

PVC 내열성 향상을 위한 PVC/Polyarylate 블렌드의 화학 구조와 상용성과의 관계

최 중 환, 곽 승 엽*, 김 재 진*, 김 상 용

서울대학교 섬유고분자공학과, *한국과학기술연구원(KIST) 고분자 연구부

1. 서론

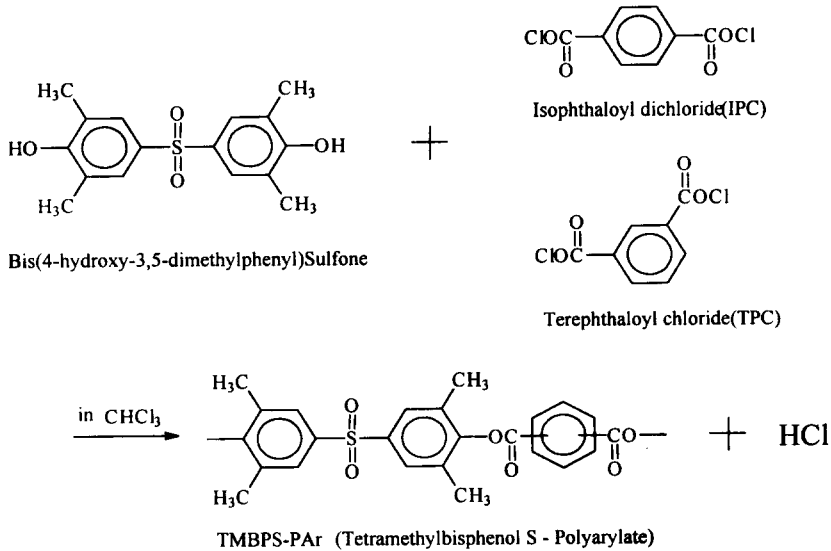
PVC는 가격 대비 성능이 우수한 열가소성 수지일 뿐만 아니라 우수한 물리적, 화학적 성질과 내후성을 갖는 다양한 화합물들을 첨가하여 원하는 목적에 알맞는 물성을 부여할 수 있기 때문에 가장 널리 사용되는 고분자중 하나이다. PVC에 다른 고분자를 블렌딩하여 원하는 물성을 갖게 하기 위해서는 PVC와 혼합된 고분자간의 상용성이 요구되는데 지금까지 여러 연구들을 통해서 다양한 화학 구조를 갖는 고분자들이 PVC와 miscible한 것으로 알려져 있다.[1] 그런 고분자들의 대부분은 ketone, ester, nitrile, 그리고 amide기를 포함하고 있는 것으로 알려져 있으며 PVC의 α -수소와 수소 결합을 형성하거나 charge transfer interaction이 작용하기 때문에 PVC와 miscible한 것으로 알려져 있다.[2] 이와 같은 PVC와 miscible한 고분자들은 polymeric plasticisers, impact modifiers, heat distortion temperature(HDT) modifiers 등으로 분류할 수 있는데 HDT modifier로는 styrenic-maleic anhydride copolymers[3], polycarbonates derivatives[4], glutarimide acrylic copolymer[5,6] 등이 있다. 본 연구에서는 PVC의 HDT를 향상시키기 위하여 PVC보다 높은 T_g 의 세 가지 다른 구조를 갖는 polyarylate들, 즉, 두 벤젠환 연결부가 극성인 $-\text{SO}_2-$ 와 벤젠환 상의 치환 가능한 부분이 $-\text{CH}_3$ 로 치환된 tetramethyl bisphenol S-polyarylate (TMBPS-PAr), 두 벤젠환의 연결부에 $-\text{SO}_2-$ 만 존재하는 bisphenol S-polyarylate (BPS-PAr), 그리고 두 벤젠환이 $-\text{CH}_3$ 로 치환되어 있고 연결부는 무극성인 $\text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3$ 가 존재하는 tetramethyl bisphenol A-polyarylate (TMBPA-PAr)을 중합하였다. 이 polyarylates와 PVC를 용액 혼합하여 블렌드를 제조한 후 DSC로 T_g 를 측정하여 PVC의 내열성 향상 및 블렌드의 상용성 여부를 확인하였다. FT-IR 분석을 통해 polyarylate의 화학 구조의 따른 블렌드의 상용성을 고찰하고 어느 반응기에서 어떤 종류의 specific interaction이 존재하는지 살펴보았다. 고체 고분해능 ^{13}C 핵자기 공명 분광법(NMR)을 이용하여 스핀-격자 완화 시간을 측정한 후 블렌드의 분자 수준에서의 상용성(miscibility)과 미세상구조를 고찰하였다.

2. 실험

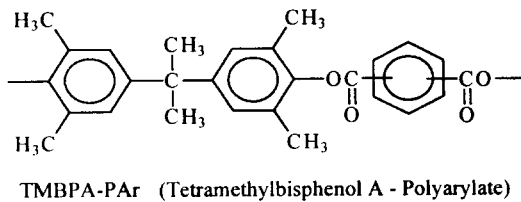
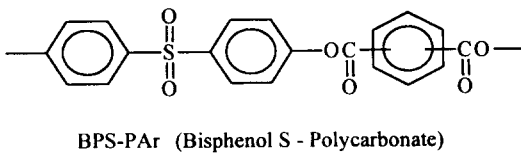
2.1 Polyarylates의 중합

중합기구는 diol과 acyl dichloride의 축합 중합으로 chloroform을 solvent로 solution상에서 중합하였다. 반응식은 뒤에 보이는 것과 같다.

Acyl dichlorides는 -OH기와 쉽게 반응하므로 solvent로 사용된 chloroform과 반응 부산물인 HCl을 제거하는데 사용되는 triethylamine는 정제하여 사용하였다.[7] 본 중합 반응은 발열 반응이므로 얼음물로 반응열을 제거하면서 5시간 정도 지나 중합 반응이 완결되면 용액내에 존재하는 polyarylates는 methanol에 precipitation시킨 후 methanol과 증류수로 수차례 씻고 여과하여 chloroform, triethylamine등과 반응 부산물들을 제거하였다.



위와 같은 방법에 의해 아래와 같은 구조의 polyarylates도 중합할 수 있다.



2.2 Blend 제조

중합한 polyarylates와 PVC를 N,N'-dimethylacetamide(DMAc)에 녹인 후 petri-dish에 이 용액을 붓고 진공 건조기에 넣고 일주일정도 말려서 DMAc를 완전히 제거한다. 이와 같은 방법으로 만들어진 필름을 사용하여 DSC와 SEM 분석을 하였다.

FT-IR, ¹³C NMR 분석을 위해서 polyarylates와 PVC를 N,N'-dimethylacetamide(DMAc)에 녹인 용액을 증류수에 precipitation시킨 후 여과한 다음 수분을 제거하여 분말상의 블렌드를 만들었다.

2.3 Blend 분석

DSC는 Du pont 2100을 사용하여 승온 속도는 20°C/min로 상온에서 180°C까지 scanning하였고 FT-IR은 Prospect IR PRS형(MIDAC)을 사용하여 resolution 4cm⁻¹, scan 수는 32로 하여 KBr pellet 형태로 측정하였다.

¹³C 핵자기 공명 실험은 Brucker 사의 MSC-200 분광기(200 MHz for ¹H)로 행하였다. 2.2에서 준비된 시료를 rotor에 packing한 후 약 3.5~4.0 kHz로 회전시킨다. 4.5μs의 ¹H pulse width를 부여하고 약 500번 정도의 signal averaging을 하였다. T₁ 완화 시간은 inversion-recovery (T₁-τ-T₁/2) pulse 순서도에 따라서 측정하고 T_{1ρ} 완화 시간은 ¹H spin-lock-τ pulse/CP 순서도에 의해 측정하였다. CP Hartmann-Hahn 접촉 시간은 약 1 ms 이다.

3. 결과 및 고찰

DSC를 통해 중합한 polyarylates/PVC 블렌드의 상용성을 조사하였고 그 결과는 [표 1]에 정리되어 있다. [표 1]에서 보면 TMBPS-PAr/PVC 블렌드의 경우 단일 T_g를 나타내므로 상용성이 있음을 알 수 있고 BPS-PAr/PVC, TMBPA-PAr/PVC 블렌드들은 PVC의 T_g가 나타났다. Fig.1에서 TMBPS-PAr의 wt%가 증가할수록 TMBPS-PAr/PVC 블렌드의 단일 T_g가 점점 높아지고 있는 것을 볼 수 있다.

[표 1] T_g(°C) of Polyarylates/PVC

wt% of PVC	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
T _g (TMBPS-PAr/PVC)	83.4	93.0	100.2	110.3	120.2	132.6	138.6	161.2	over 170		264.2
T _g (BPS-PAr/PVC)	83.4	about 83			-	about	-	about	-	-	242.9
T _g (TMBPA-PAr/PVC)	83.4				-	83	-	83	-	-	-

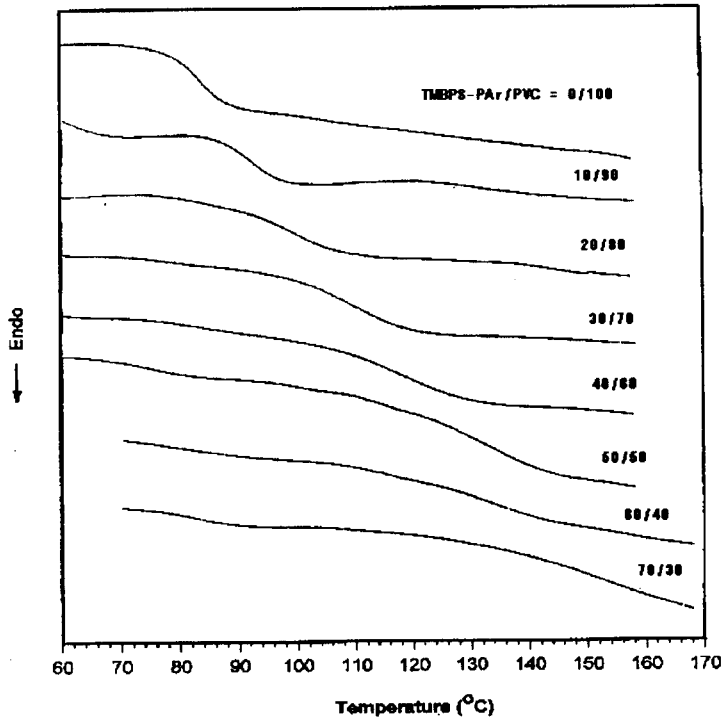


Fig. 1 DSC endotherms of TMBPS-PAr/PVC blend

TMBPS-PAr/PVC 블렌드의 miscibility 및 미세 상구조에 대한 보다 자세하고 정량적인 정보를 얻기 위해 교차분극/매직각 회전(CP/MAS) 고체 ^{13}C 핵자기 공명법을 이용하여 실험 좌표계 및 회전 좌표계에서의 proton 스핀-격자 완화 시간, $T_{1\rho}$ 과 T_1 , 를 측정하였다. 단일 성분의 T_1 및 $T_{1\rho}$ 완화 지수 감소로부터 분자 수준에서 두 고분자가 완전히 혼합된 균일상으로 존재함을 확인하였다.

앞의 DSC결과에서 miscibility가 있는 것이 확인된 TMBPS-PAr/PVC 블렌드는 TMBPS-PAr과 PVC사이에 specific interaction이 존재할 것으로 예상되었으므로 FT-IR의 absorbance subtraction technique을 사용하여 특정 반응기의 흡수 peak의 이동을 계측하여 보았다.[8]

그 결과가 Fig.2 ~ Fig.5 에 보이고 있는데 이 그래프들로 판단해 보면 TMBPS-PAr의 $-\text{SO}_2-$ 와 PVC의 $-\text{C}-\text{Cl}$ 사이(α -수소 보다는)에 specific interaction이 존재한다고 추측된다. 기존의 PCL(polycaprolactone)/PVC 블렌드에서는 PCL의 $-\text{C}=\text{O}$ 와 PVC의 α -수소 사이에 수소결합을 형성하여 $-\text{C}=\text{O}$ 의 FT-IR 흡수 peak는 wavenumber가 작은 방향으로 이동하였으나[9] Fig.2의 $-\text{SO}_2-$ 흡수 peak는 wavenumber가 큰 방향으로 이동하였음을 살펴볼 수 있다. 또한 Fig.4와 Fig.5의 그래프를 비교해 보면 Fig.4의 $-\text{C}-\text{Cl}$ 흡수 peak는 wavenumber가 큰 방향으로 이동하는데 비해서 Fig.5의 $-\text{CH}-$ 흡수 peak는 뚜렷한 이동을

찾아볼 수 없다. BPS-PAr/PVC 블렌드에서는 BPS-PAr의 $-SO_2-$ 흡수 peak가 TMBPS-PAr의 $-SO_2-$ 흡수 peak의 이동만큼의 뚜렷한 이동을 찾아볼 수 없었으며 TMBPA-PAr/PVC 블렌드에서도 TMBPA-PAr의 벤젠환에 치환된 네 개의 $-CH_3$ 의 흡수 peak의 뚜렷한 이동을 확인할 수 없었다.

따라서 이상의 결과를 종합해 보면 miscibility가 있는 TMBPS-PAr/PVC 블렌드에서는 TMBPS-PAr의 $-SO_2-$ 와 PVC의 $-C-Cl$ 사이에 dipole-dipole interaction이 작용하고 있고 [10] TMBPS-PAr의 벤젠환에 치환된 네 개의 $-CH_3$ 기가 specific interaction에 관여하고 있는데 이런 요소들이 TMBPS-PAr/PVC 블렌드의 miscibility에 가장 큰 영향을 미친다는 것을 알 수 있다.

참고문헌

- [1] O. Olabisi, L. M. Robeson, and M. T. Shaw, "Polymer-Polymer Miscibility", Academic Press, 1979.
- [2] L. M. Robeson, SPE Vinyl RETEC 89 PVC Blends, USA, 134-147(1989)
- [3] L. G. Bourland, and D. M. Braunstein, *J. Appli. Poly. Sci.*, **32**, 6131(1986)
- [4] L. M. Robeson, J. E. Harris, J. H. Kawakami, and L. M. Maresca, *U. S. Patent*, 4,698,390(1987)
- [5] J. R. Patterson, and C. M. Gruber, *J. Vinyl Technology*, **10**, 158(1988)
- [6] J. R. Patterson, D. S. Cinoman, and D. L. Dunkelberger, *Die Angew. Makromol. Chemie*, **171**, 175(1989)
- [7] D. D. Perrin, and W. L. F. Armarego, "Purification of Laboratory Chemicals", 3rd Ed., Pergamon Press, 1988
- [8] J. L. Koenig, "Advances in Polymer Science 54", pp. 87-154, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1983
- [9] M. M. Coleman, and J. Zarian, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **17**, 837(1979)
- [10] R. E. Prud'homme, *Ploy. Eng. & Sci.*, **22**, 90(1982)

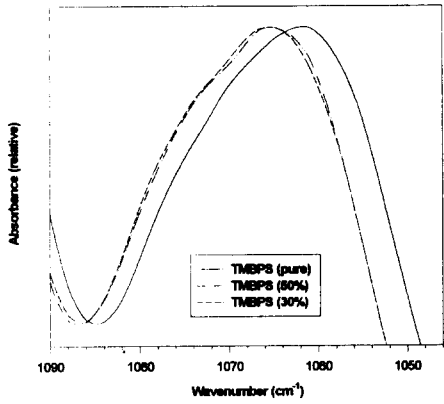


Fig. 2 Absorbance graph of $-SO_2-$ in TMBPS/PVC blend

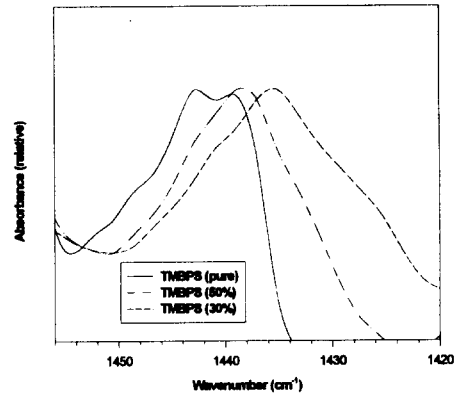


Fig. 3 Absorbance graph of $-CH_3$ in TMBPS/PVC blend

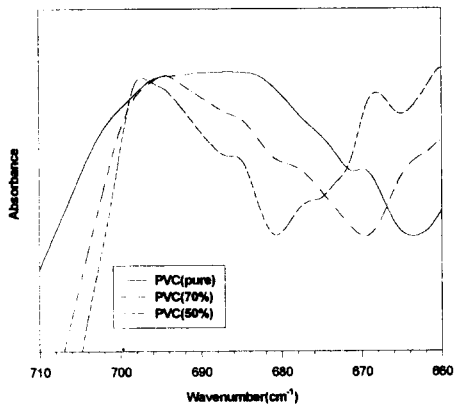


Fig. 4 Absorbance graph of $-CCl$ in TMBPS/PVC blend

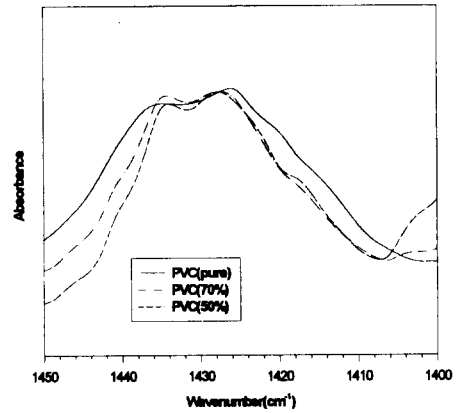


Fig. 5 Absorbance graph of $-CH-$ in TMBPS/PVC blend