

내열성 Ethylene-Vinylchloride 공중합체의 합성과 열특성에 관한 연구

황 택 성[†] · 박 소 진* · 박 정 기**

국립 천안공업전문대학 공업화학과, *충남대학교 화학공학과, **한국과학기술원 화학공학과
(1994년 4월 21일 접수)

Studies on the Synthesis of Heat-Resistant Ethylene-Vinylchloride Copolymer and Their Thermal Properties

Taek-Sung Hwang[†], So-Jin Park*, and Jung-Ki Park**

Dept. of Industrial Chemistry, Cheonan National Junior Technical College,
Cheonan 330-240, Korea

*Dept. of Chemical Eng., Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

**Dept. of Chemical Eng., KAIST, Daejeon, 305-701, Korea

(Received April 21, 1994)

요 약 : ST-DVB 공중합체에 tinhydride를 고정한 환원제로 PVC를 부분환원하여 EV copolymer를 합성하였다. 환원제와 EV copolymer의 구조를 FT-IR 분광법으로 확인하였으며, EV copolymer의 조성변화, T_g , 분자량 및 열안정성 등을 조사하였다. EV copolymer의 수율은 32 % - 57 % 이었고, 중량평균 분자량은 3 mole % DVB를 함유한 polymeric hydride 환원제를 사용한 반응의 경우 $1.41-1.65 \times 10^4$ 이었고, 5 mole % DVB 경우에는 $1.61-1.68 \times 10^4$ 이었다. 환원제량의 증가에 따라 EV copolymer내의 ethylene unit의 mole %는 증가하였으며, 최대 23.74 mole % 이었으며, 환원제내의 DVB 함량의 3 mole % 일 때가 5 mol %보다 더 좋았다. EV 공중합체의 T_g 는 ethylene unit의 조성에 따라 2-3개로 나타났으며, PVC의 T_g 보다 낮았고, 공중합체는 block 형태임을 확인할 수 있었다. EV 공중합체의 초기 열분해 온도는 $240-248^\circ\text{C}$ 이었으며, 이들은 PVC의 초기열분해 온도보다 모두 높았다.

Abstract : The ethylene-vinylchloride copolymers(EV copolymer) were synthesized by partial reduction of PVC using the ST-DVB copolymer supported organotin hydride as a reducing agent. The basic structures of EV copolymer and reducing agents were studied by FT-IR spectroscopy. The mole ratio, the glass transition temperature(T_g), the molecular weight, and the thermal stability of copolymer were investigated. The yield of EV copolymer was about 32-57 percent. Weight average of molecular weight(M_w) of EV copolymer which has 3 mole % or 5 mole % of DVB as a crosslinking agent was $1.41-1.65 \times 10^4$ or $1.61-1.68 \times 10^4$, respectively. Ethylene unit in the EV copolymer was increased with increasing the amount of reducing agent, and their molar content reached to 23.74 mole percent. The reduction ability of reducing agent indicated that 3 mole % DVB was better than 5 mole % DVB involved reducing agent. According to the content of ethylene unit, two or three T_g were observed in the EV copolymer, and their values were lower than that of homo PVC. This indicates that EV copolymer has a structure of block copolymer. Initial thermal degradation temperature of EV copolymer was located between 240 and 248°C . All these temperature values were higher than that of PVC.

서 론

PVC는 현재 사용되고 있는 범용수지중 사용량이 두번째로 많은 수지로 1835년 처음 실험실에서 합성되었으며, 1930년 말부터 공업화되기 시작하였다. 이렇게 오랫동안 공업화가 지연된 이유는 기체상 단량체의 취급이 어렵고, 가공장치 및 첨가제 등의 부재와 수요의 부족 때문이었다.¹

그러나 1960년대 초부터 새로운 가공장치와 열안정제의 개발에 힘입어 비약적인 발전을 거듭하였고 현재에는 가격의 저렴성과 가공의 용이성 및 다용도성 때문에 수요는 더욱 증가하고 있는 실정이다.²

그러나 이와같은 성장 추세에도 불구하고 PVC의 구조적 결함인 열이나 빛에 대한 열안정성이 개선되지 않고 있다. 따라서 관심의 대상은 PVC 자체 구조의 결함인 열이나 빛에 의한 HCl방출에 따른 부식현상을 방지하기 위해 새로운 안정제의 개발, 중합시 생성되는 열에 불안정한 이상구조의 생성억제 및 단량체의 입체특이성인 tacticity의 변화를 통한 열안정성을 향상시키기 위한 연구이다.^{3,4} Minsker⁵ 등은 PVC에 organotin계 안정제를 첨가하여 allyl 위치의 염소를 제거함으로써 allylchloride의 큰 반응성으로 인해 이중결합에 인접한 vinylchloride unit의 열분해가 촉진되는 zipper-like 메커니즘을 차단하거나 첨가제와 염소원자의 중화반응으로 열분해 시 함께 생성되는 HCl의 촉매작용을 억제하여 열안정성을 향상시킨다고 보고하였다.

또다른 방법으로는 유기금속물 등과 같은 열안정제를 첨가하지 않고 공중합 방법과 같은 새로운 중합 방법을 이용하여 PVC의 구조적 결함인 미세구조를 변화시켜 열이나 빛에 불안정한 구조의 생성을 억제하여 열안정성을 개선하는 연구가 진행되고 있다.⁶⁻⁹ L. E. St. Pierre 등¹⁰은 ethylene, propylene, isobutylene과 같은 olefin계 모노머와 vinylchloride 모노머를 공중합시켜 구조가 서로 다른 공중합체를 합성하고, 이들의 미세구조 변화에 따

른 열안정성을 조사하였는데 olefin계 모노머와 공중합한 생성물은 구조내에 안정한 allyl(-CH=CH-CH₂-)기가 생성되어 열안정성이 향상된다고 하였다. 그러나 이방법으로는 공중합체 내에 ethylene unit가 불규칙하게 분포한 공중합체가 생성되고, 구조적으로 안정한 조성을 가진 공중합체를 얻을 수 없다는 단점이 있고, polyethylene에 대한 염소화반응에서는 염소가 head-to-head로 인접한 위치에 치환되거나 한개의 탄소에 두개의 염소가 치환되는 등 비이상 구조가 생성되어 열안정성이 낮아지는 단점이 있다.

따라서 이러한 단점을 개선하기 위하여 PVC 환원제로 Bu₃SnH를 사용하게 되면 구조내에 에틸렌 단위의 조성을 자유로 조절할 수 있을 뿐만 아니라 생성되는 공중합체의 미세구조가 random한 분포를 하고 있기 때문에 상기 방법에 비해서 열안정성이 있는 공중합체의 제조가 용이하다. Starner¹¹ 등은 tri-n-buthyltinhydride(Bu₃SnH)나 tri-n-buthyltindeutride(Bu₃SnD)를 이용하여 PVC를 부분 환원한 후 ¹³C-NMR 분석을 통하여 PVC의 미세구조를 연구하였는데 연구결과 PVC 사슬내에 염화메틸 분기 및 2,4-dichloro-n-buthyl 분기 등이 형성되었고 단지 할로젠만이 nonallylic primary 형태로 존재하였음을 보고하였다. 또한 PVC chain 내에는 긴사슬 분기점, 메틸분기 및 내부 이중결합 분기 등을 확인하였다. 이밖에 많은 연구자들이^{12,13} 이 분야에 대한 연구를 진행하였으나 반응후 환원제 회수가 불가능한 단점을 지니고 있다.

따라서 본 연구에서는 생성물과의 분리가 쉽고, 재생 가능한 환원제로 PVC를 부분환원하여 열안정성을 지니는 구조를 갖는 EV copolymer를 합성하는데 있어 지금까지 보고된바 없는 고분자에 고정된 유기주석(®-SnH) 환원제를 합성하고, 이들의 최적 합성 조건과 구조를 확인하였다. 또 이들의 환원제로서의 특성을 확인하기 위하여 PVC를 부분환원하여 EV copolymer를 합성하였고, 합성한 EV copolymer의 환원제 종류와 그양의 변화

에 따른 미세구조와 분자량 변화 및 T_g 변화, 열안정성 등을 고찰하였으며, 이를 토대로 내열성 EV copolymer 합성의 최적조건 최적조건을 규명하였다.

실 험

실험재료. Styrene, divinylbenzene, methylal [$\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$], sulfonylchloride(SO_2Cl_2)와 chlorosulfonic acid (HSO_3Cl) 및 triphenylphosphine [$\text{Ph}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$]은 Merck사 제품의 특급시약이었으며, AIBN은 일본 Wako사 제품의 특급시약으로 cold methanol에 재결정시켜 사용하였다. 또한 tributyltinhydride(Bu_3SnH)는 Fluka사 제품의 특급시약을 사용하였고, PVC 수지는 한양화학(주) 제품의 $\overline{M}_n=114,000$, $\overline{M}_w=438,000$ 이었으며, PVC에 포함된 불순물들을 제거하기 위해 THF에 녹인뒤 cold methanol로 침전시킨 것을 50°C 진공오븐에서 2일 동안 건조하여 사용하였다. 기타 시약은 상품 그대로 또는 상용의 정제 방법에 따라 정제한 후 사용하였다.

환원제 합성 및 관능화반응.¹⁴ ST-DVB copolymer는 Fig. 1의 반응기를 이용하여 질소분위기 하에서 monomer, 첨가제를 첨가한 후 현탁중합 반응으로 중합하였다. 염화메칠화 반응은 methylal과 chlorosulfonic acid를 사용하여 polystyrene/methylal/chlorosulfonic acid=1/8/20 몰비로 주

입하고 반응 시켰으며, Wittig-Salt 반응으로 비닐화 하였고, polymeric hydride 환원제를 합성하기 위한 관능화 반응은 dibutylchlorotin hydride(2.0g/g polymer)와 AIBN(0.25g/g polymer)으로, 벤젠(25ml/g polymer) 용매와 질소기류 하에서 350nm의 UV 조사하에서 반응하였으며, 이들의 반응조건은 Table. 1과 같다.

EV Copolymer의 합성. Polymeric tinhydride를 환원제로 PVC 부분환원법으로 EV copolymer를 합성하기 위하여 정제한 PVC 1.33g을 THF 200ml에 녹여서 반응기 내에 주입한뒤 교반하면서 60°C 까지 승온시켰다. 여기에 polymeric hydride 5g과 AIBN을 과량으로 가한 후 14시간동안 질소 분위기 하에서 반응시켰다. Polymeric hydride가 THF에 녹지않기 때문에 반응은 2상 반응(two phase reaction)으로 진행하였는데, 반응을 정지시킨 후 교반 중에 분쇄된 촉매입자들이 생성물에 섞여서 회수되는 것을 막기위해 반응기를 1시간 동안 방치하여 고상물질을 침전시킨 후 액상 부분만을 분리하였다. 분리된 액상을 cold methanol에 침전시키고 여과하여 50°C 진공 오븐에서 건조하여 EV copolymer를 합성하였으며, polymeric hydride는 THF 내에 남아있는 침전물을 감압여과 방법으로 회수한 뒤 상온에서 진공건조하여 회수하였다.

시료분석. Perkin Elmer FT-IR Spectrophotometer로 환원제와 EV copolymer의 구조를 확인

Table 1. Conditions for Synthesis of ST-DVB Copolymers and Their Functionalized by Witting Reaction

DVB mole %	DVB ml	Styrene ml	Sulfuryl- chloride(mole)	Chlorosulfonic acid(mole)	PPh ₃ (wt%)	NaOH (g)	Bu ₃ SnH (mmol/g)
3	5.76	70.24	0.20	0.10	4.50	1.90	1.28
5	9.60	70.40	0.30	0.30	5.00	1.80	1.17
7	13.16	66.84	0.20	0.10	3.40	1.90	1.00
10	18.80	61.20	0.20	0.10	4.50	1.90	0.79
20	36.00	44.00	0.20	0.10	4.50	1.80	0.64

* Conditions of Polymerization;

1) Reaction temperature of bound polymer : 80°C

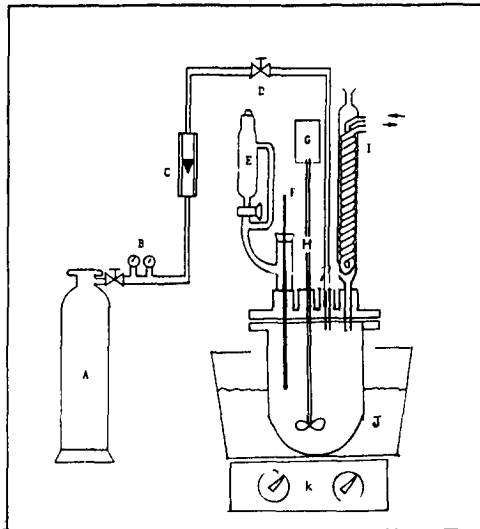
2) Poly(vinyl alcohol) : 0.75wt%

3) Benzoylperoxide : 0.2wt%/Styrene

4) Reaction Time : 8 hrs.

5) Atmosphere : in nitrogen gas

6) Solvent : 100ml toluene



A : N₂ Gas Bomb F : Thermometer
B : Pressure Regulator G : Motor
C : Flow Meter H : Stirrer
D : Regulating Valve I : Reflux Condenser
E : dropping Funnel J : Water Bath
K : Heater

Fig. 1. Synthetic apparatus of polymeric hydride and EV copolymers.

하였으며, 일본 柳本製作所製 MT-3 type CHN corder 원소분석기를 이용하여 copolymer의 염소 함량을 측정하였다. 또 열중량분석은 DuPont-9900 Thermal Analyzer를 이용하여 가열속도를 5°C/min로 하고, 50ml/min의 질소기류 하에서 20-400°C 온도 범위의 열안정성을 측정하였으며, DSC 분석은 Perkin-Elmer사 제의 기기를 이용하여 가열속도 10°C/min, 30ml/min로 하고 질소기류하에서 온도 20°C-200°C 범위로 second scanning하여 T_g를 측정하였다. 한편 분자량 측정은 Gel Permeation Chromatography(GPC) 법으로 Waters 사의 RI, UV Detector와 Data Module이 부착된 GPC를 사용하였으며, 용매는 THF를 사용하였고, 펌프의 유속은 1.0 ml/min, attenuator 8x로 하고 polystyrene을 표준시료로 사용하여 검정선을 작성한 후 시료 농도를 1mg/100ml THF 되게 하여 100 Å-500 Å-10³ Å-10⁴ Å-10⁵ Å 순으로

연결한 μ -styragel 칼럼에 주사기로 50 μ l 주입하여 분자량을 측정하였다.

결과 및 고찰

SnH기가 고정된 ST-DVB copolymer의 합성.

환원제는 일정한 가교도를 지닌 ST-DVB 공중합체에 염화메칠화, 비닐화 및 주석화 반응으로 관능기를 도입하여 합성하였는데 이때 반응은 W. P. Neumann¹⁴ 등이 제시한 바와 같이 bound polymer의 염화메칠화를 triphenylphosphine과 클로로벤젠으로 Wittig 반응으로 행하였고, 350nm의 자외선으로 AIBN, toluene, benzene을 사용하여 96 시간 실온에서 반응시켜 bound polymer내의 비닐기를 활성화하고 이것을 LiAlH₄로 환원시켜 SnH가 고정된 환원제를 합성하였으며, 이들의 구조를 확인하기 위한 IR spectrum을 Fig. 2에 나타내었다.

Bound polymer(A)의 경우 3100~3000cm⁻¹ 벤젠고리의 CH 신축, 3000~2700cm⁻¹의 지방족 CH₂ 신축진동, 2100~1700cm⁻¹의 벤젠 고리의 C=C 이중결합 특성 피크가 1600cm⁻¹, 1570cm⁻¹ 및 1500cm⁻¹ 부근에서 나타나며 1372cm⁻¹의 CH₂ 굽힘진동 피크가 나타나는 것으로 보아 ST-DVB 공중합체가 합성되었음을 확인하였다.

또한 bound polymer를 염화메칠화한 ST-DVB

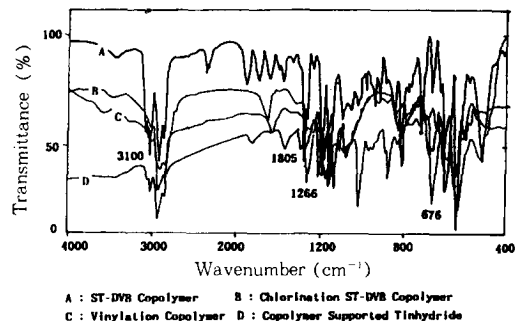


Fig. 2. FT-IR Spectra of bound and functionalized polymer.

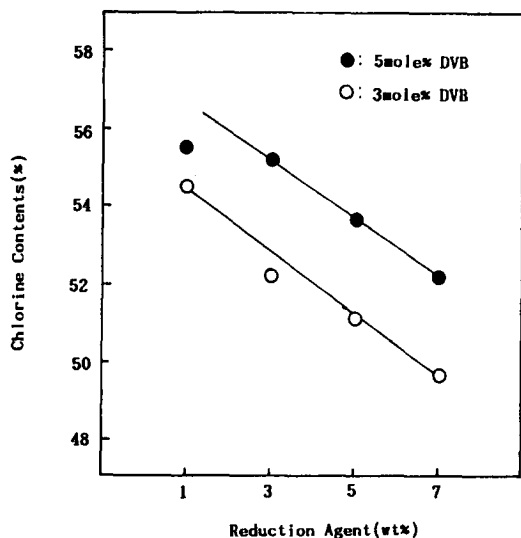


Fig. 3. Change of chlorine content in EV copolymer against reduction agent contents by partial reduction of PVC using the 3 mole%, 5 mole%, ST-DVB polymeric hydrides.

공중합체(B)는 새로운 676cm^{-1} , 1266cm^{-1} 에서 CH_2Cl 의 피크가 나타나는 것으로 보아 염화메틸화되었음을 확인할 수 있었다.

Wittig 반응으로 비닐화한 공중합체(C)는 1266 , 676cm^{-1} 의 CH_2Cl 피크가 사라지고 908 , 988cm^{-1} , 1630cm^{-1} 에서 비닐기의 $\text{C}=\text{C}$ 이중결합 피크가 생성되는 것으로 보아 비닐화 되었음을 확인하였다. 또한 spectrum(D)는 (C)에 SnH 를 고정하는 것으로 SnH 의 특성 피크가 422cm^{-1} 에서 나타나는 것으로 보아 ST-DVB 공중합체에 SnH 기가 고정화 되었음을 확인할 수 있었다.

EV copolymer의 합성. PVC의 열안정성을 향상시키기 위하여 합성한 SnH 고정화 고분자 환원제로 PVC를 부분환원시켜 EV 공중합체를 합성하였다. Table 2는 공중합체의 합성 조건 변화에 따른 공중합체 내의 염소 함량, 분자량 및 ethylene unit의 변화를 나타낸 것이다.

가교제인 DVB의 양이 각각 3 mole%, 5 mole% 함유된 환원제로 PVC를 질소 기류하에서 14시간

Table 2. Synthesis Conditions and Characteristics of Ethylene-Vinylchloride Copolymer by Partial Reduction of PVC using Polymer Supported Organotinhydride

Synthetic Condition		Properties of EV Copolymers		
DVB (mole%)	Reduction Agent (Wt%)	Cl Content (%)	Ethylene Unit (mole%)	$\overline{M}_w \times 10^{-4}$
3	1.00	54.50	8.34	16.54
3	3.00	52.25	16.03	16.20
3	5.00	51.17	19.48	15.60
3	7.00	49.77	23.74	14.10
5	1.00	55.52	4.41	16.80
5	3.00	55.24	6.31	16.63
5	5.00	53.75	12.41	16.32
5	7.00	52.23	15.88	16.10

* Synthesis Conditions;

- 1) PVC : 1.33g
- 2) AIBN : 1wt%/PVC
- 3) Temperature : 60°C
- 4) Reaction Time : 14hrs.
- 5) Atmosphere : in Nitrogen gas

동안 반응온도를 60°C 로 하여 부분환원시켜 EV 공중합체를 합성하였는데 그 결과 3 mole%, 5 mole% DVB 가교제를 포함한 환원제의 양이 증가함에 따라 EV 공중합체 내의 염소의 함량은 감소하였으며, DVB가 3 mole% 포함된 환원제를 사용한 경우가 5 mole% DVB인 경우보다 EV 공중합체 내의 염소함량의 감소폭이 크게 나타났다. 이러한 이유는 환원제 내에 DVB의 함량이 증가함에 따라 가교밀도가 증가되어 용매에 대한 팽윤성이 낮아지고 pore size가 작아져 시료인 PVC가 환원제의 내부 관능기와 접촉이 어려워 표면 관능기와만 반응하여 반응성이 저하되기 때문으로 생각되었으며, 이들의 관계를 Fig. 3에 도시하였다.

Fig. 4는 DVB의 물비가 다른 환원제로 PVC를 부분환원시켜 합성한 EV 공중합체의 조성변화와 조성에 따른 열안정성의 변화를 알아보기 위하여 IR 스펙트럼 결과로, 부터 ethylene 특성피크 intensity 비로부터 ethylene unit의 조성 변화를 관찰한 결과로 환원제의 양이 증가함에 따라 공중합

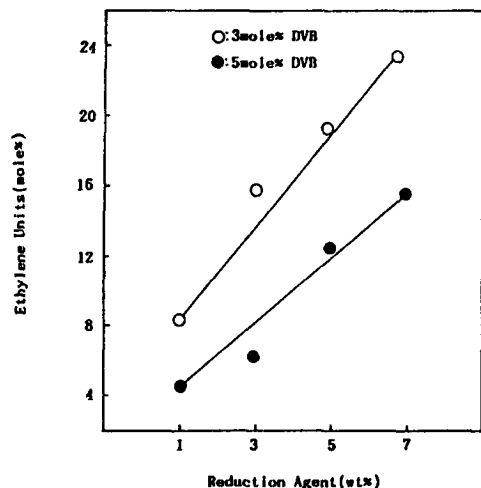


Fig. 4. Change of ethylene units in EV copolymer against reduction agent contents by partial reduction of PVC using the 3 mole%, 5 mole% ST-DVB polymeric hydrides.

체 내의 ethylene unit 몰비는 증가하였으며, 3mole % DVB 함유 환원제의 경우가 5mole% DVB 함유 환원제의 경우보다 그 변화폭이 컸다.

이러한 이유는 환원제의 양이 증가함에 따라 PVC와의 반응성이 증가되어 환원제 중의 수소원자의 치환성이 증대되기 때문이다. 그러나 Braun¹⁵ 등에 의하면 Bu_3SnH 나 LiAlH_4 등과 같은 환원제로 PVC를 부분환원시켜 합성한 EV 공중합체 내에 ethylene unit의 몰비가 30 mole%를 넘으면 상분리가 일어나 열적으로 불안정한 이중결합이 생성되어 오히려 열안정성을 저하시킨다고 보고한 바 있다. 따라서 본 연구에서도 이들의 연구결과를 고려하여 EV 공중합체 중의 ethylene unit의 몰비가 30 mole% 이하가 되도록 환원제의 양을 조절하였다.

Fig. 5는 PVC를 부분환원시켜 합성한 EV 공중합체의 환원제의 양에 따른 분자량 변화를 나타낸 것이다. Fig. 5에서 보는바와 같이 환원제의 양이 증가함에 따라 중량평균 분자량($\overline{M}_w$)은 감소하고, polydispersity가 PVC에 비해 1/3 정도 감소하였다. 그러나 Jurrian¹⁶ 등은 PVC를 Bu_3SnH 로 환원반

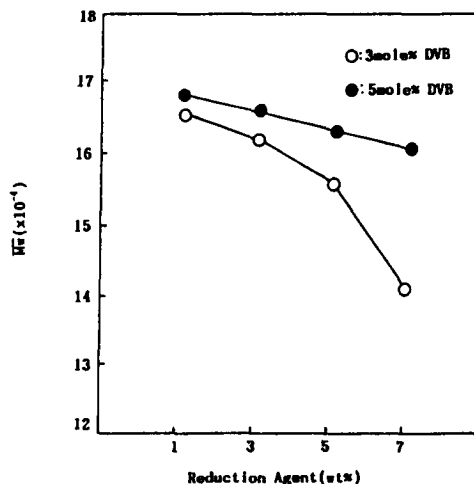


Fig. 5. Change of molecular weight of EV copolymer against reduction agent contents by partial reduction of PVC using the 3 mole%, 5 mole% ST-DVB polymeric hydrides.

응하여 EV 공중합체를 합성할때 사슬절단(chain scission) 반응이 없어 공중합체의 분자량 변화가 없다고 보고한 것과 큰 대조를 이루고 있는데, 이는 고분자량의 PVC가 사슬절단(chain scission)을 일으켜서 저분자량의 사슬 수를 증가시켜준 때문으로 생각되었다. 또한 반응전에 예상한 대로 사슬절단이 없는 경우 30 mole% 정도의 Cl이 H로 치환되면 중량평균 분자량은 17 mole% 정도 감소해야 하는데 본 연구의 경우 분자량의 감소율은 이보다 오히려 증가하는 경향을 나타내었다.

EV Copolymer의 구조확인. 합성한 EV copolymer의 구조를 확인하기 위하여 분석한 IR spectrum이 Fig. 6, 7에 나타나 있다.

Fig. 6, 7에서 보는바와 같이 PVC는 $2900\text{--}2800\text{cm}^{-1}$ 에서 메틸기의 C-H에 의한 신축진동과 $1428, 1434\text{cm}^{-1}$ 에서 CH_2 의 굽힘진동, $1332, 1255\text{cm}^{-1}$ 에서 C-H deformation, 960cm^{-1} 의 C-H rocking 및 $615\text{--}690\text{cm}^{-1}$ 에서 PVC의 특성인 C-Cl의 신축진동 피크가 나타나고 있는데 EV copolymer의 경우 Fig. 6, 7에서 보는바와 같이 ethylene의

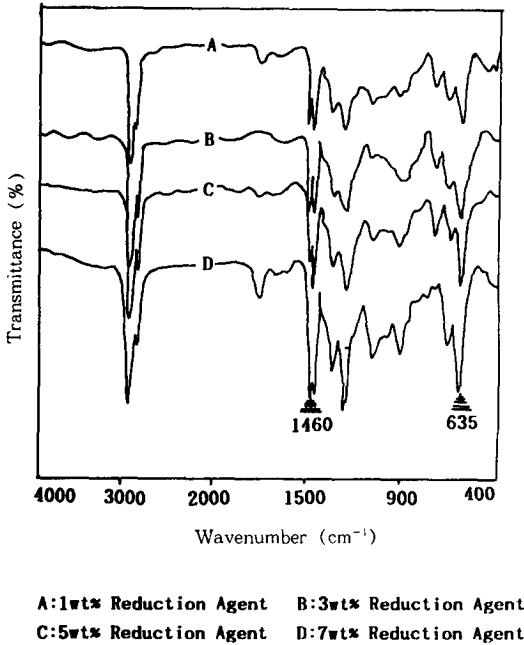


Fig. 6. FT-IR Spectra of EV copolymers by partial reduction of PVC using 3 mole% ST-DVB polymeric tinhydride.

특성피크인 1460cm^{-1} 에서 $\text{C}=\text{C}$ 이중결합, 1426 , 1434cm^{-1} 의 결정 및 무정형 피크, 1255 , 1329cm^{-1} 의 $\text{C}-\text{H}$ deformation 및 750cm^{-1} 의 rocking, 635cm^{-1} 의 $\text{C}-\text{Cl}$ 신축진동 피크가 나타나는 것으로 보아 EV copolymer의 구조를 확인할 수 있었다.

또한 long polyene sequence를 갖는 ethylene unit의 특성 피크(1473cm^{-1} , 1463cm^{-1} , 730cm^{-1})는 관찰되지 않았고, short polyene sequence인 -VEV-, -VEEV- ($\text{V}=\text{vinyl chloride unit}$, $\text{E}=\text{ethylene unit}$)의 $-\text{CH}_2-$ rocking 굽힘진동인 750cm^{-1} 과 -E-, -EE-의 methylene 굽힘진동인 1460cm^{-1} 에서 나타나며, 환원제의 몰비가 증가할수록 이들의 강도는 증가하였다.

Fig. 8은 tacticity 변화를 관찰하기 위하여 특성 피크 부분을 확대하여 측정한 대표적인 스펙트럼이다.

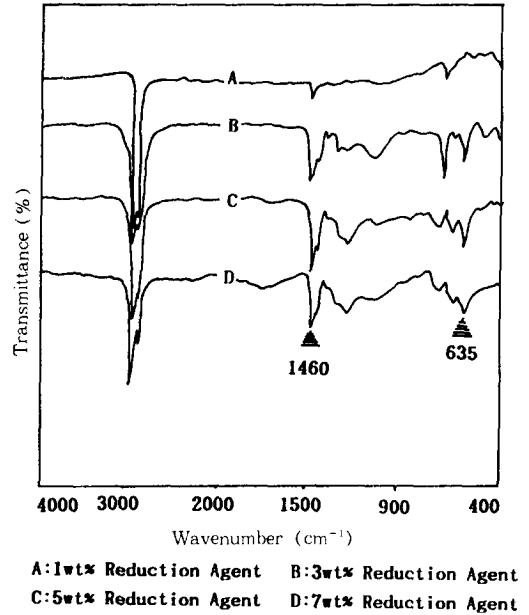


Fig. 7. FT-IR spectra of EV copolymer by partial reduction of PVC using 5 mole% ST-DVB polymeric tinhydride.

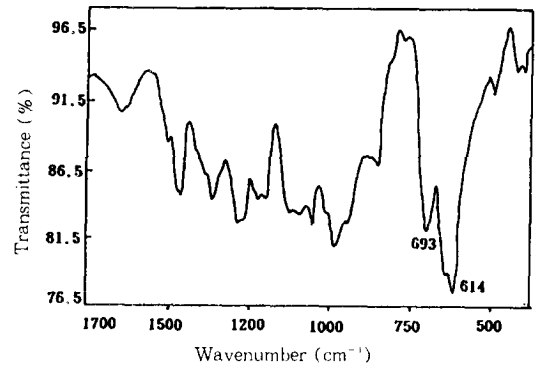


Fig. 8. Enlarged FT-IR spectrum of EV copolymer obtained by partial reduction of PVC using the polymeric tinhydride.

럼이다.

Fig. 8에서 보는 바와 같이 693cm^{-1} 의 isotactic

C-Cl 신축진동 피크와 614cm^{-1} 의 syndiotactic C-Cl 신축진동 피크의 강도를 비교해 보면 syndiotactic에 대한 isotactic의 상대적 강도가 반응 후에 감소했음을 알 수 있는데, 환원제를 이용한 PVC의 환원반응 실험에 따르면 isotactic unit의 반응성이 syndiotactic 보다 크다고 알려져 있으며, 반응이 진행됨에 따라 polyethylene에 가까운 EV copolymer가 생성될 경우에는 1426cm^{-1} 과 1434cm^{-1} 에 있는 PVC의 methylene 굽힘진동 피크가 1463cm^{-1} 과 1473cm^{-1} 쪽으로 shift되고, 1255cm^{-1} 의 methine기의 굽힘진동과 614cm^{-1} 와 693cm^{-1} 의 C-Cl 신축진동 피크의 강도 감소하면서 여러 종류의 C-C 신축진동 피크들이 719cm^{-1} 와 730cm^{-1} 의 sharp한 피크 2개로 줄어드는 경향을 알 수 있었다.

DSC 분석. 환원제의 가교도 및 환원제 양의 변화에 따른 EV copolymer의 T_g 변화를 관찰하기 위한 DSC 분석 결과가 Table 3에 나타나 있다.

T_g 는 환원제의 양이 증가함에 따라 2개 또는 3개의 T_g 를 나타냈는데 3 mole%의 DVB가 함유된 환원제를 사용한 경우 T_g 는 공중합체 내의 ethylene unit의 조성이 16 mole% 이하일때는 2개의 T_g 를 갖고, 그 이상에서는 3개의 T_g 를 나타내는데, 이는 chain termination 확률이 커져 분자량이 감소하고 상분리 현상이 일어나기 때문으로 생각되었다. 여기서 환원제의 양에 따라 3개의 T_g 가 나타나는 것은 환원제의 강한 환원력에 의해 환원정도가 심하여 낮은 온도에 위치한 2개의 T_g 가 생성된 결과로 보인다. 그리고 83.4°C 에서 보이는 T_g 는 homo PVC 부근의 전이로부터 사슬의 상당부분이 PVC 형태로 존재하고 있음을 알 수 있으며 그림에도 불구하고 PVC의 T_g 보다 낮은 온도에서 2개의 T_g 가 발견된다는 것은 EV copolymer의 미세구조가 상당히 불균일하기 때문으로 생각되었다. Minsker⁵ 등이 Bu_3SnH 를 사용하여 합성한 random EV copolymer의 유리전이온도 결과와 비교하면 T_g 21.3°C 는 24 mol%의 PVC가 ethylene으로 환원된 경우의 유리전이 온도이고, T_g 40.1°C 는

Table 3. Glass Transition Temperature(T_g) of Synthetic EV Copolymers by Partial Reduction of PVC

DVB (mole%)	Reduction Agent(wt%)	Glass Transition Temperature (T_g)	
		Low $T_g(^\circ\text{C})$	High $T_g(^\circ\text{C})$
PVC			82
3	1	23.4	81.6
3	3	23.2	82.1
3	5	22.5	42.1 82.8
3	7	21.3	40.1 83.4
5	1	37.0	77.0
5	3	32.4	80.5
5	5	28.3	81.2
5	7	24.1	82.2

30 mol%의 ethylene조성 (이하 X_E) 을 가진 공중합체의 유리전이 온도에 해당한다. Minsker⁵ 등은 이 조성($X_E=15.7$ mole%, 29.3 mole%, 38.5 mole%)을 갖는 공중합체에서 2개의 유리전이온도를 발견한 바 있고, Millan¹⁷등은 크실렌과 THF를 혼합한 용매를 사용하여 80°C 에서 합성한 EV copolymer에 대한 연구에서, Minsker⁵ 처럼 2개의 T_g 를 발견하진 못했으나 $X_E=30$ mole%인 공중합체가 가장 좋은 열적 안정성을 가진다고 보고한 바 있다.

Naqvi¹⁸는 두 결과를 토대로 하여 EV copolymer에서는 vinyl chloride segment의 polar한 성질과 ethylene segment의 nonpolar한 성질 때문에 상분리가 일어나게 되며, ethylene unit의 조성이 30 mole%보다 많아지게 되면 이러한 상분리 효과로 인해 열안정성이 감소되기 시작한다고 주장한바 있다. 이들의 결과와 Table 3의 결과를 비교해 보면 DVB의 함량이 3 mole%, 5 mole%인 환원제의 경우 모두 2개 또는 3개의 T_g 를 가지며, 환원제의 양이 3 wt% 이상에서는 2개의 T_g 를 나타내는 것으로 보아 이들의 연구 결과와 같은 경향이 있음을 알 수 있었으며, 이들 결과로부터 환원제의 최적량은 열적으로 안정한 EV copolymer를 합성하기 위해 3 wt%가 최적량임을 확인하였다.

EV 공중합체의 열안정성. TGA 분석을 통하여

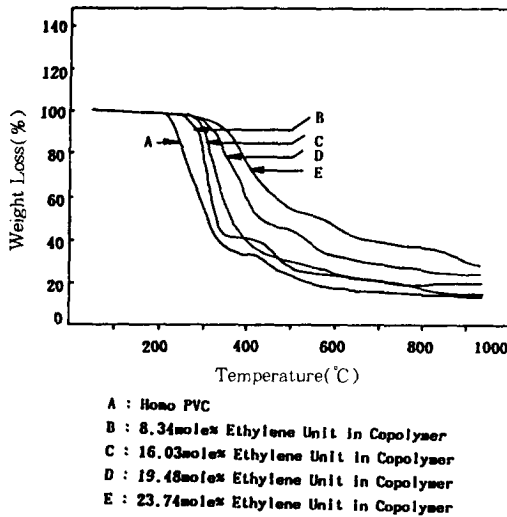


Fig. 9. TGA thermograms of EV copolymer.

합성한 EV copolymer의 중량 감소, 초기 열분해 온도 및 안정성을 실험하였는데 그 결과가 Fig. 9에 나타나 있다.

PVC의 초기 열분해 온도는 232°C 였으며, EV copolymer의 초기 열분해 온도는 $240\sim 248^{\circ}\text{C}$ 로 PVC의 그것보다 높았다. 그리고 EV copolymer의 ethylene unit의 몰비가 증가할 수록 초기 열분해 온도는 증가하였는데 이는 Tonelli¹⁹등의 연구 결과처럼 반응이 진행됨에 따라 공중합체 내에 ethylene의 mole비가 증가하여 $X_E = 30$ mole%에 가까워 지고, 2개의 T_g 를 갖기 때문으로 생각되었다.

한편 초기 열분해 온도가 다른 것은 공중합체 내의 polyene sequence 영향 때문인데, Millan¹⁸은 PVC의 chain 내에 short polyene sequence가 증가하면 chain termination 확률이 높아져 분자량을 감소시키고 열안정성을 저하한다고 하였는데, 열분석 결과 낮은조성의 ethylene을 갖는 EV copolymer의 초기 분해온도가 낮은 이유는 Millan¹⁸등이 보고한 바와 같이 공중합체 내에 short polyene sequence가 많이 존재하기 때문으로 생각되었고, ethylene mole%가 큰 공중합체의 초기열분해 온도가 높게 나타나는 것은 long polyene se-

quence의 구조를 지니게 되므로 이들이 allyl resonance 현상을 일으켜 이중결합이 많음에도 불구하고 열안정성이 증가하는 것으로 생각되었다.

결 론

PVC의 내열성 향상을 위해 고분자에 tinhydride기를 도입한 환원제를 사용하여 ethylene/vinylchloride 공중합체를 합성하고 환원제의 양에 따른 공중합체의 구조 변화에 미치는 영향과 열분해 특성을 조사한 결과는 다음과 같았다.

1. PVC의 환원제로 사용하기 위해 합성한 SnH기가 고정된 ST-DVB 공중합체의 구조를 FT-IR spectrometer로 확인한 결과 422cm^{-1} , 908cm^{-1} , 988cm^{-1} , 1630cm^{-1} 에서 SnH기의 특성 피크가 나타나는 것으로 보아 공중합체가 합성되었음을 확인할 수 있었다.

2. SnH 기가 고정된 ST-DVB 공중합체 환원제를 사용하여 PVC의 부분 환원에 의해 합성한 EV 공중합체의 구조를 확인하였는데 ethylene의 C=C 이중결합에 의한 피크가 1426 , 1434cm^{-1} 에서 나타나는 것으로 보아 EV 공중합체가 합성되었음을 확인할 수 있었다.

3. 중합반응은 polymeric hydride의 표면에서만 이루어졌으며 생성된 EV 공중합체 unit들이 chain 내의 특정부분에만 모여 있어 일반적인 random copolymer 때 보다 상분리가 잘 일어났다.

4. EV공중합체의 반응수율은 낮게 나타났으며, 분자량은 3 mole% DVB를 함유한 polymeric tinhydride 환원제를 사용한 반응의 경우 $165,000\sim 141,000$ 이었고, 5 mole% polymeric tinhydride 환원제 반응의 경우에 $168,000\sim 161,000$ 이었다.

5. EV 공중합체의 T_g 는 ethylene unit의 조성에 따라 2-3개로 나타났으며, 높은쪽의 T_g 는 PVC의 T_g 와 비슷하게 나타나는 것으로 보아 공중합체 내에 상당 부분의 PVC가 존재하고, 구조가 불균일 함을 알 수 있었다.

6. 열안정성이 있는 미세구조를 지닌 EV 공중합

체를 합성하기 위한 환원제의 양은 가교도에 관계 없이 3 wt%/PVC가 최적양 이었다.

7. 초기열분해 온도는 ethylene unit의 조성이 낮은 공중합체가 조성이 높은 공중합체 보다 낮았다.

감사의 글 : 본 연구는 1993년도 교육부 신소재 분야 학술연구조성비의 연구지원에 의해 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. R. H. Burgess, "Manufacture and Processing of PVC", Vol. 16, p. 1, Appl. Sci. Publishers LTD. London, 1985.
2. G. Talamini, *J. Polym. Sci., Part A2*, **4**, 535 (1966).
3. R. M. Joshi, *Industrial J. Chem.*, **2**, 125 (1964).
4. M. Freeman and P. P. Manning, *J. Polym. Sci.*, **A2**, 2017 (1964).
5. K. S. Minsker, A. A. Berlin, V. V. Lisickij, and S. V. Kolesov, *Plast. Massy*, **10**, 69 (1976).
6. T. N. Bowmer, A. E. Tonelli, *J. of Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **24**, 1631 (1986).
7. S. Narita, S. Ichinohe, and S. Enomoto, *J. Polym. Sci.*, **37**, 281 (1959).
8. W. F. Maddams and P. B. Tooke, *J. Makromol. Sci. Chem.*, **A17**, 951 (1982).
9. T. N. Bowmer and A. E. Tonelli, *Macromol.*, **19**, 500 (1986).
10. L. E. St. Pierre and V. P. Gupta, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **2**, 1841 (1973).
11. W. H. Starner Jr., F. C. Schilling, *J. Am. Chem. Soc.*, **12**, 1 341 (1979).
12. F. C. Schilling, A. E. Tonelli, and M. Valenciano, *Macromol.*, **18**, 356, (1985).
13. B. L. Miller and J. W. Herschberger, *J. Polym. Sci., Part C: Polym. Lett.*, **25**, 219 (1987).
14. W. P. Neumann, *Synthesis*, **537** (1971).
15. D. Braun, W. Mao, B. Bohringer, and R. W. Garbella, *Angew. Chem.*, **141**, 113 (1986).
16. C. Jurrian, M. V. Heuvel, and J. M. Weber, *Angew. Chem.*, **184**, 2261 (1983).
17. J. Millan, G. Martinez, and C. Mijangós, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **18**, 505 (1980).
18. M. K. Naqvi, *Poly. Degradation and Stabil.*, **17**, 341 (1987).
19. A. E. Tonelli and F. C. Schilling, *Angew. Chem.*, **19**, 498 (1986).