

말단캡핑제를 이용한 폴리카보네이트의 분자량 특성 조절

이봄이¹, 김연철^{1*}
¹공주대학교 신소재공학부

Control of Molecular Weight Properties of Polycarbonate using End Capping Agents

Bom Yi Lee¹ and Youn Cheol Kim^{1*}

¹Division of Advanced Material Science, Kongju National University

요 약 말단캡핑제(end capping agent) 6종류에 대해 폴리카보네이트를 용융중합법으로 제조하였다. 합성된 폴리카보네이트의 화학구조는 FT-IR 스펙트럼을 이용하여 확인하였다. 평균분자량 및 분자량분포도, 유리전이 온도 및 열분해 온도는 GPC, DSC와 TGA를 이용하여 측정하였다. 말단캡핑제의 화학구조에 따라 평균분자량이 증가 또는 감소를 나타내었으며, 말단캡핑제로 4-tert-butylphenol (TBP)이 사용되었을 때 최적의 분자량 조절 결과를 나타내었다. 말단캡핑제의 함량이 증가할수록 평균분자량은 감소하였고, 4-tert-butylphenol이 0.05 - 0.1 mol%가 첨가될 때 폴리카보네이트의 대형 사출물 가공에 적합한 20,000 - 30,000 정도의 수평균분자량을 나타내었다. 폴리카보네이트의 용융점도와 유리전이온도는 분자량이 감소할수록 감소하였다. 말단캡핑제의 투입방법 변경은 PC의 분자량분포도에 영향을 주었고, power law index의 감소를 보여주었다.

Abstract Polycarbonates (PCs) with six different end capping agents were synthesized from melt polymerization. Chemical structure of the synthesized PC was determined by FT-IR spectroscopy. The average molecular weight and distribution, glass transition and thermal degradation temperatures were determined by GPC, DSC and TGA. Average molecular weight changed with the chemical structure of end capping agent, and 4-tert-butylphenol was estimated as the optimum end capping agent. The average molecular weights of PCs decreased with the concentration of the agent, the number average molecular weight was observed as 20,000 - 30,000 when 0.05-0.15 mol% of 4-tert-butylphenol added in PCs. The melt viscosities and glass transition temperature of the PCs decreased with molecular weight. The change for adding method of the agent affected on both the molecular weight distribution and decrease in power law index.

Key Words : End Capping Agent, Molecular Weight Properties, Polycarbonate, Shear Thinning.

1. 서론

폴리카보네이트(Polycarbonate, PC)를 제조하는 방법으로는 포스젠법과 에스터교환(trans-esterification) 반응을 이용하는 용융중합법이 있다[1]. 용융중합 방법은 분자량특성을 원하는 수준으로 조절하는 것이 어려운 것으로 알려져 있다. 용융중합의 경우 비스페놀 A (bisphenol A, BPA)와 디페닐 카보네이트(diphenyl carbonate, DPC)

를 이용하는데, 반응시 부산물로 생성되는 폐놀을 제거해 줄 필요가 있는데, 이를 위한 감압상태에서 반응을 진행하므로 분자량 특성이 조절이 어렵게 된다. 또한 말단에 남아 있는 작용기로 인해 가공시 추가반응이 진행되거나, 변색 등의 문제가 발생할 수 있다.

이와 같은 문제를 해결하기 위해 말단캡핑제(end capping agent)를 이용하여 PC의 분자량 특성을 조절하는 연구가 포스젠법을 중심으로 진행되어 왔다[1-3].

본 연구는 지식경제부의 부품·소재기술개발사업(과제번호 : 10032576)과 한국연구재단의 일반연구자지원(과제번호 : 2012R1A1A22003989)의 지원으로 수행된 것임.

*Corresponding Author : Youn Cheol Kim(Kongju National Univ.)

Tel: +82-41-521-9395 email: younkim@kongju.ac.kr

Received December 7, 2012 Revised February 27, 2013 Accepted March 7, 2013

분자량 특성으로는 평균분자량과 분자량분포도를 들 수 있는데, 평균분자량의 경우 기계적 물성과 가공성에 영향을 줄 수 있고, 분자량분포도는 주로 가공특성과 상관관계를 보여주는 것이 일반적이다. 폴리카보네이트는 전기·전자부품소재, 자동차 산업 및 투명시트, 가전제품 하우징, 조명기기, 광디스크 등에 폭넓게 사용되는 엔지니어링 플라스틱의 한 종류로 대형사출물에도 종종 사용되고 있다[4-7]. 대형사출물 가공시에는 가공성이 매우 중요한 변수 중의 하나이므로 가공성 향상을 위한 분자량 특성 조절이 매우 중요하고, 이에 대한 체계적인 연구 개발이 필요하다.

포스겐은 환경문제를 가지고 있어, 최근에는 용융중합을 이용한 폴리카보네이트에 대한 관심이 커지고 있다. 반면 앞에서 언급한 바와 같이 용융중합의 경우 분자량 특성의 조절이 매우 어려운 것으로 알려져 있고, 반응시간 등의 반응조건을 조절하여 평균분자량을 조절하게 되면, 말단의 작용기 등에 의해 추가반응 및 변색 등의 문제를 나타낼 수 있어 이에 대한 개선방법이 필요하다. 또한 가공성에 많은 영향을 줄 수 있는 분자량분포도에 대한 조절에 대한 고려가 이루어져야 한다[8].

말단캡핑제는 합성된 PC의 말단기에 가지는 작용기를 알킬 페놀류의 말단캡핑제로 캡핑하여 열안정성 등을 향상시키고자 하는 것으로, 포스겐 법에서 분자량 조절의 역할을 동시에 나타내는 것으로 보고하였다[2,3]. PC 제조시 환경호르몬으로 분쟁이 되었던 비스페놀 A에 대한 문제로 DPC를 과량 사용하게 되어 말단캡핑제의 경우 DPC와 반응할 수 있는 물질을 선택하게 된다.

분자량분포도는 용융중합으로 폴리카보네이트를 제조할 때 조절하기가 매우 어려운 것으로 알려져 있다. 평균분자량을 조절하는 기능이 있는 말단 캡핑제를 용융중합 제조공정에서 분산 투입할 경우 제조공정 초기에 모든 분산제를 투입하는 경우보다 사슬의 길이에 대한 분포가 넓어져 분자량 분포도가 넓게 나타날 것으로 기대할 수 있다.

본 연구에서는 여러 종류의 알킬 페놀류의 말단캡핑제를 적용하여 최적의 평균분자량 조절효과를 나타내는 말단캡핑제를 선정하고, 선정된 말단캡핑제의 함량별 평균분자량 조절효과를 체계적으로 연구하고자 하였다. 또한 선정된 말단캡핑제의 투입방법을 변경하여 분자량 분포도를 조절할 수 있는지의 여부도 동시에 파악하고자 하였다.

2. 본론

2.1 재료

본 연구에 사용된 재료로 2,2-Bis(4- hydroxyphenyl)

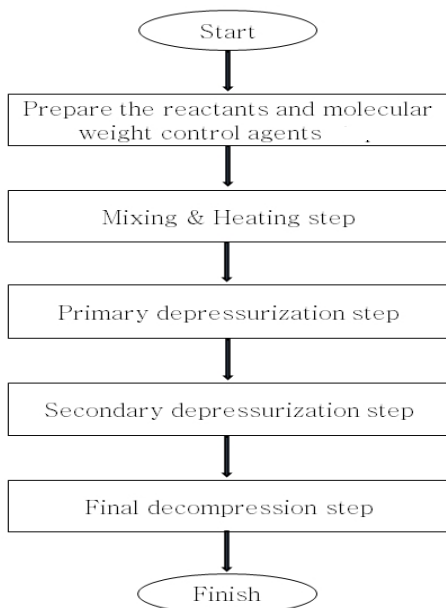
propane (Bisphenol A, BPA, 97%, Aldrich)과 diphenyl carbonate (DPC, 99%, Aldrich)를 정제 없이 사용하였다. 또한 말단캡핑제로는 수산기를 하나 포함하는 방향족 화합물을 사용하였고, 종류와 화학구조를 Table 1에 정리하였다.

[Table 1] Chemical structure of end capping agents

name	chemical structure
4-tert-octylphenol (TOP)	
2 naphthol (NAP)	
4-n-butoxyphenol (BOP)	
4-phenylphenol (PHP)	
4-(benzyloxy)-phenol (BYP)	
4-tert-butylphenol (TBP)	

2.2 합성

PC 제조는 기계적 교반 장치, 온도컨트롤러, 환류관을 부착한 4구 500ml에 DPC와 BPA, 그리고 말단캡핑제를 넣고 진공용 실리콘 그리스를 이용하여 접착 부분을 밀착시켰다. 반응기의 온도를 120 ℃로 설정하고 30분간 질소분위기하에서 교반시켜 남아있는 수분과 공기를 제거한 후, 반응기 온도를 220 ℃로 가열하고 진공펌프를 이용하여 1차 감압하였다(200 - 300 mmHg). 감압의 정도를 약하게 하는 이유는 반응 하지 않은 미반응 모노머들이 플라스크 밖으로 빠져나오지 않게 하기 위함이다. 1차 감압 상태에서 한 시간 동안 반응을 진행한 후 환류관을 제거하고 두 시간 동안 점점 감압의 강도를 강하게 하여 페놀을 제거 하였다. 220 ℃에서 총 3시간 반응진행 후에 280 ℃로 온도를 상승시키고 한 시간 후에 대략 750 mmHg의 감압으로 반응을 종결시켰다. DPC/BPA의 몰비는 1.08로 고정하였다. Fig. 1에 PC 제조공정도를 나타내었고, 제조한 폴리카보네이트의 조성 및 기초 특성을 Table 2에 나타내었다.



[Fig. 1] Synthesis scheme of PC

2.3 측정

제조한 PC의 분자량 특성 측정에는 Viscotek사의 GPC를 이용하여 tetrahydrofuran(THF)에 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 질소분위기하에서 실험을 수행하였다. TGA는 TA instrument TGA Q50을 이용하여 측정온도 800 °C까지 승온속도 10 °C/min로 질소분위기하에서 측정하였다.

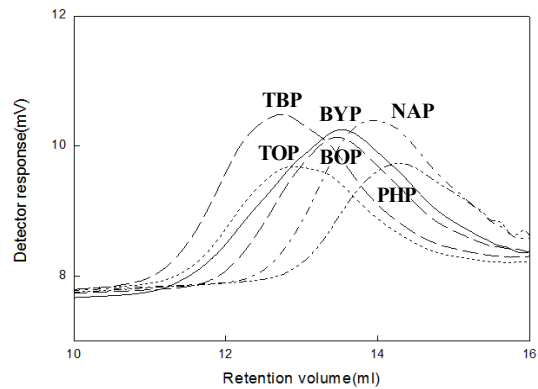
합성된 중합체의 화학구조를 알아보기 위해 FT-IR (Perkin Elmer spectrum 1000)을 사용하였다. 유연학적 특성을 측정하기 위해서 동적유변 측정기를 사용하였다. 동적유변 측정기는 Anton Paar사의 ARES(Physica MCR 301)를 사용하였으며, strain 10 %, 주파수 0.05 - 500 Hz,

gap size 0.9 mm의 조건으로 280 °C에서 측정하였다. 직경 25 mm의 parallel plate를 사용하여 실험을 수행하였다. 시편은 260 °C 가열프레스를 이용하여 제작하였고, 폴리카보네이트를 140 °C 진공오븐에서 10시간 이상 건조 후 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

6종류의 말단캡핑제를 이용하여 함량 0.05 mol%의 분지형 PC를 제조하였다. 제조한 PC들의 화학구조, 분자량 특성 및 열적특성을 분석하였다.

Fig. 2는 BYP, PHP, TBP, BOP, NAP, TOP, 6종류의 말단캡핑제 0.05 mol%가 첨가되었을 때 GPC 크로마토그램을 나타낸 것이다.



[Fig. 2] GPC chromatograms of PC with different end capping agents

TOP과 TBP가 사용된 경우에는 분자량이 20,000-30,000 근처로 조절되는 반면, PHP, NAP, BYP처럼 분자구조에 벤젠기가 2개인 경우와 BOP처럼 상대적으로 긴 메틸렌(-CH₂-) 구조를 가지는 경우의 평균분자량은 큰 폭으로 감소함을 알 수 있었다.

[Table 2] Basic properties of synthesized PC

Sample	End capping agent (mol%)	Mn*	Mw**/Mn	Tg*** (°C)	Td**** (°C)
PC	0	19877	1.64	147	454
PC-TBP001	0.01	31179	2.36	151	463
PC-TBP005	0.05	28874	1.70	148	459
PC-TBP010	0.10	24053	2.04	126	457
PC-TBP015	0.15	11558	1.54	132	451

* number average molecular weight

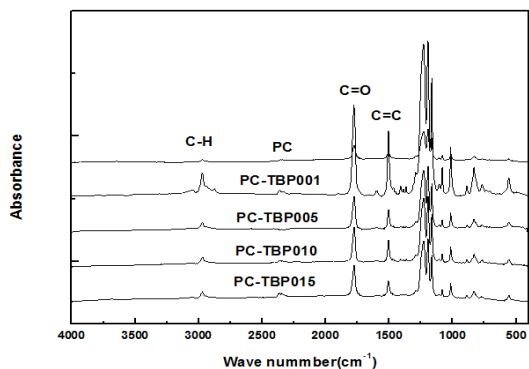
** weight average molecular weight

*** glass transition temperature

**** degradation temperature at 25 wt% loss

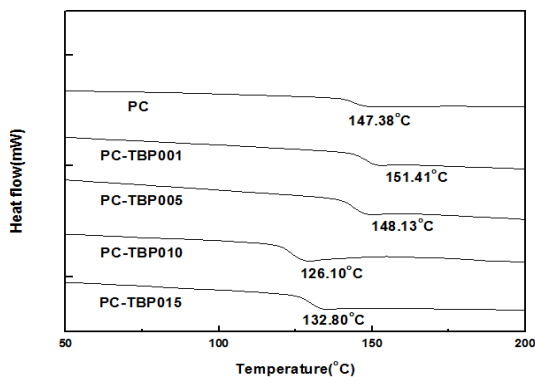
또한 TOP보다 TBP가 상대적으로 저가의 화합물이기 때문에 TBP를 이용하여 함량변경 시험을 실시하였다.

Fig. 3에 TBP의 함량이 0.01, 0.05, 0.1, 0.15 mol% 시료에 대한 FT-IR 스펙트럼을 나타내었다. 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 결과로부터는 PC와 말단캡핑제의 화학구조가 유사하여 말단캡핑 정도를 확인 할 수 없었다.



[Fig. 3] FT-IR spectra of PC with TBP

Fig. 4는 말단캡핑 된 PC의 DSC 결과를 나타낸 것이다. 말단캡핑제의 함량이 증가할수록 합성한 PC의 유리전이온도가 감소하는 것을 알 수 있다. 일반적으로 고분자의 유리전이온도는 PC와 같은 무정형(amorphous) 고분자에서 나타나는 2차 전이온도로 분자량이 증가할수록 증가하는 특징을 가지고 있다.

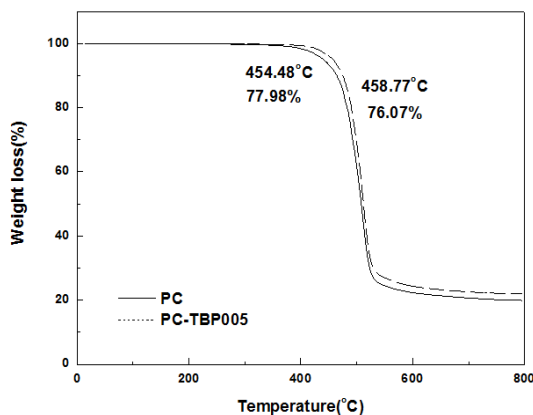


[Fig. 4] DSC thermograms of PC with TBP

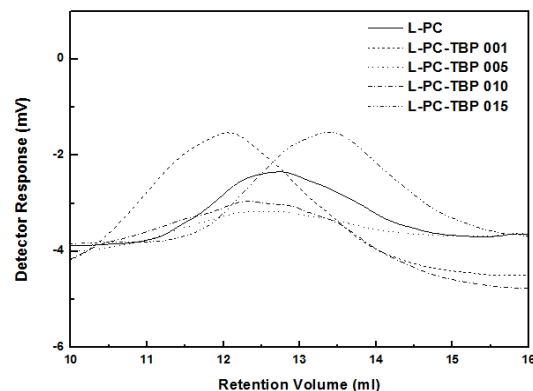
Fig. 5는 PC의 TGA 결과를 TBP의 함량별로 나타낸 것이다. TBP가 0.05 mol% 첨가된 PC의 경우 대략 25

wt% 중량손실에서의 분해온도가 4°C 정도 증가하는 것을 볼 수 있는데, 이는 수산기가 말단캡핑되어 열안정성이 증가하여 나타나는 현상으로 설명할 수 있다.

Fig. 6은 PC의 GPC 크로마토그램(chromatogram)을 보여주는 것이다. Fig. 6에서 볼 수 있듯이 말단캡핑제의 함량이 0.15 mol%의 경우 머무름부피(retention volume)이 큰 쪽, 즉 분자량이 작은 영역으로 크로마토그램이 이동하는 것을 볼 수 있고, 함량이 0.01 mol%인 경우는 분자량이 큰 쪽으로 변화하는 것을 볼 수 있는데, 이로부터 말단캡핑제는 말단치환효과와 더불어 분자량 조절의 역할을 동시에 수행할 수 있는 것으로 평가할 수 있다. 또한 수평균분자량 20,000 - 30,000을 위한 TBP의 최적 함량이 0.05 - 0.10 mol%임을 확인할 수 있었다.



[Fig. 5] TGA thermograms of PC with TBP



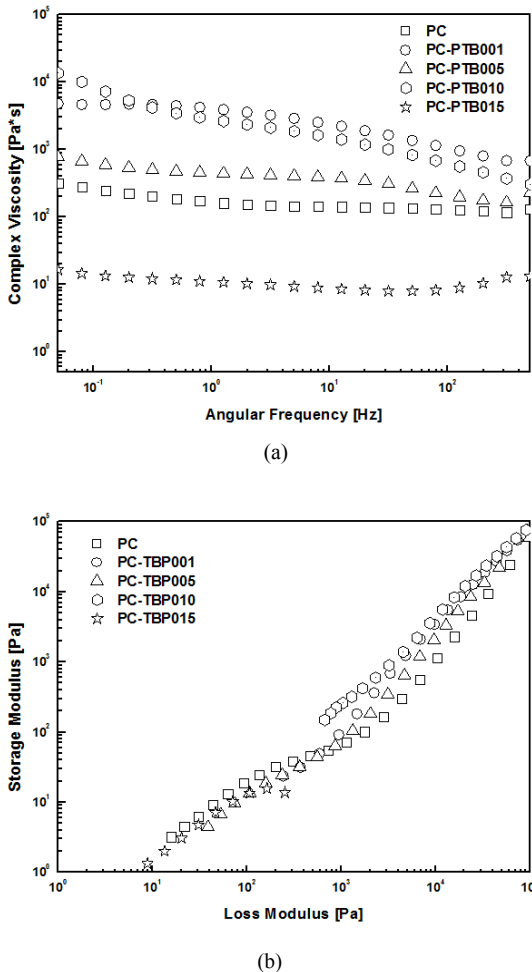
[Fig. 6] GPC chromatograms of PC with TBP

앞에서 언급한 바와 같이 PC가 대형 사출물의 가공에 적용되기 위해서는 우수한 가공성을 나타내어야 한다. 고분자의 평균분자량은 zero shear viscosity와 같은 용융점

도 값 자체에 영향을 미치고, 분자구조는 전단속도에 따른 점도변화, 즉 shear thinning effect에 영향을 주는 것으로 알려져 있다[9-11].

일반적으로 고분자의 분자구조가 바뀌게 되면 저장탄성률(G')과 손실탄성률(G'')에 대한 plot의 기울기가 바뀐다. Han 등은 이 기울기를 이용하여 고분자의 분자구조 변화를 예측하였다.

Fig. 7은 말단캡핑제로 TBP를 사용한 PC의 주파수 (frequency)에 따른 복합점도(complex viscosity, η^*)와 G'-G'' plot을 나타낸 것이다. PC의 복합점도는 말단캡핑제의 함량이 낮을 때는 복합점도가 높게 나타나고, 높을 때는 평균분자량이 감소하여 매우 낮은 값을 보여줌을 알 수 있다.



[Fig. 7] Complex viscosity (a) and G'-G'' plot (b) of PC with TBP

이는 말단캡핑제의 함량이 증가할수록 PC의 분자량이 감소하기 때문에 해석할 수 있고, 앞의 GPC 자료로부터 확인되었다.

Fig. 7 (b)는 G'-G'' plot을 나타낸 것으로, 모든 시료에 있어서 기울기의 변화가 거의 없는 것을 알 수 있고, 이는 말단캡핑제에 의한 PC의 분자량조절시 분자구조에는 큰 영향을 주지 않는 것으로 해석할 수 있다.

고분자의 분자량분포도는 가공특성과 밀접한 관계를 가지고 있음이 여러 실험 결과를 통해 확인되었다. Table 3은 첨가방법 변화에 따른 분자량 특성 변화를 나타낸 것이다.

[Table 3] Molecular weight property and power law index of PC

	Molecular weight		Power law index (n) [*]
	M _n	M _w /M _n	
Separate	20652	2.44	0.504
Initial	28874	1.70	0.616

* $\eta = m(\dot{\gamma})^n$, $\dot{\gamma}$: shear rate, n : power law index

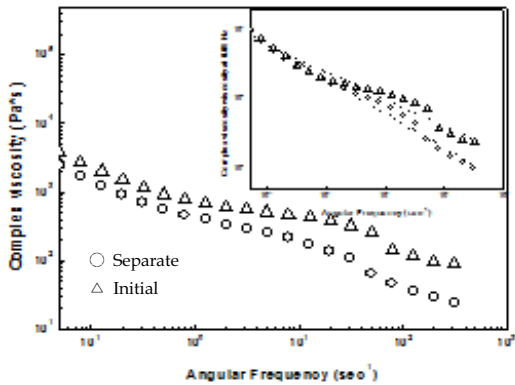
말단캡핑제를 분산 투입한 경우 분자량분포도(M_w/M_n)가 1.70에서 2.44로 증가하는 것을 확인할 수 있었고, 이는 분산 투입한 PC의 shear thinning effect가 증가하여 가공성이 향상될 것으로 기대할 수 있다.

Fig. 8은 말단캡핑제의 첨가방법 변화에 따른 pc에 대해 주파수에 따라 복합 점도를 나타낸 것이다.

주파수에 따라 복합점도가 감소하는 경향을 보이는데, 이와 같은 현상을 shear thinning 현상이라고 한다. 이러한 현상의 정도는 고분자의 분자구조, 분자량, 분자량분포 그리고 완화 또는 확산속도와 관련이 있다. 즉 분자량 구조가 분지화되어 있을수록, 그리고 분자량 분포도가 클수록 전단방향으로 정렬된 고분자들의 완화 또는 확산속도가 느려 전단저항이 뚜렷이 감소하게 되어 shear thinning 현상이 두드러지게 나타난다.

분자량이 점도에 미치는 영향을 제거하고 shear thinning의 영향을 살펴보기 위하여 낮은 주파수에서의 복합점도(η^* at 0.05Hz)로 나누어 복합점도의 기울기 거동을 Fig. 8의 작은 그림으로 나타내었다.

기울기는 power law index (n)를 나타내는 것으로 1은 뉴턴유체를 의미하며 0에 가까울수록 shear thinning 효과가 큰 것을 나타낸다. n은 실험 영역 내에서 선형회귀분석(Fig. 8의 점선)으로 계산하여 Table 3에 나타내었다.



[Fig. 8] Complex viscosity of PC with different synthesis method

4. 결론

본 연구에서는 용융중합법으로 6종의 말단캡핑제를 이용하여 PC를 제조하고, 분자량조절 능력을 평가하였다. TBP가 최적의 분자량조절제로 선정되었고, 함량은 0.01 - 0.05 mol%일 때 수평균분자량 20,000 - 30,000의 PC를 얻을 수 있음을 확인하였다. TBP의 함량은 수평균 분자량에 영향을 주었고, 유리전이온도에도 같은 영향을 나타내었다. 말단캡핑된 PC의 분해온도는 4°C 정도 증가를 보여주었다. G'-G" plot의 기울기가 변화하지 않은 결과는 말단 캡핑제에 의한 분자구조 변화가 나타나지 않는 것을 의미한다. 말단 캡핑제의 투입방법 변경에 따라 분자량 분포도가 1.70에서 2.44로 증가하였고, 이는 shear thinning effect를 증가시켜 가공성을 향상시킬 수 있음을 확인하였다

References

[1] Bayer, *Korean Patent*, 10-2011-0013394.
 [2] Cheilmosik, *Korean Patent*, 10-0888621.
 [3] LG chemical, *Korean Patent*, 10-2005-0101794.
 [4] J. M. Perez, J.L. Vilas, J.M. Laza, S. Arnaiz, F. Mijangos, E. Bilbao, M. Rodriguez, L.M. Leon, "Effect of reprocessing and accelerated ageing on thermal and mechanical polycarbonate properties", *J. Mat. Process Tech.*, **210**, 727 (2010).
 DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2009.12.009>
 [5] H. I. Lee, J. S. Lee, "폴리카보네이트 수지의 특성 및

용도" *Polym. Sci. Tech.*, **4**, 423 (1993).

[6] M. Diepens and P. Gijsman, "Photostabilizing of bisphenol A polycarbonate by using UV-absorbers and self protective block copolymers based on resorcinol polyarylate blocks", *Polym. Degrad. Stabil.*, **94**, 1808 (2009).
 DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.06.008>
 [7] Y. J. Mergler, R. J. van Kampen, W. J. Nautaa, R. P. Schaake, B. Raas J. G. H. van Griensven, C. J. M.. Meesters, "Influence of yield strength and toughness on friction and wear of polycarbonate", *Wear*, **258**, 915 (2005).
 DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2004.09.046>
 [8] S. J. Choi, K. H. Yoon, I. H. Hwang, C. Y. Lee, H. S. Kim, S. Y. Yoo, and Y. C. Kim, "Effect of solvent Extraction on the Low Molecular Weight and Volatile Organic Compounds of Polycarbonate", *Appl. Chem. Eng.*, **21**, 532 (2010).
 [9] M. Sugimoto, Y. Suzuki, K. Hyun, K. H. Ahn, T. Ushioda, A. Nishioka, T. Taniguchi, and K. Koyama, "Melt rheology of long-chain-branched polypropylenes", *Rheol Acta*, **46**, 33 (2006).
 DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s00397-005-0065-z>
 [10] S. J. Choi, K. H. Yoon, H. S. Kim, S. Y. Yoo, and Y. C. Kim, "A study on the Rheological Properties of Branched Polycarbonates by Melt Polymerization", *Polymer(Korea)*, **35**, 356 (2011).
 [11] A. C. Hagenaars, J.-J. Pesce, Ch. Bailly, and B.A Wolf, "Characterization of melt-polymerized polycarbonate: preparative fractionation, branching distribution and simulation", *Polymer*, **42**, 7653 (2001).
 DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00250-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00250-6)

이 불 이(Bom Yi Lee)

[준회원]



• 2013년 2월 : 공주대학교 신소재 공학부 고분자공학전공(공학사)

<관심분야>

고분자 구조 및 물성, 고분자 가공, 폴리올레핀

김 연 철(Youn Cheol Kim)

[정회원]



- 1994년 2월 : 한국과학기술원 화학공학과(공학박사)
- 1994년 2월 ~ 1996년 12월 : 삼성중합화학연구소 선임연구원
- 1997년 7월 ~ 1998년 9월 : 일리노이대학교 재료공학과 박사후 연수
- 1999년 8월 ~ 현재 : 공주대학교 고분자공학전공 교수

<관심분야>

고분자 구조 및 물성, 고분자 가공, 폴리올레핀