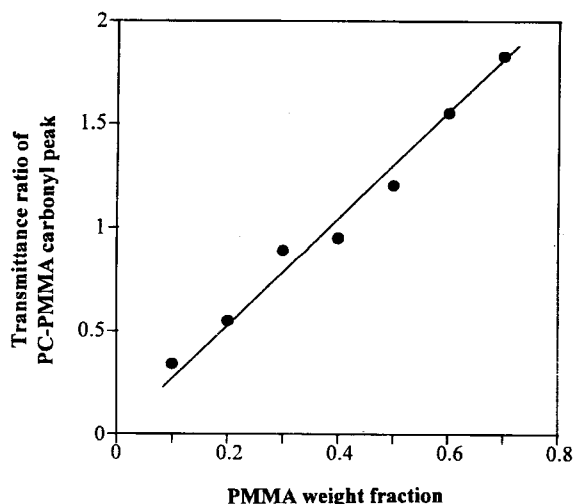


Fig. 5. Dependence of transmittance ratios of carbonyl group on the PMMA weight fraction in the PC/PMMA blends.

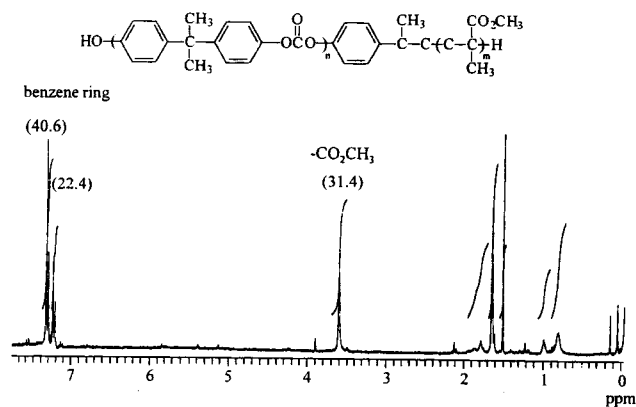


Fig. 6. A ^1H -NMR spectrum of PC-PMMA block copolymer (run No. 3). (The integrated values are shown in the parentheses.)

을 알 수 있었다. Fig. 6에 나타난 PC-PMMA 공중합체(run No. 1, PC/MMA=3/7)의 ^1H -NMR 스펙트럼에서 3.6 ppm의 PMMA COOCH_3 에 해당되는 수소 피크와 7.4 ppm의 PC 벤젠고리에 해당되는 수소 피크의 적분값 비로부터도 공중합체의 블록 비를 구할 수 있었다[7]. 이렇게 해서 구한 PMMA의 함유량은 43.9%(1:0.78)로 원소분석과 FT-IR 스펙트럼으로부터 구한 값과 거의 일치하는 것을 확인할 수 있었다. 또한 공중합체의 ^1H -NMR 스펙트럼에서 PC 말단기에 존재하는 *p*-isopropenylphenol moiety에 해당되는 피크가 크게 감소하고, COOCH_3 의 메틸기에 해당되는 피크가 나타난 것으로 보아 공중합이 잘 진행된 것을 확인할 수 있었다.

본 연구에서 분자설계에 의해 분자량이 조절된 말단 비닐기를 갖는 PC를 제조한 후 이것을 이용하여 MMA와 같은 vinyl계의 단량체와 부가 공중합시켜 블록 비와 길이 등의 구조가 제어된 PC-PMMA 공중합체를 개발하였다. Fig. 7은 이와 같은 신개념의 공중합체를 PC/SAN 블렌드물의 상용화제로 사용하여 광학 현미경으로 상용성의 변화를 살펴본 결과이다. PC/SAN 블렌드물은 Fig. 7의 (a)에 나타난 바와 같이 두 고분자의 상분리가 명확히 발생되는데 상용화제로 PC-PMMA 공중합체를 첨가한 경우에는 상분리된 도메인의 크기가 매우 작아져 Fig. 7의 (b) 두 상간의 계면장력이 효과적으로 줄어드는 것을 알 수 있었다. PC-PMMA 공중합체의 블록 길이 및 비에 따른 PC/SAN 블렌드물의 구조변화 및 계면특성에 대한 자세한

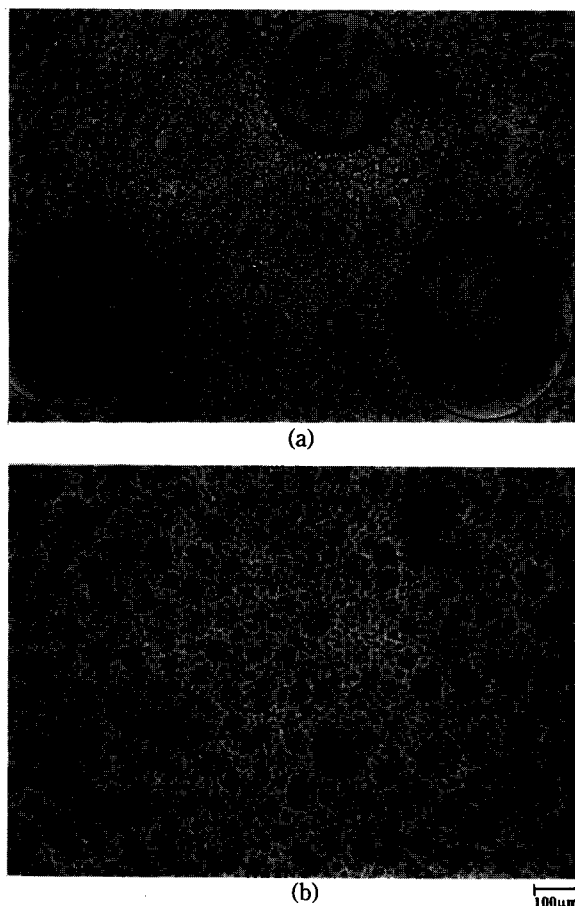


Fig. 7. Optical micrographs of PC/SAN80(3:7) blend. Magnification $\times 100$.

[(a) PC/SAN80, (b) PC/SAN80 containing 1 wt% PC-PMMA (run No. 5)]

결과는 차후에 보고할 예정이다.

4. 결 론

두 상을 이루는 고분자 블렌드에서 상용성 향상을 위해 분자구조가 제어된 PC-PMMA 공중합체의 새로운 개념의 상용화제를 개발하였다. 분자량이 조절된 말단 비닐기를 갖는 PC와 MMA 단량체를 부가 공중합시켜 생성된 PC-PMMA 공중합체의 물리적 특성을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

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

(2) Triphosgene과 상전이 촉매로 triethylamine을 가지고 bisphenol-A의 계면 축합중합에서 *p*-isopropenylphenol 함유량을 조절하여 수평균 분자량이 $2 \times 10^3 - 4.4 \times 10^4$ 범위의 PC를 제조하였다.

(3) 이와 같이 분자량이 조절된 여러 종류의 PC와 MMA 단량체를 AIBN으로 부가 공중합시켜 분자구조가 제어된 PC-PMMA 공중합체를 합성하였다.

(4) PC-PMMA의 블록 길이 및 비는 GPC, FT-IR, 원소분석, NMR 분광학 장치를 이용하여 조사하였고, 그 값은 PC의 분자량 및 PC/MMA의 중량비를 조절하여 제어할 수 있었다.

(5) 본 연구에서 제조한 신개념의 PC-PMMA 공중합체는 PC/

SAN 블렌드물에서 두 상간의 계면장력을 감소시켜 상용화제로의 역할이 매우 뛰어난 것을 알 수 있었다.

감 사

본 연구는 1996년도 한국과학재단 특정과제 연구비(과제번호 95-0300-187-02-3)의 지원을 받아 수행되었으며, 이에 심심한 감사의 뜻을 전합니다.

참고문헌

1. Kim, C. K. and Paul, D. R.: *Polymer*, **33**, 4941(1992).
2. Kim, C. K. and Paul, D. R.: *Macromolecules*, **25**, 3097(1992).
3. Nishimoto, M., Koskkula, H. and Paul, D. R.: *Polymer*, **32**, 272 (1991).
4. Akiyama, S.: *Polymer Commun.*, **28**, 236(1987).
5. Jiang, M.: *Polymer*, **27**, 236(1986).
6. Heikens, D.: *Polymer*, **18**, 69(1977).
7. Kaneyama, C.: *Polymer Prepr.*, **39**, 3109(1990).
8. Ide, F. and Hasegawa, A.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 963(1974).
9. Gardlund, G. Z. and Bator, A. M.: *Polym. Sci. Polym. Chem.*, **21**, 1251(1983).
10. Jedlinski, Z. J.: "Handbook of Polymer Synthesis", ed. Kricheldorf, H. R., Marcel Dekker, New York, 668(1992).
11. Williams, E. A., Donahue, P. E. and Cargioli, J. D.: *Macromolecules*, **14**, 1016(1981).
12. Kim, I. J., An, S. I., Oh, S. Y., Kim, C. K. and Rhee, H. W.: 화학공학의 이론과 응용, **1**(2), 1105(1996).