

## PMMA와 Poly(butadiene-g-MMA) 블렌드의 상용성에 관한 연구

박 성 익 · 한 승\* · 서 경 도 · 문 탁 진\*

한양대학교 공과대학 공업화학과

\*고려대학교 공과대학 재료공학과

(1993년 11월 29일 접수, 1993년 12월 13일 채택)

### A Study on the Compatibility of PMMA-Poly(butadiene-g-MMA) Blends

Sung-Ick Park, Seung Han\*, Kyung-Do Suh, and Tak-Jin Mun\*

Dept. of Ind. Chem., College of Eng., Hanyang Univ., Seoul 133-791, Korea

\*Dept. of Material Sci. and Eng., Korea Univ., Seoul 136-701, Korea

(Received November 29, 1993, Accepted December 13, 1993)

**요 약 :** PMMA와 본질적으로 비상용성인 PB에 MMA를 그래프트 중합시켜서 이를 PMMA와 블렌드하여 그래프트를 변화에 따른 내충격성, 인장강도, haze 변화 및 상용성변화를 SEM, DSC, Instron 등을 통하여 관찰하였다. Poly(butadiene-g-MMA)의 그래프트율이 증가함에 따라서, MMA 그래프트로 인한 PMMA와의 상용성의 증가에 의하여 PMMA-poly(butadiene-g-MMA) 블렌드의 인장강도, 내충격성 및 투명성 등이 그래프트하지 않은 PB-PMMA 블렌드에 비하여 향상되는 결과를 나타내었다. 반면에, 투명성은 PMMA 단독수지에 비해서는 다소 떨어지는 결과를 나타내었다.

**Abstract:** Poly(butadiene-g-MMA) was synthesized by grafting methyl methacrylate on polybutadiene which is intrinsically incompatible with poly(methyl methacrylate) (PMMA) and this graft copolymer was blended with PMMA. Mechanical properties of PMMA-poly(butadiene-g-MMA) blends and PMMA-polybutadiene blends, such as impact strength, tensile strength and haze were determined. Morphological changes of the blends as a function of graft percentage were observed by scanning electron microscopy. Mechanical properties of PMMA-poly(butadiene-g-MMA) blends were better than PMMA-polybutadiene blends. Especially, mechanical properties of PMMA-poly(butadiene-g-MMA) blends were improved with increasing graft percentage of MMA.

#### 1. 서 론

범용적으로 이용되어온 기존의 폴리머들의 우수한 물성을 복합, 보강시키는 목적으로 서로 다른 두 물질을 혼합하는 방법인 폴리머 블렌드가 많이 연구되어 왔다. 그러나, 블렌드시 상용성을 나타내며, 물성 향상을 나타내는 폴리머의 쌍은 그 범위가 한정되어 있으므로, 이러한 점을 개선하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.

공업적소재로서 다양한 용도와 사용량이 큰 폴리메틸메타크릴레이트(이하 PMMA로 약함)수지는 투명하며 우수한 물성을 가지고 있지만 낮은 충격저항성으로 인하여 보다 넓은 범위로의 응용분야 확대가 제한을 받고 있는 실정이다. 이러한 PMMA의 충격저항성을 개선하기 위해서 많은 연구가 행해져, 현재에는 공중합법과 블렌드법에 의해서 고내충격성 PMMA수지가 개발되어 생산되고 있다[1-2]. 공중합법에 의해 충격저항성을 향상시킨 경우 기계적 물성

이 현저하게 저하되었으며, 블렌드법에 의한 개질의 경우 상분리현상에 의한 투명성의 손실이 커지는 등 단점을 피할 수 없었다. 이론적으로 두 종류 이상의 중합체를 혼합하여 최종 물질이 조절된 블렌드를 얻을 수 있으나, 실지로는 온도변화에 따른 자유체적의 변화로 상분리 거동과 같은 단일중합체가 갖는 고유하고 기본적인 특성이 나타남으로써 인하여 물성이 완전히 제어된 중합체 블렌드를 얻는 것은 불가능하다[3-6].

본 실험에서는 PMMA의 충격성을 증대시키기 위하여 고무상 중합체인 폴리부타디엔(이하 PB로 약함)을 PMMA와 블렌드하였다. 또한 PB와 PMMA와의 화학적 친화성을 증대시키기 위해 MMA를 그래프트한 poly(butadiene-g-MMA)를 합성하여서 PMMA와 블렌드를 하였다. 그래프트율 변화에 따른 상용성의 변화를 관찰하였고, 이들의 기계적 물성을 PB-PMMA 블렌드와 비교하여 검토하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시료 및 시약

PB는 삼진화학의 질량평균분자량 44만인 제품을 과량의 톨루엔에 녹인 후, 이것을 메탄올에 침적시켜, 생성된 침전물을 24시간 동안 감압건조하여 사용하였다.

Junsei Chemical사 제품인 MMA는 3차례 세척한 후, 증류수로 다시 세척 중화하였다. MgSO<sub>4</sub>를 첨가하고 24시간 동안 방치하여 건조한 다음 여과하였으며, 사용하기 직전에 감압증류하여 사용하였다[7].

PMMA수지는 질량평균분자량 12만인 Plexiglas 7N/7H를 사용하였고 톨루엔은 Junsei Chemical사 제품을, benzoyl peroxide(이하 BPO)는 Janssen Chemical사 제품을 그대로 사용하였다.

### 2.2. Poly(butadiene-g-MMA) 합성

질소분위기의 4구 반응조에서 개시제의 농도, 모노머의 농도를 변화시키면서 그래프트 중합을 행하였다[8-10].

PB 5g을 톨루엔 175ml에 용해시킨 후, MMA를 일정량 첨가하여 4시간 교반시킨 후 80℃로 온도를 가열하고, 개시제인 BPO 일정량을 톨루엔 25ml에 녹여 1시간 동안 적하하였다.

4시간 동안 중합반응시킨 후 그래프트 중합체 Poly

(butadiene-g-MMA)를 메탄올에 침적시키고 여과하여 회수하였다. 진공오븐에서 40℃, 24시간 동안 건조한 후, 반응 부산물인 MMA 단일중합체와 미반응물 등을 아세톤을 용매로 하여 속실텟 추출기에서 48시간 동안 추출하여 제거하였다. 최종 그래프트 중합체를 진공오븐에서 40℃에서 24시간 동안 건조하였다.

그래프트 율과 그래프트 효율은 다음 식을 사용하여 계산하였다.

$$\text{그래프트 율(\%)} = \frac{\text{그래프트 중합된 MMA의 무게}}{\text{PB의 무게}}$$

$$\text{그래프트 효율(\%)} =$$

$$\frac{\text{그래프트 중합된 MMA의 무게}}{\text{그래프트된 MMA의 무게} + \text{MMA 단일 중합체의 무게}}$$

### 2.3. PMMA-poly(butadiene-g-MMA) 블렌드의 제조

PMMA와 Poly(butadiene-g-MMA)를 블렌드하기 위하여 두 중합체의 공용매인 톨루엔에 일정한 비율로 섞고 상온에서 24시간 동안 교반하여 10%의 용액을 제조하였다. 일정 두께의 테를 두른 깨끗한 유리판 위에 이 용액을 균일하게 부어 캐스팅한 후, 건조기에서 40℃로 3일간 건조하여 블렌드 필름을 제조하였다.

### 2.4. PMMA-poly(butadiene-g-MMA) 블렌드의 시트 제조

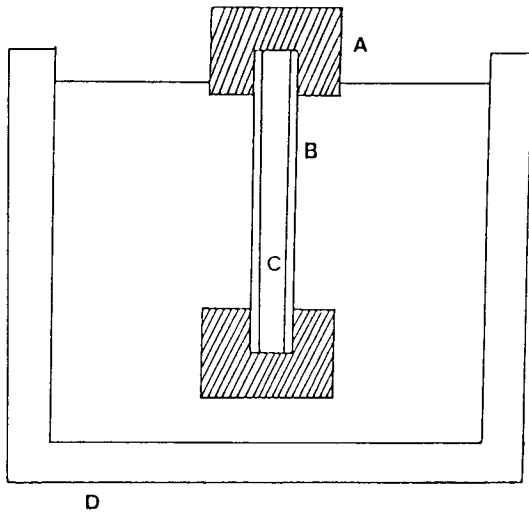
MMA에 poly(butadiene-g-MMA)를 일정 조성비로 녹인 후 일정량의 개시제(BPO)를 첨가하여 실리콘고무로 밀봉된 유리판 사이에 넣고 항온조에서 60℃, 5시간 동안 반응시켜 100mm×100mm×4mm의 정방형 시트를 제조하였다(Scheme 1).

### 2.5. 기기분석

Poly(butadiene-g-MMA)의 합성여부를 FT-IR을 이용하여서 확인하였다. 사용한 기기는 Perkin-Elmer 735B이다.

MMA의 PB에의 그래프트 율의 변화에 따른 PMMA-poly(butadiene-g-MMA) 블렌드의 형태 변화를 SEM을 통해 관찰하였다. 사용된 기기는 Jeol model JSM-35CF이다.

블렌드의 Tg 변화를 통하여 두 고분자의 상용성 변화를 관찰하기 위하여 DSC를 측정하였다. 분석은



Scheme 1. Synthesis of PMMA-poly(butadiene-g-MMA) sheet A: Clamp, B: Silicone rubber, C: Reactant, D: Water bath.

-80°C에서 150°C까지의 범위에서 측정하였고, 승온 속도는 10°C/min으로 하였다. 그리고, 얻어진 흡열 곡선의 전이 중간점으로부터 Tg를 결정하였다. 사용된 기기는 Du Pont사의 Thermal Analyzer Model-2100이다.

## 2. 6. 물성 측정

PMMA-poly(butadiene-g-MMA) 블렌드의 인장 강도를 Toyo Baldwin Co. Ltd.의 TENSILON/UTM-4-100을 이용하여 측정하였다. 시편의 길이는 약 30 mm이었으며, 전단속도는 50mm/min로 하였다.

시료의 내충격성은 ASTM D256의 규격에 맞추어 두께가 4mm인 PMMA-poly(butadiene-g-MMA) 블렌드의 시편을 제조하여 Izod type의 notch된 형태로 측정하였다.

두께가 1mm인 PMMA-poly(butadiene-g-MMA) 블렌드의 시편을 제조한 후, ASTM D1003규정에 의거하여 haze meter를 이용하여 탁도를 측정하였다

탁도(haze)는 다음의 식으로부터 구하였다.

$$\text{Haze}(\%) = T_d/T_t \times 100$$

여기서  $T_d$ : diffusion transmittance,  $T_t$ : total transmittance이다.

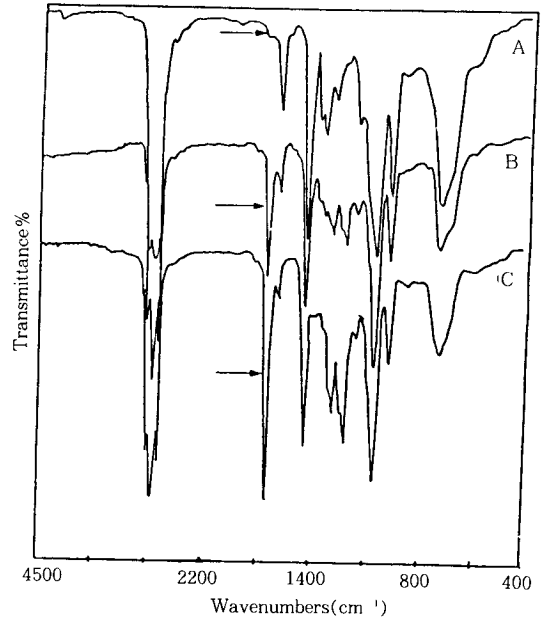


Fig. 1. IR spectra of poly(butadiene-g-MMA).

A: Polybutadiene, B: Graft percentage 12% poly(butadiene-g-MMA), C: Graft percentage 31% poly(butadiene-g-MMA)

## 3. 결과 및 고찰

### 3. 1. 그래프트 반응

Fig. 1에 PB와 poly(butadiene-g-MMA)의 적외선 흡수 스펙트럼을 표시했다. 그림에서 A는 PB, B와 C는 각각 PB에 MMA가 12%, 31% 그래프트된 중합체를 나타낸다. PB에 MMA가 그래프트됨에 따라 Fig. 1에 화살표로 표시한 1640cm<sup>-1</sup> 부근에 PB의 CH=CH에 귀속되는 흡수 피크가 감소하면서 1720cm<sup>-1</sup> 부근에 MMA 특성피크인 C=O의 흡수 피크가 새로 도입된 것으로부터 PB에 MMA가 그래프트됐음을 확인하였다. 그래프트율이 증가함에 따라 C=O 흡수 피크가 증가하는 것을 확인하였다.

Fig. 2에 개시제 BPO의 농도변화에 따른 MMA의 그래프트율과 그래프트효율의 변화를 나타내었다. 그래프트 중합반응은 80°C에서 4시간 동안 행하였다. 모노머인 MMA의 농도는 0.25M이고, 개시제의 농도는 1.25, 2.5, 5, 10, 20mM로 변화시켰다. 개시제의 농도가 증가함에 따라 그래프트율과 그래프트효율은 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 개시제의 농

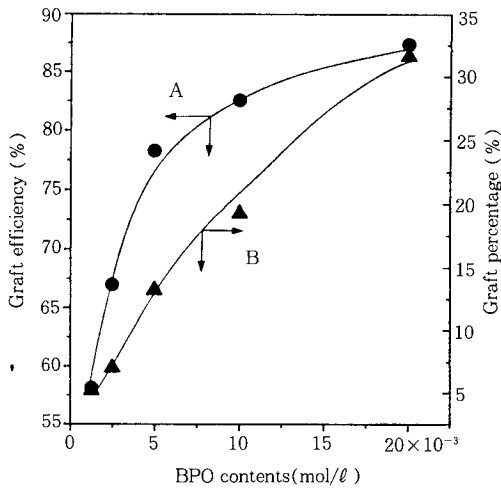


Fig. 2. Effect of initiator concentration on graft polymerization.

A : Graft efficiency, B : Graft percentage  
 Polymerization temperature and time were 80°C and 4hrs, respectively. Initiator : BPO, MMA concentration : 0.25M.

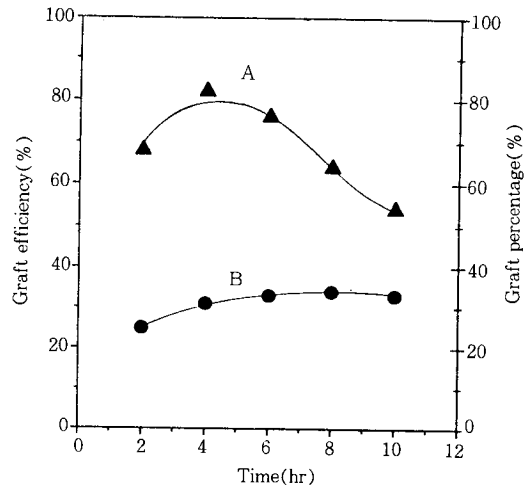


Fig. 4. Effect of reaction time on graft polymerization.

A : Graft efficiency, B : Graft percentage  
 Polymerization temperature and time were 80°C and 4hrs, respectively. Concentration of initiator(BPO) and monomer(MMA) : 10mM and 0.25M, respectively.

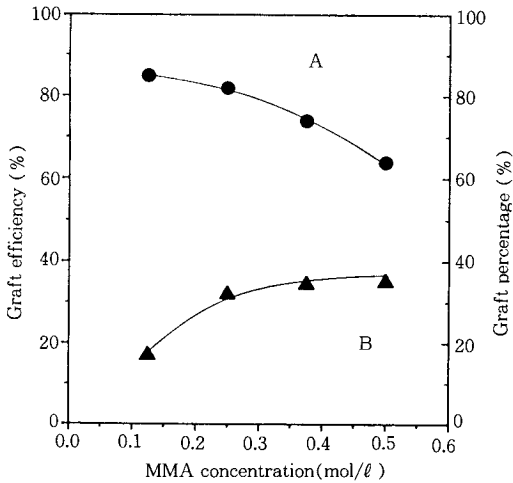


Fig. 3. Effect of monomer concentration on graft polymerization.

A : Graft efficiency, B : Graft percentage  
 Polymerization temperature and time were 80°C and 4hrs, respectively. Initiator(BPO) concentration : 10mM.

도가 증가하면서 PB에 그래프트 할 수 있는 래디칼이 많이 생겨서 그래프트 율과 그래프트 효율이 동시

에 증가되었다고 생각된다. 개시제 농도가  $20 \times 10^{-3}M$  이상에서는 반응물 중에 겔이 생성되어서 반응조건으로 부적합하다고 생각되어서 이 농도 이하에서 시편을 제조하였다.

반응온도 80°C, 반응시간 4시간이고, BPO농도가  $10 \times 10^{-3}M$ 로 일정한 경우 모노머인 MMA의 농도변화에 따른 그래프트 율과 그래프트 효율의 변화를 Fig. 3에 나타내었다. MMA의 농도가 증가함에 따라 그래프트 율은 증가하였지만 그래프트 효율은 감소하였다. MMA의 농도가 증가하면서 PB에 그래프트하는 MMA가 많아지므로 그래프트 율은 증가하지만 MMA가 단일 중합하는 양이 상대적으로 많아지기 때문에 그래프트 효율이 감소한다고 생각된다.

Fig. 4에 반응온도 80°C에서 BPO농도  $10 \times 10^{-3}M$ , MMA 농도 0.25M일 때, 반응시간에 따른 그래프트 율과 그래프트 효율의 변화를 나타내었다. 그래프트 율은 반응시간이 증가할수록 약간씩 증가하다가 6시간 이후에는 거의 변화가 없었으나, 그래프트 효율은 4시간일 때 최대의 값을 나타내고 그 이후에는 감소하였다. 이는 4시간 동안 반응한 후에는 모노머인 MMA가 단일 중합체로 되는 양이 많아지기 때문

이라고 생각된다.

3. 2. 블렌드의 물성

PMMA-PB 블렌드와 그래프트율이 31%인 PMMA-poly(butadiene-g-MMA) 블렌드의 조성비 변화에 따른 인장강도를 Fig. 5에 나타내었다. PMMA-poly(butadiene-g-MMA) 블렌드와 PMMA-PB블렌드 모두 PB 고무성분의 함량이 증가할수록 인장강도는 감소하였지만 PMMA-poly(butadiene-g-MMA) 블렌드가 PMMA-PB 블렌드보다 감소하는 폭이 작았고, 같은 조성비에서도 보다 높은 인장강도를 나타내었다. PMMA-poly(butadiene-g-MMA) 블렌드의 경우에는, PB에 MMA를 그래프트함으로써 PB에 비해 PMMA와의 비상용성이 개선되었기 때문에, PMMA-PB 블렌드보다 뛰어난 인장강도를 나타낸다고 생각된다.

Fig. 6에 PMMA-poly(butadiene-g-MMA) 블렌드의 그래프트 율의 변화에 따른 인장강도를 나타내었다. 각 블렌드의 조성비는 90/10으로 고정하였다. 그림에서 그래프트 율이 증가할수록 인장강도가 증대되는 경향을 알 수 있다. 이는 그래프트 율이 증가할수록 poly(butadiene-g-MMA) 블렌드 내에 MMA

성분이 많아져 PMMA와의 상용성이 향상되며, 그 결과 PMMA-PB 블렌드에 비해 PMMA-poly(butadiene-g-MMA) 블렌드의 인장강도가 높아진다고 생각된다.

그래프트 율 12%, 31%의 PMMA-Poly(butadiene-g-MMA) 블렌드와 그래프트하지 않은 PMMA-PB 블렌드의 morphology변화를 SEM을 통하여 관찰하여 본 결과를 Fig. 7에 나타내었다. PMMA와 블렌드 물질과의 조성비는 50/50이었다. PMMA-PB 블렌드의 경우 상분리 현상이 뚜렷이 나타나서 PMMA 매트릭스 내에 PB가 커다란 영역을 형성하고 있었다. PB에 MMA를 그래프트하여 블렌드한 것(Fig. 7 B, C)은 PB의 영역의 크기가 매우 작게 나타난 것을 알 수 있었다. 이것은 PB에 MMA가 그래프트함에 따라, PMMA와의 상용성이 향상되었음을 의미한다. 또한 그래프트 율이 증가하면 상용성이 더욱 증가하며 따라서 PB의 영역의 크기가 더 작게 나타남을 확인하였다.

Fig. 8에 PMMA-PB 블렌드와 PMMA-poly(butadiene-g-MMA)의 DSC 측정결과를 나타내었다. PMMA-PB 블렌드의 경우, 블렌드와 상관없이 -40℃와 103℃에서 PMMA, PB 모두 고유한 영역에서 각각의

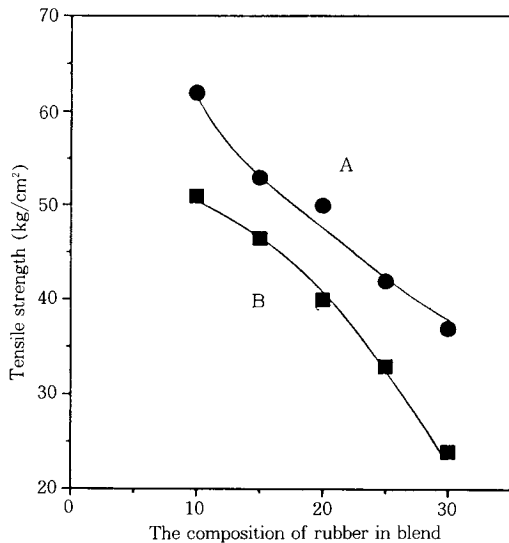


Fig. 5. Tensile strength vs. composition of blends.  
A : PMMA-poly(butadiene-g-MMA) blends,  
B : PMMA-polybutadiene blends(graft percentage : 31%)

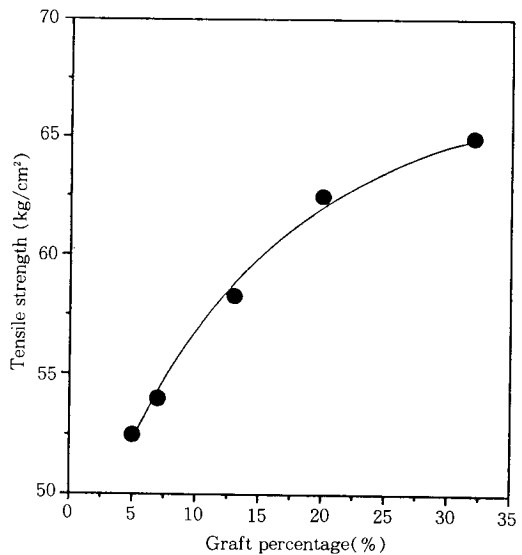


Fig. 6. Tensile strength vs. graft percentage of PMMA and poly(butadiene-g-MMA) blends. Blend ratio of PMMA with poly(butadiene-g-MMA) was 90/10. Length of specimen was 30mm, and crosshead speed was 50mm/min.

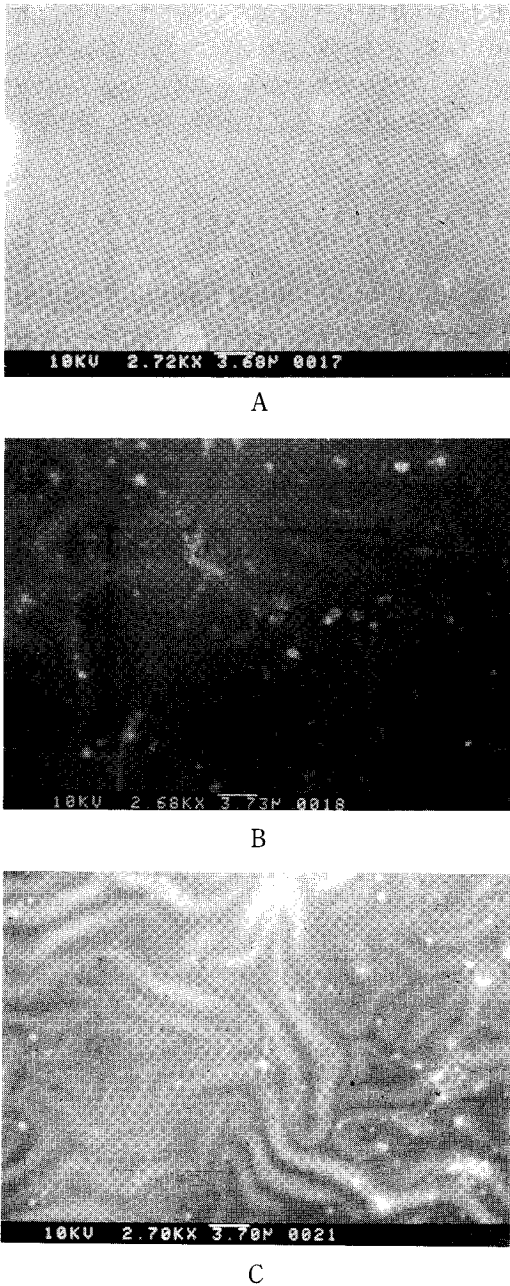


Fig. 7. Scanning electron micrograph of blends. A : PMMA-polybutadiene blend, B : PMMA-poly(butadiene-g-MMA) blend(graft percentage : 12%), C : PMMA-poly(butadiene-g-MMA) blend(graft percentage : 31%). Blend ratio of PMMA with poly(butadiene-g-MMA) was 50/50.

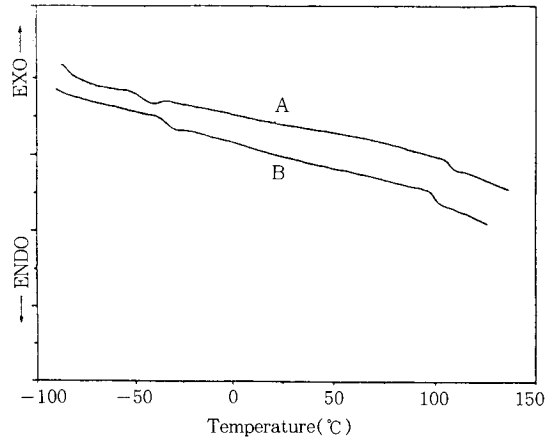


Fig. 8. DSC thermograms of blends. A : PMMA-polybutadiene blend, B : PMMA-poly(butadiene-g-MMA) blend(graft percentage : 31%). Blend ratio of PMMA was 50/50.

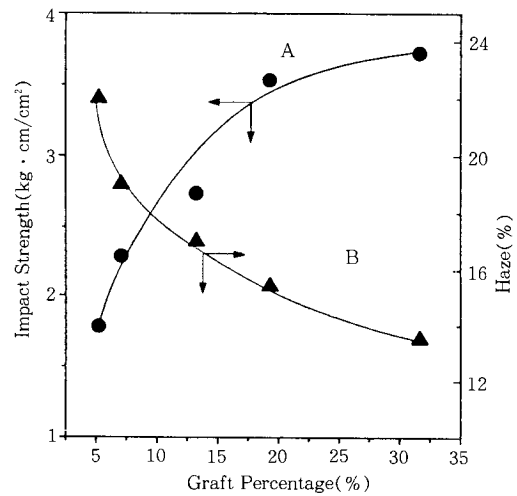


Fig. 9. Effect of graft percentage of blends on impact strength and haze. Blend ratio of PMMA was 95%.

Tg가 나타났으나, PB에 MMA가 그래프트함에 따라 PMMA와의 비상용성이 개선된 PMMA-poly(butadiene-g-MMA)의 경우에는 PMMA-PB 블렌드에 비해 두 개의 Tg가 서로 접근되어 나타났다. 따라서, 이것은 그래프트에 의해 PMMA와의 비상용성이 개선되었음을 나타내는 결과라고 할 수 있다.

Fig. 9에는 95/5 조성비의 PMMA-poly(butadiene-

**Table 1.** Impact Strength and Transparency of PMMA, PMMA-polybutadiene Blend and PMMA-poly(butadiene-g-MMA) Blend

|  | PMMA | PMMA-polybutadiene blend | PMMA-poly(butadiene-g-MMA) blend |
|--|------|--------------------------|----------------------------------|
| Impact strength (kg cm/cm <sup>2</sup> ) | 2    | 2.6                      | 3.7                              |
| Transparency (%)                         | 93.2 | 74                       | 86.5                             |

g-MMA) 블렌드로 sheet를 제조한 후, 그래프트 율의 변화에 따른 블렌드의 내충격성과 탁도를 측정하여 나타내었다. 그래프트 율이 증가함에 따라 PMMA와의 상용성이 증가하기 때문에 내충격성은 점점 증가하였다. 블렌드 조성이 일정할 때, 그래프트 율이 증가함에 따라 PB의 양은 전체적으로 감소하므로 그림에서 탁도는 점점 감소되는 경향을 나타내었다. 즉 투명도는 개선되었다.

Table 1에서는 PMMA 단독수지와 PMMA-PB 블렌드와 PMMA-poly(butadiene-g-MMA) 블렌드의 내충격성과 투명도를 비교하여 나타내었다.

PMMA 단독수지의 경우 내충격성은 2kg/cm<sup>2</sup> 정도이고 투명도는 93.2%인 반면 PMMA-polybutadiene 블렌드의 경우 내충격성은 PMMA 단독수지보다는 개선된 2.6kg/cm<sup>2</sup>이지만 투명도는 훨씬 떨어지는 값인 74%를 나타내었다. PMMA-poly(butadiene-g-MMA) 블렌드의 경우 상용성이 개선되므로 이로 인하여 PMMA-PB 블렌드보다 내충격성과 투명성은 모두 향상되었다. 그러나 PMMA 단독수지보다 투명성은 다소 감소하였다.

#### 4. 결 론

PMMA-PB 블렌드의 경우 두 폴리머의 비상용성으로 인하여 물성향상이 거의 이루어지지 않았으나, PB에 MMA를 그래프트한 poly(butadiene-g-MMA)를 합성하여 PMMA와 블렌드한 결과 poly(butadiene-g-MMA)의 MMA 그래프트 율이 증가함에 따라서 상용성이 크게 개선됨을 알 수 있었다. 또한 PMMA-poly(butadiene-g-MMA)의 인장강도, 내충

격성 및 투명성이 그래프트하지 않은 순수한 PMMA-PB 블렌드에 비하여 향상되는 결과가 나타났다. 투명성은 PMMA 단독수지에 비해서는 다소 저하되었으나, PMMA-PB의 블렌드보다는 우수한 결과를 나타내었다.

#### 감 사

본 연구는 '92년도 교육부 신소재분야 연구지원 (Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials)에 의해 수행된 결과의 일부이며 당 재단에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. K. J. Saunders, "Organic Polymer Chemistry", p. 66, Chapman and Hall, NY(1988).
2. H. F. Mark, "Encyclopedia of polymer science and engineering Technology", Vol. 1, 374, Wiley-inter-science, NY(1985).
3. S. Krause, "Ploymer Blends", D. R. Paul and S. Newman, eds., Vol. 1, Chapt 2, Academic Press, NY(1976).
4. D. R. Paul, "Ploymer Blends", D. R. Paul and S. Newman, eds., Vol. 1, Chapt 12, Academic Press, NY(1976).
5. A. Noshay, J. E McGrath, "Block Copolymer Overview and Critical Survey", Academic Press, NY (1977).
6. D. Olabisi, L. M. Robsson, and M. T. Shaw "Polymer/Polymer Miscibility", Academic Press, NY (1979).
7. D. D. perin and W. L. F. Armarego, "Purification of Laboratory Chemicals", Pergamon Press (1988).
8. D. J. Elliot and W. F. Watson, Trans. Inst. Rubber Int., 35, 63(1959).
9. P. W. Allen and F. M. Merrett, *J. Polym. Sci.*, **22**, 193(1956).
10. P. McL Swift, *J. Appl. Chem(Lond)*, **8**, 803 (1958).