

## PVC-Alkene 계 공중합체의 열안정성에 관한 연구

# The Heat Stability of PVC and Alkene-Vinyl Chloride Copolymers

맹 기 석\*

### 서 론

1930년대 처음 공업화가 시작된 PVC는 저렴한 가격과 다용도성 때문에 범용수지중 사용량이 두번째로 많은 수지로 발전하였다. 그러나 자체 내에 구조적인 결함을 가지고 있어 열안정성에 문제점을 가지고 있다. 따라서 이와같은 구조적 결함을 해결하기 위하여 수지에 열안정제 등을 첨가하여 개선하고 있으나 고기능의 내열성을 갖는 수지를 생산하기 위해서는 구조적 결함원인을 해결할수 있는 방법을 연구할 필요가 있다.

먼저 이와같은 구조적 주요결함 원인으로는 수지 말단기에 존재하는 이중결합 및 branch 정도, 수지내의 keto allyl group의 존재등 여러가지 원인을 들수있는데 이와같은 결함원인에 대한 주요 연구결과를 살펴보면 Rigo<sup>1</sup> 등은 C<sup>13</sup>-NMR을 이용하여 PVC의 short chain branches가 pendant chloromethyl group임을 확인하였으며 Suzuki<sup>2</sup> 등은 열분해의 initiation sites를 PVC chain 또는 chain ends에서의 chloroallyl group임을 확인하였으며 Braun<sup>3,4</sup> 등은 chain end에 존재하는 이중결합이 열안정성에 미치는 영향과 비슷하다고 하였으며 Jurrian<sup>5</sup> 등은 PVC chain end group을 H<sup>1</sup>-NMR로 분석하여 사슬말단기에 존재하는 이중결합이 열안정성에 영향을 미친다고 하였다. 한편 Millan<sup>6~9</sup> 등은 PVC열안정성의 주요 영향인자로 tacticity 변화를 조사하였으며 Minker<sup>10</sup> 등은 공중합시 존재하는 미량의 산소로 인한 ke-

toallyl group의 생성이 수지의 열에대한 불안정성의 주요원인임을 밝혔다. 이밖에 공중합 방법으로서 di-혹은 tri-functional vinyl monomer를 일부첨가하여 가교결합시켜 열안정성을 개선하는 방법이 있으나 이들은 가공성에 문제가 있다. 최근 일본에서는 내열성수지 특히 가공시 유동상태가 우수하고 가소제의 흡수가 빠르며 유연성및 내열성이 있는 Ryuron E라는 수지를 개발하였다는 보고가 있으며 현재 국내에서는 금속 유기화합물을 열안정제로 첨가하는 연구를 계속하여 열안정성이 있는 수지가 개발되고는 있으나 수지자체의 열적 불안정 요소를 개선하여 열안정성을 향상시키는 공중합 방법쪽으로는 연구가 되어있지 않은 실정이다.

따라서 본 연구에서는 상기 연구자들의 연구방법과는 달리 allyl 구조를 가져 상대적으로 반응성이 적은 comonomer와 VCM을 일정온도에서 반응시켜 이들에 의한 polymer의 tacticity를 유지하고 말단기에 이중결합이 생기지않게 하는등 기존의 열분해의 주요원인등을 줄여 내열성 수지를 제조하며 여러 분석기기를 통하여 PVC의 열안정성 저하 원인등을 밝히고자 한다.

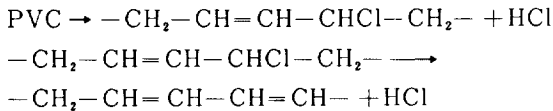
### PVC의 열분해 이론

공중합에 의해 열안정성이 있는 PVC copolymer를 제조하기 위하여 우선 현재까지 알려져 있는 PVC 열분해에 관련된 이론을 정리해보면 다음과 같은데 본 연구에서는 이들 이론과 공중합

\* 충남대학교 화공과 (Ki-Suck Maeng, Dept. of Chemical Engineering, Chungnam National Univ., Daejeon, Korea)

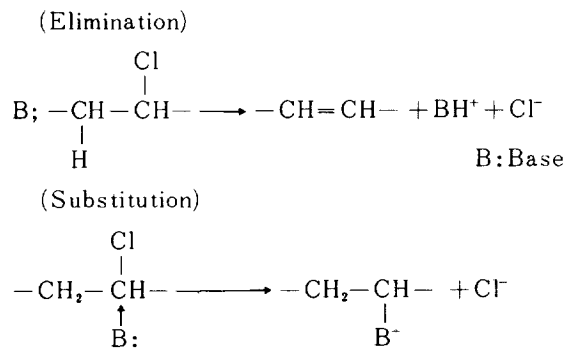
에 의해 제조된 내열성 PVC의 구조등과 비교하여 열분해시 초기 열분해 원인이 주로 어디에서 오는가를 분자량 변화등과 함께 조사하였다. PVC에 관한 열분해 이론은 보통 3가지 mechanism<sup>11~22</sup>으로 나뉘져고 있으며 ionic과 radical chain이 모두 제안되고 있다.

**Unimolecular Mechanism** PVC의 HCl방출 반응은 처음 Marvel<sup>23</sup>등에 의해서 이루어졌으며 이들은 다음과같이 설명하였다. HCl의 분자가 탈리되면 이중결합이 생기며 allylic 효과에 의해 인접하는 Cl원자가 활성화 된다고 밝혔는데, 이후에도 여러 연구자<sup>12,16,22,24</sup>들에 의해 확인되었다.



한편 Drueshaw<sup>12</sup>등은 약간 수정된 unimolecular mechanism을 제안하였는데 반응은 double bond와 같고 몇몇 구조의 irregularity에서 시작된다고 하였다. Baum<sup>16</sup> 등은 이를 뒷받침하는 일로 4-chlorohexene-2가 PVC와 비교할만한 정도로 HCl을 방출함을 발견하였다.

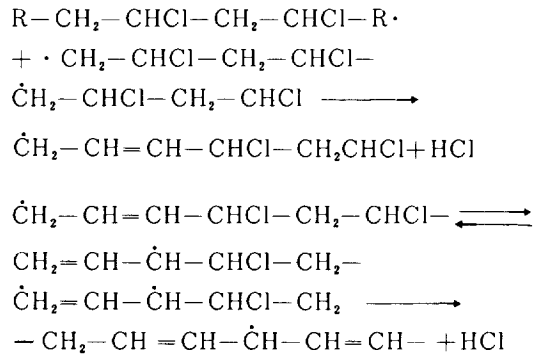
**Ionic Mechanism** 몇몇 alkyl chloride 분자는 base 존재하에서 제거 또는 치환반응 및 이들 두반응을 모두 일으킨다. PVC의 경우도 비슷한 반응을 일으킨다.



만일 치환이 뜸하면 base분해시 PVC는 long polyene chain의 highly colored product<sup>25~27</sup>가

얻어질 것이다.

**Radical Mechanism** Arlmar<sup>13,14</sup> 등이 1954년에 PVC 열분해에 대한 radical mechanism을 아래와 같이 제안하였는데,



이반응은 end group의 cleavage에 의해 일어나며 HCl은 free radical에 인접된 monomer unit로부터 유리된다. 이 molecular mechanism은 free radical initiator가 HCl evolution rate를 가속하는 것으로 관찰되었다.

Free radical scavengers를 쓸 경우 PVC 열분해율을 감소시키는데 이는 stable free radical intermediate를 이루기 때문인 것으로 풀이된다. 또 1965년 Ouchi<sup>28</sup>는 PVC가열시 생기는 free radical이 E.S.R. 측정으로 확인되었고 radical mechanism으로 재확인 되었다. 그러나 Bengough<sup>22</sup> 등은 정상적인 개시제는 열분해율에 영향을 주지 않는다고 하여 반론도 제기하였다.

최근 Bamford<sup>29</sup>등은 labelled toluene(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>) 및 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>)에서 PVC분해시 intermediates를 포함한다고 주장하였다.

이상의 주장들로부터 mechanism 규명은 모두가 imaginable type이며 PVC분해시 중요성에 비추어서 제안된 것들이다. 이들 mechanism에 대한 계속적인 연구로 어느 mechanism도 분해이론을 뒷받침 하기에는 불충분하다는 것이 밝혀지고 있다.

따라서 열분해 연구가 시작된지 30년이 지난 지금도 PVC열분해 mechanism은 아직 미흡한 실정에 있다.

## 실 험

본 연구에 사용한 사료를 제조하기 위하여 자체 제작한 반응기에 원료 및 부원료를 주입하고 50°C에서 현탁중합 방법으로 시료를 합성한 후 정제 및 건조과정을 통하여 본 연구의 시료로 사용하였다.

한편 합성한 시료의 분자량을 측정하기 위하여 JIS-K6721 방법에 의해  $\overline{DP}$  값을 구하였으며 film을 제조한 후 FT-IR spectroscopy를 얻었고 열처리한 시료를 녹여 용액을 제조한 후 UV-Visible spectrum을 측정하였으며 구조확인을 위하여  $H^1$ -NMR 분석을 하였다.

한편 열안정성 검토를 위해 TGA 및 DTA 분석을 하였고 Tg를 알아보기 위하여 DSC 분석을 하였으며 공중합체의 조성을 알아보기 위하여 Schöniger<sup>11</sup> 방법에 의해 염소함량을 측정하였다.

## 결과 및 고찰

본 연구에서 선택한 현탁중합방법에 의하여 합성된 공중합체의 합성조건 및 조성은 Table 1과 같았다.

Table 1에서 보는바와같이 공중합체의 경우 반응시간이 일정할때 conversion이 저하함을 알수

**Table 1.** Conditions for Polymerization of Alkene-Vinyl Chloride Copolymers (T=50°C)

Comonomer	Vinyl chloride (g)	BPO (g)	Comonomer (g)	Duration (hr)	Weight % Cl	Mole % comonomer
PVC	162	1.00	-	18:00	56	-
PVC(T=56°C)	162	1.00	-	10:40	56	-
Isobutene	145.7	1.00	3.0	18:10	55.9	1.58
Isobutene	100.8	1.04	2.4	18:10	55.7	1.93
Isobutene	145.2	0.96	5.5	18:05	55.0	3.16
Isobutene	185.10	1.8	9.4	17:43	54.3	4.40
Isobutene	107.2	1.21	6.8	16:55	53.4	5.98
Propene	132.3	1.34	8.6	18:00	55.1	2.99
Propene	102.6	1.08	7.8	18:06	54.8	3.52
Propene	136.3	1.53	12.4	18:22	54.3	4.40
Propene	127.0	0.85	12.0	18:10	54.1	4.75
Propene	68.4	1.31	9.06	17:47	53.2	6.33

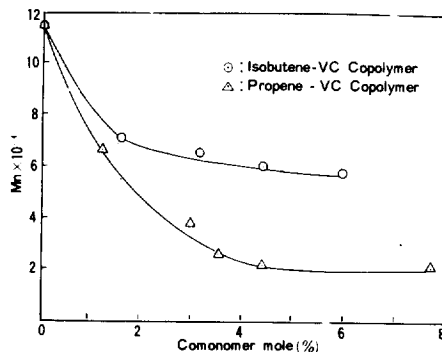
있는데 이중 propene comonomer의 경우가 isobutene comonomer에 비해 conversion이 상대적으로 적었다.

한편 각 comonomer의 조성에 따라 합성한 copolymer의 분자량의 변화를 측정해 보면 Fig. 1에 나타난 것과 같았다.

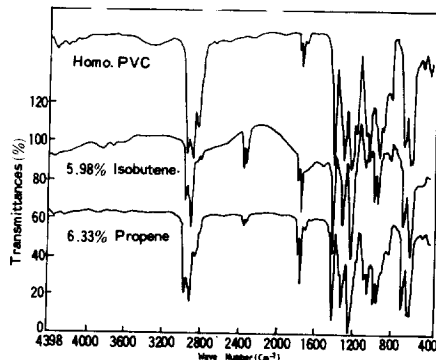
Fig. 1에서 보는바와 같이 공중합체내의 comonomer의 mole%가 늘어감에 따라 분자량이 감소하는 경향을 보이는데 이들 결과로 보아 예상되는 chain termination 효과가 나타남을 알수가 있었다.

한편 합성된 공중합체를 확인하기 위한 FT-IR spectrum을 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2에서 보는바와같이 C-H 신축진동에 의한 peak가 3100~2750cm<sup>-1</sup> 부근에서 나타났으며 이들 peak는 comonomer의 분율이 증가할수록 커졌다.



**Fig. 1.** The relationship of molecular weight and comonomer contents in alkene-VC copolymer.



**Fig. 2.** The infrared spectra of alkene-vinyl chloride copolymer.

또한 CH<sub>2</sub>group의 symmetric과 assymmetric 신축진동에 의해 2852cm<sup>-1</sup>와 2926±5cm<sup>-1</sup>에 각각 나타나 있으며 CH<sub>2</sub>의 rocking deformation peak가 720cm<sup>-1</sup>에서 나타나고 1306cm<sup>-1</sup>에서는 wagging deformation, 1460cm<sup>-1</sup>에 scissoring vibration에 의한 peak가 나타나 있다.

한편 C-Cl의 신축진동에 의한 peak가 600~700 cm<sup>-1</sup>에서 broad 하게 형성되어 있으며 공중합이 진행됨에 따라 1380cm<sup>-1</sup>의 -CH<sub>3</sub>기의 peak가 증가하며 1195cm<sup>-1</sup>에서 isobutene의 특성 peak인 quarternary carbon과 결합된 -CH<sub>3</sub>기의 peak가 나타나며 homo-PVC에서 725~720cm<sup>-1</sup> 부근에서 나타나는 CH<sub>2</sub> rocking vibration peak가 743~734cm<sup>-1</sup>로 이동하여 나타나는 것으로 보아 공중합체를 확인할 수 있었다.

한편 alkene comonomer의 함량에 따른 공중합체의 Tg를 알아보기 위해 측정된 DSC spectrum이 Fig. 3에 나타나 있다.

Fig. 3에서 보는바와같이 적당량의 comonomer를 함유한 공중합체는 homo PVC보다 Tg가 높으며 comonomer의 함량이 많아지면 오히려 Tg가 낮아짐을 알 수 있는데 이는 공중합체 골격에 comonomer의 -CH<sub>3</sub> group이 결합함에 따라 고분자 구조 자체내에 축쇄가 생겨 서로 인력이 작용 고분자 골격의 회전성을 저하 시키므로 Tg가 높아진다고 생각되며 Tg가 낮아지는 이유는 chain termination 확률이 커지므로 분자량이 감소되고 Tg가 감소하는 것으로 생각된다.

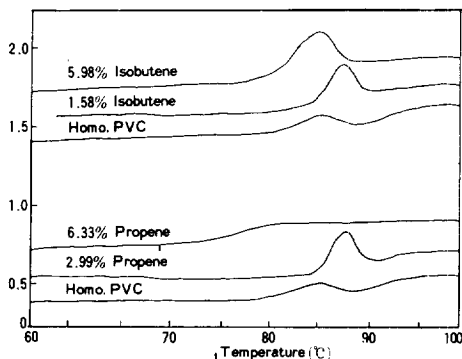


Fig. 3. DSC curve of alkene-VC chloride copolymer with comonomer contents.

한편, 공중합체의 초기 열분해 온도를 알아보기 위해 분석한 TGA 분석 결과가 Fig. 4, Fig. 5, Fig. 6 및 Fig. 7에 나타나 있다.

Fig. 4 및 Fig. 5에서 보는바와 같이 초기 분해 온도는 comonomer가 적당량 함유된 공중합체와 분자량의 차이가 있음에도 불구하고 동일 조건에서 합성한 분자량이 큰 homo PVC와 초기 분해 온도가 같게 나타났으며 copolymer내의 comonomer함량이 증가함에 따라 초기 열분해는 빨리 일어나지만 일단 분해된 후 부터는 오히려 분자량이 큰 homo PVC 보다 서서히 중량감소가 이루어짐을 알 수 있었다. 이러한 현상은 높은 온도

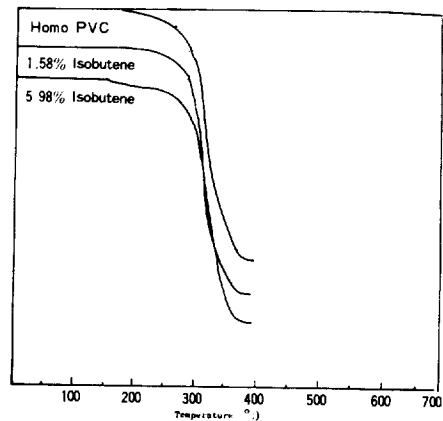


Fig. 4. TGA curve of isobutylene-vinylchloride copolymer.

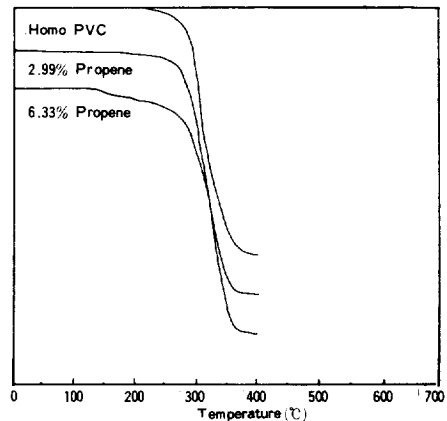


Fig. 5. TGA curve of propylene-vinylchloride copolymer.

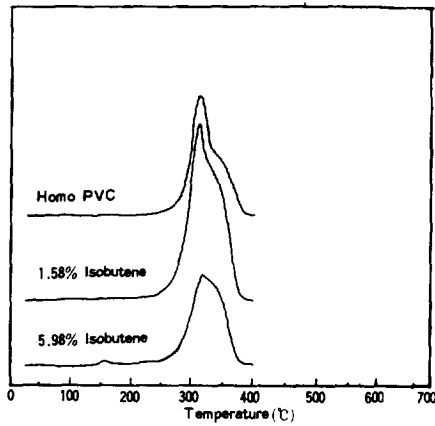


Fig. 6. Differential curve obtained from TGA with isobutene contents in PVC copolymer.

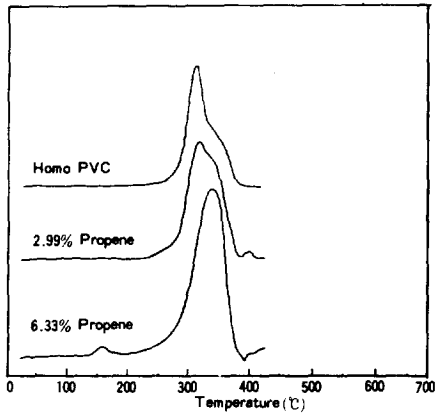


Fig. 7. Differential curve obtained from TGA with propylene contents in PVC copolymer.

에서 PVC 중합시 구조적으로 열안정성에 취약한 부분이 많이 생기기 때문으로 생각된다. 한편 Fig. 4, Fig. 5를 미분하여 나타낸 Fig. 6, Fig. 7의 곡선에서도 마찬가지로 경향을 알 수 있었다.

그리고 시료들의 지속적인 열안정성을 비교하기 위하여 열처리한 시료들을 UV-Visible spectrum을 통하여 본 결과가 Fig. 8 및 Fig. 9에 각각 나타나 있다.

Fig. 8 및 Fig. 9에서 보는바와같이 comonomer의 성분이 일정하면 열처리 시간이 지남에 따라 공중합체 chain내의 short polyene sequence 보다

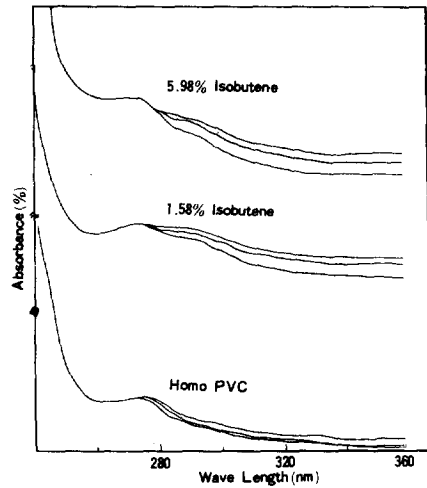


Fig. 8. UV spectra of isobutylene-VC copolymer degraded for 90, 150, 210min. at 120°C.

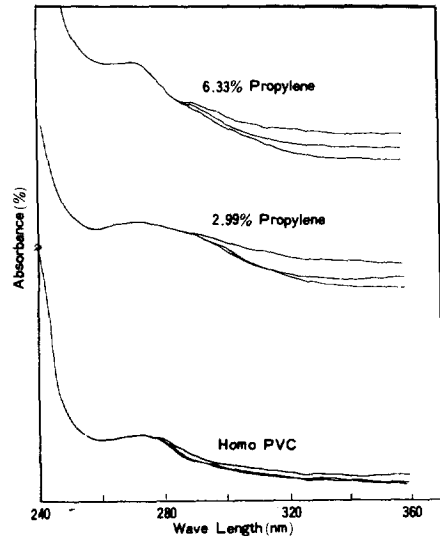


Fig. 9. UV spectra of propylene-VC copolymer degraded for 90, 150, 210 min. at 120°C.

는 long polyene sequence가 많이 생겨 전반적으로 peak의 폭이 broad해졌다. 이와같은 결과는 Martinez<sup>8</sup>등의 연구 결과와도 일치함을 알 수 있었다. 한편 상기 연구 결과를 토대로 본 연구에 사용한 시료의 주요 열안정성 인자를 검토해본 결과 우선 열안정성에 영향을 주는 인자로 tacticity 및 branch변화를 들 수 있는데 이것이 Fig. 10

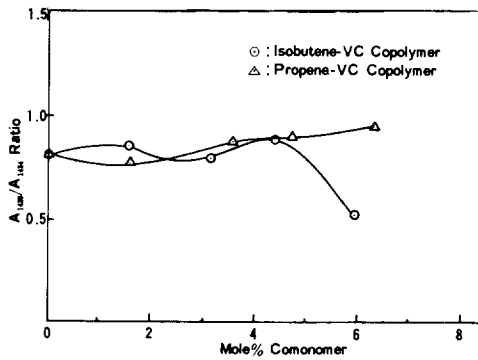


Fig. 10. The relationship of degree of syndiotacticity with comonomer contents in alkene-vinyl chloride copolymers.

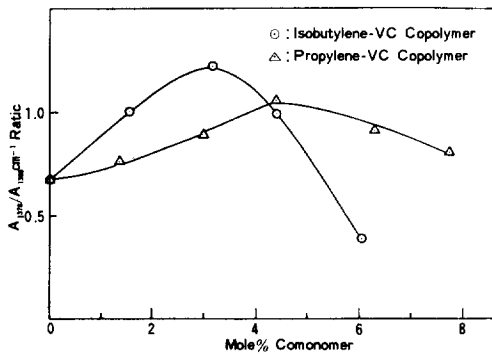


Fig. 11. The relationship of A1378/A1368 ratio with isobutylene/propylene in poly(vinyl chloride) copolymer.

및 Fig.11에 각각 나타나 있다.

Fig.10에서 보는 바와같이 comonomer의 함량이 증가함에 따라 isotacticity는 증가하다가 일정량의 comonomer이상이 들어가있는 공중합체는 isotacticity가 다시 감소하는 경향을 보였으며 Fig.11에서 보는바와같이 공중합체의 branch에 따른 열안정성에 미치는 영향성 검토에서 comonomer의 함량이 증가함에 따라 처음에는 branch 정도도 증가하다. 다시 감소하는 경향을 보였다. 이러한 결과로 보아 branch가 열안정성에 미치는 영향은 본 실험에서는 일단 적은 것으로 사료되었다.

한편 end group 및 keto allyl group의 변화에 따른 열안정성의 변화를 알아보기 위하여 나타낸 spectrum이 Fig.12, Fig.13, Fig.14, Fig.15이다.

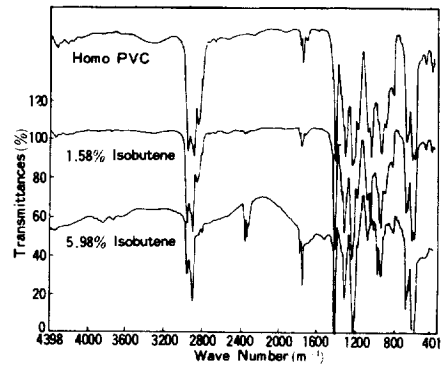


Fig. 12. The infrared spectra of isobutylene vinyl-chloride copolymer.

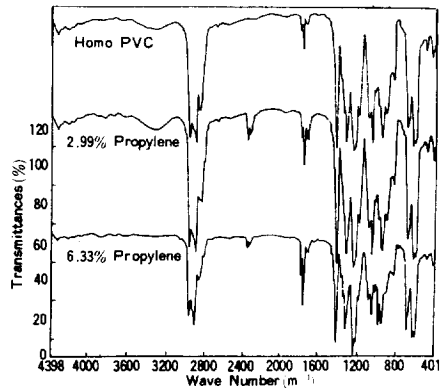


Fig. 13. The infrared spectra of propylene vinyl-chloride copolymer.

Jurrian<sup>5</sup>등에 의한 H<sup>1</sup>-NMR 연구에서 cis, trans등의 불포화 이중결합은  $\delta=2.6, 4.13, 5.9$  ppm에서 나타난다고 하였는데 본 연구에 사용한 시료를 동일 조건하에서 검토해 본 결과 차이점을 발견할 수 없어 말단기의 이중결합이 열안정성의 주요 영향인자로는 생각할 수 없었다.

그러나 Minker<sup>12,13</sup>등이 주장한 PVC chain 내에 존재하는 keto allyl group은 FT-IR spectrum상의 2350~2400cm<sup>-1</sup>에서 conjugated polyene peak가 보이며 1740cm<sup>-1</sup>에서 C=O기가 나타나며 H<sup>1</sup>-NMR상에서도 7.35~8.20ppm 부근에서 chemical shift가 일어나는 것으로 보아 이것이 본 연구에서의 열안정성의 주요 원인으로 생각되었다.

한편 본 연구의 열안정성에 주요 영향인자로 사



영향등은 일관성을 주지 못했고 end group 위치에 이중결합 형성은 차이점을 찾지 못하였으며 본 실험에서의 주요 열안정성에 대한 영향인자는 keto allyl group의 생성으로 comonomer의 함량이 증가함에 따라 초기 열 안정성이 감소함을 보였다.

※ 본 연구는 한국과학재단의 연구비로 연구가 진행중임

### 참 고 문 헌

1. A. Rigo, G. Palma, and G. Talamini, *Makromol. Chem.*, **153**, 219 (1972).
2. T. Suzuki and M. Nakamura, *Jpn. Plast.*, **4**, 16 (1970).
3. T. Braun, *Dev. Polym. Degr.*, **3**, 101 (1981).
4. Thomas, Hjertberg and E.M. Sörvik., *J. of Macromol Sci-Chem.*, **A17**, 983 (1982).
5. M. Jurrian, *Makromol. Chem.*, **184**, 1261 (1983).
6. J. Millan, C. Mijangos, D.L. Gerrad, and W.F. Maddams, *Makromol. Chem.*, **180**, 2937 (1979).
7. T. Shimanouchi, M. Tasumi, and Y. Abe., *Makromolecul. Chem.* **86**, 14 (1965).
8. G. Martinez and J. Millan, *J. Makromol. Sci. Chem.*, **A12**, 489 (1978).
9. F. Martinez and J. Millan, *Angew. Makromol. Chem.*, **75**, 215 (1979).
10. K. S. Minker, S. V. Kolesov and G. Ye. Zaikov, *Vysokmol. Soyed.* **A23**, 3, 498 (1981).
11. A.S. Kenyon, Symposium on Polymer Degradation Mechanism, *Nat. Bur. Stand., Circular* **525**, 81 (1953).
12. D. Druessedow and C.F. Gibbs, *Ibid.*, **525** 69 (1953).
13. E. J. Arlman, *J. Polym. Sci.*, **12**, 547 (1954).
14. E. J. Arlman, *J. Polym. Sci.*, **12**, 543 (1954).
15. L. H. Wartman, *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 1013 (1955).
16. B. Baum and L. H. Wartman, *J. Polym. Sci.*, **28**, 537 (1958).
17. D. E. Winkler, *J. Polym. Sci.*, **35**, 3 (1959).
18. R. R. Stromberg, S. Straus, and B. G. Achhammer, *J. Polym. Sci.*, **35**, 355 (1959).
19. A. Guyot and T. P. Benevise, *J. App. Polym. Sci.*, **6**, 98, 489 (1962).
20. A. Guyot, J. P. Benevise, and Y. Tranbouse, *J. App. Polym. Sci.*, **6**, 103 (1962).
21. A. Guyot and Pham Queng Tho, *J. Polym. Sci.*, **C4**, 299, (1964).
22. W.I. Bengough and H. M. Sharpre, *Die Makromolek. Chem.*, **66**, 31 (1963).
23. C. S. Marvel and E. C. Horning, "Organic Chemistry, An Advances Treatise" Edition Henry Gilman, Vol. I, Second Edition, p. 754, John, Wiley, 1943.
24. R. F. Boyer, *J. Phys. Colloid. Chem.*, **51**, 80 (1947).
25. E. Tsuchida, C. N. Shim, I. Shinohara and S. Kambara, *J. Polym. Sci.*, **A2**, 3347 (1964).
26. A. A. Berlin, *Doklady. Akad. Nauks. S.S.S.R.*, **144**, 1042 (1962).
27. J. P. Roth, P. Rempf, and J. Parvod, *Compt. Rend.*, **251**, 2970 (1960).
28. I. Ouchi, *J. Polym. Sci.*, **A3**, 2685 (1965).
29. C. H. Bamford and D. F. Fenton. *Polymer*, **63** (1969).
30. W. Schöniger, "Analytical Devices", *Z. Anal. Chem.*, **181**, 28 (1961).
31. K. S. Minker, S. V. Kolesov, and G. Ye. Zaikov, *Vysokmol. Soyed.*, **A23**, 498 (1981).
32. K. S. Minker, S. V. Kolesov, E. Tsako, and Ye. M. Kiseleva, *Vysokomol. Soyed.*, **B21**, 191 (1979).