

용융중합에 의한 분지형 폴리카보네이트의 유변학적 특성 연구

최수정 · 윤경화 · 김희승* · 유승운* · 김연철†

공주대학교 고분자공학전공, *비아이이엠티(주)

(2011년 2월 11일 접수, 2011년 3월 22일 수정, 2011년 3월 29일 채택)

A Study on the Rheological Properties of Branched Polycarbonates by Melt Polymerization

Su Jung Choi, Kyung Hwa Yoon, Hee Seung Kim*, Seung Yoon Yoo*, and Youn Cheol Kim†

Major in Polymer Engineering,

Kongju National University, Cheonan 330–717, Korea

*R&D Center, Biemt corporation, Asan 336–864, Korea

(Received February 11, 2011; Revised March 22, 2011; Accepted March 29, 2011)

초록: 폴리카보네이트(polycarbonate, PC)에 화학적 구조가 다른 두 가지의 분지제를 첨가하여 용융중합으로 분지형 폴리카보네이트(branched PC, B-PC)를 합성하였다. 분지제의 함량은 0.001~0.005 mol% 내에서 조절하였다. 합성된 PC의 화학구조는 FTIR, ¹H NMR과 ¹³C NMR 스펙트럼을 이용하여 확인하였으며, 분자량, 유리전이온도 및 분해온도는 GPC, DSC와 TGA를 이용하여 측정하였다. Phloro type의 분지제를 가지는 B-PC의 분자량이 낮은 값을 보여주었으며, 유리전이온도는 분자량에 따라 증가하였다. 두 형태의 B-PC 모두 선형 PC와 비교하였을 때 낮은 주파수(frequency) 영역에서 복합점도(complex viscosity)가 높게 나타났고, shear thinning 현상이 크게 나타났다. Shear thinning의 정도를 표시하는 power law index(*n*)는 선형회귀분석에 의해 계산되었고 0.483~0.996 범위의 값을 보여주었다. Phloro 타입의 B-PC가 높은 shear thinning 경향을 보였으며 이들 B-PC의 유변학적 특성은 동적유변측정기를 이용하여 측정하였다.

Abstract: The branched polycarbonates (B-PCs) with two different branching agents were synthesized from melt polymerization. The contents of branching agent were in the range of 0.001~0.005 mol%. The chemical structure of the synthesized PC was determined by FTIR, ¹H NMR, and ¹³C NMR, spectroscopy. The molecular weight, glass transition and degradation temperatures were determined by GPC, DSC, and TGA. The molecular weight of the phloro type B-PC had a lower value than the other one, and the glass transition temperature increased with molecular weight. Compared with linear PC, the rheological properties of the B-PC indicated an increase of complex viscosity in the low frequency region and shear thinning tendency. Power law index(*n*) representing shear thinning was calculated by linear regression and the values were in the range of 0.483~0.996. The rheological properties of the B-PCs were measured by a dynamic rheometer.

Keywords: melt polymerization, polycarbonate, branched, rheological properties.

서 론

폴리카보네이트(polycarbonate, PC)는 엔지니어링 플라스틱 중 하나로써 플라스틱 산업에서 폭넓게 사용되는 재료이다. 비스페놀A의 벌크한 분자 구조에 의해 PC는 T_g (유리전이온도)가 약 150 °C에 이르게 되는 높은 내열 온도를 보이며, 카보네이트 그룹의 카보닐기는 회전 운동성이 높아 PC에 유연성과 강인성을 부여한다.^{1,2} 또한 비정질 고분자로 투명성이 매우 우수한 특징을 가지고 있다.³⁻⁵ 이와 같은 투명성과 충격 특성 등의 우수성으로 전자제품 관련 소재로 사용량이 증가하는 추세에

있고, 특히 반도체 웨이퍼 운송용기인 FOSB(front opening shipping box)의 body 등에 사용되고 있다. FOSB는 300 mm 웨이퍼 25장을 웨이퍼 제조 공장에서 chip 제조 공장으로 안전하게 이송하기 위한 기능을 가지면서 chip 제조 공정에서 사용하는 장비와의 호환이 이루어져야 하는 반도체 제조 공정의 핵심 부품으로, 고가의 웨이퍼를 운송하는 고부가가치의 1회성 소모성 제품이다.

FOSB의 body는 비교적 큰 규모의 사출물로서 상당 수준의 유동성을 요구하면서도 충격강도 등의 기계적 특성도 일정수준 이상을 나타내어야 한다. 분지량에 따라 기계적 특성은 증가하는 경향을 보이지만 가공성은 반대로 열세하게 나타나는 것이 일반적인 현상이다. 기계적 특성을 유지하면서도 가공성을 향상시킬 수 있는 방법 중의 하나가 분지구

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: younkim@kongju.ac.kr

조(branching structure)의 도입이다.⁶⁻⁸

PC는 polyhydroxy 화합물과 carbonic acid 유도체(carbonate ester)를 반응시켜 얻어지는 폴리에스터의 한 종류로서 고분자의 주사슬에 카보네이트(-O-CO-O-) 연결기를 갖고 있다. 따라서 PC는 다양한 종류의 polyhydroxy 화합물을 이용하여 제조할 수 있으며 그에 관련된 많은 연구 보고와 특허문헌이 공개되어 있다.⁹

상업적으로 우수한 물성의 PC 수지는 4,4-dihydroxy-diphenyl-2,2-propane(Bisphenol A)를 기본으로 하는 것으로 높은 충격강도와 광학적으로 뛰어난 투명도 그리고 우수한 치수 안정성 등을 갖고 있는 전형적인 열가소성 엔지니어링 플라스틱으로 알려져 있다. Bisphenol A를 기본으로 하는 PC의 합성은 축합중합(condensation polymerization)에 의하여 이루어지며 용액중합(solution polycondensation),¹⁰ 계면중합(interfacial polycondensation) 그리고 용융중합(melt transesterification) 등 세 종류의 제조공정이 알려져 있고 이들 중 계면중합 공정이 현재로는 가장 널리 이용되고 있다. 용융중합공정은 공정상 많은 어려움을 갖고 있고 다양한 물성의 폴리머를 제조하기 어렵다는 단점이 있지만 포스젠을 이용하지 않기 때문에 친환경적인 방법이다. 또한 분지형 PC에 대한 연구가 포스젠법 대비 상당히 미흡한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 용융중합법을 이용하여 분지제(branching agent, BA)의 종류와 함량을 변화시켜 여러 종류의 분지형 PC를 제조하고 분지도의 변화에 따른 기초 특성과 유변학적 특성을 연구하였다.

실 험

재료. 본 연구에 사용된 재료는 기본적으로 2,2-bis(4-hydroxy-phenyl)propane(Bisphenol A, BPA, 97%, Aldrich)과 diphenyl carbonate(DPC, 99%, Aldrich)를 정제 없이 사용하였고 분지형 PC를 합성하기 위한 분지제로는 phloroglucinol(1,3,5-trihydroxy-benzene, phloro, Aldrich)과 1,1,1-tris(4-hydroxyphenyl)ethane(4,4',4"-ethylidynetrisphenol, THPE, 99%, Aldrich)를 추가적인 정제 없이 사용하였다.

합성. 합성은 기계적 교반 장치, 온도컨트롤러, 환류관을 부착한 4구 500 mL에 DPC와 BPA, 분지제를 넣고 진공용 실리콘 그리스를 이용하여 접착 부분을 밀착시켰다. 반응기의 온도를 120 °C로 설정하고 30분간 질소분위기 하에서 교반시켜 남아있는 수분과 공기를 제거한 후,

반응기 온도가 220 °C로 가열하고 진공펌프를 이용하여 1차 감압하였다(200~300 mmHg). 감압의 정도를 약하게 하는 이유는 반응하지 않은 미반응 단량체들이 플라스크 밖으로 빠져나오지 않게 하기 위함이고, 환류관을 이용하는 것도 같은 이유이다. 1차 감압 상태에서 한 시간동안 반응을 진행한 후 환류관을 제거하고 두 시간 동안 점점 감압의 강도를 강하게 하여 폐놀을 제거하였다. 220 °C에서 총 3시간 반응진행 후에 280 °C로 온도를 상승시키고 한 시간 후에 대략 750 mmHg의 감압으로 반응을 종결시켰다.

측정기기. 합성된 분지량 측정에는 Viscotek사의 GPC를 이용하여 dichloromethane에 0.002 g/mL의 농도로 유량 1.0 mL/min으로 측정하였다. 표준시료는 polystyrene을 사용하였다. DSC는 TA instrument DSC Q20을 이용하여 측정온도 범위 -50~300 °C에서 heat/cool/heat mode를 이용하였고, 승온 및 냉각 속도는 10 °C/min로 질소분위기 하에서 실험을 수행하였다. TGA는 TA instrument TGA Q50을 이용하여 측정온도 800 °C까지 승온속도 10 °C/min로 질소분위기 하에서 측정하였다.

합성된 중합체의 화학구조를 알아보기 위해 ¹H NMR, ¹³C NMR(Bruker ARX -300, CD₂Cl₂) 그리고 FTIR(Perkin Elmer spectrum 1000)을 사용하였다.

유변학적 특성을 측정하기 위해서 동적유변 측정기를 사용하였다. 동적유변 측정기는 Anton Paar사의 ARES(Physica MCR 301)를 사용하였으며, strain 10%, 주파수 0.05~500 Hz, gap size 0.9 mm의 조건으로 260, 280, 300 °C에서 측정하였다. 직경 25 mm의 parallel plate를 사용하여 실험을 수행하였다. 시편은 260 °C 가열프레스를 이용하여 제작하였고, PC를 140 °C 진공오븐에서 10시간 이상 건조 후 사용하였다.

결과 및 토론

폴리카보네이트의 합성 및 기초 특성. DPC와 BPA를 용융중합법으로 합성한 선형 PC(linear PC, L-PC)와 DPC, BPA에 분지제를 투입하여 합성한 분지형 PC(branched PC, B-PC)의 분지구조를 Figure 1에 나타내었다. 고분자량의 PC를 얻기 위해 3단계로 온도와 압력을 변화시켜 합성하였다. 이와 같은 다단계 반응은 감압 하에서 반응을 진행할 때 수반되는 DPC의 증발 손실을 감소시키는데 효과적이라고 알

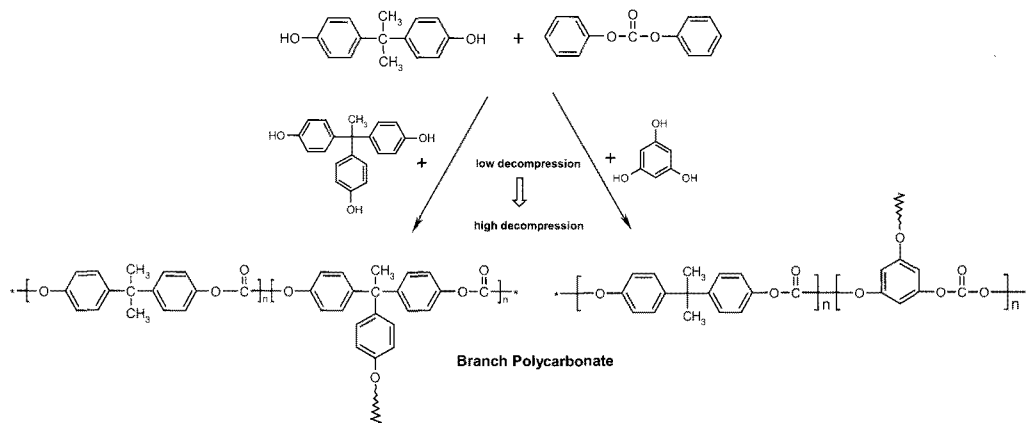


Figure 1. Reaction scheme of branched polycarbonates.

려져 있다.⁹

합성한 PC의 FTIR 스펙트럼을 Figure 2에 나타내었다. 3600 cm⁻¹의 피크는 말단기의 O-H 신축진동, 3000 cm⁻¹ 근처에서는 벤젠과 메틸기의 sp²와 sp³ C-H 신축진동, 그리고 1778 cm⁻¹와 1500 cm⁻¹에서는 카보닐기(C=O) 신축진동과 페닐화합물의 skeletal vibration과 ring stretching을 나타내는 것으로 이들 결과로부터 PC의 합성을 확인할 수 있었다.¹¹

DPC/BPA의 몰비와 분지제의 함량에 따라 젤화(gelation) 되는 현상이 나타났는데, DPC와 BPA의 몰비가 1.08인 경우 분지제가 0.06 mol%인 중합체에서 DPC와 BPA의 몰비가 1.1인 경우는 분지제 0.02 mol%의 중합체에서 젤이 관찰되었다. 젤함량(gel content)은 10 mL의 dichloromethane 용매에 일정량의 중합체를 넣어 용해시킨 후 젤과 용매를 분리시켜 측정하였다.¹² 분리된 젤에 남아있는 용매를 제거하고 중량을 측정한 후 처음 중합체의 양과 분리된 젤의 무게를 %로 나타내었다. DPC와 BPA의 몰비가 1.08에서 분지제의 함량이 0.06%인 중합체의 젤함량은 24.95%이고 몰비가 1.1의 경우에는 분지제 함량이 0.02%일 때 중합체의 젤함량은 67.87%로 측정되었다. 젤은 중합체의 물성에 영향을 끼치기 때문에 젤이 생성되지 않는 범위에서 실험을 진행하였다. 또한 분리된 젤의 FTIR을 측정하여 Figure 2에 나타내었다. 젤이 형성된 PC와 분지형 PC의 FTIR 스펙트럼이 동일하게 나타났는

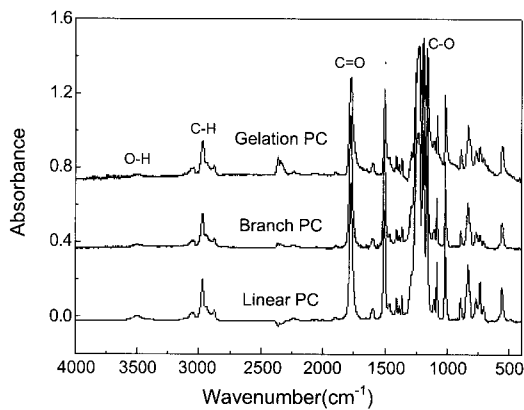


Figure 2. FTIR spectra of linear, branched, and gelation polycarbonates.

데, 이는 젤의 형성이 부가적인 화학반응에 의한 것이 아니고 PC내의 가교 결합에 의한 것으로 해석할 수 있는 근거이다.

합성한 PC의 ¹H NMR과 ¹³C NMR 스펙트럼을 PC의 간단한 구조와 함께 Figure 3에 나타내었다. ¹H NMR에서 1.76 ppm 피크는 그림에서 B 부분을 나타내는 것이고, 7.26 ppm에서 보여주는 두 개의 피크

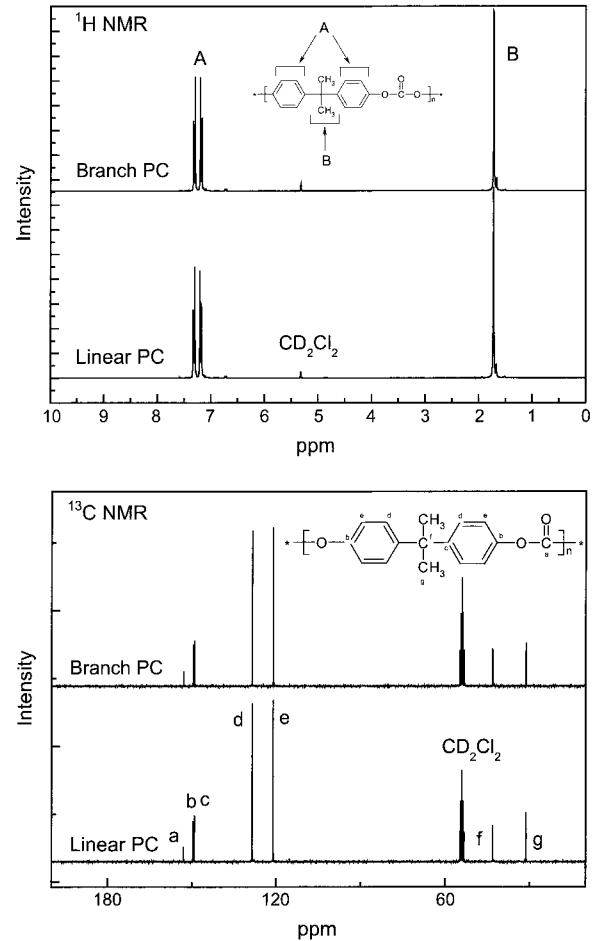


Figure 3. ¹H NMR and ¹³C NMR spectra of synthesized polycarbonates.

Table 1. Basic Properties of Synthesized Polycarbonates

Sample	BA Type	DPC/BPA (mole ratio)	BA/BPA (mole ratio)	T _g (°C)	M _w	M _w /M _n	T _d (°C)
L-PC1		1.05		148.61	46887	3.86	499.55
L-PC2	-	1.08	-	159.58	138391	2.13	502.52
L-PC3		1.10		152.95	114231	13.3	497.36
T-B-PC1			0.001	155.28	115695	4.87	497.82
T-B-PC2			0.002	155.80	175036	8.57	505.69
T-B-PC3			0.003	154.35	111651	5.57	500.9
T-B-PC4	THPE	1.08	0.004	149.35	74581	5.88	485.6
T-B-PC5			0.005	157.34	202801	11.01	495.86
Gelation PC			0.02	150.72	94525	10.71	489.7
P-B-PC1			0.001	153.55	82533	4.91	497.28
P-B-PC2			0.002	155.17	91741	3.5	491.11
P-B-PC3	phloro	1.08	0.003	149.45	69352	6.89	508.83
P-B-PC4			0.004	150.84	77935	5.2	500.52
P-B-PC5			0.005	153.05	73943	6.45	498.88

는 A부분을 나타내며 용매로 사용된 CD_2Cl_2 는 5.3 ppm에서 나타났다.¹³ ^{13}C NMR의 결과 a는 152 ppm, b는 149 ppm, c는 148 ppm, d는 128 ppm, e는 120 ppm, f는 43 ppm, g는 31 ppm에서 각각 나타났다. 54 ppm에서의 피크는 용매인 CD_2Cl_2 에 대한 것이다.¹⁴ 선형 PC와 분지형 PC의 FTIR과 NMR 스펙트럼은 동일하게 나타나는데 이는 두 PC의 화학구조상 구별될 수 있는 구조를 가지고 있지 않기 때문으로 판단된다.

용융중합법으로 PC를 합성할 때 분자량을 조절하는 것이 매우 어렵다고 알려져 있다. 합성한 선형 PC와 분지제의 종류와 함량에 따른 분지형 PC의 GPC를 이용한 분자량 특성을 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 L-PC는 선형 폴리카보네이트를, T-B-PC는 분지제로 THPE를 사용한 분지형 폴리카보네이트를, 그리고 P-B-PC는 분지제로

phloro를 사용한 분지형 폴리카보네이트를 나타내는 것이다. 분자량과 분지제 함량과의 상관관계는 나타나지 않았으며, 다만 T-B-PC가 P-B-PC보다 높은 분자량을 보여주는데 이는 분지제의 분자량 차이에 기인한 것으로 판단된다.

다음으로 합성한 PC의 열적특성을 살펴보기 위하여 DSC와 TGA 실험을 수행하였다. 선형 PC에서 유리전이온도는 DPC와 BPA의 몰비가 1.05인 경우보다 1.08인 경우에 높은 값을 보여주는데 이는 감압 하에서 반응이 진행되는 도중에 반응에 참여하지 않고 남아있는 미반응의 DPC가 반응기로부터 제거되어 DPC의 몰비가 충분하지 못해 분자량이 작기 때문으로 해석할 수 있으며, DPC와 BPA의 몰비가 1.10의 경우에는 더 이상의 분자량 증가 효과를 나타내지 않았다. Table 1에 분지제와 DPC와 BPA의 몰비가 1.05와 1.10인 선형 PC의 분자량이 각각

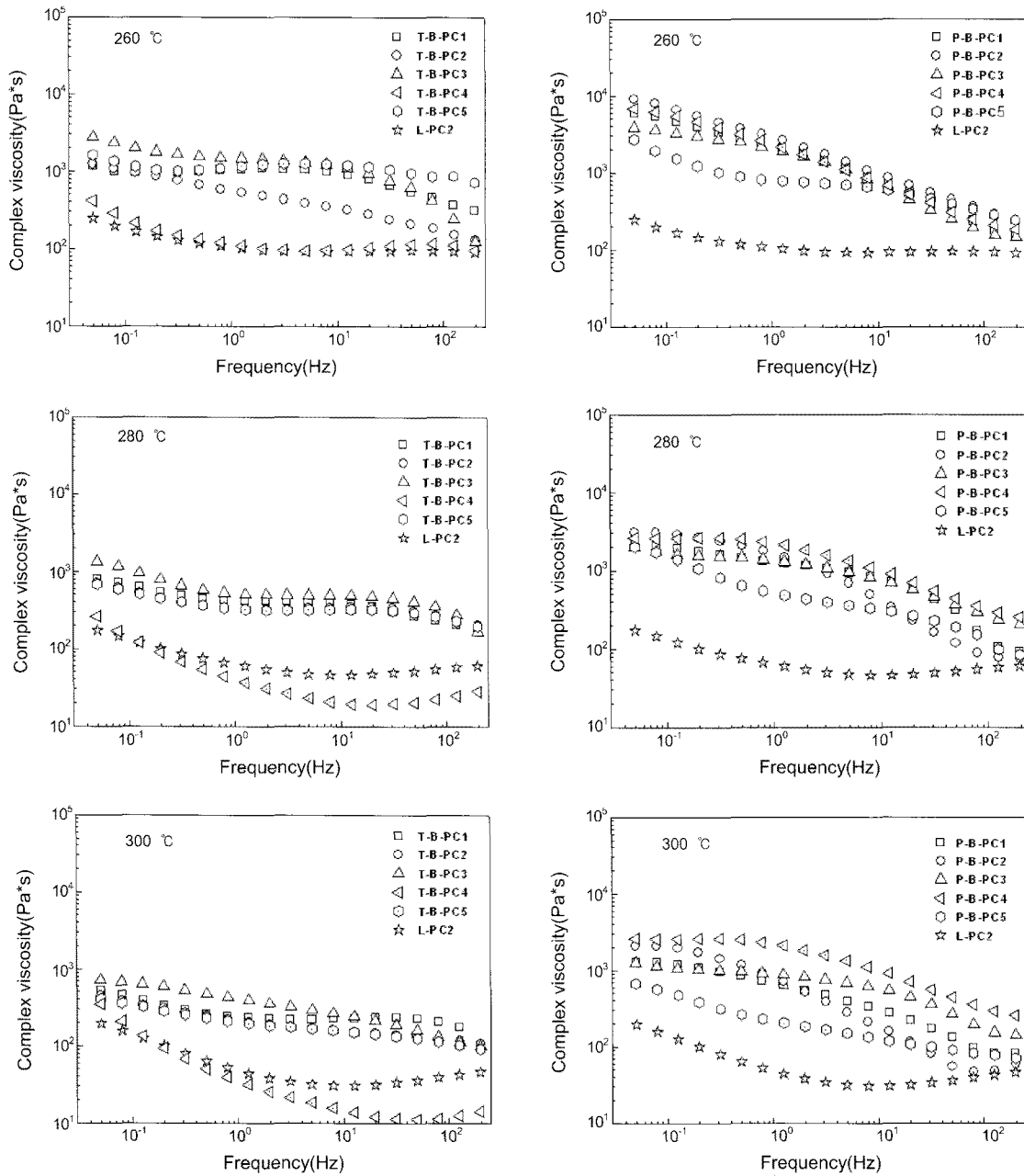


Figure 4. Complex viscosity of synthesized polycarbonates.

46000과 114000으로 1.08의 138000보다 낮은 값을 나타내었다. 같은 분지제를 사용한 분지형 PC에서 분지량이 증가함에 따라 유리전이 온도가 증가하는 것을 알 수 있다.

분해온도는 중량손실(weight loss) 3 wt%에서의 온도로 측정하였고, 분지량이나 분지제의 함량에 따른 상관관계 없이 485~508 °C 사이의 값을 나타내었다. 분해온도가 약 20 °C 정도 차이를 보여주고 있는데 이는 용융중합의 특성상 미반응 단량체나 기타 불순물을 제거할 수 없어 나타나는 것으로 유추할 수 있다.

유변학적 특성. 분지구조가 선형에서 가지형 구조로 바뀌게 되면 유변학적 특성에 큰 변화를 가져오게 된다. 우선 용융체 내에 점탄성 특성 중에 탄성 특성이 증가하게 되고, 장쇄분지의 영향으로 power law index가 큰 쪽으로 감소하게 된다. Power law index의 감소는 가공영역에서의 용융점도 감소를 가져오기 때문에 가공성 향상을 기대할 수 있다. 선형과 분지형 고분자 사슬에 전단장(shear stress field)이 걸리게 되면 서로 다른 유변학적 특성을 나타내게 된다. 선형 분지구조의 경우 전단장이 걸리는 방향으로 사슬의 일부 신장만 발생하기 때문에 전단속도가 증가하여도 용융점도의 감소폭이 매우 좁다. 반면 장쇄분지를 가지는 분지형 고분자사슬의 경우는 전단장에서 전단속도가 증가함에 따라 사슬 엉킴이 풀리면서 전단장 방향으로 길게 늘어지게 된다. 이와 같은 전단장 방향으로의 사슬 풀림으로 인해 용융점도가 전단속도에 따라 큰 폭으로 감소하여 shear thinning effect가 크게 증가하는 것이다.

Figure 4는 B-PC의 주파수(frequency)에 따른 복합점도(complex

viscosity, η^*)를 나타낸 것이다. 분지형 PC의 복합점도는 선형 PC보다 낮은 주파수(전단) 영역에서 높게 나타났으며 각 측정온도에서 비슷한 경향을 보였다. 높은 전단 영역에서 선형 PC는 주파수가 증가해도 용융 점도에 큰 변화가 없지만 분지형 PC의 경우는 주파수가 증가함에 따라 용융점도는 감소하게 되는데 이 현상을 shear thinning 현상이라고 한다. 전단점도에서 shear thinning 현상은 자유로이 엉켜져 있던 고분자 분자들이 전단흐름에 의해 전단방향으로 정렬을 하게 됨으로써 전단속도가 클수록 흐름에 대한 저항이 감소하면서 생기는 현상이다. 이러한 현상의 정도는 고분자의 분지구조, 분지량, 분지량 분포 그리고 완화 또는 확산속도와 관련이 있다. 즉 분지량 구조가 분지화되어 있을수록, 그리고 분지량이 클수록 전단방향으로 정렬된 고분자들의 완화 또는 확산속도가 느려 전단저항이 뚜렷이 감소하게 되어 shear thinning 현상이 두드러지게 나타난다. 또한 분지제를 THPE를 사용한 B-PC(T-B-PC)보다 phloro를 사용하였을 때의 B-PC(P-B-PC)가 shear thinning이 더 크게 나타나고 있음을 알 수 있다. 일반적으로 낮은 전단장에서 용융점도가 높을수록 기계적 성질이 우수하며 shear thinning이 클수록 높은 전단영역에서 점도가 낮아지기 때문에 가공성 향상에 도움을 줄 수 있다. 따라서 shear thinning 효과가 큰 phloro형의 B-PC가 가공 측면에서 우수할 것으로 판단된다.

분지제 함유량이 같고 분지량이 74000과 79000으로 유사한 T-B-PC4와 P-B-PC4의 복합점도 거동을 비교하면 300 °C를 제외하고는 P-B-PC4의 shear thinning 현상이 크게 나타나는 것을 알 수 있

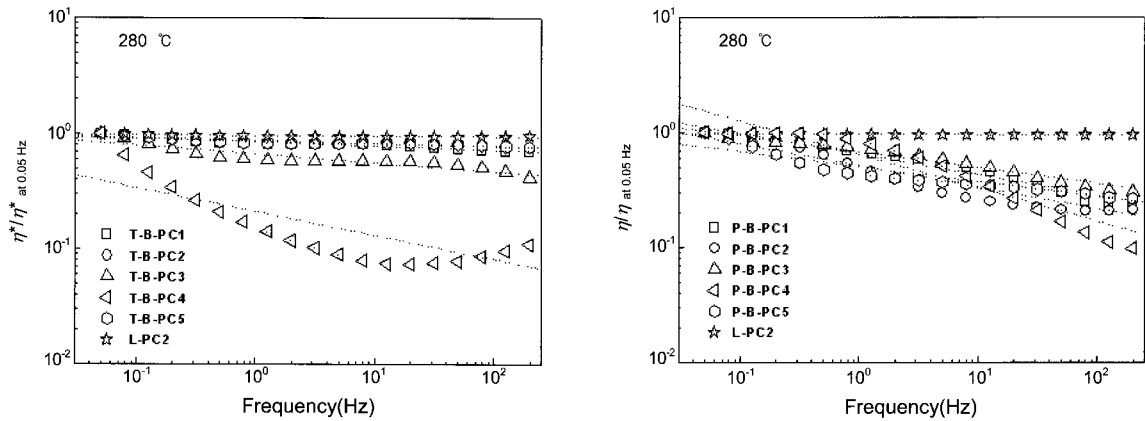


Figure 5. Plots of $\eta^*/\eta^*_{at 0.05 Hz}$ vs. frequency for synthesized polycarbonates. The dotted lines mean linear regression.

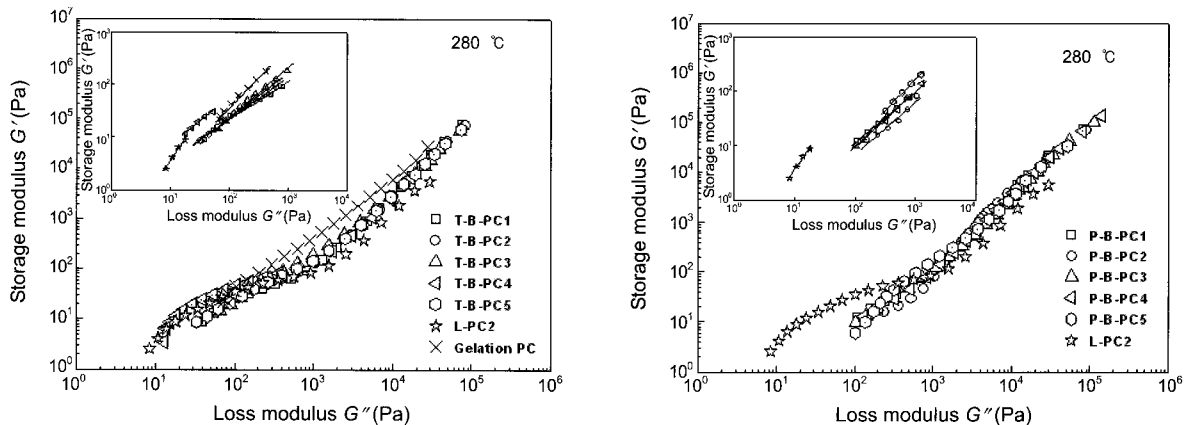


Figure 6. Plots of storage modulus (G') vs. loss modulus (G'') for synthesized polycarbonates. The solid lines mean linear regression.

Table 2. Power Law Indexes(*n*) and Terminal Zone Slopes of *G'* vs. *G''* for Synthesized Polycarbonates

THPE	<i>n</i>			Slope	Phloro	<i>n</i>			Slope
	260 °C	280 °C	300 °C	280 °C		260 °C	280 °C	300 °C	280 °C
T-B-PC1	0.961	0.966	0.981	0.72	P-B-PC1	0.889	0.822	0.942	0.93
T-B-PC2	0.945	0.977	0.982	0.80	P-B-PC2	0.596	0.812	0.483	0.96
T-B-PC3	0.698	0.924	0.957	0.95	P-B-PC3	0.939	0.863	0.949	1.02
T-B-PC4	0.887	0.793	0.686	0.89	P-B-PC4	0.596	0.710	0.707	1.03
T-B-PC5	0.967	0.977	0.983	0.85	P-B-PC5	0.976	0.879	0.980	1.15
L-PC2	0.996	0.995	0.994	1.65	L-PC2	0.996	0.995	0.994	1.65
Gelation PC	0.766	0.875	0.866	1.16					

다. 고분자의 복합점도 비교시 분지량은 매우 중요한 인자 중 하나이다. 점도에 미치는 분지량의 영향을 제거하는 방법의 하나로 낮은 전단장에서의 점도(일반적으로 zero shear viscosity)로 나누어서 분석하는 방법이 사용되고 있다.

Figure 5는 분지량이 점도에 미치는 영향을 제거하고 shear thinning의 영향을 살펴보기 위하여 낮은 주파수에서의 복합점도($\eta_{at 0.05 Hz}$)로 나누어 복합점도의 기울기 거동을 관찰하였다. 기울기는 power law index(*n*)를 나타내는 것으로 1은 뉴턴유체를 의미하며 0에 가까울수록 shear thinning 효과가 큰 것을 나타낸다. *n*은 실험 영역내에서 선형회귀분석(Figure 5의 점선)으로 계산하여 Table 2에 나타내었다. 일부 선형에서 벗어나는 시료가 있지만 상대적 비교를 위해 실험한 전영역의 자료를 이용하였다. 분지제 함량별 상관관계를 보여주지는 않지만, phloro를 분지제로 사용한 경우가 THPE를 사용한 경우보다 shear thinning 효과가 크게 나타남을 알 수 있다.

많은 연구자들이 고분자의 미세구조 변화에 *G'*-*G''* 곡선을 이용하였다. 일반적으로 isotropic homogeneous 고분자 용융체에서 terminal zone 기울기가 2를 나타내는 반면, mesophase와 블록공중합체같은 heterogeneous 고분자 용융체의 경우 2보다 작은 값을 나타내는 것으로 설명하고 있으며,¹⁷ Liu 등에⁷ 의한 분지형 PC의 연구에서도 기울기가 2보다 적게 나타나는 결과를 보여주는데, 이를 분지 도입에 의한 heterogeneous system으로 설명하고 있다. 또한 Yamaguchi 등에¹⁸ 의한 분지화된 폴리프로필렌 연구에 있어서도 기울기의 감소를 보여주는데, 이는 완화거동의 변화로 설명하고 있다. Figure 6은 합성한 PC들의 280 °C에서의 저장탄성률(storage modulus, *G'*)과 손실탄성률(loss modulus, *G''*) 곡선을 나타낸 것이다. 선형 PC의 경우 분지화 PC와 비교할 때 선명한 변곡점을 나타내는데, 이는 복합점도 곡선에서 보여주는 바와 같이 일정수준의 주파수까지는 분지들이 흐름방향으로 배향되어 shear thinning을 보여주지만 더 이상의 배향이 일어나지 않는 일정 주파수 이상에서는 뉴턴유체와 유사한 거동을 보이기 때문으로 설명할 수 있다. Figure 6의 작은 그림은 terminal 영역에서의 기울기를 선형회귀분석을 통해 계산한 것으로 기울기 값을 Table 2에 나타내었다. 선형 PC의 경우 기울기가 1.65로 2보다 작은 값을 나타내고 있는데, 이는 용융중합에서 일부 분지화가 발생하기 때문으로 해석할 수 있다. 또한 분지제로 TPHE를 사용한 분지화 PC의 경우 phloro형 보다 기울기의 감소폭이 약간 크게 나타나는 것을 확인할 수 있는데 이는 TPHE의 분자구조가 완화현상을 증가시키는 구조를 가지는 것으로 유추할 수 있다.

선형 PC 대비 분지형(젤화 포함) PC의 유변학적 특성 변화를 보다 자세히 관찰하기 위해 폴리올레핀에서 주로 사용하는 손실계수($\tan\delta = G''/G'$)와¹⁵ Van Gorp-Palmen 분석을¹⁶ 사용하였다. Chambon 등은 가교점(또는 젤화점)의 특성으로 손실계수가 주파수에 무관한 것으로 보고 하였다.

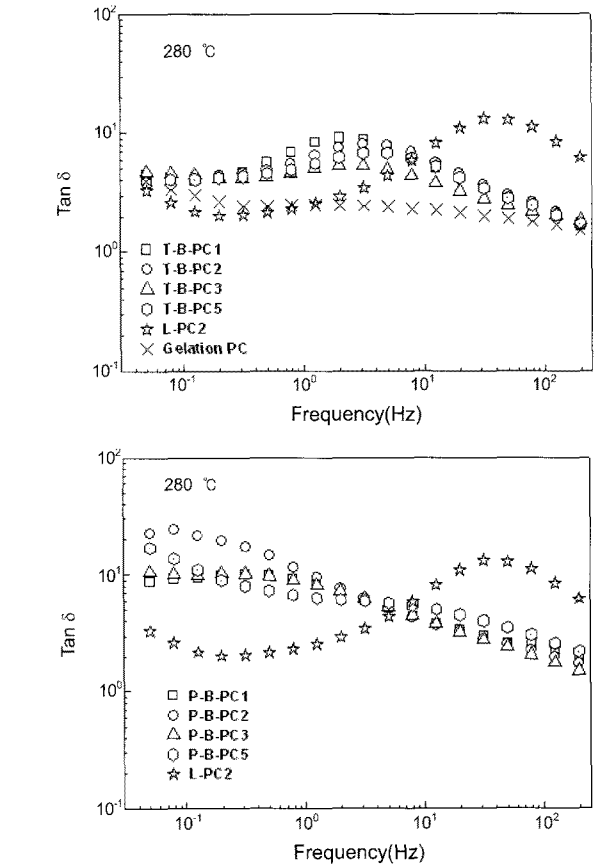


Figure 7. Tan δ curves of synthesized polycarbonates.

Figure 7은 선형, 분지형 PC와 젤화 PC의 주파수에 따른 손실계수를 보여주는 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 선형 PC와 분지형 PC의 곡선 형태가 확연히 차이는 것을 알 수 있고, 젤화 PC의 경우는 손실계수가 주파수에 크게 의존하지 않는 것을 볼 수 있다. 따라서 주파수에 따른 손실계수는 선형, 분지형 및 젤화 PC를 구분할 수 있는 유효한 방법 중 하나라 할 수 있다.

다음은 합성 PC들의 Van Gorp-Palmen 분석 결과를 살펴보기 위해 복합탄성률과 위상차(δ)를 계산하여 Figure 8에 나타내었다. 분지형 PC들의 곡선 형태가 대부분 유사하게 나타나는 것을 확인할 수 있

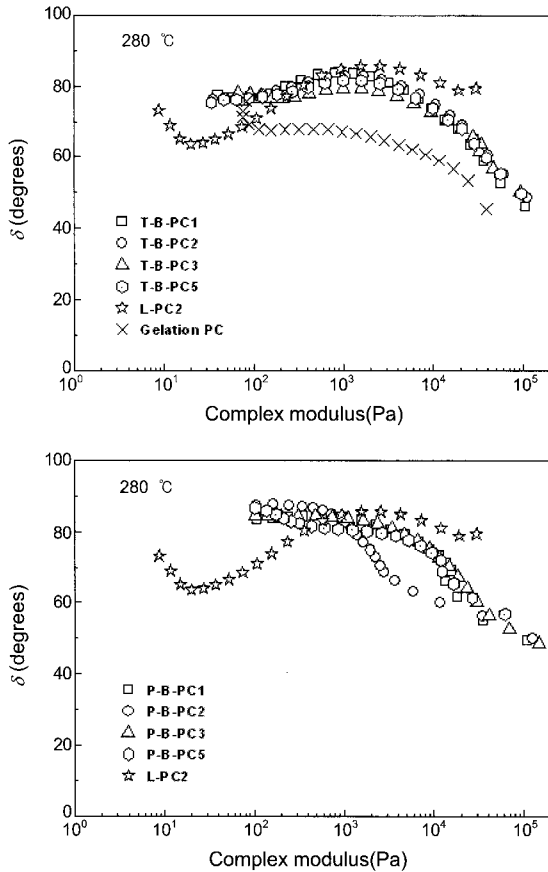


Figure 8. Van Gorp-Palmen plot for synthesized polycarbonates.

는 반면 가교 PC의 위상차는 분지형 PC보다 낮은 값을 보여주고 있는데 이는 젤화 PC의 탄성률이 크게 증가하여 나타나는 현상으로 해석할 수 있다. 완전 점성체의 위상차는 $\pi/2$, 완전 탄성체의 위상차는 0으로 위상차가 작을수록 탄성체에 가까운 특성을 가지게 된다. 이들 결과로부터 Van Gorp-Palmen 분석은 분지형 PC와 젤화 PC를 구별하는데 보다 더 효과적이라 할 수 있다.

결 론

본 연구는 용융중합법을 이용하여 분지제의 함량을 변화시켜 여러 종류의 분지형 PC를 제조하고 선형 PC와 분지형 PC의 유변학적 특성을 고찰하고자 한 것이다. 열적특성은 분지제의 종류나 함량에 크게 영향을 받지 않았고, 유리전이온도는 분지량에 비례하여 증가하였다. 선형 PC와 분지형 PC의 화학구조상 큰 차이가 없어 화학구조 분석으로 분지화 정도 등을 확인할 수 없었다. 선형과 분지형 PC의 구별을 목적으로 동적 유변특성을 측정하였고, 선형 PC보다는 분지형 PC가 낮은 주파수 영역에서의 높은 복합점도를 보여주며 shear thinning 현상 또한 큰 것을 확인하였다. 280 °C에서 선형 PC의 n' 이 0.995인 반면 분지형 PC는

0.710~0.977를 나타내었고, 분지제로 phloro를 사용한 P-B-PC가 THPE를 사용한 T-B-PC 보다 우수한 shear thinning 현상을 나타내었다. $G'-G''$ 의 terminal 영역 기울기 분석결과 선형 PC는 1.65의 값을 가지는 반면 분지형 PC의 경우 P-B-PC는 0.93~1.15, T-B-PC는 0.93~1.15의 값을 나타내었다. 분지형과 젤화 PC의 구분을 위해 주파수에 따른 손실계수 분석을 실시하였고, 젤화 PC의 경우 손실계수가 주파수에 따라 크게 변화지 않음을 확인하였다.

감사의 글: 본 연구는 지식경제부의 부품·소재기술개발사업(과제번호 : 10032576)의 지원으로 수행된 것입니다.

참 고 문 헌

1. B. M. Jang and C. A. Wilkie, *Polym. Degrad. Stabil.*, **86**, 419 (2004).
2. J. M. Perez, J. L. Vilas, J. M. Lazaa, S. Arnaizb, F. Mijangosa, E. Bilbaoc, M. Rodriguez, and L. M. Leon, *J. Mater. Process. Tech.*, **210**, 727 (2010).
3. W. Zhou, H. Yang, and J. Zhou, *Appl. Pyrolysis*, **78**, 413 (2007).
4. H. I. Lee and J. S. Lee, *Polym. Sci. Techn.*, **4**, 6 (1993).
5. M. Diepens and P. Gijsman, *Polym. Degrad. Stabil.*, **94**, 1808 (2009).
6. C. Nah, M.-Y. Hur, D.-H. Choi, J. H. Kook, I. R. Hwang, K.-U. Jeong, and C. K. Hong, *Polymer(Korea)*, **31**, 5 (2007).
7. C. Liu, C. Li, P. Chen, J. He, and Q. Fan, *Polymer*, **45**, 2803 (2004).
8. M.-Y. Lyu, J. S. Lee, and Y. Pae, *Polymer(Korea)*, **24**, 38 (2000).
9. S.-H. Kim and H. Y. Kim, *Polym. Sci. Techn.*, **7**, 4 (1996).
10. S. P. Kim, J. S. Lee, S.-H. Kim, B. H. Lee, S. H. Kim, and W.-G. Kim, *J. Korea Ind. Eng. Chem.*, **5**, 4 (1999).
11. K.-C. Choi, E.-K. Lee, S.-Y. Choi, and S.-J. Park, *J. Korea Ind. Eng. Chem.*, **13**, 1 (2002).
12. F. Romani, R. Corrieri, V. Bragr, and F. Ciardelli, *Polymer*, **43**, 1115 (2002).
13. A. C. Hagenaars, J.-J. Pesce, Ch. Bailly, and B. A. Wolf, *Polymer*, **42**, 7653 (2001).
14. M. Okamoto, *Polymer*, **42**, 8355 (2001).
15. M. Sugimoto, Y. Suzuki, K. Hyun, K. H. Ahn, T. Ushioda, A. Nishioka, T. Taniguchi, and K. Koyama, *Rheol. Acta*, **46**, 33 (2006).
16. D. J. Lohse, S. T. Milner, L. J. Fetters, and Xenidou, *Macromolecules*, **35**, 3066 (2002).
17. C. D. Han, D. M. Baek, and J. G. Kim, *Macromolecules*, **23**, 561 (1990).
18. M. Yamaguchi and M. H. Wagner, *Polymer*, **47**, 3629 (2006).